



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL PREPARADAS
POR ROCÍO PIROLÍTICO**

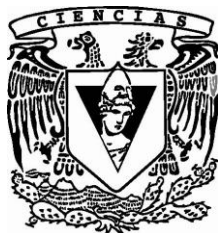
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A:

MÓNICA SÁNCHEZ ELIZONDO



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO
2009**



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.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del Alumno

Sánchez

Elizondo

Mónica

5622 7474

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

091507165

2. Datos del tutor

Dr

Ortiz

Rebollo

Armando

3. Datos del sinodal 1

Dr

Rodríguez

Fernández

Luis

4. Datos del sinodal 2

Dra

Ortega

Bernal

María del Pilar Constanza

5. Datos del sinodal 3

Dra

Bizarro

Sordo

Montserrat

6. Datos del sinodal 4

Dr

Ortega

Martínez

Roberto

7. Datos de la Tesis

Caracterización física de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rocío pirolítico

82 p.

2009

Dedico este trabajo a mi familia:

A los que están aquí.

*A los que ya se mudaron a alguna
estrella.*

A los que están por venir.

*Sorprenderse, extrañarse,
es comenzar a entender.*

ORTEGA Y GASSET

AGRADECIMIENTOS

La lista es larga y no sé por dónde comenzar; ya escucho el sabio consejo “pues por el principio”, que en estos momentos, como en tantos otros, no me dice mucho. De todas formas, comienzo:

Primero quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, por la formación, no sólo académica, que me ha dado. A la Facultad de Ciencias de la UNAM por los años de estudio y los buenos amigos. Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por el espacio y las facilidades para desarrollar este trabajo. Al Instituto de Investigaciones Jurídicas por el apoyo para terminar este proyecto.

Agradezco al Dr. Armando Ortiz, mi asesor, por darme la oportunidad de realizar este trabajo; por su confianza, su paciencia y sus enseñanzas, sin olvidar sus oportunos y atinados comentarios. Gracias.

Gracias también al Dr. Luis Rodríguez, a la Dra. Pilar Ortega, al Dr. Roberto Ortega y a la Dra. Monserrat Bizarro por revisar y comentar este trabajo. El destino y el Comité Académico de la carrera los hicieron mis sinodales. Gracias por su asesoría y su tiempo.

Gracias mil a Leticia B. y a Carlos, del IIM, por su apoyo para realizar los análisis de XRD, AFM y TEM. A Fernando Ángeles, del Instituto de Astronomía de la UNAM, por su ayuda para digitalizar las imágenes obtenidas mediante TEM, además de las pláticas de biología y de caligrafía.

Gracias a mis maestros, aquellos que saben bien que esto no se trata de dar información sino de “contagiar una pasión”, como diría el mismísimo Juan José Arreola. No quisiera olvidar nombres, así es que sólo voy a mencionar a quien me mostró y enamoró de la física hace ya un tiempo, Maru, mi maestra de Ciencias Naturales en secundaria a quien debo, en gran parte, haber decidido estudiar esta carrera; también me dio biología en la prepa, pero la física ganó.

Qué lindos recuerdos; y ya que ando por la prehistoria recuerdo con muchísimo cariño a Mabel, Andrea, Lola, Gaby S., Mary S., Guadalupe[†], Conce, Imelda, Ana Margarita y Marcela, por los años de colegio. Y ya de paso, a Claudia B., Claudia Ch. y Erika P. por los buenos tiempos de fiestas y campamentos.

Gracias también a mis papás, Blanca Rosa y Juan Pedro[†], por el hermoso regalo de la vida y por darme, con ella, algo que la ha hecho más interesante: la curiosidad y el deseo de hacer preguntas. Gracias a los dos; sin ustedes yo no estaría aquí. Gracias también a mis hermanos, Juan Pedro[†], Gabriela, Blanca y Eduardo por todo lo que los hermanos mayores son y hacen, desde fungir como maestros hasta ser compañeros de juegos y pleitos, gozos y tristezas, para convertirse después en compañeros de vida.

Agradezco especialmente la oportunidad de conocer y compartir este tiempo con la pequeña Andrea, que cambió mi vida con su dulce presencia y la llenó de alegría con su risa, sus ocurrencias y su capacidad de asombro. ¡Gracias nena! Por supuesto también celebro la llegada de los bebés, Juan Ignacio y Luis Gabriel, que son como una fuente inagotable de ternura, por no hablar de su calorcito particular, como de recién hechos. ¡Bienvenidos a esta vida!

No podían faltar mis amigos de facultad, compañeros de estudio, reventones y crecimiento: Verónica, “el Bato”, “el Elías”, Araceli, Rubén, Chucho, Pável, Alejandro, Carolina, Armando, Liz, Edgar, Gilberto, Eduardo, Luis, Alejandra, Iqui et Maurice.

Adriana, Maripaz, Paulina, Nuria, Gabriel, Yeni y Emilia, por compartir la pasión por el Flamenco, “esa música, ese cante,/ ese melodioso eco/ que escuchamos con los ojos/ y con los oídos vemos.” (Enrique Morente)

Gracias a Elvia, Graciela, Claudia, Adriana y Toñita por su apoyo, ánimo y confianza; gracias a Pepe y a Vero, y con ellos a todo un mundo de gente que no cabría en estas páginas; gracias a Miguel L. por su ayuda con el difícil uso de la coma (por favor, ¡no revise esto!); a Paty, Rosita, Pepe Luis, Enrique, Nancy, Noemí, Eva, Isabel, Ceci, Fidel, Anita y a tantos otros por sus porras y su ayuda.

Gracias a Alex, de ECA, por su ayuda con la imagen del rocío pirolítico, en el tramo final de este trabajo, y contribuir con ello “al acontecimiento del siglo”.

Gracias a Alejandra L., por los años en la facultad y por el reciente reencuentro, con ayuda y apoyo enormes incluidos; eso por no hablar de las fotos recuperadas de cuando éramos unos recién ingresados a la H.H.H. FC ¡oh, sí!

Gracias a Iqui, porque cada reencuentro es una buena ocasión para celebrar y compartir música (“La Fiesta Nacional” incluida), baile, vino y, sobre todo, risas; sin olvidar, claro está, el hermoso portugués.

Gracias también a Mauricio, gran amigo y hermano del alma; parte del “grupo de supervivencia” en el primer semestre de la facultad (¿quién lo nombró así?) y que se ha convertido en algo mucho más que eso, en mi hermano del alma. Por todo lo que

compartimos; porque aún con la distancia que hay entre Toronto y el DF, seguimos vibrando con la misma frecuencia.

Gracias a Emilia que, desde que me conoció, no ha hecho otra cosa más que preguntarme cuándo me recibo; gracias mil por eso, lo digo en serio; y también por el flamenco, la música, la playa y mucho más. Excelente bióloga y persona. Querida y gran amiga desde hace ya un buen trecho de este viaje.

En fin, gracias a todas las personas que me han acompañado en este largo camino, que confiaron en mí y esperaron, a pesar de todo, hasta este momento.

Seguro he olvidado nombres; una disculpa por mi distraída memoria.

Están por abrir la imprenta. Es hora de poner punto final.

Marzo 2009.

In memoriam

Juan Pedro Sánchez Elizondo

(1959 - 1996)

Juan Pedro Sánchez Sánchez

(1926 - 2009)

CONTENIDO

Agradecimientos.....	i
Introducción.....	1
Referencias.....	3
Capítulo I. Semiconductores Cristalinos	5
1.1 Estructura Cristalina.....	5
1.2 Bandas de Energía	10
1.3 Propiedades Ópticas.....	15
1.4 Propiedades Eléctricas	23
1.5 Efectos del tamaño de grano	27
Referencias.....	28
Capítulo II. Proceso Experimental y Caracterización	29
2.1 Rocío Piroclítico Neumático.....	29
2.1.1 Proceso de Depósito de Películas.....	29
2.1.2 Parámetros del Proceso	30
2.2 Preparación de Muestras	33
2.2.1 Preparación de Muestras de Óxido de Níquel con Acetato de Níquel.....	34
2.2.2 Preparación de Muestras de Óxido de Níquel con Acetato de Níquel y DEA.....	36
2.2.3 Muestras Preparadas para Analizarse por medio de Microscopia Electrónica de Transmisión	37
2.3 Caracterización de las Películas	38
Referencias.....	42
Capítulo III. Resultados de las Películas de NiO.....	43
3.1 Perfilometría	43
3.2 Difracción de Rayos-X	44
3.3 Microscopía de Fuerza Atómica.....	47

3.4 Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM)	48
3.5 Espectroscopía UV-visible (UV-vis).....	49
3.6 Propiedades eléctricas. Características Corriente-Voltaje	53
3.7 Prueba de la Punta Caliente	54
Referencias	55
Capítulo IV. Resultados de las Películas de NiO-DEA.....	57
4.1 Perfilometría	57
4.2 Difracción de Rayos-X	58
4.3 Microscopía de Fuerza Atómica	60
4.4 Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM)	61
4.5 Espectroscopía UV-visible (UV-vis).....	62
4.6 Propiedades eléctricas. Características Corriente-Voltaje	64
4.7 Prueba de la Punta Caliente	67
Referencias	67
Conclusiones.....	69
Apéndices	71
Apéndice A. Perfilometría	71
Apéndice B. Difracción de Rayos-X (XRD).....	72
Apéndice C. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	74
Apéndice D. Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM)	76
Apéndice E. Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-Vis)	78
Apéndice F. Mediciones de corriente-voltaje (I-V).....	80
Apéndice G. Prueba de punta caliente.....	81
Referencias	82

INTRODUCCIÓN

Los óxidos metálicos constituyen una clase de materiales, diversa y fascinante, cuyas propiedades eléctricas varían desde los de comportamiento casi metálico, pasando por los semiconductores, hasta los aislantes.

Las superficies de estos óxidos metálicos son de gran importancia científica en diferentes aplicaciones tecnológicas como superconductores, celdas solares, foto-detectores o sensores de gas, entre otras.

Entre los óxidos metálicos, el óxido de níquel, NiO, presenta ciertas propiedades físicas que lo hacen particularmente interesante. El NiO es un óxido de un metal de transición que presenta una estructura cúbica del tipo NaCl; es un semiconductor con conductividad eléctrica tipo-p, con un ancho de banda de energías prohibidas entre 3.5 y 4.0 eV [1]. Aunque el NiO estequiométrico es un aislante perfecto, se puede alcanzar una conductividad apreciable creando vacancias de Ni o sustituyendo Ni por litio, Li, en los sitios del Ni [2]. Cada vacancia de Ni²⁺ genera dos iones Ni³⁺ para mantenerse eléctricamente neutro; estos iones Ni³⁺ aumentan el número de huecos, incrementando así la conductividad tipo p [1, 5].

El óxido de níquel tiene un amplio campo de aplicaciones tecnológicas debido a su excelente estabilidad química, así como a sus propiedades ópticas y eléctricas. Además de las aplicaciones ya mencionadas, el NiO es ampliamente utilizado como material electrocromático para su uso en ventanas inteligentes o papel electrónico (*e-paper*), así como en algunos dispositivos orgánicos [4] como los O-LED's.

Una aplicación importante del óxido de níquel es como sensor de gases. La detección de gases es de vital importancia en diferentes campos, como por ejemplo el ambiental, para controlar la emisión de gases contaminantes, como el monóxido de carbono (CO) o el amonio (CH₄). Esta urgente y necesaria protección al ambiente ha llevado a desarrollar lo que se conoce como energías *limpias* o *no contaminantes*, de entre las cuales, la más eficiente ha resultado ser la utilización del hidrógeno, H₂; el H₂ se perfila como el principal combustible para la generación de energía en el futuro próximo, lo que necesariamente debe de llevar aparejado el desarrollo de altas medidas de seguridad, debido a las características explosivas de dicho gas.

Se han probado diferentes materiales para detectar diferentes gases; de entre los óxidos metálicos más estudiados están el SnO₂ y ZnO, ambos semiconductores tipo-n [3].

Sin embargo, la baja selectividad o las altas temperaturas de operación requeridas para usar la mayoría de los sensores de gas llevó al estudio de nuevos materiales y nuevas propiedades de los materiales tradicionales, pero ahora en su forma nanoestructurada.

Los semiconductores tipo-p han sido menos estudiados. El NiO es un óxido de un metal de transición que presenta una conductividad tipo p y que ha mostrado ser un candidato ideal para la elaboración de sensores de gases reductores, como son el H₂, CO o CH₄ antes mencionados, por ser un semiconductor de conductividad eléctrica tipo-p y de una banda de energías prohibidas del orden de 3.5 a 4.0 eV y por la estabilidad en sus propiedades ópticas y eléctricas. Esto es importante ya que la detección de gases se lleva a cabo mediante la medición del cambio en la conductividad eléctrica de la película, causado por la adsorción superficial de moléculas del gas a detectar, es decir, la conductividad eléctrica en la superficie de la película se puede usar para monitorear la presencia del gas a detectar.

Como en otros muchos materiales, varias de las propiedades de los óxidos metálicos dependen fuertemente del procedimiento de preparación utilizado para su síntesis. Para el caso de los sensores de gases, en relación a su sensibilidad y a su selectividad, estas pueden ser mejoradas optimando su proceso de preparación.

Es importante conocer las propiedades fundamentales de las superficies de estos óxidos metálicos y sus interacciones con átomos y/o moléculas, adsorbidos.

El objetivo del presente trabajo es el de depositar óxido de níquel en forma de película delgada mediante el proceso de rocío pirolítico neumático, caracterizar las propiedades físicas de dichos depósitos, así como la evaluación de esas propiedades físicas para determinar si el material producido tiene las características adecuadas para su aplicación como sensor de gases.

REFERENCIAS

- [1] Desai, J. D., Oh-Shim Joo, 2006, S.-K. Min, et al. (2006). Applied Surface Science **253**(4): 1781-1786.
- [2] Patil, P. S. and L. D. Kadam (2002). Applied Surface Science **199**(1-4): 211-221.
- [3] I. Fasaki, et al., Applied Physics, A **91**, 487-492 (2008)
- [4] Berkat, L., L. Cattin, et al. (2005). Materials Chemistry and Physics **89**(1): 11-20.
- [5] Pejova, B., Kocareva, T., et al. (2000). Applied Surface Science **165**: 271-278.

CAPÍTULO I

SEMICONDUCTORES CRISTALINOS

1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Los materiales sólidos se pueden clasificar de maneras diferentes, por ejemplo, de acuerdo a sus propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, a sus características químicas, al tipo de enlace o, como se hará a continuación, a la disposición que presentan sus átomos o moléculas en el espacio. De acuerdo a esta última característica, los materiales sólidos se pueden clasificar en dos grandes grupos: materiales cristalinos y materiales amorfos o no cristalinos [1].

En los materiales amorfos, los átomos están dispuestos en el espacio de manera irregular, sin que exista un orden reconocible, a corto o largo alcance, o una periodicidad entre ellos. En los materiales cristalinos, por el contrario, los átomos que los componen están dispuestos de manera regular y ordenada, mostrando una estructura periódica.

Los materiales cristalinos, a su vez, pueden ser subdivididos en dos categorías: los monocristales y los policristales. En los monocristales, el arreglo ordenado y periódico de los átomos se repite en todas direcciones, abarcando al cristal completo. En los policristales, o materiales policristalinos, el arreglo ordenado y periódico de los átomos se presenta sólo en una pequeña región, conocida como grano. Un policristal, por lo tanto, está formado por muchos de estos pequeños granos o monocristales, orientados de forma diferente y separados entre sí por fronteras de grano, que pueden verse como regiones localizadas de disrupción y dislocación severas de la red cristalina.

Es importante señalar que los sólidos cristalinos que existen normalmente en la naturaleza, como por ejemplo los metales, las cerámicas o las sales iónicas entre otros, son generalmente, policristalinos; por lo que, aunque por facilidad se estudia generalmente a un cristal perfecto, no se debe de olvidar la importancia de las imperfecciones en la red cristalina, que afectan directamente las propiedades físicas del policristal.

Debido a que en los materiales cristalinos los átomos presentan un arreglo periódico, el cristal completo podría construirse mediante la elección adecuada de un

pequeño poliedro como bloque básico de construcción, conocido como *celda unitaria*, y desplazarlo a lo largo de tres direcciones no coplanares de la red cristalina. Las celdas unitarias más pequeñas en volumen, se conocen como celdas primitivas.

Este arreglo periódico da como resultado una de las características más importantes de los cristales, que es la simetría de traslación. Para describirla, se define un conjunto de puntos llamado red cristalina, en el que cada punto de la red cristalina tridimensional queda definido por un vector de la forma:

$$\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

donde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 son vectores no coplanares y m_1 , m_2 , m_3 son enteros.

Una red cristalina formada de esta manera y en la que se cumple la condición de que, para cada punto de la red, el cristal tiene una apariencia idéntica, es decir, tiene los mismos alrededores en todas las direcciones, se conoce como red de Bravais. En 1845, Bravais demostró que sólo puede haber 14 arreglos diferentes de redes cristalinas que cumplan dicha condición, por lo que se conocen como las 14 Redes de Bravais.

Las redes de Bravais pueden ser agrupadas en siete sistemas cristalinos, caracterizados porque poseen ciertos elementos de simetría en común. Estos elementos de simetría son: (1) Eje de rotación n : Una rotación de $2\pi/n$ radianes, con $n=1, 2, 3, 4$ ó 6 sobre un eje, deja a la red invariante. (2) Plano de simetría: La reflexión sobre un plano que pasa por un punto de la red, reproduce la otra mitad. (3) Centro de Inversión: Un punto de la red sobre el cual la operación de cambiar \mathbf{r} por $-\mathbf{r}$, donde \mathbf{r} es un vector a cualquier punto de la red, deja a la red invariante, y (4) Eje de rotación-inversión: Una rotación de $2\pi/n$ radianes, con $n=1, 2, 3, 4$ ó 6 sobre un eje, seguida de una inversión sobre un punto de la red a través del cual pasa el eje de rotación, deja a la red invariante.

Entonces, las 14 redes de Bravais, agrupadas según su sistema cristalino, son: red cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras, tetragonal simple, tetragonal centrada en el cuerpo, ortorrómbica simple, ortorrómbica centrada en las bases, ortorrómbica centrada en el cuerpo, ortorrómbica centrada en las caras, monoclinica simple, monoclinica centrada en las bases, triclinica, trigonal o romboédrica y hexagonal.

Es importante mencionar que las redes de Bravais son una abstracción matemática que describe el arreglo periódico de una red de puntos en el espacio. En un cristal real, esos puntos representan a un átomo, o en general a un conjunto de átomos, conocido como *base*, que es idéntica en composición, arreglo y orientación. Por lo tanto,

se puede concluir que un cristal real está constituido por la red de Bravais que describe su estructura más la base del cristal en cada punto de la red [2].

La simetría de un cristal real está determinada entonces por la simetría de sus bases y la simetría de la red de Bravais que lo describe.

La red que es de mayor interés para el presente trabajo, es la red cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés), debido a que es la estructura cristalina que presentan las películas delgadas de NiO obtenidas en el laboratorio. La imagen 1.1 (a) muestra la estructura de la red fcc, mientras que la imagen 1.1 (b) muestra la red fcc del NiO [3], cuya base es precisamente NiO.

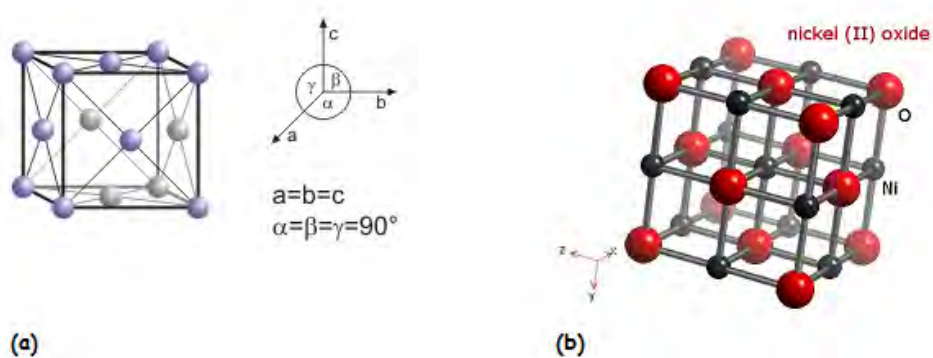


Imagen 1.1 (a) Estructura de la red de Bravais cúbica centrada en las caras y (b) fcc para el NiO.

Como ya se mencionó, una de las características más importantes de los sólidos cristalinos es la simetría que presentan ya que varias de sus propiedades físicas: eléctricas, magnéticas, elásticas o térmicas, dependen fuertemente de las simetrías de su red. Las redes cúbicas poseen el mayor número de elementos de simetría [4, p.5].

La orientación de un plano en un cristal puede determinarse mediante una tríada de números enteros (hkl), conocidos como los índices de Miller, que se definen de la siguiente manera:

Si h' , k' y l' representan las intersecciones de un plano cristalino particular con los tres ejes cristalinicos (*i.e.* x , y , z) en unidades de la constante de periodicidad de la red a , entonces, los tres enteros h , k , l más pequeños que satisfagan la relación: $hh' = kk' = ll'$, son los índices de Miller [4, p.9].

Para los cristales cúbicos, los planos más utilizados son aquellos cuyos índices de Miller son: (100), (110) y (111), mostrados en la siguiente figura:

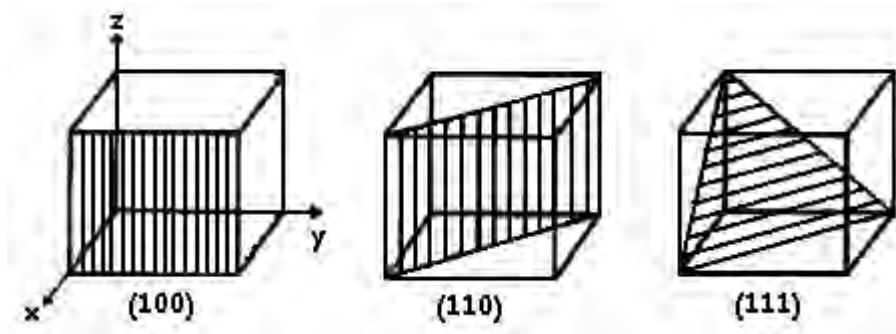


Imagen 1.2 Planos correspondientes a los índices de Miller (100), (110) y (111) para un cristal cúbico.

Hasta ahora, se ha hablado sólo de cristales perfectos, en los que el orden de la red cristalina permanece invariante en el espacio; sin embargo, los cristales reales presentan defectos cristalinos en la red, que afectan directamente una o varias de sus propiedades físicas.

