Tesis de Maestría en Física.



Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados: Transmitancia y Fotoluminiscencia.

Javier Pereyra

Orientador: Dr. Ricardo Marotti

Facultad de Ciencias Universidad de la República. Montevideo, Uruguay.

Montevideo, lunes, 08 de julio de 2013.

Sres. Miembros de la Comisión del Posgrado, del Consejo Científico del PEDECIBA – Física y de la Comisión Directiva del PEDECIBA

Asunto: Presentación del Documento de Tesis de Lic. Carlos Javier Pereyra.

Por la presente presentamos el documento de tesis de Maestría en Física del estudiante Lic. Carlos Javier Pereyra para ser defendida ante el tribunal que se conforme a tales efectos. Este documento refleja las actividades que ha realizado el Lic. Pereyra en el marco de su tesis titulada "Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados: Transmitancia y Fotoluminiscencia" y es una versión completa y depurada del mismo.

Sin otro particular saluda muy atentamente:

Lic. Javier Pereyra

(estudiante)

Dr. Ricardo Marotti (orientador)

Resumen:

En esta Tesis se estudiaron las Propiedades Ópticas de distintos materiales Semiconductores Nanoestructurados. Se trabajó específicamente en la medición e interpretación de los espectros de Fotoluminiscencia y Transmitancia Óptica.

Se midieron experimentalmente los espectros de transmitancia óptica de muestras de ZnO de distintas morfologías. Se estudiaron películas delgadas de ZnO y nanohilos (NH) de ZnO. Se encontraron efectos de confinamiento cuántico en las películas de ZnO. Para las muestras de nanohilos se encontraron cambios en la forma del espectro de transmitancia óptica respecto a las películas delgadas, e incluso entre distintas muestras de nanohilos. También se desarrolló un método para determinar los bordes de absorción presentes en la muestra, independiente de otros efectos tales como la dispersión de la luz.

Se estudiaron también NH de *ZnO* sensibilizados con otros semiconductores formando una estructura core-shell. Se utilizaron para la sensibilización nanopartículas de *CdS* y *Cu₂O*. Los espectros de absorción óptica muestran la aparición de los bordes de absorción de cada uno de los materiales. Además se observa un cambio en la forma de los espectros al modificarse la cantidad de *CdS* o *Cu₂O* en la muestra. Para interpretar estos resultados se recurrió a simulaciones numéricas basadas en la aproximación de medio efectivo. Se logró correlacionar estas propiedades con las esperadas de la estructura electrónica. Estos materiales nanoestructurados compuestos pueden tener potenciales aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas.

Se puso en marcha un montaje experimental para la medición de los espectros de fotoluminiscencia basado en el uso de LEDs UV. Se midió la fotoluminiscencia de NH de Silicio (*Si*), Silicio poroso (π -*Si*), Nanopartículas de *ZnO*, NH de *ZnO* y películas delgadas de *ZnO*. En todos los casos se interpretaron los resultados en función de la literatura científica referente al origen de la fotoluminiscencia en estos materiales. El origen de la fotoluminiscencia se puede asociar a defectos superficiales y a defectos en una capa de *SiO_x* en la superficie de los NH o a defectos en una capa de óxido de Silicio también en la superficie en el caso de π -*Si*. De forma similar, la fotoluminiscencia en el *ZnO* se puede asociar con defectos de confinamiento cuántico en la muestra (nanopartículas de *ZnO*) y cuando la muestra está sometida a stress epitaxial (películas delgadas de *ZnO*). El comportamiento observado en estos espectros de fotoluminiscencia puede interpretarse en función de los estados de defectos presentes en las muestras.

Abstract:

This Thesis studies the Optical Properties of different Nanostructured Semiconductor Materials. The work was specifically focused in the measurement and interpretation of the Optical Transmittance and Photoluminescence spectra.

The optical transmittance of ZnO in different morphologies was experimentally measured. *ZnO* thin films and nanowires (NW) were studied. Quantum confinement effects in the spectra of the *ZnO* thin films were found. For the NW samples changes in transmittance spectra was found in comparison with the thin films, and also between different *ZnO* NW samples. Moreover a method for the proper determination of absorption edges was developed, independently of other effects as light scattering.

Sensitized ZnO NW in a core-shell structure were also studied. These samples were sensitized with different semiconductor materials. In this case CdS and Cu_2O nanoparticles were used for the sensitization. The optical absorption spectrum shows the absorption edge of both materials. Moreover, changes in the spectra with the content of CdS and Cu_2O in the samples are reported. For the interpretation of the experimental results a numerically simulation based on the effective medium approximation was used. These optical properties were correlated with those expected from the electronic structure. These nanostructured materials might have potential applications in photovoltaic solar cells.

An experimental set-up for the photoluminescence spectra measurement based in UV LEDs was developed. The photoluminescence spectra of Silicon (*Si*) NW, porous Silicon (π -*Si*), *ZnO* nanoparticles, *ZnO* NW and *ZnO* thin films were studied. In each case the specific literature about the origin of the photoluminescence in the samples was used to interpret the experimental measurements. The origin of the photoluminescence could be associated with surface defects or defects in a *SiO_x* layer also present in the surface. In a similar way, the photoluminescence in *ZnO* could be associated with intrinsic defects. The photoluminescence in *ZnO* when the sample shows quantum confinement effects (Zn*O* nanoparticles) and when the sample is under epitaxial stress (*ZnO* thin films) were studied. The behavior of these samples also could be interpreted in terms of the different types of defects present in the samples.

Agradecimientos.

A mi familia, mi madre, padre, hermana y hermano por todo el apoyo y cariño a lo largo de estos años. Un agradecimiento especial a mi hermana Laura por ayudarme en la elaboración de este documento y a mi hermano Gustavo por soportar la convivencia diaria durante el tiempo de escritura de tesis y sus efectos secundarios. A mis amigos, Ana Inés, Álvaro, Gonzalo, Lucía, Nicolás, Sofía y a todos los demás, porque cerca o lejos han estado presentes a lo largo de los años. Gracias por los consejos y las horas de charlas y esparcimiento que me ayudaron a despejar la mente cuando más lo necesitaba.

A los co-habitantes de la sala 8b, Julia Alonso, Lucía Duarte, Ariel Fernández y Nicolás Casaballe por su contención, consejos y por la casi (lamentablemente) infinita provisión de chocolates, gracias a ustedes las larguísimas horas de convivencia en nuestra sala nunca fueron amargas.

A mis compañeros del Grupo de Física del Estado Sólido y colaboradores, trabajar con todos ustedes durante estos años ha sido una experiencia grandiosa y he aprendido muchísimo. Especialmente a aquellos que prepararon y caracterizaron las muestras que se estudian en este trabajo. Y a todos los compañeros del IFFI por construir un ambiente laboral donde venir a trabajar todos los días es una actividad agradable.

A mi orientador, Ricardo Marotti, por su paciencia, las larguísimas horas dedicadas a la discusión de resultados, conocimiento y anécdotas que me orientaron académicamente y personalmente en un sinnúmero de ocasiones.

A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por la financiación económica recibida, que permitió este trabajo. Y al IFFI por permitirme trabajar y apoyarme con la liberación de tareas para poder elaborar este documento.

Estos años de trabajo y aprendizaje han sido de los mejores de mi vida y me han transformado en la persona que soy ahora. Sin todos ustedes esto no hubiera sido posible y agradezco que estuvieran ahí para que ocurriera.

Javier

Índice general.

Agradecimientos	3
Índice general.	4
Prólogo	7
Capítulo 1	8
1.1. Motivación y Antecedentes.	8
1.2. Importancia del estudio de Materiales Nanoestructurados	9
1.3. Estructura de la tesis.	. 10
1.4. Referencias.	. 12
Capítulo 2	. 15
2. Propiedades Ópticas de Semiconductores Nanoestructurados: Absorción Óptica	. 15
2.1. Constantes Ópticas y propagación de ondas en un material.	. 15
2.1.1. Índice de Refracción y propiedades del material.	. 16
2.1.2. Cálculo del coeficiente de Absorción del material.	. 16
2.1.2.1. Expresión general para el coeficiente de Absorción	17
2122 Coeficiente de Absorción en transiciones directas	20
2123 Coeficiente de Absorción para transiciones indirectas	21
21.2.5. Coeficiente de Absorción para transiciones directas prohibidas	23
213 Propiedades Ónticas de Materiales Nanoestructurados	23
2.1.5. Propiedades Ópticas de Semiconductores Nanoestructurados: Emisión Óptica	26
2.2.1 Relación entre Absorción y Emisión Óntica	26
2.2.1. Relación de van Roosbroeck-Shocklev	. 20
2.2.1.1. Relación de van Roosol deck-Shockley.	. 27
2.2.2. Forma de los espectros de emisión.	. 29
2.2.2.1. Forma de Linea del especifió y ensanchamiento innomogeneo.	. 29
2.2.5. Estados de defectos y formación de niveres energencos en la banda promotida	. 31
2.2.5.1. Defectos Projundos:	. 33
2.5. Referencias.	. 33
Capitulo 3.	. 31
<i>Tecnicas experimentales</i>	. 31
3.1. Montaje experimental para medidas de Transmitancia Optica	. 37
3.2. Montaje experimental para medidas de Fotoluminiscencia Optica	. 39
3.3. Referencias.	. 45
Capitulo 4	. 46
Absorcion Optica de ZnO Nanoestructurados.	. 46
4.1. Propiedades opticas del sustrato	. 46
4.1.1. Propiedades ópticas del sustrato de FTO.	. 46
4.1.2. Propiedades ópticas del sustrato de FTO con capa semilla de ZnO.	. 49
4.2. Propiedades Opticas de ZnO.	. 52
4.2.1. Absorción Optica de Películas delgadas de ZnO	. 53
4.2.2. Absorción Optica de Nanohilos de ZnO	. 60
4.3. Resumen.	. 66
4.4. Referencias.	. 67
Capítulo 5	. 69
Propiedades Opticas de Semiconductores Compuestos.	. 69
5.1. Absorción Optica de Nanohilos de ZnO Sensibilizados con CdS.	. 69
5.1.1. Propiedades Opticas de CdS	. 69
5.1.2. Absorción Óptica de Nanohilos de ZnO sensibilizados con puntos cuánticos	de
CdS formando una estructura core-shell	. 72
5.1.2.1. Nanohilos de ZnO sensibilizados con CdS mediante la técnica SILAR	. 72

5.1.2.2. Nanohilos de ZnO sensibilizados con CdS mediante la técnica SPIN-	77
SILAR.	//
5.2. Adsorción optica de Nanonilos de ZnO Sensibilizados con Cu ₂ O	82
5.2.1. Propiedades Opticas de Cu ₂ O	82
5.2.2. Absorcion Opiica de Nanonilos de ZhO sensibilizados con nanocristales de	07
<i>Cu₂O jormanao una estructura core-snett.</i>	8/
5.3. Kesumen.	94
5.4. Keterencias.	95
	9/
Fotoluminiscencia de Nanoestructuras Semiconductoras.	9/
6.1. Fotoluminiscencia de Nanoestructuras de Silicio:	97
6.1.1 Fotoluminiscencia en Nanohilos de Silicio.	97
6.1.1.1 Origen de la Fotoluminiscencia en Nanohilos de Silicio	98
6.1.1.2 Fotoluminiscencia de Nanohilos de Silicio.	101
6.1.2 Fotoluminiscencia de Silicio Poroso	108
6.1.2.1 Origen de la Fotoluminiscencia de π -Si	108
6.1.2.2 Fotoluminiscencia de π -Si	109
6.2 Fotoluminiscencia en Nanoestructuras de ZnO	113
6.2.1. Origen de la Fotoluminiscencia en ZnO	113
6.2.1.1. Banda de emisión azul en ZnO	113
6.2.1.2. Banda de emisión verde en ZnO	114
6.2.1.3. Banda de emisión amarilla en ZnO.	116
6.2.1.4. Banda de emisión roja-anaranjada en ZnO	116
6.2.1.5. Resumen de los orígenes de la fotoluminiscencia en ZnO.	116
6.2.2. Fotoluminiscencia de ZnO	117
6.2.2.1 Fotoluminiscencia de Nanopartículas de ZnO	117
6.2.2.2 Fotoluminiscencia de Nanohilos de ZnO.	122
6.2.2.3 Fotoluminiscencia de películas delgadas de ZnO crecidas sobre un sustr	rato
de GaN	124
6.3. Resumen	130
6.4. Referencias.	131
Capítulo 7	134
Conclusiones.	134
7 1 Absorción Óptica	134
7.2. Fotoluminiscencia	135
7.2.1. Fotoluminiscencia en Silicio.	135
7.2.2. Fotoluminiscencia en ZnO	135
7 3 Perspectivas v trabajos futuros	136
7 4 Lista de Publicaciones	137
7 4 1 Publicaciones en revistas arbitradas:	137
7.4.2 Y a las siguientes presentaciones en congresos:	137
Anéndice I	139
Dispersión de la Luz en Materiales Nanoestructurados	130
Anándica II	1/1
Aprovinación de Medio Efectivo	144
II 1 Teorías de medios efectivos	1/1/
II 1 1 7nO sensibilizado con CdS	144
II 1 2 7nO sonsibilizado con Cu-O	143
II.1.2. ZHO SCHSIUHIZAUU CUII CU ₂ U	151
11.2. KETETETIUTAS	154
лрепине III	133

Fotoluminiscencia de π -Si	
Apéndice IV	
IV.1. Defectos intrínsecos en ZnO.	
IV.2. Referencias:	
Apéndice V	
Fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnO	

Prólogo.

El siguiente documento engloba los resultados obtenidos en las tareas realizadas en el marco del trabajo de Tesis de la Maestría en Física de PEDECIBA-FÍSICA. Todas las actividades comenzaron en el mes de Mayo del año 2010, en el Laboratorio de Caracterización Óptica del Grupo de Física del Estado Sólido perteneciente al Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería bajo la orientación del Dr. Ing. Ricardo Marotti.

El trabajo realizado consistió en el estudio de las propiedades ópticas de distintos tipos de materiales semiconductores nanoestructurados. Actualmente, un sinnúmero de grupos de investigación a lo largo del mundo están abocados al estudio y comprensión de los fenómenos que se dan en la nanoescala y su posible utilización para la generación de bienes o servicios.

Es por eso, que este trabajo es titulado "Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados: Transmitancia y Fotoluminiscencia". El mismo, es el resultado del estudio de las Propiedades Ópticas de materiales Semiconductores Nanoestructurados. El trabajo de investigación se realizó fundamentalmente sobre distintas muestras nanoestructuradas de ZnO (películas delgadas, nanohilos y nanopartículas). Dichas muestras, estaban disponibles en el laboratorio gracias a que otros integrantes del grupo las sintetizaron. Otras muestras fueron adquiridas por medio de colaboraciones internacionales, con distintos grupos de investigación en el extranjero. El objetivo particular fue estudiar los espectros de Transmitancia y Fotoluminiscencia. Estas caracterizaciones permiten conocer y obtener valiosa información de estos materiales, como ser la respuesta espectral en el rango del espectro solar y la estructura electrónica. Por lo tanto, permite conocer el ancho del bandgap y también la concentración y tipo de defectos presentes en la estructura cristalina del material. Estas propiedades son de gran interés desde el aspecto básico, ya que permiten la comprensión de fenómenos que hasta el momento no son bien conocidos (p.e. origen de la fotoluminiscencia del ZnO). También, desde el punto de vista tecnológico, estudiar estos materiales nanoestructurados puede dar lugar al desarrollo de nuevos dispositivos (como p.e. celdas solares, sensores, LEDs, Lásers, etc.).

Capítulo 1

1.1. Motivación y Antecedentes.

Los materiales nanoestructurados han sido utilizados por la humanidad desde hace siglos. En China, hace más de mil años se usaban nanopartículas de Plata como colorantes para cerámicas [1.1]. También, se usaban nanopartículas en artefactos antiguos como la copa de Lycurgo, o en los vitrales de iglesias y palacios para tener colores brillantes. Sin embargo, el comienzo de la Nanociencia como disciplina científica podría asociarse directamente a la charla brindada por Richard Feynman en *1959 "There's Plenty of Room at the Bottom"* [1.2]. Allí Feynman animaba a los participantes a introducirse a una disciplina donde proponía que no existiría un límite para la aplicación de los fenómenos de la nanoescala. En ese entonces, había un gran conjunto de dificultades técnicas, vinculadas a la manipulación y control de sistemas en la escala de los nanómetros. Esas dificultades en las últimas décadas, han sido superadas, permitiendo el desarrollo explosivo de la Nanociencia y Nanotecnología. Las características de las actividades de investigación y la amplitud de las tareas y enfoques que se abordan hacen de la Nanociencia una actividad fuertemente interdisciplinaria. Donde participan varias ramas científicas como la Física, Química, Ingeniería y Biología, entre otras.

Los materiales nanoestructurados son todos aquellos donde su estructura sufre cambios en sus dimensiones características en una escala comprendida entre *1* y *100* nm (aproximadamente). De esta forma, puede realizarse una clasificación dependiendo de la cantidad de dimensiones en las que el material está nanoestrucuturado. Si el material tiene una única dimensión nanoestructurada se denomina Película Delgada (y se dice que el material es bidimensional o 2D), si son dos dimensiones se tendrán estructuras con forma de Nanohilos (el material se dice unidimensional o 1D) y si se encuentra nanoestructurado en las *3* dimensiones se conoce como nanopartícula (cero dimensional o 0D). Si se tiene en consideración que el tamaño de un átomo de Hidrógeno es de ca. *0.1*nm, entonces estos materiales tendrán una cantidad muy pequeña de átomos en su estructura, del orden de miles de átomos solamente [1.3, 1.4]. Esta gran diferencia, provoca que las propiedades, comparadas con las del material Bulk, cambien significativamente cuando se reduce su tamaño a la escala nanométrica. El cambio de escala provocará, la modificación de una propiedad ya existente o el surgimiento de nuevas propiedades no existentes en el material Bulk [1.3].

Estos cambios en las propiedades de los materiales nanoestructurados frente a los materiales Bulk hacen que estos presenten potenciales aplicaciones en un sinnúmero de áreas tecnológicas. Entre ellas se beneficiarían las áreas de nanoelectrónica, sensores [1.5, 1.6] y celdas solares [1.7, 1.8]. Por estas razones, se vuelve de sumo interés el estudio y la comprensión de las propiedades físicas de estos materiales.

1.2. Importancia del estudio de Materiales Nanoestructurados.

Las fuentes de energía renovables han presentado un crecimiento destacado durante las últimas décadas. En este contexto, la energía solar fotovoltaica presentó un 30 % del total del aumento en la capacidad de generación instalada durante el año 2011 [1.9]. Además, la energía solar fotovoltaica presenta una tasa de crecimiento de la capacidad operativa anual media del 58 % (medida en el periodo 2006-2011), representando así la mayor tasa de crecimiento de todas las formas de generación renovable. El efecto fotoeléctrico fue descubierto en 1839 por Henri Becquerel pero no fue hasta 1954 cuando se desarrolló en Bell Labs la primera celda solar de Silicio [1.10].

El primer material usado para la fabricación de celdas solares fue el *Si* monocristalino que se podía obtener de muy alta pureza gracias a las técnicas desarrolladas en la industria de la electrónica. Posteriormente, se intentaron distintas modificaciones, entre ellas el Si policristalino y amorfo obteniéndose algunas mejoras en la eficiencia de las celdas. Recientemente, otros materiales y diseños han empezado a surgir como alternativas al Si y la arquitectura de celdas planas. En particular, se buscan aquellos materiales que presenten una mayor absorción óptica [1.10]. También se buscan celdas cuya arquitectura permita una mejor captura de los portadores de carga generados, buscando un incremento en la eficiencia de la celda. Por esta causa, los materiales nanoestructurados están siendo fuertemente estudiados debido a sus muy interesantes y novedosas propiedades físicas.

La utilización de nanohilos (NH) semiconductores permite separar los dos procesos necesarios para la obtención de una mayor eficiencia en celdas solares. En los NH la absorción óptica se puede dar a lo largo del nanohilo mientras que la captura de los portadores de carga se daría a través de la superficie lateral [1.11, 1.12]. También, por su alta relación superficie-volumen son promisorios candidatos para aplicaciones en diversas áreas tecnológicas como sensores y otros dispositivos optoelectrónicos [1.6, 1.10- 1.13]. Al mismo tiempo, la morfología de NH ofrece varias ventajas (p.e. relación superficie volumen) por sobre la tradicional arquitectura de celdas solares planas [1.14- 1.16]. Buscando estas ventajas es que los óxidos semiconductores de gran energía de bandgap son los mejores candidatos para este tipo de aplicaciones p.e. TiO₂ y ZnO [1.15, 1.17, 1.18]. Debido a sus propiedades de conducción, estabilidad y no toxicidad entre otras, el ZnO es un gran candidato para este tipo de aplicaciones. Dado que el ZnO es un óxido semiconductor transparente, es necesario mejorar su absorción óptica en las longitudes de onda correspondientes al espectro solar. Para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos es necesario sensibilizar dichos NH con otros semiconductores de menor energía de bandgap [1.19, 1.20]. Con este objetivo, actualmente está adquiriendo importancia el estudio de distintas estructuras compuestas. En general, estas estructuras emulan a las Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) donde la celda utiliza distintos colorantes orgánicos para mejorar la respuesta al espectro solar. En ellas, los NH son sensibilizados con distintos semiconductores en lugar de colorantes. La forma en que dichos NH son sensibilizados

tiene una gran importancia debido a que cada proceso dará lugar a distintas morfologías y arreglos de ambos materiales y cada una de estas alternativas exhibirá propiedades físicas diferentes.

1.3. Estructura de la tesis.

En el capítulo 2 se presenta un repaso general de las propiedades ópticas de los materiales semiconductores. La primera parte del capítulo está enfocada al estudio de la absorción óptica y de los distintos tipos de transiciones que pueden ocurrir en semiconductores y cómo se modifican si el material se encuentra nanoestructurado. Por otro lado, en la segunda parte del capítulo se muestra un estudio de la fotoluminiscencia. Se discute en particular, la forma del espectro de emisión si las recombinaciones se dan banda a banda o entre estados discretos. Aquellos lectores familiarizados con la física del estado sólido y propiedades ópticas de materiales pueden evitar la lectura de este capítulo y continuar con la lectura de los capítulos siguientes.

En el capítulo *3* se describen los montajes experimentales utilizados para la medición de los espectros de Transmitancia y Fotoluminiscencia (FL).

En el capítulo 4 se presentan los resultados experimentales de distintas muestras de ZnO nanoestructurado. En la sección 4.1 se estudia la absorción óptica de películas delgadas de ZnO mientras que en la sección 4.2 se estudian los resultados experimentales para distintas muestras de nanohilos de ZnO. En el apéndice I se muestran los resultados preliminares obtenidos al estudiar las propiedades de dispersión de la luz en la nanoestructura de ZnO.

El capítulo 5 se centra en la discusión de las propiedades ópticas de NH de ZnO sensibilizados con CdS (sección 5.2) y Cu_2O (sección 5.3). Dado que estas muestras presentan una mezcla de dos materiales distintos, en la discusión se recurrirá al modelo de Bruggeman. El apéndice II muestra los detalles de la simulación de las propiedades ópticas de estos materiales utilizada para enriquecer la discusión de los resultados.

En el capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de los muestras espectros de fotoluminiscencia de distintas de semiconductores nanoestructurados. En la sección 6.1 se muestran resultados de nanohilos de Si y π -Si. En el apéndice III se continúa con la discusión con más resultados de la fotoluminiscencia en el π -Si. En la sección 6.2 se estudia la fotoluminiscencia de NH de ZnO. En la 6.3 se estudia la FL de nanopartículas de ZnO y en la sección 6.4 el estudio se realiza en películas delgadas de ZnO. Por último, el apéndice IV muestra una discusión de los niveles energéticos de los defectos puntuales en ZnO que dan lugar a la FL intrabanda. El apéndice V muestra los resultados del estudio de la FL de las partículas de ZnO que no se detallen en el texto principal para no sobrecargar el capítulo.

En los capítulos 4 y 5 se muestran los resultados experimentales cuya interpretación y estudio es sencillo. En particular los resultados de la sección 4.1 y del capítulo 5 son los más interesantes y la interpretación de los mismos está bien desarrollada. En el capítulo 6,

se presentan resultados muy interesantes sobre la fotoluminiscencia en materiales nanoestructurados. Debido a que la fotoluminiscencia es más difícil de medir experimentalmente y que la interpretación es compleja y controversial en la literatura desde hace décadas. La lectura e interpretación de los resultados presentados puede ser más complicada que la de los capítulos anteriores.

Para finalizar, en el capítulo 7 se muestran las principales conclusiones y perspectivas surgidas del trabajo.

1.4. Referencias.

1.1 - "*Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*" G. Cao, Imperial College Press, 1^{ra} Edición, 2004.

1.2 - "*There's Plenty of Room at the Bottom*", R. Feynman, Caltech Engineering and Science, Volumen XXIII, No. 5, pp. 22–36.

1.3 - "Nanophysics and Nanotechonology. An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience" E. L. Wolf, Wiley-VCH, 1^{ra} Edición, 2004.

1.4 - "Nanophotonics" P. N. Prasad, Wiley Interscience, 1^{ra} Edición, 2004.

1.5 - "*A ZnO Nanowire-Based Humidity Sensor*" S-P Chang, S-J Chang, C-Y Lu, M-J Li, C-L Hsu, Y-Z Chiou, T-J Hsueh, I-C Chen, Superlattice and Microst 47, (2010), 772-778.

1.6 - "Fabrication and characterization of ZnO nanowires based UV photodiodes" Lei Luo, Yanfeng Zhang, Samuel S. Mao, Liwei Lin Sensor Actuator, A, 127 (2006), 201-206.

1.7 - "Silicon nanowire array photoelectrochemical solar cells" K. Peng, X. Wang, S-T Lee. Appl. Phys. Lett. 92, (2008), 163103

1.8 - "ZnO nanowire arrays: Optical scattering and sensitization to solar light" Ramón Tena-Zaera, Jamil Elias, and Claude Lévy-Clément Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 233119.

1.9 - "*Global Status*" Report. REN21, Renewable 2012, (Renewable Energy Policy Network for the 21 Century) www.ren21.net

1.10 - *"Photovoltaic Solar Energy Generation"* A. Goetzberger, V. U. Hoffmann, Springer, 1^{ra} Edición. 2005.

1.11 - "Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells" B. M. Kayes, H. A. Atwater, N. S. Lewis. J. Appl. Phys. 97, (2005), 114302.

1.12 - "Enhancing solar cell efficiencies through 1-D nanostructures" K. Yu, J. Chen. Nanoscale Res. Lett. 4, (2009), 1-10.

1.13 - "*Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries*" B. Laïk, L. Eudeb, J.-P. Pereira-Ramosa, C. S. Cojocarub, D. Pribatb, E. Rouvière, Electrochim. Acta 53, (2008), 5528–5532.

1.14 - "Patterned ZnO nanowires grown on single layer polystyrene spheres and their application in dye sensitive solar cell" J. X. Whang, W.S. Cheung, C. Wu, Photonics Global, Singapore, 2008. IPGC 2008. IEEE.

1.15 - "*Silicon nanowire array photoelectrochemical solar cells*" K. Peng, X. Wang, S.-T. Lee, Appl. Phys. Lett. 92, (2008), 163103.

1.16 - "Influence of the local absorber layer thickness on the performance of ZnO nanorod solar cells" A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Lux-Steiner, Physica Status Solidi (RRL) 2, (4), (2008), 172-174.

1.17 - "*Energy Harvesting based on Semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures*" B. Kumar, S.-W. Kim. Nano Energy, 1, (2012), 342-355.

1.18 - "Synthesis of ZnO compound nanostructures via chemical route for photovoltaic applications" Y. F. Zhu, W. Z. Shen. Appl. Surf. Sci. 256, (2010), 7472-7477.

1.19 - "ZnO nanorod/CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications" Gariné Guerguerian, Fernando Elhordoy, Carlos J. Pereyra, Ricardo E Marotti, Francisco Martín, Dietmar Leinen, José R Ramos-Barrado y Enrique A Dalchiele.. Nanotechnology, 22, (2011), 505401.

1.20 - "ZnO/Cu2O heterostructure nanopillar arrays: synthesis, structural and optical Properties." Gariné Guerguerian, Fernando Elhordoy, C. Javier Pereyra, Ricardo E. Marotti, Francisco Martín, Dietmar Leinen, José R. Ramos-Barrado, Enrique A. Dalchiele. J. Phys. D: Appl. Phys. 45, (2012), 245301.

Capítulo 2

2. Propiedades Ópticas de Semiconductores Nanoestructurados: Absorción Óptica.

En este capítulo se detallarán las propiedades ópticas de los materiales semiconductores Bulk y posteriormente se extenderán dichas propiedades a los materiales nanoestructurados. En especial, se verán las transiciones que dan lugar a la absorción óptica. Con este objetivo, se comenzará estudiando la relación entre las constantes ópticas de un material (índice de refracción y coeficiente de extinción) y las propiedades estructurales. En particular, el trabajo se enfocará en la influencia de la estructura electrónica del semiconductor en la absorción óptica. En la segunda parte del capítulo, se detallará el proceso de recombinación óptica, discutiendo la forma de los espectros de fotoluminiscencia.

2.1. Constantes Ópticas y propagación de ondas en un material.

El campo eléctrico de una onda monocromática de frecuencia ω cuya propagación esta dada a lo largo del eje x, con una velocidad de propagación v, si se supone que tiene una única componente se puede escribir como [2.1]:

$$E(x,t) = E_0 e^{i(\omega(t-x/\nu))}$$
(2.1)

Dado que la velocidad de propagación en el material estará vinculada con la velocidad de propagación de la luz en el vacío *c* a través del índice de refracción (complejo para materiales con pérdidas) $n_c = n - ik$, el campo eléctrico propagándose por el material será:

$$E(x,t) = E_0 e^{i(\omega(t-n_c x/c))} = E_0 e^{i(\omega(t-nx/c))} e^{-\frac{\kappa\omega}{c}x}$$
(2.2)

De la ecuación anterior, se deduce que la intensidad óptica de la radiación electromagnética propagándose en el material decaerá exponencialmente con la distancia recorrida dentro del material. Para estudiar esta dependencia se puede definir a partir de la ley de Beer el coeficiente de absorción [2.2, 2.3]:

$$dI = -\alpha dx \times I(x) \to I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$
(2.3)

La relación entre este coeficiente y el coeficiente de extinción óptica puede obtenerse a partir de (2.2) y (2.3):

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \tag{2.4}$$

La potencia con la que la onda pierde energía al propagarse por el material será:

$$R = \frac{c}{n} \alpha I = \frac{c^2}{n} \alpha \varepsilon_0 E_0^2$$
(2.5)

Resta encontrar la relación entre la absorción óptica y la estructura electrónica y morfológica del material. La potencia con la que se disipa energía vendrá dada por la absorción de luz ocasionada por el material. Dicha absorción, se calculará mediante la probabilidad de que un electrón absorba el fotón incidente, considerando para ello la estructura electrónica del semiconductor. Posteriormente, usando la ecuación (2.5) se podrá vincular con el coeficiente de absorción del material. En las secciones siguientes se estudia la relación existente entre el coeficiente de absorción y la estructura electrónica y como las características de esta última determinan el comportamiento del coeficiente de absorción.

2.1.1. Índice de Refracción y propiedades del material.

Como es ampliamente conocido, el índice de refracción [2.2, 2.4] complejo de un material se relaciona directamente con la constante dieléctrica del material. Dicha relación establece que:

1/

$$n_c = \varepsilon^{1/2} \tag{2.6}$$

Por lo que la constante dieléctrica del material también será una magnitud compleja que por comodidad se escribe como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \tag{2.7}$$

Esta definición implica que las constantes ópticas del material estarán relacionadas con la constante dieléctrica mediante el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\varepsilon_{1} = n^{2} - k^{2}$$

$$\varepsilon_{2} = 2nk$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_{1} + (\varepsilon_{1}^{2} + \varepsilon_{2}^{2})^{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\varepsilon_{1} + (\varepsilon_{1}^{2} + \varepsilon_{2}^{2})^{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.9)

Estos dos conjuntos de ecuaciones nos permitirán describir el material tanto haciendo uso de la constante dieléctrica como del coeficiente de absorción. De estas expresiones, es sencillo deducir la relación entre la estructura microscópica del material (que determina la permitividad del material) y las propiedades ópticas

2.1.2. Cálculo del coeficiente de Absorción del material.

En esta sección se obtendrán expresiones para el coeficiente de absorción del material teniendo en cuenta su estructura electrónica. Para ello se estudian cuáles son las

probabilidades de ocurrencia de cada transición óptica posible y cuál es la dependencia de dichas probabilidades con la forma de las bandas de energía del material considerado. En primera instancia se mostrará el cálculo directo para el coeficiente de absorción de materiales bulk y posteriormente, se verá cuál es la influencia de tener estructuras de tamaño nanométrico en el comportamiento del coeficiente de absorción.

En un material semiconductor los electrones se agrupan llenando estados energéticos siguiendo la estructura de bandas del material. En particular, en un semiconductor intrínseco en equilibrio los electrones llenarán completamente la banda de valencia, mientras que, separada por un gap de energía prohibida, se encuentra la banda de conducción completamente vacía como se indica en la Figura 2.1.



Figura 2.1: Esquema de la estructura electrónica del GaAs (izquierda) y CdTe (derecha). Figuras extraídas de [2.5].

2.1.2.1. Expresión general para el coeficiente de Absorción.

Como ya vio en la sección 2.1.2 el coeficiente de absorción está relacionado directamente con la pérdida de energía. Los fotones que viajan dentro del material transportan consigo una energía $\hbar\omega$. La cantidad de dicha energía que se perderá a medida que el haz de luz atraviesa el material será directamente proporcional a la probabilidad de que la misma sea absorbida por un electrón del semiconductor. Al absorber dicha energía, el electrón deberá realizar una transición desde el estado en que se encuentra (estado inicial $|i\rangle$) en la banda de valencia a un estado excitado (estado final $|f\rangle$) en la banda de conducción. Por lo tanto, la probabilidad de que la absorción (P_{if}) ocurra será directamente proporcional al cuadrado del elemento de matriz de la transición óptica. En particular, el coeficiente de absorción podrá determinarse por la relación entre la energía perdida al ocurrir la transición óptica y la ecuación (2.5). La potencia pérdida al realizarse la transición será:

$$R = \hbar \omega P_{ii} \tag{2.10}$$

Para el cálculo especifico del coeficiente de absorción, se verá en detalle cuál es la forma de la probabilidad de transición. Con ese fin, se usará un enfoque semiclásico para describir la interacción entre los electrones de Bloch del semiconductor y el campo electromagnético. El Hamiltoniano que describe la interacción expresado en el Gauge de Coulomb es:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 + V(r)$$
 (2.11)

con: \vec{A} el potencial vectorial magnético, *e* la carga del electrón, *c* la velocidad de la luz \vec{p} el momento, *m* la masa del electrón y *V* el potencial cristalino.

Desarrollando el término del potencial vectorial magnético se puede escribir este Hamiltoniano como la suma del Hamiltoniano sin perturbar H_0 y un término de interacción entre el electrón y la radiación H_{er} [2.1].

$$H_{er} = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \tag{2.12}$$

Esta expresión es más general que la aproximación del dipolo eléctrico $(H_{er} = -e\vec{r} \cdot \vec{E})$ y además, es conveniente utilizarla en el cálculo para materiales semiconductores debido a que los elementos de matriz del término $\vec{A} \cdot \vec{p}$ se pueden incluir directamente en el método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para el cálculo de la estructura electrónica. Para avanzar en este cálculo se verá el caso donde el campo \vec{A} es débil. Con esta aproximación se puede utilizar la Regla de Oro de Fermi para calcular la probabilidad de transición P_{ij} entre un estado electrónico en la banda de valencia y el estado vacío en la banda de conducción. El estado inicial en la banda de valencia estará caracterizado por una energía E_V y vector de onda \vec{k}_V y para el estado en la banda de conducción la energía será E_C y vector de onda \vec{k}_C .

Se evalúan entonces los elementos de matriz del hamiltoniano perturbativo $\left|\langle f|H_{er}|i\rangle\right|^2$

$$\left|\left\langle f\left|H_{er}\right|i\right\rangle\right|^{2} = \left(\frac{e}{mc}\right)^{2} \left|\left\langle f\left|\vec{A}\cdot\vec{p}\right|i\right\rangle\right|^{2}$$
(2.13)

El potencial vectorial magnético $\vec{A} = A\hat{e}$ en términos de la amplitud del campo eléctrico puede escribirse como [2.1]:

$$A = -\frac{E}{2q} \left\{ e^{[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)]} + e^{-[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)]} \right\}$$
(2.14)

Donde \vec{q} es el vector de onda de la onda electromagnética. La integral temporal estará dada por la dependencia sinusoidal y los términos de la funciones de Bloch $e^{iE_v t/\hbar}$ y

 $e^{iE_ct/\hbar}$ para los electrones en la banda de valencia y la banda de conducción respectivamente. Del cálculo de la integral temporal se tendrá como resultado una función proporcional a la función delta de Dirac que aparece en la Regla de Oro de Fermi.

$$\delta\left(E_{C}(\vec{k}_{C}) - E_{V}(\vec{k}_{V}) - \hbar\omega\right)$$
(2.15)

Este resultado indica el comportamiento anteriormente explicado donde un electrón de la banda de valencia absorbe un fotón y es entonces excitado a la banda de conducción. El segundo término de la ecuación (2.14) dará como resultado $\delta(E_C(\vec{k}_C) - E_V(\vec{k}_V) + \hbar\omega)$ que es un término no nulo solamente si un electrón en la banda de conducción emite un fotón para terminar en la banda de valencia. Como este proceso ocurre en presencia de un campo externo el proceso se conoce como emisión estimulada. A partir de ahora sólo se considerará el término que da lugar a la absorción de fotones. Escribiendo la forma de las funciones de Bloch de los electrones en la banda de valencia y en la banda de conducción se tiene que:

$$|i\rangle = u_{V,k_V}(\vec{r}) \exp(i(\vec{k}_V \cdot \vec{r}))$$
(2.16)

$$\left|f\right\rangle = u_{C,k_{C}}(\vec{r})\exp(i(\vec{k}_{C}\cdot\vec{r}))$$
(2.17)

Por lo que los elementos de matriz serán:

$$\left| \left\langle f \left| \vec{A} \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle \right|^2 = \frac{\left| \vec{E} \right|^2}{4q^2} \left| \int u_{C,k_c}^*(\vec{r}) e^{i \left[\left(\vec{q} - \vec{k}_c \right) \cdot \vec{r} \right]} (\hat{e} \cdot \vec{p}) u_{V,k_v}(\vec{r}) e^{i \left[\vec{k}_V \cdot \vec{r} \right]} d\vec{r} \right|^2$$
(2.18)

La aplicación del operador momento en la parte derecha de la ecuación (2.18) da que:

$$\vec{p}u_{V,k_{V}}(\vec{r})e^{i\left[\vec{k}_{V}\cdot\vec{r}\right]} = e^{i\left[\vec{k}_{V}\cdot\vec{r}\right]}\vec{p}u_{V,k_{V}}(\vec{r}) + \hbar\vec{k}_{V}u_{V,k_{V}}(\vec{r})e^{i\left[\vec{k}_{V}\cdot\vec{r}\right]}$$
(2.19)

Dado que la integral espacial es en todo el material, es posible realizar dicha integral en la celda unitaria del cristal semiconductor y posteriormente sumar en todas las celdas del cristal. Haciendo un cambio de variable $\vec{r} = \vec{R}_j + \vec{r}'$ se puede realizar dicha separación de términos en la ecuación (2.18). La suma en todas las celdas unitarias del cristal nos dará como resultado una delta de Dirac en los vectores de onda involucrados:

$$\delta\left(\vec{q} - \vec{k}_C + \vec{k}_V\right) \tag{2.20}$$

Esta expresión nos indica que las transiciones ópticas que ocurrirán deben ser aquellas que conservan la cantidad de movimiento total del sistema fotón-electrón. El segundo término de la ecuación (2.18) es nulo debido a la ortogonalidad de las funciones de Bloch. Por otro lado, el término restante en la ecuación (2.18) puede calcularse considerando que el momento del fotón es muy pequeño (en comparación con el momento del electrón), y haciendo un desarrollo de Taylor en el momento del fotón.

$$\left|\left\langle f\left|\hat{e}\cdot\vec{p}\right|i\right\rangle\right|^{2} = \left(\int_{\substack{celda\\unitaria}} (u_{c,\vec{k}_{v}}^{*} + \vec{q}\cdot\nabla_{\vec{k}}u_{c,\vec{k}_{v}}^{*} + \ldots)(\hat{e}\cdot\vec{p})u_{V,\vec{k}_{v}}d\vec{r}\right)^{2}$$
(2.21)

Si sólo se tiene en cuenta el primer término de la ecuación anterior se obtiene la aproximación del dipolo puntual. Si por las reglas de selección dicho término es nulo entonces, el segundo término será el predominante, y se tendrán transiciones cuadrupolares eléctricas o dipolares magnéticas [2.1]. Si se trabaja en la aproximación del dipolo eléctrico, además se tendrá que respetar la conservación del momento del electrón, por lo que las únicas transiciones posibles serán aquellas que mantienen constante el momento del electrón. Dichas interacciones son las transiciones verticales en el diagrama Energía vs. momentum, también llamadas transiciones directas (ver Figura 2.2). En el presente trabajo sólo se considerarán las transiciones dipolares eléctricas.

