



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS
MIXTAS DE SOL-GEL DE SEMICONDUCTORES
ZnO Y TiO₂ (SIETE CAPAS ALTERNADAS)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

FLORENCIO MONROY ROMERO

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. JORGE A. GARCÍA MACEDO
2012**



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.

1. Datos del alumno

Monroy

Romero

Florencio

57 38 16 55

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

093355144

2. Datos del tutor

Dr.

Jorge Alfonso

García

Macedo

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Gerardo Jorge

Vázquez

Fonseca

4. Datos del sinodal 2

Dra.

María del Pilar

Carreón

Castro

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Argelia

Pérez

Pacheco

6. Datos del sinodal 4

Dra.

Citlali

Sánchez

Aké

7. Datos del trabajo escrito

Preparación y estudio de películas mixtas de sol-gel de semiconductores zno y tio_2 (siete capas alternadas)

44 p

2012

Con dedicación a mi madre.

Porque desde que recuerdo.....

siempre ha estado conmigo.

Con todo mi amor y respeto le dedico este trabajo de tesis.

Gracias por todo el apoyo y respeto a mis decisiones.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias por ser instituciones que me han permitido lograr un crecimiento académico y personal. Estando en sus instalaciones he conocido a profesores, amigos y trabajadores que me han enseñado a ser una persona crítica, objetiva y con mente abierta.

A mis sinodales por las aportaciones a esta tesis.

Al Proyecto PAPIIT IN107510 por la beca brindada para concluir esta tesis

A Diego Quintero por la preparación de las muestras para microscopía electrónica y a la Fís. Jaqueline Cañetas por la obtención de las microfotografías de barrido para determinar el grosor de las películas.

A Manuel Aguilar por la obtención de los difractogramas de Rayos X.

A la Dra. Guadalupe Valverde y a Alfredo Franco por compartir su conocimiento.

A Estrella y Gina por la elaboración de mis soluciones precursoras.

Al Dr. Jorge A. García Macedo por el aprendizaje obtenido al permitirme realizar mi servicio social y tesis bajo su asesoría.

A mis dos hermanos Jorge y Juana por creer en mí, aunque su sentido común dictara lo contrario.

A Don Joaquín realmente un gran apoyo.

A todas aquellas y aquellos que han estado y se han ido pero que inevitablemente han contribuido a en mis andares por la Universidad y en particular en la Facultad Ciencias.

México D.F., Ciudad Universitaria, 2012.

ÍNDICE

- Resumen.	1
- Introducción.	2

Capítulo 1 Marco Teórico.

1.1. Propiedades del dióxido de titanio (TiO ₂).	4
1.2. Propiedades del óxido de zinc (ZnO).	5
1.3. Proceso sol – gel.	7
1.4. Técnica de spin-coating	9
1.5. Absorción óptica.	9
1.6. Espectroscopia de infrarrojo.	11
1.7. Fotoconductividad.	13

Capítulo 2 Desarrollo experimental.

2.1. Método experimental.	17
2.2. Preparación de muestras.	17
2.3. Espectroscopia de absorción óptica.	19
2.4. Difracción de rayos X.	20
2.5. Microscopía electrónica de barrido.	20
2.6. Espectroscopia de infrarrojo.	21
2.7. Cálculo de la energía del band-gap.	21
2.8. Fotoconductividad.	22

Capítulo 3 Resultados, análisis y conclusiones.

3.1. Absorción óptica.	25
3.2. Energía del band-gap por el método analítico.	27
3.3. Espesor de las películas delgadas.	30
3.4. Difracción de rayos X.	31
3.5. Análisis por espectroscopia de infrarrojo.	33
3.6. Fotoconductividad.	35
Conclusiones.	40
Bibliografía.	42

RESUMEN.

El trabajo desarrollado para la presente tesis tiene como objetivo el estudio de películas delgadas de ZnO y TiO₂, en la modalidad de capas alternadas, preparadas por el método sol-gel, con fase amorfa, semicristalina y cristalina.