Los defectos cristalinos se pueden clasificar de la siguiente manera: defectos puntuales, defectos lineales y defectos superficiales; a continuación se explica cada uno de ellos.

Los defectos puntuales se definen como la perturbación, a nivel atómico, en la periodicidad de la red cristalina. Las vacancias, los átomos intersticiales y las impurezas, son ejemplos de defectos puntuales. Las vacancias consisten en la ausencia de átomos de sus posiciones regulares en la red. Los átomos intersticiales, son átomos que ocupan posiciones en la red que usualmente están vacías. Las impurezas consisten en agregar átomos de otro tipo al cristal (átomos tipo B en un cristal tipo A), ya sea en sitios de la red o en posiciones intersticiales. La siguiente imagen ilustra estos tres tipos de defectos puntuales:

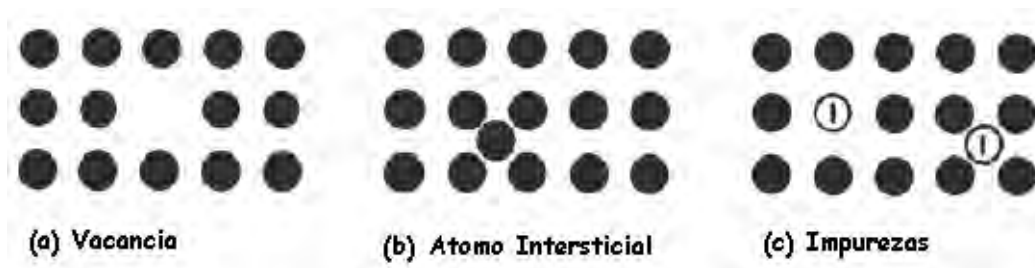


Imagen 1.3 Defectos puntuales de una red cristalina: Vacancias, átomos intersticiales y impurezas.

Los defectos lineales o dislocaciones, son aquellos que se generan alrededor de una línea de átomos, causando un desorden en la alineación de los mismos, sólo en la región cercana a la dislocación. Las dislocaciones pueden ser de dos tipos: dislocaciones

de borde o de cuña o dislocaciones helicoidales o de desarmador. Las dislocaciones de borde se producen cuando crece o se inserta un plano cristalino incompleto en una parte del cristal, dilatándolo en esa zona.(imagen 1.4). Las dislocaciones helicoidales, aunque son difíciles de ilustrar, pueden imaginarse como la dislocación lineal que se genera al hacer un corte a una parte del cristal y después deslizar una superficie sobre otra, dando como resultado una línea helicoidal que comprime una parte del cristal mientras que tensa otra. La siguiente imagen ilustra una dislocación de borde.

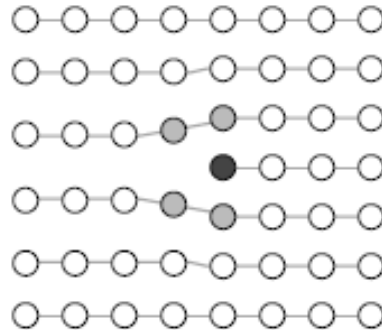


Imagen 1.4 Defecto lineal: Dislocación de borde o de cuña.

Por último, los defectos superficiales son los bordes o límites que dividen un material en regiones que presentan la misma estructura, pero diferente orientación. Las superficies externas de los cristales o las fronteras de grano de los sólidos policristalinos son ejemplos de defectos superficiales. En el caso de las superficies externas, la red cristalina termina de manera abrupta y los átomos superficiales no están enlazados al número máximo de vecinos que deberían de tener. Las fronteras de grano de los materiales policristalinos, ocurren en donde la dirección cristalográfica de la red cambia abruptamente.

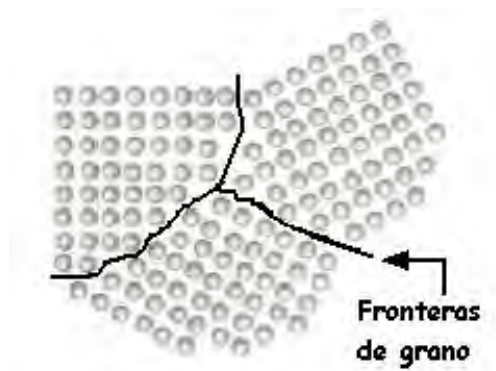


Imagen 1.5 Defecto Superficial: Fronteras de grano.

Todos los defectos, no importa el tipo, juegan un papel importante en las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales cristalinos.

1.2 BANDAS DE ENERGÍA

La teoría de bandas de energía para los sólidos cristalinos resulta ser muy útil ya que permite explicar, de forma clara, las propiedades ópticas y eléctricas de los sólidos cristalinos. Esta teoría parte del hecho de explicar qué le ocurre a los átomos cuando son agregados para formar un sólido cristalino

El caso más sencillo es suponer un cristal lineal, formado por una cadena de N átomos idénticos separados por una distancia a , como se ilustra en la siguiente figura:



Imagen 1.6 Cristal lineal formado por átomos idénticos separados una distancia a .

Si esta separación a es muy grande, cada átomo puede ser visto como un átomo aislado, independiente de la red. En este caso, sus estados de energía están cuantizados y ocupados, como máximo, por dos electrones. Esto último, debido al principio de exclusión de Pauli, que no permite que dos electrones ocupen un mismo estado energético [5].

Si la separación interatómica a es pequeña, es decir, comparable con la escala atómica, los orbitales atómicos se superponen y los electrones de un átomo son ahora afectados por la presencia de los átomos vecinos; esto da como resultado que los electrones ya no puedan identificarse con el átomo original con el que llegaron a formar el cristal, sino que se pueden ver como si pertenecieran al cristal completo. Así como en un átomo aislado no puede haber dos electrones en un mismo estado de energía, de igual manera, al acercar N átomos para formar un cristal, cada electrón de los átomos que forman la cadena, debe tener su propio estado energético, por lo que cada nivel permitido debe desdoblarse en N niveles discretos. Conforme aumenta el número de átomos N que forman el cristal, esos niveles están tan cercanos unos de otros que, en el límite, se forma un continuo conocido como banda de energías permitidas.

Las bandas de energías permitidas están separadas por bandas de energías prohibidas, sin embargo, puede llegar a ocurrir que, conforme disminuye la distancia entre los átomos, las bandas permitidas comienzan a superponerse unas con otras. Esto ocurre

en la mayoría de los sólidos cristalinos ya que sus átomos se encuentran empaquetados a distancias interatómicas comparables al tamaño mismo del átomo.

Cada átomo que se agregue al cristal contribuirá, como máximo, con 2 posibles estados de energía a cada banda correspondiente a los niveles energéticos. Si ahora se acercan N átomos para formar el cristal, cada banda de energías podrá acomodar un máximo de $2N$ electrones [6].

En la siguiente figura (Imagen 1.7), se muestra cómo varían las bandas de energía para varios niveles con la separación interatómica, a .

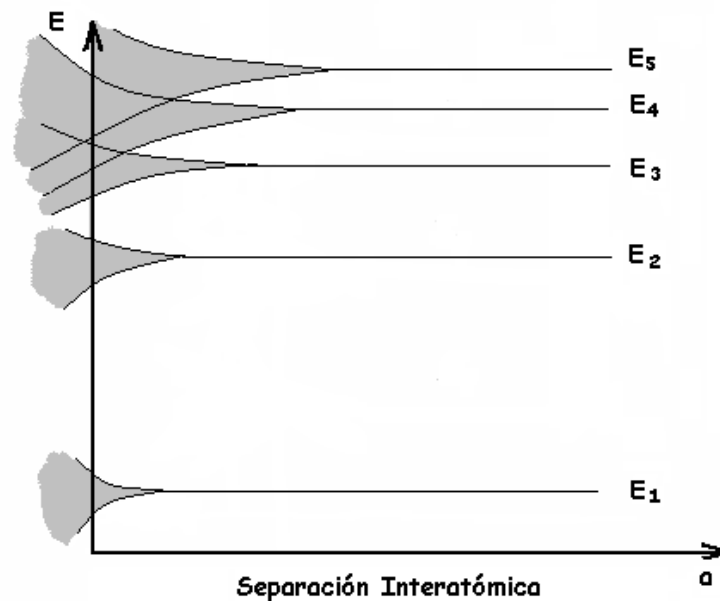


Imagen 1.7 Formación de bandas en función de la separación interatómica a .

Como puede verse de la imagen, para valores de $a \gg 0$, se tienen los niveles discretos de energía para un átomo aislado. Conforme disminuye la separación interatómica, puede notarse que los niveles discretos de energía se ensanchan, formando bandas de energías permitidas. La distancia interatómica a la cual comienzan a formarse las bandas es mayor para los niveles de energías mayores; es decir, son los electrones con mayor energía los primeros en ser afectados por los iones vecinos. Otra característica que puede observarse directamente de la imagen 1.7 es que, conforme disminuye la separación interatómica, las bandas de energías permitidas comienzan a superponerse, como ya se había mencionado antes. Puede verse también que esto ocurre primero para los niveles de energía mayor, es decir, son las bandas más externas las de mayor interés,

ya que son las que van a permitir explicar varias de las propiedades físicas de los cristales.

Este resultado se obtuvo de haber supuesto un cristal lineal, formado por átomos idénticos separados una misma distancia a , y de que, para a pequeña, los electrones de los átomos ya no pueden ser identificados con algún átomo en particular, lo que da como resultado una cadena de iones positivos separados una distancia a , formando un potencial periódico, en el cual se mueven los electrones, afectados por dicho potencial.

Aunque se supuso un cristal en una dimensión, esto es completamente válido para el caso de tres dimensiones, que es el caso de los cristales reales; aunque el potencial va a variar según la distribución de los átomos, el resultado de las bandas de energía se va a obtener siempre y cuando dicho potencial sea periódico, como es en el caso de los sólidos cristalinos.

Como se mencionó al principio de esta sección, este modelo de bandas de energías permite explicar varias de las propiedades físicas de los sólidos cristalinos; por ejemplo, permite explicar las diferencias eléctricas entre los sólidos, como se hará a continuación.

De acuerdo a su conductividad eléctrica, los sólidos se pueden clasificar como metales, semiconductores y aislantes.

Si se tiene un cristal para el cual su banda de energías permitidas más externa está parcialmente ocupada, los electrones de dicha banda pueden moverse libremente ocupando los estados vacíos disponibles en la banda. Si se presenta el caso en el que la máxima banda de energías permitidas está completamente ocupada y la siguiente banda superior de energías permitidas, completamente desocupada, se superpone con la banda completamente ocupada, se produce entonces un continuo de estados permitidos, ya que los electrones en los niveles de energía más altos de la banda llena tendrán a su disposición los niveles más bajos de la siguiente banda. A los cristales que poseen cualquiera de estas dos características: la última banda parcialmente ocupada o la superposición de las bandas, se les llama metales.

Para el caso en el que la banda de energías permitidas está completamente ocupada y la siguiente banda de energías mayores permitidas se encuentra a una distancia considerablemente grande (alrededor de 7eV , como es el caso del diamante), los electrones de la primera banda no pueden pasar a la siguiente banda permitida y por

lo tanto no pueden desplazarse libremente a través del cristal, ya que no hay estados libres disponibles a los cuales moverse. A este tipo de materiales se les llama aislantes.

Por último, está el caso en el que la banda más externa de energías permitidas está completamente ocupada, pero la siguiente banda de energías permitidas está lo suficientemente cerca como para que con energías pequeñas, como las debidas a la temperatura ambiente, permitan que algunos electrones de la última banda llena alcancen la banda superior y puedan moverse libremente. A este tipo de materiales se les llama semiconductores.

La siguiente imagen ilustra la distribución de las bandas para los metales (Imagen 1.8(a) y (b)), para los aislantes (Imagen 1.8(c)) y para los semiconductores (Imagen 1.8(d))

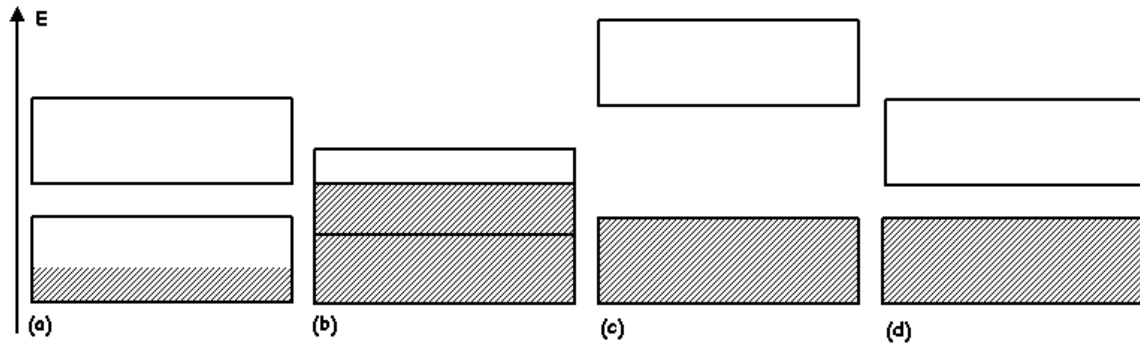


Imagen 1.8 Distribución y ocupación de las bandas en (a) y (b) metales, (c) aislantes y (d) semiconductores.

Los semiconductores presentan características electrónicas únicas, que los convierten en los materiales cristalinos de mayor interés para la ciencia y la tecnología en la actualidad.

Un semiconductor se puede definir como un material cristalino que tiene una estructura de bandas de energía en la cual, a 0 K, una banda de estados electrónicos, completamente llena (banda de valencia), está separada de una banda completamente vacía (banda de conducción), por una banda estrecha de energías prohibidas [7, p.256].

La siguiente figura muestra la estructura de bandas de un semiconductor a 0 K y a temperatura ambiente:

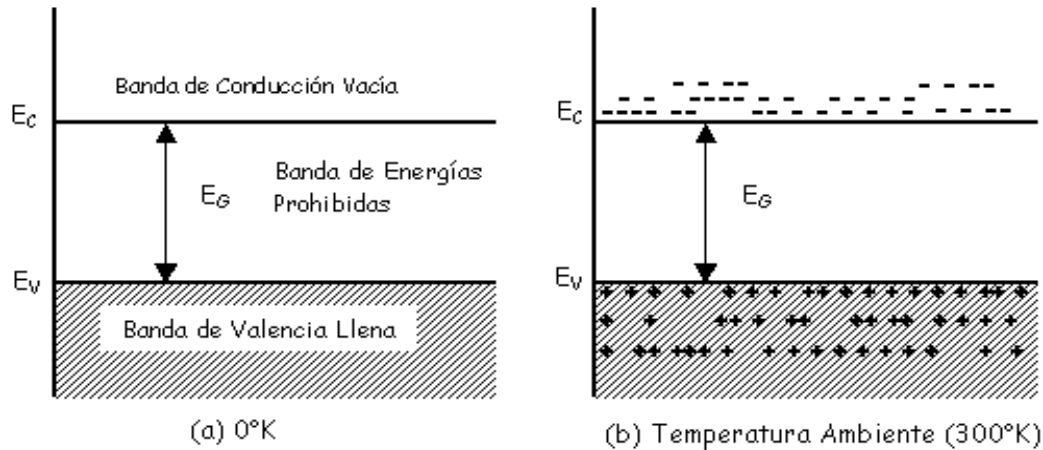


Imagen 1.9 Semiconductor intrínseco. (a) $T=0\text{K}$ y (b) $T=300\text{K}$.

En el cero absoluto, los semiconductores se comportan como aislantes perfectos; sin embargo, conforme aumenta la temperatura, algunos de los electrones de valencia adquieren suficiente energía para pasar a la banda de conducción. Los estados vacíos que dejan estos electrones en la banda de valencia, también contribuyen a la conductividad, actuando como cargas positivas o huecos; entonces, el número de electrones excitados y huecos debe incrementar al aumentar la temperatura, con lo que aumenta también la conductividad eléctrica.

Otra manera de aumentar la conductividad es añadir impurezas al semiconductor; es decir, sustituir algunos de los átomos de la red por otros de algún material que permita incrementar la conductividad, ya sea por exceso de electrones o de huecos.

Los semiconductores en los que la generación de electrones y huecos es debida sólo a la excitación térmica de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción a través de la banda de energías prohibidas, se llaman semiconductores intrínsecos. En este tipo de semiconductores la concentración de electrones es exactamente igual a la de huecos, ya que cada electrón excitado a la banda de conducción deja sólo un hueco en la banda de valencia (generación de pares).

Los semiconductores en los que se agregan impurezas para aumentar la conductividad eléctrica, ya sea por incremento de electrones o de huecos, se llaman semiconductores extrínsecos y pueden ser de dos tipos: tipo-n y tipo-p.

Los semiconductores tipo-n son aquellos en los que los átomos que los impurifican añaden electrones en exceso a la red; a estos átomos se le llama donadores. Los portadores de carga mayoritarios son los electrones. El caso más sencillo es cuando se añaden impurezas con un electrón de valencia extra. En este caso, el diagrama de

bandas se modifica, ya que los donadores introducen estados permitidos en la región de energías prohibidas, por debajo de la banda de conducción.

Los semiconductores tipo-p, son aquellos en los que los átomos que los impurifican tienen menos electrones de valencia que los átomos de la red, añadiendo así huecos extra a la misma; a estos átomos se le llama aceptadores. Los portadores de carga mayoritarios son los huecos. El caso más sencillo es cuando se añaden impurezas con un electrón de valencia menos o, visto de otro modo, con un hueco extra. En este caso, el diagrama de bandas se modifica, ya que los aceptadores introducen estados permitidos en la región de energías prohibidas, por arriba de la banda de valencia.

La siguiente figura muestra los diagramas de bandas modificados para los semiconductores tipo-n y tipo-p:

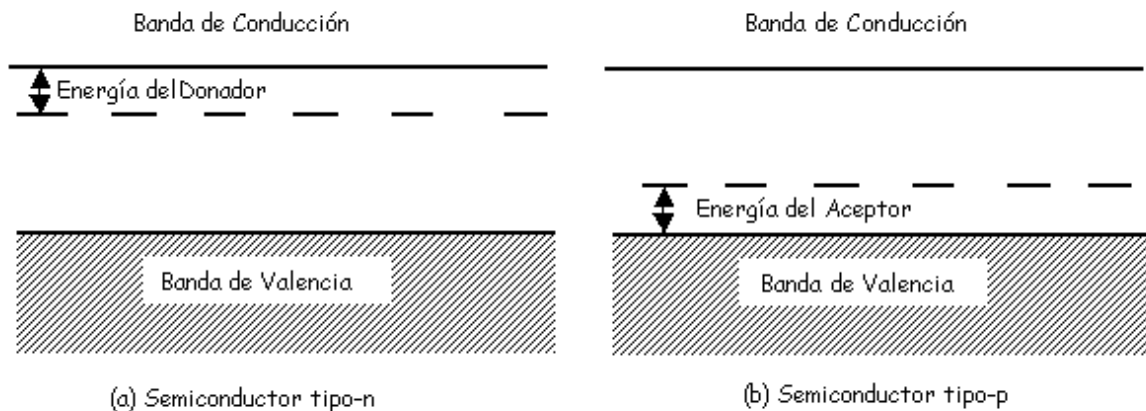


Imagen 1.10 Semiconductores extrínsecos. (a) Semiconductor tipo-n y (b) Semiconductor tipo-p.

1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS

El hecho de que algunos sólidos sean transparentes a la luz mientras que otros sean opacos, o que algunas superficies de los sólidos reflejen casi toda la luz que incide sobre ellas mientras que otras no, tiene que ver con la manera en que la luz interactúa con estos sólidos cristalinos.

La luz visible son ondas electromagnéticas correspondientes a la región del espectro electromagnético comprendida entre las longitudes de onda de 400 a 800 nm (hasta 3eV desde 1.6eV), aproximadamente [8, p.213].

Las diferentes interacciones de estas ondas electromagnéticas con los sólidos cristalinos producen distintos fenómenos, de entre los cuales, los más comunes son la refracción, la reflexión y la absorción. Estos fenómenos pueden ser cuantificados por un número de parámetros que determinan las propiedades ópticas del medio a nivel macroscópico, a saber, el índice de refracción, n ; el coeficiente de absorción, α ; la reflectividad, R y la transmitividad, T .

La reflectividad R , sobre una superficie se define como la relación entre la intensidad de la luz reflejada y la intensidad de la luz incidente, es decir:

$$R = I_R / I_0 \quad (1.2)$$

mientras que la transmitividad T , se define como la relación entre la intensidad de la luz transmitida y la intensidad la luz incidente:

$$T = I_T / I_0 \quad (1.3)$$

Si no hay absorción debida al medio, por conservación de la energía se tiene que la relación entre reflectancia y la transmitancia es:

$$R + T = 1 \quad (1.4)$$

La refracción es el fenómeno en el cual la velocidad de la luz en el vacío, c , disminuye al pasar a través de un medio, por un factor llamado *índice de refracción*, n . Si no hay absorción de la luz debida al medio, el índice de refracción está dado por la relación: $n = c/v$, donde v es la velocidad de la luz dentro del medio.

La absorción de la luz por un sólido cristalino queda determinada por el coeficiente de absorción α , que puede definirse, en términos de la intensidad óptica, de la siguiente manera: si una onda con intensidad I_0 incide sobre un material de coeficiente de absorción α , la intensidad de la onda después de recorrer una distancia x dentro del material, se ve atenuada por el factor α , lo que puede expresarse como:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.5)$$

donde I_0 es la intensidad óptica en $x = 0$, *i.e.*, es el valor de la intensidad incidente.

Estos dos fenómenos, tanto el de refracción como el de absorción, pueden ser descritos por un sólo parámetro, conocido como el índice de refracción complejo, definido como $n^* = n + i\kappa$, donde $n = c/v$ (como se definió para un medio no absorbente) y κ es el coeficiente de extinción y depende del proceso de absorción involucrado.

La relación entre el coeficiente de extinción κ , y el de absorción α , se obtiene considerando la propagación de ondas planas electromagnéticas a través de un medio con un índice de refracción complejo n^* obteniéndose la relación

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (1.6)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz en el vacío. Como puede verse, el coeficiente de extinción es directamente proporcional al coeficiente de absorción del medio.