Teniendo esta aproximación en cuenta, el resultado para los elementos de matriz del Hamiltoniano perturbativo H_{er} en la regla de oro de Fermi, la probabilidad de que ocurra una transición será:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m\omega}\right)^2 \left|\frac{E(\omega)}{2}\right|^2 \sum_{k_V, k_C} \left|B_{if}\right|^2 \delta\left(E_C(\vec{k}_C) - E_C(\vec{k}_C) - \hbar\omega\right)$$
(2.22)

Donde $|B_{if}| = |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|$, en la aproximación de interacción dipolar (primer término en la ecuación (2.21)). Teniendo en cuenta que las funciones de Bloch varían suavemente, el término $|B_{if}|$ puede considerarse constante. En particular, se puede realizar un desarrollo de Taylor en función del vector de onda del electrón [2.6]:

$$B_{if} = \left\langle f \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle \approx \left\langle f \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle \Big|_{\vec{k}_0} + (\vec{k} - \vec{k}_0) \left\{ \nabla_k \left\langle f \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| i \right\rangle \right\} \Big|_{\vec{k}_0} + \dots$$
(2.23)

Para poder obtener la relación entre la tasa de transición recién calculada y la energía perdida por la luz al propagarse en el material, lo que debe hacerse es calcular la sumatoria en (2.22). Para ello, se sustituye la sumatoria por la siguiente integral.

$$\sum_{k} \delta(E_{C}(k) - E_{V}(k) - \hbar\omega) = \frac{2}{\left(2\pi\right)^{3}} \int d^{3}k \delta(E_{C}(k) - E_{V}(k) - \hbar\omega) \quad (2.24)$$

Que no es más que el cálculo de la densidad conjunta de estados n_{CV} del semiconductor. En las secciones siguientes se calculará la forma explicita de la densidad conjunta de estados para transiciones directas e indirectas. De esta forma usando (2.5) y (2.10) se obtiene el coeficiente de absorción.

2.1.2.2. Coeficiente de Absorción en transiciones directas.

Cuando el máximo de la banda de valencia se da en el mismo vector de onda que el mínimo de la banda de conducción se tiene un semiconductor directo. Ejemplos de

semiconductores directos son el ZnO, GaAs, GaN, etc. Suponiendo que nuestro semiconductor tiene un bandgap de energía E_g y que las bandas son parabólicas, las energías de los electrones en cada banda serán:

$$E_{c}(\vec{k}) = E_{g} + \frac{\hbar^{2} k_{c}^{2}}{2m_{c}^{*}}$$
(2.25)

$$E_{V}(\vec{k}) = -\frac{\hbar^{2}\vec{k}_{V}^{2}}{2m_{V}^{*}}$$
(2.26)

para las bandas de conducción y valencia respectivamente. Dada la conservación del momento $(\vec{k}_C = \vec{k}_V = \vec{k})$, y definiendo la masa reducida efectiva $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m^*_C} + \frac{1}{m^*_V}$ la densidad conjunta de estados será:

$$n_{CV} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\hbar\omega - E_g\right)^{1/2}$$
(2.27)

Por lo que el coeficiente de absorción para un semiconductor directo será:

$$\alpha \propto \frac{\left(\hbar\omega - E_g\right)^{1/2}}{\hbar\omega} \tag{2.28}$$



Figura 2.2: Esquema de bandas de energía y transición directa. La absorción se da cuando la energía de los fotones incidentes $\hbar \omega \ge E_{o}$.

2.1.2.3. Coeficiente de Absorción para transiciones indirectas.

Si el máximo de la banda de valencia ocurre a un valor de vector de onda diferente que el mínimo de la banda de conducción, se tendrá un semiconductor indirecto. Ejemplos de semiconductores indirectos son el *Ge* y *Si* entre otros. Como el momento del fotón ya no será suficiente para mantener la conservación del momento electrónico, las transiciones tendrán que ser mediadas por la emisión o absorción de un fonón. Dicho fonón tendrá un momento $\vec{k_p}$ y energía $E_p = \hbar \omega_p$ que balancee los vectores de onda del estado inicial y final. Por lo tanto, la conservación de la energía también se verá modificada. En la Figura 2.3 se muestra un esquema genérico de la estructura de bandas donde se muestran los dos procesos por los que se da la absorción de un fotón. En el primero, un fotón de energía $\hbar\omega_1$ es absorbido. Como los vectores de onda del estado inicial y final son distintos, se deberá emitir un fonón de energía $\hbar\omega_p$, que se lleve el exceso de energía y contribuya a la conservación del momento. En el segundo, el fotón tiene una energía $\hbar\omega_2$ es absorbido, por lo que para que se satisfagan las conservaciones también debe absorberse un fonón de energía $\hbar\omega_p$.



Figura 2.3: Esquema de bandas donde se muestran los dos procesos posibles para tener transiciones ópticas en semiconductores indirectos.

$$\hbar\omega = E_C(k) - E_V(k) \pm E_p \tag{2.29}$$

Dado que el proceso de transición óptica requiere de la mediación de un fonón el elemento de matriz será nulo, por lo que debe usarse la regla de Oro de Fermi a segundo orden en la perturbación. En este caso la densidad conjunta de estados debe ser calculada teniendo en cuenta las densidades electrónicas en la banda de valencia y en la banda de conducción.

$$n_{V} \propto \begin{cases} \left(-E_{V}\right)^{1/2} & si \ E_{V} < 0 \\ 0 & si \ E_{V} > 0 \end{cases}$$
(2.30)

$$n_C \propto \begin{cases} \left(E_C - E_{ig}\right)^{1/2} & si \ E_C > E_{ig} \\ 0 & si \ E_C < E_{ig} \end{cases}$$
(2.31)

y la tasa de transiciones será:

$$R \propto \begin{cases} \frac{\left(\hbar\omega \mp E_p - E_{ig}\right)^2}{\hbar^2 \omega^2} & si \ \hbar\omega > E_{ig} \pm E_p \\ 0 & otro \ caso \end{cases}$$
(2.32)

Donde aquí se muestran ambos procesos simultáneamente, tanto la emisión y absorción (signo negativo y positivo respectivamente en la ecuación (2.32)). Además,

ambos procesos tienen distintos valores umbrales $E_{ig} - E_p y E_{ig} + E_p y$ el coeficiente de absorción será la suma del coeficiente de absorción por emisión $\alpha_e y$ el de absorción de fonones α_a :

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e \tag{2.33}$$

$$\alpha_{a} \propto \frac{\left(\hbar\omega + E_{p} - E_{ig}\right)^{2}}{\hbar\omega}$$

$$\alpha_{e} \propto \frac{\left(\hbar\omega - E_{p} - E_{ig}\right)^{2}}{\hbar\omega}$$
(2.34)

2.1.2.4. Coeficiente de Absorción para transiciones directas prohibidas.

Debido a las reglas de selección en el elemento de matriz (2.21) es posible tener transiciones ópticas directas que no estén permitidas en el punto $\vec{k} = 0$. Sin embargo, si pueden darse para valores cercanos al mínimo de la banda de conducción $\vec{k} \neq 0$ ver Figura 2.4). Revisando la ecuación (2.23), se tiene que cuando el primer término de (2.21) sea nulo debido a las reglas de selección y en el segundo término de (2.23) el factor en \vec{k} implicara un cambio en el cálculo de la densidad conjunta de estados incrementando la potencia de la dependencia con la energía del fotón. Se tendrá entonces que el coeficiente de absorción en el caso de tener transiciones directas prohibidas tendrá la forma.



Figura 2.4: Esquema de bandas donde se muestra que la transición en $\vec{k} = 0$ está prohibida por las reglas de selección. Además, se muestra una transición permitida en $\vec{k} \neq 0$ cercano al punto $\vec{k} = 0$.

Hasta este momento se ha calculado la dependencia del coeficiente de absorción para materiales semiconductores bulk tanto directos como indirectos. Para nuestro cálculo se utilizó un modelo sencillo de semiconductor de dos bandas. En los semiconductores reales habrá varias bandas de valencia y conducción separadas o no por diversas bandas prohibidas. Debido a esta pluralidad de bandas se tendrán distintas transiciones ópticas y por lo tanto el coeficiente de absorción de un semiconductor real será la superposición de dichas transiciones. Habrá un efecto similar al del caso de las dos transiciones indirectas de la ecuación (2.33), donde los procesos de emisión y absorción de fonones se suman, dando lugar al coeficiente de absorción. Para completar las propiedades de absorción de los materiales semiconductores, se estudia en las secciones siguientes el comportamiento de los semiconductores cuando el tamaño de alguna de las dimensiones características del material es del orden de los nanómetros.

En la Figura 2.5 se pueden observar los esquemas de los bordes de absorción tratados en las secciones anteriores. La curva negra es para transiciones directas permitidas, la azul para directas prohibidas y la curva verde para transiciones indirectas. Se puede ver además como el borde de absorción es más abrupto para las transiciones directas y es más suave para las indirectas.



Figura 2.5: Esquema de los bordes de absorción para las distintas transiciones ópticas. La curva negra representa las transiciones directas, la curva azul corresponde con las transiciones directas prohibidas y la curva verde es para transiciones indirectas.

2.1.3. Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados.

En esta sección se estudia cómo se modifican las propiedades anteriormente explicadas cuando el material es nanoestructurado. En particular, la modificación de las propiedades vendrá dada por el hecho de que los materiales nanoestructurados son materiales de dimensionalidad reducida. Dicha reducción de la dimensionalidad involucrará cambios en la densidad de estados del material. Como se vio más arriba la densidad de estados será determinante en la forma del coeficiente de absorción. Para estructuras 3D bulk la densidad de estados será como la calculada en las secciones anteriores es decir $n(E) \propto E^{1/2}$. Si el material es 2D (nanoestructurado en una de sus dimensiones) p.e. pozos cuánticos y películas delgadas se tiene $n(E) \propto \sum_{E>E_i} 1$ donde E_i es la

energía de la banda prohibida y la densidad de estados será una función escalón para cada

valor E_i [2.7]. Si el material es 1D (está nanoestructurado en dos de sus dimensiones) p.e. Nanohilos, Nanovarillas, etc, la densidad de estados va a ser proporcional a $n(E) \propto \sum_{E_i} (E - E_i)^{-1/2}$. Por último, si el material se encuentra nanoestructurado en las 3

dimensiones 0D p.e. puntos cuánticos o nanopartículas, la densidad de estados será $n(E) \propto \sum_{E_i} \delta(E - E_i)$. En la Figura 2.6 se pueden observar las distintas formas de la

densidad de estados para sistemas de dimensión reducida. La curva negra es la densidad de estados para un material Bulk o 3D, la curva amarilla representa la densidad de estados de un material 2D, mientras que las curvas roja y azul representan a materiales 1D y 0D respectivamente [2.7].



Figura 2.6: Densidad de estados n(E) para materiales de distintas dimensionalidades.

Además de los cambios en la forma de la densidad de estados, al reducir el tamaño de las estructuras del material habrá modificaciones en los niveles electrónicos. En particular, al reducir el tamaño del cristal aparecerá la acción del confinamiento cuántico. Dicho efecto, puede entenderse estudiando el ejemplo de un electrón en un pozo de potencial, donde, dependiendo de la dimensionalidad de tamaño nanométrico se tendrá un pozo unidimensional, bidimensional o tridimensional [2.7]. Dicho confinamiento producirá un aumento en la separación entre los niveles de energía a medida que el tamaño de la estructura se reduce. Brus [2.7, 2.8] propuso que para el caso de partículas esféricas (de radio R) el valor del bandgap efectivo será:

$$E_{g} = E_{g}(\infty) + \frac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2R^{2}} \left(\frac{1}{m_{c}^{*}} + \frac{1}{m_{v}^{*}}\right) - \frac{1.8e^{2}}{R\varepsilon}$$
(2.36)

Donde $E_g(\infty)$ es el valor del bandgap cuando el material es bulk y ε es el valor de la constante dieléctrica del material semiconductor y m_c^{*} y m_v^{*} son las masas efectivas de electrones y huecos. El segundo término de la derecha de la ecuación (2.36) es el que marca el hecho de que el bandgap aumenta al reducir el tamaño de la partícula. El tercer término es debido a la interacción de Coulomb y marca la disminución del efecto anterior,

ya que la dependencia del segundo término es la dominante al reducir el tamaño del cristal. Por lo tanto, el efecto neto será el aumento de la energía del bandgap al reducirse el tamaño de las estructuras. Este efecto es de consideración en los semiconductores si el tamaño del cristal semiconductor es del orden o menor que el radio de Bohr del excitón.

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon h^2}{\pi m^* e^2} \tag{2.37}$$

Esta distinción se usa debido a que en el régimen de confinamiento fuerte la separación entre los niveles de energía de cada sub-banda de energía es comparable o incluso mayor que la energía de ligadura del excitón [2.7, 2.8].

El corrimiento de la energía del bandgap y los cambios en la densidad de estados no son lo únicos efectos que aparecen en los materiales nanoestructurados. Como consecuencias del confinamiento y del cambio en la densidad de estados las funciones de Bloch van a estar más confinadas espacialmente y las densidades de estados más fuertemente localizadas en torno al valor de la energía del bandgap. Como consecuencia de esto, la fuerza del oscilador (términos de la derecha de la ecuación (2.21)) aumentará [2.7, 2.8]. También aumentará la probabilidad de transición en los materiales de bandgap indirecto. El caso más emblemático en este sentido, es el del Silicio nanoestructurado. El *Si* bulk no presenta luminiscencia pero si lo hace al encontrarse nanoestructurado.

2.2. Propiedades Ópticas de Semiconductores Nanoestructurados: Emisión Óptica.

Al igual que en la sección anterior se comenzará reseñando las propiedades ópticas de materiales semiconductores. Los procesos que se estudiarán son aquellos donde un par electrón-hueco, que se encuentra en un estado excitado se recombina emitiendo el exceso de energía. En particular, se estudiarán los procesos radiativos, donde el balance de energía se logra emitiendo fotones que se lleven el exceso de energía. Cuando los electrones y los huecos son insertados mediante corrientes eléctricas el proceso se denomina electroluminiscencia. Si se debe a excitación térmica, es llamado termoluminiscencia, y si se excitaron ópticamente se tiene fotoluminiscencia o fluorescencia (en esta última, la luminiscencia perdura a pesar de haberse quitado la fuente de excitación). Al igual que en el caso de la absorción óptica sólo se podrán dar aquellas transiciones que estén permitidas por el elemento de matriz de la interacción del electrón con el campo electromagnético del fotón.

2.2.1. Relación entre Absorción y Emisión Óptica.

En las siguientes secciones se discutirá la forma de los espectros de emisión óptica. En primer lugar, se mostrará el comportamiento si se estudian las recombinaciones en equilibrio térmico considerándose también balance detallado y posteriormente se estudiará la forma de línea de las transiciones ópticas.

2.2.1.1. Relación de van Roosbroeck-Shockley.

El fenómeno de recombinación óptica representa el proceso inverso al de absorción óptica. Por lo tanto, se pueden obtener las tasas de recombinación (R_{cv}) de los pares electrón-hueco (e-h) a partir de la regla de oro de Fermi, y el estudio es idéntico al desarrollado para el estudio de la absorción óptica ($\alpha(\omega)$). Además, se supone que el sistema está en equilibrio térmico y se estudia según las hipótesis de balance detallado. Se obtendrá la conocida relación entre el coeficiente de absorción y la tasa de recombinación del par e-h (relación de van Roosbroeck-Shockley) [2.9]. Las expresiones para ambas cantidades indican que:

$$R_{cv}(\hbar\omega) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_{E_{c},E_{v}} \left\langle \left|H_{cv}\right|^{2} \right\rangle_{av} G(\hbar\omega) n_{c} n_{v} \delta\left(E_{cv} - \hbar\omega\right)$$
(2.38)

Donde $G(\hbar\omega)$ es la densidad de energía de los fotones, n_c y n'_v son los números de estados ocupados por electrones en la banda de conducción y desocupados (ocupados por huecos) en la banda de valencia respectivamente.

Para el coeficiente de absorción óptica:

$$\alpha(\hbar\omega) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_{E_c, E_v} \left\langle \left|H_{cv}\right|^2 \right\rangle_{av} \left\{ \left(n_v n_c - n_c n_v \right) / V_{en} \right\} \delta\left(E_{cv} - \hbar\omega\right)$$
(2.39)

donde V_{en} es la velocidad de propagación de la energía en ese medio dieléctrico.

Observando ambas expresiones se llega a la relación entre ellas:

$$R_{cv}(\hbar\omega) = V_{en}G(\hbar\omega)\alpha(\hbar\omega)\left\{n_c n'_v / \left(n_v n'_c - n_c n'_v\right)\right\}$$
(2.40)

Utilizando este resultado es posible estudiar los casos de recombinaciones bandabanda, banda- estado aceptor y estado dador-banda [2.9]. Para los casos de transiciones banda-banda considerando que tanto la banda de valencia como la de conducción son parabólicas se tiene la siguiente expresión para la tasa de recombinación [2.9].

$$R_{cv}(\hbar\omega) = \frac{V_{en}G(\hbar\omega)\alpha(\hbar\omega)}{\left[\exp\left[\left(\hbar\omega - \Delta F\right)/K_{B}T\right] - 1\right]}$$
(2.41)

donde $\Delta F \equiv F_n - F_p$ es la diferencia en los cuasi-niveles de Fermi de los electrones F_n y huecos F_p en equilibrio térmico se espera que esta cantidad sea nula. La constante K_B es la constante de Boltzmann. Además se tuvo en cuenta que el número de portadores en cada banda, para los electrones en la banda de conducción n_c y n_v ' para los huecos en la banda de valencia vienen dados por las distribuciones de Fermi Dirac multiplicadas por la densidad de estados.

$$n_{v,c} = \rho(E_{v,c}) f(E_{v,c})$$
(2.42)

$$n'_{v,c} = \rho(E_{v,c})(1 - f(E_{v,c}))$$
(2.43)

Además, se pueden estudiar los casos de transiciones donde uno de los estados (ya sea el inicial o final) es discreto y el otro es una banda electrónica. En particular, se puede generalizar este resultado para los casos de transiciones banda de conducción - estado aceptor o estado donador - banda de valencia. Si se sustituye el valor de la densidad de energía y se recuerda que la velocidad de transporte de energía es la velocidad de grupo de las ondas se tendrá que [2.9- 2.11]:

$$R_{cv}(\hbar\omega) = \frac{n^2(\hbar\omega)\alpha(\hbar\omega)\exp[\Delta F/KT](\hbar\omega)^2\exp[-\hbar\omega/KT]}{(\pi c)^2\hbar^3}$$
(2.44)

La intensidad de la emisión óptica será proporcional a la tasa de recombinación de los portadores. Por lo tanto, la forma del espectro de fotoluminiscencia vendrá dada por la ecuación (2.44) donde se adaptará el coeficiente de absorción ($\alpha(\hbar\omega)$) a cada transición óptica en estudio. De la forma de la ecuación (2.44) se puede deducir una diferencia importante entre la forma del espectro de emisión respecto a la forma de la absorción óptica debido al factor $e^{-(\hbar\omega-Eg)/KT}$ [2.9]. En la Figura 2.7 puede observarse el comportamiento de $\alpha(\hbar\omega)$ (curva negra) la exponencial $e^{-(\hbar\omega-Eg)/KT}$ (curva azul) y el producto de ambas funciones en el caso de transiciones ópticas directas permitidas (curva roja). Puede observarse como cuando la energía de los fotones se aleja del valor de energía del bandgap (E_g), el espectro de emisión disminuye notablemente. Por lo tanto la emisión óptica no será sensible a las diferencias existentes entre el modelo de bandas parabólicas y la forma real de la estructura de bandas. El espectro de emisión será mucho menos dependiente de la estructura electrónica que el de absorción. Esto se debe a que la región de energías donde se dan estas diferencias no tendrá influencia en el espectro de emisión óptica.



Figura 2.7: Esquema de los comportamientos con la energía de la ecuación (2.44) para el caso de transiciones directas. La curva negra es el espectro de absorción, la curva azul es la exponencial $e^{-(\hbar\omega - Eg)/KT}$. La curva roja es el producto de ambas curvas. Figura adaptada de la referencia [2.9].

Por lo tanto para el estudio de la emisión óptica será suficiente con modelar la forma de las bandas como si estas fueran bandas parabólicas. Como ya se explicó este resultado es válido solamente en las condiciones de equilibrio térmico y bajo balance

detallado. Por lo que este modelo es particularmente útil cuando no se dispone de ninguna teoría o modelo que explique la forma de los espectros de fotoluminiscencia [2.9].

2.2.2. Forma de los espectros de emisión.

2.2.2.1. Forma de Línea del espectro y ensanchamiento inhomogéneo.

Si se trabaja con transiciones entre niveles discretos o donde la recombinación del par e-h se da emitiendo ondas monocromáticas, el espectro de emisión tendrá líneas discretas en aquellas energías correspondientes a esa transición. Sin embargo, es bien conocido experimentalmente que estas líneas presentan un ensanchamiento en las longitudes de onda (o energías). Dicho ensanchamiento espectral es descrito mediante la función de línea $f(\hbar\omega)$. Se puede asociar a la cantidad $f(\hbar\omega)d\omega$ con la probabilidad de que la recombinación de un par e-h ocurra emitiendo un fotón cuya energía esté entre $\hbar\omega y$ $\hbar(\omega+d\omega)$. Al ser una densidad de probabilidad $f(\hbar\omega)$ deberá estar correctamente normalizada, esto es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\hbar\omega) d\omega = 1$$
 (2.45)

La forma de la función $f(\hbar\omega)$ estará dada por el tipo de mecanismo que provoque el ensanchamiento espectral. Los mecanismos más comunes para el ensanchamiento de la línea espectral suelen ser (para líneas de transiciones en sistemas atómicos) ensanchamiento por efecto Doppler, por presión (o colisiones) o el debido al tiempo de vida de los portadores excitados. Los mecanismos de ensanchamiento pueden separarse en dos grupos. Si todas las transiciones tienen la misma frecuencia central y además presentan el mismo mecanismo de ensanchamiento se tiene el caso de ensanchamiento homogéneo. Si por el contrario, las frecuencias de las resonancias son diferentes o lo es el mecanismo de ensanchamiento se tendrá el llamado ensanchamiento inhomogéneo [2.12].

En particular (y en especial para el caso de los materiales semiconductores) las pequeñas distorsiones en la red cristalina introducirán cambios en la estructura electrónica y los niveles energéticos. También los electrones y huecos interaccionan con otros portadores de carga o con fonones cambiando su energía. Por otro lado, la presencia de isótopos de los átomos generará diferencias en los niveles energéticos. En particular, como resultado de estos procesos no existirá una única frecuencia característica para la transición.

Estos mecanismos de ensanchamiento llevarán a dos espectros diferentes para las transiciones ópticas. En el caso de tener ensanchamiento homogéneo (donde el mecanismo principal es p.e. debido al tiempo de vida medio), el espectro de emisión será una curva Lorentziana. Por otro lado, si el mecanismo predominante es el inhomogéneo se tienen distintas curvas lorentzianas centradas en diferentes valores de frecuencia. Los valores para esta frecuencia principal estarán dados por una distribución de valores usualmente gaussiana. Por lo tanto, el espectro de emisión podrá representarse mediante una curva de

Voigth (la convolución entre una lorentziana y una gaussiana). En particular, si se tiene que el ancho de la curva gaussiana es mucho mayor que el de la curva lorentziana el espectro será una gaussiana [2.12- 2.16]. Por lo tanto, los espectros tendrán las formas dadas en las siguientes expresiones respectivamente.

$$f_{\rm hom}(\hbar\omega) = \frac{2\Delta\omega}{2\pi[(\omega - \omega_0)^2 + \Delta\omega^2]}$$
(2.46)

$$f_{inhom}(\hbar\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta\omega} \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{2\Delta\omega}\right)^2\right]$$
(2.47)

Ambas expressiones, (2.46) y (2.47) presentan características compartidas, un pico bien definido en torno a un valor de frecuencia ω_0 y un decaimiento suave de la intensidad a medida que la frecuencia ω se separa de ese valor ω_0 . A pesar de sus similitudes ambas formas de línea son distintas. En las dos sub-figuras de la Figura 2.8 pueden observarse la curva Lorentziana (curva azul) y la Gaussiana (curva negra) superpuestas, ambas presentan el mismo valor de frecuencia central ω_0 y el mismo valor de ensanchamiento $\Delta \omega$. En la sub-figura de la izquierda pueden verse las formas de líneas completas en toda la región del interés. Ambos espectros están normalizados en su valor máximo (para facilitar la comparación) y por lo tanto ambas curvas no verifican la normalización dada por la ecuación (2.45). Comparando ambas curvas se puede ver que la Gaussiana es más angosta que la Lorentziana. Si se observa la sub-figura de la derecha se puede concluir que la forma Gaussiana es más ancha en el entorno del valor de la frecuencia central ω_0 en comparación con la Lorentziana [2.13, 2.14]. Por lo tanto, la curva gaussiana nos dará una determinación de la frecuencia central menos precisa (por el mayor ancho en ω_0) pero a su vez permitirá hacer una separación más clara entre espectros cercanos (ya que disminuye rápidamente al alejarse la frecuencia del valor central ω_0).



Figura 2.8: Curvas Gaussiana (curva negra) y Lorentziana (curva azul), en la figura de la izquierda puede observarse como la curva Lorentziana es mas ancha una vez que nos alejamos del valor central mientras que la Gaussiana es mas focalizada. Sin embargo, en la figura de la derecha puede observarse como la curva Lorentziana es más focalizada en el centro.

2.2.3. Estados de defectos y formación de niveles energéticos en la banda prohibida.

En las secciones anteriores, se trabajó con los espectros de emisión óptica encontrándose en particular expresiones para las mismas cuando las recombinaciones son banda a banda. Finalmente, se observó que en el caso de tener transiciones entre estados discretos no se obtienen líneas de emisión sino que espectros anchos con forma lorentziana o gaussiana (dependiendo de cada caso particular).

Si existen diferencias entre la estructura cristalina ideal y la real en un cristal semiconductor, estas se reflejarán en la aparición de niveles energéticos discretos en el interior de la banda prohibida [2.10, 2.11, 2.17]. Por lo tanto, si se dan recombinaciones que tengan como uno de los niveles involucrados a estos niveles se tiene la influencia de formas de línea gaussiana y lorentziana en el espectro de emisión.

En un cristal pueden encontrarse distintos tipos de defectos, la clasificación más común los separa por la cantidad de átomos que involucran. De esta forma cuando sólo se involucran átomos aislados se trata de defectos puntuales. Si se trata de defectos que involucran filas de átomos se denominan defectos lineales (p. e. dislocaciones). Por último, también pueden existir conjuntos de defectos puntuales que forman complejos de defectos. Las superficies del cristal también suelen considerarse como defectos, sin embargo, los estados electrónicos introducidos por las superficies suelen denominarse estados superficiales en lugar de estados de defectos.

Los defectos puntuales se clasifican en 5 tipos [2.1]:

I. La falta de un átomo *A* en alguna de las posiciones que le corresponde en la red se denomina *Vacancias* y se denota como V_A . En el caso del *ZnO* pueden darse vacancias de *Zn* (V_{Zn}) y vacancias de *O* (V_O).

2. Cuando un átomo A se ubica en un sitio intersticial de la red (p. e. un espacio que debería estar vacío en el cristal) se denomina defecto *Intersticial* y se denota como A_i . Para el *ZnO* de nuevo se van a tener dos tipos de estos defectos ya que tanto el *Zn* (*Zn_i*) como el Oxigeno (O_i) pueden ubicarse en sitios intersticiales de la red hexagonal.

3. Un átomo de la red *A* puede colocarse sustituyendo al átomo *B* también de la red. Este tipo de defecto se denomina defecto *Antisitio* y se representa colocando el nombre del átomo sustituto y como sub-índice el nombre del átomo sustituido A_B . Para el *ZnO* se tienen dos tipos de estos defectos ya que el *Zn* puede ocupar el lugar del *O* (*Zn*₀) o el *O* puede ocupar el lugar del *Zn* (*O*_{*Zn*}).

4. Si el átomo que se coloca en la posición de alguno de los átomos de la base es un átomo extraño al compuesto, entonces hablamos de un defecto *Substitucional*. Estos se podrían dar al dopar el material. A partir de la definición anterior se ve que un defecto antisitio es un defecto substitucional donde el átomo sustituto es un átomo de la base del cristal.

5. Cuando un átomo A se desplaza desde su lugar en la red hasta una posición intersticial se forma un complejo V_A - A_i . Este tipo de defectos se denominan defectos de Frenkel [2.1].

En la Figura 2.9 se muestra una micrografía *STM* de una muestra de *InP* (110) donde se observan los distintos tipos de defectos presentes en ella. Se puede apreciar V_P (las manchas oscuras en la micrografía), impurezas de *Zn* (*Zn_{In}*) (las manchas blancas) y defectos complejos V_P -*Zn_{In}* (en la imagen se ve mas pequeña debido a la compensación de cargas en el complejo) [2.18].



Figura 2.9: Micrografía STM de una muestra de InP donde se muestran diferentes tipos de defectos en la estructura cristalina. Figura tomada de la referencia [2.18]

De esta clasificación de defectos se puede ver que los únicos defectos que no involucran necesariamente un dopaje del semiconductor son las vacancias, los intersticiales y los antisitios (en el caso de tener aleaciones semiconductores). Estos tipos de defectos mantienen al semiconductor puro. Esto implica que las concentraciones de defectos no puedan ser determinadas mediante análisis químicos o espectroscopía de masa. Técnicas de *EPR* (electron paramagnetic resonance) permiten ver los cambios en los estados de defectos de V_O por iluminación a bajas temperatura. También son sensibles a esta técnica los estados de V_{Zn} . También se utiliza la técnica Optically detected magnetic resonante (*ODMR*) para detectar V_O , Zn_i , y pares de $V_{Zn} Zn_i$ [2.19].

Muchos de los defectos son eléctricamente activos por lo que la presencia de los mismos altera las propiedades electrónicas del semiconductor. Los defectos capaces de contribuir con electrones libres al cristal se denominan defectos *dadores o donadores*. Los defectos capaces de contribuir con huecos libres (remover un electrón de la banda de valencia) se denominan *aceptores*. Si pueden contribuir (remover) 2 electrones al cristal se denominan doble dadores (aceptores). Si el átomo sustituto tiene la misma valencia que el átomo sustituido del semiconductor entonces se está hablando de un defecto isoeléctrico o isovalente.

En un cristal semiconductor la concentración de defectos vendrá dada aproximadamente por la relación termodinámica:

$$n_d = N_{Tot} k_d \exp\left(-\frac{E_d}{KT}\right)$$
(2.48)

Donde N_{Tot} es la cantidad de sitios de la red donde puede ocurrir el defecto, k_d es una constante adimensionada que para semiconductores se encuentra entre 1 y 10, E_d la energía de formación de dicho defecto y T la temperatura en que fue preparado el semiconductor [2.19]. A partir de esta expresión es posible obtener dos conclusiones: en primer lugar, se observa que la concentración de defectos disminuye al aumentar la temperatura de preparación de los semiconductores; y en segundo lugar es evidente a partir de (2.48) que los defectos que van a tener mayor concentración en el semiconductor serán aquellos que tengan las menores energías de formación. Para obtener la energía de formación de los defectos se utilizan métodos numéricos basados en primeros principios.

Para conocer el efecto que la presencia de los defectos va a tener sobre la estructura de bandas del semiconductor es necesario conocer los niveles de energía que dicho defecto va a producir. Una impureza dadora tendrá un electrón libre extra, el potencial de Coulomb del ión dador será apantallado por los átomos del semiconductor que rodea al defecto. El potencial de Coulomb será:

$$V = \frac{|e|}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \frac{1}{r}$$
(2.49)

donde ε es la constante dieléctrica del semiconductor.

Como el electrón extra se mueve dentro del cristal semiconductor, su dinámica vendrá dada por la ecuación de Schröedinger del cristal. Como el defecto rompe con la simetría de traslación del cristal el teorema de Bloch ya no puede usarse para resolver dicha ecuación. Se debe realizar una aproximación adicional para poder llegar a una solución. Utilizando la estructura de bandas del cristal perfecto como parámetro así como también la masa efectiva es posible obtener una solución a la ecuación de Schröedinger. La aproximación de masa efectiva [2.1, 2.10] implica que para un electrón moviéndose en el interior de la banda de conducción su dinámica estará determinada por:

$$\left[\left(\frac{-\hbar}{2m^*}\right)\frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + U(\vec{R})\right]C_n(\vec{R}) \approx \left[E - E_C(0)\right]C_n(\vec{R})$$
(2.50)

Donde $C_n(\vec{R})$ es la función envelope que surge de hacer un desarrollo de la función de Bloch del electrón en funciones de Wannier. Esto se realiza para aprovechar el hecho de que las funciones de Wannier están localizadas en el punto de la red donde se ubica el defecto. Por otro lado, \vec{R} es un vector de la red y $E_c(0)$ es el valor de la energía en el borde de la banda. Esta aproximación es válida siempre y cuando la perturbación en el potencial sea pequeña y sea una función que varía suavemente en el espacio (para que \vec{R} pueda considerarse continuo). La ecuación (2.50) es similar en su forma a la ecuación de Schröedinger para un átomo de Hidrógeno. Por esta causa se espera que los defectos de este tipo muestren niveles de energía similares a los encontrados para un átomo de Hidrógeno y por ello, se los conoce como defectos hidrógenoides. Aparecerán niveles de energía discretos y continuos, los niveles continuos son estados de conducción deslocalizados que no son los mismos que los estados de la banda de conducción en el caso de ausencia de potencial perturbativo.

Los estados ligados del electrón estarán clasificados por su número cuántico principal N, su momento angular L y su spin. La notación seguida para diferenciar dichos niveles es la misma que la de la física atómica Is, 2s, 2p... Las posiciones de los niveles energéticos de este tipo de defectos estarán dadas por las siguientes ecuaciones:

$$E - E_C = -\frac{R}{N^2}$$
 $N = 1, 2, 3, ...$ (2.51)

donde R es la constante de Rydberg

$$R = \left(\frac{m^*}{m_0}\right) \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2 \left(\frac{e^4 m_0}{2\hbar^2}\right) \frac{1}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}$$
(2.52)

y E_C la energía del mínimo de la banda de conducción.

$$a_{I} = -\frac{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0}}}{\frac{m^{*}}{m}}a_{B}$$
(2.53)

Además a_I es el radio del nivel del defecto y a_B es el radio de Bohr del átomo de hidrogeno.

En la Figura 2.10 se muestran los diferentes niveles ligados (n=1, 2 y 3) de un donador rasante cercano a la banda de conducción (supuesta no degenerada y parabólica).



Figura 2.10: Diagrama de bandas para una estructura Zinc Blende donde se muestran los diferentes niveles de energía de un defecto dador. Figura tomada de la referencia [2.1]

En el caso de tener bandas no parabólicas la asimetría deberá tenerse en cuenta al aplicar la ecuación (2.50), donde deberá sustituirse m^* por los valores de m_t y m_l en el operador diferencial correspondiente [2.1].

En el apéndice III se estudia las posiciones de los estados de defectos intrínsecos en *ZnO* en el interior de la banda prohibida calculados por primeros principios.

2.2.3.1. Defectos Profundos:

Como se apreció anteriormente, una de las características principales de los defectos rasantes es que sus funciones de onda son muy extendidas en el espacio real (se extienden por muchas celdas primitivas). Por otro lado, los centros profundos tendrán una función de onda más localizada, en consecuencia serán más extendidos en el espacio recíproco. La naturaleza localizada de dichos defectos implica que para estudiar las bandas de energía de los defectos el método de tight-binding sea el más adecuado. El hecho de que estos defectos presenten potenciales muy localizados implica que el origen de estos defectos sean enlaces rotos o strain debido a desplazamientos atómicos entre otras causas. El tener que considerar los desplazamientos atómicos (lattice relaxation) hace que la determinación del potencial del defecto sea más difícil que para los átomos hidrogenoides complicando así la solución de la ecuación de Schröedinger.

2.3. Referencias.

2.1 – "Fundamentals of Semiconductors; Physics and Materials Properties" P. Y. Yu, M. Cardona, 4^{ta} Edición. Springer (2010).

2.2 - "Optical Properties of Solids", M. Fox. Oxford University Press

2.3 –"Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials" J. Z. Zhang, World Scientific Publishing, 1^{ra} Edición (2009).

2.4 – "*The Physics of Thin Film Optical Spectra an Introduction*" O. Stenzel Springer, 1^{ra} Edición, (2005).

2.5 – "Optical Materials" J. H. Simmons, K. S. Potter, Academic Press. 1^{ra} Edición, (2000).

2.6 – "Semiconductors & Semimetals, Volume 9: Modulation Techniques", R. K. Willardson, A. C. Beer, Academic Press, 1^{ra} Edición, (1972).

2.7 - "Nanophotonics" P. N. Prasad. Wiley Interscience, 1^{ra} Edición, (2004).

2.8 – "Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory" J. Brus, J. Phys, Chem. 90, (1986), 2555-2560.

2.9 - "Semiconductors & Semimetals Volume 8: Transport and Optical Phenomena". R. K. Willardson, A. C. Beer. Academic Press, 1^{ra} Edición, (1972).

2.10 - "Basic Semiconductor Physics" Chihiro Hamaguchi. Springer, 2^{da} Edición, (2009).

2.11 - "*Optical Processes in Semi-conductors*" Jaques I. Pankove, Courier Dover Publications, 1^{ra} Edición, (1971).

2.12 - "Laser Electronics" J. T. Verdeyen, Prentice Hall, 3^{ra} Edición, (1995).
2.13 - "Optoelectronics. An Introduction" J. Wilson, J. Hawkes, Pretince Hall Europe, 3^{ra} Edición, (1998).

2.14 - "Semiconductor Optoelectronic Devices. Introduction to Physics and Simulation" J. Piprek, Academic Press, 1^{ra} Edición, (2003).

2.15 - "Physics of Semiconductor Devices" S. M. Sze, Wiley, 2^{da} Edición, (1981).

2.16 - "Optical Electronics" A. Yariv, Saunders College Pubishing, 4^{ta} Edición, (1991).

2.17 - *"Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductors Structures"* Jasprit Singh. Cambridge University Press, 1^{er} Edición, (2003).

2.18 - "Imaging defects and dopant" P.Ebert, Materials Today, Physica B 340–342 (2003) 1159–1165.

2.19 - M. D. McCluskey, S.J. Jokela, Defects in ZnO. J. Appl. Phys. 106, (2009) 071101.

Capítulo 3.

Técnicas experimentales

En este capítulo se detallan las técnicas experimentales usadas para el estudio de las propiedades ópticas de las distintas muestras de materiales semiconductores nanoestructurados. El capítulo comienza explicando el montaje experimental y los detalles necesarios para el estudio de la transmitancia óptica. En la segunda mitad de este capítulo, se detalla el montaje experimental usado para la medición de la fotoluminiscencia. También se discuten los cuidados que hay que tener en la interpretación de los resultados experimentales.

3.1. Montaje experimental para medidas de Transmitancia Óptica

Para poder determinar la transmitancia óptica de las distintas muestras en estudio es necesario contar con una fuente de excitación óptica. Además, es necesario poder discriminar las distintas longitudes de onda. Si se tiene una película delgada de un material cualquiera de espesor *d* en la que incide una onda electromagnética de intensidad $I_0(\lambda)$ parte de esa energía $I_R(\lambda)$ será reflejada en la película. Sin embargo, una parte de la intensidad de la radiación electromagnética será absorbida por la película y otra, atravesará totalmente la muestra y la intensidad de la onda transmitida será $I_T(\lambda)$. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del fenómeno recién explicado.



Figura 3.1: Película de espesor *d* donde se puede ver la intensidad de la radiación incidente I_0 , reflejada I_R y transmitida I_T .

En este contexto la transmitancia óptica vendrá definida por $T(\lambda)=I_T(\lambda)/I_0(\lambda)$. Interesa conocer la forma del coeficiente de absorción definido según lo visto en el capítulo 2 $I(x)=I_0e^{-\alpha x}$ [3.1-3.3]. Para el estudio del coeficiente de absorción, se lo definirá experimentalmente a través del espectro de transmitancia medido $\alpha_{exp} \equiv -Ln(T)$ (también suele denominarse Absorbancia). Esta definición es diferente a la dada teóricamente ya que α_{exp} es adimensionado mientras que $[\alpha]=[1/d]$ para que el argumento de la exponencial sea adimensionado. Para las caracterizaciones que se pretenden realizar no es importante el valor absoluto del coeficiente de absorción sino que solamente su forma espectral. La relación exacta entre α y la transmitancia en ausencia de efectos de interferencia es: $T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}$ donde *d* es el espesor de la película y *R* es la reflectancia de la interfase [3.1- 3.3]. α_{exp} será proporcional a -Ln(T) siempre y cuando se tengan materiales que presenten poca reflectancia R <<1 o una absorción muy grande.



