



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"PREPARACION DE PELICULAS DE OXIDO DE BISMUTO
POR ROCIO PIROLITICO Y SU CONVERSION A SILICATO
DE BISMUTO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

OCTAVIO RICO FUENTES



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

DIRECTOR DE TESIS: DR. ARMANDO ORTIZ DEBOLLO



2004

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Preparación de Películas de Oxido de Bismuto por Rocío Pirolítico y su
Conversión a Silicato de Bismuto"

realizado por Rico Fuentes Octavio

con número de cuenta 9850396-2 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Propietario Dr. Armando Ortíz Rebollo *Armando O.R.*

Propietario Dr. Jorge Rickards Campbell *George Rickards*

Propietario Dr. Rufino Díaz Uribe *Rufino*

Suplente Fís. René Ortega Alvarado *René*

Suplente Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón *Juan Carlos*

Consejo Departamental de Física



Patricia Goldstein

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura DEPARTAMENTO DE FÍSICA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres por su amor y cariño incondicional que me han dado y por todos los sacrificios hechos para lograr este sueño.

A mi hermana, por su cariño, paciencia y sus invaluable palabras de aliento.

A mi asesor, el Dr. Armando Ortiz Rebollo por invitarme a formar parte de su grupo, y por compartir sin reparos su conocimiento.

A mis sinodales, Dr. Jorge Rickards, Dr. Rufino Díaz, Fis. René Ortega y al Dr. Juan Carlos Alonso, por aceptar formar parte de este proyecto con sus valiosas observaciones.

A mis "hermanos", Alex, Omar, Tzintun, Edgar Omar, Geeovanni, Alfonso, Javier y José Luis por su amistad incondicional, por los grandes momentos que hemos compartido juntos a lo largo de nuestra vida, formándose una gran familia.

A los amigos y compañeros que conocí a lo largo de la carrera y con los que compartí desde exámenes hasta sueños de físico en proceso de lograrse. En especial a Andrea, Ricardo, Beto, Julián, Héctor, José Luis, Eduardo, y Emmanuel.

A Gaby por ofrecerme su amistad sin igual y por hacerme ver las cosas de diferente manera.

En la parte técnica agradezco a la I. Q. Leticia Baños por las mediciones de rayos X, y al Dr. Aarón Sánchez Juárez por las mediciones ópticas.

Este trabajo fue apoyado parcialmente por CONACYT y por DGAPA (UNAM)

ÍNDICE

I.	INTRODUCCION.....	3
II.	CAPITULO 1.....	6
	1.1 Materiales cristalinos.....	6
	1.1.1 Sólidos cristalinos.....	6
	1.1.2 Sistemas de coordenadas cristalográficas.....	8
	1.2 Bandas de energía.....	10
	1.3 Propiedades ópticas (óxidos metálicos con ancho de banda de energías grande).....	12
	1.3.1 Absorción fundamental de la luz por los cristales.....	15
	1.3.1.a Transiciones directas permitidas.....	15
	1.3.1.b Transiciones directas prohibidas.....	16
	1.3.1.c Transiciones indirectas.....	16
	1.4 Propiedades eléctricas.....	19
	1.5 Propiedades conocidas del óxido de bismuto.....	22
	1.6 Proceso de rocío pirolítico	24
III.	CAPITULO 2.....	27
	2.1 Limpieza de substratos.....	27
	2.2 Preparación de solución de rocío.....	30
	2.3 Preparación de muestras.....	31

2.4 Tratamientos térmicos de muestras.....	32
IV. CAPITULO 3.....	33
3.1 Características del equipo utilizado.....	33
3.2 Difracción de Rayos X.....	35
3.3 Elipsometría.....	37
3.4 Espectroscopía en el infrarrojo.....	39
3.5 Transmisión y reflexión óptica.....	41
3.6 Medición de la conductividad eléctrica en el plano de la película.....	44
V. RESULTADOS Y DISCUSION.....	46
VI. CONCLUSIONES.....	75
VII. BIBLIOGRAFIA.....	78
VIII. REFERENCIAS.....	79

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente las películas delgadas de metales, semiconductores y dieléctricos, tienen una gran importancia en distintos campos de la física, electrónica y química, así como en numerosas aplicaciones prácticas.

En la industria microelectrónica, comúnmente se utiliza el óxido de silicio como aislante eléctrico. Esto se debe en gran parte a que tiene una resistividad eléctrica ($\approx 10^{14} \Omega \cdot \text{cm.}$) y un campo eléctrico de ruptura ($\approx 10 \text{ MV/cm.}$), altos.

Sin embargo, en la industria electrónica moderna debido a la tendencia hacia la ultra alta integración en los circuitos, el óxido de silicio presenta algunos problemas, por ejemplo, cuando se emplea como aislante de compuerta en dispositivos MOS presenta corrientes de fuga grandes debido a no ser tan gruesas, las cuales son inadmisibles para un funcionamiento adecuado de los circuitos integrados. Una posible solución a este problema es usar algún otro tipo de aislante con valor mayor de constante dieléctrica que permitiera espesores mayores del aislante.

Otra aplicación de óxidos metálicos aislantes eléctricos es aquella que se presenta en dispositivos opto electrónicos, como en dispositivos electro luminiscentes del tipo metal/aislante/semiconductor/aislante/metal. Algunos de estos dispositivos funcionan mediante la aplicación de un voltaje alterno. Para obtener emisión de luz desde el dispositivo se requiere aplicar un voltaje mínimo, conocido como voltaje umbral. Al aumentar el voltaje aplicado, la luminiscencia se incrementa, hasta llegar a un nivel máximo. Si las capas

aislantes no son de calidad alta el dispositivo se puede destruir por rompimiento del dieléctrico.

En un material aislante el ancho de banda de energías prohibidas (energy band gap) es varias veces más grande que el de un semiconductor, y aún a temperaturas cercanas a la temperatura de evaporación o fundición del material, la energía térmica no es suficiente para transferir un número apreciable de electrones a la banda de conducción. Debido a esto su resistividad es en extremo alta.

El óxido de bismuto en estado puro se comporta como un aislante eléctrico, pero sus propiedades dieléctricas están influenciadas negativamente por oxidación incompleta, por la presencia de impurezas, o bien por otros defectos incorporados durante la preparación de las muestras.

Este material tiene una importancia relevante para la tecnología moderna del estado sólido, debido a sus propiedades peculiares, como son sus valores altos de índice de refracción y de ancho de la banda prohibida.

Debido a la dificultad de su preparación con composición estequiométrica en forma de películas delgadas, el óxido de bismuto básicamente se utiliza en forma de cerámicas, sin embargo, hay varias técnicas que se han empleado para producir películas de este material, como son: evaporación térmica, oxidación térmica, evaporación reactiva (RE), donde el bismuto es evaporado en una atmósfera de oxígeno, y en este trabajo por rocío pirolítico.

Se conocen hasta ahora cuatro fases diferentes del óxido de bismuto y cada polimorfismo posee distintas estructuras cristalinas y propiedades físicas (eléctricas, ópticas, foto-electrónicas).

Por otro lado, cuando se depositan películas de óxido de bismuto sobre algún sustrato que contenga óxido de silicio, mediante un tratamiento térmico a determinadas temperaturas ($>500^{\circ}\text{C}$), se produce alguno de los compuestos de silicato de bismuto. Las características ópticas y eléctricas de los compuestos de silicato de bismuto son adecuadas para diversas aplicaciones. Una de estas aplicaciones es como aislante eléctrico. Debido a sus propiedades eléctricas este material se considera como un buen candidato para sustituir al óxido de silicio para aplicaciones en dispositivos electrónicos, así como al óxido de galio y al óxido de circonio.

Los objetivos del presente trabajo son: i) la preparación, mediante rocío pirolítico, de películas delgadas de óxido de bismuto sobre sustratos que contengan óxido de silicio, como son placas de cuarzo y de silicio mono-cristalino sobre el cuál se forma una película delgada de óxido de silicio, dado que la preparación de las películas de óxido de bismuto se realiza en atmósfera de aire a una temperatura relativamente alta ($\approx 450^{\circ}\text{C}$) y ii) mediante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas obtener compuestos de silicato de bismuto. Cada uno de los compuestos obtenidos se caracteriza en su micro-estructura y en algunas de sus propiedades ópticas y eléctricas.

II. CAPITULO 1

1.1 Materiales cristalinos

1.1.1 Sólidos cristalinos

Los sólidos, se pueden dividir en dos categorías: los amorfos y cristalinos. En los amorfos los átomos o moléculas pueden estar enlazados de manera muy firme, pero poseen poca o nula periodicidad geométrica en su acomodo en el espacio. (Fig. 1.1.1)

Por otro lado, las sustancias sólidas cristalinas se caracterizan por una perfecta, o casi perfecta, periodicidad en su acomodo en el espacio, esta regularidad facilita el concepto de cristal y simplifica el cálculo y entendimiento de sus propiedades físicas.

Los cristales se presentan como mono-cristales o en forma policristalina, es decir, aglomeraciones de pequeños mono-cristales orientados desordenadamente, llamados cristalitos o granos. En los policristales, cada uno de los cristalitos tiene la misma estructura que los mono-cristales, para un material dado. Las dimensiones espaciales de los cristalitos pueden variar desde los nanómetros hasta los milímetros.

Debido a la regularidad y simetría de la estructura geoméricamente regular, los cristales son homogéneos y anisótropos. Se dice que un cristal es homogéneo si para cualquiera punto, tomado dentro de él, existe otro punto, totalmente idéntico al primero por sus propiedades, situado a cierta distancia finita de él.

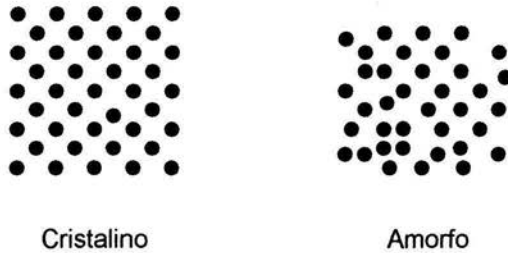


Fig. 1.1.1 Representación esquemática en dos dimensiones de un sólido cristalino y de un material amorfo

Partiendo de la definición de homogeneidad y teniendo en cuenta la estructura discreta, se puede demostrar que los puntos idénticos (nudos) están ligados con el punto inicial, elegido arbitrariamente, por tres vectores de traslación no coplanares y sus traslaciones forman una red periódica tridimensional que abarca todo el espacio del cristal.

La red puede describirse por medio de un paralelepípedo elemental que recibe el nombre de celda unitaria, que se repite periódicamente en el espacio construido sobre los tres vectores no coplanares de traslación, o traslaciones unitarias, **a, b, c**.

Como origen de los tres vectores de traslación se puede elegir un punto cualquiera de la red. Si se toma un punto cualquiera de ésta, el radio vector **R** de cualquier otro punto de la red puede determinarse por la expresión:

$$\mathbf{R} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad (1.1.1)$$

Donde *h, k y l* son números enteros.

La celda unitaria, en el caso general, es un paralelepípedo oblicuo cuyas aristas son *a, b y c*; y los ángulos entre las aristas son α ($=bc$), β ($=ca$) y γ ($=ab$).

A estas seis magnitudes, en conjunto, se les llama parámetros de red. Los parámetros a , b , c que definen la dimensión de la celda unitaria suelen llamarse constantes de red. (Fig. 1.1.2)

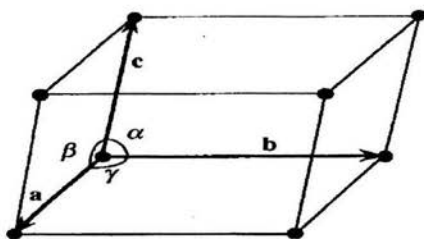


Fig. 1.1.2 Parámetros de red de una celda unitaria

1.1.2 Sistemas de coordenadas cristalográficas

Para la descripción analítica de los cristales se utiliza un sistema de coordenadas tridimensionales, que se elige de acuerdo con la simetría del cristal. Los ejes (aristas de la celda unitaria) se eligen de tal manera que coincidan con direcciones particulares de la red. Eligiendo así las celdas unitarias, todos los cristales se pueden agrupar en siete sistemas de coordenadas cristalográficas o sistemas cristalinos; triclínica, monoclínica, ortorrómbica, tetragonal, hexagonal, cúbica y trigonal.

En 1848 O. Bravais consiguió demostrar matemáticamente que solo existen 14 tipos de redes diferentes por su simetría, así cualquier estructura cristalina puede representarse por medio de una de las 14 redes topológicas de Bravais. De estas 14 redes, siete son las

redes primitivas, (sistemas cristalinos) y las siete restantes tienen nudos complementarios.

(Tabla 1.1.1.)

Sistema	Elemento Característico De Simetría	Red De Bravais	Características De La Celda Unitaria
Triclínico	Ninguno	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	Un eje de rotación doble	Simple centrada en la base	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrómbico	Tres ejes de rotación doble mutuamente perpendiculares	Simple centrada en la base Centrada en el cuerpo Centrada en la cara	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Un eje de rotación cuádruple o un eje de rotación – inversión cuádruple	Simple centrada en el cuerpo	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	Cuatro ejes de rotación triple (diagonales cúbicas)	Simple centrada en el cuerpo Centrada en la cara	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	Un eje de rotación séxtuple	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	Un eje de rotación simple	Simple	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Tabla 1.1.1 Los siete sistemas cristalinos y sus características

En todas las redes periódicas, es necesario referirse a un sistema de planos, esto se logra gracias a los índices de Miller, que son tres números irreducibles, primos entre sí, h , k y l , que caracterizan a una familia de planos reticulares paralelos. Si los índices están escritos uno detrás de otro y entre paréntesis, (hkl) , reciben el nombre de símbolos del plano. Mediante estos índices y las constantes de red se puede conocer la distancia entre planos paralelos, llamada distancia interplanar.

1.2 Bandas De Energía

El punto de vista más sencillo de la mecánica cuántica respecto a un electrón contenido en un cristal, es el de un solo electrón que se encuentra en un potencial perfectamente periódico que tiene la periodicidad de la red.

La estructura de bandas de energía electrónicas de un sólido cristalino, esto es la relación energía – número de onda ($E - k$), se obtiene usualmente resolviendo la ecuación de Schrödinger, haciendo la aproximación al problema de la energía de un solo electrón, que se expresa por la ecuación 1.2.1

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] \varphi_k(r) = E_k \varphi_k(r) \quad (1.2.1)$$

Considerando una dimensión, el teorema de Bloch, establece que si el potencial $V(r)$ tiene la misma periodicidad que la red, entonces la solución $\varphi_k(r)$ de la ecuación 1.2.1 es de la forma dada por la expresión 1.2.2.

$$\varphi_k(r) = e^{ik \cdot r} U_k(r) \quad (1.2.2)$$

Donde $U_k(r)$ es periódica en r , con la misma periodicidad de la red, n es el índice de la banda y k es el número de onda. Cabe aclarar que el teorema de Bloch es válido para tres dimensiones.

Para un semiconductor, la solución de la ecuación (1.2.1) establece la existencia de regiones de energía o bandas de energías permitidas, las que están separadas por bandas de energías prohibidas. La banda de energías permitidas ocupada más alta está formada por estados asociados con los electrones de valencia atómicos, por lo cual a dicha banda se le llama banda de valencia.

Para energías mayores se tiene una banda de energías prohibidas, después de la cuál se tiene otra banda de energías permitidas, que a 0 K está completamente vacía. A esta banda superior se le llama banda de conducción. Un diagrama esquemático de las bandas de energía para un sólido se muestra en la figura (1.2.1).