Para encontrar la expresión para la reflectividad de un medio, supóngase que un haz de luz incide perpendicularmente sobre una superficie, que se supone infinita, y que pasa de un medio 1 a un medio 2, como se muestra en la siguiente figura:

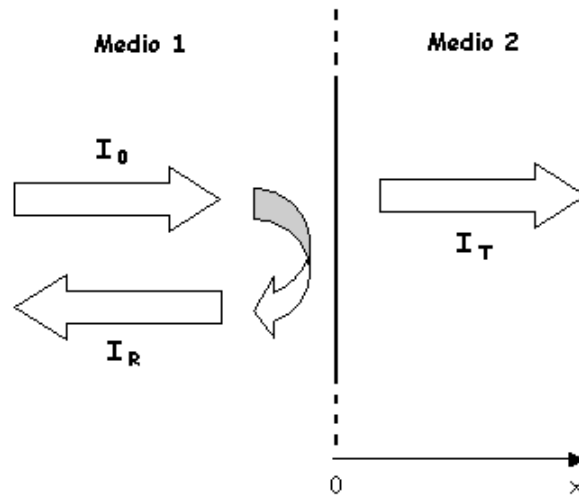


Imagen 1.11 Interacción de la luz en la superficie entre dos medios diferentes.

Si se supone que el Medio 1 es aire o vacío, no habrá absorción y el índice de refracción $n=1$; si se supone también que el Medio 2 tiene un coeficiente de absorción $\alpha \neq 0$, y resolviendo para ondas electromagnéticas planas que inciden normalmente sobre la interfaz, se llega a que la reflectividad depende tanto del índice de refracción como del coeficiente de extinción de acuerdo a la siguiente relación:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (1.7)$$

Para el caso en el que el medio 2 sea muy poco absorbente, es decir $\kappa \ll n$, la expresión para la reflectividad se reduce a:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (1.8)$$

donde n es el índice de refracción del medio.

Si ahora se supone el caso en el que el *Medio 2* no es infinito, sino que tiene un ancho d , como se muestra en la siguiente figura:

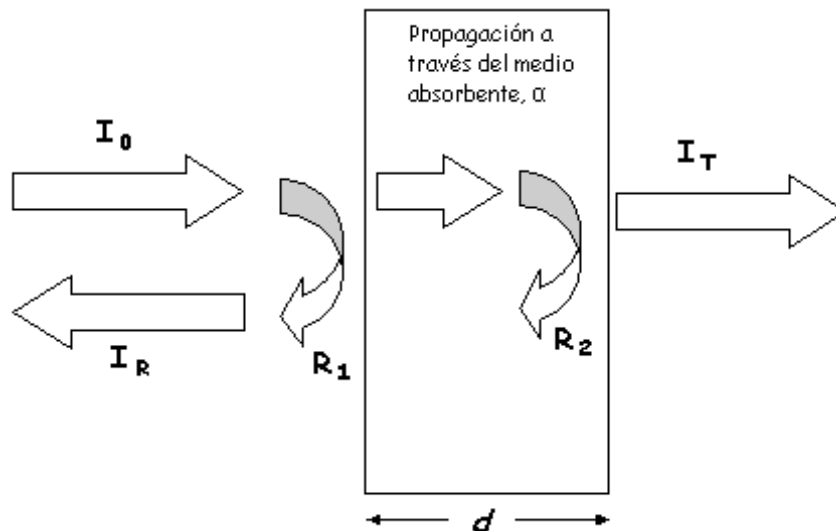


Imagen 1.12 Interacción de la luz con un medio con coeficiente de absorción α y ancho d .

entonces se observa que, al incidir normalmente un haz de luz sobre un medio óptico, una parte de la luz se refleja en la primera superficie y otra parte se transmite a través del medio con coeficiente de absorción α ; de la luz que llega a la segunda superficie, una parte se refleja en la segunda superficie y otra se transmite fuera del medio.

De esto se puede concluir que la cantidad de luz transmitida está relacionada con la reflexión en ambas caras del medio, así como con la forma en que la luz se propaga a través de él.

Si la luz viaja del vacío hacia el medio y sale nuevamente al vacío, la transmitividad de un medio con coeficiente de absorción α y de espesor d está dado por:

$$T = (1-R_1)e^{-\alpha d}(1-R_2) \quad (1.9)$$

donde R_1 y R_2 son las reflectividades de las caras anterior y posterior, respectivamente. Si ambas superficies tienen el mismo coeficiente de reflexión R , como es generalmente el caso, entonces

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (1.10)$$

Para este caso de un material finito de ancho d , se sabe entonces que la intensidad transmitida después de atravesar el material, relacionada con la ecuación (1.5), puede expresarse ahora, para el mismo medio con coeficiente de absorción α y ancho d como:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (1.11)$$

Esta expresión se conoce con los nombres de Ley de Bugar-Lambert [13, p.264] o Ley de Beer-Lambert.

Como se mencionó al comienzo de esta sección, la luz visible son ondas electromagnéticas cuyas energías varían entre 1.6 y 3 eV aproximadamente y, dependiendo de la energía de la luz incidente, se activará alguno de los siguientes procesos de absorción, que se muestran en la siguiente imagen:

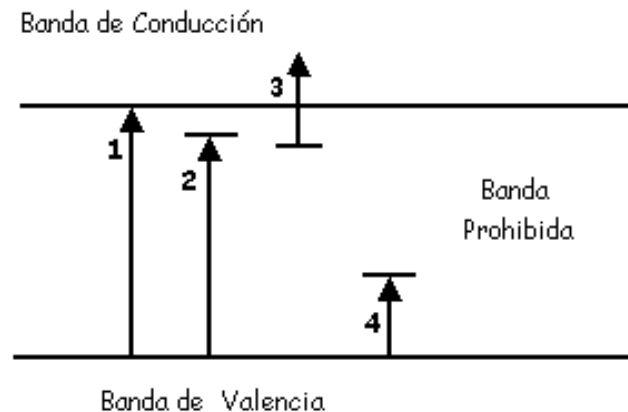


Imagen 1.13 Tipos de transición entre las bandas por la absorción óptica.

La absorción fundamental (Imagen 1.13(1)), es aquella que se lleva a cabo entre la banda de valencia y la banda de conducción mediante la absorción de un fotón con energía igual o mayor a la energía de la banda prohibida o gap (*i.e.*, $h\nu \geq E_g$), generando un exceso de pares hueco-electrón entre ambas bandas. Más adelante se explicará con más detalle.

La absorción excitónica (Imagen 1.13(2)), es aquella en la que se absorbe un fotón con una energía ligeramente menor a la energía del gap, produciéndose un par hueco-electrón que permanece unido gracias a la interacción de Coulomb, conocido como excitón. Este par hueco-electrón ligado, cuya energía de enlace es ligeramente menor al gap, puede moverse dentro del cristal transportando energía pero no carga neta, ya que al permanecer ligado, es neutro. Los excitones pueden fácilmente disociarse en portadores libres gracias a la energía térmica, o recombinarse mediante la emisión de un fotón o un fonón. Cabe aclarar que, aunque en imagen 1.13(2) esta transición parezca que va a un nivel dentro de la banda de energías prohibidas, como en el caso de un defecto, esto no es así; es sólo la manera de representar que la red absorbe un fotón con una energía ligeramente menor a la energía del gap.

En un espectro de absorción, la presencia de excitones se identifica porque aparece un *pico* u *hombro* justo por debajo del umbral de absorción, E_g . Este hombro también es característico de un material nanoestructurado; es decir, implica que la dimensión de los granos es nanométrica. En este caso, el ancho de la banda prohibida puede calcularse con el valor de la longitud de onda a media altura del hombro ($\lambda^{1/2}$), o debido a que esa región del espectro (hombro) asemeja a tangentes hiperbólicas, el punto correspondiente a $\lambda^{1/2}$ coincide con el punto de inflexión. El efecto del tamaño en las propiedades ópticas indican que, entre menor es el tamaño de grano, mayor es el ancho de la banda de energías prohibidas como consecuencia del confinamiento cuántico [9, p.218].

La absorción extrínseca (Imagen 1.13(3) y (4)) se lleva a cabo gracias a que las impurezas o las imperfecciones de los cristales generan niveles de energía dentro de la banda de energías prohibidas, por lo que, fotones con energías menores a las del gap pueden ser absorbidos por los electrones y excitarlos del nivel del defecto a la banda de conducción (Imagen 1.13(3)), o de la banda de valencia al nivel del defecto dentro de la banda de energías prohibidas (Imagen 1.13(4)).

A continuación, se hará una explicación más detallada de la absorción fundamental, o interbandas, en los semiconductores cristalinos.

La representación gráfica más sencilla para la absorción fundamental es la siguiente: (Imagen 1.14)

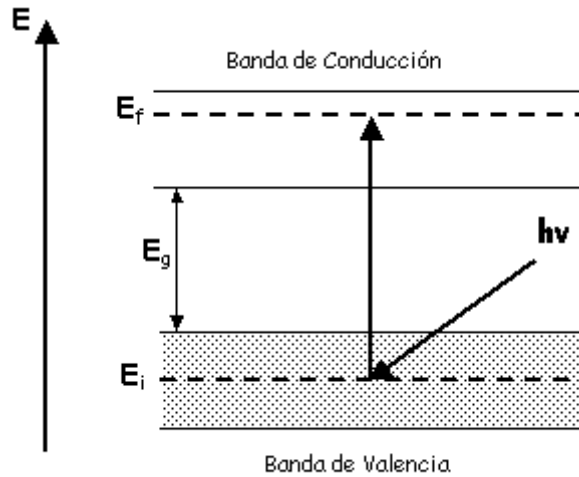


Imagen 1.14 Transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción por la absorción de un fotón con energía $h\nu$.

Como puede verse, la banda que separa a las bandas de conducción y de valencia es la banda de energías prohibidas. Puede darse el caso de que un fotón transfiera su energía $h\nu$ y excite a un electrón de la banda de valencia y lo transfiera a la banda de conducción; para tal caso, por conservación de la energía, la transición entre las bandas que se muestra en la imagen 1.14 debe cumplir que la diferencia de energías entre la energía final del electrón en la banda de conducción y su energía inicial en la banda de valencia sea igual a la energía $h\nu$ del fotón absorbido o, lo que es lo mismo, debe cumplir que:

$$E_f - E_i = h\nu \quad (1.12)$$

donde E_i es la energía del electrón en la banda de valencia, E_f es la energía del estado final del electrón en la banda de conducción y $h\nu$ es la energía del fotón. Debido a que hay un intervalo continuo de estados de energía en ambas bandas, las transiciones entre ellas serán posibles en un intervalo continuo de frecuencias dando como resultado un espectro continuo de absorción con un umbral de energía en E_g . Este intervalo de frecuencias está determinado por los límites superior e inferior de energía de las bandas.

También puede observarse de la figura 1.14 que el valor mínimo para que ocurra una transición entre las bandas, $E_f - E_i$ es E_g , es decir, no podrán realizarse transiciones

entre las bandas a menos que la energía del fotón sea mayor o igual que la energía del gap, *i.e.* $h\nu \geq E_g$.

Las transiciones banda a banda en las que está involucrada sólo la absorción de un fotón con energía $h\nu \geq E_g$, se llaman transiciones directas. En este tipo de transiciones $E = h\nu$ del fotón y $k=0$, donde k es el vector de onda del fotón. En un diagrama $E-k$, estas transiciones suceden cuando el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción en $k=0$, como se ilustra en la figura 1.15(a).

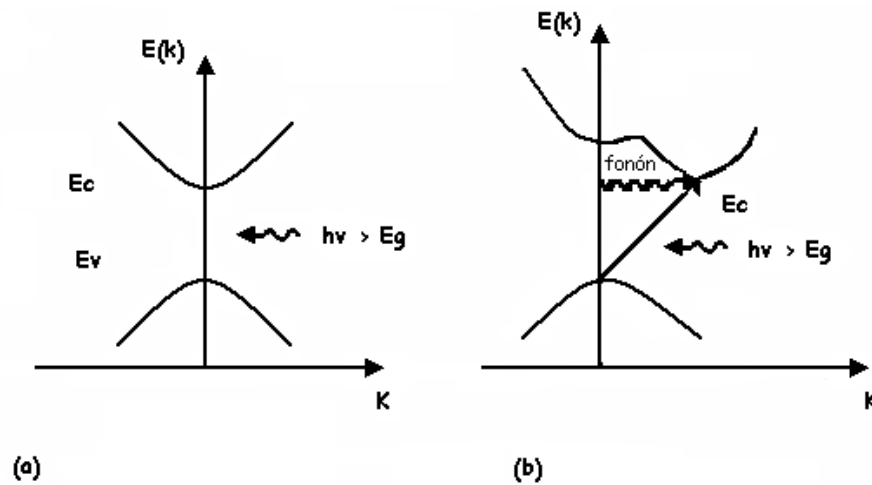


Imagen 1.15 Transición banda a banda: (a) directa y (b) indirecta.

Si se calcula la probabilidad para transiciones directas, se encuentra que existe una dependencia característica entre el coeficiente de absorción α y la energía del gap directo, que es:

Para $h\nu < E_g$,

$$\alpha(h\nu) = 0$$

Para $h\nu \geq E_g$,

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_{gd})^{1/2} \tag{1.13}$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y E_{gd} es la energía de la banda de gap directo [10, p.59].

De hecho:

$$\alpha(h\nu) = \frac{(h\nu - E_{gd})^{1/2}}{h\nu} \tag{1.14}$$

por lo tanto, si se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ se obtiene un comportamiento lineal cerca del borde de absorción y, extrapolando para $\alpha = 0$, se obtiene la energía del fotón $h\nu = E_{gd}$ [11,12].

Puede darse el caso en el que el mínimo de la banda de conducción no coincida con el máximo de la banda de valencia en $k=0$, sino que ocurra en algún otro valor de k en un diagrama E-k, como se muestra en la Imagen 1.15(b). Para que una transición pueda realizarse, no basta la absorción de un fotón, sino que se necesita la absorción o emisión de un fonón. Del mismo modo que para las transiciones directas, se puede encontrar que existe una dependencia característica entre el coeficiente de absorción α y la energía del gap indirecto, que es:

$$\alpha \propto (h\nu - E_{gi})^2 \quad (1.15)$$

donde

$$h\nu = h\nu_{\text{fotón}} \pm h\nu_{\text{fonón}} \quad (1.16)$$

y el signo \pm se refiere a la emisión o absorción de un fonón [10, p.64].

1.4 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Otra característica importante de los semiconductores es que, aunque en el cero absoluto se comportan como aislantes perfectos, debido a que la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción completamente vacía, conforme aumenta la temperatura, algunos electrones de la banda de valencia pueden alcanzar suficiente energía para transitar a la banda de conducción.

También se puede incrementar la conductividad eléctrica mediante la incorporación de impurezas al material que generan estados permitidos dentro de la banda de energías prohibidas. Los defectos en los cristales, como las vacancias, átomos intersticiales o fronteras de grano, también influyen en las propiedades eléctricas de los semiconductores.

A diferencia de los metales, en los que la conductividad eléctrica es debida sólo a electrones libres, en los semiconductores la conductividad es debida tanto a electrones en la banda de conducción como a huecos en la banda de valencia. En un semiconductor intrínseco, es decir, en uno al que no se han añadido impurezas, la conductividad se debe, por igual, a ambos tipos de portadores de carga libres, es decir, a los electrones que han sido excitados a la banda de conducción y a los huecos que han quedado en la banda de valencia. Por otro lado, en un semiconductor extrínseco, es decir, es uno al que se han añadido impurezas, la conductividad eléctrica está dominada por alguno de los

portadores, huecos o electrones, dependiendo de si se contaminó con impurezas aceptoras o donadoras.

Los materiales pueden ser clasificados, de acuerdo a su resistividad ρ , como conductores, semiconductores y aislantes. Los materiales conductores poseen una resistividad que varía en el intervalo de $10^{-6} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$, mientras que los semiconductores poseen una resistividad en el intervalo $10^{-4} - 10^{10} \Omega\text{cm}$; por último, los aislantes presentan una resistividad mayor a $10^{10} \Omega\text{cm}$ [13, p.13].

Si se aplica un campo eléctrico a un material, se puede generar una corriente que, medida por unidad de área, se relaciona con el campo eléctrico por la Ley de Ohm, de la siguiente manera:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.17)$$

donde \mathbf{J} es la densidad de corriente, σ es la conductividad eléctrica y \mathbf{E} es el campo eléctrico aplicado.

La densidad de corriente \mathbf{J} , se define como la corriente por unidad de área, *i.e.*, $J=I/A$; de su misma definición, queda claro que la densidad de corriente dependerá del tamaño y de la geometría del sistema (muestra) en el que se mida. Se dice entonces que \mathbf{J} es una propiedad extensiva. Sin embargo, la densidad de corriente también se puede expresar en términos de la densidad de los portadores libres de la siguiente manera:

$$\mathbf{J} = nq\mathbf{v}_d \quad (1.18)$$

donde n es la densidad de portadores libres, q es su carga eléctrica y \mathbf{v}_d es la velocidad de deriva inducida por el campo eléctrico aplicado.

Debido a que la velocidad de deriva es proporcional al campo eléctrico aplicado, se puede definir la constante de proporcionalidad μ , llamada *movilidad*, como la velocidad por unidad de campo eléctrico, entonces:

$$\mathbf{v}_d = \mu \mathbf{E} \quad (1.19)$$

De las ecuaciones (1-17) y (1-19), se obtiene entonces que la conductividad queda dada por:

$$\sigma = qn\mu \quad (1.20)$$

para electrones como portadores libres. Como no hay ninguna diferencia para los huecos como portadores libres, puede suponerse que una expresión similar se obtiene para la

conductividad y entonces, en general, la conductividad debida tanto a huecos como electrones puede expresarse como:

$$\sigma = q (n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.21)$$

donde n y p son las densidades de los electrones y de los huecos libres, respectivamente, y μ_n y μ_p son las movilidades de los electrones y de los huecos, respectivamente.

Para el caso de semiconductores extrínsecos, en los que se han añadido impurezas aceptoras o donadoras, la conductividad dependerá mayoritariamente de alguno de los tipos de portadores libres; por ejemplo, si se añadieron impurezas donadoras, hay exceso de electrones y $\sigma = qn\mu_n$; por el contrario, si las impurezas fueron aceptoras, hay exceso de huecos y $\sigma = qp\mu_p$.

Como puede verse directamente de la ecuación (1-21), la conductividad queda definida sólo en términos de propiedades de los portadores libres, como su densidad, carga y movilidad, sin que afecte en nada ni el tamaño ni la geometría de la muestra; por esta razón, se dice que la conductividad es una propiedad intensiva.

Ahora puede definirse la resistividad de un material como el inverso de la conductividad:

$$\rho = 1/\sigma \quad (1.22)$$

La que por su propia definición también es una propiedad intensiva.

La manera en la que varía la conductividad con la temperatura, permite diferenciar entre conductores y semiconductores. Para los semiconductores, la conductividad como función de la temperatura puede escribirse como:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (1.23)$$

donde σ_0 es una constante, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y E_a es una constante positiva e igual a la energía de activación de la conductividad eléctrica, como se explica a continuación.

Como puede verse, conforme la temperatura tiende a cero, la conductividad también tenderá a cero; es decir, los semiconductores se comportan como aislantes para temperaturas cercanas a 0K; para que se generen portadores de carga libres hay que comunicarle energía; en este caso, al aumentar la temperatura del semiconductor, el número de portadores de carga crece rápidamente incrementándose así la conductividad del material. Esta conductividad térmicamente activada está relacionada con E_a de la ecuación (1.23), que resulta ser la energía necesaria para generar dicha conductividad,

por lo que se le conoce como energía de activación de la conductividad eléctrica [13, pp.16-18].

Por lo tanto, si se mide la conductividad eléctrica como función de la temperatura, se encuentran procesos activados térmicamente que incrementan la conductividad exponencialmente conforme aumenta la temperatura.

En términos de circuitos eléctricos, la Ley de Ohm, puede escribirse como:

$$V=RI \quad (1.24)$$

donde V es el voltaje aplicado, I la corriente que fluye por el circuito y R la resistencia del mismo. La resistencia es el factor de proporcionalidad entre el voltaje y la corriente, y es independiente de ambos, si la ley de Ohm se cumple.

Si se supone un caso como el que se muestra en la siguiente imagen:

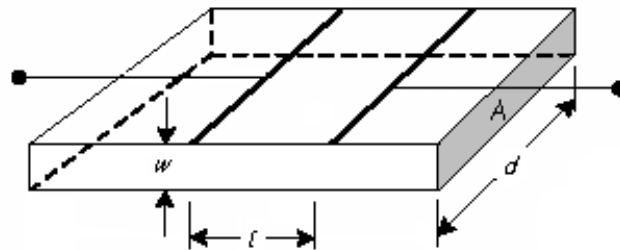


Imagen 1.16 -Medición de I-V en una película de separación entre electrodos l, ancho d y espesor w.

donde l es la distancia entre electrodos en los que se está aplicando el campo eléctrico; A, el área de sección transversal; d, el ancho de la película y w el espesor del material, se encuentra que $J=I/A$, $E=V/l$ [14] y por lo tanto:

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (1.25)$$

Relacionando las ecuaciones (1-22) y (1-25) se obtiene:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (1.26)$$

1.5 EFECTOS DEL TAMAÑO DE GRANO

Cuando el tamaño de los materiales se reduce en una o más dimensiones hasta escalas nanométricas, sus propiedades físicas y químicas cambian drásticamente y se comportan de una manera diferente al mismo material en bulto. Estos cambios afectan sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, térmicas y químicas. De hecho, el conocer los cambios que se presentan en dichas propiedades permite que ahora se diseñen materiales nuevos *ad hoc* a las necesidades requeridas.

Por ejemplo, para el caso de sensores de gases, se desea que el área superficial de contacto con el gas sea la mayor posible para aumentar la sensibilidad, por lo que películas policristalinas nanoestructuradas son deseables para estos casos.

Un ejemplo de estos cambios puede verse en el aumento del ancho de banda de energías prohibidas (gap) conforme disminuye el tamaño de grano. Este resultado puede verse claramente analizando las propiedades ópticas de los materiales nanocristalinos. La técnica de espectroscopia de UV-vis es ideal para este análisis. Un espectro de absorción de UV-vis de un material nanoestructurado presenta características únicas y particulares que lo distinguen inmediatamente con sólo verlo, como el hecho de que presenta un *hombro* característico de estructuras nanoestructuradas, justo por debajo del borde de energías de absorción E_g ; de dichos espectros es fácil obtener el valor de E_g directamente calculado la longitud de onda correspondiente para el punto de inflexión del espectro de absorción; mediante la relación $E=hc/\lambda$, puede obtenerse el valor del gap. En diferentes estudios se ha demostrado que conforme disminuye el tamaño de grano del material policristalino, debido a efectos de confinamiento cuántico, aumenta el ancho de la banda prohibida, E_g [9, p.229].