Figura 3.2: Esquema del montaje experimental donde puede observarse cada elemento y las comunicaciones que poseen entre si.

El montaje experimental puede observarse en Figura 3.2 donde se tiene una Lámpara de arco corto de Xe (1000 W de potencia, modelo ORIEL 6271) como fuente de excitación óptica. Esta lámpara posee un espectro amplio que abarca desde el UV (~ 280 nm) hasta el IR (> 2 μ m). Con el fin de mejorar la detección de la señal de transmitancia al final del proceso de medida, la luz continua emitida por la lámpara se transforma en una señal modulada a cierta frecuencia fija con un chopper (SRS SR540). Luego de esta modulación, la luz emitida por la fuente es descompuesta en sus distintas longitudes de onda mediante un monocromador (ORIEL 77250). Finalmente, la luz transmitida por la muestra es detectada por un fotodiodo de área ancha (UDT 11-09-001-1 100 mm²) con respuesta mejorada para detectar en el UV.

Para la detección de la señal generada por el fotodiodo se utilizaron un par de amplificadores Lock-in (SRS SR530 y EG&G 5209). Estos equipos conforman un sistema de detección sensible a la fase. Al modularse la señal de intensidad de luz (y por ende la señal del fotodiodo) se elimina el ruido presente en todos los sistemas electrónicos cuya intensidad es inversamente proporcional a la frecuencia de trabajo. En particular, si se trabaja en continúa este ruido puede ser muy importante. Por lo tanto, la modulación permite mejorar la relación señal ruido permitiendo así detectar señales muy pequeñas [3.4, 3.5]. La frecuencia de modulación es enviada por el chopper como señal de referencia a los amplificadores Lock-in.

Inmediatamente después de modulada la intensidad de luz es detectada por otro fotodiodo (que no se muestra en la figura). Dicho equipamiento se ubica junto a la rendija de entrada del monocromador y monitorea la intensidad de luz luego de choppeada. Esta señal se usa para monitorear la fluctuación de la intensidad de la lámpara y eventualmente corregirlas en los espectros medidos con el detector UDT.

La longitud de onda a la salida del monocromador se ajusta mediante un motor de paso que controla el movimiento de la red de difracción del monocromador (por simplicidad no se muestra en la figura). La información recolectada en el primer detector (intensidad de la excitación) es comunicada junto con la frecuencia de choppeo al segundo amplificador Lock-in. Este recibe la señal del fotodiodo que detecta la intensidad transmitida por la muestra. Por último, el controlador del monocromador y el segundo amplificador Lock-in se comunican con una PC donde se puede registrar la intensidad de luz transmitida en función de la longitud de onda. Todo el proceso es controlado y registrado por la PC mediante software. La señal de intensidad óptica determinada por el primer fotodiodo se utiliza como una precaución para evitar tener fluctuaciones producidas por bajas de tensión en la lámpara. De esta forma, el software que controla todo el proceso tiene en cuenta las variaciones en dicha señal y puede suspender el proceso de medición al producirse grandes fluctuaciones.

3.2. Montaje experimental para medidas de Fotoluminiscencia Óptica

Se explican a continuación los detalles del montaje experimental usado para la medición de la Fotoluminiscencia. En este caso, también se necesita de una fuente de excitación óptica, que genere el par electrón-hueco y un sistema adecuado para poder detectar la radiación emitida. Como fuente de excitación óptica, se utilizaron LEDs ultravioletas cuyos picos de emisión se encuentran en ~250 nm (UVTOP245-BL-TO39 LED), ~300 nm (UVTOP295-BL-TO39 LED) y ~350 nm (UVTOP345-BL-TO39 LED) de ROITHNER LASERTECHNIK GMBH [3.6, 3.7]. Con dichos LEDs es posible excitar ópticamente a las distintas muestras. Se utilizaron estos LEDs ultravioletas debido a la necesidad de excitar ópticamente al ZnO (cuya energía de bandgap está en el rango de energías del ultravioleta). Las fuentes de excitación óptica más adecuadas para estas caracterizaciones son los láseres UV (que son equipos muy caros) o la lámpara de Xe monocromatizada en el UV (que por sus dimensiones vuelve al sistema muy complicado). Los LEDs ultravioletas en cambio son de bajo costo además de que permiten y necesitan (vide Infra) montajes compactos.

Dichos LEDs tienen incorporado una pequeña lente en forma de semiesfera que logra enfocar el haz emitido a una distancia aproximada de *15* o *20* mm. Por esta razón, y para lograr una mejor excitación óptica conviene que el LED no este más alejado de la muestra que esa pequeña distancia. De esta forma, se aprovecha al máximo la potencia de la luz emitida por el LED. En la Figura 3.3 puede observarse un esquema (provisto por el fabricante) donde consta el comportamiento del haz de luz emitida por el LED.



Figura 3.3: Esquema con el comportamiento del haz emitido por el LED donde se observa como la presencia del lente esférico logra enfocar el haz. Figura obtenida de [3.7].

Otra característica importante que se debe conocer de los LEDs es el espectro de emisión que estos presentan. Es muy importante conocer cuál es la longitud de onda de excitación o qué otras longitudes de onda van a estar presentes en el espectro de la muestra. En la Figura 3.4 puede observarse el espectro de emisión de los LEDs utilizados. Estos espectros fueron medidos utilizando un espectrómetro (ORIEL S2000) que acopla la luz emitida mediante una fibra óptica (Ocean Optics). A la izquierda se tiene el LED de 250 nm. En particular se observa que el pico está localizado entorno a 253 nm. Tiene una forma asimétrica y en particular una caída muy lenta hacia longitudes de onda mayores como puede verse también en la figura de la derecha. Para el LED de 300 nm el espectro esta centrado en 298 nm y para el de 350 nm es de 345 nm. La potencia de la emisión óptica de cada LED es de ca. 380 μ W para el LED de 250 nm, ca. 500 μ W para el de 300 nm y ca. 270 μ W para el LED de 350 nm.



Figura 3.4: Espectro de emisión óptica de los LEDs ultravioletas. Figura de la izquierda espectro del LED de 250 nm (curva violeta), LED de 300 nm (curva azul) y LED de 350 nm (curva lila). A la izquierda los mismos espectros pero en energía del Fotón.



Figura 3.5: Espectro de emisión del LED de 300 nm (derecha). Izquierda Zoom del espectro del LED de 300 nm para poder observar con más detalle la asimetría del espectro.

En la Figura 3.5 puede observarse esa asimetría para el caso del LED de *300* nm. Esta emisión fuera de la longitud de onda del pico de emisión del LED va a provocar un exceso de luz que deberá ser eliminada antes de llegar a la muestra para evitar que interfiera en la medida de la fotoluminiscencia.

Con el fin de descartar el efecto de esa emisión fuera de la longitud de onda de excitación se colocará un filtro óptico, en el camino del haz de luz antes de llegar a la muestra de interés. De esta forma se asegura que a la muestra sólo llegarán aquellas longitudes de onda que servirán de excitación, eliminándose así el espectro para longitudes mayores a la longitud de onda de corte del filtro antes de llegar a la muestra. Este filtro será un filtro pasa-banda (F-pb) en longitud de onda (por lo tanto, sólo permite el paso de luz en cierta banda de longitudes de onda.). Cada filtro, se elegirá según el LED que se esté utilizando para permitir una mejor excitación óptica. En la Figura 3.6 se puede observar el espectro de transmitancia de uno de los filtros. Por sus cualidades, este filtro (modelo *U-340*) [3.8] se usó para filtrar los excesos de emisión de los LEDs de *300* y *350* nm. Por otro lado, para la excitación óptica usando el LED de *250* nm se utilizó el filtro (modelo *UG-11*) [3.9] cuyo espectro de transmitancia puede verse en la Figura 3.7.







Figura 3.7: Espectro de transmitancia del filtro *UG-11*, puede verse como este filtro posee una gran transmitancia (> 50 %) para longitudes de onda comprendidas entre 260 y 380 nm. Figura extraída de [3.9].

Con la colocación de estos filtros efectivamente se asegura que la excitación óptica que alcanza la muestra es mayormente la debida a los picos de emisión de los LEDs. Sin embargo, ambos filtros dejarán pasar una pequeña porción de luz en la región de longitudes de onda entre *680* y *740* nm por lo que no se evita que ciertas longitudes de onda lleguen a la muestra.

Una vez lograda una buena excitación óptica de la muestra es necesario detectar de forma correcta su fotoluminiscencia. Para eso en primer lugar se debe asegurar que la luz que llega al detector sea solamente la que fue emitida por la muestra y no la usada como fuente de excitación. Si bien ambos espectros (excitación y FL) pueden ser diferentes (y por lo tanto fácilmente identificables en el espectro), la luz de excitación dispersada en la muestra puede ser muy intensa, saturando de esta forma al detector. Con dicho fin se colocó otro filtro, esta vez en el camino entre la muestra y el detector. Esta vez, el filtro debe ser un pasa-alto (F-pa) en longitud de onda, de esta forma se elimina el exceso de luz del LED que no fuera absorbido por la muestra.

En este caso, los filtros usados fueron pasa-alto en (longitud de onda) ya que no se conoce en principio cuál va a ser la extensión del espectro de fotoluminiscencia de las muestras en estudio. Como en este caso se conoce aproximadamente donde va a estar el espectro de emisión de los LEDs se puede usar esta información para elegir la longitud de onda de corte del filtro. Por eso, en nuestro montaje experimental se utilizan dos filtros. Un primer filtro con longitud de onda de corte de aproximadamente 280 nm [3.10] para cuando se utiliza el LED de 250 nm. Para los otros dos LEDs se utiliza un filtro con una longitud de onda de corte de 395 nm [3.11] (ver Figura 3.8 y Figura 3.9 respectivamente).



Figura 3.8: Espectro de transmitancia del filtro *Schott WG-280*, puede verse como este filtro posee una gran transmitancia (> 50 %) para longitudes de onda mayores a 280 nm. Figura extraída de [3.10].



Figura 3.9: Espectro de transmitancia del filtro *Schott GG-395*, puede verse como este filtro posee una gran transmitancia (> 50 %) para longitudes de onda mayores a *395* nm. Figura extraída de [3.11].

Una vez elegidos todos los elementos que se necesitan para la determinación de la fotoluminiscencia de las distintas muestras se debe proceder a ensamblarlos de la mejor manera posible. En particular, se deben tener en cuenta las propiedades de la muestra, intensidad de fotoluminiscencia, homogeneidad y si está crecida sobre un sustrato transparente u opaco. Cada una de estas propiedades determinará una precaución a tener en cuenta en el montaje experimental. Como ya se vio, los LEDs enfocan su haz de luz a una distancia no mayor a ca. 2 cm y tienen una potencia de emisión óptica muy pequeña. Por lo tanto, es necesario que el sistema LED/F-pb/Muestra/F-pa esté lo más próximo posible entre sí. De esta manera, se podrá aprovechar que la luz emitida está enfocada y que la pequeña fotoluminiscencia consiste en un espectrómetro (ORIEL S2000) que acopla la luz emitida mediante una fibra óptica (Ocean Optics). Posteriormente el espectro será analizado en una PC.

Por otro lado, si la muestra está crecida en un sustrato transparente puede realizarse un arreglo lineal de los elementos que nos permita estudiar la fotoluminiscencia de la muestra mediante transmitancia. Esto es el arreglo de los elementos que se muestra en la Figura 3.10, donde puede verse en la sub-figura de la izquierda el arreglo completo en perspectiva y a la derecha, un esquema donde se ve más claramente el arreglo de los elementos del montaje. El LED está en un extremo y la luz emitida por él atraviesa el F-pb y alcanza la muestra donde excita la fotoluminiscencia. La luz emitida por la muestra atraviesa el segundo filtro F-pa y llega a la fibra óptica mientras que la luz de excitación es filtrada en el filtro F-pa.



Figura 3.10: Esquemas con el montaje experimental utilizado para medir fotoluminiscencia en el caso de muestras crecidas sobre un sustrato transparente.

Si el sustrato es opaco, pueden reordenarse los elementos para poder medir el espectro de fotoluminiscencia en lo que llamaremos la configuración de reflectancia. En la Figura 3.11 puede verse dos esquemas con el montaje utilizado a la izquierda visto en perspectiva y a la derecha un diagrama en vista superior.



Figura 3.11: Esquemas con el montaje experimental utilizado para medir fotoluminiscencia en el caso de muestras crecidas sobre un sustrato es opaco.

En este caso por la naturaleza de los LEDs, los filtros usados y el espectrómetro (que tiene un rango de medición entre 370 y 1000 nm) se debe tener especial cuidado a la hora de estudiar los espectros de fotoluminiscencia en el rango de longitudes de onda comprendido entre 370 y 400 nm. El valor mínimo se debe a que está en el límite de adquisición del espectrómetro, mientras que el valor de 400 nm se debe a la presencia de los filtros. Esta longitud de onda va a depender de la elección de los filtros usados ya que dependiendo de esta elección se tendrá una mayor o menor intensidad de luz de la fuente

de excitación, y por lo tanto, será difícil determinar si la señal detectada en dicha región se debe a la muestra o a la excitación. También se puntualiza en esta instancia que la colocación del filtro pasa-alto tiene como objetivo la eliminación de la luz de excitación óptica remanente después de excitar la muestra. Sin embargo, también se tiene como consecuencia una atenuación de la fotoluminiscencia de las muestras en esa región de longitudes de onda, dicha región se corresponde con la emisión violeta y UV cercana. Por lo tanto, este montaje, si bien es muy versátil a la hora de prepararlo y da lugar a varias opciones de medida, no nos permitirá en esta instancia estudiar la luminiscencia en esa región de energías.

3.3. Referencias.

3.1 - "Optical Properties of Solids", M. Fox. Oxford University Press, 1^{ra} Edición, (2001).

3.2 – "Optical Properties and Spectroscopy of Nanotechnology Nanomaterials" J. Z. Zhang, World Scientific Publishing, 1^{ra} Edición, (2009).

3.3 – "*The Physics of Thin Film Optical Spectra an Introduction*" O. Stenzel Springer, 1^{ra} Edición, (2005).

3.4 – <u>http://tutorials6.com/Low-Level-Optical-Detection-using-Lock-in-Amplifier-</u> <u>Techniques-download-w1429.pdf</u>

- 3.5 http://tutorials6.com/What-is-a-Lock-in-Amplifier-download-w1406.pdf
- 3.6 <u>http://www.roithner-laser.com/</u>
- $3.7 \underline{http://www.roithner-laser.com/led_deepuv.html}$
- $3.8 \underline{http://www.uqgoptics.com/pdf/Hoya\%20U-340.pdf}$

 $3.9 - \underline{http://www.uqgoptics.com/pdf/Schott\%20UG11.pdf}$

- $3.10 \underline{http://www.uqgoptics.com/pdf/Schott%20WG280.pdf}$
- 3.11 <u>http://www.uqgoptics.com/pdf/Schott%20GG395.pdf</u>

Capítulo 4

Absorción Óptica de ZnO Nanoestructurados.

Este capítulo se enfocará en el estudio de la absorción óptica de distintos materiales nanoestructurados. En su mayoría serán materiales basados en ZnO, películas delgadas de ZnO y nanohilos (NH) de ZnO.

El capítulo comienza estudiando el sustrato de *FTO* (Fluorine Tin Oxide) un óxido conductor donde se depositarán las distintas muestras de *ZnO* en la sección 4.1 La sección 4.2, estudia películas delgadas de *ZnO* y NH de *ZnO*.

Todas las medidas fueron realizadas según lo explicado en el capítulo 3.

4.1. Propiedades ópticas del sustrato.

4.1.1. Propiedades ópticas del sustrato de FTO.

En esta sección se estudian las propiedades ópticas del sustrato de *FTO* sobre el que son crecidas las muestras a estudiar. Como todas las muestras que se van a utilizar a lo largo de este capítulo van a estar crecidas sobre estos mismos sustratos, es indispensable tener una buena caracterización de los mismos. De otra forma, no se podrá individualizar la identidad de las estructuras que se observen en el espectro de transmitancia de las distintas muestras, ya que no se sabría cuáles de ellas se deben al sustrato y cuáles a la muestra en estudio.

Todos los sustratos son de *FTO* (Nippon Sheet, resistencia entre 10-30 Ω \Box^{-1}). El material es un óxido conductor depositado sobre una capa de vidrio, donde además, se puede (de ser necesario) depositar una capa semilla (de *ZnO*) para favorecer el crecimiento en el proceso de electrodeposición posterior.

En la Figura 4.1 pueden observarse dos espectros de transmitancia. En la sub-figura de la izquierda se muestra un espectro donde pueden distinguirse dos estructuras. Un borde de absorción (en torno a 320 nm) y un patrón de franjas de interferencia en la región de longitudes de onda comprendidas entre 450 y 600 nm. En la sub-figura de la derecha puede verse otro espectro de transmitancia de *FTO* donde se muestra otro patrón de franjas de interferencia. Este patrón se debe a la interferencia que se origina en las reflexiones en cada superfície de la película. Por lo tanto, y como se deduce a partir de la comparación de ambas sub-figuras, estas franjas de interferencia serán fuertemente dependientes de la muestra que se esté utilizando (espesor de la película, rugosidad, etc).



Figura 4.1: Espectros de transmitancia de dos muestras diferentes de *FTO*. Sub-figura de la izquierda espectro donde puede verse el borde de absorción. Sub-figura de la derecha espectro donde se pone énfasis en las franjas de interferencia.

Para poder identificar el borde de absorción es necesario estudiar el comportamiento de los gráficos de Tauc $(\alpha hv)^n$ vs. hv, donde n=2 para semiconductores directos y n=1/2 para indirectos (ver sección 2.1.3 en el capítulo 2). El coeficiente de absorción se obtiene experimentalmente a partir de la transmitancia óptica como α_{exp} =-Ln(T) según lo discutido en la sección 3.1 del capítulo 3 y se muestra en la Figura 4.2. Ese espectro de la muestra de FTO presenta una absorción no nula para bajas energías. Esta "absorción" por debajo del borde de absorción del FTO puede tener distintas causas, como son la mala cristalinidad de la muestra, reflexiones en las superficies de las muestras, fases amorfas (p. e. el vidrio del sustrato) o scattering de la luz al atravesar el material. Esto provoca un desplazamiento de la línea de absorción nula. Su posición es fundamental para la determinación del borde de absorción mediante los gráficos de Tauc. Para tener todos estos efectos en consideración y reducir su incidencia en la determinación del borde de absorción es necesario sustraerla del espectro de absorción experimental. Esta absorción, se sustrae suponiendo que se puede modelar como si fuera un semiconductor indirecto junto con el material que se quiere estudiar. Esta suposición se basa en el hecho de que la absorción óptica en materiales amorfos presenta la misma dependencia espectral que los semiconductores indirectos [4.1]. Por lo tanto, si se realiza un gráfico de $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv se debería encontrar un comportamiento lineal en esta región de bajas energías [4.1-4.3].



Figura 4.2: Coeficiente de absorción experimental de una muestra de FTO.

En la Figura 4.3 se puede observar el gráfico $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv junto con el ajuste lineal en la región donde se observa un comportamiento lineal (en este caso se observan también las franjas de interferencia en la región lineal). Una vez obtenido el ajuste lineal, a partir de los coeficientes (A+B hv) se puede reconstruir un coeficiente de absorción de

background $\alpha_{back} \left(\alpha_{back} = \frac{\left(A + Bh\nu\right)^2}{h\nu}\right)$ y extraer esta absorción de background del coeficiente de absorción experimental α_{exp} . Sustrayendo este background se puede obtener un coeficiente de absorción $\alpha_1 \left(\alpha_1 = \alpha_{exp} - \alpha_{back}\right)$ independiente de esa absorción indeseada.



Figura 4.3: Gráfico de Tauc $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv para el coeficiente de absorción experimental. La curva roja corresponde con el ajuste lineal de la absorción de background en la región de bajas energías. La desviación en torno al comportamiento lineal se debe a la presencia de las franjas de interferencia.

En la Figura 4.4 se puede observar el espectro de absorción experimental α_{exp} (curva negra) y también cuando se sustrae la influencia de la absorción de background α_1 (curva roja). Se puede ver muy claramente que la línea base del coeficiente de absorción sin el background es aproximadamente cero, tal y como se espera si se tiene un solo semiconductor en la muestra de estudio. Ya sin la influencia de fases no deseadas, se puede estudiar el comportamiento del coeficiente de absorción mediante los gráficos de Tauc [4.2, 4.3].



Figura 4.4: Espectros de absorción de la muestra de *FTO*. La curva negra se corresponde con el coeficiente de absorción obtenido a partir de la transmitancia experimental. Mientras que, la curva roja es el coeficiente de absorción luego de independizarse de la absorción de background.

En la Figura 4. 5 se muestra el gráfico de Tauc con $(\alpha hv)^2$ vs. *hv* para el *FTO*. A partir del ajuste lineal puede encontrarse la posición del borde de absorción para esta muestra de *FTO*. En este caso, se obtuvo un valor de 3.964 eV, que es similar al valor usualmente reportado [4.2, 4.3].



Figura 4. 5: Gráfico de $(\alpha hv)^2$ vs. *hv* para la muestra de *FTO* y su ajuste lineal para la determinación del borde de absorción.

4.1.2. Propiedades ópticas del sustrato de FTO con capa semilla de ZnO.

En esta sección se presentan las propiedades ópticas de un sustrato de *FTO* al que se le depositó una capa semilla de *ZnO*. Esta capa se deposita a efectos de propiciar el posterior crecimiento de nanohilos de *ZnO* y además permite controlar el diámetro de los nanohilos [4.3].

En la Figura 4.6 puede observarse el espectro de transmitancia óptica para una muestra de *FTO* con capa semilla. Pueden distinguirse varias estructuras, un borde de

absorción ubicado entre 310 y 340 nm aproximadamente, y otro en torno a los 375 nm. Por último, un patrón de franjas de interferencia en la región de longitudes de onda comprendida entre 450 y 700 nm. Como se indicó anteriormente, esta es una muestra de *FTO* con una capa semilla de *ZnO*, por lo tanto, en el espectro se espera observar estructuras originadas en ambos materiales. Entonces, uno de esos bordes será ocasionado por el *ZnO* y el otro por el *FTO*. Mientras que el patrón de interferencia se debe a la interferencia que se origina en las reflexiones en cada superfície de la película.



Figura 4.6: Espectro de transmitancia de una muestra del sustrato de FTO con la capa semilla.

Para poder identificar ambos bordes de absorción, se estudió el comportamiento de los gráficos de Tauc. En la curva negra de la Figura 4.7 se observa el espectro de absorción experimental de la muestra de *FTO* con capa semilla. Se pueden distinguir la absorción de background y dos bordes de absorción que deben estar asociados a la presencia del *FTO* y *ZnO*. En este caso, también se corrigió la muestra por la absorción de background α_{back} del coeficiente de absorción experimental α_{exp} . También se puede observar en la Figura 4.7 cuando se sustrae la influencia de la absorción de background α_1 (curva roja). La curva azul corresponde al coeficiente de absorción luego de sustraída la absorción correspondiente al *ZnO*. El procedimiento para la sustracción del borde de absorción del *ZnO* (α_{ZnO}) es el mismo que el realizado para sustraer la absorción de background (vide Infra), la diferencia radica en que se usa n=2 en lugar de n=1/2. De esta forma se tiene que ($\alpha_2=\alpha_{exp}-\alpha_{back}-\alpha_{ZnO}$) que permitirá la posterior obtención del borde de absorción del *FTO*.



Figura 4.7: Espectros de absorción de la muestra de *FTO* con una capa semilla de *ZnO*. La curva negra se corresponde con el coeficiente de absorción obtenido a partir de la transmitancia experimental. Mientras que, la curva roja es el coeficiente de absorción luego de independizarse de la absorción de background y la azul cuando además se sustrae la absorción de *ZnO*.

En la Figura 4.8 se muestra el gráfico de Tauc $(\alpha_2 hv)^2$ vs. hv para la muestra de *FTO* con capa semilla. En el inset, puede observarse el gráfico $(\alpha_1 hv)^2$ vs. hv para la determinación del borde de absorción del *ZnO*. Las dos rectas rojas, se corresponden con el ajuste lineal de cada uno de los bordes de absorción. A partir de los ajustes, se obtiene que los bordes de absorción se encuentran en un valor de energía en torno a 3.293 eV y 3.903 eV, estos valores se corresponden con los valores del borde de absorción de *ZnO* y *FTO* usualmente reportados [4.1- 4.3].



Figura 4.8: Gráficos de Tauc para la determinación del borde de absorción (en el inset) para el $ZnO((\alpha_1 hv)^2$ vs. hv). En la figura principal se observa el espectro correspondiente a la determinación del borde de absorción de $FTO((\alpha_2 hv)^2$ vs. hv).

Por lo tanto el comportamiento del sustrato de *FTO*/capa semilla de *ZnO* es agregar dos bordes de absorción. Uno debido a la influencia del *FTO* en 3.903 eV (~ 318 nm) y el otro debido al *ZnO* (en 3.293 eV, ~ 376 nm) que se deposita en él.

Cabe también discutir el efecto que tendrán las franjas de interferencia en el espectro de las muestras a estudio. Las franjas de interferencia son fuertemente dependientes del espesor y la rugosidad de las superficies de la película (para lograr la

interferencia destructiva). Cuando se estudian las distintas muestras de ZnO en sus distintas morfologías habrá una diferencia en el espesor de la película total y la rugosidad de la superficie. Estas diferencias entre muestras, provocarán que las franjas de interferencia de las muestras se desplacen o incluso desaparezcan. Por lo tanto, si se utiliza el espectro del *FTO* como referencia para el cálculo de la transmitancia se introducirán nuevamente y de forma no intencional las franjas de interferencia. Tratando de evitar este efecto no deseado, en lugar de usarse el espectro del sustrato de *FTO* se utilizará el espectro de emisión de la lámpara usada como fuente de excitación [4.3, 4.4].

4.2. Propiedades Ópticas de ZnO.

En esta sección se repasan brevemente las principales propiedades ópticas del ZnO. El objetivo es lograr estudiar las propiedades ópticas de materiales compuestos a base de ZnO. Para ello se comienza estudiando las propiedades de películas delgadas de ZnO. Luego se continúa con NH de ZnO y finalmente (en el próximo capítulo) se estudian las propiedades ópticas de NH de ZnO sensibilizados con CdS y Cu_2O .

El *ZnO* es un óxido semiconductor de la familia II-VI con estructura Wurtzite que posee un borde de absorción directo cuya energía del bandgap usualmente reportada es de ca. *3.3* eV [4.5]. También se han reportado valores de ca. *3.1* y *3.4* eV entre otros. [4.2-4.9]. Los valores más bajos suelen asociarse a estados de defectos rasantes [4.9] mientras que, como es un semiconductor que se lo puede encontrar generalmente como tipo-n también puede presentar el efecto Moss-Burstein que genera un aumento neto del borde de absorción debido al llenado parcial de la banda de conducción.

En la Figura 4.9 se ve, a la izquierda la estructura cristalina del ZnO donde las esferas grises corresponden a Zn y las negras a O. A la derecha se tiene la estructura electrónica del ZnO en la primera zona de Brillouin. Se marcan los puntos de mayor simetría y la simetría de las bandas en esos puntos.



Figura 4.9: Izquierda estructura Wurtzite del *ZnO* esferas grises Zn y las negras corresponden con O. A la derecha estructurad de bandas del *ZnO* en la primera zona de Brillouin en el inset de la figura aparece un esquema de la primer zona. Figuras extraídas de [4.5, 4.6].

La banda de conducción está formada por estados con simetría s mientras, que la banda de valencia por estados formados por orbitales con simetría p. Además, hay splitting por interacción de spin-orbita debido a la interacción entre el momento orbital y el spin del electrón. También se tiene desdoblamiento de las bandas por cristal-field (aunque no aparece en la Figura 4.9) debido a las distribuciones de carga que se generan en la estructura cristalina. Estas *3* bandas serán las que dominan las propiedades de absorción en el en torno del borde de absorción [4.5].



Figura 4.10: Esquema de bandas en la proximidad del punto Γ para el *ZnO* de estructura Wurtzite donde pueden observarse las distintas bandas y las transiciones ópticas. Figura extraída de [4.5, 4.10].

En la Figura 4.10 puede observarse un diagrama de la estructura de bandas para la estructura Zinc-Blende (ZB) y Wurtzite (W) en el centro de la 1^{ra} zona de Brillouin (punto Γ). Allí se muestran las distintas simetrías de cada banda en el centro de la banda y el desdoblamiento por cristal field junto con la interacción de spin-orbita. Además se muestran las distintas transiciones ópticas posibles por las reglas de selección [4.5, 4.10].

Por otro lado, el radio de Bohr del excitón para el *ZnO* es de ca. *18* Å [4.5, 4.6]. La energía de ligación del excitón es de 60 meV [4.5, 4.6], que si se compara con la energía térmica a temperatura ambiente ca. *26* meV [4.5, 4.6] resulta ser mayor, por lo tanto es posible tener efectos excitónicos a temperatura ambiente. La masa efectiva de los electrones en la banda de conducción $m_e^* \sim 0.28m_0$, mientras que para huecos en la banda de valencia es de $m_h^* \sim 0.78m_0$, con m_0 la masa del electrón [4.6]. Posee también, un índice de refracción ($n_{ZnO}\sim2$) intermedio entre el de los materiales transparentes (n_t) y el de otros semiconductores (n_{SmC}), $n_t < n_{ZnO} < n_{SmC}$.

Este breve resumen de las propiedades ópticas del ZnO permitirá estudiar y comprender los espectros observados en las siguientes secciones.

4.2.1. Absorción Óptica de Películas delgadas de ZnO.

Se estudia el coeficiente de absorción de distintas muestras de películas delgadas de *ZnO*. Estas fueron depositadas por electrodeposición a potencial constante y también, variando la temperatura del baño electrolítico entre 80 °C y 140 °C. En particular se trabajó con 4 temperaturas 80, 100, 120 y 140 °C respectivamente. Estas muestras fueron conseguidas gracias a la colaboración mantenida con A. Tello, H. Gómez, E. Muñoz y G. Riveros del Instituto de Química de la Facultad de Ciencias de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso (los 3 primeros) y la Universidad de Valparaíso (el último). Para la caracterización morfológica se realizaron medidas SEM y de XRD (realizadas por los colaboradores). En la Figura 4.11 se muestran imágenes SEM de las muestras depositadas a distintas temperaturas (a) 80 °C (en más m80), (b) 100 °C (muestra m100), (c) 120 °C (muestra m120) y (d) 140 °C (muestra m140). Puede observarse que a 80 °C la estructura de la película es más porosa mientras que a 120° C la estructura es más compacta [4.2].



Figura 4.11: Imágenes SEM de las películas delgadas de *ZnO* depositadas a distintas temperaturas. (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C y (d) 140 °C. Figura extraída de [4.2].

A partir de las medidas de XRD puede obtenerse el diámetro de los cristales que componen las películas de *ZnO*. En particular, para una determinación precisa de los tamaños es necesario que el ensanchamiento de los picos de difracción debido al tamaño de los cristales sea lo suficientemente grande como para que pueda separarse fácilmente del ensanchamiento instrumental del equipo (aproximadamente 0.06° para el equipamiento utilizado). Este requerimiento impone un límite superior para la determinación del tamaño de aproximadamente 90 nm. Utilizando entonces la ecuación de Scherrer para estimar el tamaño de los cristales, los diámetros estimados son 89 Å, 114 Å, 121 Å y 130 Å para las muestras m80, m100, m120 y m140 respectivamente. En la Figura 4.12 puede observarse un patrón de XRD para las películas delgadas de *ZnO* sintetizadas a distintas temperaturas.



Figura 4.12: Patrón de XRD para los films de ZnO. Figura extraída de [4.2].

En cuanto a la caracterización óptica, se realizaron medidas de transmitancia óptica para así obtener el coeficiente de absorción y estudiar de esta manera la correlación entre las propiedades ópticas y la temperatura de crecimiento o el tamaño de los cristales. En la Figura 4.13 puede observarse el espectro de Transmitancia de la muestra m120. Al igual que en el caso de la Seed Layer de *FTO* (estudiado en la sección anterior), pueden observarse 3 distintas estructuras en el espectro. Un borde de absorción ubicado en torno a 320 nm; otro borde, cercano a 370 nm y las franjas de interferencia en la región de longitudes de onda entre 400 y 700 nm. Al igual que con el *FTO*, el primer borde de absorción está ocasionado por el sustrato de *FTO*, mientras que, el segundo borde se debe originar en la película de *ZnO*.



Figura 4.13: Espectro de transmitancia de la muestra m120.

Para poder determinar exactamente el valor del borde de absorción de esta película de *ZnO* se procedió de la misma forma que en el caso de la Seed Layer. A partir del coeficiente de absorción experimental se obtuvo la absorción por background α_{back} . Se sustrajo el background de α_{exp} y se procedió a obtener el coeficiente de absorción de las muestras (α_1). En la Figura 4.14 pueden observarse el espectro de absorción de la muestra

m120. La curva negra representa el coeficiente de absorción experimental α_{exp} mientras que la curva roja es el coeficiente de absorción independiente de la absorción de background. Con el coeficiente de absorción corregido ahora es posible buscar el borde de absorción del *ZnO* mediante los gráficos de Tauc, realizando ajustes lineales en la gráfica de $(\alpha hv)^n$ vs. *hv*. Dado que el borde de absorción del *FTO* va a estar ubicado a una energía mayor que la del *ZnO* no tendrá una influencia importante. Por lo tanto, no es necesario considerar dicho borde. Sólo se discute la determinación del borde de absorción de la película de *ZnO*.



Figura 4.14: Espectros de absorción de la muestra *m120*. la curva negra representa el coeficiente de absorción experimental α_{exp} , la curva roja es el espectro de absorción α_1 una vez sustraído α_{back} .

Realizando el gráfico de Tauc para n=2, se puede determinar el borde de absorción de esta muestra. En la Figura 4.15 puede observarse el gráfico de Tauc con su respectivo ajuste lineal en la porción de energías en torno a la que se observaba un comportamiento lineal en $(\alpha hv)^2$. El valor de energía obtenido para el borde de absorción es de 3.359 eV. Este estudio, aquí mostrado para la muestra m120 puede realizarse para las otras 3 muestras.



Figura 4.15: Gráfico de Tauc $(\alpha hv)^2$ vs. hv para la muestra m120.

En la Figura 4.16 pueden observarse los espectros de transmitancia de las 4 muestras. Pueden observarse ciertas características compartidas. En primer lugar hay un comportamiento casi asintótico hacia longitudes de onda grande, influenciado por las franjas de interferencia que son de distinto tamaño y están en distintas posiciones. En segundo lugar aparece un borde de absorción en la región de longitudes de onda entre 350 y 370 nm que se asocia con el ZnO. Y por último, para las muestras m80, m100 y m120 se observa el borde de absorción del sustrato de FTO. Para la muestra m140, este borde de absorción no se observa. Esto puede ser debido a que el deposito de ZnO es más homogéneo en esta muestra que en las otras.



Figura 4.16: Espectros de transmitancia de las 4 muestras *m80* (curva negra), *m100* (curva roja) *m120* (curva verde) y *m140* (curva azul).

Observando detenidamente el comportamiento del borde de absorción debido al ZnO se nota que hay un corrimiento del borde al cambiar de muestra. Para estudiar cuantitativamente dicho corrimiento se realizaron los gráficos de Tauc y se determinaron los bordes de absorción de cada muestra. En esta serie de muestras interesa conocer el efecto de la temperatura en la deposición de la película delgada de ZnO. Dado que en el espectro de transmitancia el borde de absorción del ZnO está muy separado del respectivo al FTO se puede considerar sólo la región de energías donde debería encontrarse el borde de absorción del ZnO.



Figura 4.17: Gráficos de Tauc $(\alpha hv)^2$ vs. hv para las muestras m80 (curva negra), m100 (curva verde) m120 (curva amarilla) y m140 (curva azul) y ajustes lineales para la determinación del borde de absorción.

En la Figura 4.17 pueden observarse los gráficos $(\alpha hv)^2$ vs. hv para las muestras m80 (curva negra), m100 (curva verde) m120 (curva amarilla) y m140 (curva azul) que muestran un corrimiento en los bordes de absorción. En la figura, las rectas de color rojo son los ajustes lineales para la determinación del borde de absorción. También aparecen los resultados de los ajustes para esas cuatro muestras donde se ve un corrimiento del orden de 30 meV en particular entre las muestras m80 y m140. Tomando en cuenta los ajustes para las 4 muestras, los diámetros de los nanocristales y la temperatura en la que fueron crecidas las películas se construye la Tabla 4.1 con todos estos resultados. La incertidumbre en los resultados de los bordes de absorción se estima usando varias mediciones distintas de transmitancia de la misma muestra. Con estas medidas se obtienen valores diferentes de la posición del borde de absorción y la incertidumbre será la dispersión entre los resultados obtenidos.

Muestra	Temperatura (°C)	Diámetro (Å)	E _g (eV)
m80	80	89	3.394 ± 0.002
m100	100	114	3.375 ± 0.007
m120	120	121	3.363 ± 0.010
m140	140	130	3.362 ± 0.002

 Tabla 4.1: Tabla de resultados donde se incluye los resultados de temperatura, diámetro de los nanocristales y energía del bandgap para las cuatro muestras en estudio.

De la observación de la Tabla 4.1 se pueden deducir dos correlaciones: entre el diámetro de los nanocristales y la temperatura de crecimiento y entre el diámetro y energía de bandgap. Por un lado, al aumentar la temperatura de crecimiento de las películas delgadas se produce un incremento en el tamaño de los nanocristales. Por otro lado, también se observa que cuanto más pequeño es el diámetro, mayor es la posición del borde de absorción. Este efecto, si es debido al tamaño de los nanocristales es conocido como

confinamiento cuántico. En particular, en una primera aproximación el corrimiento del borde de absorción debe ser inversamente proporcional al cuadrado del diámetro. Dicho corrimiento para partículas esféricas, obedece la siguiente expresión [4.2, 4.11-4.13]:

$$\Delta E_g = E_g - E_g^{(bulk)} = E_b \left(\frac{\pi a_b}{R}\right)^2 \tag{4.1}$$

donde ΔE_g es el corrimiento del borde de absorción, E_g es la energía del bandgap medido y $E_g^{(bulk)}$ es el valor del borde de absorción esperado cuando el material es bulk [4.2, 4.11-4.13]. Además, E_b es la energía de ligadura del excitón cuyo valor es de ca. 60 meV, a_b es el radio de Bohr para el ZnO (~1.8 nm) y $R\approx D/2$. Los efectos de confinamiento cuántico se esperan cuando el radio de los nanocristales es del orden del radio de Bohr del excitón en el material. En particular, la ecuación (4.1) es válida en el límite de confinamiento cuántico fuerte, que es el límite $R < a_b$. En el caso en estudio el tamaño de los nanocristales es mayor que el radio de Bohr por lo tanto, el confinamiento será débil. Es necesario corregir la ecuación (4.1) para tener en cuenta dicha condición. Entonces, la ecuación (4.1) se modifica a [4.2, 4.11-4.13]:



Figura 4.18: Posición del borde de absorción vs. Diámetro de los nanocristales.

En la Figura 4.18 puede observarse la posición del borde de absorción determinado experimentalmente contra el diámetro de los nanocristales. Junto con los puntos experimentales se muestran diversas curvas que corresponden con los resultados de las ecuaciones (4.1) y (4.2) para diferentes elecciones de los parámetros. La curva discontinua roja se obtuvo usando la ecuación (4.1) con $E_g^{(bulk)}=3.307$ eV y $a_b=2$ nm. La elección del valor de $E_g^{(bulk)}$ tuvo el fin de hacer coincidir a la curva con el valor obtenido para la muestra *m140*. Como sobrestima a todos los valores experimentales (aún cuando se tomo un valor de $E_g^{(bulk)}$ menor que el valor usualmente reportado) es necesario usar la ecuación (4.2). La curva discontinua azul, se obtuvo usando (4.2) con $E_g^{(bulk)}=3.37$ eV. Por otro lado, la curva naranja se obtuvo usando $E_g^{(bulk)}=3.372$ eV (buscando también la coincidencia con *m140*). Por último la curva verde punteada es similar a la naranja pero se usó un valor de $a_b=1.8$ nm y un valor de $E_g^{(bulk)}=3.376$ eV (también para la coincidencia). Se deduce que el corrimiento en la posición del borde de absorción debe estar ocasionado por efectos de confinamiento cuántico [4.2]. Además, la curva azul, verde y anaranjada representan de muy buena forma el comportamiento de los resultados experimentales a pesar de tener distintos valores de a_b y $E_g^{(bulk)}$; esto es muy bueno dadas las incertidumbres en la determinación de ambos parámetros. También es destacable el hecho de que todas estas curvas subestiman el corrimiento de la posición del borde de absorción. El origen de dicha diferencia puede estar en la diferencia en la naturaleza de las determinaciones de R y E_g . Por un lado R (determinado por Scherrer) dada una distribución de tamaños, será sensible a los nanocristales más grandes; por otro lado el corrimiento en E_g depende mas fuertemente de los nanocristales mas pequeños.