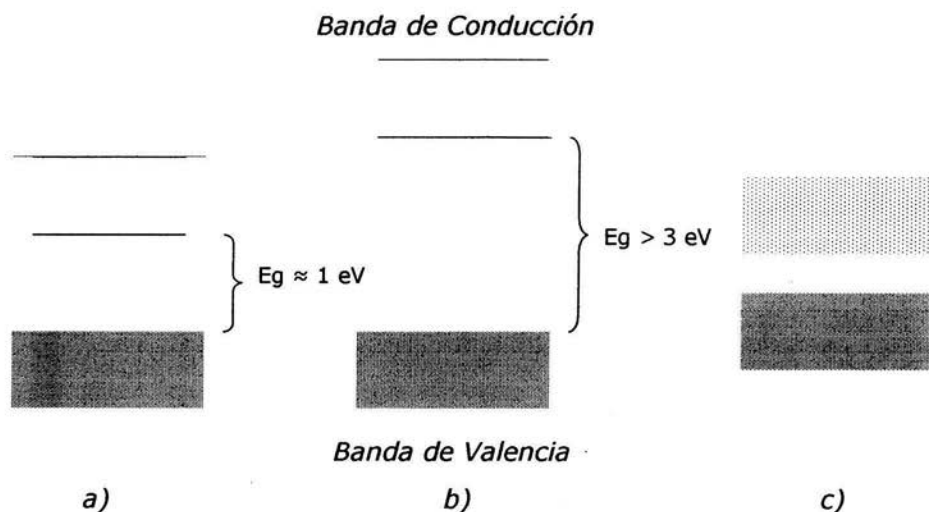


Fig. 1.2.1 Diagrama de las bandas de energía para un sólido; a) para un semiconductor, la banda de valencia se encuentra llena de portadores de carga, y su ancho de banda prohibida es $\approx 1 \text{ eV}$. b) para un aislante, el ancho de banda prohibida es $\approx 3 \text{ eV}$. c) para un metal, la banda de valencia está llena y la de conducción está parcialmente llena.

1.3 Propiedades ópticas (óxidos metálicos con ancho de banda de energías prohibidas grande)

Las mediciones ópticas son importantes para determinar la estructura de las bandas de energía electrónica en semiconductores. Cuando se ilumina el semiconductor pueden ocurrir transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo que como resultado de mediciones ópticas se puede determinar el ancho de la banda de energías prohibidas.

Las interacciones de la luz con un sólido se pueden clasificar como: interacciones en donde se conserva la energía del fotón, e interacciones en las que la energía del fotón se transforma.

Al primer tipo, pertenecen la transmisión, reflexión de la luz, y la rotación del plano de polarización. La conservación de la energía del fotón significa que durante la interacción con el sólido no existe efecto de transferencia de energía.

En las interacciones del segundo tipo, la energía del fotón se transmite al sólido y a causa de esto se pueden generar diversas cuasipartículas. Estas interacciones se pueden dividir a su vez en dos grupos: no eléctricas (A) y eléctricas (B).

El grupo A lo forman los fenómenos en los cuales como resultado de la interacción de los fotones con el sólido se generan, fonones, excitones u otros fotones.

En el grupo B figuran fenómenos denominados foto-electrónicos, en ellos la energía de los fotones es absorbida por el sólido y se generan electrones libres, huecos libres o pares electrón-hueco, y se producen diversos fenómenos superficiales y espaciales con participación de partículas cargadas.

En la práctica, por lo general, se mide la intensidad I de un haz de luz, la cual es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico (o magnético) de la onda electromagnética.

Cuando se tiene la propagación de un haz de luz a través del medio, la intensidad de la onda luminosa disminuye al aumentar la profundidad de penetración x , de acuerdo con la ley de Beer:

$$I(x) \approx I_0 \exp(-2\omega n_1 x / c) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.3.1)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz incidente.

En la expresión (1.3.1), el coeficiente de absorción (α) se expresa como:

$$\alpha = 2\omega n_1 / c = 4\pi n_1 / \lambda \quad (1.3.2)$$

Donde λ es la longitud de la onda de la luz incidente, en el vacío. Por el carácter exponencial de la disminución de I a través del sólido, se puede interpretar al coeficiente α como la probabilidad de absorción de un fotón por una muestra de espesor unidad. Así α^{-1} puede considerarse como la magnitud del recorrido libre medio del fotón en la sustancia.

La absorción y la refracción de la luz por el sólido se pueden describir mediante una cantidad llamada índice de refracción complejo. Usualmente se utiliza el símbolo n y se define como:

$$n = n_r + in_i \quad (1.3.3)$$

La parte real de n , llamada n_r , es el índice de refracción de un medio transparente y se define como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío c entre la velocidad de la luz en el medio v . A la parte imaginaria de n , se le llama coeficiente de extinción n_i .

Parte de la energía luminosa que incide sobre el sólido es reflejada por su superficie, Para incidencia normal, el coeficiente R , que representa la fracción del haz reflejada, se le llama coeficiente de reflexión y se determina por la relación

$$R = \frac{I_R}{I_o} \quad (1.3.4)$$

Donde I_R e I_o son las intensidades de la luz reflejada e incidente, respectivamente.

Otro coeficiente importante es el de transmisión T , que para incidencia normal se determina:

$$T = \frac{I_T}{I_o} \quad (1.3.5)$$

Donde I_T es la intensidad de la luz transmitida por la muestra.

En términos del índice de refracción, los coeficientes R y T , están dados por:

$$R = \frac{(1-n_r)^2 + n_i^2}{(1+n_r)^2 + n_i^2} \quad (1.3.6)$$

Y

$$T = \frac{(1 - R^2) \exp(-4\pi x / \lambda)}{1 - R^2 \exp(-8\pi x / \lambda)} \quad (1.3.7)$$

Donde λ la longitud de onda, x es el espesor de la muestra, n_i y n_r son las partes imaginaria y real del índice de refracción complejo.

1.3.1 Absorción fundamental de la luz por los cristales

La absorción fundamental se refiere a las transiciones electrónicas banda-banda, es decir la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. La absorción fundamental, se manifiesta en un aumento grande en la absorción y se puede usar para determinar el ancho de banda de energías prohibidas de un material.

1.3.1.a Transiciones directas permitidas.

Considérense transiciones entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, situados ambos en el mismo valor del número de onda k , llamadas transiciones directas. En esa situación todas las transiciones con conservación del momento son permitidas. Para cada estado inicial E_i está asociado a un estado final en E_f , tal que:

$$E_f = h\nu - E_i \quad (1.3.8)$$

Así, el coeficiente de absorción, en la aproximación de un electrón, se puede expresar como:

$$\alpha(h\nu) = A * (h\nu - E_g)^{1/2} \tag{1.3.9}$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el ancho de banda de energías prohibidas y A es una constante, que depende de la probabilidad de la transición, de la masa reducida (del conjunto electrón – hueco), del índice de refracción y de la carga del electrón.

1.3.1.b Transiciones directas prohibidas

En algunos materiales, las reglas cuánticas prohíben las transiciones directas en $k = 0$, pero se permiten en $k \neq 0$. (k número de onda). En esos casos la probabilidad de transición aumenta con k^2 , es decir, el aumento en la probabilidad de una transición es proporcional a $(h\nu - E_g)$. El coeficiente de absorción tiene la forma dada por la expresión:

$$\alpha(h\nu) = A' (h\nu - E_g)^{3/2} \tag{1.3.10}$$

1.3.1.c Transiciones indirectas

Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no se localizan en el mismo valor de k , entonces en una transición además del cambio en la energía se requiere un cambio en el momento, es decir se requiere un proceso de dos etapas debido a que el fotón no puede proveer el cambio en el momento. El momento se

conserva gracias a la interacción de un fonón con energía característica E_{ph} . Para completar la transición desde E_i hasta E_f se emite o se absorbe un fonón. Estas dos etapas están dadas por:

$$h\nu = E_f - E_i + E_{ph} \quad (1.3.11)$$

$$h\nu = E_f - E_i - E_{ph} \quad (1.3.12)$$

En esos casos, el coeficiente de absorción viene dado por la expresión

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g \pm E_{ph})^2 \quad (1.3.13)$$

Donde B es un coeficiente que depende de la función de distribución de los fonones:

$$B = \frac{1}{e^{(E_{ph}/k_B T)} - 1} \quad (1.3.14)$$

Cuando la energía del fonón es muy pequeña comparada con E_g la expresión del coeficiente de absorción se puede aproximar como:

$$\alpha(h\nu) = (h\nu - E_g)^2 \quad (1.3.15)$$

En la figura (1.3.1.a) se muestra un diagrama $E - k$ (energía vs número de onda) para un sólido con banda prohibida directa. Mientras que en la figura (1.3.1.b) se muestra un diagrama equivalente, pero para un sólido con banda prohibida indirecta. La diferencia radica en las posiciones del mínimo de la banda de conducción y del máximo de la banda de valencia. En la banda directa, los dos están en la zona central, donde $k = 0$. En la banda indirecta, el mínimo de la banda de conducción no se encuentra en $k = 0$, sino en otro valor de k .

En la figura (1.3.1.b) se puede notar que el electrón cambia significativamente su trayectoria en la transición desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción, es decir, en esta transición se debe involucrar un fonón para conservar el momento. Este proceso contrasta con el de transiciones directas, ya que en este no se involucran fonones.

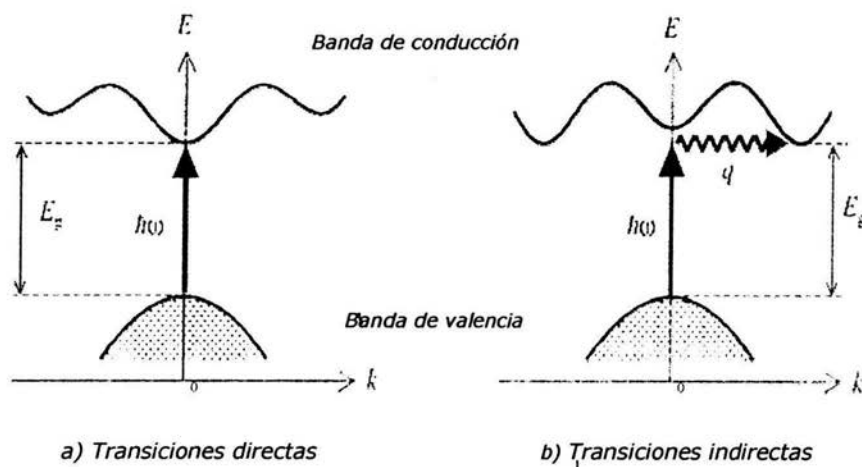


Fig. 1.3.1 Diagrama E vs. k, para un sólido, a) con transiciones directas; b) con transiciones indirectas

1.4 Propiedades Eléctricas

Una forma de clasificar a los sólidos, desde el punto de vista eléctrico, es de acuerdo a la magnitud de su conductividad eléctrica (σ). Por lo que los sólidos pueden dividirse en tres grandes grupos: metales, dieléctricos y semiconductores. Los metales son los sólidos con conductividades eléctricas más grandes. Mientras que los dieléctricos presentan los valores menores de σ . Los semiconductores tienen valores de conductividad eléctrica intermedios entre los casos anteriores (Fig. 1.4.1)

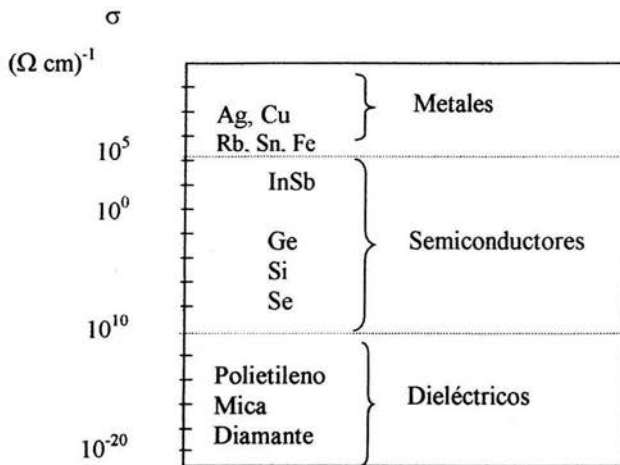


Fig. 1.4.1 Clasificación de algunos materiales según su conductividad.

La magnitud de la conductividad eléctrica en cada caso se explica al considerar la anchura de la banda de energías prohibidas como se muestra en la figura 1.2.1.

Una forma de diferenciar a los metales de los dieléctricos y de los semiconductores, se tiene, con bastante claridad al considerar la dependencia de la conductividad eléctrica como función de la temperatura (T). Así, para los dieléctricos y los semiconductores esta dependencia (en cierto intervalo de temperaturas) se describe por la expresión (1.4.1):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-\Delta E}{k_B T}\right] \quad (1.4.1)$$

Es decir, σ crece como la temperatura se incrementa según una ley exponencial, con energía de activación ΔE .

En contraste, la conductividad eléctrica de los metales decrece cuando la temperatura se incrementa. En la figura (1.4.2) se muestra la variación de σ con T para un metal y un semiconductor.

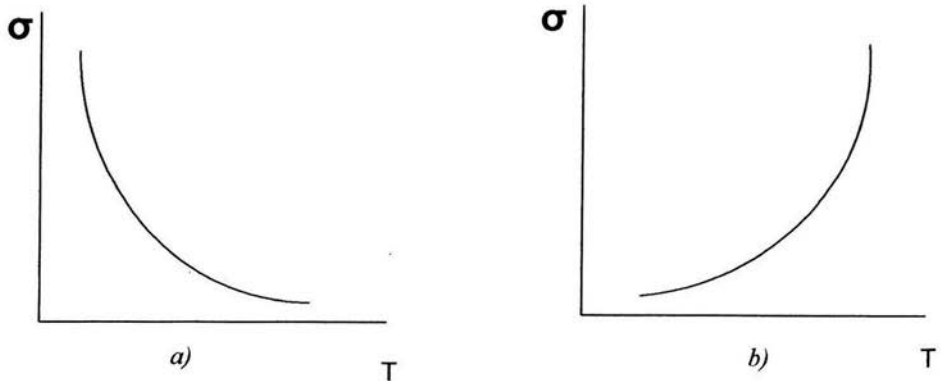


Fig. 1.4.2 Variación de la conductividad eléctrica σ , con respecto a la temperatura absoluta T ., a) para un metal; b) para un semiconductor.

La conductividad eléctrica que presenta un cristal se debe a la existencia de electrones que son libres para moverse dentro del material, esos electrones se encuentran en la banda de conducción.

En un aislante, en el que su banda prohibida es ancha, a temperaturas diferentes de 0 K, el número de electrones libres dentro del cristal es pequeño, dado que la excitación térmica de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción es igualmente pequeña. Por otro lado, en un semiconductor el ancho de la banda de energías prohibidas es menor que en los dieléctricos, por lo que como resultado de la excitación térmica el número de electrones libres es mayor. Debido a la excitación térmica de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, en la banda de valencia queda un estado desocupado, a esa ausencia del electrón se le da carácter de una partícula llamada hueco y se le asocia una carga positiva y una masa efectiva. Los electrones en la banda de conducción son libres de moverse dentro del semiconductor portando carga negativa y energía, mientras que los huecos en la banda de valencia son libres de moverse portando carga positiva y energía.

Por lo que, la diferencia entre los aislantes y los semiconductores es sólo de grado; todos los semiconductores pueden comportarse como aislantes conforme la temperatura se acerca al cero absoluto, dado que entonces la probabilidad asociada con la excitación térmica se hace tan pequeña que tiende a desaparecer. Del mismo modo, a temperaturas lo suficientemente elevadas (que con frecuencia son imposibles de alcanzar en la práctica debido a que el cristal se funde o se evapora), todos los aislantes presentan propiedades semiconductoras.