REFERENCIAS

- [1] Kittel, Charles, **Introduction to Solid State Physics**, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2005.
- [2] Quéré, Yves, **Physics of Materials**, Overseas Publishers Association (OPA), Amsterdam, 1998.
- [3] www.webelements.com, 2008.
- [4] Sheng S. Li, **Semiconductor Physical Electronics**, Springer, Second Edition, New York, 2006.
- [5] Bube Richard H., **Electrons in Solids. An Introductory Survey**, Academic Press, Inc., New York, 1981.
- [6] Pankove, Jacques I, **Optical Processes en Semiconductors**, Solid State Physical Electronics series, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- [7] McKelvey, John P., **Solid State and Semiconductor Physics**, Harper & Row, Publishers, Incorporated; Japan, 1966.
- [8] Grundmann, Marius, **The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Devices and nanophysics**, Springer, Germany, 2006.
- [9] Kalantar-zadeh ,Kourosh, Fry, Benjamin, **Nanotechnology-Enabled Sensors**, Springer, New York, 2008.
- [10] Fox , Mark, **Optical Properties of Solids**, Oxford University Press, Inc., New York, 2001.
- [11] Desai, J. D., S.K. Min, et al., Applied Surface Science, **253**(2006)1781.
- [12] Berkat, L., L. Cattin, et al., Materials Chemistry and Physics, **89**(2005)11.
- [13] Shalíмова, K. V., **Física de los Semiconductores**, Editorial Mir, Moscú, 1975.
- [14] Runyan, W. R., **Semiconductor Measurements and Instrumentation**, McGraw-Hill Book Company, Texas Instruments Incorporated, USA, 1975.

CAPÍTULO II

PROCESO EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN

2.1 ROCÍO PIROLÍTICO NEUMÁTICO

2.1.1 PROCESO DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS

La técnica que se utilizó para depositar las películas delgadas de óxido de níquel (NiO), fue la técnica de rocío pirolítico neumático. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para depositar películas delgadas gracias a las ventajas que presenta, tales como su bajo costo de operación, la sencillez de su manejo y porque sus requerimientos técnicos permiten depositar películas de muy buena calidad a presión atmosférica, sin necesidad de vacío. Otra gran ventaja que presenta es su versatilidad, ya que, variando los diferentes parámetros involucrados en el proceso, se pueden obtener películas delgadas continuas, o porosas, más o menos rugosas o incluso polvos finos del material esperado.

La técnica de rocío pirolítico permite depositar películas delgadas de muy diversos materiales, con la condición de que los componentes precursores puedan ser disueltos en una solución que pueda ser rociada. Esta técnica se ha utilizado con gran éxito para el depósito de películas delgadas de óxidos metálicos, tales como el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de zinc (ZnO) o el óxido de níquel (NiO), como es el caso del presente trabajo.

La figura 2.1 muestra un esquema del sistema que se utilizó para realizar los depósitos de las películas de NiO del presente trabajo:

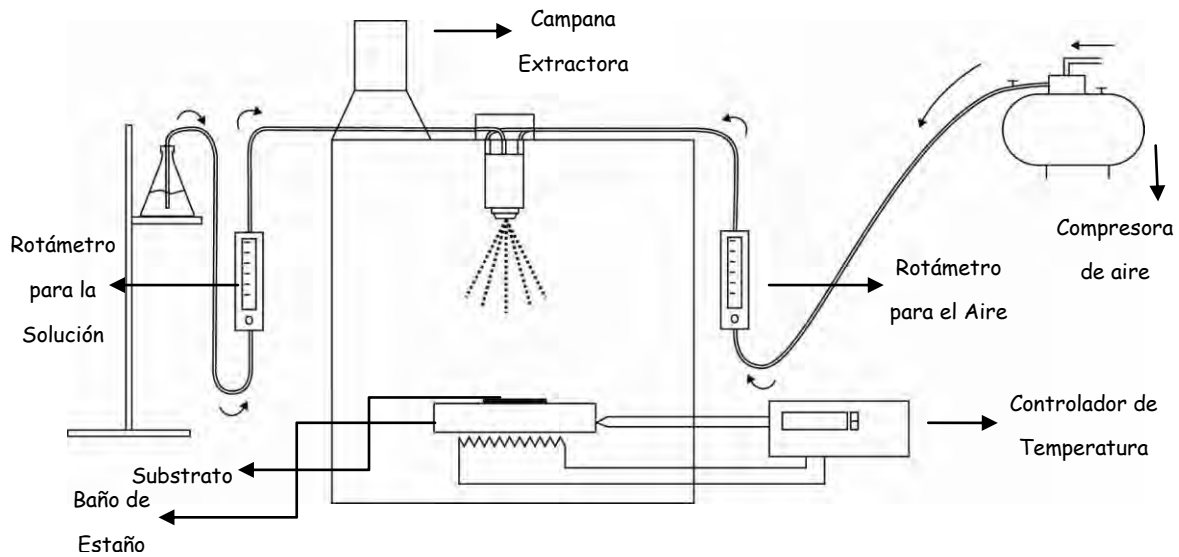


Imagen 2.1 Esquema del sistema de rocío pirolítico neumático utilizado para los depósitos de películas de NiO.

Esta técnica consiste, de manera general, en hacer pasar un gas, aire en el presente caso, cuyo flujo es regulado por medio de un rotámetro, hacia un atomizador neumático. El efecto de vacío que se produce por la acción del paso del gas por la boquilla del atomizador, provoca que se succione la solución en la que están disueltos los compuestos precursores del material que se va a depositar, cuyo flujo también puede regularse con la ayuda de un rotámetro; mediante la regulación, tanto del flujo del gas como del flujo de la solución, se obtiene un rocío fino que será dirigido hacia la superficie de un sustrato caliente, que aportará la energía necesaria para que las reacciones químicas se lleven a cabo y se deposite la película sobre él. Para garantizar que la superficie del sustrato está a la temperatura deseada y que la misma se mantiene constante, el sustrato se coloca sobre un baño de estaño, que se encuentra a la temperatura requerida para el depósito. Se utiliza estaño para mantener la temperatura del sustrato, debido a su bajo punto de fusión ($T_f=231.9^\circ\text{C}$), su buena conductividad térmica, su baja presión de vapor a las temperaturas de operación requeridas, y a que provee un calentamiento homogéneo sobre superficies grandes [1, p.59].

2.1.2 PARÁMETROS DEL PROCESO

Para que la película depositada posea las características de espesor, cristalinidad, porosidad, etc. que se desean, se debe de encontrar la combinación adecuada de los diferentes parámetros que están involucrados en el proceso del rocío pirolítico. De entre

estos parámetros, se consideran como los más importantes a los siguientes: la tasa de flujo de gas, la tasa de flujo de la solución, la molaridad de la solución, el tiempo de depósito y la temperatura del sustrato.

A continuación se hace una breve descripción de cada uno de ellos y de cómo influyen en el resultado final de la película.

La tasa de flujo de gas determina el tamaño de las gotas producidas. Mientras mayor sea la tasa del flujo de gas, menor será el tamaño de las gotas que se produzcan; aunque cabe aclarar que esta tasa de flujo generalmente no excede los 15 l/min ya que, de ser así, la turbulencia que se generaría provocaría un aumento en el tamaño de las gotas, con la consecuente deficiencia en la calidad de las películas depositadas.

La tasa de flujo de la solución determina la cantidad de solución que se atomiza y por lo tanto la cantidad de la misma que incide sobre la superficie del sustrato por unidad de tiempo. Si la tasa de flujo de la solución es muy grande llegará mucha solución a la superficie del sustrato, generándose una película formada principalmente por los compuestos precursores sin que hayan alcanzado a reaccionar. Si, por el contrario, la tasa de flujo de la solución es muy pequeña muy poca solución será rociada sobre el sustrato y la tasa de depósito será pequeña por lo que los tiempos de depósito tendrían que aumentar considerablemente para obtener una película de espesor adecuado.

La solución precursora es otro de los parámetros importantes que afecta la morfología y las propiedades de las películas depositadas; debe cumplir la condición de que el soluto sea compatible con el solvente, de tal modo que la solución sea estable a presión y temperatura ambiente, de tal modo que se permita el transporte de la solución sin que se descomponga; también pueden agregarse algunos *aditivos* a la solución precursora que influyan en la morfología y características de las películas depositadas. Por otro lado, la temperatura de evaporación del solvente y de sublimación del soluto deben ser bajas comparadas con la temperatura de pirólisis, asegurando que la reacción química de los materiales precursores se lleve a cabo en la fase de vapor [1, p.68].

La molaridad de la solución determina la cantidad de los compuestos precursores que incide sobre la superficie del sustrato. Si la molaridad de la solución es baja, menor a 0.01M, la cinética del depósito es muy lenta y las películas son muy delgadas; por otro lado, si la molaridad es muy alta, por ejemplo algunas decenas de mol/l, la solución se vuelve muy viscosa reduciendo la eficiencia del rociado, además de que, a una temperatura dada del sustrato, la energía proporcionada por el mismo podría no ser

suficiente para la descomposición de los precursores, incorporándose éstos a la película depositada.

El tiempo de depósito está directamente relacionado con el espesor de las películas. Entre mayor sea el tiempo de depósito, mayor será el espesor de las películas obtenidas y viceversa.

La temperatura del sustrato es quizá el parámetro más importante en el depósito de películas delgadas, ya que está directamente involucrada con la evaporación del solvente, con las reacciones químicas de los compuestos y con el proceso de depósito. Con sólo variar la temperatura del sustrato, dejando los demás parámetros fijos, se pueden obtener películas delgadas con diferentes propiedades morfológicas; por ejemplo, se pueden obtener películas más rugosas y con una microestructura más porosa a altas temperaturas, o películas quebradizas a temperaturas bajas. La temperatura del sustrato influye también en la cristalinidad, textura y otras propiedades físicas, como las eléctricas u ópticas, de las películas.

Según la temperatura del sustrato, se pueden obtener cuatro diferentes procesos de depósitos, que se ilustran en la figura 2.2:

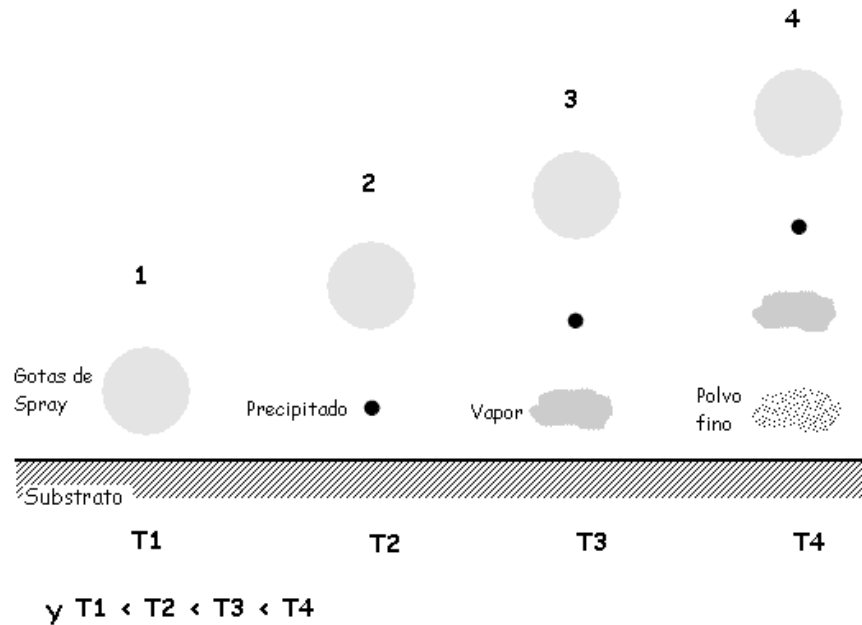


Imagen 2.2 Cuatro posibles procesos de depósito, según la temperatura del sustrato.

En el primer caso, en el que la temperatura T1 del sustrato es muy baja, las gotas llegan hasta la superficie del sustrato, en donde lentamente se evapora el solvente y los

elementos precursores quedan básicamente sin reaccionar químicamente, formando la película.

En el segundo caso, a una temperatura T2 mayor que la anterior, el solvente alcanza a evaporarse antes de llegar al sustrato y el precipitado llega en estado sólido a la superficie del mismo, sin haber podido reaccionar químicamente.

En el tercer caso, en el que la temperatura T3 es suficientemente alta, el solvente se evapora por completo y el soluto se sublima, obteniéndose un vapor que se difunde hacia la superficie del sustrato caliente en donde reacciona químicamente en una fase heterogénea gas-sólido que da como resultado el depósito del compuesto deseado.

En el cuarto caso, en el que la temperatura T4 es extremadamente alta, se tiene la evaporación del solvente, la sublimación del soluto y la formación del compuesto deseado en fase de vapor antes de llegar al sustrato y, lo que llega a la superficie del mismo es el compuesto en forma de polvo fino.

2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Como ya se mencionó en la sección anterior, para obtener una película con ciertas características particulares, se deben variar los valores de los diferentes parámetros involucrados en el proceso del depósito, hasta obtener la combinación adecuada de los mismos que permita el resultado de cristalinidad, porosidad y propiedades ópticas y eléctricas esperados.

Por esta razón, se realizaron tres depósitos de prueba variando los diferentes parámetros hasta encontrar los valores que resultaran en películas de NiO con las características estructurales esperadas. Básicamente se variaron las concentraciones de los solventes, siendo en un caso sólo agua desionizada, en otro metanol y agua desionizada en una proporción 1:1 y por último metanol y agua desionizada en una proporción 3:1. Se utilizó Acetato de Níquel $[\text{Ni}(\text{ac})_2]$ como sal precursora y los tiempos de depósito, las tasas de flujo del gas y de la solución, así como las temperaturas del sustrato se mantuvieron igual en los tres casos. Los sustratos utilizados fueron: vidrio pyrex, vidrio pyrex con escalón y cuarzo. De los resultados obtenidos al analizar estas muestras mediante perfilometría, rayos X y UV-vis, se eligieron los valores de los parámetros más adecuados para obtener las películas con las características deseadas.

Existen reportes de películas delgadas de NiO depositadas con la técnica de rocío pirolítico, utilizando diferentes compuestos precursores, tales como cloruro de níquel (NiCl_2) [2-6], acetyl acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [7] o acetato de níquel [$\text{Ni}(\text{ac})_2$] [8], como en el presente trabajo.

En las siguientes dos secciones se hace una breve descripción de cómo se prepararon las películas de NiO.

2.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL CON ACETATO DE NÍQUEL

Para el depósito de películas delgadas de NiO se utilizó cuarzo, vidrio pyrex y vidrio pyrex con escalón como sustratos.

Antes de realizar los depósitos de las películas, los sustratos se lavaron siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. Se colocan los sustratos en dos vasos de precipitados, vidrio y cuarzo por separado, a los que se agrega Tricloroetileno y se colocan dentro de un baño ultrasónico por 5 minutos.
2. A continuación se desecha el Tricloroetileno y se vierte metanol sobre los sustratos hasta cubrirlos y se dejan en el baño ultrasónico por otros 5 minutos.
3. Se desecha el metanol y se agrega acetona dejándolos en el baño ultrasónico por otros 5 minutos.
4. Por último se desecha la acetona y se vierte metanol nuevamente, manteniéndolos en el baño ultrasónico por 5 minutos más.
5. Para finalizar, los sustratos se secan con un chorro de gas Nitrógeno.

Con los sustratos limpios y secos, se recubre una de sus superficies con una capa de grafito para evitar que se les adhiera estaño del baño sobre el que se colocan para el depósito.

Se preparó una solución 0.025M de Acetato de Níquel [$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] disuelto en una solución de metanol y agua desionizada con una proporción en volumen de 3:1. Las temperaturas del sustrato fueron: 340, 360, 380, 400 y 420°C. Las tasas de flujo de la solución y de gas se mantuvieron constantes a 7.1 ml/min y 10 l/min, respectivamente. El tiempo de depósito fue de 20 minutos para todos los casos.

Por último, las películas depositadas se recocieron en aire por 2 horas a 500°C para asegurar la oxidación y cristalización de las películas delgadas.

De estos depósitos se obtuvieron las muestras NiO01-NiO05. (Tabla 2.1)

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo de Recocido a 500°C (hr)
NiO01	340	2
NiO02	360	2
NiO03	380	2
NiO04	400	2
NiO05	420	2

Tabla 2.1 Parámetros de depósito de las películas de NiO.

Para analizar cómo afecta el tiempo de recocido en la estructura y propiedades de las películas delgadas de NiO, se preparó un depósito con las mismas condiciones de concentración y molaridad de la solución, tasas de flujo de gas y solución y tiempo de depósito, a una temperatura de 380°C; es decir, con sustratos limpios de cuarzo, vidrio pyrex y vidrio pyrex con escalón, se roció una solución de metanol y agua en proporción de 3:1, con Acetato de Níquel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, como sal precursora a una concentración de 0.025M. La temperatura de los sustratos fue de 380°C. El flujo de la solución fue de 7 ml/min y el flujo del gas fue de 10 l/min. La distancia entre el atomizador y el sustrato fue de 30cm y el tiempo de depósito fue de 20 minutos.

Las muestras se recocieron en aire a 500°C por 3, 6, 12, 24 y 48 hrs.

De estos depósitos se obtuvieron las muestras NiO06-NiO10. (Tabla 2.2)

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo de Recocido a 500°C (hr)
NiO06	340	3
NiO07	360	6
NiO08	380	12
NiO09	400	24
NiO10	420	48

Tabla 2.2 Parámetros de las películas de NiO depositadas sin DEA y con diferentes tiempos de recocido.

2.2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL CON ACETATO DE NÍQUEL Y DEA

Para el depósito de películas delgadas de NiO con Dietanolamina (DEA) añadida se utilizó cuarzo, vidrio pyrex y vidrio pyrex con escalón como sustratos.

Se lavaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sub-sección anterior.

Se preparó una solución de metanol y agua en una proporción de 3:1, con Acetato de Níquel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, como sal precursora a una concentración de 0.025M, agregándole DEA $[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]$ en una concentración de 0.03M, como surfactante. La solución se calentó a 60 °C por 30 minutos y se mantuvo con agitación.

La DEA es un surfactante que actúa sobre la superficie del cristalito o grano e impide que siga creciendo.

En este caso la variación de la temperatura de sustrato fue: 260, 300, 340, 380 y 420°C. Los incrementos en la temperatura fueron en pasos de 40°C.

El flujo de la solución fue de 7 ml/min y el flujo del gas fue de 10 l/min. La distancia entre el atomizador y el sustrato fue de 30cm y el tiempo de depósito fue de 20 minutos para cada caso.

Por último, las muestras se recocieron en aire por 2 horas a 500°C para asegurar la oxidación y cristalización de las películas delgadas.

De estos depósitos se obtuvieron las muestras NiO11-NiO15. (Tabla 2.3)

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo de Recocido a 500°C (hr)
NiO11	260	2
NiO12	300	2
NiO13	340	2
NiO14	380	2
NiO15	420	2

Tabla 2.3 Parámetros de las películas de NiO depositadas con DEA.

2.2.3 MUESTRAS PREPARADAS PARA ANALIZARSE POR MEDIO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Una vez que se analizó la estructura y las propiedades ópticas de las muestras, se decidió hacer dos depósitos más, uno sin DEA y otro con DEA añadida, a 380°C, que es la temperatura a la que se obtuvieron las películas de mejor calidad, para análisis mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Debido a que esta técnica requiere que la muestra sea suficientemente delgada (<2000Å), se utilizaron cristales de cloruro de sodio, NaCl, como sustratos, que posteriormente serían disueltos en agua desionizada.

Se hicieron dos depósitos, cada uno con los parámetros descritos anteriormente para los depósitos de películas con DEA añadida y sin ella, a una temperatura de 380°C, es decir, iguales a los depósitos correspondientes a NiO03 y NiO14, respectivamente.

Las muestras se recocieron en aire a 500°C por 2 hrs.

Los sustratos de NaCl se disolvieron en agua desionizada y las películas de NiO se colocaron en una rejilla de 300 Mesh, para posteriormente ser observadas en el microscopio electrónico de transmisión, (TEM).

Es importante mencionar que, desde el momento en que se disolvieron los sustratos de NaCl, la película correspondiente al depósito con DEA (NiO14), mostró ser mucho más frágil y quebradiza que la que no contenía DEA (NiO03). La película se fragmentó desde que se disolvió el sustrato, y es uno de los fragmentos que logró colocar sobre la rejilla, el que se muestra en el capítulo IV.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

La caracterización de las películas es una parte fundamental del trabajo, pues es en donde se analizan, estudian y explican las diferentes propiedades físicas de las mismas, que conducirán a concluir qué aplicación se les puede dar.

Las diferentes técnicas que se emplearon para caracterizar a las películas, están explicadas con detalle en los apéndices del presente trabajo, por lo que en esta sección sólo se hará mención a ellas.

Lo primero que se midió fue el espesor de las películas, utilizando para ello las películas depositadas sobre los substratos de vidrio con escalón; en estos substratos hay una pequeña superficie sobre la que no se depositó película y que sirve de referencia para medir los espesores [9, p.181]. Las mediciones se realizaron mediante un perfilómetro Sloan DekTak IIA. Los datos obtenidos se utilizarán para la caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas.

Se analizó también la estructura cristalina, la morfología de la superficie de las películas, así como sus propiedades ópticas y eléctricas y el tipo de semiconductor del que se trata.

La estructura cristalina de las películas es lo primero que se analiza, ya que va a dar información útil para poder explicar el resto de las propiedades ópticas y eléctricas; se espera, por ejemplo, que éstas preserven características de la estructura misma, como serían los grados de simetría.

El análisis de la estructura cristalina de las películas de NiO se hizo mediante la técnica de difracción de rayos-X, con un difractómetro de rayos-X Siemens D500, utilizando la radiación del $\text{CuK}\alpha_1$, i.e., $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.

En general, las películas mostraron la estructura cúbica centrada en las caras (fcc), como se mostrará en los capítulos III y IV.

La morfología de la superficie de las películas se analizó mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), con un Microscopio de Fuerza Atómica JEOL JSPM-4210, en modo intermitente (*tapping*). Las muestras que se analizaron con esta técnica fueron: NiO03, NiO10, NiO12 y NiO14.