Usando el método sol-gel se prepararon dos soluciones precursoras de TiO₂ y ZnO. Dichas soluciones fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio por la técnica spin-coating, siendo la primer capa de ZnO, la segunda de TiO₂, así hasta obtener películas uniformes y de capas alternadas, con última capa de ZnO, para finalizar con un tratamiento térmico a dos de ellas, obteniendo así un total de tres muestras: MA sin tratamiento térmico, MS se sometió a 200°C por 20 minutos y MC a 450°C por 60 minutos.

La caracterización de las películas se basó en las siguientes pruebas:

Absorción óptica; la MA no presentó banda de absorción, la MS presentó una banda de absorción de los 300nm a los 450nm con un punto de inflexión en los 365nm y la MC presento una banda de absorción en el mismo intervalo que la MS y un punto de inflexión en 363nm.

Difracción de rayos X (DRX); la MA no presenta picos característicos, la MS presenta la fase rutilo (TiO₂) y la MC presenta la fase wurtzita (ZnO).

Con ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se obtuvo el grosor de las películas, para la MA fue de 1.684μm, la MS tiene un grosor de 1.079μm y la MC de 0.890μm.

Experimentalmente se obtuvo el Band Gap para cada muestra; la MA mostró un E_g de 3.6eV, la MS dio dos valores para E_g, uno de 3.09eV y el otro de 3.42eV, y la MC también dio dos valores para E_g, el primero de 3.18eV y el segundo de 3.3eV.

Los modos vibracionales presentes en cada fase se obtuvieron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Las pruebas de fotoconductividad indican que la pendiente para cada una de las muestras es mayor cuando se ilumina con la longitud de onda de 310 nm, esto es que se tendrá una mayor cantidad de portadores de carga. También se obtuvieron los parámetros fotovoltaicos ϕ_{l_0} y ϕ_{μ} ; el parámetro ϕ_{l_0} para las películas MA y MS disminuye conforme aumenta la longitud de onda, mientras que para la MC aumenta conforme aumenta la longitud de onda. El parámetro ϕ_{μ} para las películas MA y MC crece al aumentar la longitud de onda, y para la MS decrece cuando la longitud de onda aumenta.

INTRODUCCIÓN.

“Lo único constante es el cambio”

Aristóteles.

Las etapas por las que ha pasado la humanidad desde su creación, según la mitología clásica, se han dividido en varias edades, entre las más conocidas están la edad de bronce y la edad de hierro, las cuales tienen como característica principal el material que el ser humano manipula para con ello dominar su medio. Esto sólo nos da un claro ejemplo de cómo el descubrimiento de materiales y su manipulación va ligado al avance tecnológico de la humanidad. Por lo que en la actualidad el estudio de materiales sigue desempeñando un papel de importancia, además, el aporte de las nuevas teorías, como la teoría de la mecánica cuántica, han venido a fortalecer y a aportar a esta actividad.

Actualmente las necesidades de la vida diaria tienen una relación directa con la tecnología de los materiales, como en las computadoras personales; las cuales requieren de microcircuitos cada vez más eficientes y pequeños, basta con decir que la mayoría de máquinas se encuentran manipuladas a través de computadoras, de esta manera la necesidad de nuevos materiales aplicables a la tecnología computacional es de primer orden. La búsqueda de nuevas formas de energía es también un gran motor para la obtención de materiales apropiados, ya sea para la generación de energía, como para su almacenamiento. En la química se usan materiales como filtros moleculares, catalizadores, emisores de luz. En la medicina, se han inventado materiales que sirven como señaladores, tales que tiene una vida media de unas cuantas horas y no afecta al organismo. La industria espacial, quizá la más hambrienta de nuevos materiales y tecnologías, es la muestra más obvia de todos los avances ocasionado por el estudio de las características de diversos elementos.

El Óxido de Zinc (ZnO) y el Dióxido de Titanio (TiO₂) son materiales que por su abundancia y propiedades físicas tienen aplicaciones en diferentes áreas de la industria, son utilizados en la industria de los cosméticos, en la de microcircuitos, en medicina, entre otras. Quizá donde tienen una aplicación relativamente nueva es en la forma de películas delgadas ya sea para la captación de energía solar o para la limpieza de agua residual. En la actualidad el uso de estos dos materiales en forma de películas es extenso, sin embargo es un terreno en el cual falta mucho por andar. Los primeros estudios se realizaron en monocapas y dopando los respectivos materiales, siendo el paso natural explorar la combinación entre ellos con diferentes técnicas, así como en diferentes capas.