1.5 Propiedades conocidas del óxido de bismuto (Bi_2O_3)

Hasta hoy se tiene conocimiento de que el óxido de bismuto (Bi_2O_3), puede existir en cuatro fases llamadas, α , β , δ , y γ . [1]

La existencia de cada fase depende de la temperatura a la que se encuentre el compuesto, así se tiene que la fase α se encuentra desde temperaturas bajas hasta 729°C . La fase δ , se encuentra a temperaturas por arriba de 729°C y hasta su temperatura de fusión que es de 824°C . [1] Estas dos fases son estables en los intervalos de temperatura mencionados.

Las otras dos fases, β y γ , se reportan como metaestables y se obtienen cuando se enfría la fase δ : primeramente la fase β se obtiene cuando la fase δ se enfría hasta una temperatura de 650°C , mientras que la fase γ se obtiene cuando la fase δ se enfría hasta 339°C . Eventualmente estas dos fases se llegan a transformar en la fase α .

Cada una de estas fases del Bi_2O_3 tiene una red de Bravais diferente; la fase α es monoclinica; la β es tetragonal; la δ es cúbica centrada en la cara (f. c. c.); y la fase γ es cúbica centrada en el cuerpo (b. c. c.)

Se ha encontrado que la fase δ - Bi_2O_3 tiene una estructura de pseudo-fluorita, es decir, con un cuarto de átomo de oxígeno perdido en la red cristalina, formándose una vacancia. [1]

Este material dependiendo de la fase en la que se encuentre, presenta valores grandes en algunas de sus características, como son: el índice de refracción (2.30 – 3.50) [5], el ancho de banda prohibida (2.40 – 3.96 eV) [6], así como una buena fotoconductividad y fotoluminiscencia. [2]

Existe dispersión en los valores de algunas de estas características. Por otro lado, en algunos artículos científicos los valores informados no se asocian con alguna de las fases cristalinas que puede adoptar el óxido de bismuto. [3-4]

Se han utilizado varios métodos para producir películas delgadas de Bi_2O_3 , entre ellas se tiene: evaporación térmica en vacío de bismuto con una oxidación subsecuente [2], electro-depósito anódico, electro-depósito catódico [1, 5, 6] y, en un solo artículo, con rocío pirolítico. [4]

Aplicaciones

Dadas sus propiedades ópticas y eléctricas este material se ha incorporado en la producción de dispositivos electrónicos y opto-electrónicos, como son: Foto-resistores, convertidores de radiación, VIDICONS [7], dispositivos metal/aislante/semiconductor [8], celdas solares (de barrera Schottky) [9]. Además, como recubrimientos ópticos y como cerámicas transparentes. [10]

1.6 Proceso de rocío pirolítico

Esta técnica consiste esencialmente en la producción de gotas pequeñas de una solución que contenga a los elementos que reaccionarán para formar una película sólida del material deseado. Estas gotas pequeñas viajan hacia la superficie de un substrato caliente sobre el cuál se formará una película debido a alguna reacción química asistida térmicamente.

Esta técnica tiene la ventaja de que es simple y de costo bajo, ya que el sistema de preparación de películas consiste básicamente de un atomizador neumático, un baño de estaño fundido, que se encuentran dentro de una cámara de acrílico con un extractor, un controlador de temperatura, dos flujómetros y dos válvulas neumáticas. Un diagrama esquemático de este sistema se muestra en la figura (1.6.1).

El atomizador tiene 3 entradas, una para la solución de rocío, otra para el gas portador y una más para activar una válvula interna del atomizador, la que permite iniciar o detener el rociado de la solución.

La solución sale por un orificio pequeño de $1/32$ de pulgada, y el gas portador –aire seco en este caso- sale por un aro que está alrededor de dicho orificio. Cuando el aire seco sale por el aro, sus partículas adquieren una velocidad alta y se crea, cerca de la boquilla, una pequeña zona con vacío, que hace que la solución sea succionada hacia la salida del atomizador (sifón). Simultáneamente, debido a la velocidad alta de las moléculas del gas,

este ejerce una acción cortante sobre la solución y se forman gotas pequeñas de alrededor de 30 micras dentro de un cono de rocío.

Dependiendo de la temperatura a la que se encuentre el baño de estaño, en su tránsito hacia la superficie caliente del sustrato, el solvente acarreado en las gotas se evapora, en el caso óptimo, las sales de la solución experimentan una descomposición química asistida térmicamente, las especies químicas generadas se difunden hacia la superficie caliente del sustrato sobre la que reaccionan químicamente, mediante una reacción heterogénea, dando lugar a la formación de una película sólida del compuesto deseado.

La temperatura del sustrato se controla de forma indirecta, mediante un controlador de temperatura del baño de estaño. Un flujómetro permite controlar la tasa de flujo de solución, que determina la cantidad de masa de reactivos que inciden sobre la superficie del sustrato y por tanto tiene un efecto fuerte sobre la tasa de depósito del material. El otro flujómetro permite el control de la tasa de flujo del gas portador, que a su vez determina el tamaño de las gotas de rocío producidas.

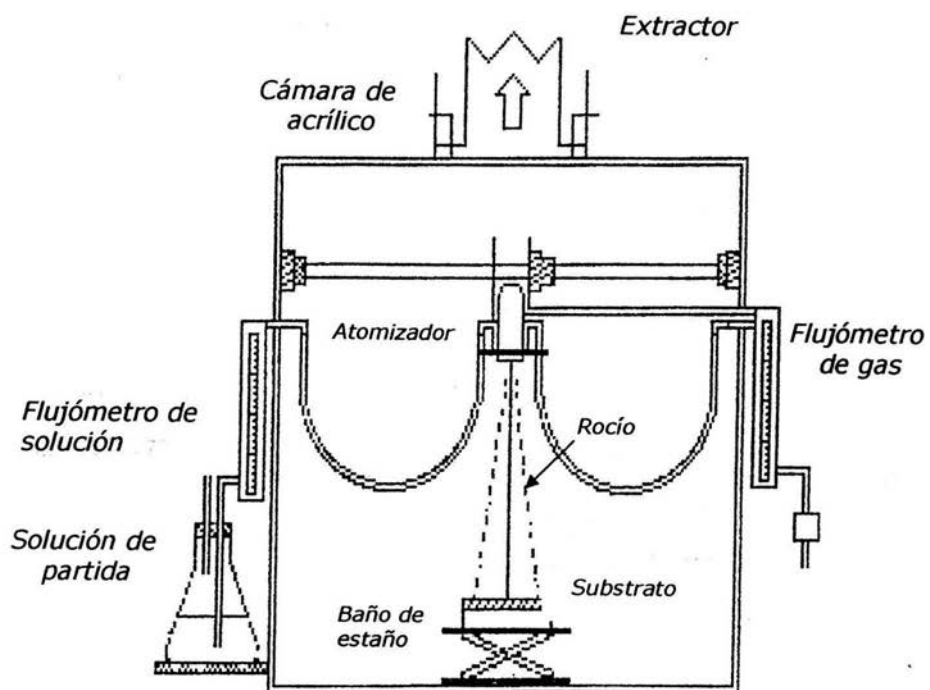


Fig. 1.6.1 Diagrama esquemático de un dispositivo de rocío pirolítico.

III. CAPITULO 2

2.1 Limpieza de sustratos

Los sustratos que se utilizaron fueron de cuarzo y vidrio pyrex de dimensiones aproximadas de 1 x 1.5 cm., así como pedazos de geometría regular de obleas de silicio monocristalino con orientación (100) y resistividad eléctrica de 200 Ω -cm.

Previamente al depósito de las películas, los sustratos de cuarzo y de vidrio pyrex se limpiaron mediante el siguiente proceso:

- a) En un vaso de precipitado, se colocan los sustratos con una cierta cantidad de agua des-ionizada, suficiente como para cubrir completamente los sustratos. El vaso se tapa con papel aluminio o plástico y se pone en un baño ultrasónico durante 5 minutos aproximadamente, esto es para quitar el polvo y partículas pequeñas de vidrio, adheridos a los sustratos debido al corte de los mismos.
- b) Al terminar este proceso, se sustituye el agua des-ionizada por la misma cantidad de Xileno, y se pone en el baño ultrasónico por 5 minutos, esto es para remover grasa que pudiera existir sobre las superficies del sustrato.
- c) Posteriormente, se desecha el Xileno y se agrega metanol, en la misma cantidad; y se coloca en el baño ultrasónico durante el mismo tiempo, esto es para remover el Xileno sobrante, ya que sus vapores son tóxicos.

- d) El siguiente paso en el proceso de limpieza, es cambiar el metanol por acetona y limpiar durante 5 minutos en el baño ultrasónico.

- e) Finalmente se sustituye la acetona nuevamente por metanol, repitiendo el mismo proceso que los anteriores.

- f) El metanol utilizado se sustituye por metanol limpio y se tapa el vaso de precipitado para evitar nueva contaminación en los substratos.

Proceso para limpiar las obleas de Silicio

Se corta la oblea de manera que tenga aproximadamente las mismas dimensiones de los otros substratos y se sumergen en solución P (300 ml de agua des-ionizada, 15 ml de ácido nítrico y 10 ml de ácido fluorhídrico) por alrededor de 4 o 5 minutos. Este proceso se hace, ya que al estar a la intemperie el silicio, se combina con oxígeno y se forma una capa de óxido de silicio nativo, que se remueve al sumergirlo en esta solución.

Después se retiran los substratos de silicio y se enjuagan con agua des-ionizada corriente.

Después de la limpieza de los substratos, éstos se secan individualmente con un chorro de nitrógeno filtrado. Para asegurar que la temperatura sea homogénea en el substrato y evitar su contaminación con estaño del baño térmico, una de las superficies de los substratos se decora con una capa de grafito. Para los substratos de vidrio y cuarzo, la

capa que se decora es indistinta, mientras que para las obleas de silicio, se decora la superficie no pulida. Cabe aclarar que esta superficie se pondrá en contacto con el baño de estaño fundido.

Para la medición del espesor de la película depositada con el perfilómetro se forma un escalón durante el depósito. Para esto, una parte de la superficie de un sustrato de vidrio se cubre con un cubre-objetos, el cual se mantiene fijo dado que se pega con pintura de plata; al terminar el depósito se retira el cubre-objetos, para poder medir el espesor de la película (a esta muestra se le llama vidrio con escalón).

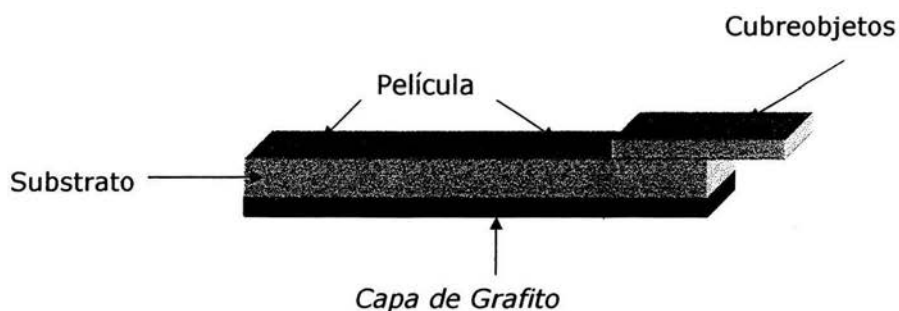


Fig. 2.1.1 Representación del vidrio con escalón

2.2 Preparación de solución de rocío

Se usaron 2 reactivos base para preparar las soluciones de rocío y con ellas depositar el óxido de bismuto en forma de película. Los reactivos usados fueron cloruro de bismuto (BiCl) y acetato de bismuto (BiAc)

Para la preparación de una solución 0.0066 molar con cloruro de bismuto, se disolvieron 1.04 g de este reactivo en 500 ml de metanol puro. Mientras que para la preparación de la solución, de igual molaridad que la anterior, con acetato de bismuto, se disolvieron 2.55 g de este reactivo en 150 ml de ácido acético, se hizo un calentamiento primario de 45°C y se le agregaron 225 ml de Isopropanol y 225 ml de agua des-ionizada.

2.3 Preparación de muestras

Se hicieron depósitos con cada una de las soluciones de rocío y en cada uno de los conjuntos de valores de los parámetros de depósito utilizados, se usaron como substratos 4 placas de cuarzo, 1 placa de vidrio pyrex con escalón y 1 placa de silicio monocristalino.

La cantidad de solución que se roció en cada caso fue de 200 ml, aproximadamente, manteniendo constantes los otros parámetros de depósito en los siguientes valores: temperatura del substrato de 430° C para las películas con cloruro y de 450° C para las depositadas con acetato, el flujo de gas fue de 10 l/min., la distancia de la boquilla del atomizador al substrato fue de 30 cm. El flujo de solución en las muestras con solución de cloruro de bismuto fue de 14.25 ml/min. Mientras que para las depositadas con solución de acetato el flujo fue de 15.40 ml/min. El tiempo de depósito fue de 14 y 13 minutos respectivamente.

Cabe mencionar que antes de iniciar el depósito, las muestras colocadas en el baño de estaño a la temperatura convenida (430° C o 450° C, según el caso) se mantienen ahí por 1 minuto para homogeneizar la temperatura del substrato.

2.4 Tratamientos térmicos de muestras

Para provocar, en principio, una oxidación completa de las películas y así obtener una fase única del óxido de bismuto (Bi_2O_3), las muestras sobre sustratos de cuarzo y de silicio se recocieron en una mufla a presión atmosférica.

Unas muestras se recocieron a 500°C durante 1 hora y otras muestras se recocieron a 800°C durante 2 horas. Al cumplirse el tiempo, las muestras se sacaron de la mufla y se colocaron sobre una placa metálica para tener un enfriamiento rápido, pero sin que los sustratos de cuarzo se fracturen.

El tiempo de recocido y la temperatura se establecieron en base a la revisión de diferentes procesos para obtener el Bi_2O_3 . [11, 12]

CAPITULO 3

3.1 Características del equipo utilizado

Para el análisis por Rayos X, se utilizó un difractómetro de Rayos X, Siemens D-500, con la longitud de onda $K\alpha\text{Cu}$ de 1.5406 Å. Este aparato consiste en una fuente que produce rayos X, y que se dirigen con un ángulo determinado a la muestra, que se encuentra en un pequeño pedestal. En el extremo opuesto se encuentra un detector. La muestra va girando de tal manera que en el detector se registran los rayos difractados y el ángulo en que se producen y así poder identificar la estructura de la muestra, con ayuda de una base de datos.

Para el análisis por infrarrojo se utilizó un espectrómetro FT-IR Nicolet 210, con transformada de Fourier y para observar el espectro obtenido se utilizó el programa computacional Omnic E. S. P.

Para medir el espesor de las películas se utilizó un perfilómetro Sloan Dektak IIA. El perfilómetro consiste en una aguja que va recorriendo la superficie del sustrato y detecta cualquier cambio en el nivel de este. Estos cambios pequeños se registran en una pantalla donde se puede calcular el espesor de la película.

La conductividad de la película se obtuvo con una fuente programable Keithley 230 y un pico-amperímetro Keithley 485, ambos controlados por una computadora personal.

El control de estos aparatos se logró mediante un programa desarrollado en Lab – View.

El análisis de elipsometría se realizó con el elipsómetro Gaertner 117A, usando la línea espectral de 6328 Å de un láser de He – Ne, a un ángulo de 70°. Y con ayuda del programa GPS, se obtuvieron los datos del espesor de las películas sobre el silicio y el índice de refracción respectivo.

El análisis óptico se llevó a cabo con un espectrofotómetro de doble haz UV-Vis-NIR Shimadzu 260, con aire en el haz de referencia.