4.2.2. Absorción Óptica de Nanohilos de ZnO.

En esta sección se estudian en detalle los espectros de transmitancia de nanohilos de ZnO. Se utilizarán las propiedades de estas muestras como base para la interpretación de los resultados del siguiente capítulo, donde se trabaja con NH de ZnO (crecidos en de forma similar a las de estas muestras) sensibilizados con otros semiconductores. Por lo tanto, se continuará utilizando las herramientas desarrolladas en las secciones anteriores y después se extenderán a los espectros en estudio en el siguiente capítulo.

Se comienza estudiando el espectro de transmitancia óptica de distintas muestras de NH de ZnO crecidos sobre un sustrato de FTO con capa semilla de ZnO (similares a las estudiadas en la sección 4.1). La técnica utilizada para el crecimiento de los NH es otra vez, la deposición electroquímica [4.2, 4.10]. En esta sección, se estudian dos muestras de NH de ZnO, donde la principal diferencia entre ambas muestras se da en el tiempo de deposición de la capa semilla. Las muestras fueron preparadas por Fernando Elordhoy durante su participación en el grupo. El sustrato de la muestra m1 fue depositado durante 30 min, mientras que para la muestra m^2 se depositó durante 45 min. El tiempo de deposición de los NH es el mismo para ambas muestras, por lo tanto, ambas muestras tendrán aproximadamente los mismos largos medios. Las muestras se caracterizaron morfológicamente mediante medidas SEM y de XRD. En la Figura 4.19 puede observarse la morfología de ambas muestras. a la izquierda se tiene una micrografía SEM de la muestra m1, mientras que en la imagen de la derecha es la micrografía de la muestra m2. Puede observarse la estructura hexagonal de los nanohilos, la falta de una dirección preferencial de crecimiento para los nanohilos y en particular pueden observarse distintas estructuras que se forman por la aglomeración de varios nanohilos.



Figura 4.19: Micrografía SEM de los nanohilos de ZnO de la muestra m1 (izquierda) y muestra m2 (derecha). Puede verse el ordenamiento de los nanohilos y la morfología general de los mismos.

A partir de estas micrografías se puede estudiar tanto la longitud media como el diámetro de los nanohilos. Para ello se construyen histogramas con la distribución de diámetros de los nanohilos para cada muestra. En la Figura 4.20 pueden verse los histogramas construidos a partir de las micrografías. La imagen de la izquierda es el histograma correspondiente a la muestra m1, mientras que el histograma de la derecha se corresponde con la muestra m2. A partir de ellos, se deduce que para la muestra m1 el diámetro medio es del orden de 100 nm y para la muestra m2 el diámetro medio de 80 nm. De esta información, se deduce que ambas muestras no difieren sustancialmente en sus propiedades morfológicas, por lo tanto, no se esperan grandes diferencias en las propiedades ópticas.



Figura 4.20: Micrografía SEM de los nanohilos de ZnO de la muestra 1 (izquierda) y muestra 2 (derecha).

Al igual que en las secciones anteriores, se midió experimentalmente la transmitancia óptica en las mismas condiciones que las explicadas en el capítulo 3. El espectro de transmitancia de la muestra m1 puede verse en la Figura 4.21. Se observa claramente una estructura en torno a 375 nm, que corresponde al borde de absorción del ZnO. Este borde de absorción, al igual que el observado en las películas de ZnO es abrupto, pero luego de superado el borde de absorción hay un incremento suave de la transmitancia al aumentar la longitud de onda de los fotones incidentes. Este incremento, que no se observa en las películas delgadas puede estar ocasionado en dispersiones originadas en la nanoestructura de la muestra [4.2]. Este fenómeno, se estudia en el apéndice I donde se muestran resultados preliminares sobre la dispersión de luz en nanohilos de ZnO. También, se observa la desaparición de las franjas de interferencia observadas lejos del borde de absorción. Este hecho, posiblemente ocasionado en la rugosidad de las superficies inducida

por los nanohilos, confirma lo acertado de la decisión de no utilizar el sustrato de *FTO* como referencia. Se estudian con más detalle las propiedades ópticas al investigar cuál es el comportamiento del coeficiente de absorción.



Figura 4.21: Espectro de transmitancia de la muestra m1.

En la Figura 4.22 puede observarse la dependencia del espectro de absorción de la muestra m1 en función de la energía de los fotones incidentes. Se nota claramente el borde de absorción debido al ZnO en torno a 3.25 eV mientras que, para bajas energías puede verse la absorción de background debido a fases no cristalinas y dispersiones en la morfología de los NH. En consecuencia, siempre que se trabaje con NH de ZnO se debe tener en cuenta la absorción de background y sustraerla adecuadamente.



Figura 4.22: Espectro de absorción de la muestra *m1*, en esta figura se muestra el espectro de absorción sin la extracción de la absorción de background.

Para conocer el borde de absorción de la muestra se realiza el gráfico de Tauc del coeficiente de absorción corregido por la absorción de background. En la Figura 4.23 puede observarse el gráfico de Tauc $((\alpha hv)^2 \text{ vs. } hv)$ para la muestra *m1*. La curva roja es el ajuste lineal de los datos para la determinación del borde de absorción. En el inset, se

observa el mismo gráfico pero usando el coeficiente de absorción sin corregir por la absorción de background. El borde de absorción determinado a partir de los ajustes lineales es de ca. *3.246* eV para el caso sin corrección de background mientras que fue de ca. *3.273* eV cuando se corrige por background. La posición del borde de absorción es menor para el coeficiente de absorción sin corregir por background. Esto se debe a la incertidumbre en la posición de la línea de absorción nula. Entonces, para evitar la subdeterminación del borde de absorción es necesario corregir la absorción por la absorción de background.



Figura 4.23: Gráficos de Tauc $(\alpha hv)^2$ vs. hv para la muestra m1. En el inset puede verse el gráfico de Tauc sin corregirse la absorción de background. Las rectas rojas son los ajustes lineales para la determinación del borde de absorción.

Una vez explicadas las generalidades del estudio de las muestras de NH de ZnO continúa con el estudio de la siguiente muestra. Como el procedimiento de análisis de datos es el mismo que el realizado en la muestra m1 solo se muestra la gráfica de Tauc para la muestra m2 y posteriormente se comparan los espectros de transmitancia óptica y los resultados obtenidos para el borde de absorción en cada caso.

En la Figura 4.24 puede observarse el gráfico de Tauc $(\alpha hv)^2$ vs. hv para la muestra m2. Al igual que en el caso de la Figura 4.23 en el inset se muestra el gráfico de Tauc para la muestra m2 sin corregir por la absorción de background. Otra vez, hay un corrimiento importante entre las energías de bandgap determinadas para ambos tipos de espectros. Las energías determinadas por ambos métodos son 3.236 eV para el espectro sin la corrección de background y 3.256 eV para el espectro corregido.



Figura 4.24: Gráficos de Tauc $(\alpha hv)^2$ vs. hv para la muestra m2. En el inset puede verse el gráfico de Tauc sin corregirse la absorción de background. Las rectas rojas son los ajustes lineales para la determinación del borde de absorción.

Una vez determinadas las energías de bandgap pueden entonces compararse entre ellas. El borde de absorción de la muestra m1 es de ca. 3.273 eV, 0.017 eV superior a la obtenida para la muestra m2. Estos resultados se encuentran entre los valores reportados frecuentemente en la literatura [4.5, 4.11-4.13]. La diferencia entre ambos resultados es muy pequeña, lo que confirma la suposición realizada luego del estudio de la morfología de las muestras.

También, se presentan los resultados de otro conjunto de muestras crecidas por electrodeposición. La diferencia principal con las muestras anteriores radica en el hecho de que estos nanohilos fueron crecidos en un sustrato de *FTO* sin capa semilla por Lucía Amy, quien además realizó las caracterizaciones morfológicas. En particular, se estudia el comportamiento de 4 muestras de NH de *ZnO*. Las principales diferencias entre las 4 vienen dadas por los tamaños de los NH, esto es largo medio (L_m) y el diámetro (D). Ambas dimensiones están determinadas mediante el estudio de imágenes SEM. Los tamaños de los NH se muestran en la Tabla 4.2. De la observación de la tabla se pueden agrupar dichas muestras en dos conjuntos discriminando según el L_m de los NH. El primero de ellos, está conformado por las muestras L12 y L28 que son los NH más cortos, mientras que el otro conjunto formado por L10 y L17 tiene los NH más largos.

Dimensión	Muestra L10	Muestra L12	Muestra L17	Muestra L28
$L_{m}(nm)$	845	740	837	784
D (nm)	175	235	229	212

Tabla 4.2: Largos medios (L_m) y diámetros (D) de los NH de ZnO crecidos por electrodeposición.

Para estudiar si existe alguna correlación entre las dimensiones de los NH y las propiedades ópticas se estudian los espectros de transmitancia óptica de las distintas muestras. De nuevo, por simplicidad solo se muestran aquellas figuras que aporten información interesante al estudio de estas muestras. En la Figura 4.25 puede observarse el comportamiento de los espectros de la transmitancia óptica para las 4 muestras. La curva negra es el espectro de transmitancia de la muestra L10, la curva anaranjada para la muestra L12, la curva azul para la muestra L17 y la curva verde corresponde con la transmitancia de la muestra L28. Si se tiene en cuenta la posición del borde de absorción y los valores para grandes longitudes de onda en los espectros se pueden agrupar los espectros en dos conjuntos. Por un lado, las muestras L12 y L17 cuyos bordes de absorción son casi coincidentes, mientras que por otro lado, las muestras L10 y L28 cuyos bordes de absorción son casi coincidentes y la transmitancia es aproximadamente la mitad de la correspondiente a las otras dos muestras.



Figura 4.25: Espectros de transmitancia de las 4 muestras en estudio, muestra L10 (curva negra), L12 (curva naranja), L17 (cueva azul) y L28 (curva verde).

Si estos espectros se comparan con el espectro de la Figura 4.21 puede verse como para diferentes morfologías de los nanohilos se tienen distintas formas en los espectros. Como se dijo mas arriba, este comportamiento motiva el estudio que se muestra en el apéndice I. En la Figura 4.26 pueden observarse las *4* curvas correspondientes a los gráficos de Tauc. La correspondencia de muestras y curvas se mantiene desde la figura anterior.



Figura 4.26: Gráficos de Tauc para las cuatro muestras en estudio la correlación entre las muestras es la misma que la usada en la Figura 4.25. Las rectas rojas corresponden a los ajustes lineales para la determinación del borde de absorción.

Los valores de energía de bandgap obtenidos fueron 3.250 eV para la muestra L10, 3.219 eV para la muestra L12, 3.241 eV para la L17 y 3.223 eV para la muestra L28. Se puede observar que los valores de energía de bandgap no presentan un cambio muy drástico y se encuentran entre los valores reportados usualmente.

4.3. Resumen.

En esta sección se muestran los principales resultados a modo de resumen de todo el capítulo. Se estudiaron las propiedades ópticas del sustrato de *FTO* buscando usar su transmitancia como referencia para el cálculo de las transmitancia de las muestras en estudio. La aparición de franjas de interferencia en el espectro del sustrato de *FTO* no permitirá que se puedan usar como referencia para el cálculo de la transmitancia de las muestras. Sin embargo, dada la posición del borde de absorción del *FTO* (ca. 3.9 eV) se puede trabajar con este sustrato sin que este influya sobre el borde de absorción de las muestras depositadas en él.

El método empleado para la sustracción de la absorción de background, permite corregir de buena forma el espectro de absorción experimental. Se logra así una mejor determinación de la línea de absorción nula en el espectro. Con esta corrección, la posterior determinación de los bordes de absorción se vuelve mas precisa, evitándose en particular la subestimación en la posición del borde de absorción. La utilización de este método permitió la determinación del borde de absorción de distintas muestras de *ZnO* ya sea en la capa semilla del sustrato, en la forma de películas delgadas y nanohilos.

Para el caso de la capa semilla de ZnO es destacable el hecho de que a pesar de no tener una gran cantidad de ZnO en la muestra el método permite obtener la posición del borde de absorción. Además, el uso sucesivo de este método permite determinar más de un borde de absorción (en este caso el del ZnO y FTO).

La posición del borde de absorción de las películas delgadas de *ZnO* exhibe un corrimiento hacia energías mayores (comparada con las usualmente reportadas). Esto es consecuencia del confinamiento cuántico debido al pequeño tamaño de los nanocristales. En particular, se estudió la correlación de los datos experimentales con el modelo de Brus para confinamiento cuántico. Se encontró que este modelo representa en muy buena forma el corrimiento experimental aún cuando se usan distintos valores de a_B y $E_g^{(bulk)}$. La pequeña desviación con este modelo puede estar ocasionada en el hecho de que las caracterizaciones necesarias son sensibles a distintas características de los nanocristales. La confinamiento cuántico es más fuerte en los cristales más pequeños. Esto producirá la subestimación en el modelo de Brus.

En los NH de ZnO se tiene un espectro de transmitancia que muestra un incremento de la misma para longitudes de onda grandes. Dicho comportamiento no se observa en las películas delgadas y puede estar ocasionado por la morfología de los nanohilos. Se intentó estudiar este comportamiento buscando modificar el algoritmo de corrección de la absorción para tener en cuenta la dispersión en la nanoestructura. Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en el apéndice I.

4.4. Referencias.

4.1 - "*Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors*", J. Tauc, Mater. Res. Bull. 5, (1970), 721-729.

4.2 – "Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Films from Dimethylsulfoxide Solution: Effect of Temperatures on the Morphological and Optical Properties" A. Tello,
H. Gómez, E. Muñoz, G. Riveros, C. J. Pereyra, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti. J. Electrochem. Soc. 159, (2012), D750-D755.

4.3 – "Zinc-oxide nanowires electrochemically grown onto sol-gel spin-coated seed layers" C. D. Bojorge, V. R. Kent, E. Teliz, H. R. Cánepa, R. Henríquez, H. Goméz, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele. Phys. Statu. Solidi. (a), 208, (2011), 1662-1669.

4.4 – "Optical Properties of CdSe and CdO Thin Films Electrochemically Prepared" R. Henríquez, P. Grez, E. Muñoz, H. Gómez, J. A. Badán, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele. Thin Solid Films. 518, (2010), 1774-1778.

4.5 – "A comprehensive review of ZnO materials and devices" Ü Ozgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. J. Appl. Phys. 98, (2005), 041301.

4.6 - "Semiconductors: Data Handbook" O. Madelung. Springer. 3^{ra} Edición, (2004).

4.7 – "ZnO nanowire arrays: Optical scattering and sensitization to solar light" R. Tena-Zhera, J. Elias, C. Lévy-Clément. Appl. Phys. Lett. 93, (2008), 233119.

4.8 – "*ZnO: growth, doping & processing*" D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, T. Steiner. Mater. Today, 7, (2004), 34-40.

4.9 – "On the optical band gap of zinc oxide" V. Srikant, D. R. Clarke, J. Appl. Phys., 83, (1998), 5447.

4.10 – "*Splitting of the Valence Band for Policrystalline ZnO*" T. S. Kim, C. J. Youn, T. S. Jeong, J. Korean Phys. Soc. 38, (2001), 42-46.

4.11 – "Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory" J. Brus, J. Phys, Chem. 90, (1986), 2555-2560.

4.12 – "Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO:Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process" C. D. Bojorge, H. R. Cánepa, U. E. Gilabert, D. Silva, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 18, (2007), 1119-1125.

4.13 – "Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures", R. E. Marotti, P. Giorgi, G. Machado, E. A. Dalchiele. Sol En. Mat. Sol Cells, 90, (2006), 2356-2361.

4.14 – "Single-crystalline silicon nanowire arrays based photoelectrochemical cells" E. A. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, R. E. Marotti, J. R. Ramos-Barrado, J. Electrochem. Soc. 156, (2009), K77-K81.

Capítulo 5

Propiedades Ópticas de Semiconductores Compuestos.

En este capítulo se estudian varias muestras de nanohilos de ZnO sensibilizados con otros semiconductores, formando una estructura core-shell. Estas estructuras compuestas consisten de un núcleo (en este caso NH de ZnO) y una capa exterior que lo recubre. Este capítulo comienza estudiando las propiedades ópticas de CdS, tanto desde el punto de vista experimental como basado en los distintos artículos existentes en la literatura. Posteriormente se estudian las muestras de NH de ZnO sensibilizadas con CdS. En la segunda sección se aborda un estudio similar pero en muestras de NH de ZnOsensibilizadas con Cu_2O .

Para la interpretación de estos resultados se utilizará la aproximación de medio efectivo (EMA), también conocida como modelo de Bruggemann. En el apéndice II se desarrolla este modelo aplicado a estos materiales y se usan los resultados obtenidos para poder discutir los resultados experimentales a lo largo del capítulo.

5.1. Absorción Óptica de Nanohilos de ZnO Sensibilizados con CdS.

En esta sección se estudian varias muestras de NH de ZnO sensibilizados con CdS formando así un material de estructura core-shell. Se comienza estudiando las propiedades ópticas de CdS experimentalmente y a través de la literatura existente. Posteriormente se estudian dos tipos de muestras de NH sensibilizados por distintos procedimientos con CdS. Las primeras fueron sensibilizadas mediante SILAR (Succesive Ion Layer Adsorption and Reaction) y las segundas mediante SILAR asistido por Spin Coating. Por último se comparan los resultados experimentales con los obtenidos a partir de las simulaciones de medio efectivo.

5.1.1. Propiedades Ópticas de CdS.

En esta sección se estudian las propiedades ópticas del CdS antes de pasar a los NH de ZnO sensibilizados con CdS. A través del estudio de dos muestras: una película de CdS y otra muestra de nanopartículas (similares a las que se estudian posteriormente). De esta forma, al conocer el comportamiento general del CdS se podrá más adelante utilizar estos resultados (junto con los resultados de las propiedades ópticas de NH de ZnO) para interpretar el comportamiento de los NH de ZnO sensibilizados por CdS. La película de CdS se depositó por electrodeposición mientras que las nanopartículas de CdS fue crecida mediante la técnica SILAR [5.1, 5.2] sobre un sustrato de FTO.

El *CdS* es una aleación semiconductora binaria II-VI, que en general, puede aparecer en estructura Wurtzite o Zinc-Blende. La segunda de estas, suele aparecer en películas epitaxiales o cuando se encuentra nanoestructurado [5.3- 5.5], aunque ambas

fases presentan propiedades ópticas similares [5.6]. La energía bandgap suele reportarse entre 2.17 y 2.48 eV [5.1, 5.2, 5.7, 5.8]. En la Figura 5.27 se observa la estructura electrónica del *CdS* de estructura Wurtzite. Además, el *CdS* tiene un radio de Bohr del excitón de ca. 3 nm y una energía de ligadura del excitón de ca. 30 meV [5.4, 5.7].



Figura 5.27: Estructura electrónica del CdS (Wurtzite). Figura extraída de [5.8].

En la Figura 5.28 se muestra el espectro de transmitancia de una película de CdS donde se observan varias estructuras. Un borde de absorción ubicado entre 470 y 500 nm y un patrón de franjas de interferencia. Para la determinación del borde de absorción se hizo el gráfico de Tauc para el coeficiente de absorción. Antes de construir el gráfico de Tauc se procedió como en el capítulo anterior y se incluyó absorción de background para poder corregir la línea de cero absorción en el espectro.



Figura 5.28: Espectro de transmitancia de una película de CdS.

El gráfico de Tauc $(\alpha hv)^2$ vs. hv se muestra en la Figura 5.29 se obtiene así que la posición del borde de absorción es de ca. 2.487 eV. Esta muestra constituye un ejemplo para el estudio de las propiedades ópticas del *CdS*.



Figura 5.29: Gráfico de Tauc $(\alpha hv)^2$ vs. hv para la película de *CdS*, la recta roja es el ajuste lineal para la determinación del borde de absorción.

En la Figura 5.30 se muestra el espectro de transmitancia de nanopartículas de *CdS* depositadas por SILAR sobre FTO. También pueden observarse varias estructuras: el borde de absorción del FTO ubicado en torno a *320* nm y otro borde de absorción (muy pequeño) en torno a *520* nm, por último un patrón de franjas de interferencia.



Figura 5.30: Espectro de transmitancia de una muestra de CdS sobre un sustrato de FTO.

En la Figura 5.31 se observa el gráfico de Tauc $((\alpha hv)^2 vs. hv)$ para las nanopartículas de *CdS* (círculos negros), también puede observarse el ajuste lineal para la determinación del borde de absorción (recta roja). Se destaca que a pesar de que la influencia del *CdS* en el espectro de transmitancia es casi imperceptible, este método permite la determinación del borde de absorción de *CdS* aún en esa condición. En el inset puede observarse también el coeficiente de absorción experimental α_{exp} (curva negra). Junto a él, puede observarse, el coeficiente de absorción corregido por la absorción de background α_1 .


Figura 5.31: Gráfico de Tauc $(\alpha hv)^2 vs. hv$ para el *CdS*, la recta roja es el ajuste lineal para la determinación del borde de absorción. En el inset se puede ver el coeficiente de absorción experimental α_{exp} (curva negra) y el coeficiente de absorción corregido por la absorción de background α_1 (curva roja).

A partir del ajuste lineal, en el gráfico de Tauc se obtiene como resultado, una energía de bandgap de ca. 2.470 eV, valor de energía comúnmente reportado para el CdS [5.8]. Esta energía de bandgap da como resultado un borde de absorción en torno a 500 nm por lo que se observará una estructura en torno a 500 nm en los espectros de transmitancia de las muestras de NH de ZnO sensibilizados con CdS. Para terminar, a pesar de que se observa el borde de absorción debido al FTO no tiene ningún interés práctico su determinación ya que por su ubicación no afecta en ninguna forma a las estructuras debidas al CdS.

5.1.2. Absorción Óptica de Nanohilos de ZnO sensibilizados con puntos cuánticos de CdS formando una estructura core-shell.

5.1.2.1. Nanohilos de ZnO sensibilizados con CdS mediante la técnica SILAR.

Se estudia a continuación el comportamiento de las muestras de NH de *ZnO* sensibilizadas con *CdS*. Como ya se explicó en las secciones anteriores, la técnica para lograr la caracterización óptica consistió en la medición del espectro de transmitancia. El montaje utilizado es el mismo que el utilizado en el capítulo anterior y que fue explicado en el capítulo 3. Estas muestras, fueron crecidas y caracterizadas morfológicamente por G. Guerguerian, F. Elhordoy, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado y E. A. Dalchiele. El crecimiento se realiza en dos etapas. En primera instancia, se crecieron los NH de *ZnO* mediante deposición electroquímica en condiciones similares a las de los NH estudiados en la sección 4.2.3 del capítulo 4. Posteriormente, se sensibilizaron con *CdS* usando la técnica SILAR por medio de diferentes números de ciclos y tiempos de inmersión, en cada ciclo, hasta obtener el espesor y la morfología deseados [5.1, 5.2]. Se mostrarán los resultados de tres muestras de NH de *ZnO* sensibilizados con nanopartículas de *CdS*. Las muestras *m1* y *m2* fueron crecidas en las mismas condiciones con *20* ciclos de SILAR mientras que la

muestra 3 fue crecida con mayores tiempos de inmersión en cada solución (1 min y 3 min contra 20 s en cada solución) y durante 15 ciclos de inmersión [5.3]. Los NH de ZnO fueron crecidos en las mismas condiciones que las muestras estudiadas anteriormente. En la Figura 5.32 pueden observarse dos micrografías de una muestra de NH de ZnO (figura de la izquierda) y los mismos nanohilos luego del proceso de sensibilización con CdS (figura de la derecha). Puede observarse en ella la presencia de nanopartículas de CdS en la superficie de los NH.



Figura 5.32: Micrografías SEM de una muestra de NH de *ZnO* (izquierda). Y la misma muestra luego de ser sensibilizada con *CdS* (derecha).

Los espectros de transmitancia óptica de esas muestras de NH de ZnO sensibilizados con CdS pueden observarse en la Figura 5.33. En ella, se ha agregado para comparar el espectro de transmitancia de una muestra de NH de ZnO en la curva verde y en la curva roja se tiene la transmitancia de una película de CdS. Por otro lado, en la Figura 5.33 también se tiene, la curva negra (para la muestra m1) y la azul (para la muestra m3). No se muestra el espectro de la muestra m2 por ser similar al de la muestra m1.

La superposición de los espectros de transmitancia permite identificar más fácilmente las distintas estructuras presentes en cada uno de los espectros. Comenzando desde longitudes de onda bajas hay una estructura en torno a 320 nm, asociada (según lo visto anteriormente) al sustrato de FTO. Esta estructura se verá claramente en aquellas muestras más delgadas ya que la absorción a través de la muestra no será suficiente para enmascarar el borde de absorción del FTO. Se ve también, una segunda estructura en torno a 375 nm que se asocia con el borde de absorción de los NH de ZnO. Esta estructura es claramente visible en el espectro de la muestra de NH de ZnO. Se ve más pequeña en los espectros de transmitancia de las muestras de NH de ZnO sensibilizados, donde el tamaño del borde dependerá de la cantidad de CdS que posee cada muestra. También depende del largo medio de los NH. En este caso al tener los NHs un largo menor, también se observa el borde de absorción del FTO (que no está presente en la muestra de NH de ZnO por ser NH más largos). Por último, se tiene una estructura que se asocia al borde de absorción de CdS. Dicha estructura, está ubicada en torno a 500 nm y puede verse que esta estructura no aparece en el espectro de los NH de ZnO.



Figura 5.33: Espectros de transmitancia óptica de distintas muestras. Curva roja es la transmitancia óptica de nanopartículas de CdS, la curva verde es la transmitancia de la muestra de NH de ZnO sin sensibilizar. Por otro lado, las transmitancias de las muestras m1 y m3 (curvas negra y azul respectivamente) corresponden a NH de ZnO sensibilizados con CdS.

Comparando los espectros de las muestras sensibilizadas, se puede ver que hay algunas diferencias entre las curvas m1 y m3. El espectro de la curva m1 es el que presenta una menor transmitancia (comparando las curvas m1 y m3) y además presenta el borde de absorción de CdS muy marcado lo que indica que la muestra m1 es más espesa en correlación con el mayor número de ciclos de SILAR. Por poseer una cantidad mayor de CdS la transmitancia en la región visible será menor debido a que hay más absorción en el CdS. A su vez, el borde de absorción de CdS estará marcado más fuertemente en la curva ml que en la curva m3. Por último, en esta discusión cualitativa de los espectros se puede destacar el hecho de que aparezcan dos o tres estructuras en la transmitancia. Esto es un indicador de que al recubrir los NH de ZnO no se están formando compuestos ternarios o cuaternarios, sino que existe una separación espacial de ambos semiconductores y que el efecto en la transmitancia parece ser una superposición de las transmitancias de ambos semiconductores [5.3]. Estas diferencias se observan más claramente si se estudian los espectros de absorción de ambas muestras. En la Figura 5.34 puede verse el comportamiento de los coeficientes de absorción de la muestra m1 (curva negra) y la muestra m3 (curva azul). De este gráfico, se puede ver que para la curva negra los bordes de absorción de CdS y ZnO son mas evidentes que en la curva azul.



Figura 5.34: Espectros de absorción de las muestras *l* curva negra y de la muestra 3 curva azul.

Para estudiar más detalladamente estos espectros se realizan los gráficos de Tauc para obtener las energías de los bordes de absorción de los distintos materiales. Dado que estos espectros presentan varias estructuras, se debe extender el estudio realizado con anterioridad en muestras donde solo aparece una estructura. En las muestras anteriores a partir del coeficiente de absorción experimental α_{exp} se sustraía la absorción del background α_{back} y a partir de $\alpha_l = \alpha_{exp}$ - α_{back} se obtenía el borde de absorción por el ajuste lineal del borde de absorción. De allí se determina el borde de absorción mediante el gráfico de Tauc $(\alpha_1 hv)^2$ vs. hv y para poder determinar el segundo borde de absorción se hace una nueva sustracción al coeficiente de absorción. A partir del gráfico de Tauc se obtiene la absorción del primer material (en este caso CdS) α_{CdS} $(\alpha_{CdS} = \sqrt{(A + B^* hv)} / hv \operatorname{con} A \operatorname{y} B$ los coeficientes de la recta de ajuste del gráfico de Tauc) y sustrayéndola de α_1 se obtiene un nuevo coeficiente de absorción $\alpha_2 = \alpha_1 - \alpha_{CdS}$.

Al hacer un nuevo gráfico de Tauc $(\alpha_2 hv)^2 vs. hv$ se obtiene un nuevo borde de absorción. En la Figura 5.35 se puede ver el espectro de absorción óptica de la muestra *1*. La curva verde se obtuvo a partir de los ajustes de los distintos bordes de absorción: en primer lugar la absorción de background, luego el borde de absorción de *CdS* y el de *ZnO*. También aparece el borde de absorción del FTO pero no se muestra en la figura. La mayor diferencia entre el ajuste y los datos experimentales aparecen en las proximidades de cada borde de absorción esto debe estar ocasionado por efectos como la no parabolicidad de las bandas [5.9] u absorción sub-banda (para el caso del *ZnO*).



Figura 5.35: Espectro de absorción de la muestra *m1* donde puede observarse la reconstrucción del espectro de absorción.



Figura 5.36: Coeficientes de absorción en función de la energía del fotón incidente. La curva negra representa α_{exp} , la curva roja es α_1 la absorción sin el background y la curva azul es el espectro de α_2 es el espectro luego de sustraer el primer borde de absorción.

En la Figura 5.36 es posible observar el proceso de análisis recientemente explicado. La curva negra es el coeficiente de absorción experimental, la curva roja es el coeficiente de absorción luego de corregir por la absorción de background. A partir de la curva roja puede obtenerse el primer borde de absorción (el *CdS*) y posteriormente también sustraerlo del espectro de absorción. Se obtiene así el coeficiente de absorción (el debido al *ZnO*). Luego de estos cálculos es posible obtener las energías de bandgap de las muestras de NH de *ZnO* sensibilizados con *CdS*. Dichos ajustes pueden observarse en la Figura 5.37 donde se muestran los gráficos de Tauc $(\alpha hv)^2 vs. hv$ para la muestra *m1* en el gráfico de la izquierda y para la muestra *m3* en el gráfico de la derecha. En cada gráfico, pueden observarse en borde de absorción superpuestos, del ajuste del primer borde puede obtenerse el borde de absorción del *CdS*, mientras que del segundo ajuste puede

obtenerse el borde de absorción de los NH de ZnO; así los valores de las energías de bandgap obtenidos pueden observarse en la Tabla 5.3.



Figura 5.37: Gráficos de Tauc $(\alpha hv)^2 vs. hv$ para las muestras *m1* (izquierda) y *m3* (derecha). En ambos se observan los bordes de *CdS* y *ZnO* y sus ajustes lineales.

	m1	m3	m3
E_{g}^{CdS} (eV)	2.461	2.439	2.490
E_{g}^{ZnO} (eV)	3.291	3.250	3.229

Tabla 5.3: Resultados del borde de al	bsorción para las 3 muestras en estudio.
---------------------------------------	--

Como se vio anteriormente, el borde de absorción del *CdS* bulk usualmente reportado se encuentra entorno a 2.42 eV [5.10]. Sin embargo, los valores obtenidos en este estudio muestran una dispersión demasiado grande respecto al valor esperado para el bulk. Por lo tanto, teniendo en cuenta estos valores de energía del borde de absorción obtenidos, este corrimiento a mayores energías puede ocasionarse por efectos de confinamiento cuántico en el *CdS* de estas muestras. Estos corrimientos están dentro de los reportados en estudios de celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos [5.3, 5.11, 5.12]. Para el caso de los NH de *ZnO* se tiene que los resultados se encuentran entre los comúnmente reportados [5.13- 5.15]. Como el diámetro de los NH de *ZnO* es mayor que el radio de Bohr del excitón no se esperan efectos de confinamiento cuántico.

5.1.2.2. Nanohilos de ZnO sensibilizados con CdS mediante la técnica SPIN-SILAR.

Se estudiará el comportamiento de muestras sensibilizadas por Spin-SILAR (SPSI). En este caso, se estudia el comportamiento del borde de absorción al cambiar el número ciclos de SPSI. Estas muestras fueron depositas y caracterizadas morfológicamente por: L. Campo, L. Amy, F. Elhordoy, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado y E. A. Dalchiele. En la Figura 5.38 pueden observarse los espectros de transmitancia de estas muestras. La curva negra corresponde con la transmitancia de una muestra crecida con 8 ciclos de SPSI, la curva verde es con 20 ciclos y la curva azul corresponde con 25 ciclos de SPSI. Como se vio anteriormente, a mayor número de ciclos de SPSI se espera tener un incremento en el espesor de la capa de *CdS* que recubre a los NH de *ZnO*. Se observa como la transmitancia se reduce en la parte visible de espectro. También, puede observarse la disminución paulatina del borde de absorción del ZnO (la estructura entre 360 y 390 nm) y el incremento del ubicado en aproximadamente 500 nm (asociado al CdS). Ambas tendencias se producen con el aumento del número de ciclos aplicados. Esto confirma la aparición de las propiedades ópticas del CdS con el aumento del número de ciclos. También parece haber un corrimiento en la posición del borde de absorción del CdS, por lo que es necesario realizar la determinación de los bordes de absorción.



Figura 5.38: Espectros de transmitancia de muestras de *CdS* crecidas por Spin-SILAR. Muestra a 8 ciclos (curva negra), 20 ciclos (curva verde) y 25 ciclos (curva azul).

Se estudian 5 muestras que se diferencian en la cantidad de ciclos de SPSI con las que se prepararon: 5, 8, 12, 20 y 25 ciclos. Se procedió de la misma forma que para las muestras anteriores y se obtuvo la energía de bandgap de estas muestras. El resultado de estas energías de bandgap en función de la cantidad de ciclos en el proceso de sensibilización puede verse en la en la Tabla 5.4 y en la Figura 5.39. En dicha tabla, también pueden verse los resultados de diámetro de las nanopartículas de *CdS* obtenidas por análisis Scherrer a partir de medidas de XRD.

# ciclos	5	8	12	20	25
d (nm)	~1	~1	~3	~2	~2
$E_{g}^{CdS}(eV)$	2.653	2.521	2.489	2.428	2.345

 Tabla 5.4: Valores de diámetro de las nanopartículas determinadas por XRD y las energías de bandgap de CdS.

A partir de los resultados, se observa que habrá efectos de confinamiento cuántico en las energías del borde de absorción debido a que el radio de Bohr del excitón en *CdS* es del mismo orden que el tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, no fue posible encontrar la relación entre el corrimiento en la energía y el tamaño de las nanopartículas. Esto puede deberse a una incertidumbre en la distribución de tamaños de las nanopartículas o a la no esfericidad de las mismas. Aún así, se ve que el borde de absorción disminuye al

incrementarse el número de ciclos de SPSI. Esta disminución es del orden de 0.3 eV al pasar de 5 a 25 ciclos (ver Figura 5.39). Este corrimiento hacia menores energías, se da a pesar de tener efectos de confinamiento cuántico y puede estar ocasionado por un aumento del grado de desorden que presenta la estructura total de *CdS*. Este aumento del desorden en la estructura del material tendrá como resultado el incremento de la dispersión de la luz en el material lo que implica un aumento del recorrido libre medio de la luz en el material, en estas circunstancias la absorción sub-banda aumenta en la muestra. Por lo tanto, el efecto observado será la disminución del borde de absorción [5.16]. También, se ha podido observar este comportamiento en nanocristales de *CdS* al aumentar el número de ciclos de SILAR pero asociado al aumento del tamaño de los cristales [5.16].



Figura 5.39: Valores del borde de absorción en función del número de ciclos de SPSI aplicados durante la sensibilización de los nanohilos de *ZnO*.

Para confirmar este comportamiento del borde de absorción óptico de estas estructuras core-shell de NH de *ZnO* sensibilizados con *CdS*, se comparan los resultados medidos con simulaciones numéricas usando la aproximación de medio efectivo (modelo de Bruggeman). Para el cálculo se consideraron inclusiones de forma esférica tanto para el *CdS* como para el *ZnO*. Los demás detalles del cálculo de medio efectivo están presentados en el apéndice II. En particular, importa estudiar si el efecto de incluir *CdS* entre los NH de *ZnO* modifica de alguna forma el borde de absorción del *CdS*. También, se busca conocer si es correcto que aparezcan ambos bordes de absorción en esa disposición. Con las constantes ópticas del medio efectivo calculadas se procedió a calcular la transmitancia para poder comparar los espectros simulados con lo observado en los resultados experimentales. En la Figura 5.40 pueden verse distintos espectros de transmitancia óptica, donde, la diferencia entre los espectros es la fracción volumétrica (f_{CdS}) de *CdS* en la mezcla (en porcentaje volumen/volumen). En dicha figura, se comienza en la curva negra desde una f_{CdS} de 0 % de *CdS* (sólo *ZnO*). Luego, en la dirección indicada por la flecha pueden observarse los espectros de transmitancia al incrementarse la f_{CdS} de *CdS* hasta

llegar a 50 % de CdS. En esta condición, se observa el mismo comportamiento que el observado en la Figura 5.38 para la muestra con el mayor número de ciclos de SPSI. Es evidente, a partir del estudio de esta figura, que a medida que la cantidad de CdS aumenta, más importante es el borde de absorción de CdS y menos perceptible se vuelve el del ZnO. En este sentido, el comportamiento de estas muestras puede explicarse con la aproximación de medio efectivo. Además, no parece existir un corrimiento de la posición de los bordes de absorción al aumentar la concentración de CdS. Para confirmar esta suposición, se utilizaron los espectros de transmitancia simulados como si fueran resultados experimentales y se los sometió al mismo análisis realizado a lo largo de este capítulo.



Figura 5.40: Espectros de transmitancia simulados por la aproximación de medio efectivo. Se muestra la dependencia de los espectros con la concentración de las inclusiones de *CdS*. El cálculo corresponde con ambas inclusiones de forma esférica.

Los resultados del borde de absorción del CdS para las distintas muestras simuladas con concentraciones de CdS que van desde 5 a 90 % de la fracción de volumen pueden verse en la Figura 5.41. Se observa que al igual que los resultados experimentales, el borde de absorción de las inclusiones de CdS también presenta un corrimiento al aumentar la concentración de CdS. En este caso, el corrimiento observado es de 0.08 eV esta diferencia es del orden del 26 % de la observada en el caso de las medidas experimentales.



Figura 5.41: Valores de el borde de absorción en función de la concentración de *CdS* utilizada para el cálculo por medio de la aproximación de medio efectivo.

Para facilitar la comparación con los resultados experimentales, en la Figura 5.42 pueden observarse las energías de bandgap de ambos estudios contra el número de ciclos para los resultados experimentales (puntos cuadrados) y contra la concentración de *CdS* para los resultados simulados (puntos circulares). De la observación de este gráfico puede verse que efectivamente el corrimiento es muy pequeño en los datos simulados y posiblemente esté ocasionado por el error en el proceso de determinación del borde de absorción (debido a la absorción por debajo del gap presente en los datos usados para las simulaciones).

Sobre el corrimiento en los datos experimentales, se puede decir que es el resultado de la acción de dos efectos que están actuando conjuntamente. Por un lado, dado el pequeño tamaño de las nanopartículas se tienen efectos de confinamiento cuántico (no incluidos en la simulación). A su vez se tiene que al aumentar el número de ciclos de SPSI se aumenta el grado de desorden en la estructura de la capa de *CdS*. Por otro lado, al aumentar el número de ciclos los efectos de confinamiento cuántico disminuirán a la vez que los ocasionados por el desorden serán mayores [5.16].



Figura 5.42: Curvas de energía del bandgap vs. número de ciclos (cuadrados) y contra la concentración de *CdS* (círculos).Puede verse la diferencia significativa entre ambos corrimientos.

Si bien es muy difícil correlacionar los datos de concentración de *CdS* usados en la simulación con el número de ciclos de SPSI de cada muestra estas simulaciones permiten estudiar de forma cualitativa las particularidades de los espectros estudiados y colaboran en la interpretación de los resultados.

5.2. Absorción óptica de Nanohilos de ZnO Sensibilizados con Cu₂O.

En esta sección del capítulo se mostrarán resultados experimentales sobre el estudio de NH de *ZnO* sensibilizados por Cu_2O . El estudio realizado es similar al seguido en la sección anterior, por lo tanto, los resultados de los análisis se mostrarán siguiendo el mismo orden que en el caso de los NH sensibilizados con *CdS*. En esta sección, también, se realiza una discusión previa sobre las propiedades ópticas del Cu_2O .