El presente trabajo de tesis expone los resultados obtenidos en la investigación las películas delgadas de ZnO y TiO₂, ambos materiales tienen características muy similares como el de servir como catalizadores en varios procesos, son buenos prospectos para la producción de emisión estimulada de luz.

CAPÍTULO 1
MARCO TEÓRICO

1.1 Propiedades del dióxido de Titanio (TiO₂).

El dióxido de titanio, TiO₂, es un compuesto de gran interés tecnológico. El TiO₂ es un semiconductor de tipo N, presenta principalmente tres formas polimórficas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) (Figura 1.1.1), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión tipo α -PbO₂. La fase rutilo y la fase de alta presión son las formas más estables del TiO₂, mientras que las fases anatasa y brookita son metaestables y transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento. Debido a que la fase anatasa es metaestable, la temperatura de transformación depende de restricciones cinéticas. Se ha reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400 y 1000 °C¹, dependiendo de la microestructura de los polvos de anatasa.

Como lo requiere la regla electrostática de valencia, cada átomo de O es compartido por tres octaedros. Para el rutilo y el TiO₂ de alta presión, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros; en la brookita hay tres y en la anatasa cuatro lados compartidos por octaedros².

El dióxido de titanio, especialmente como fase anatasa, es ampliamente utilizado como catalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente³; un gran número de trabajos⁴ han reportado que el TiO₂ es un buen fotocatalizador debido a que el TiO₂ posee un adecuado valor de banda prohibida (band-gap de 3eV) debido a esto en los últimos años se ha prestado especial atención a las reacciones que tienen lugar sobre la superficie iluminada de este óxido metálico semiconductor. Bajo la iluminación con fotones de mayor energía que la banda de energía prohibida, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción creando pares electrón-hueco altamente reactivos. La fotoactivación se lleva a cabo con fotones del ultravioleta (UV) cercano (300-370 nm). De esta forma el compuesto semiconductor es capaz de promover reacciones catalíticamente fotoasistidas. Sin embargo, como muchas aplicaciones requieren preferentemente una fase, la transformación anatasa-rutilo es de gran interés para diversas industrias⁵. Además es utilizado como pigmento blanco, por sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica⁶. El polvo cerámico de dióxido de titanio puede ser obtenido utilizando métodos como: Sol-Gel⁷, Hidrotermal⁸, Precipitación Controlada⁹ y el denominado Precursor Polimérico (Pechini)^{10,11}, entre otros.

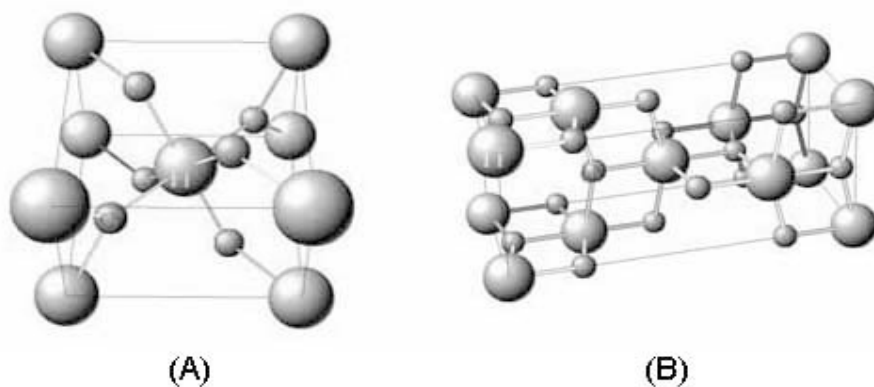


Figura 1.1.1 Estructura cristalina de la (A) fase Rutilo y (B) anatasa.

Algunas propiedades del TiO₂ se muestran en la tabla 1.1.1.