3.2 Difracción de Rayos X

Para determinar la estructura cristalina de los sólidos se puede utilizar, entre otros, el método de difracción de rayos X. Estos rayos, se producen cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre un ánodo metálico, que constituye el blanco. Los rayos X producidos en esta forma poseen, además de un espectro de fondo continuo, algunas líneas espectrales muy intensas y casi monocromáticas cuya frecuencia es característica del metal usado en el blanco. Estas líneas se originan debido al paso de electrones de capas internas del átomo a estados de mayor energía, desde los cuales vuelven al estado base original. El exceso de energía se emite como rayos X.

Bragg dió una interpretación sencilla a la interferencia de los haces de rayos X difractados por materiales cristalinos. Este fenómeno lo explica como una reflexión especular en planos atómicos sucesivos pertenecientes a una familia de planos $\langle hkl \rangle$ del cristal. Los máximos de interferencia de los haces difractados sólo se encuentran para direcciones de incidencia y reflexión tales que, los haces reflejados en planos adyacentes de una familia interfieran en forma constructiva, es decir que su diferencia en camino óptico recorrido sea un número entero de la longitud de onda ($n\lambda$) o, dicho de otra manera, que la diferencia de fase sea de $2\pi n$ radianes, en donde n es un entero. Como se muestra en la figura 3.2.1.

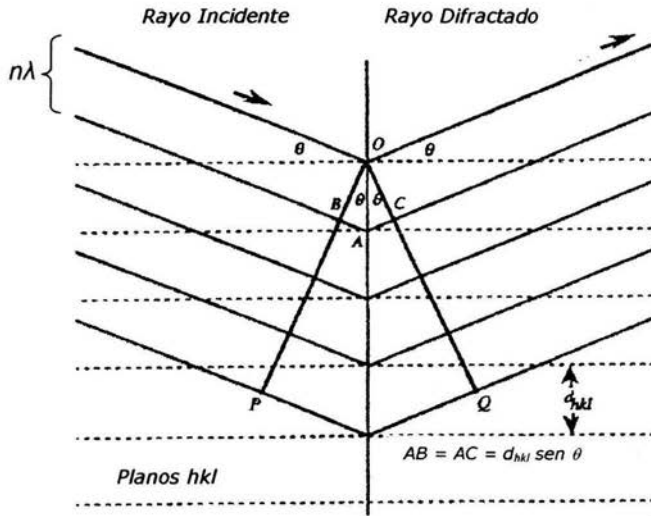


Fig. 3.2.1 Difracción de haces de rayos X, debida a una superficie cristalina.

Se puede observar que la diferencia de camino óptico recorrido es $2d \sin \theta$, en donde d es el espaciamiento entre planos atómicos adyacentes, y θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente. Por tanto, los máximos de interferencia entre los haces difractados, cuando se propagan fuera del cristal, deben satisfacer la ecuación de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2.1)$$

3.3 Elipsometría

Mediante la medición del cambio en el estado de polarización de un haz de luz después de su paso a través de un medio no absorbente y ser reflejado en la superficie de un material, cuyas características ópticas y eléctricas son conocidas, se obtiene información acerca del medio no absorbente. A este tipo de mediciones se le conoce como elipsometría. El estado de polarización de un haz de luz puede modificarse cuando dicho haz experimenta alguno de los fenómenos de reflexión, transmisión y dispersión. La elipsometría por reflexión, compara los coeficientes de Fresnel para la luz polarizada (p y s) y se utiliza para estudiar películas delgadas de algún material no absorbente.

Los coeficientes de Fresnel se definen como:

$$r_{12}^p = \frac{n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2} \quad (3.3.1)$$

$$r_{12}^s = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} \quad (3.3.2)$$

Con n_1 el índice de refracción del aire, y n_2 el de la película, φ_1 el ángulo incidente y φ_2 el ángulo dentro de la película.

El elipsómetro consiste en un láser He – Ne con una longitud de onda de 6328 Å. La radiación emitida por el láser se polariza circularmente y al hacerla pasar a través de un polarizador el haz se polariza linealmente. Después el haz polarizado linealmente se hace pasar a través de un retardador de media onda, lo que provoca una polarización elíptica del haz de luz. El haz llega a la muestra, con un ángulo de incidencia determinado (70°, en el presente trabajo), pasa a través de la película del material bajo análisis y es reflejado por la

superficie, con reflexión alta, del sustrato de silicio monocristalino. Después de la reflexión, el haz incide sobre otro polarizador, llamado analizador, con el que se determina el estado final de la polarización de la luz del láser. Para obtener simultáneamente el índice de refracción y el espesor de la película de material bajo estudio, se giran los polarizadores alternadamente (polarizador y analizador) para establecer mínimos de intensidad del láser, lo que es indicado por el detector del elipsómetro. Los ángulos a los que se rotaron los polarizadores se registran y por medio del programa computacional GPS se obtienen los valores del índice de refracción n y del espesor de la película.

A esta técnica de elipsometría, se le llama elipsometría de longitud de onda simple (SWE, por sus siglas en inglés), y es utilizada para conocer simultáneamente el espesor de la película y el índice de refracción de la misma a la longitud de onda utilizada en las mediciones.

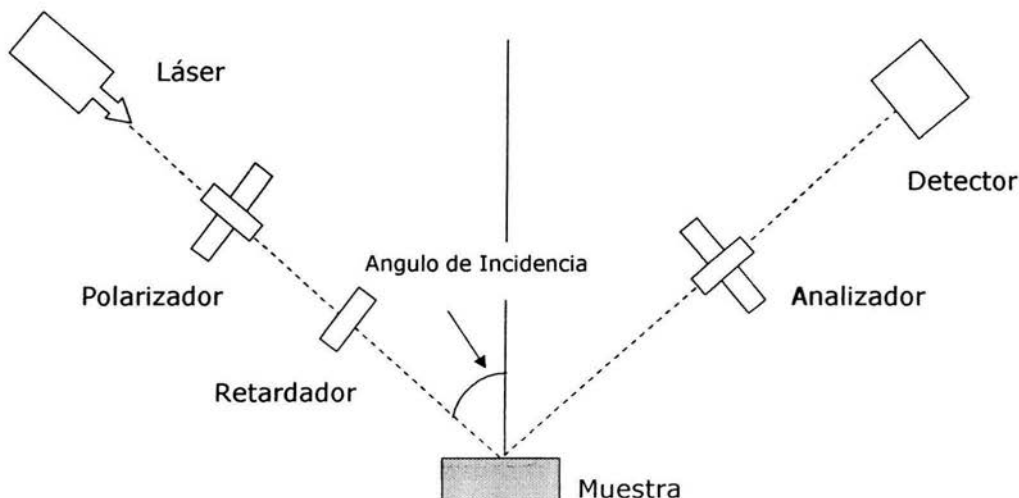


Fig. 3.3.1 Diagrama esquemático del elipsómetro utilizado en el análisis.

3.4 Espectroscopia en el infrarrojo

El análisis de espectroscopia en el infrarrojo por transformada de Fourier es de suma importancia dado que permite identificar, dentro del límite de detección del instrumento, al menos cualitativamente la composición química del material bajo análisis. Este método de análisis es muy importante hoy en día, ya que tiene la ventaja sobre otros, de obtener el espectro completo simultáneamente, en vez de obtenerlo secuencialmente como en un espectrofotómetro normal.

El espectro en la región del infrarrojo se asocia principalmente con los cambios en los niveles de energía vibracional de las moléculas, es decir, se determina la frecuencia de vibración de los enlaces entre los átomos que forman la molécula. Sin embargo, en muestras no sólidas algunas transiciones de energía rotacional para moléculas más pesadas se encuentran en la región de energía baja del espectro. Los cambios en la energía vibracional pueden estar acompañados por cambios en la energía de rotación.

Para el análisis por infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro de transformada de Fourier FT – IR, Nicolet 210. Este espectrómetro utiliza un interferómetro de Michelson, al que llega un haz de luz con intensidad I_i y campo eléctrico $E(t)$. I_i es promediada mediante varios ciclos ópticos (200 en este caso) esto es para tener mayor sensibilidad; y así, el haz inicial es dividido en dos haces de igual intensidad por un divisor, los haces por separado son reflejados por dos espejos y regresan a la parte trasera del divisor donde se recombinan, interfiriendo en la muestra y creándose un interferograma. Este se convierte en un espectro por transformada de Fourier.

El control del espectrofotómetro de infrarrojo se logra gracias al programa computacional OMNIC, ESP.

El coeficiente de transmisión se había definido anteriormente como:

$$T = \frac{I_T}{I_o} \quad (1.3.5)$$

Donde I_o es la intensidad de la luz sin muestra en el haz, e I_T es la intensidad de la luz con la muestra.

A la I_o se le llama espectro de referencia y se mide antes de la muestra. El propósito de esto es, medir las contribuciones del espectrómetro y del ambiente al espectro. Al tomar el cociente de I_o e I_T las contribuciones del aparato y del ambiente se cancelan, quedando solamente el espectro de la muestra.

Para obtener el espectro de referencia, se analiza primero una oblea de silicio monocristalino sin ningún depósito, simplemente limpiada por el método descrito.

Cabe mencionar que para el análisis de las muestras recocidas, se coloca como referencia una oblea de silicio sin depósito, también recocida con las mismas condiciones, esto es para observar el crecimiento del óxido de silicio en la oblea.

El espectro que se obtiene tiene un rango de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ y es del coeficiente de transmisión contra el número de onda, definido como el inverso de la longitud de onda, los picos apuntan hacia abajo, y representan el número de onda para el cual hay una fracción de radiación infrarroja absorbida.

3.5 Transmisión y reflexión óptica

Para el análisis de transmisión y absorción óptica en el rango de UV – Visible-NIR se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu 260.

Este espectrofotómetro funciona en forma secuencial, es decir toma valores de la transmitancia, de la reflectancia o de la absorbancia óptica para determinados valores de longitudes de onda de la luz incidente, la cual proviene de un monocromador. Estas mediciones se realizaron para longitudes de onda desde 200 hasta 2500 nm. Simultáneamente, al barrer los valores de la longitud de onda que incide sobre la película depositada, se detecta la transmisión o, en el presente caso, la reflexión que presenta el sistema muestra-substrato. Este aparato emplea dos haces incidentes de luz, en la trayectoria de uno de ellos, llamado haz de muestra, se coloca la muestra en forma perpendicular, mientras que la trayectoria del otro se deja libre, este es llamado haz de referencia. En el presente caso se dejó aire en la trayectoria del haz de referencia. Se tienen dos detectores de luz, uno para cada haz, al incidir luz sobre esos detectores se miden las intensidades de ambos haces y se calcula el cociente de la intensidad del haz de muestra entre la intensidad del haz de referencia. Cuando dicho cociente se multiplica por 100 se obtiene la transmisión o reflexión con respecto al aire, en forma porcentual.

Para determinar el valor del ancho de la banda de energías prohibidas, se debe calcular primero el coeficiente de absorción (α). Dependiendo de la magnitud de la reflexión,

el cálculo de α se puede hacer mediante alguna expresión en la que se tome en consideración esa reflexión; mediante la siguiente expresión:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3.5.1)$$

Para un material transparente como en este caso, α es pequeña, por lo que el coeficiente de extinción (n_i), es pequeño también, (ec. 1.3.2), entonces el índice de refracción complejo se puede expresar solo por la parte real, por lo que se definirá de aquí en adelante $n_r = n$

Se puede tener una idea de la magnitud de la reflexión óptica, así si se toma el valor del índice de refracción calculado mediante elipsometría, la reflexión tendrá valores del orden del 14 % para la longitud de onda en la que se determinó el índice de refracción. Este valor indica que el coeficiente de absorción se calculará con la expresión que se obtiene de considerar que el haz de luz experimenta múltiples procesos de reflexión en cada una de las superficies de la película sobre las que incide en forma perpendicular (fig 3.5.1). Dicha expresión es, despejando α de la ecuación 1.3.7:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right] + \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2}} \quad (3.5.2)$$

Donde T y R son los valores de la transmitancia y la reflectancia medidas, para cada longitud de onda usada, tomadas por parejas, y d es el espesor de la película medido por elipsometría.

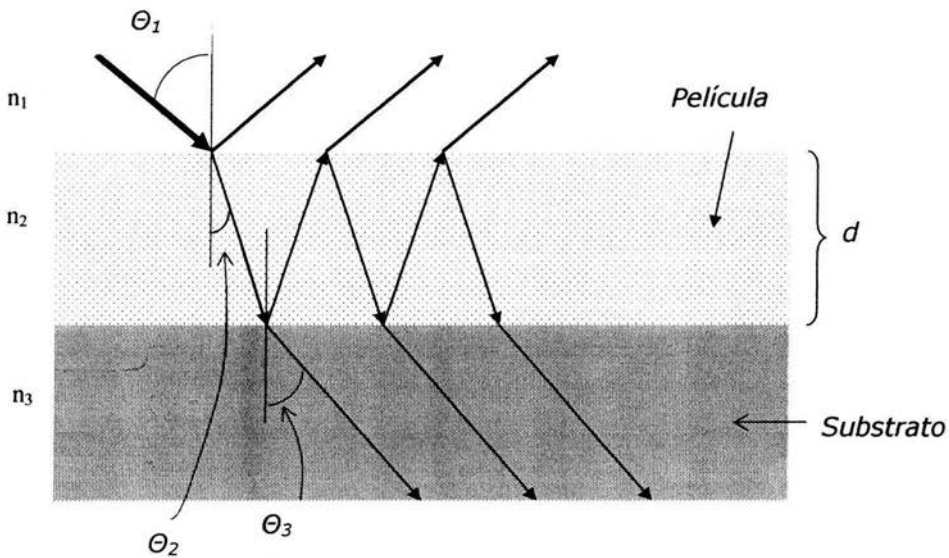


Fig. 3.5.1 Diagrama de las múltiples reflexiones que se presentan en una película delgada

El óxido de bismuto es un material con transiciones electrónicas interbandas directas permitidas, por lo que para obtener el ancho de banda prohibida de cada muestra, se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$. Al extrapolar la parte lineal de la curva para $(\alpha h\nu)^2$ hasta el eje de energías de fotón, el intercepto proporciona el valor del ancho de la banda de energías prohibidas.

3.6 Medición de la conductividad eléctrica en el plano de la película.

Para realizar las mediciones de la conductividad eléctrica del material producido, en el plano de las películas, se les depositaron por evaporación térmica al vacío, dos electrodos de estaño.

La conductividad se midió con un sistema automatizado que formado por una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un pico-amperímetro Keithley 485, ambos controlados por una computadora personal, usando un programa en Lab-View.

Para las mediciones de las características corriente-voltaje, a cada película se le aplicó una rampa de voltaje de 0 a 100 volts, por medio de dos agujas de tungsteno que se ponían en contacto con los electrodos. Para cada valor de voltaje aplicado se obtuvo, en forma automática, el valor de la corriente eléctrica que pasaba a través de la muestra. Estos valores se registraron en la computadora obteniéndose una gráfica de corriente-voltaje ($I-V$). Dado que las gráficas $I-V$ resultaron ser lineales la resistencia eléctrica (R) de la muestra se calculó usando la ley de Ohm, mediante la expresión:

$$V = R I \quad (3.6.1)$$

De donde, si se despeja la corriente eléctrica, se tiene:

$$I = \frac{1}{R} V \quad (3.6.2)$$

Así al obtener la ecuación de la gráfica, si es que tiene un comportamiento lineal, se tiene que la pendiente de la recta es igual al inverso de la resistencia de la película.

La conductividad eléctrica es una propiedad intrínseca de cada material y determina su resistencia eléctrica, dadas las dimensiones espaciales de la muestra, es decir, el área transversal (espesor x ancho) a través de la cual pasa la corriente eléctrica y la longitud entre los electrodos.