La morfología de las películas se analizó mediante la técnica de microscopía de transmisión de electrones (TEM); utilizando un Microscopio de Transmisión de Electrones,

JEOL JEM-1200EX; se analizaron las películas correspondientes a los depósitos de NiO03 y NiO14, es decir, sin y con DEA a 380°C, recocidas en aire a 500°C por 2 horas, colocadas sobre una rejilla de 300 Mesh tras ser disueltos los substratos de NaCl en agua desionizada.

El análisis de las propiedades ópticas de las películas se hizo mediante la espectroscopia UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro UNICAM UV-300 de doble haz, en un intervalo de 190 a 1100 nm. Para realizar este análisis se utilizaron los substratos de cuarzo debido a que es transparente para el intervalo de longitudes de onda analizado; con esto se asegura que los resultados obtenidos, tanto de transmisión como de absorción, sean debidos sólo a la película de NiO.

Se midieron los espectros de absorción y de transmisión de todas las muestras y se calculó el valor para el ancho de la banda prohibida, E_g , obteniéndose valores similares a partir de todos ellos.

De los espectros de transmisión, (%T vs λ), y debido a que se conoce el espesor d de las películas, se obtuvo el valor del coeficiente de absorción, $\alpha(\lambda)$, a partir de la ecuación (1.11), $I=I_0e^{-\alpha d}$; considerando transiciones electrónicas directas, se utilizó la ecuación (1-14), $\alpha(h\nu) = [(h\nu - E_{gd})^{1/2}] / h\nu$ y, extrapolando para $\alpha=0$ la parte lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, se obtuvieron valores para E_{gd} en el intervalo de 3.67-3.71 eV.

De los espectros de absorción (Absorbancia vs λ), se calculó también el valor del gap directo por medio del valor de la longitud de onda correspondiente al punto de inflexión de la curva [10, p.218] y de la relación entre energía y longitud de onda, dada por: $E=hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y λ es la longitud de onda del fotón. Esto dio como resultado valores para el gap en el intervalo de 3.83-3.85eV.

Las propiedades eléctricas se obtuvieron midiendo la relación corriente-voltaje, I-V, de las películas; para esto, se depositaron por evaporación térmica 4 electrodos de aluminio, con la ayuda de una rejilla metálica, utilizándose sólo los dos electrodos internos para realizar las mediciones.

La relación I-V se obtiene mediante un sistema automatizado con una PC, con la ayuda del programa IVLab, desarrollado en el laboratorio para estos propósitos mediante el programa LabView. La PC controla una fuente de voltaje DC Keithley 230 y un picoamperímetro Keithley 580. Las mediciones se hicieron en vacío, variando la

temperatura en un intervalo de 200 a 440 K en pasos de 20 K. La temperatura se controla con un 340 Temperature Controller, Lake Shore.

La resistividad de las películas se obtiene mediante un método directo (ilustrado en la imagen 1.16), también utilizado en otros trabajos [11, 12]. Este método consiste en aplicar un voltaje en un intervalo de 0 a 100V, en pasos de 5V y medir la corriente que pasa entre los dos electrodos internos; como se conocen las dimensiones de la película: tamaño, espesor y separación entre los electrodos, se puede obtener la resistividad ρ , mediante la ecuación $R = \rho l/A$ [9, p.67], donde l es la separación entre los electrodos y A el área de la sección transversal.

Las muestras que se analizaron fueron: NiO₀₃, NiO₁₂, NiO₁₃, NiO₁₄ y NiO₁₅

Realizando estas mediciones para diferentes temperaturas, se obtiene la energía de activación de la conductividad eléctrica. Los valores obtenidos, entre 0.24 y 0.48eV, muestran que está relacionada con la energía que se necesita para sobrepasar las barreras de potencial que representan las fronteras de grano de las películas policristalinas.

Que haya dos energías de activación quiere decir que hay dos procesos que se están activando, uno en un intervalo de temperatura y otro a temperaturas mayores; esto sucede en la muestra NiO₁₄, donde hay una mayor dispersión en el tamaño de los granos, es decir, barreras de potencial con diferentes alturas, lo que puede explicar los dos valores en la energía de activación térmica.

Con la técnica de la punta caliente se determinó el tipo de conductividad eléctrica del NiO.

La prueba de la punta caliente es un método sencillo que permite distinguir entre semiconductores tipo-n y tipo-p utilizando solamente la punta de un cautín y un multímetro.

La figura 2.3 ilustra el esquema del sistema que se utilizó para determinar el tipo de conductividad del NiO. Se pone en contacto un voltímetro con dos electrodos, y con la ayuda de un cautín, se calienta el electrodo sobre el que está en contacto la punta conectada a la terminal positiva del voltímetro, En todos los casos se obtuvo una diferencia de potencial negativa ($\Delta V < 0$), lo que implica que se trata de un semiconductor tipo-p.

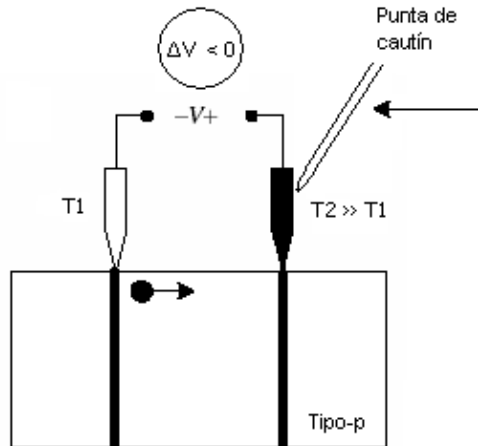


Imagen 2.3 Esquema del sistema utilizado para la prueba de la punta caliente para las películas de NiO.

Una explicación sencilla y cualitativa de lo que ocurre es que, al colocar una punta caliente sobre la película semiconductora, se genera un gradiente de temperatura entre los electrodos frío y caliente, generando una corriente de portadores mayoritarios de la punta caliente a la fría, en el caso de que los portadores mayoritarios sean huecos, como es el caso de un semiconductor tipo-p, es como si los electrones se movieran en sentido contrario, generando una diferencia de potencial negativo si la punta caliente está conectada a la terminal positiva, como en el figura 2.3.

De igual modo, si se invierten las puntas y ahora se conecta la punta caliente a la terminal negativa del voltímetro, es decir, si ahora $T_1 > T_2$, la diferencia de potencial que se genera es positiva, lo que indica también que se trata de un semiconductor tipo-p [9, p.145].

Todas las muestras de NiO resultaron ser de semiconductor tipo-p.

REFERENCIAS

- [1] Langlet, M. and Joubert, J.C., **The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol**, Chemistry of Advanced Materials, A 'Chemistry for the 21st Century' monograph, Blackwell scientific publications, Oxford, 1993.
- [2] Mahmoud, S. A., A. A. Akl, et al. (2002). *Physica B: Condensed Matter* **311**(3-4): 366-375.
- [3] Kamal, H., E. K. Elmaghraby, et al. (2004). *Journal of Crystal Growth* **262**(1-4): 424-434.
- [4] Berkat, L., L. Cattin, et al. (2005). *Materials Chemistry and Physics* **89**(1): 11-20.
- [5] Patil, P. S. and L. D. Kadam (2002). *Applied Surface Science* **199**(1-4): 211-221.
- [6] Kadam, L. D. and P. S. Patil (2001). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **69**(4): 361-369.
- [7] Xie, Y., W. Wang, et al. (1996). *Journal of Crystal Growth* **167**(3-4): 656-659.
- [8] Desai, J. D., S.-K. Min, et al. (2006). *Applied Surface Science* **253**(4): 1781-1786.
- [9] Runyan, W. R., **Semiconductor Measurements and Instrumentation**, McGraw-Hill Book Company, Texas Instruments Incorporated, USA, 1975.
- [10] Kalantar-zadeh, Kourosh, Fry, Benjamin, **Nanotechnology-Enabled Sensors**, Springer, New York, 2008.
- [11] Kamal, H., E. K. Elmaghraby, et al. (2004). *Journal of Crystal Growth* **262**(1-4): 424-434.
- [12] Pejova, B., Kocareva, T., et al. (2000). *Applied Surface Science* **165**: 271-278.

CAPÍTULO III

RESULTADOS DE LAS PELÍCULAS DE NiO

Las películas delgadas de NiO se caracterizaron utilizando diferentes técnicas, como ya se explicó brevemente en la sección 2.3 y cuyo funcionamiento está descrito en los apéndices de este trabajo.

El análisis estructural se hizo mediante difracción de rayos-X, el morfológico mediante microscopías de fuerza atómica (AFM) y de transmisión de electrones (TEM), mientras que el de las propiedades ópticas (el ancho de banda prohibida directa) se hizo mediante espectroscopia UV-Vis y el de las propiedades eléctricas mediante mediciones de corriente-voltaje (I-V) a diferentes temperaturas; el tipo de semiconductor se obtuvo cualitativamente mediante la prueba de punta caliente.

3.1 PERFILOMETRÍA

Los espesores de las películas delgadas de NiO se midieron con un perfilómetro Sloan DekTak IIA, sobre los substratos de vidrio con escalón.

Los espesores de las películas de óxido de níquel depositadas como se describió en la sección 2.2.1 y con 2 horas de recocido en aire a 500°C, NiO01-NiO05, se muestran en la siguiente tabla:

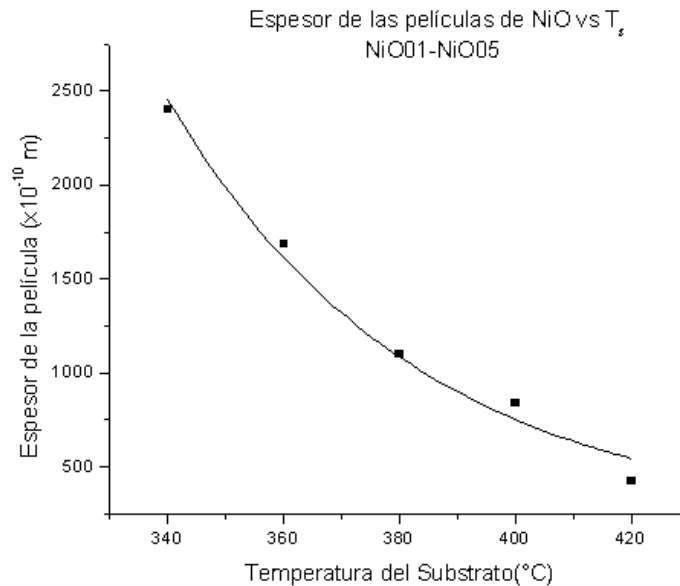
Muestra	Temperatura del substrato (°C)	Espesor de la película (Å)
NiO01	340	2400
NiO02	360	1686
NiO03	380	1102
NiO04	400	840
NiO05	420	425

Tabla 3.1. Espesores de las películas de NiO.

Como puede observarse de estos resultados, conforme aumenta la temperatura del substrato, disminuye el espesor de la película. Esto se puede explicar debido a la

naturaleza misma de la técnica utilizada para realizar los depósitos. Al aumentar la temperatura del sustrato, es mayor la proporción de la solución que se evapora y menor la cantidad de material que alcanza el sustrato, por lo que el espesor de las películas disminuye conforme aumenta la temperatura. También puede atribuirse a la reevaporación del material de la película después del depósito o a la convección térmica de las gotas rociadas durante el proceso de depósito, o ambas [1].

Esto se puede ver más claramente graficando el espesor de la película vs la temperatura del sustrato, como se muestra en la gráfica 3.1:



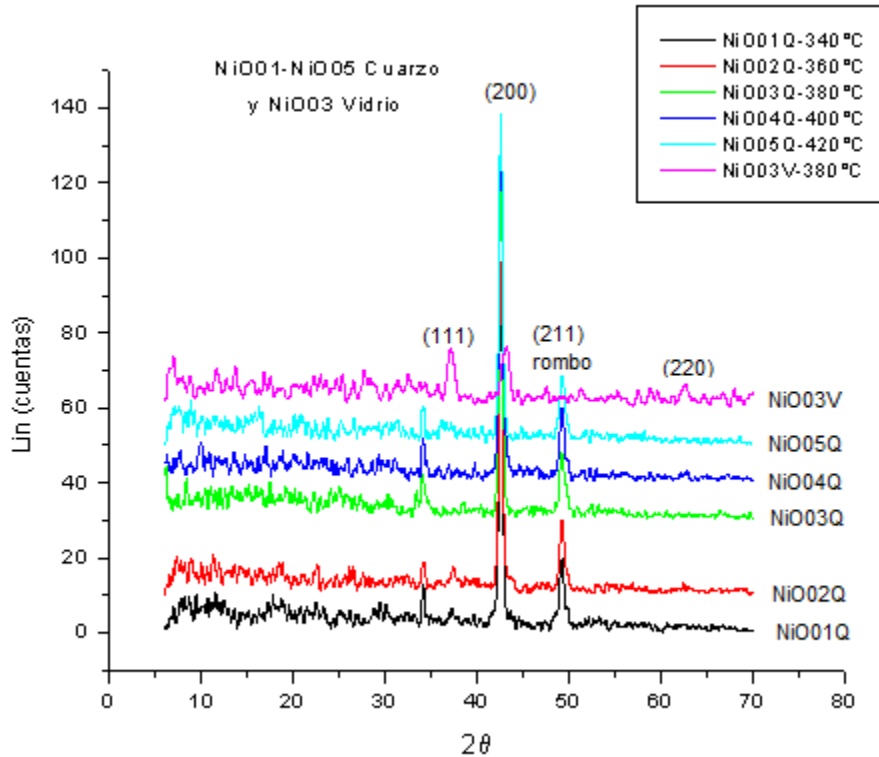
Gráfica 3.1. Espesor de las películas de NiO vs Temperatura del Substrato.

El espesor de las películas de óxido de níquel depositadas a 380°C, pero con tiempos de recocido en aire de 3, 6, 12, 24 y 48 horas, a 500°C; es decir, para las muestras NiO06-NiO10, se obtuvo un espesor de 1462 Å.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El análisis de la estructura cristalina de las películas de NiO se hizo mediante la técnica de difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro Siemens D500 utilizando la longitud de onda del $\text{CuK}\alpha_1$, que es de 1.5406 Å.

Las muestras que se analizaron para NiO01-NiO05 fueron las depositadas sobre cuarzo. Así mismo se analizó y comparó la muestra NiO03 depositada sobre vidrio. Dichos espectros se muestran en la siguiente gráfica (Gráfica 3-2):



Gráfica 3.2. Espectros de rayos-X para NiO01-NiO05 sobre cuarzo y NiO03 sobre vidrio.

Para la muestra depositada sobre vidrio, NiO03V, los espectros de difracción de rayos-X mostraron una estructura policristalina de la fase cúbica centrada en las caras (fcc) del NiO, con reflexiones en los planos (111), (200) y (220) [2], (Gráfica 3.2, NiO03V), lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos [3, 4].

En los espectros de las películas depositadas sobre cuarzo se observan algunas diferencias, como son:

Primero, la ligera distorsión para el ángulo del plano (200) de fcc, con un valor de $2\theta=42.54^\circ$, (con una distorsión aproximada de $2\theta=0.5^\circ$, *i.e.*, $\theta=0.25$).

También muestra un pico en $2\theta=49.16^\circ - 49.22^\circ$, que corresponde a reflexiones del plano (211) [5] para la fase romboédrica del NiO, (también con una pequeña distorsión aproximada de $2\theta=0.5^\circ$, *i.e.*, $\theta=0.25$). Las pequeñas distorsiones o corrimientos en los picos de los espectros de XRD, pueden deberse a las tensiones debidas a la presencia de dos fases diferentes del NiO, la cúbica y la romboédrica.

Por último, también muestran un pico en $2\Theta=34.00^\circ - 34.12^\circ$, que no pudo ser asociado con algún otro compuesto de óxido de níquel en las películas.

El tamaño de grano se calculó utilizando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1.1)$$

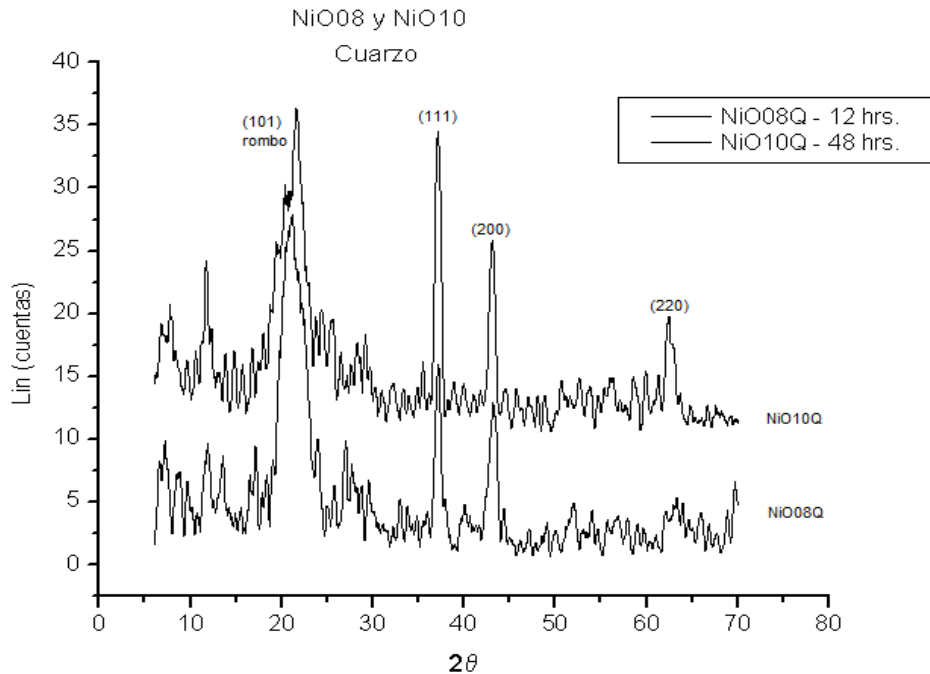
donde $K=0.9$, λ es la longitud de onda de los rayos-X, B es el ancho del pico a media altura, medido en radianes y Θ es el ángulo de difracción.

Los tamaños de grano calculados para el plano (200) resultaron ser menores a 20nm en todos los casos, como se muestra en la Tabla 3.2:

Muestra	Temperatura del sustrato (°C)	Tamaño de grano (nm)
NiO01	340	17.73
NiO02	360	18.53
NiO03	380	16.54
NiO04	400	17.73
NiO05	420	18.52

Tabla 3.2. Tamaño de grano de las películas de NiO01-NiO05 depositadas sobre cuarzo.

Para las películas depositadas a 380°C y con tiempos de recocido de 3, 6, 12, 24 y 48 hrs. a 500°C (NiO06-NiO10), sólo se analizaron las correspondientes a 12hrs (NiO08) y 48 hrs (NiO10) de recocido, para observar si había algún cambio en la estructura y tamaño de grano de las películas, debido al tiempo de recocido. Los espectros se muestran en la Gráfica 3.3:



Gráfica 3.3. Espectros de rayos-X para NiO08 y NiO10 sobre cuarzo.

Como puede observarse de la gráfica, las películas recocidas por 12 y 48 horas, aún depositadas sobre cuarzo, muestran picos claramente característicos de la fase cúbica centrada en las caras del NiO, para los planos (111), (200) y (220), desapareciendo por completo los picos correspondientes al plano (211) de la fase romboédrica; sin embargo, aparece un nuevo pico en $2\theta=21.20^\circ$, que corresponde al plano (101) de la fase romboédrica [6] del NiO. Por lo tanto, puede concluirse que el tiempo de recocido permite la recristalización de las películas, formándose NiO, preferencialmente cúbico.

Los resultados de tamaño de grano se muestran en la Tabla 3.3:

Muestra	Temperatura del substrato (°C)	Tiempo de Recocido a 500°C (horas)	Tamaño de Grano para Planos de fcc (nm)	
			(1 1 1)	(2 0 0)
NiO08	380	12	9.96	7.38
NiO10	380	48	9.79	9.97

Tabla 3.3 Tamaño de grano de las películas de NiO recocidas en aire a 500°C por 12 y 48 hrs.

Como puede verse, el tamaño de grano también disminuye en forma considerable.

3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El análisis de la morfología de la superficie de las películas delgadas de NiO se hizo con un microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-4210 en modo intermitente (*tapping*).

Una vez que se analizó la estructura cristalina y el tamaño de grano estimado de las películas, se eligió la muestra NiO03, depositada a 380°C, con 2 horas de recocido en aire a 500°C, por su estructura “porosa” y por su tamaño de grano.

La imagen de AFM para NiO03 se analizó mediante el programa WinSPMProcess de JEOL y se muestra en la figura 3.1:

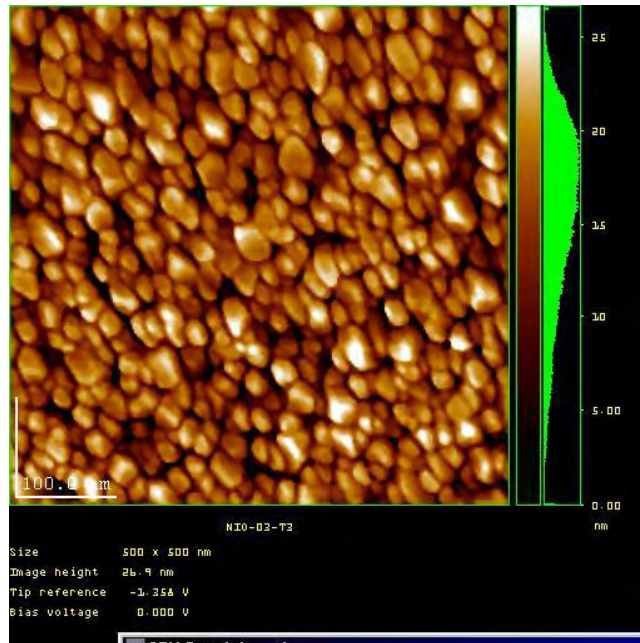


Figura 3.1 Imagen de AFM de NiO03 mediante WinSPMProcess.

Como puede observarse en la figura 3.1, la superficie de la muestra NiO03 está formada por cristales de muy diversos tamaños. Utilizando el programa de cómputo WinSPMProcess de JEOL, se calculó el tamaño promedio de grano, obteniéndose el valor de 19.0nm, con una rugosidad rms de 4.73nm.

De las películas recocidas a diferentes tiempos, se eligió la que se recoció por 48 hrs., NiO10, para ser analizada por esta técnica. Las características son similares a las de NiO03, sólo que la dispersión en el tamaño de grano es mucho mayor y el tamaño promedio de grano es menor. No se muestra la imagen.