5.2.1. Propiedades Ópticas de Cu_2O .

El Cu_2O es una de las tres fases estables del óxido de Cobre (las otras dos son CuO y Cu_4O_3). En particular, el Cu_2O es un semiconductor que naturalmente se encuentra usualmente como tipo-p en estructura cristalina conocida como cuprita. Sus valores de energía de bandgap están comprendidos entre valores de 1.77 a 2.64 eV [5.17- 5.25]. La interpretación de la absorción óptica suele ser una tarea muy difícil debido a que esta no presenta ninguna estructura bien definida a temperatura ambiente. Sin embargo, a baja temperatura es posible observar varias líneas de absorción debido a absorción de excitones. Estas líneas excitónicas han sido ampliamente estudiadas y su origen es bien conocido. Las líneas amarilla, verde, azul y violeta se corresponden con bordes de absorción ubicados en valores de ca. 2.17, 2.304, 2.642 y 2.755 eV respectivamente [5.8, 5.21, 5.24]. Estas líneas

de absorción si bien no son observables a temperatura ambiente, su efecto combinado hace que la dependencia del coeficiente de absorción con la energía sea muy difícil de determinar. Además, el Cu_2O presenta un borde de absorción directo cuya ubicación se reporta entre 2.15 y 2.5 eV [5.20], también, se reportan bordes de absorción directo prohibido y borde indirecto [5.19- 5.22]. Las líneas ópticas amarilla y verde son debidas a transiciones directas prohibidas, mientras que las correspondientes a las líneas azul y violeta se deben a transiciones directas permitidas [5.21]. En la Figura 5.43 puede observarse un esquema de la estructura electrónica del Cu_2O y su respectivo diagrama de niveles energéticos donde se observan las 4 transiciones ópticas de las líneas excitónicas. Además, en la Figura 5.44 se observa la estructura electrónica del Cu_2O calculada por LDA [5.25].



Figura 5.43: Diagrama de la estructura electrónica del Cu_2O y a la derecha un esquema de los niveles energéticos que dan lugar a las 4 líneas excitónicas. Figura extraída de [5.21].



Figura 5.44: Estructura electrónica del Cu₂O calculada por LDA. Figura extraída de [5.21]

Todos estos efectos al combinarse provocan la dificultad antes mencionada en la interpretación de la absorción óptica en Cu_2O . En particular, en el rango de energías comprendido entre 2.1 y 2.3 eV se observa una dependencia casi lineal de α con la energía de los fotones [5.20]. O los bordes de absorción solo se percibirán como oscilaciones en el

espectro de absorción. Esto, hace que los ajustes lineales en los gráficos de Tauc no sean fáciles de implementar o que la interpretación de sus resultados no sea la usual al encontrarse dichos bordes [5.20, 5.21]. En la Figura 5.45 puede verse el espectro de absorción de una película de Cu_2O (curva negra), la curva roja es el espectro de la misma muestra luego de someterla a un proceso de annealing. Al someter la muestra al annealing los bordes de absorción se vuelven más visibles y es posible su individualización, sin embargo en el espectro de la muestra sin annealing sólo es posible adivinar unas pequeñas oscilaciones sobre el espectro de absorción [5.21].



Figura 5.45: Espectro de absorción de una muestra de Cu_2O antes y después de un proceso de annealing (curvas negra y roja respectivamente). Puede observarse como el efecto de las distintas líneas de absorción no es claramente visible si no se somete al annealing. Figura extraída de [5.21].

Teniendo en cuenta estas dificultades para el análisis de los datos experimentales, el procedimiento seguido fue el mismo que el realizado en la referencia [5.25], donde para facilitar la comparación con resultados previamente reportados sólo se realizaron ajustes de bordes de absorción directos permitidos. Sin embargo, también se estudian las dependencias con la energía correspondientes a cada borde de absorción, tratando de reconstruir de esta forma el comportamiento lineal predicho en [5.20].

En las siguientes páginas se estudian las propiedades ópticas de una película delgada de Cu_2O sobre el sustrato de FTO. En ella se mostrarán los ajustes realizados según lo discutido anteriormente. En particular, puede verse en la Figura 5.46 el espectro de transmitancia de una película delgada de Cu_2O . Se observa en el espectro, un incremento suave en la transmitancia para longitudes de onda comprendidas entre 300 y 450 nm. Además, hay un incremento abrupto de la transmitancia en un rango de longitudes de onda entre 450 y 500 nm. Por último, está la aparición de distintas estructuras asociadas a franjas de interferencia.



Figura 5.46: Espectros de transmitancia de la película delgada de Cu₂O.

Para continuar con la discusión de las propiedades ópticas se procedió a buscar los bordes de absorción anteriormente discutidos. Dado que en el espectro de transmitancia hay franjas de interferencia para longitudes de onda mayores a 550 nm (ca. 2.25 eV), no será posible determinar los efectos de la línea excitónica amarilla. Para la determinación de los bordes de absorción se procedió a buscar distintos bordes de absorción según lo esperado por la discusión anterior. Dado que el primer borde debería ser el correspondiente a la línea excitónica verde, el primer gráfico de Tauc fue un gráfico para borde directo prohibido. En la Figura 5.47 puede observarse el gráfico de Tauc (n=2/3) para la determinación del borde de absorción, la posición del borde de absorción obtenido es de ca. 2.328 eV. La diferencia (muy pequeña) entre este último valor y el esperado para la línea excitónica verde puede estar ocasionada en la dificultad de determinar correctamente la línea de absorción nula. La presencia de franjas de interferencia en el espectro de transmitancia genera una incertidumbre al momento de sustraer la absorción de background. Incluso en el caso de que no se sustraiga, habrá problemas para poder determinar propiamente el comienzo del borde de absorción. Posteriormente, se sustrajo esta absorción y se procedió a buscar un nuevo borde de absorción que debe ser directo permitido (n=2) ya que los bordes que siguen al correspondiente a la línea excitónica verde son directos permitidos.



Figura 5.47: Gráfico de Tauc para un borde directo prohibido (n=2/3). Datos experimentales (círculos) y ajuste lineal (curva verde).

Como ya se dijo anteriormente, en el estudio de estas muestras se siguieron dos caminos en paralelo. Por un lado, se buscaron todos los bordes de absorción siguiendo las propiedades ópticas de Cu_2O . Y por otro lado, con el fin de comparar resultados, se buscaron solamente bordes de absorción directos permitidos en el espectro. En la Figura 5.48 pueden observarse 2 gráficos de Tauc (n=2), en la figura de la izquierda, se muestra el único borde de absorción que aparece al buscar sólo bordes directos permitidos. Mientras que, a la derecha, puede verse el comportamiento del gráfico de Tauc para el coeficiente de absorción corregido por la absorción de la línea excitónica verde.



Figura 5.48: Gráficos de Tauc (n=2), a la izquierda si sólo se buscan bordes de absorción directos permitidos en el espectro de absorción. A la derecha, si se tiene en cuenta la corrección por bordes directos prohibidos.

A partir de los ajustes obtenidos se pudo determinar (en forma aproximada) las siguientes energías de bandgap ca. 2.329 eV para la línea excitónica verde y ca. 2.645 eV para la azul. Mientras que, si solamente se buscan bordes de absorción directos, únicamente se observa una estructura que corresponde con un borde de absorción en torno a 2.615 eV. Ambos dan resultados muy similares a los reportados en la literatura. Sin embargo, puede verse que la energía determinada al corregir el coeficiente de absorción con los bordes de absorción directos prohibidos esta en mayor conformidad con el

reportado para la línea excitónica azul o con el borde de absorción usualmente reportado [5.17, 5.20, 5.21]. Por lo tanto, si no se consideran los efectos de las líneas excitónicas en el espectro de absorción se corre el riesgo de subestimar el valor del borde de absorción. Esta subestimación de la energía, es similar a la observada en el caso de la sustracción de la absorción de background que ya se ha discutido [5.26, 5.27]. De este hecho se concluye que aunque el efecto de cada una de las líneas excitónicas es muy pequeño a temperatura ambiente [5.20, 5.21] su combinación no debe despreciarse en el espectro de absorción. El espectro de absorción de esta película delgada de Cu_2O puede verse en la Figura 5.49. Las curvas verde y azul corresponden con el coeficiente de absorción reconstruido mediante los ajustes lineales usados para la determinación de la posición del borde de absorción de las líneas verde y azul.



Figura 5.49: Coeficiente de absorción de la muestra de Cu_2O . Las curvas superpuestas son los coeficientes de absorción reconstruidos a partir de los ajustes lineales.

5.2.2. Absorción Óptica de Nanohilos de ZnO sensibilizados con nanocristales de Cu₂O formando una estructura core-shell.

En esta sección, se detallará el estudio de diversas muestras de NH de ZnO sensibilizados con Cu_2O . Estas muestras se han crecido en dos etapas electroquímicas. En primera instancia se realizó un proceso de deposición electroquímica para hacer crecer un arreglo de NH de ZnO sobre un sustrato de FTO. Estas muestras fueron depositadas y caracterizadas morfológicas por G. Guerguerian, F. Elhordoy, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado y E. A. Dalchiele. Posteriormente, se sensibilizaron, también con una técnica de deposición electroquímica. Las muestras fueron caracterizadas morfológicamente usando medidas de SEM, TEM y XRD. El diámetro medio de los NH de ZnO se encontró en un rango de valores comprendido entre 300 y 320 nm, mientras que el largo medio fue de 1.8 µm. Por otro lado, los nanocristales de Cu_2O formaron un recubrimiento uniforme de aproximadamente 90 nm de espesor formado por cristales cúbicos de tamaños comprendidos entre 25 y 35 nm [5.25]. En la Figura 5.50 pueden observarse dos micrografías SEM de una de las muestras de NH de ZnO sensibilizados con Cu_2O . En la imagen de la izquierda pueden verse los NH de ZnO antes del proceso de sensibilización, mientras que a la derecha pueden verse NH similares ya con la capa de nanopartículas de Cu_2O recubriéndolos. Puede observarse como cambia la morfología de los NH, se vuelven más gruesos y sus bordes son más irregulares. Además, puede distinguirse como la capa que recubre a los NH está conformada por cúmulos de distintos cristales de Cu_2O .



Figura 5.50: Imágenes SEM de los NH de *ZnO* antes de ser sensibilizados (izquierda) y luego de la sensibilización con Cu_2O (derecha).

En la Figura 5.51, (izquierda) pueden observarse los espectros de transmitancia de una muestra de NH de ZnO sin sensibilizar (curva negra) y de dos muestras distintas de NH de ZnO sensibilizados con Cu_2O , donde se aplicaron distintos potenciales en el proceso de deposición electroquímica (curvas roja y azul). Para la muestra m37 el potencial de deposición fue de -200 mV y para la muestra m65 el potencial fue de -300 mV respecto al electrodo de referencia. Además, la muestra m37 presenta una menor cantidad de Cu_2O depositada [5.25]. En la figura de la derecha, pueden observarse los espectros del coeficiente de absorción de las mismas 3 muestras. Al igual que en el caso de las muestras sensibilizadas con CdS, también pueden observarse varias estructuras. En la correspondiente al ZnO sólo se observa una estructura debida al borde de absorción del ZnO. En la curva m37, puede observarse una estructura entorno a 2.3 y 2.6 eV, basados en lo observado en el estudio de las muestras de Cu_2O se puede asociar esta estructura con la presencia de Cu₂O. Además, se observa muy débilmente la estructura del borde de absorción del ZnO. Por último, en la curva m65 se pueden observar 3 estructuras. La primera, ubicada entre 2.1 y 2.5 eV puede asociarse con un borde de absorción del Cu_2O . En particular, puede observarse una dependencia casi lineal con la energía, este comportamiento lineal es el esperado según Malerba et al. [5.20]. Posteriormente, se observan el borde de absorción del Cu_2O ubicado en torno a 2.3 y 2.6 eV y el borde de absorción del ZnO en una región entre 3.1 y 3.3 eV.



Figura 5.51: Izquierda espectros de transmitancia de las muestras de NH de *ZnO* sensibilizados con Cu_2O . La curva negra es el espectro de transmitancia de NH de *ZnO* sin sensibilizar y las curvas roja y azul son espectros de transmitancia de muestras sensibilizadas con distintos potenciales (*m37* y *m65* respectivamente). Derecha: espectros del coeficiente de absorción de esas *3* muestras.

Para estudiar en detalle las propiedades ópticas de estas muestras se determinan las posiciones de estas estructuras. En particular, se busca una correspondencia con los bordes absorción del Cu_2O y del ZnO. Para ello, se realizaron los gráficos de Tauc de las 2 muestras ya presentadas y otras 2 sensibilizadas en las mismas condiciones que la muestra m65. Además, siguiendo lo realizado en [5.25] se hizo una descomposición del espectro de absorción buscando los bordes de absorción directos permitidos usualmente reportados (vide Infra). En la Figura 5.52 puede observarse el espectro del coeficiente de absorción para la muestra m65 (izquierda) mientras que a la derecha, puede verse el mismo espectro de absorción focalizado en la región de energías entre 1.9 y 2.8 eV donde se puede observar claramente una dependencia lineal entre el coeficiente de absorción y la energía de los fotones. Esta dependencia, si bien es ficticia es una clara señal de la influencia de las líneas excitónicas en el espectro [5.20, 5.21] (la recta negra es sólo una guía para los ojos). Más adelante, se detallará el procedimiento para la determinación de cada borde de absorción.



Figura 5.52: Espectro de absorción de la muestra *m65*. Izquierda espectro de absorción. A la derecha, puede observarse el mismo espectro pero centrado en la región de energías entre *1.9* y *2.8* eV. Se puede observar que en la región comprendida entre *2.1* y *2.5* eV el coeficiente de absorción sigue un comportamiento lineal con la energía, la recta es una guía para los ojos.

El proceso para la determinación de los bordes de absorción fue el mismo que se siguió a lo largo de este capítulo. Por un lado se buscaron bordes de absorción directos permitidos (según [5.25]) y por otro lado, siguiendo lo discutido por Malerba et al. [5.20] se buscaron bordes de absorción directos prohibidos y permitidos en la región de energías comprendidas en torno a 2.1 y 2.5 eV (donde se espera la aparición de las distintas líneas excitónicas). En ambos casos, se determinaron 2 bordes de absorción que se corresponden con el Cu_2O y se observó el correspondiente al ZnO. A partir de este punto se mostrarán en simultáneo los gráficos de Tauc para ambos estudios. En los inset se puede ver la determinación de la energía del primer borde de absorción encontrado, mientras que, en la figura principal se muestra el gráfico de Tauc para el segundo borde de absorción observado. En la Figura 5.53 (izquierda) puede observarse el estudio del coeficiente de absorción para la muestra m37 si sólo se considera bordes de absorción directos permitidos. En cambio, en la Figura 5.53 (derecha) se puede ver la misma gráfica pero cuando se buscan bordes directos prohibidos y permitidos.



Figura 5.53: Gráficos de Tauc para el estudio de coeficientes de absorción de la muestra m37. En el inset, se muestra la determinación del borde de absorción de menor energía. En la figura principal aparece la determinación del borde de absorción de mayor energía para Cu_2O . Izquierda si sólo se buscan bordes permitidos. Derecha si el borde de menor energía es prohibido

A partir de los ajustes, se observa que si se ajusta el primer borde de absorción como si se tratara de un borde directo se obtiene una energía de ca. 2.284 eV. Si se lo hace considerando que es directo prohibido se tendrá una energía de ca. 2.106 eV. Sí bien, por la gran diferencia entre ambos valores no se puede afirmar que correspondan al mismo borde de absorción, si se ve que ambos resultados se encuentran cerca de las energías correspondientes a las líneas excitónica verde (2.304 eV) y amarilla (2.17 eV) respectivamente (aunque ambas líneas sean directas prohibidas). Si se considera ahora el segundo borde de absorción (permitido en ambos casos) se tendrá 2.520 eV para el análisis de los bordes permitidos y 2.509 eV si el primer borde era directo prohibido. En este caso sí se corresponden con la misma línea excitónica, aunque ambos valores están muy alejados del valor usualmente esperado de 2.642 eV, es muy posible que se correspondan con la línea excitónica azul. La gran diferencia con este resultado debe estar ocasionada en la dificultad que presentan estas muestras para poder sustraer el borde de absorción de menor energía. Como ya se vio, si la línea de absorción nula no se escoge correctamente es

posible que se obtengan valores energía de bandgap menores a los realmente esperados [5.26, 5.27]. La aparición de dos bordes de absorción de distinto tipo en la misma región de energías nos lleva a una dificultad intrínseca para el modelado de la absorción de baja energía y a una gran indeterminación en la corrección del borde de absorción de mayor energía. Por último, se tomó la decisión de evitar mostrar la determinación del borde de absorción del borde de absorción correspondiente a los NH de ZnO por ser muy similar a lo realizado con anterioridad. En particular en la Figura 5.54 pueden observarse los gráficos de Tauc para la muestra m65 (preparada en las mismas condiciones que la m38), a la izquierda si sólo se buscan bordes directos permitidos, mientras que a la derecha el correspondiente con la discusión de los bordes de absorción del Cu_2O .



Figura 5.54: Gráficos de Tauc para el estudio de coeficientes de absorción de la muestra m65. En el inset, se muestra la determinación del borde de absorción de menor energía. En la figura principal aparece la determinación del borde de absorción de mayor energía para Cu_2O . Izquierda si sólo se buscan bordes permitidos. Derecha si el borde de menor energía es prohibido.

Los distintos bordes de absorción (en los casos donde fue posible determinarlos) se encuentran detallados en la Tabla 5.5 en este caso se omite la muestra de todos los gráficos de Tauc para no sobrecargar esta sección. Además, en dicha tabla sólo se muestran los resultados cuando se considera que el primer borde de absorción es directo prohibido. Por otro lado, en la Tabla 5.6 se muestran los mismos resultados pero considerando que el primer borde de absorción es directo permitido. Con estas dos tablas se podrá comparar más exhaustivamente el comportamiento de las energías de bandgap de todas las muestras y si es posible discernir cuál de las dos aproximaciones realizadas para el estudio de los datos es la más pertinente.

Muestra	$E^{1}_{g}(Cu_{2}O)$ (eV)	$\mathrm{E}_{\mathrm{g}}^{\mathrm{II}}(Cu_2O) (\mathrm{eV})$	$E_g(ZnO)$ (eV)
37	2.106	2.520	3.303
38	2.183	2.599	
39	1.962	2.606	
65	1.975	2.620	3.267

 Tabla 5.5: Bordes de absorción determinados mediante gráficos de Tauc buscando bordes directos prohibidos y permitidos.

Muestra	$E^{1}_{g}(Cu_{2}O)$ (eV)	$\mathrm{E}_{\mathrm{g}}^{\mathrm{II}}(Cu_2O)$ (eV)	$E_g(ZnO)$ (eV)
37	2.284	2.509	3.303
38	2.298	2.587	
39	2.183	2.484	
65	2.177	2.597	3.240

 Tabla 5.6: Bordes de absorción determinados mediante gráficos de Tauc buscando solo bordes directos permitidos.

Si se estudia la Tabla 5.5 se ve que los datos se distribuyen en 2 grupos. Para energías < 2.1 eV las muestras m39 y m65 donde el origen de dicho borde de absorción es desconocido, para las muestras m37 y m38 sus energías son muy similares a las de la línea amarilla. En estas muestras es posible observar la línea amarilla debido a que los NH evitan que se de la condición de interferencia. Mientras que, para el borde de mayor energía todas las muestras tienen una energía (la mayor diferencia se da entre las muestras m37 y m65) muy próxima a la de la línea azul. A partir de la Tabla 5.6 también se puede separar los datos en 2 subgrupos. Los primeros bordes de absorción dan energías similares a las correspondientes a la línea amarilla y verde (ambas líneas prohibidas) y el borde de absorción de mayor energía se correspondería con la energía de la línea excitónica azul. La clara subestimación de la energía de la línea azul debe estar ocasionada en la gran dificultad que presenta la extracción de la absorción de menor energía en el espectro. Como discuten extensamente Malerba et. al. [5.20] y Meyer et. al [5.21] los gráficos de Tauc en la región de energías comprendida entre 2.1 y 2.5 eV son muy difíciles de implementar y en general no tienen el significado físico usual. En particular, se destaca el hecho de que usando el comportamiento de los bordes de absorción directos permitidos se obtienen energías de bandgap muy similares a aquellas de las líneas amarilla y verde que deberían determinarse de un ajuste como borde directo prohibido. Para finalizar esta discusión en la Figura 5.55 puede observarse el espectro de absorción óptica de la muestra m65 (círculos) junto con la reconstrucción del coeficiente de absorción a través de los ajustes lineales de los gráficos de Tauc, donde hay una buena correlación entre los datos experimentales y la curva reconstruida.



Figura 5.55: Espectro de absorción óptica de la muestra *m65* experimental (círculos) y reconstruido a partir de los distintos ajustes lineales (curva roja).



Figura 5.56: Gráfico de Tauc (n=2) para la muestra m65 puede verse el ajuste lineal para la determinación de el borde de absorción.

Por último, se sustrajo el comportamiento lineal observado en la Figura 5.52, buscando de esta forma tener una mejor determinación de la línea de absorción nula para el borde de absorción de mayor energía del Cu_2O . En la Figura 5.56 puede observarse el gráfico de Tauc (n=2) para el espectro de absorción luego de sustraerse el comportamiento lineal. El borde de absorción obtenido, fue de 2.606 eV para la muestra m38, 2.611 eV para la muestra m39 y 2.625 eV para la muestra m65. Estos valores son similares a los obtenidos cuando se buscaron bordes de absorción prohibidos. Si se comparan con el estudio de bordes directos permitidos se observa que la dispersión en los resultados es mucho menor. Por lo tanto, se concluye que la sustracción de un borde directo prohibido o del comportamiento lineal del borde de absorción parecen ser métodos más precisos para la determinación del borde de absorción de mayor energía del Cu_2O .

5.3. Resumen.

Se estudiaron las propiedades ópticas de nanohilos de ZnO sensibilizados con otros semiconductores (CdS y Cu_2O). Se presentaron las propiedades de cada uno de ellos para poder facilitar el estudio de las muestras sensibilizadas. Entre los principales resultados se destaca la aparición de los bordes de absorción de cada material. Las muestras presentan los bordes de absorción del ZnO, CdS y Cu_2O separados, esto es un indicador de que los procesos de sensibilización logran mantener la separación espacial entre los materiales.

En cuanto a las muestras de NH de ZnO sensibilizadas con CdS se encontró que el estudio de las propiedades ópticas permite confirmar que el aumento en el número de ciclos SILAR conlleva a un aumento de la cantidad de CdS depositado en la muestra. Esto se pudo observar también mediante el uso de simulaciones siguiendo la aproximación de medio efectivo.

La posición del borde de absorción del CdS parece exhibir efectos de confinamiento cuántico. En particular, las muestras sensibilizadas por SILAR asistido por Spin Coating (SPSI) muestran corrimientos mayores en la posición del borde de absorción. Se destaca también, que la posición del borde de absorción en estas muestras disminuye al aumentar el número de ciclos de SPSI. Este comportamiento no se observa en las simulaciones realizadas por lo que no es un efecto del aumento de la cantidad de CdS en el material. Sin embargo, esta disminución puede deberse a que al aumentar el número de ciclos aumenta el desorden de los nanocristales de CdS. Con el incremento del desorden en el material, el camino libre medio de la luz en el interior del material aumenta, lo que provoca una mayor influencia en el espectro de la absorción sub-banda en el CdS.

Como se vio en el estudio de las muestras sensibilizadas con Cu_2O la naturaleza compleja de la estructura de bandas del Cu_2O hace que sus propiedades ópticas sean muy difíciles de estudiar e interpretar. En particular, se observa que en la región de energías comprendidas entre 2.1 y 2.5 eV hay una superposición de distintas contribuciones al borde de absorción. Este efecto combinado, provoca una dependencia lineal en el coeficiente de absorción (que no tiene ningún significado físico) y también, que sea posible encontrar bordes de absorción tanto directos permitidos como prohibidos con el singular resultado de obtener energías de bandgap muy similares en ambos casos.

Por último cabe destacar la bondad del método desarrollado para la determinación sucesiva de los bordes de absorción. En el capítulo anterior se vio como permitía estudiar varios bordes de absorción presentes en el mismo espectro. En este capítulo se utilizó en varias oportunidades, en particular para el estudio del espectro de Cu_2O se pudieron obtener 3 bordes de absorción consecutivos (además de la sustracción de background). Además, la reconstrucción del espectro de absorción a partir de los bordes de absorción ajustados representa de muy buena forma al espectro de absorción experimental.

5.4. Referencias.

5.1 – "Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer

adsorption and reaction (SILAR) method" H. M. Pathan, C. D. Lockhande, Bull. Mater. Sci. 27, (2004), 85-111.

5.2 – "Growth process and investigation of some physical properties of CdS nanocrystals formed in polymer matrix by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method" Y. A. Kalandaragh, M. B. Mammedov, A. Khodayari, J. Cryst. Growth 305, (2007), 175-180.

5.3 – "ZnO nanorod/CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications" G. Guerguerian, F. Elhordoy, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, Nanotechnology, 22, (2011), 505401.

5.4 – "Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films" A. Cortes, H. Gómez, R. E. Marotti, G. Riveros, E. A. Dalchiele. Sol. En. Matt. Sol Cells, 82, (2004), 21-34.

5.5 – "Dielectric Function of cubic and hexagonal CdS in the vacuum ultraviolet region",P. Hofmann, K. Horn, A. M. Bradshaw, R. L. Johnson, D. Fuchs, M. Cardona. Phys. Rev. B. 47, (1993), 1639.

5.6 – "Structural phase behaviour in II-VI semiconductor nanoparticles", R. J. Bandaranayake, G. W. Wen, J. Y. Lin, H. X. Jiang, C. M. Sorensen. Appl. Phys. Lett. 67, (1995), 831.

5.7 – "Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems" A. D. Yoffe. Adv. Phys. 42, (1993), 173-266.

5.8 - "Semiconductors: Data Handbook" O. Madelung. Springer. 3^{ra} Edición, (2004).

5.9 - "Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors", J. Tauc, Mater. Res. Bull. 5, (1970), 721-729.

5.10 – "*Wide Bandgap II-VI Semiconductors*" R. Bhargava, EMIS Datareviews Series No. 17, London: INSPEC (1997).

5.11 – "CdS quantum dot-sensitized ZnO nanorod-based photoelectrochemical solar cells" M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, N. S. Arul, S. Agilan, S. Balasundaraprabhu. J. Nanopart. Res. 13, (2011), 3267-3273.

5.12 – "Quantum-dot-sensitized solar cells: Assembly of CdS-quantum-dots coupling techniques of self-assembled monolayer and chemical bath deposition" Lin Sh-Ch, Y.-L. Lee, Ch-H. Chang, Y-J. Shen, Y-M. Yamg, Appl. Phys. Lett. 90, (2007), 143517.

5.13– "A comprehensive review of ZnO materials and devices" Ü Ozgür, L. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç J. Appl. Phys. 98, (2005), 041301.

5.14 – "ZnO nanowire arrays: Optical scattering and sensitization to solar light" R. Tena-Zhera, J. Elias, C. Lévy-Clément. Appl. Phys. Lett. 93, (2008), 233119.

5.15 – "On the optical band gap of zinc oxide" V. Srikant, D. R. Clarke, J. Appl. Phys., 83, (1998), 5447.

5.16 – "Effective Bandgap Lowering of CdS Deposited by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction" E. Rabinovich, G. Hodes. J. Phys. Chem. C 117, (2013), 1611-1620.

5.17 – "Synthesis and properties of Cu₂O quantum particles" K. Borgohain, N. Murase, S. Mahamuni. J. Appl. Phys. 92, (2002), 1292.

5.18 – "Morphologically controlled synthesis of Cu2O nanocrystals and their properties" C-H. Kuo, M. H. Huang. Nano Today, 5, (2010), 106-116.

5.19 – "Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method" K. Santra, C.K. Sarkar, M.K. Mukherjee, B. Ghosh Thin. Solid. Films, 213, (1992), 226-229.

5.20 – "Absorption coefficient of bulk and thin film Cu₂O" C. Malerba, F. Biccaria, C. L. Azanza R., M. D'Incaub, P. Scardib, A. Mittiga Sol. En. Mater. Sol. Cells, 95, (2011), 2848-2854.

5.21 – "Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices" B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning. Phys. Status. Solidi. B, 249, (2012), 1487.

5.22 – "Optical Absorption of Cuprous Oxide" P. W. Baumeister, Phys. Rev. 121, (1961), 359-362.

5.23 - "Temperature dependence of the optical transitions in electrodeposited Cu₂O thin films" X. Mathew, N. R. Mathews, P. J. Sebastian. Sol. En. Matter. Sol Cells, 70, (2001), 277-286.

5.24 – "*Etude Spectrophotometrique de la serie jaune de Cu*₂O *aux basses Temperatures*" S. Nikitine, J. B. Grun, M. Sieskind J. Phys. Chem. Sol. 17, (1961), 292.

5.25 – "ZnO/Cu2O heterostructure nanopillar arrays: synthesis, structural and optical properties" G. Guerguerian, F. Elhordoy, C. J. Pereyra, R. E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, E. A. Dalchiele, J. Phys. D: Appl. Phys. 45, (2012), 245301.

5.26 – "Characterization of temperature effects on ZnO thin films electrodeposited from dimethylsulfoxide solutions" A. Tello, H. Gómez, E. Muñoz, G. Riveros, C. J. Pereyra, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, J. Electrochem. Soc. 159, (2012), D750-D755.

5.27 – "Zinc Oxide Nanowires Electrochemically Grown onto Sol-Gel Spin Coated Seed Layers" C. D. Bojorge, V. R. Kent, E. Teliz, H. R. Cánepa, R. Henríquez, H. Goméz, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele. Phys. Statu. Solidi A. 208, (2011), 1662-1669.

Capítulo 6

Fotoluminiscencia de Nanoestructuras Semiconductoras.

En este capítulo se mostrarán los resultados de medidas de fotoluminiscencia realizadas sobre diferentes muestras de materiales semiconductores nanoestructurados. El capítulo comenzará con los resultados de Fotoluminiscencia (FL) de Nanohilos (NH) de Silicio (*Si*) y Silicio Poroso (π -*Si*). Estas muestras se utilizaron a modo de prueba en el proceso de puesta a punto del montaje experimental para la medición de espectros de FL. También, se usarán los resultados obtenidos para explicar los procedimientos de análisis de los datos obtenidos en otras muestras que se estudiarán a lo largo del capítulo. En la segunda mitad, se mostrarán los resultados en distintas muestras de *ZnO* nanoestructurado. Los resultados se mostrarán ordenados según la morfología de las nanoestructuras de *ZnO* y para finalizar se muestran resultados de películas delgadas de *ZnO* En cada caso, se comenzará explicando las diferentes teorías sobre el origen y los mecanismos que dan lugar a la FL, para luego mostrar los resultados experimentales e interpretarlos en base a esas teorías para la emisión óptica.

6.1. Fotoluminiscencia de Nanoestructuras de Silicio:

Como es bien conocido, el Silicio, es un semiconductor indirecto que posee una energía de bandgap de ca. 1.1 eV [6.1]. Al necesitarse de la interacción entre tres partículas (electrones, huecos y fonones) los procesos de recombinación tienen una probabilidad de ocurrencia muy chica y por lo tanto, el Silicio en estado Bulk es muy mal emisor de luz. Sin embargo, cuando el *Si* se encuentra nanoestructurado (p.e. π -*Si* y NH *Si*) sí presenta FL. El aumento de la razón superficie-volumen de estas estructuras, junto con efectos de confinamiento cuántico son los principales responsables de dicho cambio drástico en las propiedades ópticas del *Si*.

En este primer apartado se estudiará la FL de diversas muestras de NH de *Si* y se explicará la forma del espectro de FL discutiendo las causas de esta fotoluminiscencia comparándola con la reportada en la literatura. Se comienza entonces describiendo los procesos de recombinación. En última instancia, se verá la FL de muestras de π -*Si* comparando ambos espectros.

6.1.1 Fotoluminiscencia en Nanohilos de Silicio.

En esta sección se estudiará la FL de distintas muestras de NH de *Si* crecidas mediante métodos electroquímicos (Electroless Metal Deposition) por Enrique Dalchiele. Se comenzará con una breve discusión sobre el origen de la FL en NH de *Si* en la subsección 6.1.1.1. En la sección 6.1.1.2 se presentarán y describirán los resultados

experimentales para luego, dar lugar a su discusión en base a lo analizado a partir de la literatura científica sobre el origen de la FL.

6.1.1.1 Origen de la Fotoluminiscencia en Nanohilos de Silicio.

Existen en la literatura, un gran número de publicaciones al respecto de la fotoluminiscencia del *Si*, su origen y sobre todo cuáles son los mecanismos de emisión. Cálculos por primeros principios (tight biding) sobre nanohilos muestran que por confinamiento cuántico es posible tener una transición indirecto a directo [6.2-6.4]. Dicho efecto es debido a que las bandas se doblan hacia el interior de la zona de Brillouin, dando como resultado (para el caso del *Si*) que el mínimo de la banda de conducción se dará en el punto Γ . Un esquema del doblamiento de las bandas de energía hacia el centro de la zona de Brillouin puede verse en la Figura 6.1. Esta figura fue obtenida del review de Bandaru et al [6.3], donde también se encuentra un resumen de los distintos reportes en los cuales se discuten estos resultados. Además, en la Figura 6.2 puede verse la estructura electrónica para NH de *Si* calculada por tight biding. El diámetro de los NH es del orden de 20 Å aproximadamente. En ellas, se observa que el doblamiento y la transición de indirecto a directo se dan independientemente de la orientación cristalográfica en la que crecen los NH de *Si* [6.2].



Figura 6.1: Doblamiento de las bandas de energía hacia el interior de la zona de Brillouin, donde se muestra como el mínimo de la banda de conducción se desplaza desde el borde de la zona al centro. Figura obtenida de [6.3].



Figura 6.2: Estructura de bandas para nanohilos de *Si* de $D \sim 20$ Å. De izquierda a derecha la orientación cristalográfica es: $[1 \ 0 \ 0]$ $[1 \ 1 \ 0]$ y $[1 \ 1 \ 1]$. Puede observarse como el bandgap está ubicado en el punto Γ en todos los casos. Figura obtenida de [6.2].

La transición de indirecto a directo tiene como efecto el incremento del acoplamiento óptico entre las bandas de valencia y conducción. Además, hay un aumento de la energía de ligadura del excitón. Estos efectos provocan el incremento de la eficiencia de la luminiscencia. También, es posible que se observen efectos de confinamiento cuántico en NH. Para ello, el diámetro de los NH debe ser menor que el radio de Bohr del excitón para el $Si \sim 4$ nm [6.5]. Además, al estar ordenado formando NH, se puede considerar a cada NH como una colección de nanocristales de Si. Estas superredes de nanocristales serían las causantes del comportamiento y los efectos cuánticos tanto en los NH de Si como en π -Si [6.4, 6.6].

Existen muchos reportes en la literatura sobre el origen de las bandas de luminiscencia en Si. Una banda de luminiscencia en torno a 1.61 eV se ha observado en NH de Si de ~ 4 nm de diámetro, ordenados en la dirección [1 1 1] que además, se encuentran recubiertos por una capa de óxido. Dicha luminiscencia, estaría ocasionada por efectos de confinamiento cuántico y también por la estructura de la capa de óxido. Además, existiría una relación entre el tamaño de los NH y el espesor de la capa de óxido. En particular, se muestra que esta luminiscencia es independiente del diámetro de los nanohilos. Por esta razón no sería emisión banda a banda sino que estaría relacionada con la estructura del núcleo de c-Si y los defectos de la capa superficial de óxido [6.7]. Las estructuras que pueden ser responsables de esa luminiscencia serían enlaces Si=O, vacancias de Si y enlaces de puente Si-O-Si. Esta luminiscencia roja, también fue reportada en NH de SiO_x ($1 \le x \le 2$) de 50, 100 y 500 nm de diámetro. En este caso, también se atribuye la luminiscencia a centros de huecos de oxigeno no puenteados (non-bridged oxygen hole centres) \equiv Si-O' [6.8]. Medidas de catoluminiscencia y FL resuelta en el tiempo muestran también que para NH de Si de diámetro ≥ 10 nm no se pueden considerar efectos de confinamiento cuántico. Además, esos mismos resultados sugieren que la luminiscencia roja (centrada en 1.61 eV) está relacionada con características homogéneas de los NH de Si más que a distribuciones de tamaños y diámetros. En particular, se asocia la FL roja con la interfase entre el núcleo de *Si* y el recubrimiento de óxido [6.9].

Otra banda de luminiscencia de color anaranjado, centrada en un valor de energía de ca. 1.9 eV se ha reportado extensamente tanto en dióxido de Silicio (SiO_2) [6.10] como en NH de Si [6.11]. También, se ha reportado una banda en torno a 1.8 eV [6.10]. Ambas bandas (la roja y la anaranjada) están asociadas con distintos tipos de defectos vinculados a Oxígeno. En SiO₂ la FL en 1.9 eV está asociada a enlaces del tipo $O \equiv Si - O$, mientras que la de 1.8 eV se asocia con defectos (por deficiencia) de Oxígeno, aglomerados de Si y de SiO_x (x<2) ubicados en una capa de SiO₂ [6.10].

En el caso de la FL en NH de Si se ha reportado un incremento de la banda de luminiscencia centrada en 620 nm (2.0 eV) junto con una disminución de la banda roja (ubicada en 1.66 eV) al oxidarse las muestras en estudio. El pico de emisión de esta banda, es independiente del tiempo de oxidación, pero su intensidad aumenta drásticamente. Es imperceptible para muestras con un bajo tiempo de oxidación pero, se convierte en la contribución más importante al espectro de FL al aumentar dicho tiempo [6.11]. Esta luminiscencia, está asociada a defectos relacionados con el Oxigeno, en una capa amorfa de Óxido de Silicio.

En la Figura 6.3 pueden observarse los distintos niveles energéticos de nanocristales de *Si* que presentan una capa de Óxido de Silicio separados por una capa amorfa de SiO_x . Este diagrama, propuesto en [6.12], muestra entre otros niveles, aquellos propuestos como los principales causantes de la luminiscencia en *Si* discutidos en esta sección y como se logra la excitación óptica de los mismos.



Figura 6.3: Esquema de niveles energéticos en una estructura de c-*Si* y Óxido de Silicio (*Si*O₂) separada por una capa amorfa de SiO_x (x < 2). Pueden observarse las distintas transiciones ópticas, en particular, las dos bandas de defectos discutidos a lo largo de esta sección. Figura obtenida de [6.12].

De todo lo explicado anteriormente, puede concluirse que las causas de la FL de NH de *Si* de diámetros mayores o del orden de decenas de nanómetros (donde no pueden darse efectos de confinamiento cuántico), está asociado fundamentalmente a defectos

vinculados al Oxígeno que se acumulan en una capa superficial de óxido. Al tratarse de NH, se tiene una gran relación superficie-volumen, por lo que es altamente posible que se formen capas de óxido. Por lo tanto, la FL será fuertemente dependiente de lo que ocurra en la superficie. El trabajo de Sun et. al. [6.13] apunta directamente en este sentido. Puede verse en la Figura 6.4 que al realizarse distintos tratamientos a la superficie de NH de *Si* la fotoluminiscencia cambia significativamente. Las curvas 1 y 2 son nanohilos tratados con HNO_3 (que favorece la formación de una capa de óxido) por distintos tiempos. La curva 3 es el espectro de los NH sin ningún tratamiento. El tratamiento de *HF* (curva 4) limpia la superficie y extrae la capa de óxido. Por último, la curva 5 es la capa donde están crecidos los NH. Por lo tanto, la FL roja de los NH de *Si* es un fenómeno ocasionado por la formación de una capa de óXIH (6.13].



Figura 6.4: Espectros de FL obtenidos en muestras de NH de *Si* después de distintos tipos de tratamiento superficial. Figura obtenida de [6.13].

6.1.1.2 Fotoluminiscencia de Nanohilos de Silicio.

En esta sección se mostrarán los espectros de fotoluminiscencia de distintas muestras de NH de *Si*. Dichos NH fueron crecidos sobre sustratos de *Si* cristalino (*c-Si*) As-Cut de distintas resistividades y distintos pulidos en la superficie (previo al crecimiento de los NH) por Enrique Dalchiele. La muestra *m1* está crecida sobre un sustrato de *c-Si* As-Cut, la muestra *m2* y *m3* en un sustrato de *c-Si* pulido en ambas caras y en la *m4* el sustrato está pulido en una sola cara. La técnica usada para el crecimiento de los NH fue la de Electroless Metal Deposition [6.14, 6.15]. La resistividad de los sustratos fue de *1-5* Ω ·cm (muestras *m1* a *m3*) y *50-100* Ω ·cm (muestra *m4*). En la Figura 6.5 y la Figura 6.6 pueden observarse las características generales de las muestras de NH de *Si*. En la Figura 6.5 una entre valores comprendidos en el rango de *150* y *200* nm con una distribución de diámetros muy ancha. Teniendo esto en cuenta, no se espera que los efectos de confinamiento cuántico sean el mecanismo predominante en la emisión óptica. En la Figura 6.6 se observa una imagen SEM de los NH de *Si* donde se ve la morfología general de los NH y su ordenamiento espacial.