El espesor de la película se midió con un perfilómetro Sloan Dectack IIA, la longitud entre electrodos, que es la separación entre los electrodos y el ancho de las muestras se midieron con un microscopio viajero.

La ecuación utilizada para obtener la conductividad fue:

$$\sigma = \frac{\ell}{RA} \quad (3.6.3)$$

Donde σ es la conductividad, ℓ es la longitud entre electrodos, A el área transversal de la película (ancho x espesor) y R es la resistencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la estructura cristalina

Se obtuvieron difractogramas para las películas depositadas sobre cuarzo, sin recocido, con los dos diferentes reactivos usados como materiales de partida para el bismuto, así como de aquellas películas que fueron recocidas en aire a temperaturas de 500 y 800° C, por 1 y 2 horas respectivamente.

La figura 1 muestra los espectros de difracción de rayos-x obtenidos para las muestras, sin recocer, depositadas con cloruro (Fig. 1.a) y con acetato (Fig. 1.b). En el espectro de la figura 1.a se observan, única y exclusivamente, picos bien definidos que corresponden a reflexiones en planos cristalinos de la fase $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$ del óxido de bismuto. Este resultado indica que el depósito está formado por óxido de bismuto con una composición química no estequiométrica lo que se debe a que la oxidación de los átomos de bismuto no es completa como para obtener la fase Bi_2O_3 . Por otro lado, existen picos localizados en $2\theta \approx 4$ y 8° , que no corresponden a alguna de las fases del óxido de bismuto. Dado que para estas muestras el material fuente del bismuto fue cloruro de bismuto, es probable que se tenga la incorporación de cloro en las películas, como se ha observado en otros compuestos depositados por el mismo proceso cuando se usan cloruros como materiales fuente [13]. Si esto es cierto entonces indica que la temperatura de substrato a la que se realizaron los depósitos no es lo suficientemente alta como para disociar por completo

a la molécula de cloruro de bismuto dado que la energía del enlace Bi - Cl es relativamente grande (≈ 3.12 eV).

En el espectro mostrado en la figura 1.b, obtenido de películas depositadas con acetato de bismuto como material fuente del bismuto, se observan reflexiones que se relacionan con la fase β del óxido de bismuto con composición química Bi_2O_3 , así como picos relacionados con el compuesto $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$. Se sabe que, en general, los acetatos requieren de temperaturas menores a las de los cloruros para su descomposición química, debido a que la energía de los enlaces entre átomos metálicos y los radicales acetato es relativamente baja [13]. Si se toma esto en consideración, cuando se usó acetato de bismuto como material fuente, se tendrá la descomposición de un número mayor de moléculas, con la generación de un número mayor de átomos de bismuto, los que su vez serán oxidados en mayor proporción. Dado que en el espectro de difracción de rayos X se observan picos bien definidos de dos fases del óxido de bismuto, este resultado es indicativo de la coexistencia de regiones en la película depositada formadas por la fase β - Bi_2O_3 y regiones formadas por el compuesto $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$. La existencia de estas regiones se podría deber a que la tasa de flujo de solución usada durante los depósitos fue relativamente grande, de tal manera que el número de átomos de bismuto generados fue demasiado grande como para producir una oxidación completa de los mismos. Cabe aclarar que en este espectro existe un pico localizado alrededor de $2\theta \approx 8^\circ$, que no corresponde a alguna de las fases del óxido de bismuto. Este pico puede deberse a algún compuesto formado por bismuto y alguna impureza incorporada durante el proceso de depósito.

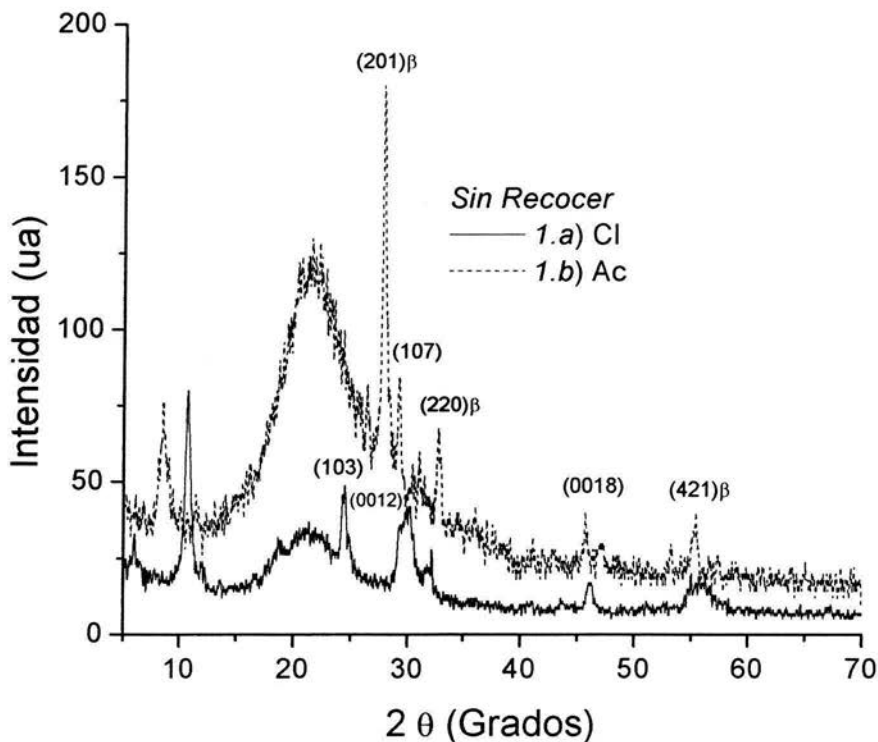


Fig. 1 Espectros de difracción de las películas sin recocer; a) a base de cloruro, b) a base de acetato. Los números en paréntesis se refieren a los índices de Miller de cada cristal.

(hkl).- Corresponden a la fase $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$
 (hkl) β .- Corresponden a la fase β - Bi_2O_3

Con la finalidad de provocar una oxidación completa de los óxidos de bismuto depositados las muestras se recocieron a 500 y a 800° C en aire, por 1 y 2 horas, respectivamente. La figura 2 muestra los espectros de difracción de rayos-x obtenidos para las películas que fueron recocidas a 500° C en aire, durante una hora. En la figura 2.a se muestra el espectro obtenido para la película depositada con cloruro de bismuto, como material fuente. En este difractograma se observan picos debidos a reflexiones en planos del

$\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, como en el espectro de la figura 1.a. Sin embargo, la mayoría de los picos se identifican como reflexiones en planos del compuesto silicato de bismuto con composición química Bi_2SiO_5 . La aparición de este compuesto indica que durante el proceso de recocido se tiene una Inter-difusión entre la película de óxido de bismuto y el sustrato de cuarzo amorfo, el que está formado por dióxido de silicio. El dióxido de silicio (SiO_2) tiene una unidad básica formada por tetraedros, con los átomos de oxígeno en los vértices y el átomo de silicio en el centro del tetraedro. En el SiO_2 amorfo, dichos tetraedros se encuentran unidos por los oxígenos de los vértices pero sin algún ordenamiento, de tal forma que se considera una micro-estructura abierta en la que los átomos de bismuto pueden difundirse para formar el silicato de bismuto.

En el espectro de la figura 2.b se muestra el espectro correspondiente a la muestra depositada con acetato de bismuto como material fuente. Se observa la existencia de dos picos relacionados con reflexiones en planos de la fase β - Bi_2O_3 . Análogamente al espectro 2.a, la mayoría de los picos se deben a reflexiones en planos de la estructura de silicato de bismuto con composición química Bi_2SiO_5 . La existencia de este compuesto se explica de la misma forma que en el caso de la muestra del espectro de la figura 2.a. Aunque en el presente caso (figura 2.b) no se observa la persistencia de algún pico relacionado con el compuesto $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$. La aparición del compuesto Bi_2SiO_5 parece indicar que en su arribo a la superficie del sustrato y por la temperatura a la cual se encuentra este, el bismuto no se oxida completamente y algunos de sus átomos se difunden hacia el interior de la película de SiO_2 que se forma sobre la superficie del silicio monocristalino.

En ambos casos, para el compuesto silicato de bismuto, el cociente Bi/Si tiene un valor de 2, es decir, sobre la superficie sobre la que se forma ese compuesto se tiene una concentración mayor de bismuto que de silicio.

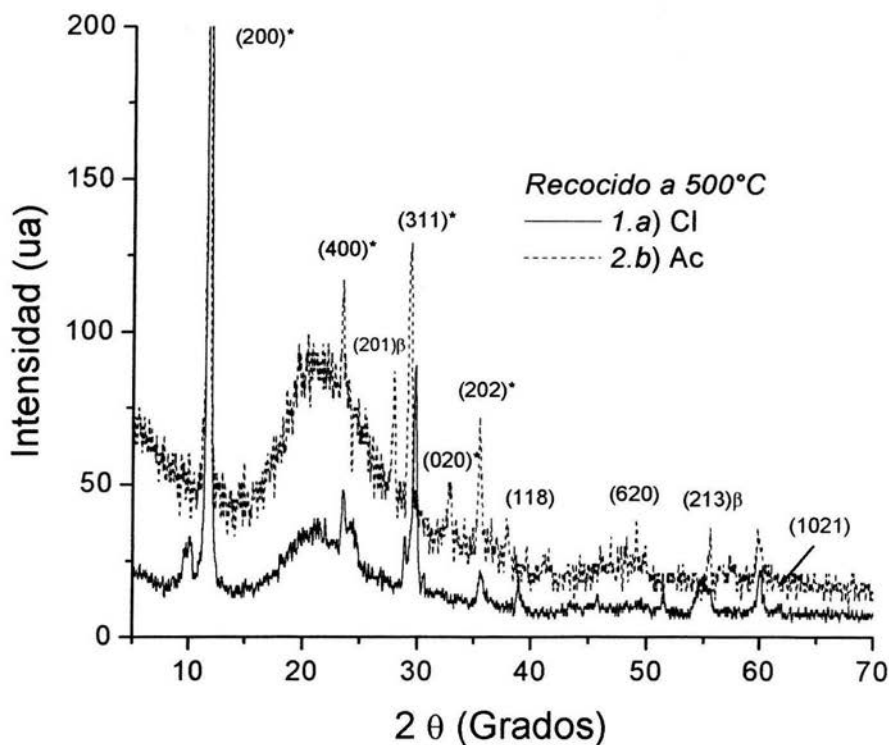


Fig. 2 Espectros de difracción para las películas recocidas a 500° C; a) a base de cloruro, b) a base de acetato
 (hkl).- Corresponden a la fase $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$
 (hkl) β .- Corresponden a la fase β - Bi_2O_3
 (hkl)*.- Corresponden a la fase Bi_2SiO_5

La figura 3 muestra los espectros de difracción de rayos X para las películas depositadas con cloruro y acetato como materiales fuente y recocidas a 800° C en aire durante 2 horas. Se observa que en ambos espectros los picos se presentan en los mismos

valores de 2θ , lo que indica que ambas muestras están formadas por el mismo material. Los picos observados se relacionan con reflexiones en planos de la estructura cúbica de otro compuesto de silicato de bismuto, sólo que en este caso la composición química es $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. Dado que no se observan picos relacionados a algún compuesto de óxido de bismuto, esto indica que la totalidad de los átomos de bismuto se han difundido en el sustrato de cuarzo.

En el compuesto silicato de bismuto con composición química Bi_2SiO_5 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$), el cociente Bi/Si tiene un valor de 2, mientras que en el otro compuesto con composición $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{SiO}_2$) el cociente Bi/Si tiene un valor de 1.33. Esta diferencia es consistente con la explicación para la formación de los compuestos silicato de bismuto, mediante difusión de bismuto, ya que a la temperatura de recocido menor la difusión es superficial sobre el sustrato con el doble de concentración de bismuto en relación a la del silicio. Mientras que a la temperatura de recocido mayor, el bismuto se ha difundido completamente en el óxido de silicio y la concentración de bismuto, aunque sigue siendo mayor en comparación con la del silicio, es menor que en el otro compuesto de silicato. Esto se puede explicar si se considera que después de hacer los depósitos de las películas, la fuente de átomos de bismuto para su difusión en el dióxido de silicio, es finita. Además, de la literatura se conoce que hay procesos para la síntesis de estos dos silicatos a partir de los óxidos Bi_2O_3 y SiO_2 , para obtener el silicato con composición $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$, se requiere un recocido a temperaturas del orden de 1000°C [14]. Mientras que la formación del silicato con composición Bi_2SiO_5 se presenta a temperaturas entre 400 y 520°C . [15]

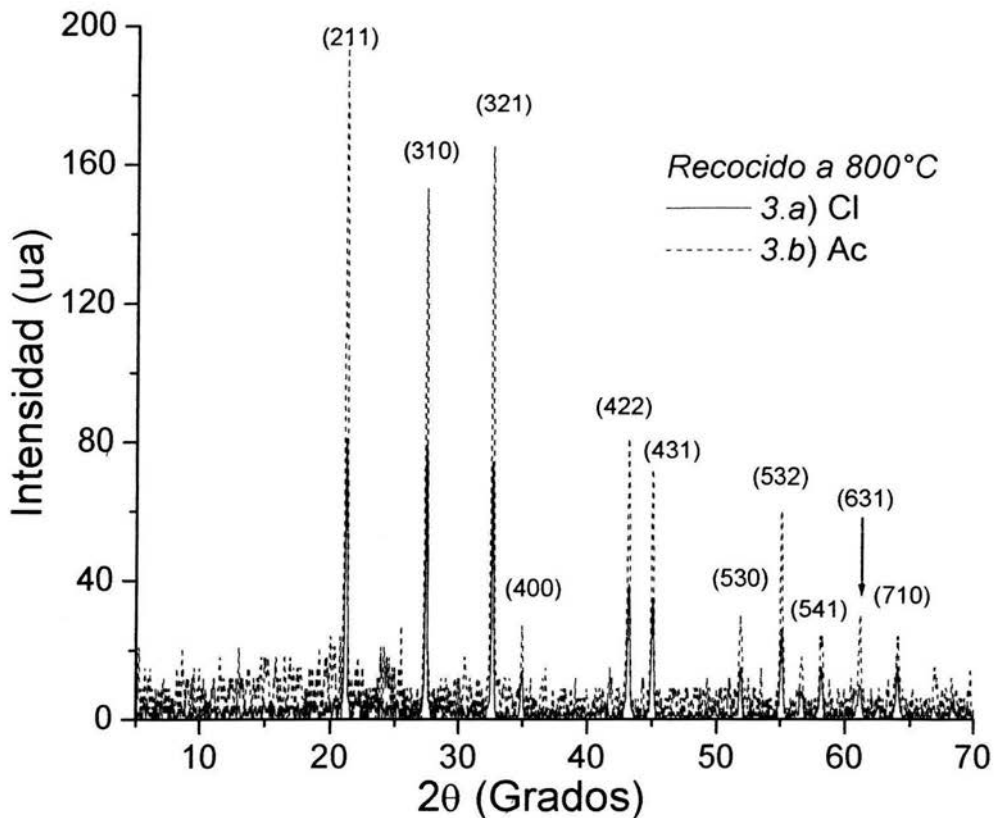


Fig 3 Espectros de difracción para las muestras recocidas a 800° C; a) a base de cloruro, b) a base de acetato.
 (hkl).- Corresponden a la fase $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$

Elipsometría

Los resultados de los valores obtenidos del índice de refracción, se muestran en la Tabla 1 para las muestras estudiadas.