3.4 MICROSCOPIO DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (TEM)

Se utilizó un microscopio de transmisión de electrones JEOL JEM-1200EX.

La película que se analizó con esta técnica fue la NiO₃, que fue depositada a 380°C sobre un cristal de NaCl , con 2 horas de recocido a 500°C, colocada sobre una rejilla de 300 Mesh.

La imagen se muestra en la Figura 3.2:

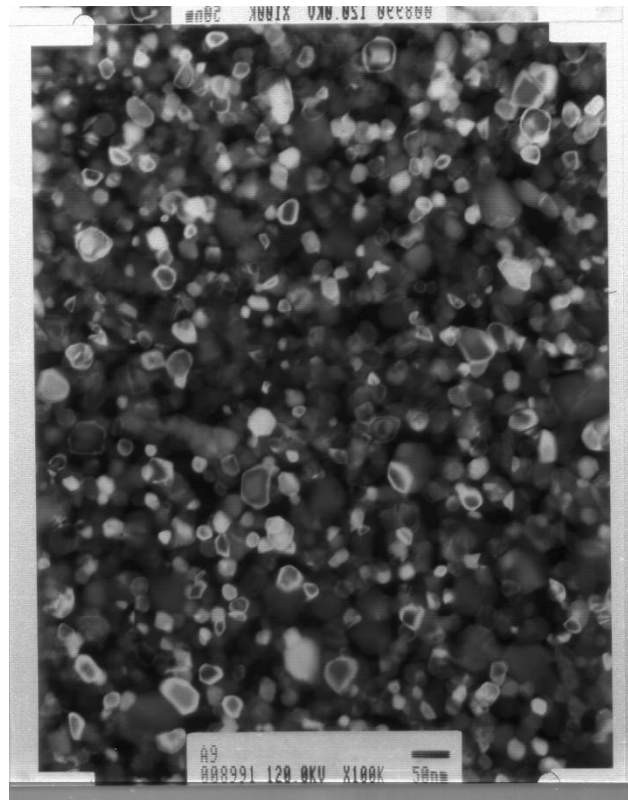


Figura 3.2. Imagen de la muestra NiO₃ analizada mediante TEM.

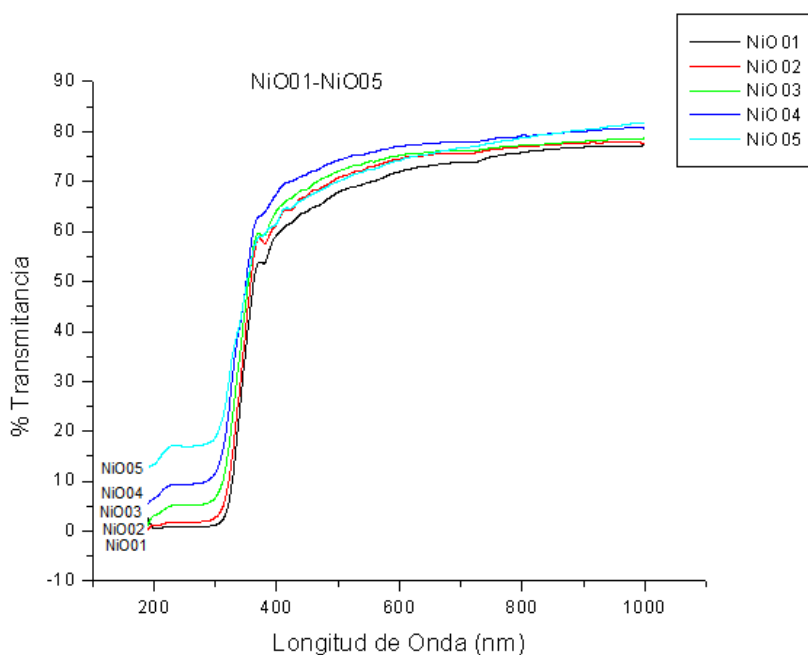
Como puede observarse de la figura 3.2, las películas de la muestra NiO₃ muestran una gran dispersión en el tamaño de grano, obteniéndose valores 9 a 23nm.

La microestructura observada por TEM es semejante a la observada por AFM. El tamaño de grano calculado por todas las técnicas usadas tiene valores semejantes, aún y que corresponden diferentes características de la muestra.

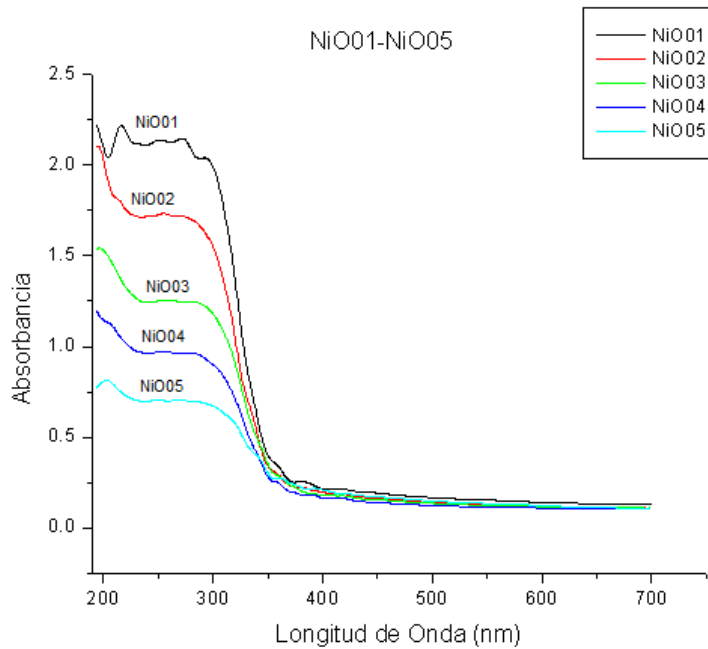
3.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE (UV-VIS)

Las muestras depositadas sobre cuarzo se analizaron utilizando un espectrofotómetro UNICAM UV-300, de doble haz, en un intervalo de 190 a 1100 nm, con aire como referencia.

Se midieron los espectros de transmisión y absorción para calcular el valor del ancho de la banda prohibida. Los espectros de transmisión (Gráfica 3.4) y de Absorción (Gráfica 3.5), obtenidos para las muestras NiO01-NiO05 se muestran a continuación:



Gráfica 3.4. Espectros de Transmisión para las muestras NiO01-NiO05



Gráfica 3.5. Espectros de Absorción para las muestras NiO01-NiO05

Los resultados obtenidos para el valor de E_g , a partir de ambos espectros, se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	T_s (°C)	E_g %T (eV)	E_g Abs $\lambda^{1/2}$ (eV)
NiO01	340	3.71	3.84
NiO02	360	3.69	3.85
NiO03	380	3.70	3.84
NiO04	400	3.71	3.83
NiO05	420	3.67	3.84

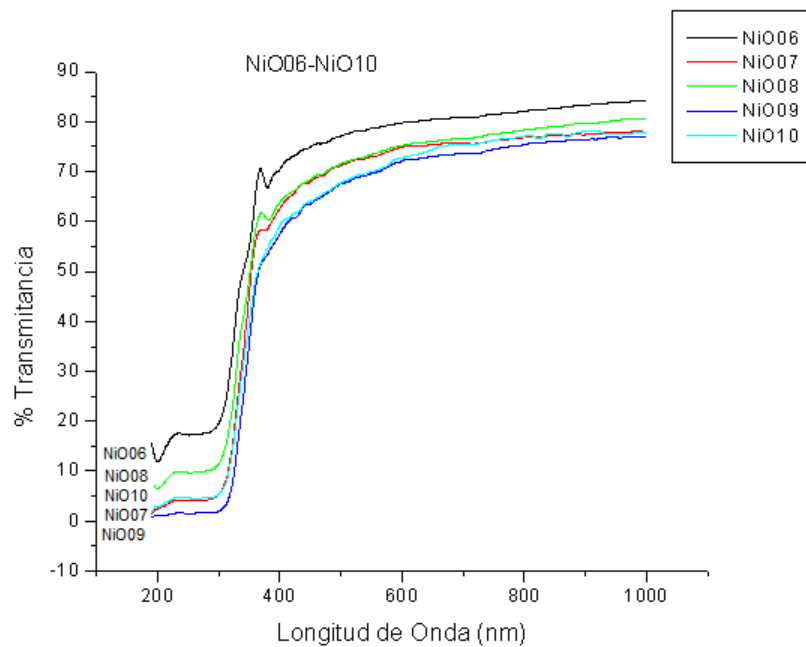
Tabla 3.4. Energía de la Banda Prohibida de las películas de NiO.

donde T_s es la temperatura del sustrato, E_g %T, es el valor del ancho de banda prohibida obtenido calculando $\alpha(\lambda)$ a partir del espectro de transmisión y E_g Abs $\lambda^{1/2}$, es el valor del ancho de banda prohibida a partir del punto de inflexión del espectro de absorción.

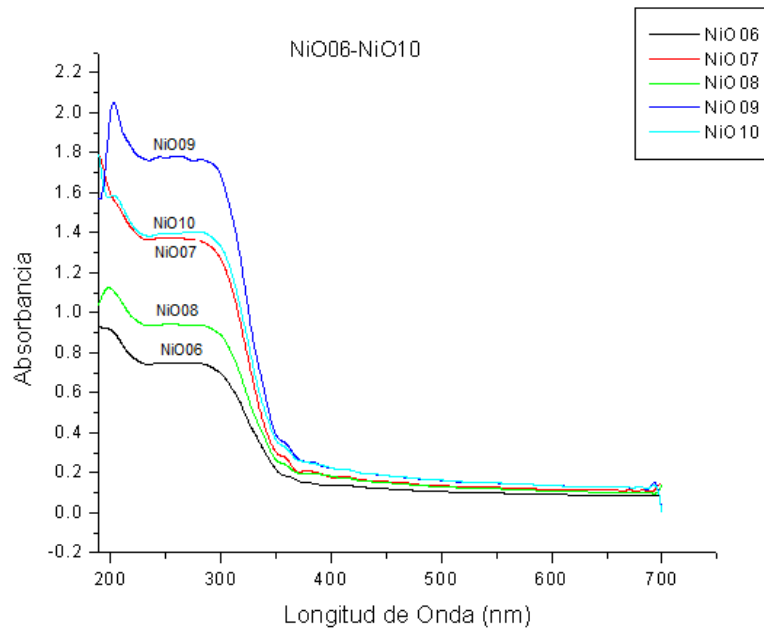
Como puede verse, los resultados son muy similares para las películas depositadas a diferentes temperaturas. Aunque los valores calculados mediante E_g Abs $\lambda^{1/2}$ son consistentemente mayores.

Estos valores están de acuerdo a los reportados Oh-Shim Joo [3], que utilizó también acetato de níquel como sal precursora y rocío pirolítico como técnica de depósito; ellos obtuvieron el valor de $E_g = 3.61\text{eV}$, para cristales entre 20 y 25 nm.

Para las películas depositadas a 380°C pero con diferentes tiempos de recocido, NiO06-NiO10, también se midieron los espectros de transmisión y de absorción para calcular el valor de la banda prohibida y poder observar si éste se ve afectado por el tiempo de recocido de las películas. A continuación se muestran los espectros de transmisión (gráfica 3.6) y de absorción (gráfica 3.7) para dichas muestras.



Gráfica 3.6. Espectros de Transmisión para las muestras NiO06-NiO10.



Gráfica 3.7. Espectros de Absorción para las muestras NiO06-NiO10.

Los resultados obtenidos para el valor de E_g , a partir de ambos espectros, se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	t_r (hrs)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	E_g %T (eV)	E_g Abs $\lambda^{1/2}$ (eV)
NiO06	3	380	3.71	3.86
NiO07	6	380	3.70	3.85
NiO08	12	380	3.69	3.84
NiO09	24	380	3.69	3.83
NiO10	48	380	3.68	3.79

Tabla 3.5. Energía de la Banda Prohibida de las películas de NiO recocidas por diferentes tiempo.

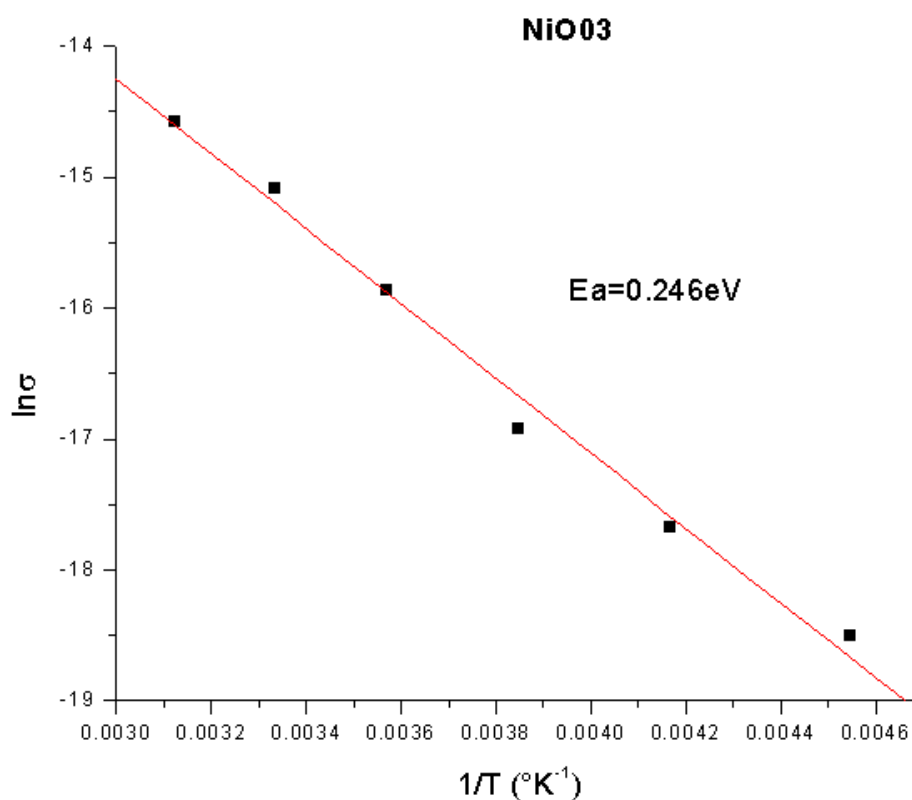
donde T_s es la temperatura del sustrato, t_r es el tiempo de recocido, E_g %T, es el valor del ancho de banda prohibida obtenido calculando $\alpha(\lambda)$ a partir del espectro de transmisión y E_g Abs $\lambda^{1/2}$, es el valor del ancho de banda prohibida a partir del punto de inflexión del espectro de absorción.

Como puede verse, los resultados son muy similares entre sí, sin importar el tiempo de recocido. Tiempos de recocido largos a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ no tienen efecto sobre el tamaño de grano y por tanto sobre el valor de E_g .

3.6 PROPIEDADES ELÉCTRICAS. CARACTERÍSTICAS CORRIENTE-VOLTAJE

Como ya se explicó en la sección 2.3, la relación corriente-voltaje, I-V, se obtuvo mediante un sistema automatizado por una PC, con la ayuda del programa IVLab, Las mediciones se hicieron en vacío, variando la temperatura en un intervalo de 200 a 440 K en pasos de 20 K.

La energía de activación puede calcularse a partir de la ecuación (1.23): $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$; graficando $\ln \sigma$ vs $1/T$, se obtiene una recta cuya pendiente es $-E_a/k$, donde k es la constante de Boltzman. Dicha gráfica para la muestra NiO03 se muestra a continuación:



Gráfica 3.4. Energía de activación de la conductividad eléctrica para NiO03.

Como puede verse de la gráfica 3.4, conforme aumenta la temperatura aumenta la conductividad eléctrica, que es un resultado esperado para materiales semiconductores,

como es el caso de las películas delgadas de NiO. Para la muestra NiO₃, se obtuvo un valor para la energía de activación de $E_a=0.246$ eV para $220\text{ K} < T < 320\text{ K}$.

3.7 PRUEBA DE LA PUNTA CALIENTE

La prueba de la punta caliente es un método sencillo que permite distinguir entre semiconductores tipo-n y tipo-p utilizando solamente la punta de un cautín y un multímetro.

Mediante un sistema como el ilustrado en la Imagen 2.3 de la Sección 2.3 de este trabajo, se probaron las películas para saber el tipo de conductividad eléctrica.

Todas las muestras de NiO resultaron ser semiconductoras tipo-p.

REFERENCIAS

- [1] Kamal, H., E. K. Elmaghraby, et al. (2004). *Journal of Crystal Growth* **262**(1-4): 424-434.
- [2] *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD Pattern: 01-089-7130.
- [3] Desai, J. D., S.-K. Min, et al. (2006). *Applied Surface Science* **253**(4): 1781-1786.
- [4] Patil, P. S. and L. D. Kadam (2002). *Applied Surface Science* **199**(1-4): 211-221.
- [5] *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD Pattern : 01-089-3080
- [6] Pejova, B., T. Kocareva, et al. (2000). *Applied Surface Science* **165**: 271-278.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LAS PELÍCULAS DE NiO-DEA

Las películas delgadas de NiO, cuya solución se adicionó con dietanolamina (DEA, [C₄H₁₁NO₂]) se caracterizaron utilizando las mismas técnicas empleadas para las películas delgadas de NiO del capítulo III.

La DEA es un surfactante o material tensoactivo, cuya función es disminuir la tensión superficial de la solución, lo que inhibe el crecimiento del grano durante el depósito o, dicho de otro modo, se espera que la DEA disminuya el tamaño de grano.

4.1 PERFILOMETRÍA

Los espesores de las películas delgadas de NiO-DEA se midieron con un perfilómetro Sloan DekTak IIA, sobre los sustratos de vidrio con escalón.

Los espesores de las películas de óxido de níquel depositadas como se describió en la sección 2.2.2 y con 2 horas de recocido en aire a 500°C, NiO11-NiO15, se muestran en la siguiente tabla:

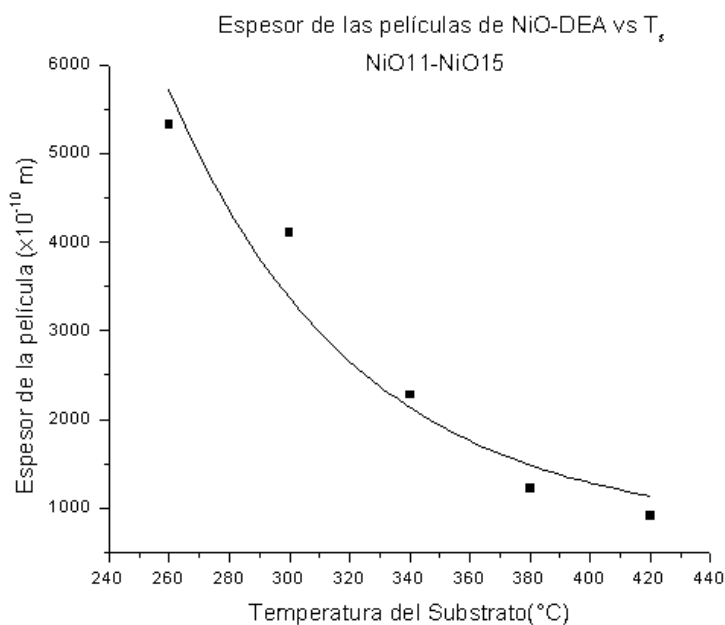
Muestra	Temperatura del sustrato (°C)	Espesor de la película (Å)
NiO11	260	5330
NiO12	300	4100
NiO13	340	2276
NiO14	380	1224
NiO15	420	909

Tabla 4.1. Espesores de las películas de NiO-DEA.

Como puede observarse de estos resultados, conforme aumenta la temperatura del sustrato, disminuye el espesor de la película, de igual modo que ocurre en las películas depositadas sin dietanolamina (DEA). La explicación en este caso es similar, es decir, al aumentar la temperatura del sustrato, es mayor la proporción de la solución que se evapora y menor la cantidad de material que alcanza el sustrato; también puede

atribuirse a la reevaporación del material de la película después del depósito o a la convección térmica de las gotas rociadas durante el proceso de depósito, o a ambas. Sin embargo, los espesores de estas películas son consistentemente mayores que cuando no se adiciona DEA en la solución de rocío. Este efecto se puede explicar por la incorporación, durante el depósito de las películas, de radicales relacionados con DEA que inhiben la reevaporación del material que alcanzó el sustrato.

Esto se puede ver más claramente graficando el espesor de la película vs la temperatura del sustrato, como se muestra en la gráfica 4.1:

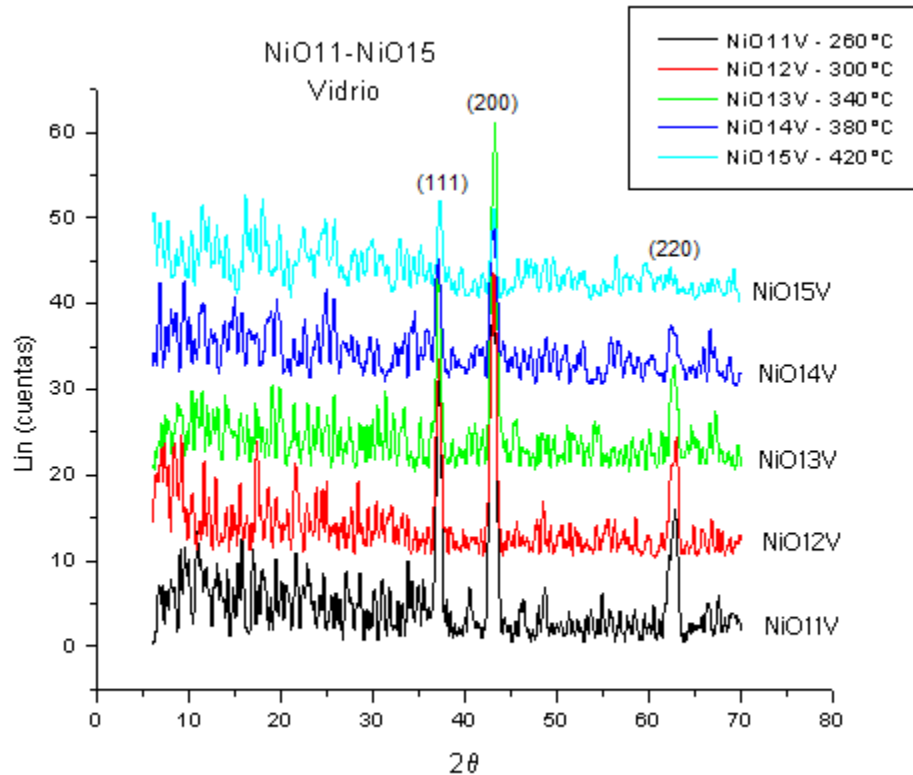


Gráfica 4.1. Espesor de las películas de NiO-DEA vs Temperatura del Substrato.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El análisis de la estructura cristalina de las películas de NiO se hizo mediante la técnica de difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro Siemens D500 utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha_1$, cuya longitud de onda es de 1.5406 Å.