Figura 6.5: Histogramas donde se muestran la frecuencia con la que aparecen NH de *Si* de distintos diámetros. Izquierda muestra *m*2, derecha muestra *m*4.



Figura 6.6: Imagen SEM de los NH de Si, puede verse como se ordenan los nanohilos en la muestra m1.

Para la excitación óptica se utilizaron LEDs ultravioletas de $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm, según lo explicado en el capítulo 3. Un espectro típico de fotoluminiscencia contra energía del fotón emitido, puede verse en la Figura 6.7. La dirección de crecimiento de los nanohilos (en esta muestra) es la dirección cristalográfica [1 0 0]. En el gráfico de la izquierda, tenemos el espectro de fotoluminiscencia obtenido al excitar la muestra con $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y en el de la derecha $\lambda_{exc} \approx 300$ nm. Ambos espectros están normalizados para simplificar la visualización y solo se muestran en la región de energías comprendida entre 1.5 eV y 2.4 eV. Se pueden observar algunas características que definen a los espectros. En primera instancia, ambos espectros presentan un pico predominante en un valor de energía de ca. 1.8 eV. Además, tienen forma asimétrica debido a un ensanchamiento mayor del espectro para valores de energía mayores a la energía del pico de emisión.



Figura 6.7: Espectros de Fotoluminiscencia de la muestra *m1* de NH de *Si*. Izquierda $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y derecha $\lambda_{exc} \approx 300$ nm. Los espectros se encuentran normalizados para lograr una mejor visualización.

Al observar ambos espectros superpuestos se distinguen cualitativamente algunas diferencias. En la Figura 6.8 pueden observarse simultáneamente ambos espectros de FL para la muestra 1 la curva negra y la roja son los espectros obtenidos con una excitación óptica de $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm, respectivamente. Hay un leve corrimiento del pico de emisión al cambiar la longitud de onda de excitación. Este pico se corre hacia el rojo (energías menores) cuando se reduce la energía de la excitación óptica.



Figura 6.8: Espectros de Fotoluminiscencia de la muestra *m1* de NH de Si. Curva negra $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y curva roja $\lambda_{exc} \approx 300$ nm. Los espectros se encuentran normalizados para lograr una mejor visualización.

Observando la Figura 6.9, se puede ver que esta característica es compartida por todas las muestras estudiadas. Además, se observa que el espectro de fotoluminiscencia es mas ancho para la muestra m3 comparado con los espectros de las muestras m1 y m2.

Para poder explicar de cuantitativamente la forma de los espectros y su dependencia con las condiciones de crecimiento, se descompusieron los espectros observados en diversos picos gaussianos. Dado que la forma de los espectros no es del todo simétrica se espera que el espectro medido sea el resultado de la superposición de una o varias bandas de luminiscencia; como se explicó en el capítulo 2. Por lo tanto, realizando dichos ajustes gaussianos se pretende separar cada banda de luminiscencia. Se eligió la forma de línea gaussiana por sobre la lorentziana debido al ensanchamiento inhomogéneo que presentan las bandas de emisión. Por otro lado, como se discutió en el fundamento teórico en sección 2.2.2.1 la forma de línea gaussiana presenta ciertas ventajas para la interpretación de resultados experimentales por sobre la forma lorentziana. Esto permite tener una mejor resolución a la hora de determinar diferentes bandas de luminiscencia que estén próximas entre si. Por último, la utilización de formas gaussianas permite comparar los resultados con los existentes en la literatura, donde todas las bandas de luminiscencia se obtienen por descomposición de los espectros en bandas gaussianas [6.16, 6.17].



Figura 6.9: Espectros de Fotoluminiscencia de la muestra *m2* (izquierda) y *m3* (derecha) de NH de *Si*. La curva negra corresponde a una excitación óptica con $\lambda_{exc} \approx 250$ nm mientras que la roja corresponde con $\lambda_{exc} \approx 300$ nm. Los espectros se encuentran normalizados para lograr una mejor visualización.

El procedimiento seguido para realizar el ajuste de los espectros experimentales fue el siguiente:

1. Dado que el software (Origin 7.0) usado para realizar los ajustes gaussianos necesita de dos (o más) picos gaussianos como puntos iniciales para realizar el ajuste. Se dieron como input dos picos gaussianos en torno a los valores reportados en la literatura. Solo se dieron las posiciones de los picos dejando libres los demás parámetros.

2. Se dejaron fijos las posiciones de los picos y se permitió al software cambiar libremente los valores de amplitud y FWHM de ambos picos hasta lograr el mejor ajuste con los datos experimentales.

3. Se permitió el cambio en la posición de uno de los picos dejando el otro fijo. Se realizan iteraciones hasta lograr el mejor ajuste con estas condiciones.

4. Se dejo variar libremente el otro pico manteniendo fija la posición del pico que se dejo libre anteriormente. Posteriormente se busca el mejor ajuste en estas condiciones.

5. Por último, se dejan variar libremente todos los parámetros hasta que se logra el mejor ajuste posible.

Aunque dejar variar libremente todos los parámetros desde el primer momento es un procedimiento más sencillo, se buscó evitar encontrar el mejor ajuste en el sentido matemático. Es decir, no se trató de encontrar el mínimo absoluto en el espacio de parámetros que minimice el error cuadrático medio entre los datos experimentales y la superposición de picos gaussianos sino que, se busca un mínimo local donde los parámetros obtenidos tienen un correlato con los valores esperados físicamente.

Utilizando dicho procedimiento, se realizaron los ajustes de los espectros de FL para cada muestra según la excitación óptica haya sido con $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm. Puede verse en la Figura 6.10 los ajustes para la FL de la muestra *m1* para: $\lambda_{exc} \approx 250$ nm (gráfica de la izquierda) y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm (gráfica de la derecha). Se observa claramente la presencia de dos picos de emisión asociados al espectro de FL medido. Para el caso de los picos de la muestra *m1* la curva roja es un pico de emisión centrado en un valor de energía $E_{peak} \sim 1.68$ eV que corresponde con la banda roja, un FWHM de $\Omega \sim 0.26$ eV. Por otro lado la curva anaranjada está centrada en una energía $E_{peak} \sim 1.82$ eV que corresponde con el color anaranjado (en más banda anaranjada) y posee un FWHM de $\Omega \sim 0.45$ eV.

Las diferencias claramente observables entre las amplitudes (*A*) de cada pico de emisión pueden explicar el corrimiento del espectro hacia menores energías. Al aumentar la longitud de onda de excitación aumenta la amplitud del pico de emisión de la banda de luminiscencia de baja energía mientras que el pico de alta energía se hace más débil. Este fenómeno provoca que la influencia de la banda de luminiscencia roja sea más significativa en el espectro total, teniendo esto como consecuencia el corrimiento del espectro total a energías menores.



Figura 6.10: Espectros de FL (curva negra) de la muestra *m1* con excitación óptica $\lambda_{exc} \approx 250$ nm izquierda y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm derecha. Las curvas roja y naranja corresponden con los ajustes obtenidos.

Realizando los mismos ajustes a las otras muestras de NH de *Si* se encontraron resultados similares a los anteriormente descriptos que se muestran en la Tabla 6.7. Del

estudio de los resultados de la Tabla 6.7 se puede ver que los picos de emisión de ambas bandas de emisión (roja y anaranjada) que componen la FL de los NH de *Si* no modifican significativamente su posición al cambiar de longitud de onda de excitación. Las únicas diferencias parecen estar en la muestra *m1* al excitar con $\lambda_{exc} \approx 300$ nm y en *m3* en la banda de luminiscencia anaranjada. Con más detalle, se puede observar que las posiciones del pico de emisión rojo se mantienen constantes ya sea ante la variación entre muestras así como también, al cambiar la energía de excitación. En este contexto, la variación mas grande en estos valores se da para la muestra *m1*. Además, la variación del FWHM (Ω) de la banda roja no presenta grandes variaciones con el cambio de la energía de excitación.

Si se observa el comportamiento de la amplitud de los picos de emisión de la banda roja, se ve cómo el comportamiento visto para la muestra m1 se repite en las demás muestras. En particular se destaca un aumento de un factor 3 en la amplitud del pico de la banda roja para la muestra m4, mientras que, en la muestra m3 se observa el menor aumento (~13 %). Para la banda de luminiscencia anaranjada las amplitudes de los picos de emisión disminuyen al aumentar la longitud de onda de excitación. En particular, se tiene que la menor variación se da para la muestra m2 (~ 8 %) y el mayor para la muestra m1(~55 %)

	Muestra <i>m1</i>		Muestra <i>m2</i>		Muestra <i>m3</i>		Muestra <i>m4</i>	
λ_{exc} (nm)	250	300	250	300	250	300	250	300
$E_{peak} \left(\mathrm{eV} \right)$	1.67	1.71	1.67	1.64	1.65	1.62	1.61	1.62
Ω	0.26	0.38	0.24	0.26	0.35	0.38	0.09	0.28
A	0.22	0.85	0.14	0.25	0.53	0.60	0.09	0.37
$E_{peak}(eV)$	1.82	1.95	1.85	1.83	1.95	1.92	1.81	1.81
Ω	0.45	0.35	0.47	0.49	0.45	0.45	0.52	0.47
A	0.87	0.39	0.96	0.89	0.86	0.79	0.99	0.82

Tabla 6.7: Resultados de los ajustes gaussianos para la totalidad de las muestras de Nanohilos de Silicio.

Resumiendo, el comportamiento de las amplitudes relativas de los picos de emisión, la banda roja (de menor energía) es la predominante en el espectro cuando se excita con $\lambda_{exc} = 300$ nm (menor energía). Mientras, que la banda anaranjada (de mayor energía) es la dominante al excitar con $\lambda_{exc} = 250$ nm (mayor energía). Entonces, el corrimiento de la FL se debe a un cambio en las intensidades relativas de las bandas que componen la FL.

Como se discutió en la sección anterior, el origen de estas bandas de luminiscencia se debe a defectos vinculados a Oxigeno: tanto en una interfase entre el núcleo de c-Si (en el interior de los nanohilos) y una capa amorfa de SiO (para el caso de la banda roja), así como a defectos debidos a Oxigeno en una capa exterior de SiO₂. Las dos bandas de luminiscencia obtenidas a partir de los espectros experimentales siguen lo esperado para la

luminiscencia de NH de Si en presencia de dichos defectos. Por lo que se puede inferir que la luminiscencia de estas muestras de NH de Si está ocasionada por defectos vinculados a Oxigeno. Sí la FL está ocasionada en bandas de defectos entonces el peso relativo de los mismos como emisores de luz estará estrechamente vinculada a la forma en la que dichos centros de recombinación son excitados. Esto depende fuertemente de la energía de excitación utilizada. En el presente caso las energías de excitación son: ~ 4.13 eV y ~ 4.96eV. Se observa que al disminuir la energía de excitación (pasar del LED de 250 nm al de 300 nm) la banda de mayor energía disminuye su intensidad mientras que la banda de menor energía aumenta su intensidad (en términos relativos). Observando el diagrama de niveles energéticos de la Figura 6.3 se ve que a mayor energía existe una probabilidad más alta de excitar los niveles energéticos que dan lugar a la banda de emisión anaranjada. Por lo que al disminuir la energía de excitación se logra favorecer la emisión óptica de la banda roja respecto a la anaranjada. Como consecuencia, la banda roja será la predominante en el espectro de FL, trayendo consigo el corrimiento observado en el espectro total. También, es destacable el hecho de poder descomponer los espectros sin que cambie mucho la posición de los picos obtenidos. Esto indica que la FL está originada por estados de defectos y no por alguna inhomogeneidad en los NH (i.e. diferencias en el tamaño de los NH).
6.1.2 Fotoluminiscencia de Silicio Poroso.

En las siguientes secciones se estudia la FL de distintas muestras de π -Si. El abordaje será totalmente análogo al realizado para el caso de los NH de Si. Por último, se intenta comparar e interpretar en conjunto los espectros de FL de π -Si con los obtenidos para el caso de los NH de Si. Se comienza entonces dando una discusión sobre el origen de la FL de π -Si en la sección 6.1.2.1. Posteriormente en la sección 6.1.2.2, se presentan y describen los resultados para cada una de las distintas muestras estudiadas. Al finalizar se interpretan los resultados obtenidos.

6.1.2.1 Origen de la Fotoluminiscencia de π -Si.

En esta sección se discute en base a la literatura existente cuáles son las teorías mas aceptadas para el origen de la FL en π -Si. Posteriormente, se estudian también las similitudes que esta tenga con la FL de NH de Si.

Al igual que en el caso de NH de *Si* el origen de la FL de π -*Si* también es controversial. La FL centrada ca. *1.68* eV (que se expande entre valores de energía de ~ *1.4* hasta ~ *2.2* eV) suele asociarse con defectos en la superficie de π -*Si/SiO_x*. También, se asocia a defectos en la interfaz de *Si*-óxido o confinamiento cuántico [6.18, 6.19]. Otra banda centrada en un valor de energía de ca. *1.75* eV se ha reportado en π -*Si* crecido por métodos electroquímicos. En este caso, se sugiere que la misma se debe a centros de recombinación ubicados en la superficie de la muestra o en una lámina de óxido superficial [6.20]. También se han reportado bandas de luminiscencia en torno a valores de ca. *1.84* y *1.94* eV [6.20]. Dos modelos de recombinaciones son propuestos como los principales causantes de la FL en π -*Si* [6.20-6.25] ellos son:

1. Confinamiento cuántico (QC), en este caso la FL se da por recombinaciones banda a banda. Esta FL es fuertemente dependiente del tamaño de los nanocristales de *Si*.

2. Confinamiento cuántico en los centros de recombinación luminiscentes (QCLC). En estos procesos la recombinación radiativa se da con la ayuda de diferentes centros luminiscentes en el óxido de *Si*. Es un proceso que da lugar a la PL roja y donde el comportamiento espectral depende de la forma y la distribución de tamaños de los cristales de *Si*.

En particular, el mecanismo que mejor explica la FL en π -Si cuando el tamaño de los nanocristales de Si es menor a unos pocos nanómetros es el mecanismo de QCLC [6.23, 6.24]. En dicho mecanismo los portadores de carga son excitados en los cristales nanométricos de Si, pero se difunden hacia estados luminiscentes en la superficie del nanocristal o a estados luminiscentes en una capa de óxido que recubre al material. En las Figura 6.11 y Figura 6.12 se pueden ver dos esquemas donde se muestra este proceso. Ambas figuras muestran como la excitación óptica se lleva a cabo en el nanocristal de Si y cómo después los portadores difunden hacia la superficie del nanocristal. En ella pueden recombinarse emitiendo luz o tunelarse hacia una capa de óxido (SiO_x) que recubre a la nanopartícula. Este mecanismo depende fuertemente de la cantidad de centros luminiscentes (CL) que tenga la capa de óxido, según el número de CL se tendrá una cantidad igual de bandas de luminiscencia [6.25]. Por último, la preponderancia de uno u otro mecanismo de luminiscencia dependerá fuertemente del tamaño de los nanocristales de *Si*. Para cristales muy pequeños (del orden de pocos nanómetros) el proceso dominante será el QC, mientras que, para tamaños mayores habrá QCLC [6.23].



Figura 6.11: Esquema del proceso de FL mediante QCLC puede verse como los portadores de carga se generan en el *Si* nanométrico y posteriormente difunden a estados en la superficie (transiciones de la izquierda) o a estados luminiscentes en una capa de *Si*O_x. Figura obtenida de [6.25].



Figura 6.12: Esquema con donde se muestran los centros de recombinación radiativos en π -Si. Figura obtenida de [6.22].

6.1.2.2 Fotoluminiscencia de π -Si.

Se presenta el estudio de 4 muestras de π -Si sobre las que se realizaron medidas de FL usando como fuente de excitación un LED de $\lambda_{exc} = 300$ nm. Dichas muestras fueron preparadas por métodos electroquímicos, las muestras m1, m2 son muestras de Si tipo-n

sintetizadas en las mismas condiciones mientras que la muestra m3 y m4 son de *Si* tipo-p que fue sintetizada por más tiempo, bajo iluminación (m3) y sin iluminar (m4). Esta diferencia en la preparación es necesaria debido al doblamiento de las bandas y la necesidad de tener portadores disponibles para que pueda darse la reacción. Estas muestras fueron depositadas por Eduardo Muñoz Cartagena de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 6.13. Al igual que en el caso de los NH, se muestran normalizados para facilitar la comparación entre las muestras. Puede observarse que la FL es similar a la observada en los NH de *Si*. Todos presentan un pico bien definido, cuyas posiciones se encuentran en valores de energía de ca. 1.75 (muestra m4), 1.85 (muestra m1), 1.87 (muestra m2) y 1.90 eV (muestra m3) y en todos los casos, los espectros se expanden desde una energía de ca. 1.4 eV hasta aproximadamente 2.4 eV. Los espectros no son simétricos, todos presentan una caída suave hacia energías altas. En particular, el espectro de la muestra m4 (gráfica (**d**) en la Figura 6.13) presenta la asimetría mas grande para altas energías.



Figura 6.13: Espectros de Fotoluminiscencia de cuatro muestras de π -Si (a) muestra m1, (b) muestra m2, (c) muestra m3 y (d) muestra m4.

Al superponer los espectros de dos de las muestras, se verán las diferencias en los procesos de emisión más claramente. En la Figura 6.14 pueden verse, por un lado, el espectro de FL de la muestra m1 (curva negra), y junto con él, el espectro de FL de la muestra m4 (curva roja). El espectro de la muestra m4 esta desplazado (respecto al espectro de la curva m1) hacia energías menores. También, presenta un decaimiento para energías mayores a la del pico más lento que el que se da en la muestra m1. Esto es una evidencia de que las emisiones de estas muestras están originadas en mecanismos diferentes.



Figura 6.14: Espectro de FL de π -Si de las muestras m1 (curva negra) y m4 (curva roja).

Con el fin de estudiar de forma más detallada los espectros de FL se procedió análogamente a lo hecho durante el estudio de la FL de los NH de Si: se descompuso el espectro obtenido experimentalmente en distintas componentes gaussianas. Posteriormente, se buscaron dos bandas de luminiscencia en el espectro experimental siguiendo lo discutido en la sección anterior sobre los mecanismos de la FL de π -Si. El procedimiento utilizado fue el mismo que el detallado en la sección 6.1.1.2. Un ejemplo de dichos ajustes se muestra en la Figura 6.15; en ella, puede observarse la presencia de dos bandas de luminiscencia bien determinadas (curvas roja y anaranjada). Una de las bandas de emisión se encuentra centrada en una energía de ca. 1.73 eV (de aquí en más banda roja) curva roja. La otra banda de luminiscencia, centrada ca. 1.92 eV la denominaremos banda anaranjada. El resto de las bandas determinadas con este procedimiento de descomposición del espectro de FL pueden observarse en la Tabla 6.8. Se destaca que para la muestra m4 ambas bandas de luminiscencia se dan en valores de energía de ca. 1.68 y 1.84 eV, valores menores que los encontrados para las otras muestras (1.73 eV y 1.92 eV respectivamente). Este comportamiento, debe estar asociado con la diferencia en la naturaleza de los CL en la muestra m4 va que es la única muestra que se sometió a diferentes condiciones de preparación.



Figura 6.15: Espectro de FL de la muestra de π -*Si m1* (curva negra) y la descomposición en dos bandas de luminiscencia una roja (curva roja) y la otra anaranjada (curva anaranjada).

	Muestra <i>m1</i>		Muestra <i>m2</i>		Muestra <i>m3</i>		Muestra <i>m4</i>	
E _{peak} (eV)	1.73	1.92	1.74	1.92	1.81	1.96	1.68	1.84
$\Omega (\mathrm{eV})$	0.31	0.45	0.31	0.45	0.28	0.40	0.26	0.35
Α	0.51	0.79	0.325	0.725	0.7125	0.4875	0.44	0.7

Tabla 6.8: Resultados de los ajustes gaussianos para la totalidad de las muestras de π -Si.

Del estudio de la Tabla 6.8 puede observarse que las bandas de luminiscencia encontradas son las mismas para las muestras m1, m2 y m3, por lo que deben tener el mismo origen. Por otro lado, la muestra m4 presenta una luminiscencia originada en otros centros de luminiscencia. Sin embargo las bandas obtenidas a partir de los ajustes coinciden con las comúnmente asociadas a la FL generada por QCLC [6.22, 6.25]. Dichas bandas de luminiscencia se atribuyen a defectos en la superficie de las nanopartículas y a defectos en una capa de SiO_x que recubre a los nanocristales. Posteriormente se intentó estudiar los cambios de la FL en estas muestras con cambios en la superficie de π -Si, los resultados preliminares de este estudio se muestran en el apéndice III.

Cabe destacar que a pesar de las claras diferencias de morfología y preparación de las muestras en general los espectros de FL son muy similares y luego de ser deconvolucionados en distintas bandas, los picos de emisión son bandas muy próximas. Esto nos da la pauta de que el origen de la FL no esta ocasionada en la morfología sino en la superficie y en estados de defectos superficiales o capas de óxido presentes en ambos tipos de muestras. La muestra m4 al ser tipo-p es probable que genere una mayor densidad de defectos que las otras muestras.

6.2 Fotoluminiscencia en Nanoestructuras de ZnO.

A partir de este momento, se comenzará la presentación y discusión de diferentes resultados sobre la fotoluminiscencia de distintas muestras de ZnO nanoestructurado. En la sección 6.2.1 se detalla el origen de la FL en ZnO. Posteriormente, en la sección 6.2.2 se mostrarán los resultados encontrados de FL sobre muestras de nanopartículas de ZnO, en la sección 6.2.3 se discutirán los resultados de FL en Nanohilos de ZnO. Y para terminar se mostrarán resultados de FL de películas delgadas de ZnO crecidas sobre un sustrato de GaN en la sección 6.2.4. El abordaje a seguir será el mismo que el de la primera parte de este capítulo, se usará la discusión de la sección 6.2.1. para explicar lo observado en las secciones siguientes. Se comienza entonces dando los detalles y construyendo una explicación basada en los diferentes reportes existentes en la literatura.

6.2.1. Origen de la Fotoluminiscencia en ZnO.

En esta sección se discute en detalle los orígenes de la FL del ZnO, en particular se centrará en la fotoluminiscencia visible (FV). Dicha luminiscencia, a diferencia de la UV (que se da banda a banda, incluyendo estados rasantes o por efectos excitónicos) se debe a diversos estados de defectos presentes en el ZnO. La elección de dicha luminiscencia visible como objeto de estudio se debe también a que por el montaje experimental usado, sólo es posible observar la FV. Por lo tanto, se describirá cuáles son los mecanismos de recombinación radiativa que producen la FV y en el Apéndice IV se describen cuáles son los defectos que más abundan en el ZnO y cómo es que se generan. En este marco, se hace un enfoque específico en los defectos intrínsecos del ZnO y en aquellos que puedan surgir por efecto de la técnica de preparación (técnicas electroquímicas).

La FV de ZnO ha sido tema de controversia por muchos años perdurando aún en la actualidad. Como se verá, esa FV no presenta una estructura clara. Además muchos defectos pueden coexistir simultáneamente en el ZnO y pueden ser los causantes de la FV. Por estas razones conocer exactamente el origen de la FV es muy complicado y existen un sinnúmero de reportes que apuntan a un origen u otro para la misma FV.

Esta parte final del capítulo se organiza discutiendo el origen de las distintas bandas de luminiscencia visible: azul, verde, amarilla y roja-anaranjada.

6.2.1.1. Banda de emisión azul en ZnO.

La banda de emisión azul se ha observado en *ZnO* independientemente de la morfología que esté presente, ya sea en nanohilos [6.26] centrada en 2.59 eV, y en 2.70 eV [6.27] o 2.85 eV para películas delgadas [6.28]. El mecanismo más sugerido para explicar dicha luminiscencia suele estar asociado a V_O . También, suele atribuirse (gracias a cálculos por primeros principios) a transiciones desde estados de dador debido a Zn_i hasta estados aceptores generados por V_{Zn} (ver apéndice IV) en particular para aquellas bandas de luminiscencia en torno a 2.6 eV [6.27, 6.28].

6.2.1.2. Banda de emisión verde en ZnO.

La banda de luminiscencia verde ha sido ampliamente reportada en un gran número de artículos [6.26-6.37], en ZnO de distintas morfologías. Los picos de emisión verde suelen ubicarse en valores de energía comprendidos entre 2.31 eV [6.30] y 2.5 eV [6.28-6.31]. Durante mucho tiempo la FV verde fue asociada con estados de impurezas debidas a cobre en la red cristalina [6.32]. Dicha luminiscencia, centrada ca. 2.5 eV presentaba una estructura fina que se correspondía con las diversas transiciones ópticas en la impurezas [6.32], llegando incluso a tenerse una FV verde debida a Cu muy intensa a pesar de no tener una gran concentración de impurezas de Cu [6.38]. En otros tipos de muestras de ZnO, sin embargo, se observó luminiscencia verde sin ninguna estructura fina bien determinada [6.28-6.31]. La ausencia de estructuras en la FV sugiere que los procesos de recombinación son diferentes a los planteados en el caso de tener impurezas de Cu.

Los mecanismos frecuentemente sugeridos para explicar dichas bandas de luminiscencia verde involucran diversos estados de defectos en el interior de la banda prohibida. En su mayoría dichos estados se deben a defectos intrínsecos (V_0 , O_i , Zn_i , V_{Zn} , O_{Zn} y Zn_0). La FL verde suele asociarse con defectos profundos de V_0 [6.28, 6.32, 6.36] y el proceso comúnmente sugerido es el de transiciones desde los estados dadores rasantes debidos a Zn_i o incluso desde la banda de conducción hasta niveles profundos generados por V_0 [6.28, 6.32, 6.36].

Sin embargo, también suele vincularse a estados energéticos asociados con grupos *OH* atrapados en la red cristalina o en la superficie (sobretodo en muestras de *ZnO* sintetizadas por técnicas electroquímicas) [6.34]. El proceso sugerido en este caso involucra la recombinación de los portadores desde un nivel dador (ocasionado por el *OH* y V_{Zn} [6.34]).

También, se ha asociado la FL verde con transiciones desde la banda de conducción hacia estados profundos [6.33]. Incluso, existen reportes que indican que la FL verde es independiente de los estados de defectos de V_O y Zn_i y que deben estar ocasionados por V_{Zn} , O_i u O_{Zn} [6.29].

A pesar de la gran cantidad de reportes que indican distintos orígenes y mecanismos para la banda de luminiscencia verde, existe una gran correlación entre la concentración de defectos de V_0 y la luminiscencia verde (ver referencia [6.32] y las referencias que allí se detallan). En particular, cabe destacar la dependencia que muestra la banda de luminiscencia verde con el proceso de anneling después de la preparación de las muestras [6.26, 6.36]. Un ejemplo muy claro en este sentido se da en la referencia [6.26] donde se reporta el proceso que se muestra en la Figura 6.16. En ella es posible observar la FL de una muestra de nanohilos de *ZnO* as-grown donde aparecen bandas de luminiscencia en el visible y en el UV. En la sub-figura (a) es posible ver que la FV de la muestra esta ocasionada por *3* bandas de luminiscencia una azul (B), otra verde (G) y la última roja (Y). En las sub-figuras (b) y (c) se ve el efecto que tiene recocer las muestras en distintas atmósferas. Al someter las muestras al anneling en una atmosfera de O₂ se ve como la FV

disminuye drásticamente; esto está ocasionado por la disminución de los defectos vinculados con la ausencia de Oxígeno. Durante el proceso de anneling las moléculas de O_2 pueden difundir por el material recombinándose con las V_0 . Mientras que al hacer un anneling en una atmosfera de Ar (subfigura c) el cambio en la FV es menor, el Ar es un gas inerte que no podrá recombinarse o interactuar con la estructura cristalina. Por lo tanto la variación en la FV se debe a que los átomos de Oxígeno (presentes en los defectos de O_i) viajaran por el cristal recombinándose con algunas V_0 o liberándose del cristal, provocando así la variación en la FV.



Figura 6.16: Espectros de FL de Nanohilos de *ZnO*, en cada figura la curva negra representa el espectro experimental y las curvas punteadas de colores la deconvolución en las distintas componentes gaussianas azul (B), verde (G) y roja (Y) de la FL. En la figura (a) se observa el espectro de FL de las muestras asgrown. En la (b) el espectro luego de un proceso de anneling a 900 °C en un ambiente de rico en O₂. En la figura (c) se ve el espectro de FL después de un anneling de 900 °C en una atmosfera rica en Ar. Figura obtenida de [6.26].

A partir del comportamiento de la fotoluminiscencia verde con la temperatura y de mediciones de Electron Paramagnetic Resonance (EPR) puede concluirse que la FL verde se debe principalmente a dos tipos de mecanismos. Estos serían las transiciones desde la banda de conducción (BC) a estados de defectos asociados a V₀ y desde un estado rasante debido a Zn_i a V₀. A bajas temperaturas el proceso dominante seria el debido a Zn_i \rightarrow V₀ mientras que para temperaturas altas el proceso fundamental es el BC \rightarrow V₀ ya que los electrones no tendrían la posibilidad de termalizar al estado rasante Zn_i [6.28].

6.2.1.3. Banda de emisión amarilla en ZnO.

La banda de luminiscencia amarilla suele aparecer en muestras de *ZnO* (de distinta morfología) que se sintetizan en ambientes ricos en Oxígeno. El origen de dicha luminiscencia suele asociarse a estados de defectos ocasionados por O_i. La disminución de dicha luminiscencia al someter a las muestras a un anneling en una atmósfera carente de Oxígeno tiende a reforzar la suposición sobre el origen de la FL amarilla [6.40]. Se ha reportado FL amarilla en películas delgadas de *ZnO* [6.28] y nanohilos [6.40], formando una banda de luminiscencia centrada en 2.16 eV y está asociada a O_i [6.28]. También, se a observado en torno a 2.21 eV asociada al mismo estado de defecto sin ionizar O_i⁰ pero la transición se da desde estados de defectos generados por *OH* [6.34]. También suele asociarse con transiciones entre la banda de conducción y O_i⁻ [6.37]

6.2.1.4. Banda de emisión roja-anaranjada en ZnO.

La banda de luminiscencia roja-anaranjada presenta valores para el pico de emisión que oscilan en torno a valores de energía de ca. *1.75* [6.32], *1.85* eV [6.31, 6.34], *1.95* eV [6.28] y *2.0* eV [6.30]. Los procesos sugeridos para dicha banda de luminiscencia suelen estar asociados a exceso de Oxigeno [6.31] y los mecanismos son transiciones ópticas entre el estado dador asociado a Zn_i y el estado aceptor generado por O_i [6.28, 6.30], también, se asocia a transiciones desde V_o hasta la banda de valencia [6.30]. Otro proceso sugerido es el de transiciones entre la banda de conducción a estados de defectos de O_i UO_{Zn}⁰ [6.34].

6.2.1.5. Resumen de los orígenes de la fotoluminiscencia en ZnO.

A modo de resumen, observando lo anteriormente discutido y teniendo en cuenta los resultados de cálculos numéricos (que se detallan brevemente en el apéndice IV) para la ubicación de los estados de defectos dentro de la banda prohibida, puede construirse un esquema de la posición de los estados de defectos y las transiciones que dan lugar a las bandas de luminiscencia anteriormente desarrolladas. Con este fin, se presenta el esquema de la Figura 6.17 adaptado de la referencia [6.30] para que coincida con los resultados anteriormente discutidos. Este esquema es el que mejor representa los resultados, constituyendo la interpretación más actual y general de los mismos. No se muestran los defectos de O_{Zn} y Zn_O ya que el primero coincide en energía con O_i y el segundo tiene una energía de formación muy alta (por lo tanto es muy difícil que este presente).



Figura 6.17: Esquema que presenta los estados de defectos intrínsecos en ZnO y las transiciones ópticas que dan lugar a las bandas de luminiscencia observadas en ZnO. Figura adaptada a partir de la obtenida de [6.30].

6.2.2. Fotoluminiscencia de ZnO.

De aquí en adelante, se presentan y discuten los resultados sobre las medidas experimentales de fotoluminiscencia obtenidas para distintas morfologías de ZnO. La subsección 6.2.2.1 está dedicada al estudio de la FL de nanopartículas de ZnO. En la subsección 6.2.2.2 se estudia la fotoluminiscencia de muestras de Nanohilos de ZnO. Para finalizar, en la subsección 6.2.2.3 se estudia la FL de películas delgadas de ZnO (en más PZnO) crecidas sobre un sustrato de GaN.

6.2.2.1 Fotoluminiscencia de Nanopartículas de ZnO.

En esta sección se verá la fotoluminiscencia de diferentes muestras de Nanopartículas de ZnO sintetizadas por una técnica de sol-gel. Estas muestras fueron sintetizadas y caracterizadas morfológicamente por M. Berruet, M. Vázquez de la división electroquímica y corrosión del INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata y Gugu H. Mhlongo, M. Dhlamini del National Centre for Nano-Structured Materials, Sudáfrica. Se utilizaron dos tipos distintos de catalizadores alcalinos, uno usando NaOH a pH 11 (solución A) y el otro usando LiOH a pH 8 (solución B) en el paso de hidrólisis. Posteriormente, el proceso de deposición de la solución se realizó mediante la técnica de spin-coating durante distintos tiempos de deposición para cada muestra (15 y 30 segundos). Estas muestras se compararán con otras muestras sintetizadas en las mismas condiciones pero que posteriormente se sometieron a un proceso de anneling a 450 °C en una atmosfera de aire. Para la caracterización morfológica se realizaron medidas TEM y XRD sobre las muestras, en la Figura 6.18 puede verse una imagen TEM de una muestra sintetizada utilizando la solución B, a la derecha se puede observar una ampliación donde se distingue claramente la buena calidad de los cristales. De estos estudios, se obtuvo que para las muestras sintetizadas usando la solución A (muestras A), el diámetro medio de las nanopartículas es de ca. 4 nm (5 por Scherrer) mientras que para las muestras sintetizadas con la solución B (muestras B), el diámetro es de ca. 5 nm (6 por Scherrer). Para las muestras sometidas a anneling los tamaños son 23 nm (para las muestras A) y 18 nm (para las muestras B). Debido a que el radio de Bohr del excitón para el ZnO es de aproximadamente 1.8 nm [6.32] se podrán tener efectos de confinamiento cuántico para las muestras sin annealing.



Figura 6.18: Imagen TEM de nanopartículas de *ZnO* de la muestra *B*. La imagen de la izquierda es una ampliación donde puede verse la buena cristalinidad de las nanopartículas.

Estudiando el valor del bandgap observado a partir de los espectros de transmitancia óptica y comparándolo con el respectivo a las muestras sometidas a annealing, se estima el aumento del bandgap debido al confinamiento cuántico. Dichos corrimientos se pueden observar en la Figura 6.19, para la muestra A, el corrimiento es de ~ 0.24 eV mientras que para las muestra B es de 0.09 eV.



Figura 6.19: Gráficos de Tauc para las nanopartículas de *ZnO*. Arriba son los espectros correspondientes a la muestra *A*, la curva continua es el correspondiente a la muestra que se sometió al annealing y la punteada corresponde con la muestra as-grown. Abajo la misma figura pero para la muestra *B*.

Con este panorama se estudia entonces la FL de las nanopartículas de ZnO, su dependencia con el tiempo del ciclo de spin-coating y con la longitud de onda de excitación. Primero se discuten las generalidades de ambos espectros para posteriormente pasar a estudiar las bandas de luminiscencia que la conforman. En la Figura 6.20 se pueden observar los espectros de FL de las muestras A y B medidos usando $\lambda_{exc} \approx 300$ nm. En la gráfica (a), se tiene el espectro de las muestras A para ambos tiempos de ciclos de spin-coating 15 s (curva negra) y 30 s (curva roja). En la gráfica (b) puede verse la FL de las muestras B para 15 (curva roja) y 30 s (curva negra). Se puede ver que en el caso de la solución A el espectro de la FL de la muestra crecida a 30 s se corre hacia mayores energías (aproximadamente 0.1 eV). Para las muestras B no hay diferencias perceptibles en el espectro de FL.



Figura 6.20: Espectros de FL de los nanocristales de *ZnO*, gráfica (a) FL de la solución *A*, la curva negra es para la solución con un ciclo de *15* s mientras que la roja es para *30* s. Gráfica (b) es la FL de la solución *B* con ciclos de *15* s (curva negra) y *30* s (curva roja). Ambos espectros se midieron usando $\lambda_{exc} \approx 300$ nm.

Como ya se vio, debido al pequeño tamaño de los cristales ambas muestras presentan efectos de confinamiento cuántico. Por lo tanto, se espera que los espectros de fotoluminiscencia deban presentar también efectos de confinamiento. Como ya se discutió la fotoluminiscencia visible en ZnO se debe sobretodo a defectos intrínsecos y los mecanismos que dan lugar a la fotoluminiscencia involucran transiciones desde la banda de conducción o estados rasantes a estados profundos. Por lo tanto, si la banda prohibida aumenta de ancho las bandas de luminiscencia, acompañando este ensanchamiento también aumentará la energía de sus picos de emisión aunque el corrimiento en estos últimos sea menor.



Figura 6.21: Espectros de FL de las muestras de nanopartículas de *ZnO* en ambas gráficas la curva roja corresponde a la muestra *A* mientras que la negra a la muestra *B*. (a) gráfico para espectros de las muestras excitados con $\lambda_{exc} \approx 250$ nm (b) muestras excitadas con $\lambda_{exc} \approx 300$ nm.

De la observación de la Figura 6.21 puede concluirse que hay un corrimiento entre los espectros de FL de las muestras A y B. Si las bandas de luminiscencia tienen el mismo origen en ambas muestras y el hecho de cambiar la solución de preparación no modifica las densidades de estados de defectos, entonces, es esperable que el corrimiento en los espectros de FL siga el corrimiento en la energía del bandgap. Se espera entonces que el corrimiento entre los espectros de emisión sea menor que la diferencia en los corrimientos del bandgap dado por confinamiento cuántico. Observando de nuevo la Figura 6.21 se tiene que tanto para $\lambda_{exc} \approx 250$ nm como para $\lambda_{exc} \approx 300$ nm el corrimiento es de ca. 0.13 eV.

Estudiando nuevamente la Figura 6.19 se ve que el corrimiento entre los picos debe ser menor que ~ 0.12 eV. Por lo tanto, el corrimiento en los espectros debe estar ocasionado en otro mecanismo, o las densidades de estados de defectos deben ser muy diferentes entre las muestras. Se debe entonces, estudiar más detalladamente los espectros de FL y ver cuales son las distintas bandas de luminiscencia que están presentes y que dan como resultado dicho comportamiento.

Se realiza entonces una descomposición de los espectros en las distintas bandas de luminiscencia originadas en defectos intrínsecos siguiendo el mismo procedimiento utilizado anteriormente. Se realiza además, un estudio para distintas longitudes de onda de excitación 250, 300 y 350 nm pero en este caso se estudia específicamente la posición de las bandas de emisión ya que se busca una explicación para el corrimiento de los espectros de FL.



Figura 6.22: Espectros de Fotoluminiscencia obtenidos al excitar con $\lambda_{exc} \approx 300$ nm de las muestras consideradas y sus respectivos ajustes de en diferentes bandas gaussianas. (a) espectro de la muestra *A-15* s. (b) muestra *B-15s*.

En la Figura 6.22 se pueden observar los espectros de FL al usar $\lambda_{exc} \approx 300$ nm en 2 de las 4 muestras de interés. La gráfica (a) es el espectro correspondiente a la muestra A-15s, (b) para la muestra B-15s. Algunos ajustes más se muestran en el apéndice V junto con una tabla de resultados para estos ajustes Puede observarse cada una de las bandas encontradas. Solo se buscaron 3 bandas debido a que no se obtienen mejores ajustes al buscar mas bandas de luminiscencia. Las bandas encontradas fueron una banda rojaanaranjada centrada en torno a 2.08 eV en las muestras A-15s, B-15s, la banda verde centrada en 2.35 eV en las muestras A-15s, A-30s y B-30s. Y por último una banda azul centrada entre 2.63 y 2.67 eV. Por lo tanto, los defectos intrínsecos predominantes deben ser Zn_i, O_i y V_O. Las principales diferencias observadas en la FL entre las muestras A y B deben estar ocasionadas en una diferencia en las densidades de estados de defectos. También, es posible que se deba a la diferencia de pH en cada solución, dado que la solución A tiene un pH de 8 y la solución B un pH de 11. Al ser mucho mayor el pH, se espera una mayor cantidad de defectos de OH [6.34, 6.38]. La descomposición en bandas de luminiscencia se realizó para todas las muestras usando todas las longitudes de onda de excitación disponibles 250 y 350 nm. Los resultados de todos los ajustes pueden observarse en la tabla 1 del apéndice V. No aparece ninguna dependencia evidente al cambiar la longitud de onda de excitación. Esto, es un indicativo de que no hay una distribución de tamaños muy ancha en cada muestra, ya que de no tener una distribución de diámetros homogénea se tendrán corrimientos notables en los espectros de FL.