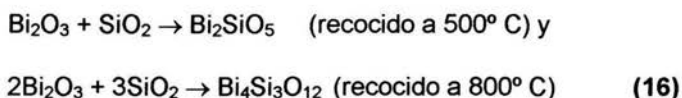
Muestra	Características	Índice de refracción (n)
BOC15	Sin recocer, a base de cloruro de bismuto	2.379
BOC17A	Sin recocer, a base de acetato de bismuto	2.285
RBOC16	Recocida a 500° C, a base de cloruro de bismuto	2.401
BOC18AR	Recocida a 500° C, a base de acetato de bismuto	2.163
BOC15R	Recocida a 800° C, a base de cloruro de bismuto	2.374
BOC17AR	Recocida a 800° C, a base de acetato de bismuto	2.150

TABLA 1 Resultados obtenidos del índice de refracción por el método de elipsometría

Se puede observar de los resultados que los valores del índice de refracción muestran alguna variación como función del proceso de recocido a que fueron sometidas las películas. Así, para las muestras depositadas con base en acetato el valor de n decrece desde 2.285 para la película como fue depositada hasta 2.150 para la muestra recocida a 800° C. Este comportamiento se explica con base en la composición química que tiene el material para cada uno de los casos analizados.

El material como es depositado esta formado solamente por compuestos de óxido de bismuto. En general, los valores de n para las diferentes fases de este óxido tienen valores

del índice de refracción mayores al medido en este caso. Esto, a pesar de que el óxido depositado es rico en bismuto, lo que en principio debería de resultar en un valor de n mayor que aquellos informados para el óxido estequiométrico. El menor valor de n medido se puede deber a que el óxido de bismuto depositado no es un material denso y por lo tanto tiene un valor de n menor. Mientras que las muestras recocidas a 500 y 800° C están formadas por silicatos de bismuto con composiciones químicas Bi_2SiO_5 y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, respectivamente. Estos compuestos se tienen como resultado de las siguientes reacciones químicas en estado sólido:



El valor del índice de refracción decrece cuando la temperatura de recocido se incrementa debido a que en el material formado se tiene la incorporación de una cantidad mayor de óxido de silicio. Este óxido tiene un valor de índice de refracción de 1.460, por lo que para una incorporación mayor de SiO_2 se tiene un decrecimiento en el valor de n .

Por otro lado, el índice de refracción en las muestras depositadas a base de cloruro crece desde 2.379 para la película como es depositada hasta 2.401 para la muestra recocida a 500° C, después decrece hasta un valor de 2.374 para la muestra recocida a 800° C. En este caso de acuerdo a los resultados de difracción de rayos-x, la muestra como es depositada esta formada por un óxido de bismuto rico en bismuto, lo que resulta en un índice de refracción mayor que aquellos informados para las fases diferentes del Bi_2O_3 . El incremento en el valor de n para la muestra recocida a 500° C, se explica al considerar que la

fase no estequiométrica del óxido de bismuto se densifica y que este efecto es mayor que aquél producido por la formación del compuesto Bi_2SiO_5 . El decrecimiento en el valor de n para la muestra recocida a 800°C , se explica por la formación del compuesto $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ el cuál tiene una incorporación mayor de SiO_2 , de forma análoga a la película producida con base en acetato.

Análisis de espectros de IR

Las mediciones se llevaron a cabo en las películas depositadas sobre silicio monocristalino. Primero, se tomó el espectro de transmisión de un substrato de silicio monocristalino, proveniente de la misma oblea, el cual se tomó como referencia. Este espectro se sustrae del espectro obtenido para la película depositada sobre el mismo tipo de substrato. Los espectros se obtuvieron al realizar 200 barridos espectrales. El espectrofotómetro IR se maneja mediante una computadora personal (PC), a través del programa computacional Omnic E. S. P., elaborado por el fabricante del espectrofotómetro. Después de realizar las mediciones, el espectro de la muestra se observa en el monitor de la PC. El programa Omnic permite determinar la localización de los máximos de las bandas de absorción.

La figura 4 muestra los espectros de las muestras sin recocer depositadas a partir de las dos sales de partida para el bismuto, cloruro (4.a) y acetato (4.b). Se puede observar que ambos espectros tienen algunos picos en común, tales como aquellos localizados en 415, 335 (4.a) y 630 (4.b) y 1069 cm^{-1} . Mientras que existen otros picos que sólo se presentan en

alguno de los espectros. Así por ejemplo, en el espectro debido a la muestra depositada con acetato en la solución se tiene un pico bien definido en 462 cm^{-1} , el cual se observa como un hombro no bien definido en el espectro de la muestra con cloruro en la solución.

Por otro lado, en el espectro 4.a se observan picos bien definidos localizados en 551 y en 1190 cm^{-1} , los cuales no aparecen en el espectro 4.b.

El pico localizado en 1069 cm^{-1} se asocia con el modo de vibración de estiramiento del enlace Si-O, esto se debe a que durante el depósito de la película de óxido de bismuto, se forma una capa delgada de óxido de silicio en la interfaz entre el sustrato de silicio monocristalino y la película. El pico localizado en 462 cm^{-1} se debe al modo de vibración de balanceo del enlace Si-O.

El pico localizado en 630 cm^{-1} en el espectro 4.b y el pico localizado en 635 cm^{-1} , en el espectro 4.a, se pueden atribuir a la vibración del enlace Bi-O en óxido de bismuto estequiométrico. El corrimiento, generalmente, se asocia con pequeñas desviaciones desde la composición química Bi_2O_3 , así como a esfuerzos internos que se generan y permanecen en la película debido a la temperatura de sustrato, relativamente alta, a la que se depositaron las películas. Hasta el conocimiento del que escribe no se puede hacer alguna asociación con algún modo de vibración de algún enlace con el pico localizado en 415 cm^{-1} , en ambos espectros. Aunque podría deberse a algún modo de vibración de enlaces Bi-O en el óxido con composición $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, dado que este óxido es común a ambas películas. Los picos que no son comunes a ambos espectros se podrían asociar con otros modos de vibración de enlaces Bi-O, en óxidos de bismuto con diferentes grados de oxidación, como lo

indican los espectros de difracción de rayos X, dado que el espectro de rayos-x de la película depositada con la solución de cloruro de bismuto presenta picos bien definidos asociados con óxido de bismuto con composición química $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$. Mientras que en el espectro de rayos X de la película depositada con acetato en la solución muestra, además de algunos picos debidos a óxido de bismuto con composición $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, se tienen picos debidos a la fase β del óxido de bismuto estequiométrico Bi_2O_3 .

La diferencia en los óxidos que forman las películas puede originar las diferencias observadas en los espectros de absorción en el infrarrojo.

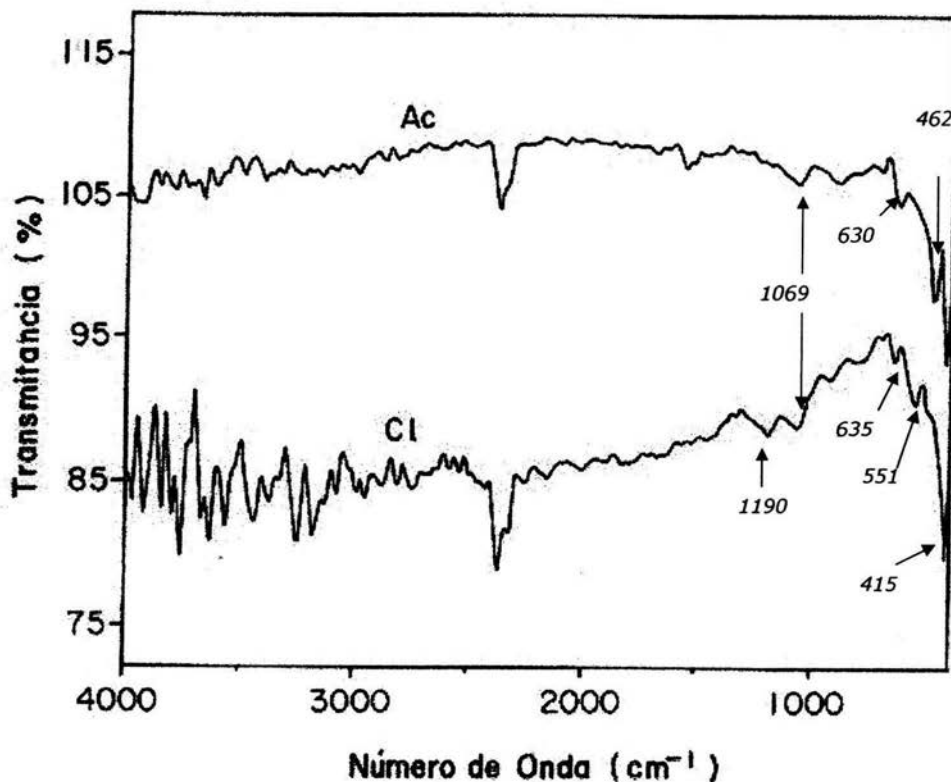


Fig 4. Espectro de infrarrojo para las películas sin recocer; a) a base de cloruro, b) a base de acetato

En la figura 5, se muestran los espectros de transmisión en el infrarrojo de muestras recocidas a 500° C en aire por 1 hora. El espectro de la película depositada con base en acetato (Fig. 5.b) muestra picos bien definidos localizados en 1011, 952, 863, 769, 699, 582, 485 y 435 cm^{-1} . Mientras que el espectro de la película depositada con base en cloruro (Fig. 5.a), muestra picos bien definidos localizados en 1030, 940, 859, 670, 512, 435 cm^{-1} .

Los picos en 1011 cm^{-1} y en 1030 cm^{-1} , en cada uno de los espectros, se asocian con vibraciones de estiramiento de enlaces Si-O. El corrimiento en su localización en relación a la observada en la figura 1, se explica al considerar que este pico cambia su localización desde 1070 cm^{-1} en SiO_2 hasta 940 cm^{-1} en SiO. En el presente caso aunque originalmente se forme una película de SiO_2 en la interfaz entre el substrato y la película depositada, la composición química de esta película de óxido cambia debido a la difusión, térmicamente asistida, del bismuto, lo que reduce el grado de oxidación del silicio. Los picos observados en ambos espectros localizados en 952(940) y 863(859) cm^{-1} se deben a vibraciones de modos de estiramiento de tetraedros distorsionados de grupos $(\text{SiO}_4)^{4-}$. El pico localizado en 769 cm^{-1} , en el espectro 5.b, se debe a vibraciones de estiramiento de grupos $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La banda de absorción localizada en 582 cm^{-1} se debe a modos de vibración de doblamiento en tetraedros distorsionados de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Mientras que las bandas de absorción localizadas en 512 y 435 cm^{-1} se asocian con absorción por poliedros de $[\text{BiO}_6]$. En tanto que a los picos localizados en 699 y 670 cm^{-1} no es posible asociarles algún modo de vibración de algún enlace. Las pequeñas diferencias en los espectros de la figura 5 se explican al considerar que los materiales analizados son diferentes, tanto en composición química como en estructura cristalina, como lo indican los resultados de difracción de rayos X.

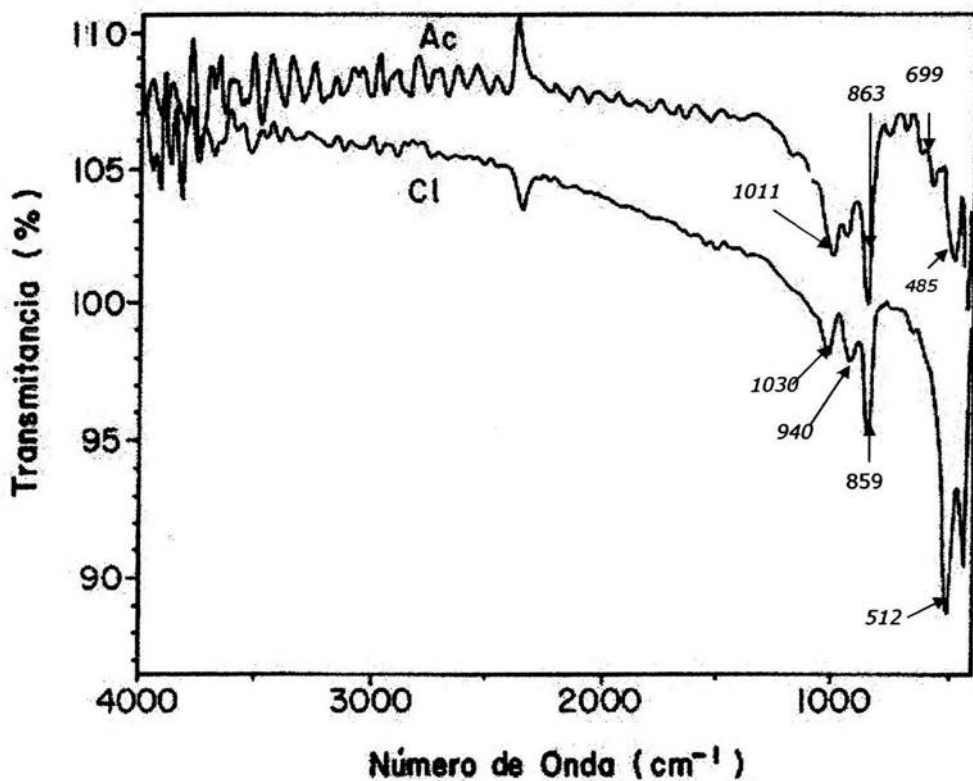


Fig. 5 Espectros de infrarrojo para las muestras recocidas a 500° C; a) a base de cloruro, b) a base de acetato

En la figura 6 se muestran los espectros de transmisión en el infrarrojo para las películas depositadas usando cloruro (6.a) y usando acetato (6.b) y que fueron recocidas a 800° C, en aire durante 2 horas. Se observa que ambos espectros son muy semejantes entre sí, con picos localizados en 932, 871, 533 y 482 cm^{-1} . La coincidencia en las bandas de absorción, así como en su localización era esperada, ya que los resultados de difracción de rayos X indican que ambas películas tienen la misma estructura cristalina y la misma composición química. La banda localizada en 871 cm^{-1} se debe a absorción por el modo de vibración de estiramiento de enlaces Bi-O-Si, el cuál debería localizarse en 880 cm^{-1} , sin embargo se sabe que su posición presenta un corrimiento al azul cuando el contenido de bismuto decrece en el compuesto $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Por otro lado, si se considera esta banda junto con aquella localizada en 932 cm^{-1} , se observa una gran semejanza con la banda de absorción localizada en 1070 cm^{-1} con un hombro localizado en 1190 cm^{-1} que se obtiene en dióxido de silicio estequiométrico. En ese caso ambos rasgos se deben a absorción por modos de vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si, sólo que en uno de ellos, el localizado en 1070 cm^{-1} , las vibraciones en los enlaces Si-O están en fase, mientras que en el otro las vibraciones están fuera de fase por π . En el presente caso, se tienen enlaces Bi-O-Si. Por lo que, cuando las vibraciones de los enlaces Bi-O y Si-O están en fase generan la banda localizada en 871 cm^{-1} y las vibraciones de los mismos enlaces pero que están fuera de fase generan el hombro en 932 cm^{-1} . El desplazamiento observado en las bandas de absorción para las vibraciones de los enlaces Bi-O-Si respecto de las posiciones de las bandas de absorción debidas a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si se deben a la diferencia en masas atómicas entre el Si y el Bi.