Las muestras que se analizaron para NiO11-NiO15 fueron las depositadas sobre vidrio y sus espectros se muestran en la siguiente gráfica (Gráfica 4-2):



Gráfica 4.2. Espectros de rayos-X para NiO11-NiO15 sobre vidrio.

Como puede observarse de la gráfica 4.2, todas las películas mostraron la estructura policristalina de la fase cúbica centrada en las caras (fcc) del NiO, con reflexiones en los planos (111), (200) y (220) [1].

Que en este caso las películas hayan cristalizado claramente en la fase cúbica del NiO puede deberse a la acción de la DEA, que reduce la temperatura de cristalización [2], logrando una mejora en la cristalización del material, desapareciendo por completo la fase romboédrica del NiO.

Si se recuerda, las muestras depositadas sin DEA a 380°C, NiO08 y NiO10 también logran esta cristalización en la fase cúbica, pero después de ser recocidas en aire a 500°C por 12 y 48 hrs. respectivamente. En ese caso, obtener la fase fcc requería una mayor energía térmica, dada por un mayor tiempo de recocido. El resto de las películas NiO01-NiO05, que fueron recocidas sólo por 2 hrs. mostraron dos fases cristalinas del NiO. Para las muestras depositadas con DEA, y gracias a la acción de esta última, se obtuvieron películas en la fase cúbica del NiO con sólo recocer en aire a 500°C por 2 hrs.

El tamaño de grano se calculó utilizando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

donde $K=0.9$, λ es la longitud de onda de los rayos-X, B es el ancho del pico a media altura, en radianes y θ es el ángulo de difracción.

Los tamaños de grano calculados para los planos (111) y (200) resultaron ser menores a 20 nm en todos los casos, como se muestra en la Tabla 4.2:

Muestra	Temperatura del sustrato (°C)	Tamaño de Grano por Plano (nm)	
		(1 1 1)	(2 0 0)
NiO11	260	11.38	9.02
NiO12	300	11.38	11.60
NiO13	340	15.93	10.15
NiO14	380	9.95	8.12
NiO15	420	11.38	11.59

Tabla 4.2. Tamaño de grano de las películas de NiO11-NiO15 depositadas sobre vidrio.

Pareciera observarse efecto de la incorporación de DEA en la solución de rocío, que es de inducir depósitos con tamaños de grano menores, aunque son del mismo orden de magnitud que en las películas depositadas sin DEA.

4.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El análisis de la morfología de la superficie de las películas delgadas de NiO-DEA se hizo con un microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-4210 en modo de *tapping*.

Una vez que se analizó la estructura cristalina y el tamaño de grano estimado de las películas, se eligió la muestra NiO14, depositada a 380°C, con 2 horas de recocido en aire a 500°C, por sus condiciones de depósito, similares a NiO03, y por el tamaño de grano que presentó.

La imagen de AFM para NiO14 se analizó mediante el programa WinSPMProcess de JEOL y se muestra en la figura 4.1:

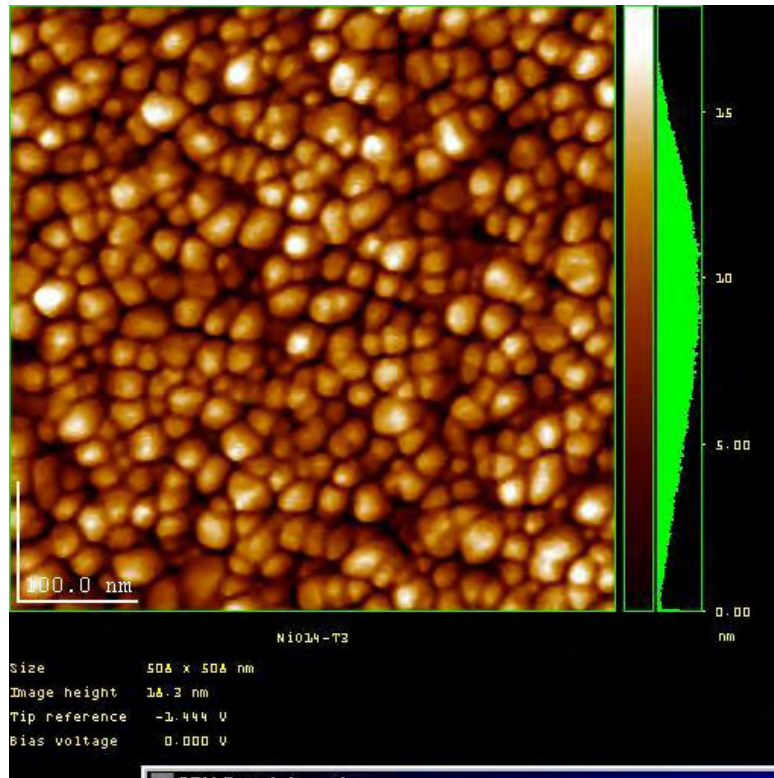


Imagen 4.1 Imagen de AFM de NiO14 mediante WinSPMProcess.

Como puede verse de la imagen 4.1 de AFM y comparándola con la imagen 3.1, que es la película correspondiente, pero sin DEA, nuevamente pareciera que sí existe un efecto sobre el tamaño de grano debido a la adición de la dietanolamina, El tamaño promedio de grano medido con el programa WinSPMProcess de JEOL, es de 16nm, sin embargo, puede verse que hay una dispersión mayor en el tamaño de grano de esta película. El valor para la rugosidad rms es de 2.91nm, menor que en el caso de NiO03.

4.4 MICROSCOPIO DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (TEM)

Se utilizó un microscopio de transmisión de electrones JEOL JEM-1200EX.

La película que se analizó con esta técnica fue la NiO14, que fue depositada a 380°C sobre un cristal de NaCl , con 2 horas de recocido a 500°C, colocada sobre una rejilla de 300 Mesh.

Los resultados se muestran en la figura 4.2:

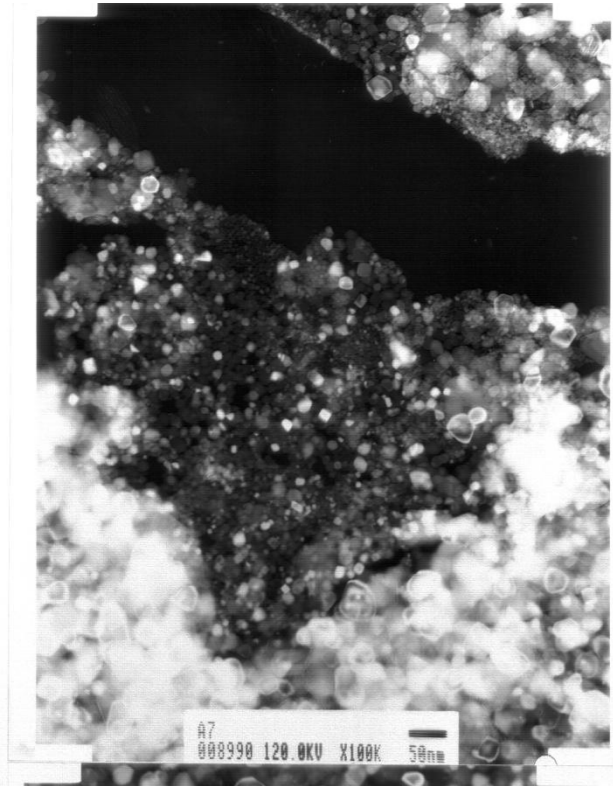


Figura 4.2 Imagen de la fotografía de la muestra NiO14 analizada mediante TEM.

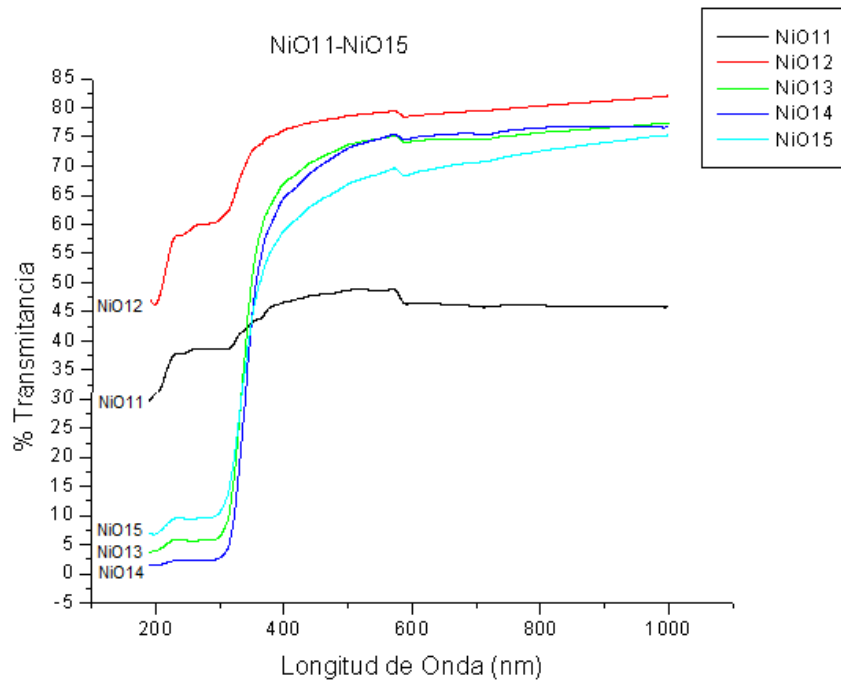
Como puede verse, si se compara con la figura 3.2, hay una disminución en el tamaño de grano debido a la incorporación de DEA en la solución de rocío, aunque hay una dispersión mayor en su valor, que va más o menos desde 7nm hasta 24nm aproximadamente.

Los valores del tamaño de grano calculados con los resultados obtenidos de las tres técnicas usadas son semejantes y, en todos los casos, menores que aquellos obtenidos para las películas depositadas sin DEA en la solución de rocío, aunque son del mismo orden de magnitud.

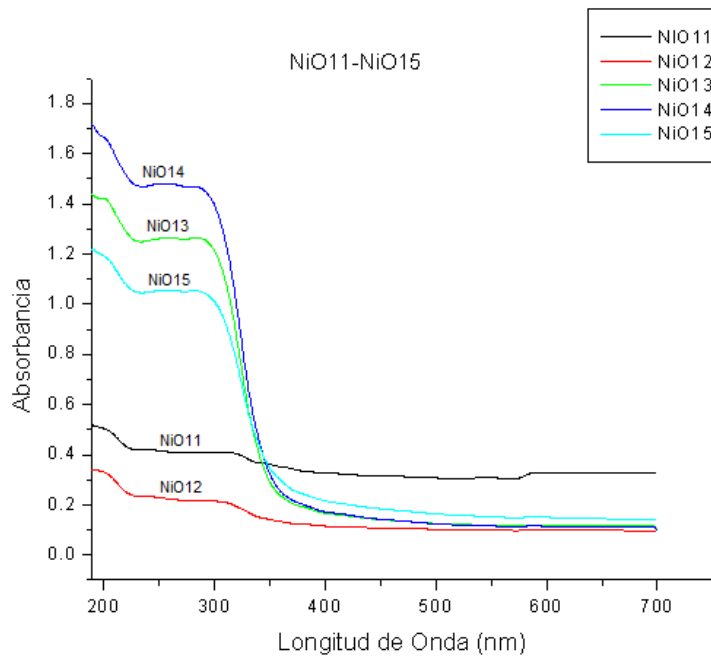
4.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE (UV-VIS)

Las muestras depositadas sobre cuarzo se analizaron utilizando un espectrofotómetro UNICAM UV-300, de doble haz, en un intervalo de 190 a 1100 nm, con aire como referencia.

Se midieron los espectros de transmisión y absorción para calcular el del ancho de la banda prohibida. Los espectros de transmisión (Gráfica 4.3) y de Absorción (Gráfica 4.4), obtenidos para las muestras NiO11-NiO15 se muestran a continuación:



Gráfica 4.3. Espectros de Transmisión para NiO11-NiO15 depositadas sobre cuarzo.



Gráfica 4.4. Espectros de Absorción para NiO11-NiO15 depositadas sobre cuarzo.

Los resultados obtenidos para el valor de E_g , a partir de ambos espectros, se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	T_s (°C)	E_g %T (eV)	E_g Abs $\lambda^{1/2}$ (eV)
NiO11	260	3.48	3.77
NiO12	300	3.50	3.74
NiO13	340	3.68	3.83
NiO14	380	3.69	3.83
NiO15	420	3.62	3.83

Tabla 4.4. Energía de la Banda Prohibida de las películas de NiO-DEA.

donde T_s es la temperatura del sustrato, E_g %T, es el valor del ancho de banda prohibida obtenido calculando $\alpha(\lambda)$ a partir del espectro de transmisión y E_g Abs $\lambda^{1/2}$, es el valor del ancho de banda prohibida a partir del punto de inflexión del espectro de absorción.

Si se comparan estos valores de E_g con aquellos calculados en las películas sin DEA, se puede ver que en la mayoría de los casos son semejantes, por lo que no se observa algún efecto del tamaño de grano, a pesar de ser menor en los casos presentes.

4.6 PROPIEDADES ELÉCTRICAS. CARACTERÍSTICAS CORRIENTE-VOLTAJE

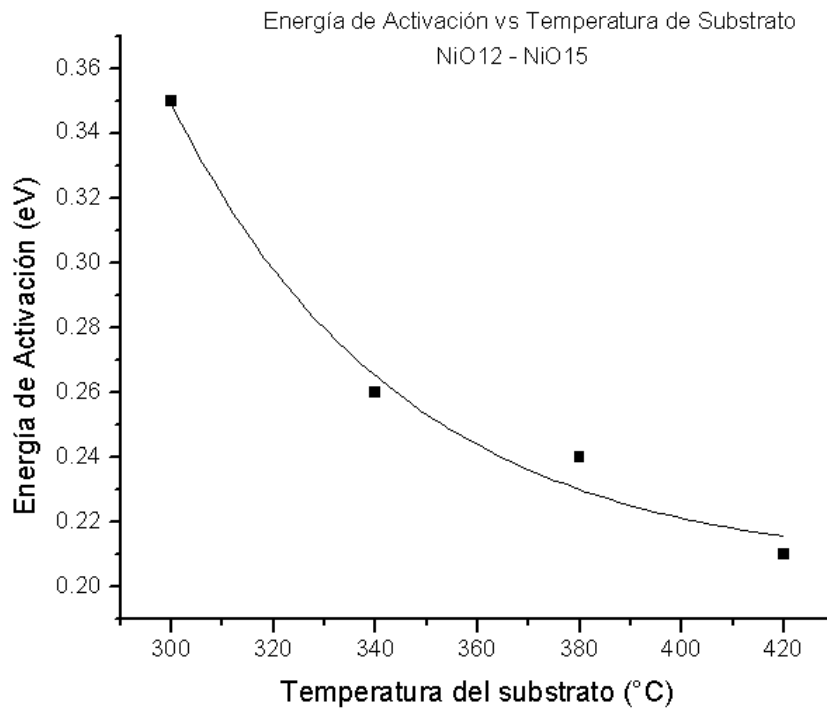
Como ya se explicó en la sección 2.3, la relación corriente-voltaje, I-V, se obtuvo mediante un sistema automatizado con una PC, con la ayuda del programa IVLab, Las mediciones se hicieron en vacío, variando la temperatura en un intervalo de 200 a 440 K en pasos de 20 K.

La energía de activación puede calcularse a partir de la ecuación (1.25): $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$; graficando $\ln \sigma$ vs $1/T$, se obtiene una recta cuya pendiente es E_a/k , donde k es la constante de Boltzman. Se calcularon las energías de activación para las muestras: NiO12, NiO13, NiO14 y NiO15 obteniéndose los siguientes valores:

Muestra	T_s (°C)	E_a (eV)	T (°K)
NiO12	300	0.35	280-380
NiO13	340	0.26	200-340
NiO14	380	0.24	200-280
NiO15	420	0.42	300-380
		0.21	200-280
		0.49	300-400

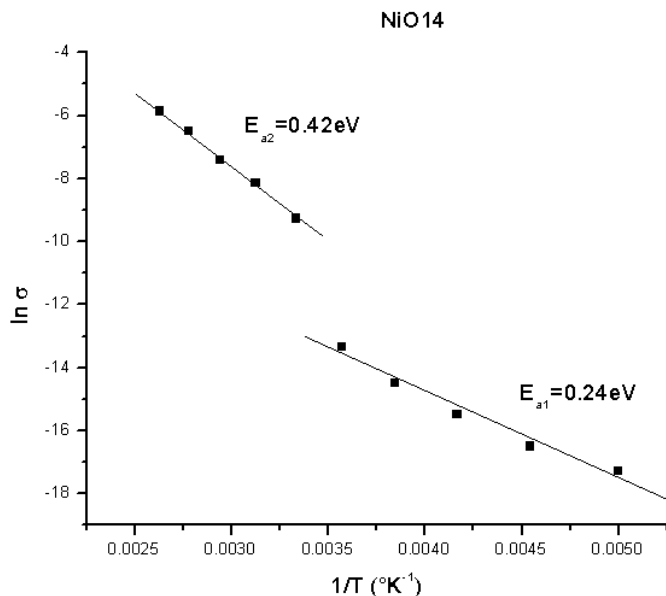
Tabla 4.5. Energía de activación de la conductividad para las películas de NiO-DEA.

Como lo muestra la tabla 4.5, conforme aumenta la temperatura del sustrato a la que se depositó la película, la energía de activación disminuye. Este comportamiento se muestra a continuación en la gráfica 4.5:



Gráfica 4.5. Energía de activación vs Temperatura del sustrato para NiO12- NiO15.

De las mediciones de la relación corriente-voltaje, I-V, a diferentes temperaturas, se puede obtener la variación de la conductividad eléctrica como función de la temperatura. La gráfica 4.6 muestra esta relación, graficando $\ln \sigma$ vs $1/T$:



Gráfica 4.6 Energía de activación de la conductividad eléctrica para NiO14.

Como puede verse de la gráfica 4.6, conforme aumenta la temperatura, aumenta la conductividad eléctrica, lo que está de acuerdo con el comportamiento típico de los semiconductores, como se explicó en el capítulo I.

Debido a los valores obtenidos, que van de 0.21 a 0.49 eV, puede inferirse que esta energía de activación de la conductividad eléctrica está relacionada con la altura de las barreras de potencial que representan las fronteras de grano de las películas policristalinas.

Ahora bien, de la tabla 4.5 también puede observarse que para las muestras NiO14 y NiO15, existen dos valores de energía de activación. Este hecho también lo ilustra la gráfica 4.6 sólo para la muestra NiO14, pero una gráfica similar se obtiene para NiO15. Es decir, que existe otro mecanismo de activación de conductividad eléctrica que se activa con una energía mayor en otro intervalo de temperaturas. Este otro mecanismo podría asociarse con una altura diferente en las barreras de potencial intergranular dada la dispersión mayor en el tamaño de grano que se observa en estas muestras,

4.7 PRUEBA DE LA PUNTA CALIENTE

Como ya se mencionó en la sección 3.7, se utilizó esta técnica para determinar el tipo de conductividad de las películas.

Todas las muestras de NiO-DEA resultaron ser tipo-p.

REFERENCIAS

[1] *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD Pattern : 01-089-7130.

[2] Jung, H. S., J.-K. Lee, et al. (2003). *Journal of Solid State Chemistry* **175(2)**: 278-283.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se depositaron películas delgadas de óxido de níquel estquiométrico mediante la técnica de rocío pirolítico neumático, utilizando acetato de níquel como sal precursora, en una solución de alcohol-agua, con y sin dietanolamina, y recocidas en aire a 500°C por dos horas o más.

El tamaño de grano varió de un promedio de 17nm para las muestras depositadas sin DEA a un promedio de 9nm a las películas depositadas con DEA, aunque esta variación en el tamaño de grano no influyó ni en las propiedades ópticas ni en las eléctricas de las muestras de este trabajo, es decir, no se observó un efecto del tamaño de grano.

Los resultados de los análisis mediante AFM y TEM mostraron que existe una gran dispersión en los tamaños de grano de las películas, con y sin DEA.

Las propiedades ópticas mostraron valores de 3.71 a 3.83 eV para el ancho de banda prohibida. Estos valores se encuentran dentro de los límites de valores reportados.

Las películas mostraron una conductividad eléctrica tipo-p, con valores de energías de activación relacionados con la altura de las barreras de potencial entre las fronteras de grano de los cristalitas.

Estas características estructurales y eléctricas indican que las películas de NiO depositadas con los valores de los parámetros de depósito determinados en este trabajo, pueden ser utilizadas como las superficies activas de sensores de gases.

La disminución en el tamaño de grano que asegura que la relación de superficie-volumen sea mayor y exista una mayor área de contacto con el gas. La porosidad de las películas, gracias a la dispersión en el tamaño de grano, también puede contribuir a una mayor sensibilidad de los sensores que se elaboren con esas películas.

Por lo tanto, bajo las condiciones de depósito descritas en el presente trabajo, es posible obtener películas delgadas de NiO que muestren propiedades estructurales y eléctricas que permitan utilizarlas como sensores de gases.

A continuación se mencionan algunos posibles trabajos futuros para mejorar las características de las películas de NiO para ser utilizadas como sensores de gas:

Variar la molaridad de la DEA en la solución precursora y ver con qué concentración se obtienen tamaños de grano suficientemente pequeños para que cambien las propiedades ópticas y eléctricas del NiO y aumente también la relación de superficie-volumen y con ello aumente la sensibilidad.

Buscar tanto la temperatura de depósito del sustrato como el tiempo de recocido adecuados para lograr obtener películas con una mayor porosidad. Esta característica es importante en los sensores ya que, a diferencia de un material no nanoestructurado ni poroso, la parte activa del sensor es sólo la superficie de la película, mientras que si el material es poroso, una mayor parte del material estará en contacto con el gas y puede contribuir como parte activa.

APÉNDICES

APÉNDICE A PERFILOMETRÍA

La perfilometría es una técnica que se utiliza para medir los espesores de películas delgadas desde algunas decenas de angstroms hasta varias micras.