Por último, las muestras sometidas a un annealing no presentan ningún tipo de FL visible, esto indica, que el proceso de annealing fue capaz de reducir o eliminar la mayoría de los estados de defectos. Esto es posible gracias a que la mayoría de estos defectos se producen en la superficie y el proceso de annealing modifica sustancialmente la superficie del material.

6.2.2.2 Fotoluminiscencia de Nanohilos de ZnO.

En esta sección se estudia la FL de una muestra de Nanohilos de ZnO que fueron crecidos por deposición electroquímica [6.41] por Fernando Elhordoy.

En la Figura 6.23 se observa la FL de nanohilos de *ZnO*, ambos espectros, se obtuvieron al excitar ópticamente con una $\lambda_{exc} \approx 250$ nm gráfico (a) y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm gráfico (b). Estos espectros, presentan un pico bien definido en un valor de energía ubicado ca. *1.8* eV y una forma asimétrica marcada por una caída suave del espectro para energías mayores a las del pico de emisión. Como ya se vio en el caso de los nanohilos de *Si*, es posible que al cambiar la longitud de onda de excitación se produzca un cambio en los espectros de FL.



Figura 6.23: Espectros de fotoluminiscencia de Nanohilos de *ZnO*. Gráfico (a) espectro obtenido al utilizar $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm gráfico (b).

En la Figura 6.24 se observa el espectro de FL de las muestras de NH de *ZnO* excitadas con $\lambda_{exc} \approx 250$ nm (curva negra) y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm (curva roja). Los espectros son casi coincidentes en toda la región de energías en el rango de la luminiscencia visible. Para estudiar con más detalle las características de esta FL se realizó una descomposición de los espectros experimentales en varias bandas de luminiscencia gaussianas. Como punto de partida para los ajustes, se buscaron las bandas de luminiscencia que se detalladan en la sección 6.2.1.



Figura 6.24: Espectros de fotoluminiscencia de Nanohilos de *ZnO*, la curva negra es el espectro obtenido al excitar con $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y la curva roja, al utilizar una $\lambda_{exc} \approx 300$ nm.

La descomposición gaussiana de los espectros de FL se realizó buscando 3 bandas de luminiscencia en la región de interés. Buscar mas bandas de luminiscencia no lleva a mejorar los ajustes obtenidos. Los espectros experimentales obtenidos con sus respectivos ajustes pueden observarse en la Figura 6.25. En la gráfica de la izquierda la curva negra corresponde al espectro de FL de los NH de *ZnO* obtenidos al excitar ópticamente con $\lambda_{exc} \approx 250$ nm donde se obtuvieron 3 bandas de luminiscencia una roja centrada en una energía de ~ 1.60 eV, una banda anaranjada en torno a ~ 1.86 eV y una verde ubicada ~ 2.47 eV. En la gráfica de la derecha se observa el espectro de FL y su descomposición también en tres bandas de luminiscencia pero al excitar con $\lambda_{exc} \approx 300$ nm. En este caso, se tiene una banda roja centrada en ~ 1.65 eV, una banda anaranjada en torno a ~ 1.84 eV y una verde ~ 2.52 eV.



Figura 6.25: Espectros de fotoluminiscencia de los NH de *ZnO* y sus respectivas descomposiciones gaussianas. Izquierda espectro obtenido al excitar ópticamente con $\lambda_{exc} \approx 250$ nm, Derecha espectro obtenido al excitar con $\lambda_{exc} \approx 300$ nm.

Utilizando el esquema presentado al estudiar el origen de la FL en *ZnO* que se muestra en la Figura 6.17 se ve que la banda de luminiscencia roja esta centrada en torno a *1.65* eV lo que implica que el origen de dicha banda de luminiscencia debe darse por transiciones desde estados de defectos por Zn_i hasta estados de V₀ o desde la banda de conducción a estados de V₀. La banda de luminiscencia anaranjada en torno a *1.84* eV debe ser ocasionada por transiciones ópticas desde defectos de V₀ hasta la banda de valencia, mientras que la banda verde centrada en torno a *2.50* eV puede estar ocasionada en transiciones desde la banda de conducción a estados de defectos debidos a V₀ o desde el estado rasante asociado a Zn_i hasta la V₀. Por último, la pequeña variación observada en las posiciones de las bandas de luminiscencia debe estar ocasionada por la incertidumbre inherente al proceso de ajuste de los picos de emisión. Dado que se tiene un corrimiento hacia mayores energías al disminuir la energía de la excitación óptica la diferencia en los picos de cada banda de luminiscencia deben ser solo por la incertidumbre experimental.

6.2.2.3 Fotoluminiscencia de películas delgadas de ZnO crecidas sobre un sustrato de GaN.

En esta sección se presenta la fotoluminiscencia de muestras de películas delgadas de *ZnO* crecidas sobre un sustrato de *GaN*. Las *PZnO* se depositaron mediante técnicas electroquímicas (por deposición electroquímica) y para obtener diferentes espesores de las películas se cambio el tiempo de deposición usado. Estas muestras fueron crecidas por H. Gómez. S. Cantillana, G. Riveros y E. A. Dalchiele. Como resultado de este proceso de síntesis se obtuvieron películas delgadas de distintos espesores, teniendo en cuenta los potenciales usados y la superficie del sustrato de *GaN* expuesta se puede estimar el espesor de las muestras. En particular, se estimaron espesores de ca. 0.1μ m (muestra 1), ca. 0.2μ m de espesor (muestra 2) y ca. 0.3μ m (muestra 3).

A partir de un estudio de XRD en la geometría de Bragg-Brentano realizado sobre las muestras $1 \ y \ 3$ por S. Favre y D. Ariosa se determinaron los espesores de ambas películas. Para la muestra 1 el espesor observado fue de ca. $630 \ \text{Å}$ y para la muestra 3 el espesor es de ca. $2150 \ \text{Å}$. También se observa un cambio en el valor de las constante de red c para el ZnO en la muestra 1 puede observarse que la película delgada de ZnO tiene un estiramiento del orden del 1% (5.255 \ \texts a para la muestra 1 contra el parámetro de red del $ZnO \ 5.204 \ \text{Å}$). Por lo tanto, la muestra 1 esta sometida a un stress epitaxial y la muestra 3esta relajada.

Para comenzar a estudiar la FL de las 3 películas de ZnO es necesario independizarnos de la FL del sustrato de GaN. El GaN es un compuesto semiconductor binario de la familia III-V, cuya estructura cristalina es la Wurtzite con constantes de red a=3.190 Å y c=5.189 Å [6.1] y una energía de bandgap de ca. 3.44 eV [6.1]. Si se compara con el ZnO, ambos tienen la misma estructura cristalina pero tienen diferentes (aunque muy próximos) valores de las constantes de red (a=3.249 Å y c=5.204 Å para ZnO [6.1]) y un bandgap de ca. 3.37 eV [6.1]. Por estas razones distinguir el origen de la luminiscencia

será difícil, ya que al tratarse de películas muy delgadas no nos es posible estar seguros de que la FL observada se deba solamente a las *PZnO*.

Para poder realizar un estudio de la FL de *ZnO* independientemente de aquella del sustrato se debe eliminar la influencia de la FL de *GaN*. Si se observa la Figura 6.26 se ve que la FL del *GaN* presenta varias bandas de luminiscencia en la región de interés (parte visible del espectro). Como no se está interesado en la FL de *GaN*, no se hace hincapié en las particularidades que presenta este espectro, pero se usará como background para poder "extraerlo" del espectro observado al medir la FL de las *PZnO* sobre *GaN*.



Figura 6.26: Fotoluminiscencia del sustrato de *GaN*, puede observarse que en la región de interés presenta varias bandas.

Por otro lado, en la Figura 6.27 puede observarse el espectro de fotoluminiscencia de la muestra I. Se ve claramente como el espectro presenta estructuras similares a aquellas del sustrato, adicionalmente el espectro de la muestra I presenta una tendencia creciente para energías altas (~2.6 eV). Como ambos espectros están medidos en condiciones diferentes (primero solo sustrato y luego sustrato + película de ZnO). Y se desconoce específicamente cual es el efecto de la capa de ZnO las intensidades relativas que estos espectros presentan no son comparables de ninguna manera. Por estas razones, el procedimiento para la extracción de la luminiscencia del sustrato debe ser una sustracción ponderada. Eligiendo de forma conveniente el coeficiente de ponderación correspondiente a cada muestra se puede extraer o al menos minimizar el efecto del sustrato sobre la FL de las *PZnO*.

Para poder realizar la sustracción ponderada se evalúa el cociente entre las intensidades de la FL del total de la muestra (I_{exp}) y la del sustrato (I_{sus}) . Se estudia el coeficiente γ definido como: $\gamma = \frac{I_{exp}}{I_{sus}}$ y para poder sustraer el background de la FL y obtener solo la FL de la *PZnO* (I_{ZnO}) $I_{ZnO} = I_{exp} - \gamma_{back} I_{sus}$ donde γ_{back} se escoge a partir de γ (vide Infra).



Figura 6.27: Espectro de FL de la muestra 1.

La forma de determinar exactamente el valor del coeficiente γ_{back} consiste en observar la totalidad del espectro de FL del cociente entre los espectros. Si se encuentra una región donde dicho cociente sea constante, se tendrá una región donde la principal contribución al espectro de la muestra se debe al sustrato de *GaN*. En particular, además, el cociente exhibirá sus valores más pequeños.

En la gráfica de la izquierda de la Figura 6.28 puede verse el cociente entre ambos espectros donde, en particular se destaca la curva horizontal roja (es una guía para los ojos), el valor determinado por dicha curva será el valor que tome el coeficiente γ_{back} para poder realizar la sustracción ponderada. También, en la gráfica de la derecha puede observarse el mismo cociente de espectros pero en el caso de la muestra *3*, se destaca que la región donde se da la recta horizontal es mayor que para la muestra *1*. Se utiliza una región de altas energías debido a que en dicho dominio de energía se espera que la FL de *GaN* sea la predominante.



Figura 6.28: Cociente entre I_{exp} y I_{sus} . La recta roja indica la región donde ambos espectros mantienen una relación casi constante (es solo una guía para los ojos). Gráfica (a) muestra I, gráfica (b) muestra 3. A partir de esa región se obtiene el valor del coeficiente γ_{back} .



Figura 6.29: Espectros de FL de las muestras *l* izquierda, *2* centro y *3* derecha. En cada figura la curva negra (curva n°1) es el espectro del conjunto de sustrato de *GaN PZnO*. La curva roja (curva n°2) es el espectro de cada *PZnO*.

En la Figura 6.29 se muestran los espectros de las 3 películas de ZnO antes y después de realizar el proceso de sustracción ponderada. Mientras que la curva 1 (curva negra) es el espectro de la muestra antes de realizar la sustracción ponderada, la curva 2 (curva roja) es el espectro de la película de ZnO sin influencias del sustrato una vez realizada la sustracción. Las diferencias entre ambos espectros son notables. En la gráfica de la izquierda la estructura con varias bandas de emisión desaparece en el espectro de la película de ZnO. Además, se observa que el incremento para energías altas observado en la Figura 6.27 se debe a la forma del espectro de la PZnO. En las gráficas del centro y de la derecha los espectros obtenidos después de la sustracción presentan menos estructuras que los espectros experimentales.



Figura 6.30: Espectros de Fotoluminiscencia de las PZnO.

Después de realizada la sustracción se puede iniciar el estudio de la FL de las *PZnO*. En la Figura 6.30 pueden observarse los espectros de FL de las 3 muestras de *PZnO*. El espectro que presenta las diferencias mas notables es el correspondiente a la muestra 1. Los espectros de las muestras 2 y 3 presentan una banda de luminiscencia bien

definida en torno a 2.18 eV y forma asimétrica. El espectro de la muestra 1, por otro lado, presenta una luminiscencia muy ancha que esta centrada en un valor de energía cercano a 2.39 eV. Otra característica destacable entre los espectros es la clara diferencia de intensidades que los espectros presentan. Esta comparación es de carácter cualitativo ya que hay diferencias en el montaje experimental al medirse muestras diferentes. Esta diferencia podría estar ocasionada en el espesor de las muestras (a mayor espesor, mayor cantidad de centros luminiscentes). Sin embargo, el cociente de espesores se encuentra en valores comprendidos entre 2 y 3 para las muestras 2 y 3 en relación a la 1 respectivamente. Mientras que el cociente de intensidades correspondientes es de ~ 4.8 y 5.5, para las muestras 2 y 3 respectivamente. Esta gran diferencia en las amplitudes determinadas es un indicador de que las muestras 2 y 3 deben poseer una densidad de estados muy grande.

Para estudiar cuales son los orígenes de la fotoluminiscencia en estas PZnO se realiza el mismo estudio que se llevo a cabo en el caso de la FL de *Si*. Se descomponen los espectros con ajustes gaussianos, procediendo de la misma forma que en el *Si*. En la Figura 6.31 se puede observar el ajuste gaussiano realizado sobre la muestra *I*, el espectro experimental es la curva de círculos grises mientras que el ajuste es la curva verde. Solo se ajustó la parte del espectro que tiene forma de banda gaussiana. El pico del ajuste gaussiano se calculo en una energía de ca. *2.41* eV, que se corresponde muy bien con el valor reportado para la banda de luminiscencia verde.



Figura 6.31: Espectro de FL de la muestra *l* y su ajuste a un pico gaussiano.

Los ajustes de las muestras 2 y 3 pueden observarse en la Figura 6.32. La organización de ambas figuras es idéntica a la de la Figura 6.31: el espectro experimental es la curva de círculos negros, mientras que las dos bandas de luminiscencia encontradas se representan por las curvas roja y verde. La banda roja, está centrada ca. 1.77 eV (muestra 2) y 1.73 eV (muestra 3), mientras que para la banda verde, los picos están centrados en una energía de ca. 2.18 eV (ambas muestras). En este caso se cambio la región espectral para centrarse en los picos observados.



Figura 6.32: Espectros de FL de las *PZnO 2* (izquierda) y *3* (derecha) con sus respectivos ajustes gaussianos. En estos casos se tienen dos bandas de luminiscencia.

Estas bandas de FL coinciden con las que se esquematizan en la Figura 6.17 por lo que es de esperar que en las tres muestras los defectos intrínsecos más comunes sean V_0 y O_i , en particular, y dados los valores de los picos de las bandas de emisión el defecto dominante en la FL de las muestras 2 y 3 serían el O_i mientras que para la muestra *1* serían las V_0 .

Como se mencionó mas arriba, la muestra 1 a diferencia de las muestras 2 y 3 esta sometido a un estrés biaxial producido por el lattice mismatch entre la red cristalina de *GaN* del sustrato y la red cristalina del *ZnO*. Existen gran variedad de reportes que indican cual es el comportamiento del bandgap con respecto a stress biaxial [6.42-6.44]. Ellos indican, que al someter a las muestras a dicho stress el ancho de la banda prohibida aumenta. Por lo tanto, si las bandas de luminiscencia se deben a transiciones desde la banda de conducción o estados rasantes a estados profundos, o los procesos ocurren desde estados profundos a la banda de valencia se espera que dichos transiciones también aumenten su energía. Por lo tanto, se espera un corrimiento azul (hacia energías mayores) en las bandas de luminiscencia observadas en la muestra 1.

Sin embargo, viendo los aumentos del ancho del bandgap con el stress [6.42-6.44] este corrimiento es menor que el obtenido en los picos de emisión verdes (~0.23 eV). Por lo tanto, el cambio tan notable en la FL observada para estas muestras tiene que estar asociado con un cambio importante en la densidad de estados de defectos. Ya que el corrimiento previsto debido al stress biaxial sería menor que el observado. Es de amplio conocimiento que el mecanismo para la relajación de cristales que presentan lattice mismatch suele ser el de generar misfits-dislocations. Recordando que la diferencia en las densidades de las FL observadas es muy grande, sugiere una gran diferencia en las densidades de defectos. Entonces, es muy probable que la diferencia en los espectros se deba a que las muestras 2 y 3, que por tener mayor espesor se encuentran relajadas, tengan debido a esas misfits-dislocations una mayor densidad de estados de defectos que provocan el cambio observado en la FL.

6.3. Resumen.

Se estudió la fotoluminiscencia de distintas muestras de Silicio nanoestructurados: Nanohilos de Si y Silicio poroso. Este estudio cumplió además el propósito de servir para afinar el montaje experimental para la medición de la fotoluminiscencia. Los espectros de fotoluminiscencia de ambos tipos de muestras son muy similares entre si a pesar de las claras diferencias en la morfología de las muestras. A partir de la determinación de las bandas de luminiscencia mediante el ajuste de picos gaussianos se encontró que la fotoluminiscencia en estas muestras está formada por la superposición de la banda de luminiscencia roja y anaranjada. Estas bandas de luminiscencia están originadas en estados de defectos en la superficie de Si y a defectos en una capa superficial de *SiO_x* que recubre a los nanohilos.

Se estudió la fotoluminiscencia de nanopartículas de *ZnO* que exhiben efectos de confinamiento cuántico debido a su pequeño tamaño cristalino. En estas muestras la fotoluminiscencia se origina en estados de defectos. El posible origen de las bandas de luminiscencia encontradas a partir de los ajustes gaussianos, se debe a la existencia de defectos intrínsecos en el *ZnO*. Los defectos puntuales que mejor explican la FL observada son Zn_i , O_i y V_O . Las nanopartículas fueron crecidas utilizando dos catalizadores diferentes. En ambos tipos de muestras se encontraron las mismas bandas de luminiscencia aunque la fotoluminiscencia de ambas muestras no sigue el comportamiento asociado al confinamiento cuántico. El comportamiento de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras debe estar ocasionado en una diferencia en la densidad de estados de defectos de un tipo y otro en cada muestra.

El espectro de los nanohilos de *ZnO* esta compuesta por 3 bandas de luminiscencia roja, anaranjada y verde. Estas bandas pueden estar originadas por estados de defectos de $Zn_i y V_0$.

Por último, se estudiaron películas delgadas de ZnO crecidas en un sustrato de GaN. En este caso se estudia la fotoluminiscencia de estas muestras donde una de ellas está sometida a tensiones biaxiales, mientras que la otra por tener mayor espesor está relajada. En este caso, el sustrato de GaN por sus similitudes con el ZnO y al ser muy delgadas las películas, se debió sustraer la influencia de la fotoluminiscencia de GaN. El método implementado permitió una buena corrección del espectro de fotoluminiscencia experimental. Una vez minimizada la influencia del GaN se estudió la fotoluminiscencia visible del ZnO. Al compararse los espectros se encontró que las diferencias en ellos no se pueden explicar si sólo se tiene en cuenta el comportamiento esperado al tenerse una muestra tensionada. Entonces, la diferencia en los espectros se debe a una diferencia en las densidades de estados de defectos. Esta diferencia se asocia al proceso de relajación de la muestra que ocurre formando dislocaciones en la estructura cristalina, provocando así un aumento de la cantidad de un tipo de defectos por sobre lo que se tendría para la muestra tensionada.

6.4. Referencias.

6.1-"Semiconductors: Data Handbook" O. Madelung. Springer. 3^{ra} Edición, (2004).

6.2- "*Nature of the band gap of silicon and germanium nanowires*" C. Harris, E.P O'Reilly, Phys. E, 32, (2006), 341-345.

6.3- "An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires" P. R. Bandaru. P. Pichanusakorn, Semicond. Sci. Technol. 25, (2010), 024003.

6.4- "Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirectgap materials" T. Takagahara. K. Takeda, Phsy. Rev. B 46, (1992), 15578-15581.

6.5- "An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires" P. R. Bandaru, P. Pichanusakorn, Semiconductor Sci. Technol 25 (2010), 153310.

6.6- *"First-principles optical properties of silicon and germanium nanowires"* M. Bruno, M. Palummo, S. Ossicini, R. Del Sole, Surface Science 601 (2007), 2707.

6.7- "Origin of the 745 nm photoluminescence from small diameter silicon nanowires" Y. Xiong, X. L. Wu, S.J. Xiong, Z. Y. Zhang, G.G. Siu, P.K. Chu, Solid State Commun. 148 (2008), 182.

6.8- "Photoluminescence and growth mechanism of amorphous silica nanowires by vapor phase transport" Y. Yang, B.K. Tay, X.W. Sun, H.M. Fan, Z.X. Shen, Phys. E 31 (2006), 218.

6.9- "Optical properties of silicon nanowires from cathodoluminescence imaging and time-resolved photoluminescence spectroscopy" M. Dovrat, N. Arad, X.-H. Zhang, S.-T. Lee, A. Sa'ar, Phys. Rev B 75, (2007), 205343.

6.10- "Oxygen-related red photoluminescence bands in silica glasses" Y. Sakurai, Journal of Non Crystalline Solids 316, (2003), 389-392.

6.11- "Light emission from as-prepared and oxidized Si nanowires with diameters of 5-15 nm" Z. Y Zhang, X.L. Wu, J.C. Shen, L.W. Yang, Y. Shi, P.K. Chu, G.G. Siu, Journal. Crys. Growth 285, (2005), 620-626.

6.12- "Hot carriers and excitation of Si/SiOx interface defect photoluminescence in Si nanocrystallites" T. V. Torchynska, A. Diaz Cano, M. Morales Rodriguez, L. Yu. Khomenkova. Phys. B 340-342, (2003), 1113-1118.

6.13- "Fabrication and Charaacterization of Policrystalline Silicon nanowires with silverassistance by electroless deposition" X. Sun, R. Tao, L. Lin, Z. Li, Z. Zhang, J. Feng. Appl. Surf. Sci. 257, (2011), 3861-3866.

6.14- *"Single-crystalline silicon nanowire array-based photoelectrochemical cells"* E. A. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, R. E. Marotti, J. R. Ramos-Barrrado. J. Electrochem. Soc. 156, (2009), K77-K81.

6.15- "Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of single crystalline silicon nanowire arrays" E. A. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, R. E. Marotti, J. R. Ramos-Barrrado. Thin Solid Films, 518, (2010), 1804-1808.

6.16- "Optical Electronics" A. Yariv. 4^{ta} Edición, Saunders College Publishing, (1990).

6.17- "Optoelectronics An Introduction." J. Wilson, J. F. B. Hawkes. 2^{da} Edición, Pretince Hall, (1993).

6.18- "Structural and optical features of nanoporous silicon prepared by electrochemical anodic etching" D. A. Kim, S.-I. Im, C.M. Whang, W.-S. Cho, Y.-C. Yoo, N.-H. Cho, J.-G. Kim, Y.-J. Kwon. Appl. Surf. Sci. 230, (2004), 125-130.

6.19- "*Photoluminescence from photochemically etched silicon*" R.E. Marotti, E. Quagliata, E.A. Dalchiele, Sol. En. Matt. & Sol. Cells.76, (2003), 263.

6.20- "Optical properties of porous silicon surface" E. Chambon, E. Florentin, T. Torchynska, J. González-Hernández, Y. Vorobiev. Micr. Jour. 36, (2005). 514-517.

6.21- "Correlation between reflectivity and photoluminescent properties of porous silicon films" D. Verma, F. Khan, S. N. Singh, P.K. Singh. Sol. Ener. Mat. & Sol Cells, 95, (2011), 30-33.

6.22- "Silicon nanoporous pillar array: A silicon hierarchical structure with high light absorption and triple-band photoluminescence" H. J. Xu, X. J. Li. Opt. Express, 16, (2008), 2933-2941.

6.23- "Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscalesilicon-particle-embedded silicon oxide" G. G. Qin, Y. J. Li, Phys. Rev. B. 68,(2003), 085309, 0853091-0853097.

6.24- "SiOx luminescence from light-emitting porous silicon: Support for the quantum confinement/luminescence center model" D.W. Cooke, B. L. Bennett, E. H. Farnum, W. L. Hults, K. E. Sickafus, J. F. Smith, J. L. Smith, T. N. Taylor, P. Tiwari, Appl. Phys. Lett. 68, (1996), 1663-1665.

6.25- "Variation of double-peak structure in photoluminescence spectra from porous silicon with excitation wavelength" J. Q. Duan, H. Z. Song, G. Q. Yao, L. Z. Zhang, B. R. Zhang, G. G. Qin. Superlattices and Micros. 16, (1994), 55-58.

6.26- *"Photoluminescence of ZnO nanowires dependent on O2 and Ar annealing"* B. Ha. H. Ham, C. J. Lee. J. Appl. Phys. and Chem. Of Solids, 69, (2008), 2453-2456.

6.27- "Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N2 and O2" X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Lin, C. S. Xue, H. Z. Zhang, C. Yang. Physica B, 388, (2007), 145-152.

6.28- "A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods" C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho. J. Appl Phys. 105, (2009), 013502.

6.29- "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates" B. Lin, Z Fu, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. 79, (2001), 943.

6.30- "The origin of the red emission in n-zno nanotubes/p-gan white light emitting diodes" N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur, M. Willander. Nanoscale Res. Lett. 6, (2011), X 1-7.

6.31- "Influence of annealing on stimulated emission in ZnO nanorods"

W. M. Kwok, A. B. Djurišić, Y. H. Leung, D. Li, K. H. Tam, D. L. Phillips, W. K. Chan. Appl. Phys. Lett. 89, (2006), 183112.

6.32- "A comprehensive review of ZnO materials and devices" Ü Ozgür, L. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç J. Appl. Phys. 98, (2005), 041301.

6.33- "Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films" H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim, S. Y. Lee, J. Appl. Phys. 95, (2004), 1246-1250.

6.34- "Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films" C. V. Manzano, D. Alegre, O. Caballero-Calero, B. Alén, M. S. Martín-González, J. Appl. Phys. 110, (2011), 043538.

6.35- "Improvement of optical properties of post-annealed ZnO nanorods" J. Lee, J. Chung, S. Lim. Physica E, 42, (2010), 2143-2146.

6.36- "Study on the defects of ZnO nanowire" D. F. Wang, T. J. Zhang. Solid State, Comm. 149, (2009), 1947-1949.

6.37- "Photouminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygendeficient ZnO films" X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, H. C. Ong, Appl. Phys. Lett. 78, (2001), 2285.

6.38- "Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength" A. B. Djurišić Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, S, Gwo. Appl. Phys. Lett, 88, (2006), 103107.

6.39- "A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods" C. Y. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho. J. Appl. Phys Lett. 105, (2009), 013502.

6.40- "Defect photoluminescence of ZnO nanorods synthesized by chemical methods" Y. H. Leung, A. B. Djurišić, Z. T. Liu, D. Li, M. H. Xie, W. K. Chan, J. of Phys. Chem. of Solids. 69, (2008), 353-357.

6.41- "Zinc-oxide nanowires electrochemically grown onto sol-gel spin-coated seed layers" C. D. Bojorge, V. R. Kent, E. Teliz, H. R. Cánepa, R. Henríquez, H. Gómez, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele. Phys. Stat. Solid. 208, (2011), 1662-1669.

6.42- "Biaxial stress-dependent optical band gap, crystalline, and electronic structure in wurtzite ZnO: Experimental and ab initio study" Y. F. Li, B. Yao, Y. M. Lu, Y. Q. Gai, C. X. Cong, Z. Z. Zhang, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, B. H. Li, D. Z. Shen, X. W. Fan, Z. K. Tang. J. Appl. Phys. 104, (2008), 083516.

6.43- "Electronic and optical properties of ZnO thin film under in-plane biaxial strains: *Ab initio calculation*" Y. Q. Gai, B. Yao, Y. M. Lu, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, X. W. Fan. Physica Lett. A, 372, (2007), 72-76.

6.44- "Characterization of biaxial stress and its effect on optical properties of ZnO thin films" Y. F. Li, B. Yao, Y. M. Lu, C. X. Cong, Z. Z. Zhang, Y. Q. Gai, C. J. Zheng, B. H. Li, Z. P. Wei, D. Z. Shen, and X. W. Fan, L. Xiao, S. C. Xu, and Y. Liu. Appl. Phys. Lett, 91, (2007), 021915.

Capítulo 7

Conclusiones.

Se estudiaron las propiedades ópticas de materiales semiconductores nanoestructurados. Se trabajó en diversas morfologías de *ZnO*: películas delgadas, nanohilos y nanocristales. Además, se estudiaron muestras de nanohilos de *ZnO* sensibilizados con *CdS* y Cu_2O . El trabajo se enfocó en el estudio del coeficiente de absorción óptica y la fotoluminiscencia.

7.1. Absorción Óptica.

En la sección 4.2.1. se estudió la absorción óptica de películas delgadas de ZnO. Dado el pequeño tamaño de los nanocristales se observaron efectos de confinamiento cuántico. Estos efectos de confinamiento producen un aumento del ancho de la banda prohibida. En particular, se encontró que la posición del borde de absorción sigue de muy buena forma el comportamiento esperado por el modelo de Brus. La concordancia con los datos experimentales es muy buena incluso cuando se consideran distintos valores reportados para los parámetros del modelo. La pequeña desviación con este modelo puede estar ocasionada en el hecho de que las caracterizaciones necesarias (Scherrer para el tamaño de los cristales y Transmitancia óptica para el borde de absorción) son sensibles a distintas características de los nanocristales. La caracterización por Scherrer es más sensible a los cristales más grandes, mientras que el confinamiento cuántico es más fuerte en los cristales más pequeños. Esto producirá la subestimación en el modelo de Brus.

Para el caso de los nanohilos de ZnO se encontró que el comportamiento del borde de absorción depende de la morfología de los nanohilos. A su vez, la forma del espectro de absorción óptica será también dependiente de la morfología de los nanohilos. Un primer estudio de este comportamiento se detalla en el apéndice I.

Posteriormente, se estudió el espectro de absorción óptica de los nanohilos de ZnO sensibilizados con otros semiconductores. Para los nanohilos sensibilizados con CdS se encontró un aumento en la absorción óptica en el rango de energías del espectro visible, dicho aumento, depende de la cantidad de CdS presente en la muestra. Este comportamiento se confirmó mediante el uso de simulaciones basadas en la aproximación de medio efectivo. En particular, se encontró que con ese modelo sencillo hay un leve corrimiento en el coeficiente de absorción al aumentar la proporción de CdS. Los datos experimentales presentan por un lado lo que parece ser un corrimiento por confinamiento cuántico. Por otro lado, también presentan un corrimiento hacia menores energías significativamente mayores a los observados en las simulaciones. Estos corrimientos mayores pueden estar ocasionados por la acumulación de nanocristales de CdS a medida que aumentan los ciclos de SILAR. Esta acumulación producirá un desorden que trae aparejado una disminución en las posiciones del borde de absorción.

Se tiene un comportamiento similar cuando se sensibilizan las muestras con Cu_2O . En este caso la naturaleza más complicada de la estructura electrónica lleva a que la determinación del borde de absorción de la muestra sea más compleja. En particular se buscaron los distintos bordes de absorción, encontrándose las líneas excitónica amarilla, verde y violeta.

Por último, se destaca el comportamiento observado en el espectro, la aparición de dos o más bordes de absorción en la muestra sensibilizada. Esto se corresponde con una separación espacial de ambos semiconductores, lo que implica que no se forman compuestos binarios ni ternarios. También, se destaca el procedimiento usado para la determinación de los bordes de absorción. La determinación sucesiva (con la posterior sustracción del coeficiente de absorción experimental) de los bordes de absorción permite obtener buenos resultados aún cuando hay varios bordes de absorción presentes y la determinación de los mismos es muy complicada (como en el caso del Cu_2O).

7.2. Fotoluminiscencia.

7.2.1. Fotoluminiscencia en Silicio.

Se estudió la fotoluminiscencia de *Si* tanto de nanohilos de Silicio como de π -*Si*. Se destaca el hecho de que a pesar de que son dos morfologías muy diferentes entre sí, ambos tipos de muestras presentan una fotoluminiscencia muy parecida. Esto es un fuerte indicador de que la fotoluminiscencia se origina en estados de defectos. En particular, la fotoluminiscencia parece estar originada en estados de defectos en la superficie de las muestras. También, puede estar ocasionada en una capa de óxido (ubicada en la superficie) o en una capa de Silicio amorfo ubicada entre el *Si* cristalino y la capa superficial de óxido de Silicio *SiO*₂.

7.2.2. Fotoluminiscencia en ZnO.

Se estudió la fotoluminiscencia de ZnO de varias muestras de ZnO en distintas morfologías. En este caso también se interpretaron los resultados en función de la fotoluminiscencia desde estados de defectos intrínsecos en ZnO.

En las nanopartículas de ZnO se pudo estudiar el comportamiento de la fotoluminiscencia en el caso de tener efectos de confinamiento cuántico. Se encontró un aumento de la energía del pico de emisión en la bandas de luminiscencia mayor al corrimiento observado para el borde de absorción por confinamiento cuántico. Dado que el origen de la fotoluminiscencia visible está en estados de defectos. El comportamiento observado se puede explicar dado que estas muestras fueron preparadas a partir de soluciones diferentes por lo que tendrán distintas densidades de estados de defectos.

Para los nanohilos de ZnO se encontró que la fotoluminiscencia no depende de la longitud de onda de excitación óptica. Además, se produce en los mismos estados de defectos intrínsecos como en el caso de las nanopartículas.

Para películas delgadas de ZnO crecidas en un sustrato de GaN también se observó un corrimiento en las bandas de emisión al comparar los espectros de distintas muestras. En este caso, el corrimiento observado se debe a la tensión epitaxial en una de las muestras. A partir del estudio de los espectros se encontró una gran diferencia en las densidades de defectos en la muestra relajada. Esta diferencia en las densidades de defectos se debe al proceso de relajación de esas tensiones que ocurre en la muestra que no esta sometida a las tensiones.

7.3. Perspectivas y trabajos futuros.

El trabajo realizado ha dado lugar a distintas actividades para continuar con el trabajo de investigación. En particular, es interesante estudiar el comportamiento de las estructuras compuestas con nanohilos de ZnO como base pero sensibilizados por otros materiales semiconductores o sensibilizados mediante otras técnicas. También, estudiar la disminución de la energía del borde de absorción con el número de ciclos de SILAR para comprender mejor el mecanismo que la produce.

Además de continuar utilizando el método empleado en este trabajo para nuevos materiales compuestos, se podría continuar con el estudio mostrado en el apéndice I. Un estudio más detallado sobre la dispersión de la luz en estos materiales nanoestructurados puede llevar a nuevos resultados. Para ello es importante practicar mejoras al montaje experimental y estudiar en más detalle los modelos existentes.

También, es interesante estudiar la dinámica de los portadores de carga en estas estructuras compuestas, sobretodo si se tiene en cuenta la posibilidad de utilizar estos materiales en la fabricación de celdas fotovoltaicas.

En cuanto a las medidas de fotoluminiscencia, es importante implementar modificaciones en el montaje experimental. Se podrían realizar otro tipo de medidas de fotoluminiscencia (p.e. a bajas temperaturas), o mejorar la resolución o capacidad de detección (incorporación de nuevos filtros, cambios de la fuente de excitación o en el espectrómetro detector).

Continuar con el estudio en las muestras de π -Si, en particular buscar una correlación de los cambios en la fotoluminiscencia con cambios en la superficie de π -Si. Esto es, el uso de la fotoluminiscencia de estos materiales como sensores químicos.

Continuar con el estudio de la fotoluminiscencia en ZnO buscando generar más información para la determinación del origen de la fotoluminiscencia. En particular, estudiar la incidencia del los grupos OH en el espectro de fotoluminiscencia.

7.4. Lista de Publicaciones.

7.4.1. Publicaciones en revistas arbitradas:

1. "ZnO nanorod/CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications". Gariné Guerguerian, Fernando Elhordoy, Carlos J. Pereyra, Ricardo E Marotti, Francisco Martín, Dietmar Leinen, José R Ramos-Barrado y Enrique A Dalchiele. Nanotechnology,22 505401 (2011)

2. "ZnO/Cu2O heterostructure nanopillar arrays: synthesis, structural and optical Properties." Gariné Guerguerian, Fernando Elhordoy, C. Javier Pereyra, Ricardo E. Marotti, Francisco Martín, Dietmar Leinen, José R. Ramos-Barrado, Enrique A. Dalchiele. Journal. Physics D: Applied Physics 45 (2012) 245301

3. "Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Films from Dimethylsulfoxide Solution: Effect of Temperatures on the Morphological and Optical Properties". A. Tello, H. Gómez, G. Riveros, C. J. Pereyra, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti. Journal of the Electrochemical Society. V 159, 12, (2012)

4. "Electrochemically Grown ZnO Nanorod Arrays Decorated with CdS Quantum Dots by Using a Spin-Coating Assisted Successive-Ionic-Layer-Adsorption and Reaction Method for Solar Cell Applications" Lucia Campo, Carlos J. Pereyra, Lucia Amy, Fernando Elhordoy, Ricardo E. Marotti, Francisco Martín, José R. Ramos-Barrado, Enrique A. Dalchiele. Journal of Solid State Science and Technology, 2, (2013), Q151-Q158.

5. "Growth of Epitaxial Zinc Oxide Thin Films onto Gallium Nitride by Electrodeposition from a Dimethylsulfoxide Based Electrolytic Solution" Humberto Gómez, Solange Cantillana, Gonzalo Riveros, Sofia Favre, Carlos J. Pereyra, Daniel Ariosa, Ricardo E. Marotti, Enrique A. Dalchiele. Aceptado para su publicación en: Int. J. Electrochem. Sci.

7.4.2. Y a las siguientes presentaciones en congresos:

1. Presentación Oral: *"Fotoluminiscencia de Nanohilos Semiconductores usando LEDs Ultravioletas como fuente de excitación"*. Javier Pereyra, Ricardo Marotti. XVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores AUGM. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina. 19-21 de Octubre 2010.

2. Presentación Oral: *"Fotoluminiscencia de nanoestructuras de ZnO en diferentes morfologías"*. Carlos J. Pereyra, M. Berruet, M. Vázquez, Gugu H. Mhlongo, M. Dhlamini, H.Gómez, S. Cantillana, G. Riveros, Sofia Favre, Daniel Ariosa, F. Elhordoy, Enrique A. Dalchiele, Ricardo E. Marotti. XIII Reunión de La Sociedad Uruguaya de Física. Balneário Solís, Uruguay, 26 y 27 de Octubre 2012.

3. Poster: "*Optical Properties of ZnO Nanorod/CdS nanocrystal core-shell array*." Javier Pereyra, Gariné Guerguerian, Fernando Elhordoy, Francisco Martín, Dietmar Leinen, José Ramón Ramos-Barrado, Enrique A Dalchiele, Rocardo E. Marotti. Workshop on Nanophotonics. Trieste, Itália, 3 al 7 de Diciembre de 2012.

4. Poster: "Optical Properties of ZnO Nanowires sensitized with CdS and Cu_2O " C.J. Pereyra; G. Guerguerian; F. Elhordoy R. E. Marotti; F. Martín; D. Leinen; L. Martinez; J.R. Ramos-Barrado; E.A. Dalchiele. XIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. Cuiabá, Brasil, 9-13 de Julio 2012.

5. Poster: "Propiedades Ópticas de Nanohilos de ZnO y Nanohilos de ZnO Sensibilizados con CdS y Cu_2O " C.J. Pereyra; G. Guerguerian; F. Elhordoy R. E. Marotti; F. Martín; D. Leinen; L. Martinez; J.R. Ramos-Barrado; E.A. Dalchiele. II Reunión Conjunta AFA-SUF. Facultad de ingeniería, Universidad de la Republica, Montevideo, Uruguay. 20-23 de Setiembre 2011.

Apéndice I

Dispersión de la Luz en Materiales Nanoestructurados.

En este apéndice se mostrarán diferentes resultados experimentales sobre muestras de nanohilos de *ZnO*. Estos experimentos están enfocados al estudio de la dispersión de la luz en la nanoestructura de la muestra. Las experiencias de laboratorio, consisten en la medición simultánea de la transmitancia y reflectancias ópticas. En particular se busca medir la transmitancia directa (T_d) y total (T_t). Donde, por directa se entiende que la transmitancia se midió haciendo incidir la luz de forma normal a la muestra y detectando en la misma dirección con la fibra óptica (ver figura 1). Mientras que la total se determinó utilizando la esfera integradora como detector. Este dispositivo permite sumar todo el flujo reflejado o transmitido (en este caso), de esta forma se captura toda la luz que atraviesa la muestra. En la figura I.1 se puede ver un esquema del montaje experimental usado para la determinación de la transmitancia directa. La luz incidente emitida por una lámpara se redirige a la muestra mediante una fibra óptica, para la medición de la intensidad trasmitida se utiliza otra fibra óptica (acoplada al espectrómetro) en la misma dirección que la fibra emisora. En el caso de la transmitancia total se sustituye la fibra receptora por una esfera integradora.

También, se midieron las reflectancia difusa (R_{dif}) es la suma de la luz dispersada en todas las direcciones y la reflectancia total (R_t) que es R_{dif} sumada a la reflectancia especular. Para lograr estas mediciones (Transmitancia y Reflectancia) se utilizó un conjunto de esferas integradoras ISP-REF y FOIS-1 de Ocean Optics. Además, todos los espectros se estudiaron usando un espectrómetro Oriel S2000 que requiere del uso de fibras ópticas para acoplar la luz incidente (también de Ocean Optics).



Figura I.1: Esquema experimental para la medición de la transmitancia directa.