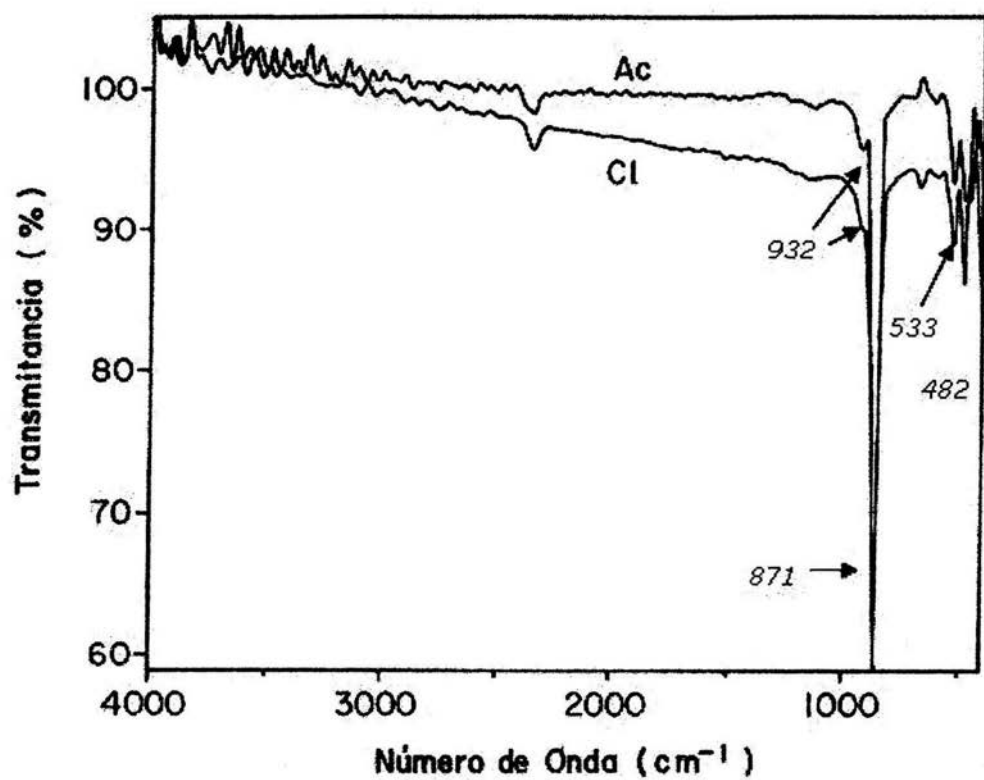


Fig. 6 Espectros de infrarrojo para las muestras recocidas a 800° C; a) a base de cloruro, b) a base de acetato

Análisis óptico

Para el análisis de las propiedades ópticas, de las películas depositadas, se realizaron mediciones de transmisión y reflexión ópticas en muestras producidas sobre sustratos de cuarzo. El cuarzo usado como sustrato es de naturaleza amorfa y tiene un ancho de bandas de energías prohibidas del orden de 8.2 eV, por lo que se considera que no tendrá influencia alguna sobre la cristalinidad del material depositado, así como sobre sus propiedades ópticas. Se obtuvieron espectros para longitudes de onda desde 200 hasta 2500 nm, de muestras preparadas con acetato y con cloruro, como materiales fuente, sin recocer (como se depositaron), las recocidas a 500° C y las recocidas a 800° C.

Con los valores de la transmisión (T) y la reflexión (R) ópticas para cada longitud de onda se calculó el valor correspondiente del coeficiente de absorción (α), utilizando la expresión 3.5.2.

Por otro lado, dado que las películas depositadas, con cloruro y con acetato como materiales de partida, sin recocido están formadas por fases cristalinas diferentes de óxido de bismuto, así como los silicatos de bismuto producidos, resultado de los procesos de recocido, son fases diferentes. Se sabe que las transiciones electrónicas interbandas debidas a la absorción de fotones son directas, el coeficiente de absorción depende de la energía de fotón ($h\nu$) como lo indica la expresión 1.3.9:

Si se hace una gráfica de α^2 contra $h\nu$, se tiene una dependencia lineal en un intervalo reducido de energías de fotón. La extrapolación de esa sección recta de la gráfica hasta el eje de energías de fotón determina el valor de E_g , ya que en ese punto $\alpha^2 = 0$.

En las figuras 7 a 9 se muestran los espectros de transmisión y reflexión obtenidos para cada una de las muestras preparadas con cloruro como material de partida: figura 7 para una película sin recocer, figura 8 para una película recocida a 500° C y figura 9 para una película recocida a 800° C. Espectros similares se obtuvieron para películas depositadas con acetato como material de partida, sin recocer y recocidas a 500 y a 800° C.

Se observó que para todas las muestras la transmisión tiene valores entre el 85 y el 90 %, lo que indica que las películas son altamente transparentes en el rango de longitudes de onda analizado.

Se observa que el borde de absorción en los espectros tiene un corrimiento desde 310 nm para las muestras no recocidas hasta 250 nm para las muestras recocidas a 800° C. Este corrimiento se asocia con el compuesto que forma la película en cada una de las muestras analizadas. Es decir, para películas formadas por óxido de bismuto el borde de absorción se localiza alrededor de 310 nm, mientras que para las muestras recocidas a 500° C el borde de absorción se localiza alrededor de 290 nm y para las muestras recocidas a 800° C el borde de absorción se localiza en 250 nm, aproximadamente. Esto indica que el valor de E_g se incrementa cuando el material depositado se transforma de óxido de bismuto a Bi_2SiO_5 hasta $3\text{i}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

En las muestras que son a base de cloruro, se nota que la pendiente es muy pronunciada, es decir, que en un rango muy pequeño, la transmisión de la luz aumenta rápidamente. En las muestras sin recocer y las recocidas a 500° C se muestra un pequeño codo en 624 nm para la muestra no recocida y en 525 nm para la muestra recocida a 500° C para después mantenerse con una transmisión casi constante.

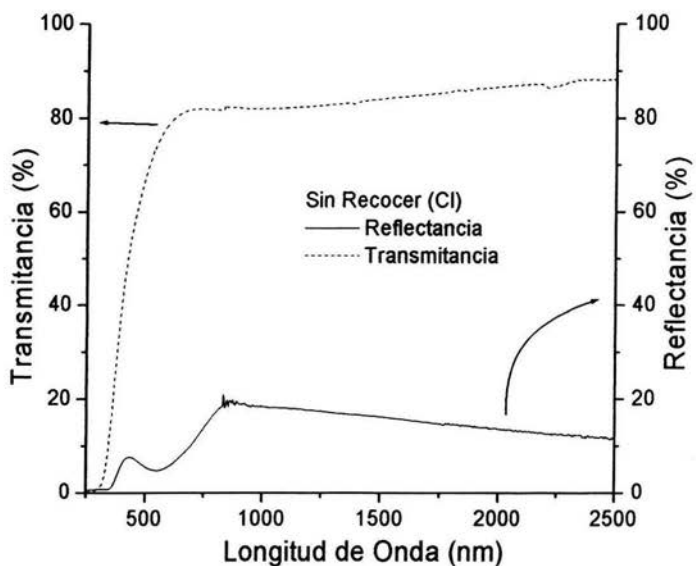


Fig. 7 Espectros de transmitancia y reflectancia para la muestra a base de cloruro, sin recocer.

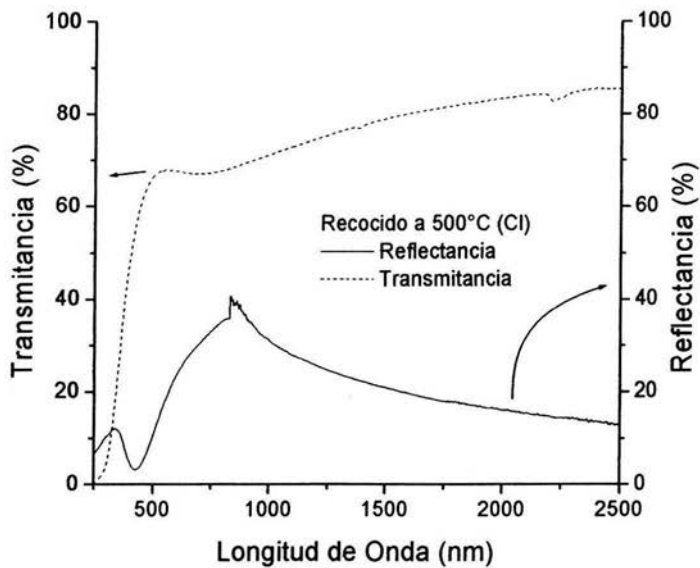


Fig. 8 Espectros de transmitancia y reflectancia para la muestra a base de cloruro, recocida a 500° C.

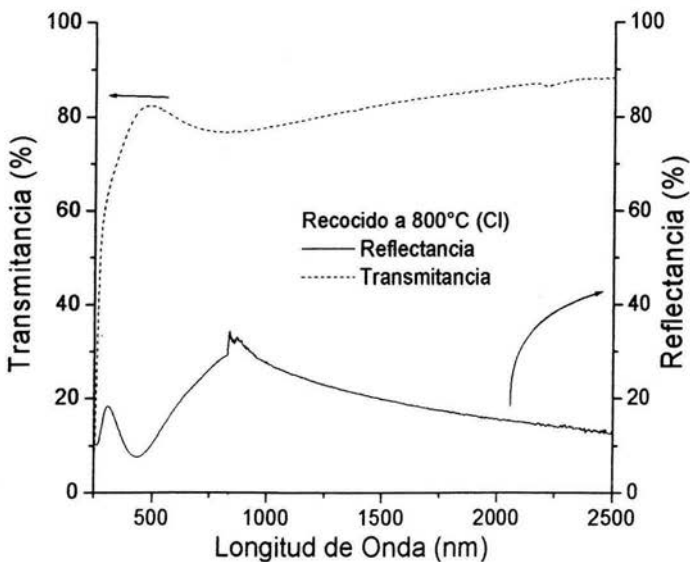
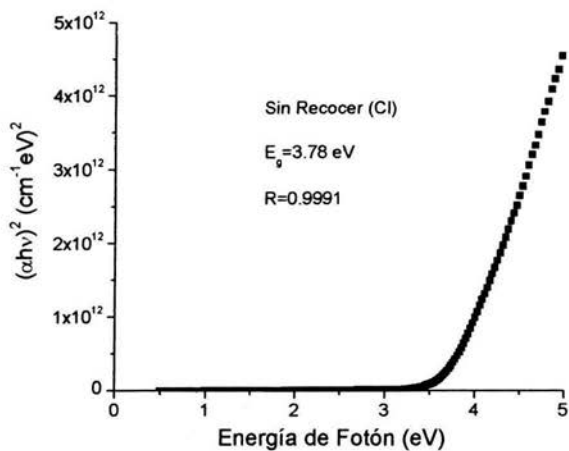


Fig. 9 Espectros de transmitancia y reflectancia para la muestra a base de cloruro, recocida a 800° C.

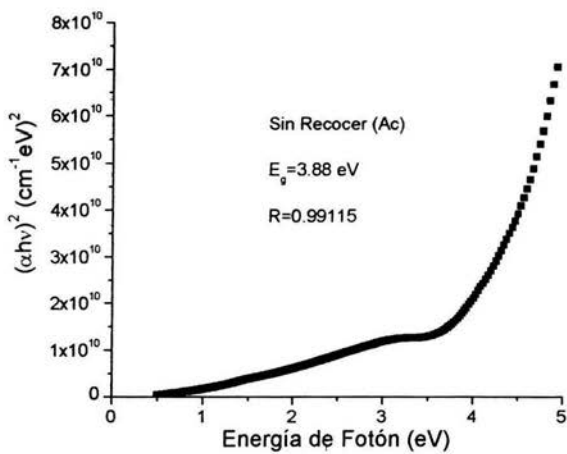
A diferencia de las anteriores, las películas a base de acetato, tienen una pendiente no muy marcada, y presentan un aumento en la transmisión consistente.

En la figuras 10 a 12 se muestran las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, para una muestra no recocida (figura 10), para una muestra recocida a 500° C (figura 11) y para una muestra recocida a 800° C (figura 12). En cada una de estas gráficas es posible observar una dependencia lineal en un intervalo reducido de energías de fotón, lo que indica que las transiciones electrónicas interbandas son directas permitidas. En la Tabla 2 se muestran los valores de E_g obtenidos de la extrapolación de esa región lineal hasta el eje de las abscisas.

De acuerdo a los valores obtenidos del ancho de banda de energías prohibidas los compuestos de óxido de bismuto (≈ 3.8 eV) y los compuestos de silicato de bismuto (≈ 4.3 y 4.7 respectivamente), en principio deben de tener buenas características de aislamiento eléctrico.

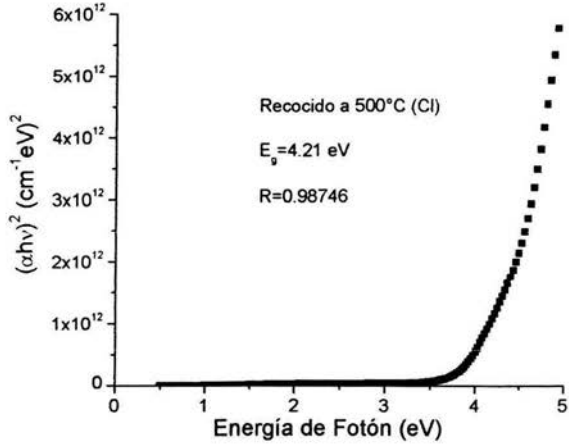


a)

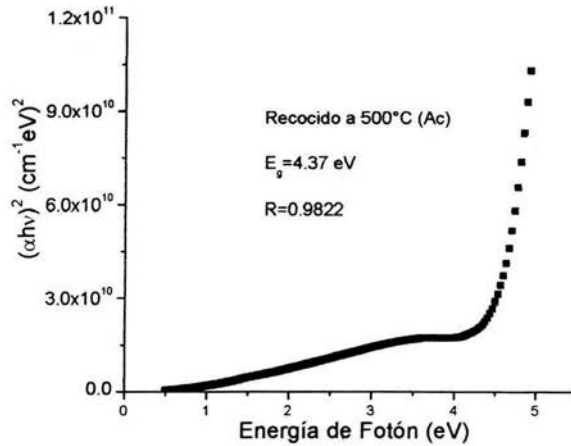


b)

Fig. 10 Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, para las muestras sin recocer; a) para la muestra a base de cloruro, b) para la muestra a base de acetato.

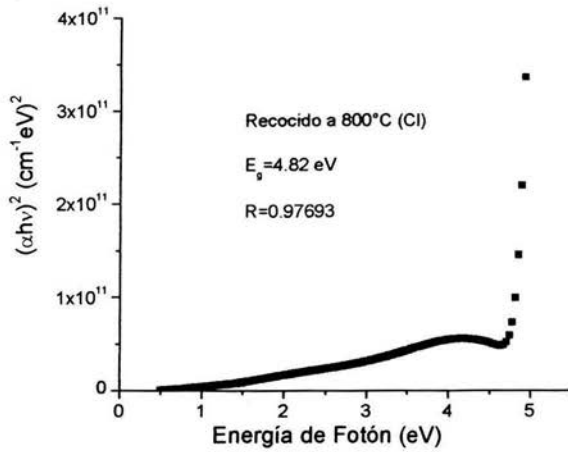


a)

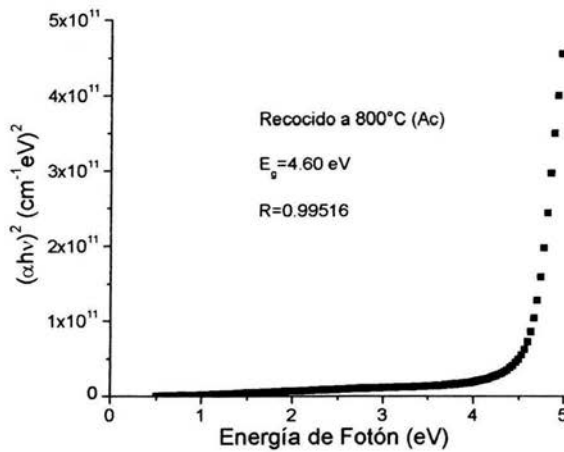


b)

Fig. 11 Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, para las muestras recocidas a 500° C; a) para la muestra a base de cloruro, b) para la muestra a base de acetato.



a)



b)

Fig. 12 Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, para las muestras recocidas a 800° C; a) para la muestra a base de cloruro, b) para la muestra a base de acetato.