Los sustratos de vidrio con escalón son los que se utilizan para medir el espesor de las películas. El escalón se forma cubriendo una parte del sustrato con un cubreobjetos para que no se deposite película sobre esa región; después del depósito se retira el cubreobjetos y queda la superficie del vidrio como nivel de referencia para medir el espesor de la película [1, p. 181].

El perfilómetro consiste básicamente en una aguja fina conectada a un sistema electrónico, que baja hasta hacer contacto con el sustrato y registra los cambios en la altura del mismo. Para conocer el espesor de las películas, se coloca el sustrato en una posición tal que el camino que recorra la aguja atraviese por una zona sin película y una con película. Para tener un mayor control sobre la posición en que debe colocarse el sustrato, el perfilómetro cuenta con un microcopio estereoscópico que permite ver la posición en la que baja la aguja para comenzar la medición. Tomando la zona sin película como el cero de referencia, el perfilómetro registra los cambios en la altura y se puede conocer el espesor de la película depositada.

Esta técnica se ilustra en la imagen A-1:

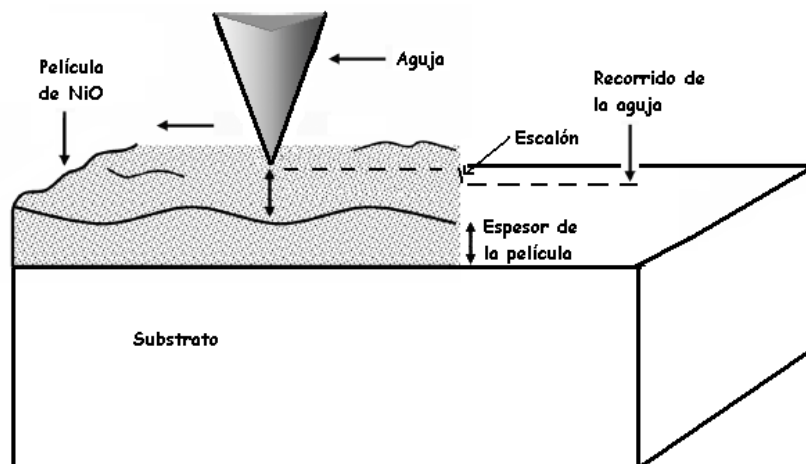


Imagen A-1 Medición del espesor de una película por medio de un perfilómetro.

APÉNDICE B

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)

Los rayos-X son ondas electromagnéticas cuyas longitudes de onda van desde 0.1×10^{-10} m hasta a 100×10^{-10} m, que son del orden de la separación interatómica en los cristales, por lo que resultan útiles para estudiar la estructura de estos últimos.

Esta técnica cristalográfica es ampliamente usada para identificar y cuantificar las diferentes fases cristalinas presentes en los materiales sólidos o polvos. Como cada patrón de difracción de rayos-x es característico de la estructura y composición del material que los difracta, existen bases de datos reconocidas internacionalmente, como el *International Center of Diffraction Data (ICDD)*, *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* o *Cambridge Structural Database (CSD)*, entre otras, que contienen los patrones de referencia. Comparando los patrones de difracción que se obtienen de las muestras con los de estas bases de datos, se pueden identificar la composición y las fases del cristal que se analiza.

En un cristal, los átomos están ordenados en una red espacial tridimensional, ya sea cúbica, romboédrica, etc. Los átomos así ordenados forman una serie de planos paralelos separados por una distancia d , que es característica del material en cuestión. Si ahora estos planos paralelos se irradian con un haz de rayos-X de longitud de onda λ , en un ángulo θ , los rayos-X serán reflejados en todas direcciones y sólo habrá máximos de difracción cuando se produzca una interferencia constructiva, es decir, cuando la distancia recorrida por los rayos reflejados difiera en un número entero de longitudes de onda. Como puede verse de la figura B-1, esto sólo ocurre si

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

que es conocida como la Ley de Bragg. Variando el ángulo de incidencia θ , la Ley de Bragg se satisface para diferentes distancias interplanares d en materiales policristalinos.

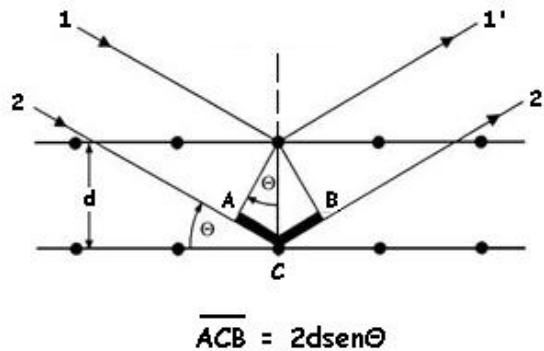


Imagen B-1 Difracción de rayos-X. Ley de Bragg.

La difracción de rayos-x permite conocer la estructura del cristal así como el tamaño de los granos y nanopartículas. Cuando los picos son agudos, la Ley de Bragg nos dice que provienen de un cristal perfectamente ordenado. En los casos experimentales, los picos de difracción tienen un ancho finito que resulta de las imperfecciones, ya sea de la fuente de radiación o del cristal. De hecho, ocurre un fenómeno, que resulta útil pues se analiza a simple vista, que es el ensanchamiento de los picos cuando el tamaño de grano disminuye hasta alcanzar la escala nanométrica [2, p. 238]. En efecto, se sabe que el ancho de los picos de difracción permite determinar el tamaño de grano; esto se puede hacer mediante la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (B.2)$$

donde t es el tamaño del cristalito, K es una constante de valor 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos-X, B es el ancho del pico a la mitad de la altura máxima expresado en radianes y θ es el ángulo de dispersión. Esta ecuación puede utilizarse para determinar el tamaño de cristales menores a 1000 Å.

Entre más pequeño es el tamaño del cristal, más ancho es el pico en el patrón de difracción de rayos-x; sin embargo, las posiciones de los picos para nanocristales de un material no cambian respecto a las posiciones de los picos del material en bulto, con lo que se demuestra que la estructura del cristal no cambia aunque el tamaño de la partícula disminuya sustancialmente.

APÉNDICE C

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Un microscopio de fuerza atómica, (AFM), permite obtener imágenes de las superficies a escala atómica, midiendo las fuerzas atractivas y repulsivas entre la punta de prueba y la superficie de la muestra.

AFM presenta muchas ventajas, entre las que destacan el que permite que se obtenga una imagen de casi cualquier superficie, ya sea aislante o conductora, orgánica, inorgánica o biológica; los materiales se pueden analizar en diferentes ambientes, ya sea un medio líquido, en vacío o a bajas temperaturas. Sin embargo, también tiene algunas desventajas, como que sólo es capaz de generar la imagen de una superficie a una profundidad máxima del orden de micrómetros, así como su limitada área de barrido.

El microscopio de fuerza atómica posee un cantilever de escala microscópica, generalmente de silicio, en el que, en uno de sus extremos tiene una punta fina que posee un radio de curvatura del orden de nanómetros. Al aproximar la punta a la superficie de la muestra, las fuerzas de atracción y repulsión entre ellas provocan que el cantilever se curve y se desvíe. Esta desviación es detectada midiendo la luz de un láser que se refleja del extremo del cantilever hacia un detector, como se muestra en la siguiente figura:

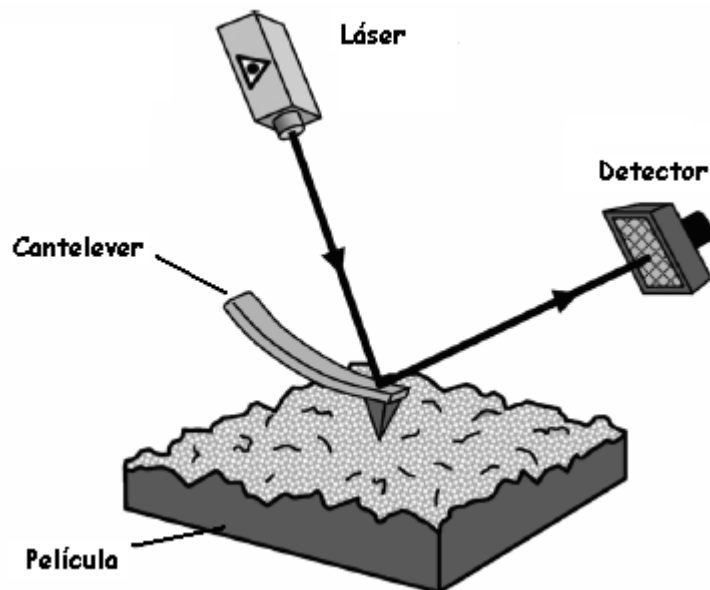


Imagen C-1 Esquema del análisis superficial mediante AFM.

El barrido del microscopio de fuerza atómica sobre la superficie puede realizarse de tres maneras diferentes, a saber, modo de contacto, modo de fuerza constante o modo intermitente (*tapping*). En el modo de contacto, como su nombre lo indica, la punta del cantilever está en contacto directo con la superficie y se deflece al encontrar las rugosidades de la superficie; en el modo de fuerza constante, la distancia entre la punta y la superficie se ajusta continuamente de tal modo que se mantenga una deflexión constante y por lo tanto una altura constante sobre la superficie; por último, en el modo intermitente (*tapping*), se aproxima a la superficie un cantilever rígido, que comienza a oscilar, midiéndose los cambios en la amplitud o frecuencia de resonancia durante el barrido. Durante las oscilaciones, la punta toca intermitentemente la superficie, por lo que se requiere un cantilever suficientemente rígido para que no se llegue a adherir a la superficie misma. El tipo de operación que se elija dependerá del tipo de muestra a estudiar y el ambiente en que se haga.

Por último, sólo cabe mencionar que la información que brinda AFM de la superficie de las muestras, es particularmente útil en referencia a sensores de gases, en los que la morfología de la superficie y la relación superficie-volumen influyen fuertemente en su sensibilidad.

APÉNDICE D

MICROSCOPIO DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES (TEM)

El análisis de muestras realizado con un microscopio de transmisión de electrones es extremadamente útil, ya que brinda información sobre la morfología, cristalografía y distribución del tamaño de partículas de la muestra. Debido a que en este tipo de microscopios se transmite un haz de electrones de alta energía a través de la muestra, la resolución puede ser de 1 nm o mayor, lo que permite conocer directamente su estructura química y electrónica. Es justamente el hecho de que una nanopartícula pueda ser seleccionada y caracterizada individualmente lo que coloca al microscopio de transmisión de electrones como una de las técnicas de caracterización más poderosas en nanotecnología.

En el TEM, los electrones son acelerados a 100KeV (o hasta 1MeV) y proyectados a una muestra delgada (< 200 nm), por medio de un sistema de lentes condensadores; los electrones penetran la muestra, siendo desviados algunos y otros no. No sólo es la gran magnificación que ofrece el TEM, del orden de 50×10^6 , sino también la capacidad de proveer información, ya sea en imagen o en patrones de difracción de una misma región [3, p. 338].

El microscopio de transmisión de electrones permite caracterizar una gran variedad de materiales como metales, minerales, cerámicas, semiconductores y polímeros; el único requisito es que, debido a que los electrones deben atravesar el material, las muestras deben ser suficientemente delgadas.

Un microscopio de transmisión de electrones funciona de manera similar a un proyector de diapositivas. Conforme el haz de electrones atraviesa la muestra, sólo una parte del haz de electrones es transmitida, generando una pequeña imagen que se magnifica con la ayuda de unos lentes y finalmente se proyecta en una pantalla de fósforo.

Un esquema general de un microscopio de transmisión de electrones se muestra en la siguiente figura:

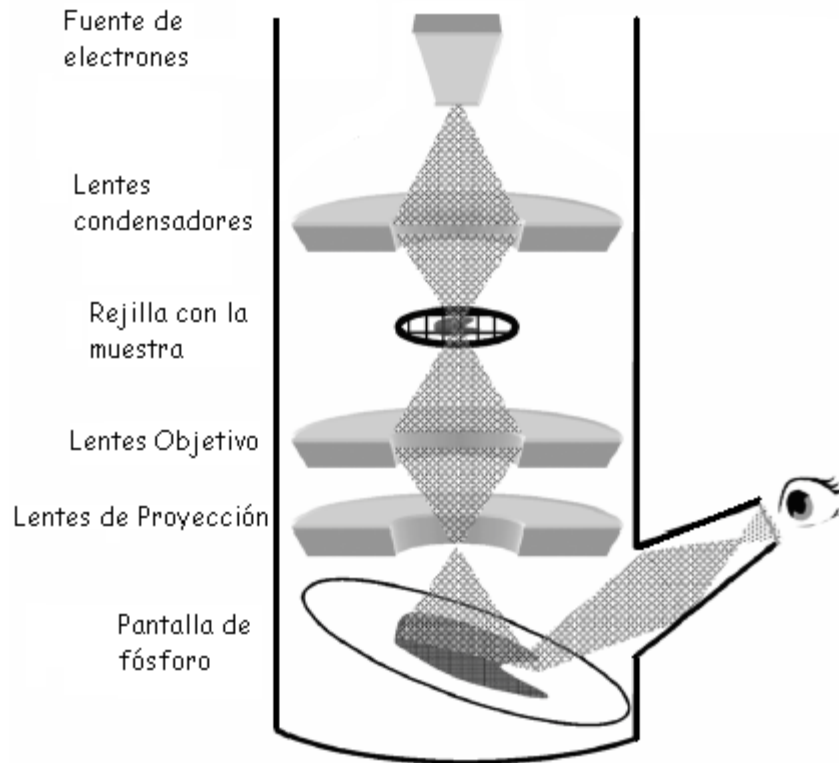


Imagen D-1 Esquema del Microscopio de Transmisión de Electrones, TEM.

La fuente de electrones es un cátodo, generalmente de un material como LaB_6 que, al ser calentado aplicando una corriente, produce un chorro de electrones casi monocromáticos que viajan hacia abajo acelerados por un alto voltaje. Entre mayor es el voltaje, mayor es la energía cinética de los electrones provocando que disminuya su longitud de onda. Mientras más pequeña sea la longitud de onda del haz de electrones, mayor será la resolución del TEM, que se verá limitado entonces sólo por la calidad del sistema de lentes que posea. Los lentes condensadores concentran el haz en un cilindro pequeño y coherente; la apertura de los condensadores deja afuera a los electrones dispersados en ángulos grandes. El haz coherente de electrones llega a la muestra y la mayor parte de ellos son transmitidos y concentrados ahora por los lentes objetivos. Después de pasar por los lentes proyectores, los electrones chocan eventualmente sobre una pantalla de fósforo y se forma la imagen.

Esta imagen puede ser fotografiada y revelada y digitalizada para el análisis posterior de las muestras, como se hizo en el presente trabajo, o bien, adquirirla digitalmente.

APÉNDICE E

ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Vis consiste en irradiar una muestra con ondas electromagnéticas en el intervalo del ultravioleta al visible y analizar el espectro resultante de la luz absorbida.

Esta técnica se basa en la interacción de las ondas electromagnéticas con la materia. Esta interacción tiene que ver con la absorción y/o transmisión de la radiación electromagnética por la materia. La intensidad de las ondas electromagnéticas absorbidas o transmitidas se grafican, ya sea contra la longitud de onda o la frecuencia, dando como resultado un espectro que sirve para describir e identificar a los materiales.

Las ondas electromagnéticas provocan diferentes fenómenos en el material según su longitud de onda; por ejemplo, las microondas estimulan la rotación de las moléculas, mientras que las ondas del infrarrojo estimulan la vibración de los orbitales de alta energía; el intervalo que va del ultravioleta al visible excita a los electrones a orbitales de mayor energía y los rayos-X, rayos gamma y otras ondas de longitud de onda corta pueden romper los enlaces químicos ionizando a las moléculas e incluso pueden dañar al tejido vivo. Por esta razón, dependiendo de la longitud de onda se puede obtener diferente información del material que se va a analizar.

Como ya se mencionó, en la espectroscopia UV-Vis, se emplean ondas electromagnéticas en el intervalo del ultravioleta al visible, es decir, de 200 a 800 nm aproximadamente.

La imagen E-1 muestra el esquema de un espectrofotómetro UV-Vis, como el utilizado en el presente trabajo:

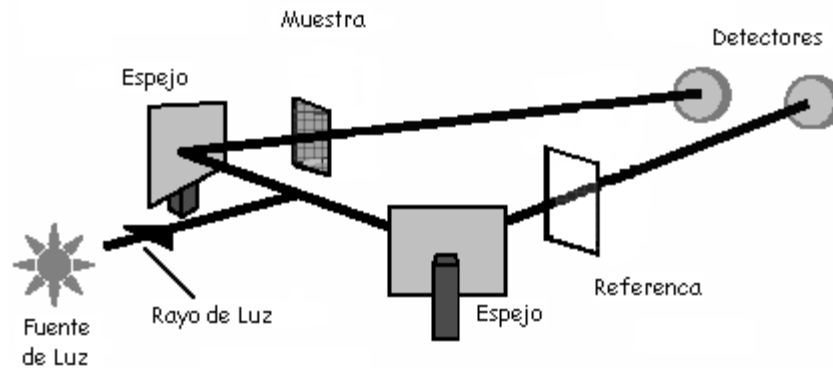


Imagen E-1 Esquema de un espectrofotómetro UV-vis.

Como se observa, un haz de luz monocromática se divide en dos haces; uno de ellos va a pasar a través de la muestra, en este caso una película delgada de NiO, y el otro haz pasa por la referencia, que en este caso particular fue aire, no un sustrato sin película como se muestra en la figura. Ambos haces llegan a los detectores donde son comparados entre sí. La diferencia entre las señales es lo que brinda la información del material, por lo que las películas que se analizaron por esta técnica fueron las depositadas sobre los sustratos de cuarzo, ya que el cuarzo es transparente para las longitudes de onda utilizadas, por lo que no afectará las mediciones obtenidas en los espectros.

La espectrometría UV-Vis permite analizar muestras orgánicas o inorgánicas, ya sea en su forma gaseosa, líquida o sólida y con cualquier tamaño de partícula.

La dependencia de las propiedades físicas respecto al tamaño de las partículas, en especial a escalas nanométricas, se puede observar directamente de los espectros, ya que los picos de absorción se ensanchan y se corren hacia menores longitudes de onda conforme disminuye el tamaño del cristal.

El espectro no muestra un pico de absorción, en su lugar parecen tangentes hiperbólicas. En este caso, el valor del ancho de la banda prohibida corresponde a la longitud de onda del punto de inflexión del espectro [2, p. 218]. Debido a los efectos de confinamiento cuántico, se observa que el ancho de la banda prohibida depende del tamaño de la partícula y se incrementa conforme las dimensiones de las partículas disminuyen.

APÉNDICE F

MEDICIONES DE CORRIENTE-VOLTAJE (I-V)

Para obtener la relación corriente-voltaje (I-V) de las películas se usó el método directo, en el cual se conectan los dos electrodos depositados sobre la película semiconductora, a una fuente de voltaje y se mide la corriente que circula por la película entre los dos electrodos [1, p. 67].

Como se conocen las dimensiones de la película, de ancho d y espesor w y se puede obtener la resistividad mediante la ecuación:

$$R = \rho l / A \quad (F.1)$$

donde l es la separación entre los electrodos y A el área de la sección transversal.

La imagen F-1 ilustra el sistema utilizado para medir la relación I-V:

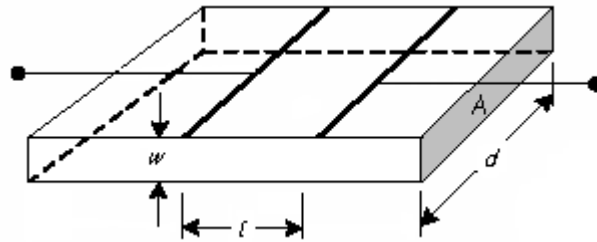


Imagen F-1. Medición de I-V en una película de largo l , ancho d y espesor w .

Al hacer mediciones de resistividad a bajas temperaturas, es necesario confinar la muestra a una cámara de vacío.

APÉNDICE G

PRUEBA DE PUNTA CALIENTE

Esta técnica se utiliza para conocer el tipo de conductividad del semiconductor, es decir, para saber si se trata de un semiconductor tipo-p o tipo-n, y se representa en la siguiente figura:

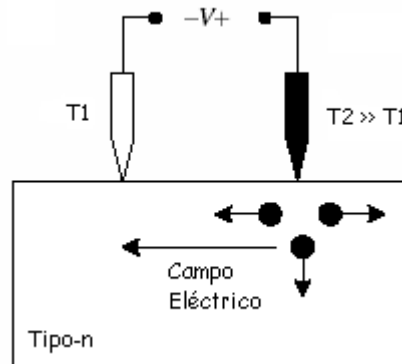


Imagen G-1. Esquema de la prueba de la punta caliente.

Una explicación sencilla y cualitativa de lo que ocurre es que, al colocar una punta caliente sobre la película semiconductor, se genera un gradiente de temperatura entre las puntas caliente y fría, generando una corriente de portadores mayoritarios de la punta caliente a la fría; en un semiconductor tipo-p, los electrones difundidos de la región caliente a la fría generan un campo eléctrico que detiene la difusión. El campo eléctrico produce un potencial detectado por el voltímetro con la punta caliente positiva con respecto a la punta fría. Para el caso de un semiconductor tipo-p, son los huecos los que se difunden de la región caliente a la fría, o visto de otro modo, los electrones van de la región fría a la caliente, con lo que se genera un campo eléctrico en dirección de la punta caliente, generando una diferencia de potencial negativo en la punta fría, si la punta caliente está conectada a la terminal positiva.

De igual modo, si se invierten las puntas y ahora se conecta la punta caliente a la terminal negativa del voltímetro, es decir, si ahora $T_1 > T_2$, la diferencia de potencial que se genera es positiva, lo que indica también que se trata de un semiconductor tipo-p [1, p. 145; 4].

REFERENCIAS

[1] Runyan, W. R., **Semiconductor Measurements and Instrumentation**, USA, McGraw-Hill Book Company, Texas Instruments Incorporated, 1975.

[2] Kalantar-zadeh, K. and B. Fry, **Nanotechnology-Enabled Sensors**, New York, Springer, 2008.

[3] Cao, G., **Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties, and Applications**, London, Imperial College Press, 2004.

[4] Schroder, D. K., **Semiconductor Material and Device Characterization**, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2006.

*Lo importante es no dejar de
hacerse preguntas.*

ALBERT EINSTEIN