Los resultados que se muestran a continuación constituyen un abordaje preliminar y son un primer acercamiento al estudio de la dispersión óptica tanto desde el punto de vista experimental como de interpretación de los resultados. Además, se obtuvieron durante el proceso de puesta en marcha de un montaje experimental y un algoritmo de interpretación de los resultados que permita la obtención del coeficiente de dispersión σ .

En la figura I.2 puede observarse el espectro de transmitancia óptica de una muestra de nanohilos de ZnO. La curva azul corresponde con la transmitancia directa mientras que la curva negra corresponde con la transmitancia total. El trabajo se enfocará en el rango espectral comprendido entre 380 y 1000 nm. Esto es porque se busca hallar la dispersión de la luz principalmente en al región en que le ZnO es transparente (menores energías que las del borde de absorción). Además la señal detectado por el espectrómetro es muy ruidosa para longitudes de onda menores a 370 nm.



Figura I.2: Espectros de Transmitancia óptica de una muestra de nanohilos de *ZnO*. Pueden observarse el espectro de transmitancia total (curva negra) y Directa (curva azul).

En la figura I.3 puede observarse el coeficiente de absorción de la muestra de nanohilos de ZnO obtenido a partir de la transmitancia directa como en los casos anteriores. El borde de absorción del ZnO no se observa tan claramente debido a lo ruidoso del espectro en esa región. El espectro presenta las mismas propiedades que se observaron a lo largo del capítulo 4.



Figura I.3: Espectros de coeficiente de absorción, el borde de absorción del *ZnO* no se observa tan claramente debido a la falta de resolución del espectrómetro.

Para la interpretación de los resultados en este caso, en lugar de buscar una absorción de background se procedió a estudiar la dispersión. En la figura 4 se realizó un

gráfico de α vs. $1/\lambda^4$. Se puede observar un comportamiento lineal en el coeficiente de absorción tal y como si fuera producto de scattering de Rayleigh. Con el fin de sustraer esta absorción se realizó un ajuste lineal en esa zona y poder corregir el coeficiente de absorción. Esto constituirá el primer intento de sustraer la dispersión óptica de los datos experimentales.



Figura I.4: Espectros de coeficiente de absorción en función $de l/\lambda^4$. La recta roja constituye un ajuste lineal de los datos.

Posteriormente a la realización del ajuste lineal se procedió a sustraer el coeficiente de absorción reconstruido a partir del ajuste lineal α_R de esta forma se pudo corregir el coeficiente de absorción experimental (α_{exp}) $\alpha_c = \alpha_{exp} - \alpha_R$

En la figura I.4 se observa el espectro de absorción experimental α_{exp} (curva negra) el coeficiente de absorción reconstruido a partir del ajuste lineal α_R y el coeficiente de absorción corregido (curva azul) $\alpha_c = \alpha_{exp} - \alpha_R$.



Figura I.5: Espectros de Transmitancia óptica de una muestra de nanohilos de *ZnO*. Pueden observarse el espectro de transmitancia total (curva negra) y Directa (curva azul).

A partir del coeficiente de absorción puede compararse la transmitancia óptica experimental y la que ocurriría si sólo se tiene en cuenta la dispersión. En la figura I.6 se observa nuevamente el espectro de transmitancia óptica (curva verde) por otro lado, a partir del ajuste lineal puede construirse una transmitancia por dispersión (curva roja). Las dos rectas verticales se colocaron para delimitar 3 zonas en el espectro según el comportamiento del espectro observado. En la primera región $\lambda < 440$ nm predomina la absorción óptica. En la segunda 440 nm $<\lambda < 600$ nm hay una gran concordancia entre ambos espectros. Mientras que para $\lambda > 600$ nm se tiene una diferencia muy grande en ambos espectros. El posible origen de esta diferencia puede estar dado por el aumento de la reflectancia especular. Dicho aumento se muestra en el inset donde, puede verse como la reflectancia total se vuelve mayor a la reflectancia difusa, este aumento en la reflectancia total por sobre la difusa se debe a un incremento en la reflectancia especular.



Figura I.6: Espectros de Transmitancia óptica (curva verde), transmitancia reconstruida a partir de α_R (curva roja). En el inset, cociente entre R_{tot} y R_{dif} (R_{tot} / R_{dif}).

Lo observado en la figura I.6 es un indicador de que los efectos de dispersión pueden ser muy importantes en estas nanoestructuras. Y se observa que por debajo del borde de absorción hay un predominio del scattering de Rayleigh



Figura I.6: Espectros del coeficiente de dispersión σ vs. $1/\lambda^4$ puede verse como el espectro sigue de muy buena forma el comportamiento esperado para dispersión de Rayleigh.

Una vez realizadas estas medidas se pudo obtener un coeficiente dispersión (σ) de la luz en la muestra. El resultado puede observarse en la figura *I.6*. Se destaca el hecho de que verifica la relación de dispersión por Rayleigh.

Si bien en este caso el estudio de los resultados experimentales permite obtener como resultado la obtención de un coeficiente de dispersión que parece obedecen de buena forma el comportamiento esperado para el scattering de Rayleigh. Estos resultados no fueron repetibles al cambiar las muestras en estudio. Si bien las diferencias en los espectros de transmitancia resultan claramente visibles (como se vieron en el capítulo 4) resta aún mucho trabajo para poder lograr obtener el coeficiente de dispersión en estos materiales. Lograr corregir la transmitancia de forma que no incluya los efectos de la reflectancia y dispersión de la luz y encontrar alguna relación entre σ y la morfología de las muestras son los caminos a seguir.
Apéndice II.

Aproximación de Medio Efectivo.

En este anexo se introducen modelos numéricos usando las teorías de medios efectivos más utilizadas. Posteriormente se estudiará el Modelo de Medio Efectivo o Modelo de Bruggeman. Por último, se aplicará este modelo al caso de medios constituidos por la mezcla de dos materiales cuyas propiedades estando separados son bien conocidas estos son: ZnO y CdS. Posteriormente se extiende a ZnO y Cu_2O .

II.1 Teorías de medios efectivos.

Supóngase que se tienen dos materiales de distintas constantes dieléctricas (complejas) ε_1 y ε_2 que forman un nuevo material compuesto ε_c . Para estudiar las propiedades ópticas de este material compuesto se debe tener en cuenta ambos materiales y la forma en que se mezclan para dar lugar al material total. Distintas teorías se han elaborado para el estudio de dichos materiales compuestos, la mayoría de ellas usan la fracción de volumen como el parámetro que caracteriza al material. La fracción de volumen de cada especie viene dada por $f_j = V_j/V$ donde V_j el volumen del material j y V es el volumen del material total.

Si se considera que uno de los materiales actúa como la matriz donde, el otro material se incluye y que dichas inclusiones son esféricas y están muy separadas entre si (es una mezcla diluida) se tiene que:

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_1}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_1} = f \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \qquad \qquad II.1$$

La ecuación (*II.1*) es el resultado obtenido por Maxwell Garnet para la constante dieléctrica del material compuesto. Este resultado es útil si en el material se puede distinguir claramente entre las inclusiones y la matriz total y también sí las inclusiones están lo suficientemente diluidas en la matriz. La diferencia entre las polarizabilidades de cada medio producirá una contribución al momento dipolar del material total que repercutirá en una nueva constante dieléctrica [II.1].

Si se asume que el material está en el vacío se tendrá que la constante dieléctrica del medio efectivo será:

$$\frac{\varepsilon_c - 1}{2 + \varepsilon_c} = \sum_j f_j \frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2}$$
 II.2

Aquí se consideró inclusiones de forma esférica y que la constante dieléctrica del vacío $\varepsilon_0=1$. La expresión (*II.2*) es la aproximación de Lorentz-Lorenz. Por último, si se considera que la matriz misma para la mezcla es el medio efectivo se obtiene como resultado:

$$0 = \sum_{j} f_{j} \frac{\varepsilon_{j} - \varepsilon_{c}}{\varepsilon_{j} + 2\varepsilon_{c}}$$
 II.3

Esta expresión se conoce con el nombre de Aproximación de Medio Efectivo o Aproximación de Bruggeman. Para finalizar, si se desea considerar distintas morfologías para las inclusiones se puede extender la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$0 = \sum_{j} f_{j} \frac{\varepsilon_{j} - \varepsilon_{c}}{\varepsilon_{c} + (\varepsilon_{j} - \varepsilon_{c})L_{j}}$$
 II.4

donde L_j es el factor de despolarización y depende de la morfología de las inclusiones, será $L_j = 1/3$ para esferas y $L_j = 1/2$ si la simetría predominante es cilíndrica (en el caso de que el campo eléctrico esté en la dirección perpendicular al eje del cilindro). Por lo tanto si se está estudiando sistemas binarios compuestos por NH de *ZnO* sensibilizados con *CdS*. La expresión que debería usarse para estudiar la constante dieléctrica para la mezcla será:

$$f\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_c}{\varepsilon_c + (\varepsilon_1 - \varepsilon_c)L_1} + (1 - f)\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_c}{\varepsilon_c + (\varepsilon_2 - \varepsilon_c)L_2} = 0 \qquad II.5$$

A partir de esta expresión es posible calcular la constante dieléctrica efectiva del material compuesto. Se debe disponer, a modo de punto de partida del valor de las constantes dieléctricas de los dos materiales constitutivos. En nuestro caso se consideran que las inclusiones son cilíndricas (para el ZnO) y esféricas para CdS siguiendo lo realizado en [II.2, II.3].

Una vez obtenida la expresión general para la constante dieléctrica del material compuesto es posible obtener las constantes ópticas del material índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k). Para que la comparación con los resultados experimentales sea lo más representativa posible se buscó que el análisis de estos resultados numéricos fuera idéntico al estudio de los datos experimentales. Por lo tanto, una vez obtenida la constante dieléctrica del material compuesto se procedió a calcular la transmitancia óptica de una película de este material. Para el cálculo se usaron las constantes ópticas del material para calcular la reflectancia y transmitancia ópticas tanto de las superficies de la película como de la totalidad de la película [II.4]. Una vez obtenida la transmitancia óptica se procedió como si fuera una transmitancia medida experimentalmente. El cálculo de la transmitancia óptica se realizó siguiendo el estudio detallado en [II.4, II.5].

II.1.1. ZnO sensibilizado con CdS.

En esta sección se estudiaran medios compuestos basados en ZnO que se sensibilizaran con CdS. Los valores experimentales para las constantes dieléctricas de cada material se obtuvieron de una base de datos de constantes ópticas para el ZnO [II.6], y a partir de medidas experimentales de elipsometría de CdS [II.7, II.8].

En principio las simulaciones se realizaron considerando que las inclusiones en el material tenían diferente morfología, para el caso del ZnO se consideró que se trataban de

inclusiones cilíndricas L=1/2 y para el CdS se consideraron esféricas L=1/3. Posteriormente, se realizaron simulaciones considerando ambas inclusiones como esféricas y cilíndricas. En la Figura *II.1* pueden observarse espectros de transmitancia para diferentes fracciones volumétricas de CdS en la mezcla. Las líneas continuas representan los espectros cuando se considera a ambas inclusiones como esféricas (L=1/3). Los círculos rojos son los espectros obtenidos al considerar a ambas inclusiones como cilíndricas (L=1/2). Por último, los círculos azules son los espectros de transmitancia si se considera a las inclusiones de *ZnO* como cilíndricas y al *CdS* como esferas. Se puede observar que la diferencia entre todas las simulaciones es muy pequeña, Despreciando esta pequeña diferencia es que en el capítulo 5 se trabajó considerando a las inclusiones como esféricas. Esta elección nos permitió comparar con los resultados comúnmente reportados en la literatura sobre el estudio de medios efectivos [II.5, II.9-II.11]. Por último, se usó como sustrato para las muestras una capa delgada de *ZnO*, de esta forma es más sencillo emular el comportamiento de las muestras en el caso de que el recubrimiento con *CdS* no cubra la totalidad de la longitud de los nanohilos.



Figura II.1: Espectros de transmitancia de las distintas simulaciones. Las curvas negras son los espectros cuando se consideran ambas inclusiones como esféricas. Los círculos rojos es si se consideran inclusiones cilíndricas y los azules para inclusiones cilíndricas (*ZnO*) y esféricas (*CdS*). Se ven casos para distintas concentraciones de *CdS*.

Una vez seleccionados los detalles de las simulaciones se procedió al estudio más detallado del material compuesto al variar la concentración de *CdS*. Se observará como cambian los espectros de las constantes ópticas del material, al cambiar la concentración y posteriormente se detallará el comportamiento del espectro de transmitancia óptica



Figura II.2: Espectros de índice de refracción en función de la longitud de onda. Puede verse como cambia el espectro desde el del *ZnO* al del *CdS*. La curva negra corresponde con el índice del *ZnO* mientras que las otras curvas se corresponden con concentraciones de *CdS* de *20, 60 y 90* %, por último la curva roja corresponde solamente a *CdS*.

En la Figura *II*.2 pueden observarse el espectro del índice de refracción para distintas concentraciones de CdS (20, 60 y 90 %). Mientras que las curvas negra y roja se corresponden con el ZnO y CdS respectivamente. Se observa como a medida que aumenta la concentración de CdS el índice de refracción se va transformando desde el de ZnO al de CdS. El mismo fenómeno puede observarse en la Figura *II*.3 para el coeficiente de extinción. En particular se observa el aumento del coeficiente de extinción para energías menores en el rango del espectro visible.



Figura II.3: Espectros del coeficiente de extinción en función de la longitud de onda. Puede verse como cambia el espectro desde el del *ZnO* al del *CdS* La curva negra corresponde con el índice del *ZnO* mientras que las otras curvas se corresponden con concentraciones de *CdS* de 20, 60 y 90 %, por último la curva roja corresponde solamente a *CdS*.

En la Figura II.4 puede observarse en detalle el espectro de transmitancia de la simulación correspondiente a una concentración de CdS de 10 %. El espectro de

transmitancia presenta dos estructuras claramente visibles una, ubicada en un rango de longitudes de onda comprendida entre 375 y 400 nm. Según lo observado a lo largo del capítulo 2 corresponde al borde de absorción del ZnO. Por otro lado, hay otra estructura en longitudes de onda entre 500 y 550 nm que se debe a la presencia de CdS.



Figura *II.***4**: Espectro de transmitancia de una película de ZnO con CdS la concentración de CdS es de 10 %.

Para estudiar cuál es el efecto de aumentar la concentración de CdS en la mezcla se realizaron varias simulaciones cambiando la concentración de CdS en intervalos de 5 % cada vez para las 3 combinaciones de L_j que se discutieron. El resultado puede observarse en la Figura II.5 donde se ven los espectros de transmitancia para algunas de las concentraciones de CdS usadas. Puede observarse claramente como a medida que aumenta la concentración de CdS disminuye la notoriedad del borde de absorción del ZnO y se hace más dominante el borde de absorción del CdS. Este hecho es esperable dado que una mayor concentración de CdS implica un aumento en la absorción en las longitudes de onda correspondiente al borde de absorción del CdS. Por lo tanto, el borde de absorción del CdSserá más notable mientras que el de ZnO sea cada vez menos evidente. Resta observar si este cambio en la forma del espectro trae aparejado un corrimiento en la energía de bandgap de alguno de los dos elementos constituyentes.



Figura II.5: Espectros de transmitancia al cambiar la concentración de CdS en el material efectivo. Para confeccionar este gráfico se utilizó $L_i=1/2$ para ZnO y $L_i=1/3$ para CdS.

Para confirmar si hay algún cambio en las energías de bandgap del ZnO y CdS se realizó un estudio basado en los gráficos de Tauc para buscar la posición de los bordes de absorción. Dicho estudio es exactamente igual al realizado con las medidas experimentales. En primera instancia se buscó una absorción de background y posteriormente se buscaron los bordes de absorción del CdS y del ZnO. En la Figura II.6 puede observarse el espectro de absorción de 4 muestras con diferentes concentraciones de CdS. Puede observarse como aumenta la absorción en el espectro visible debido a la presencia del CdS. Dado que ya se hizo varias veces en el capítulo 5 no tiene mayor sentido mostrar en este apéndice el detalle de la obtención de la energía de bandgap de las muestras de ZnO compuestas con CdS. En la Figura II.6 puede observarse la energía de bandgap del CdS en función la concentración de CdS, el rango de variación de la concentración fue entre 5 y 90 % de CdS en las tres morfologías estudiadas. Puede observarse un pequeño corrimiento en la posición de la energía del bandgap el mayor es de ca. 0.08 eV para la simulación que considera ambas inclusiones como esféricas. Las otras combinaciones de morfología estudiadas presentan corrimientos similares y una dispersión menor en los resultados.



Figura *II.6*: Espectros de absorción de distintas simulaciones con distintas concentraciones de *CdS*. Cada curva corresponde con una concentración diferente.



Figura II.7: Corrimiento de la energía de bandgap del *CdS* en función de la concentración de *CdS*. Se muestran los resultados para la simulación considerando solamente inclusiones esféricas (curva negra). Los círculos rojos es si se consideran inclusiones cilíndricas y los azules para inclusiones cilíndricas (*ZnO*) y esféricas (*CdS*).

También, se estudió si hay alguna dependencia de la energía del borde de absorción del ZnO con la concentración de CdS. En la Figura II.8 se observa la energía del bandgap como función de la concentración de CdS para las 3 simulaciones estudiadas. En este caso se observa la misma disminución de la energía del bandgap pero la variación observada (ca. 0.015 eV) es menor que la correspondiente al CdS. En particular, se observa que los puntos de mayor concentración de CdS (80-90 %) son los que más se apartan de la tendencia general que muestran los demás valores de energía. Esta disminución con la concentración de CdS puede explicarse en la dificultad para la determinación del borde de absorción del ZnO al disminuir la relevancia del borde de absorción en el espectro. Además, al tener muestras con una cantidad muy grande de CdS para después poder

determinar la posición del borde de absorción del *ZnO*. Al igual que en el caso anterior la simulación considerando inclusiones esféricas es la que exhibe una mayor dispersión en los resultados.



Figura II.8: Corrimiento de la energía de bandgap del ZnO en función de la concentración de CdS. Se muestran los resultados para la simulación considerando solamente inclusiones esféricas (curva negra). Los círculos rojos es cuando se consideran inclusiones cilíndricas y los azules para inclusiones cilíndricas (ZnO) y esféricas (CdS).

El aumento de la concentración de CdS en el material mezclado provocará una pequeña disminución en la energía de bandgap (tanto del CdS como del ZnO) de las distintas muestras. Sin embargo, es un corrimiento muy pequeño en ambos casos (pocas decenas de meV). Si bien este modelo de medio efectivo no incluye ni efectos de confinamiento cuántico, dispersión o la formación de compuestos ternarios o cuaternarios estos resultados nos servirán como un punto de referencia para el estudio de los materiales compuestos.

II.1.2. ZnO sensibilizado con Cu₂O.

En esta sección, se verá el caso de ZnO sensibilizado con Cu_2O . Para este estudio a diferencia del realizado anteriormente con el CdS se precedió a trabajar solamente en el caso de inclusiones esféricas. Dado la pequeña diferencia observada en los espectros de la figura 1 el error en la determinación de los bordes de absorción será pequeño. En este caso los valores de las constantes ópticas del Cu_2O se obtuvieron de una base de datos [II.12].

En la figura 9 se observa el comportamiento del espectro de transmitancia al aumentar la cantidad de Cu_2O en la simulación. Puede observarse como al igual que en el caso del *CdS* al aumentar la cantidad de Cu_2O el borde de absorción del *ZnO* se hace menos notorio y el espectro paulatinamente se convierte en el del Cu_2O .



Figura II.9: Espectros de transmitancia al cambiar la concentración de Cu_2O en el material efectivo. Para confeccionar este gráfico se utilizó $L_i=1/3$ para ZnO y $L_i=1/3$ para Cu_2O .

El comportamiento general del espectro es muy similar al observado en el caso del *CdS*. Para estudiar el comportamiento de los bordes de absorción se procedió a hacer el mismo estudio que para el caso del *CdS*. Para no sobrecargar este apéndice se mostrarán solo los resultados finales del estudio de los bordes de absorción en función de la cantidad de *Cu₂O*. Sólo se estudiaran los corrimientos en las posiciones de los bordes de absorción del *Cu₂O* ya que como se vio en el capítulo 5 es el que presenta el comportamiento más interesante de ambos semiconductores. En particular se buscaron un borde de absorción directo prohibido, ubicado en torno a *2.16* eV (correspondiente a la línea excitónica amarilla) y uno directo permitido ubicado ca. *2.80* eV (línea azul).

En la figura 10 se muestra la posición del borde de absorción directo prohibido. Puede observarse un corrimiento en el borde de absorción de la muestra al aumentar la cantidad de Cu_2O en el material. El cambio en la energía del borde de absorción es de ca. 50 meV.



Figura II.10: Corrimiento de la energía de bandgap del Cu_2O en función de la concentración de Cu_2O .

En la Figura *II*.11 puede verse el corrimiento para el borde de absorción directo permitido obtenido a partir del ajuste a un borde de absorción directo permitido. También se observa un corrimiento en la posición del borde de absorción al aumentar la concentración de Cu_2O . En este caso la variación en el borde de absorción es de aproximadamente *120* meV.



Figura II.11: Corrimiento de la energía de bandgap del Cu_2O en función de la concentración de Cu_2O .

II.2. Referencias

II.1- "The Physics of Thin Film Optical Spectra An Introduction". O. Stenzel. Springer, 1^{ra} Edición, (2005).

II.2- "An effective-medium approach to the optical properties of heterogeneous materials

with nonlinear properties" F. J. Gordillo-Vázquez, C. Pecharromán. J. of Modern Opt. 50, (2003), 113-135.

II.3- "Optical properties of binary composite materials with two nonlinear components" F. J. Gordillo-Vázquez, C. Pecharromán. J. of Modern Opt. 50, (2003), 1857-1871.

II.4- "Complex refractive index of a slab from reflectance and transmittance: analytical solution" E. Nichelatti, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 4, (2002), 400–403.

II.5- S. Green, A. Cortes, G. Riveros, H. Gómez, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, Phys. Stat. Sol. (c), 4, (2007), 340-343.

II.6- Luxpop. http://www.luxpop.com

II.7- "Optical properties of wurtzite CdS" S. Ninomiya, S. Adachi, J. Appl. Phys. 78, (1995), 1183-1190.

II.8- "Optical properties of polycrystalline CdS films" R. K. Cook, R. W. Christy, J. Appl. Phys. 51, (1980), 668-672.

II.9- "Colloidal metal in aluminum-oxide" D. G. W. Goad, M. Moskovits, J. Appl. Phys. 49, (1978), 2929-2934.

II.10- "Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective" D. E. Aspnes, Am. J. Phys, 50, (1982), 704-709.

II.11- "*The use of effective medium theories in optical spectroscopy*" W. Theiβ, Advan. Sol. Phys. 33, (1993), 149-176.

II.12- Refractive index info. http://www.refractiveindex.info/

Apéndice III

Fotoluminiscencia de π -Si

En este anexo se mostrarán un conjunto nuevo de medidas de fotoluminiscencia realizadas sobre π -Si, las muestras son las mismas cuya luminiscencia se estudia en el capítulo 6. La diferencia en este estudio radica en el hecho de que la fotoluminiscencia se midió buscando estudiar la correlación entre la superficie del π -Si y su fotoluminiscencia. Para ello, se sumergió a la muestra en la solución Fenton por diferentes tiempos y posteriormente se midió su fotoluminiscencia.

Estos resultados constituyen un estudio preliminar y la interpretación detallada de los mismos aún está pendiente ya que es necesario realizar distintos estudios complementarios así como también una profundización en la comprensión de la mecánica de la reacción que se da en la superficie de π -Si. En la figura *III.1* pueden verse los espectros de fotoluminiscencia de la muestra *m1* para distintos tiempos de exposición a la solución Fenton (gráfica de la izquierda). Mientras que en la gráfica de la derecha se observan los espectros para la muestra *m2*. En ambos casos la curva negra corresponde con el espectro a un tiempo de exposición de t=0 s, mientras que las curvas roja, amarilla, azul y celeste se corresponden con 5, 20, 40 y 80 min respectivamente. Puede observarse como para tiempos posteriores a 5 min La FL disminuye paulatinamente hasta llegar a un valor cercano al 40 % del valor inicial. La fotoluminiscencia de la muestra *m2* presenta el mismo comportamiento excepto para el t=5 min donde se observa un incremento en la FL.

Por otro lado, la forma general del espectro de ambas muestras no presenta cambios y además tampoco hay un corrimiento perceptible en el pico de emisión.



Figura III.1: Espectro de FL de las muestra *m1* (figura de la izquierda) y muestra *m2* (figura de la derecha) para distintos tiempos de exposición a la solución fenton.

En la Figura III.2 pueden observarse los espectros de fotoluminiscencia de la muestra m4 para distintos tiempos de exposición a la solución Fenton, puede observarse el mismo comportamiento en la intensidad de los espectros. Sin embargo, se destaca (a

diferencia de las muestras anteriores) un corrimiento leve en la posición del pico de emisión además de un cambio en la forma del espectro.



Figura III.2: Espectro de FL de la muestra m4 para distintos tiempos de exposición a la solución fenton.

Por otro lado, con el fin de estudiar más detalladamente el comportamiento observado se estudió cuantitativamente el comportamiento de la intensidad de luz emitida a partir de las áreas bajo las curvas de fotoluminiscencia.

En la figura *III.3* puede observarse el comportamiento de la intensidad de energía emitida por la muestra en función del tiempo de exposición a la solución Fenton.





También, se estudió el comportamiento de las intensidades relativo a las distintas muestras, es así que se obtiene el gráfico de la figura *III.4*. En ella se observa como la intensidad relativa entre las muestras que son similares (m1-m2 y m4-m3) aumenta a medida que se incrementa el tiempo de inmersión en la solución Fenton.



Figura III.4: Cocientes entre los valores de intensidad de luz emitida en función del tiempo. Como se indicó más arriba, aún resta mucho trabajo para poder completar la interpretación de estos resultados que están en una fase preliminar. Sin embargo, es destacable el comportamiento observado en las muestras debido a la influencia de la solución Fenton.

Apéndice IV

En este anexo se estudiará cuáles son los defectos intrínsecos más comunes y que niveles energéticos ocupan dentro de la banda prohibida. Está basado en artículos dónde se reportan trabajos sobre este tema. Este anexo permitirá entender en detalle el diagrama de niveles energéticos que aparece en la figura 6.17. También se verá cuáles son las condiciones en las que pueden darse los distintos estados de defectos.

IV.1. Defectos intrínsecos en ZnO.

Se mostrarán varios resultados numéricos sobre la estructura electrónica y la predominancia de defectos nativos en ZnO obtenidos mediante cálculos basados en primeros principios. Estos reportes se basan en cálculos de defectos puntuales aislados utilizando el método de los pseudo-potenciales. Para el estudio de los defectos intrínsecos hay que conocer cuál es la energía de formación de los mismos. Esta energía de formación es la que determinará cuál es la posibilidad de que ocurran uno u otro defecto ya que a mayor energía de formación menor será la probabilidad de que ocurran los defectos. La energía de formación de un defecto viene dada por [IV.1, IV.2]

$$E_D = E(N_{Zn}, N_O) - N_{Zn}\mu_{Zn} - N_O\mu_O + q\varepsilon_F \qquad (IV.1)$$

donde μ_{Zn} y μ_O son los potenciales químicos externos del Zn y O respectivamente y N_{Zn} , N_O el número de átomos de cada especie en el cristal de *ZnO*. ε_F es la energía de Fermi y q la carga del defecto considerado. E(N_{Zn} , N_O) es la energía total de un sistema que contiene N_{Zn} átomos de Zn y N_O átomos de Oxígeno (y un defecto en un estado de carga q) [*IV.1*].

Estos parámetros están relacionados con la energía total del *ZnO* puro o perfecto (aproximadamente sin defectos o con una muy pequeña cantidad de ellos) por unidad de *ZnO* $E_{ZnO}(E_{ZnO} = \mu_{Zn} + \mu_0)$. Así la energía de formación será:

$$E_D = E(N_{Zn}, N_O) - (N_{Zn} - N_O)\mu_{Zn} - N_O E_{ZnO} + q\varepsilon_F$$
(IV.2)

De la ecuación anterior, se concluye claramente que para el caso de tener una relación estequiométrica perfecta ($N_{Zn}=N_O$) la energía de formación será nula. Esto indica un estado propio de referencia. Los potenciales químicos μ_{Zn} y μ_O dependen de distintos parámetros como son las presiones parciales, condiciones de crecimiento y recocido. Los límites serán los siguientes:

$$\mu_{Zn}^{ZnO} < \mu_{Zn}^0 \tag{IV.3}$$

donde μ_{Zn}^{ZnO} es el potencial químico del Zn en *ZnO* y μ_{Zn}^{0} es el potencial químico del Zn puro (metal). De forma análoga se obtienen las condiciones para el Oxígeno:

$$\mu_O^{ZnO} < \mu_O^0 \tag{IV.4}$$

donde μ_0^0 es el potencial químico del O puro en estado gaseoso. En estos trabajos, se calcula la energía de formación de defectos aislados en cristales infinitos utilizando el método de pseudo-potenciales. Para lograr el cálculo en dichas hipótesis se colocó un defecto puntual en el interior de una celda de *ZnO*. Posteriormente se rodea esta con otras celdas de *ZnO* puro o perfecto formando la "supercelda". El tamaño de la supercelda se decide según un parámetro de tolerancia en el error de la determinación de la energía de formación. Para calcular la energía total de la celda se utiliza una aproximación de pseudopotenciales con ondas planas. Las ondas planas utilizadas en el desarrollo son aquellas que tienen una energía cinética menor o igual que cierto valor de corte predeterminado [*IV.2*]. Las ondas planas no representan de forma adecuada las variaciones rápidas de las funciones de onda entorno al núcleo. Por ello debe utilizarse un pseudo-potencial que reemplace al potencial iónico. Para poder resolver la ecuación de Schröedinger se utiliza la aproximación de densidad local (LDA) [*IV.2*].

Los resultados en dichos estudios suelen mostrarse en diagramas de fase donde se grafican las energías de formación en función del nivel de Fermi en dos regímenes diferentes, el primero, para bajas presiones parciales de Zn (figura IV.1) y para altas presiones parciales de Zn (figura IV.2). La energía de Fermi, está configurada de tal forma que el cero coincide con el máximo de la banda de valencia. En estas curvas, los puntos donde se producen cambios en la pendiente de las curvas, se corresponden con el cambio en la carga de ionización del defecto en cuestión. Como se desprende de la ecuación (IV.2) la energía de formación de un defecto depende de la carga del defecto considerado. Así, cuando se tiene un defecto cargado, la energía de formación será función de la energía de Fermi y la pendiente de dichas curvas será la carga del defecto considerado. En la figura *IV.1* puede observarse la energía de formación de los distintos defectos obtenidas mediante el cálculo de primeros principios. Solo se muestran aquellas curvas de los defectos con menor energía de formación. Esta decisión se debe a que solo los defectos con la menor energía de formación serán los más abundantes. Por último, los puntos donde hay discontinuidades en la pendiente de la curva representan transiciones en la carga de los defectos y son por lo tanto los puntos donde se ubican los niveles energéticos generados por los defectos. En la figura IV.1 puede verse la energía de formación en el caso de que la muestra de ZnO se sintetice en una atmosfera con baja presión parcial de Zn. Puede observarse cómo los defectos que tienen mayor probabilidad de ocurrencia son aquellos vinculados a la falta de Zn V_{Zn}, O_i, y O_{Zn}. Dentro de estas, las V_{Zn} serán las de menor energía de formación en todo el rango de energía considerados [IV.2]. En la figura IV.2 se muestra el resultado del cálculo para el caso de una alta presión parcial de Zn. En este caso los defectos intrínsecos más probables serán V_O, Zn_i y Zn_O. En ambos casos los defectos mas frecuentes serán V_{Zn} y V_O para atmósferas ricas en O y Zn respectivamente.



Figura *IV.1*: Energía de formación de los distintos tipos de defectos nativos en *ZnO* en el caso de bajas presiones parciales de Zn. Figura obtenida de [*IV.2*].



Figura *IV.2*: Energía de formación de los distintos tipos de defectos intrínsecos en *ZnO* en el caso de grandes presiones parciales de Zn. Figura obtenida de [*IV.2*].

Estos resultados numéricos permiten sugerir un proceso para explicar la fotoluminiscencia verde observada en *ZnO*. Esta luminiscencia, centrada entre 2.4 y 2.5 eV estaría ocasionada por transiciones entre distintos estados de carga, por ejemplo, la transición entre los estados -1 y -2 de las V_{Zn} ocurre a 0.8 eV (ver figura *IV*.2) por encima de la banda de valencia. Una transición entre un electrón de la banda de conducción y el nivel aceptor da una energía de 2.6 eV.

La utilización de la aproximación de densidad local LDA tiene como desventaja la subestimación el gap de energía del semiconductor. Esto puede provocar que los niveles de energía de los defectos también sean menores que los valores reales. Para solucionar dicho inconveniente se ajusta el gap de energía calculado al valor experimental del gap de ZnO trasladando el nivel del mínimo de la banda de conducción hasta el valor experimental del gap de energía. En la figura *IV.3* se muestran los resultados del cálculo por LDA corregidos al ajustar la energía del gap con la energía determinada experimentalmente. A pesar de estas correcciones las vacancias de Oxigeno y de Zn se mantienen como las dominantes entre los defectos nativos [*IV.3*, *IV.4*].



Figura IV.3: Entalpías de formación de los defectos puntuales obtenidos al ajustar el ancho del bandgap al valor experimental del *ZnO*. Figura obtenida de [*IV.3*].

Estos cálculos numéricos también permiten estudiar la diferencia entre el dopaje tipo *n* y tipo *p* en el *ZnO*. Las condiciones para tener dopaje del tipo *n* vía defectos nativos se deben a la naturaleza del Zn y el O en la estructura. Dado que el Zn es el catión (carga +2*e*) y el O es el anión (-2*e*), las V_{Zn} serán aceptoras y las V_O serán dadoras y así con los demás defectos. Por lo tanto. Las condiciones que se deben cumplir para que el *ZnO* sea dopado tipo *n* son las siguientes:

1- Los dadores (p.e. V_0 , Zn_i , Zn_0) deben tener niveles de energía rasantes con respecto al mínimo de la banda de conducción para que puedan producir electrones.

2- La energía de formación de los defectos dadores debe ser baja para poder tener una gran concentración de estos defectos.

3- Los defectos que extraen electrones (p.e. $O_i \ y \ V_{Zn}$) deben tener energías de formación muy altas para que se obtenga una baja concentración de estos defectos.

De forma similar se pueden tener condiciones para que el dopaje sea tipo p.

Como se observa en las condiciones 1 y 2 el tipo de dopaje será fuertemente dependiente de las condiciones de fabricación de las muestras. Observando la figura *IV.3* se ve que estas restricciones se cumplen en condiciones de abundancia de Zn aunque no para condiciones ricas de O. Por lo que el dopaje tipo *n* del *ZnO* será posible en condiciones ricas en Zn vía Zn intersticiales ya que las V_o serán defectos profundos.

Para el caso de las condiciones de dopaje tipo p se encuentra que V_{Zn} es un defecto aceptor rasante pero no el O_i. Sin embargo, se ve que tanto en condiciones de abundancia de Zinc y Oxigeno aparecen defectos dadores que perjudican la conducción tipo p. Por estas causas, es que el *ZnO* no puede doparse tipo p mediante defectos intrínsecos [*IV.3*].

Por último, utilizando cálculos basados en el método de full potential linear muffintin orbital se pueden obtener todos los niveles de energía que ocuparán los defectos intrínsecos dentro de la banda prohibida [*IV.5*, *IV.6*]. En la figura *IV.4* puede verse el nivel energético que ocupará dentro de la banda prohibida cada estado de defecto, entre paréntesis consta la energía de dicho nivel con respecto a la banda de valencia. También se muestra la ocupación de cada estado [*IV.5*]. A su vez, puede observarse un esquema similar en la figura *IV.5*, donde solamente se muestran los niveles de energía de los defectos neutros [*IV.6*].



Figura *IV.5*: Esquema de los niveles energéticos de los distintos defectos intrínsecos en *ZnO*. Figura obtenida de [*IV.5*].



Figura IV.6: Esquema de los niveles energéticos de los distintos defectos intrínsecos en *ZnO*. Figura obtenida de [*IV.6*].

IV.2. Referencias:

IV.1- "Energetics of native defects in ZnO" F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, I. Tanaka. J. Appl. Phys. 90, 2, 824, (2001).

IV.2- "First-principles study of native point defects in ZnO" A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Walle. Phys. Rev. B. 61, 22 15019, (2000).

IV.3- "Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO" S.B. Zhang, S.-H. Wei, A Zunger. Phys. Rev. B. 63, 075205, (2001).

IV.4- "New insights into the role of native point defects in ZnO" Anderson Janotti, Chris G. Van de Walle. J. of Crystal. Growth, 287 58, (2006).

IV.5- "The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects" P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B, 199, (2003), 286-292.

IV.6- "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates" B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. 79, (2001), 943-945.

Apéndice V.

Fotoluminiscencia de nanopartículas de ZnO

En este anexo se presentan algunos de los ajustes practicados en las muestras de nanopartículas de ZnO que fueron estudiadas en el capítulo 6. Se comenzará mostrando algunos ajustes que no figuran en el cuerpo del texto y posteriormente se mostrará la tabla a la que se hace referencia en la sección 6.2.2.1.

En las próximas figuras se observan 3 espectros de fotoluminiscencia para las muestras A y B usando una longitud de onda de excitación de 250 nm, 300 nm y 350 nm. Junto a los espectros se muestran los ajustes gaussianos correspondientes para la determinación de las bandas de luminiscencia presentes en los espectros de fotoluminiscencia.

En el caso de la fotoluminiscencia de la muestra B-30 excitando a 350 nm no fue posible ajustar 3 bandas gaussianas y por lo tanto no se tiene en cuenta para realizar ajustes.



Figura *V***.1:** Espectros de Fotoluminiscencia de la muestra *A-15*, pueden observarse los distintos ajustes gaussianos.



Figura *V*.2: Espectros de Fotoluminiscencia de la muestra *A-30*, pueden observarse los distintos ajustes gaussianos.

En las próximas figuras se muestran los espectros de fotoluminiscencia y sus ajustes para la muestra B



Figura V.3: Espectros de Fotoluminiscencia de la muestra *B-15*, pueden observarse los distintos ajustes gaussianos.



Figura *V*.4: Espectros de Fotoluminiscencia de la muestra *B-30*, pueden observarse los distintos ajustes gaussianos.

En la tabla *V*.1 se muestran los resultados de cada uno de los ajustes en todos los casos. Se registran la energía del pico de emisión E_{eak} FWHM Γ y amplitud A. Del estudio de estos resultados no se puede inferir ninguna relación entre la longitud de onda de excitación y los picos de las bandas de luminiscencia. Por lo tanto, no se espera una gran distribución de tamaños en las nanopartículas.

	Muestra A-15s			Muestra A-30s			Muestra B-15s			Muestra B-30s		
λ_{exc} (nm)	250	300	350	250	300	350	250	300	350	250	300	350
E _{eak} (eV)	2.03	2.05	2.13	2.12	2.06	2.01	1.94	2.06	2.00	2.07	2.05	2.74
Γ (eV)	0.16	0.61	0.64	0.68	0.14	0.47	0.38	0.64	0.21	0.64	0.59	0.35
Α	9x10 ⁻ 6	5x10 ⁻ 4	5x10 ⁻⁴	3x10 ⁻ 4	3x10 ⁻ 5	1x10 ⁻ 4	3x10 ⁻⁵	2x10 ⁻³	4x10 ⁻²	4x10 ⁻⁴	2x10 ⁻³	9x10 ⁻⁵
E _{peak} (eV)	2.21	2.39	2.63	2.37	2.17	2.3	2.08	2.35	2.07	2.37	2.31	2.58
Γ (eV)	0.35	0.36	0.23	0.23	0.85	0.82	0.66	0.21	0.66	0.19	0.21	0.42
Α	3x10 ⁴	4x10 ⁻ 4	1x10 ⁻⁴	3x10 ⁻ 5	9x10 ⁻ 4	4x10 ⁻ 4	4x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴	0.96	2x10 ⁻⁵	1.3x10 ⁻⁴	3.2x10 ⁻⁴
E _{peak} (eV)	2.71	2.63	2.64	2.71	2.65	2.64	2.75	2.63	2.63	2.74	2.58	
Γ (eV)	0.26	0.14	0.33	0.33	0.21	0.16	0.31	0.31	0.26	0.35	0.42	
Α	1x10 ⁻ 4	1x10 ⁻ 4	3x10 ⁻⁴	2x10 ⁻ 4	2x10 ⁻ 4	7x10 ⁻ 5	9x10 ⁻³	3x10 ⁻⁴	0.06	9x10 ⁻⁵	3.2x10 ⁻⁴	

Tabla *V*.1: Picos de emisión, desviación estándar y amplitud de las bandas de luminiscencia de las muestras *A-15*s, *A-30*s, *B-15*s y *B-30*s obtenidos al excitar con λ_{exc} 250, 300 y 350 nm.