Los valores de E_g se incrementan a medida que la interdifusión produce materiales con concentración relativa de bismuto menor. Cabe señalar que estos valores del ancho de

banda de energías prohibidas son mayores que aquellos encontrados en la literatura para los compuestos correspondientes [6, 7, 10].

Muestra	Características	E_g (eV)
BOC15	Sin recocer, a base de cloruro de bismuto	3.78
BOC17A	Sin recocer, a base de acetato de bismuto	3.88
RBOC16	Recocida a 500° C, a base de cloruro de bismuto	4.21
BOC18AR	Recocida a 500° C, a base de acetato de bismuto	4.37
BOC15R	Recocida a 800° C, a base de cloruro de bismuto	4.82
BOC17AR	Recocida a 800° C, a base de acetato de bismuto	4.60

Tabla 2 Valores del ancho de la banda de energías prohibidas para las muestras analizadas.

Análisis eléctrico

Para obtener la conductividad eléctrica de las películas, como ya se mencionó, se obtiene la resistencia eléctrica a partir de la gráfica I vs. V , y junto con las dimensiones de la película se calcula la conductividad eléctrica. En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos:

Muestra	Características	Conductividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
BOC15	Sin recocer, a base de cloruro de bismuto	1.19×10^{-10}
BOC17A	Sin recocer, a base de acetato de bismuto	8.75×10^{-11}
RBOC16	Recocida a 500° C, a base de cloruro de bismuto.	**
BOC18AR	Recocida a 500° C, a base de acetato de bismuto.	6.06×10^{-10}
BOC15R	Recocida a 800° C, a base de cloruro de bismuto.	1.32×10^{-10}
BOC17AR	Recocida a 800° C, a base de acetato de bismuto.	4.99×10^{-11}

Tabla 3 Conductividad para las diferentes muestras analizadas

** Esta muestra no tiene un valor de conductividad constante, ya que presenta "el fenómeno de corriente limitada por carga espacial"

Para las muestras sin recocer, se obtuvieron valores de 10^{-10} y 10^{-11} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, para las muestras a base de cloruro y para las de acetato, respectivamente, esta variación se puede deber a que la composición de las películas no es la misma, ya que a pesar de que las películas tienen la fase $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, las películas a base de acetato, contienen también la fase $3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ y como se sabe por reportes anteriores, el óxido de bismuto puro se comporta como un aislante eléctrico, pero sus propiedades eléctricas están influenciadas en gran

parte, por la oxidación incompleta del bismuto, o por la presencia de impurezas. [17]

Las muestras recocidas a 500° C durante una hora, presentan valores de conductividad del orden de $10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para las películas a base de acetato; como la variación de la corriente a través de la muestra como función del voltaje aplicado es lineal se considera que se tiene un comportamiento óhmico. Sin embargo, en las películas depositadas usando cloruro como material de partida el comportamiento no es óhmico ya que en la gráfica I - V, no se obtiene una recta, sino que se obtiene un comportamiento parabólico el cual se asocia con el mecanismo de control de la corriente eléctrica que pasa por la muestra llamado corriente limitada por carga espacial (space charge limited current). Este mecanismo de corriente limitada por carga espacial se presenta en películas delgadas de aislantes principalmente, en forma monocristalina o policristalina [18]. La carga espacial es carga que se encuentra limitada a moverse alrededor del punto donde se aplica una diferencia de potencial. La carga tiende a construir "discontinuidades" en el material, de la misma manera que se forman en un condensador, entre el dieléctrico y el electrodo. Estas discontinuidades se forman en la frontera que une los dos materiales (óxido de bismuto y silicato de bismuto), en las fronteras del grano del cristal, y en varios sitios llamados "trampas de carga" (charge traps).

El comportamiento eléctrico de un material que presenta carga espacial se define de acuerdo a la ecuación Mott – Gurney [18]

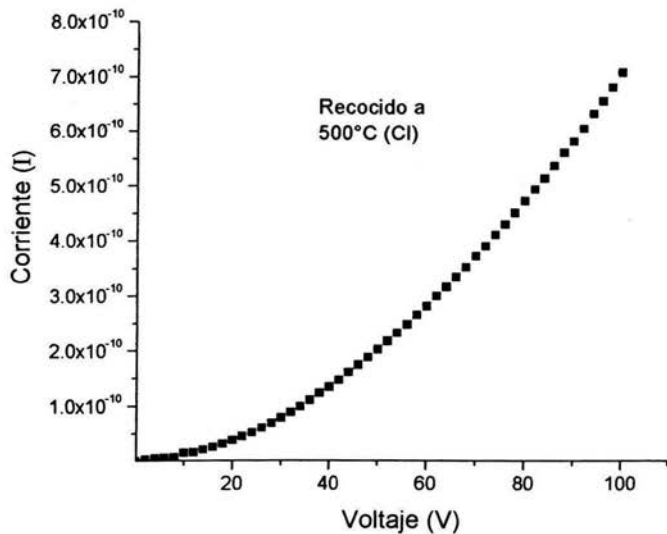
$$I = \frac{V^2}{d^3} \quad (1)$$

Con d el espesor de la película

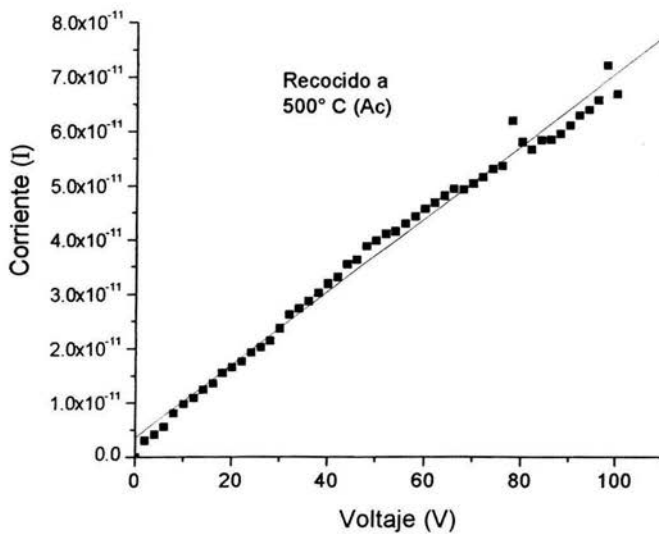
Para el caso que se presenta en este trabajo, la relación existente entre la corriente y el voltaje fue: $I = V^{1.8}$

En las muestras recocidas a 800° C durante 2 horas, para las muestras a base de cloruro se tienen valores de $10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y de $10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para las muestras a base de acetato.

En las películas recocidas notamos un comportamiento eléctrico parecido a las muestras sin recocer, esto muestra que el silicato de bismuto también se puede utilizar como un aislante eléctrico. En la figura 13.a se muestra la gráfica I vs. V de la película que presentó corriente limitada por carga espacial y en la 13.b para una muestra con comportamiento óhmico.



a)



b)

Fig. 13 Gráfica de I vs. V para las muestras recocidas a 500° C; a) a base de cloruro, b) a base de acetato.

CONCLUSIONES

Se ha demostrado que es posible depositar compuestos de óxido de bismuto mediante el proceso de rocío pirolítico. En el presente caso, la composición química, $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, del compuesto obtenido para los dos materiales fuente de bismuto usados, muestra que la oxidación del elemento metálico no es completa para obtener el compuesto con composición estequiométrica Bi_2O_3 , que era el de interés. Este hecho indica claramente que es necesario más trabajo sobre el proceso de depósito para determinar condiciones de preparación que permitan obtener el compuesto estequiométrico. Se tendrán que analizar a profundidad aspectos relacionados con las reacciones químicas que se llevan a cabo en el proceso; Así como hacer cambios en algunos de los parámetros de depósito.

Las características ópticas y eléctricas, índice de refracción, ancho de banda de energías prohibidas y conductividad eléctrica entre otras, del compuesto de óxido de bismuto como es depositado, con composición química $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, son indicativas de que aún cuando el material es rico en bismuto puede representar una opción aceptable en lo que se refiere a alguna posible aplicación como material aislante.

Los resultados de difracción de rayos X para las muestras recocidas permiten inferir que debido a la activación térmica se produce un efecto de inter-difusión entre la película de óxido de bismuto, depositada, y el óxido de silicio que existe en la superficie del sustrato. Los espectros de rayos X indican que en las muestras recocidas a 500 °C, se tiene la coexistencia de un compuesto de óxido de bismuto, con la misma composición química como

aquella observada para las películas depositadas, y un compuesto de silicato de bismuto con composición química Bi_2SiO_5 . Mientras que para las películas recocidas a 800°C , los resultados de difracción de rayos-X indican que sólo se tiene la existencia de otro compuesto de silicato de bismuto con composición química $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. La variación del cociente Bi/Si para los dos compuestos de silicato de bismuto se explica con base en un proceso de difusión entre óxido de bismuto y óxido de silicio. Estos cambios en los materiales de que están constituidas las películas se confirma por los resultados de espectroscopía en el infrarrojo con la aparición y desaparición de diferentes bandas de absorción. Así como por las variaciones observadas en los valores del índice de refracción y en el ancho de la banda de energías prohibidas.

Los resultados de esta caracterización permiten establecer algunas investigaciones posibles que deben realizarse, como por ejemplo, recocer películas depositadas en las mismas condiciones a temperaturas intermedias entre 500 y 800°C y con diferentes tiempos de recocido, para confirmar que el proceso de formación de los compuestos de silicato de bismuto es de difusión y determinar algunos parámetros del mismo como los coeficientes de difusión, la energía de activación del proceso, etc., para un sistema formado por una fuente finita (película delgada de óxido de bismuto) y una fuente infinita (substrato de cuarzo). Debe quedar claro que en cada caso los materiales que se obtengan tendrán que ser caracterizados de manera análoga al presente trabajo.

Las características corriente-voltaje obtenidas para los compuestos de silicato de bismuto producidos, indican que las magnitudes de sus conductividades eléctricas calculadas corresponden a materiales aislantes eléctricos. Estos resultados de la conductividad eléctrica

están en concordancia con los valores calculados para el ancho de la banda de energías prohibidas, las que no son tan grandes como aquellos observados en aislantes eléctricos como óxido de silicio y óxido de aluminio (≈ 8.5 eV), si son más grandes, o del orden, que aquellos determinados para otros materiales considerados como candidatos para aplicaciones como aislantes eléctricos, como el óxido de titanio y el óxido de zirconio (≈ 4 eV).

Por otro lado, el comportamiento no óhmico de las características corriente-voltaje obtenidas en la película preparada con cloruro de bismuto y recocida 500° C, parece indicar que el mecanismo que explica este comportamiento es el de corriente limitada por carga espacial. Se requiere más trabajo para aclarar esta posibilidad.

Finalmente, películas de óxido de bismuto depositadas en las mismas condiciones que en el presente trabajo, así como películas de los compuestos de silicato de bismuto producidas por el tratamiento térmico, se deben incorporar en dispositivos metal/aislante/semiconductor (MOS) y en dispositivos metal/aislante/metal (MOM), para tener una mejor evaluación de la integridad eléctrica de dichos materiales a través de mediciones de las características corriente-voltaje y capacitancia - voltaje.

BIBLIOGRAFÍA

- P. V. Pavlov, *Física del estado sólido*, Edit. Mir, 1987, URSS
- J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper International, 1966, E. U.
- Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford Univ. Press, 2001, E. U.
- Eric Lifshin, *X – Ray Characterization of Materials*, Wiley – VCH, 1999, E. U.
- Irving P. Herman, *Optical Diagnostics For Thin Film Processing*, Academic Press Inc., 1996, E. U.
- Alexander F. Wells, *Structural Inorganic Chem*, Oxford Clarendon Press, 1962, E. U.
- W. R. Runyan, *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, Mc Graw Hill, 1975, E. U.
- C. K. Mann, et al, *Instrumental Analysis*, Harper & Row Publications, 1974, E. U.
- Jaques Pankove, *Optical Processes In Semiconductors*, Prentice Hall, 1971, E. U.
- Harland G. Tompkins et. al, *Spectroscopic ellipsometry and Reflectometry*, John Wiley & Sons. Inc. 1999, E. U.

REFERENCIAS

- [1] E. Bohannan, C. Jaynes, M. Shumsky, J. Barton, J. Switzer, *Low temperature electrodeposition of the high temperature cubic polymorph of bismuth (III) oxide*, Sol. State Ionics, 131 (2000) 97
- [2] L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, C. Harnagea, *Structural and optical characteristics of oxide bismuth thin films*, Surf. Sci. 507 (2002) 480
- [3] K. Jayachandran, C. S. Menon, *Electrical properties of bismuth and oxide bismuth*, Indian J. of Pure & Appl. Phys. 35 (1997) 417
- [4] C. D. Lokhande, C. H. Bhosale, *Characterisation of chemically converted sprayed Bi_2O_3 to Bi_2S_3 thin films*, Mat. Chem. & Phys. 49 (1997) 46
- [5] K. Komorita, H. Nishimura, A. Yoshida, *Structural change due to thermal treatment and dielectric properties of anodic oxide films of bismuth*, Thin Solid Films 229 (1993) 156
- [6] S. Ikonopisov, E. Klein, A. Stanchev, TS. Nikolov, *Absorbtion edge and energy gap of anodic oxide films of bismuth*, Thin Solid Films 26 (1975) 99
- [7] A. A. Agasiev, Y. Y. Guseinov, *Peculiarities of photoelectrical properties of bismuth oxide films*, Phys. Stat. Sol. (a) 136, (1993), 473
- [8] J. George, B Pradeep, K. S. Joseph, *X-Ray diffraction studies of bismuth oxide films prepared by reactive and activated reactive evaporation*, Thin Solid. Films, 148 (1987) 181
- [9] J. George, B Pradeep, K. S. Joseph, *Preparation of heat mirrors using bismuth oxide films*, Phys. Stat. Sol. (a) 100, 513 (1987)

- [10] L. Leontie, M. Caraman, M. Delibaş, G. I. Rusu, *Optical properties of bismuth trioxide thin films*, Mat. Res. Bull. 36 (2001) 1629
- [11] K. Shimano, M. Suetsugu, N. Miura, N. Yamazoe, *Bismuth oxide thin film as new electrochromic material*, Sol. State Ionics, 113, (1998), 415
- [12] A. Goswami, S. M. Ojha, *Studies of the electrical properties of bismuth oxide films*, 20, (1974), 307
- [13] J. Aranovich, A. Ortiz, R. H. Bube, J. Vac. Sci. Technol. 20 (1979) 994
- [14] Damak. M. Tesis , Dijon Fr, Priv. Communication. (1983)
- [15] B. Aurivillius, C. Lindblom, P. Stenson, Acta Chem. Scand. 18 (1964) 1555
- [16] Y. T. Fei, S. Fan, R. Sun, J. Xu, Journal of Mat. Sci. Lett. 19 (2000) 893
- [17] A. Rahman, P. C. Mahanta, *Dielectric Properties of Vacuum-deposited bismuth oxide films*, Thin Solid Films, 66 (1980) 125
- [18] S. Albin, K. Sathianandan, *Space charge limited currents in bismuth oxide films*, Thin Solid Films 24 (1974) S39