Propiedades físicas y químicas del dióxido de titanio	
Fórmula molecular	TiO ₂
Peso molecular	79.9 g/mol
Apariencia	Polvo entre incoloro a cristalino blanco
Punto de fusión	1855°C
Punto de ebullición	2500-3000°C
Band Gap	3.0 eV
Estructura cristalina	Tetragonal Rutilo
Cte. de Red (Å)	a=0.295, c=0.468 y c/a=1.586
Densidad	3.9–4.3 g/cm ³ correspondiendo a 3.03x10 ²² moléculas/cm ³

Tabla 1.1.1. Propiedades del Dióxido de Titanio.

1.2 Propiedades del Óxido de zinc (ZnO).

El óxido de zinc ha ganado un especial interés en la comunidad de investigadores por su aplicación potencial en los dispositivos ópticos, en las mejoras de los diodos emisores de luz (LED), en los transistores de película delgada transparente, entre otros.

Las estructuras cristalinas del ZnO pueden ser del tipo sal de roca (A), blenda de zinc (B) o wurtzita (C), como se muestra en el diagrama 1.2.1. La fase sal de roca crece a presiones relativamente altas. El crecimiento de la estructura de blenda de zinc sólo puede estabilizarse en sustratos cúbicos, pero bajo condiciones normales de presión y temperatura la estructura más estable es la del tipo wurtzita¹².

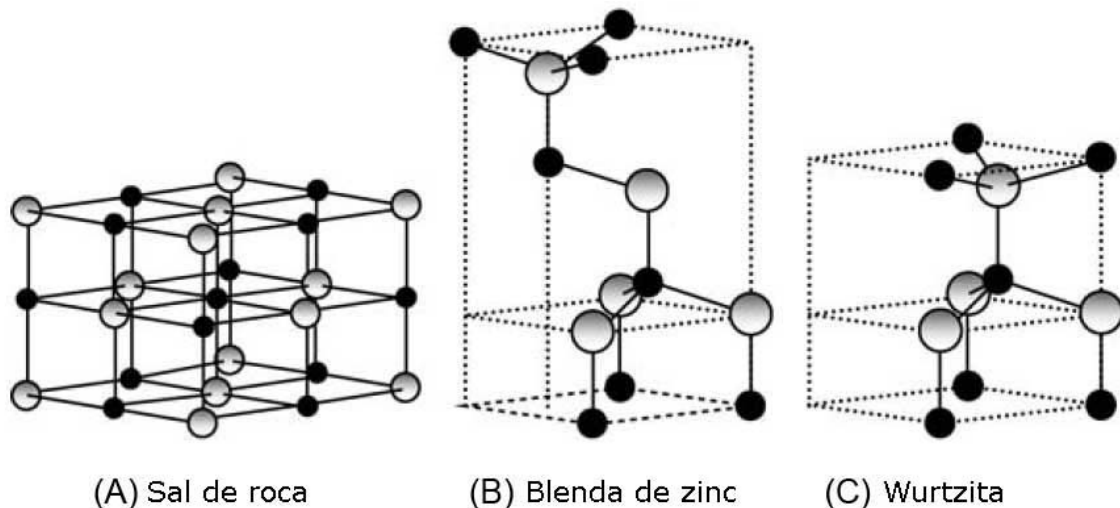


Diagrama 1.2.1: Estructura cristalina del ZnO. Las esferas grises son de Zn y las negras de oxígeno.

El desarrollo de las películas delgadas se hace bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura moderada por lo tanto la estructura cristalina formada es wurtzita, así que ampliaremos la información sobre esta estructura.

La estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red a y c en la proporción de $c/a = \sqrt{8/3} = 1.63$ (en una estructura wurtzita ideal). Una representación de la estructura de ZnO wurtzita se muestra en el diagrama 1.2.2. La estructura se compone de una interpenetración de dos redes hexagonales de empaquetamiento compacto, cada una de ellas consiste en un tipo de átomo desplazado con respecto al eje z la cantidad de $u=3/8=0.375$ (en una estructura wurtzita ideal). El parámetro interno u se define como la longitud del paralelo al eje z (longitud anión-catión o la distancia del vecino más próximo) dividido por el parámetro de red c . Cada subred incluye cuatro átomos por celda unidad, y cada átomo de una clase está rodeado por cuatro átomos de la otra clase (grupo VI), o viceversa, que se coordinan en los bordes de un tetraedro¹².

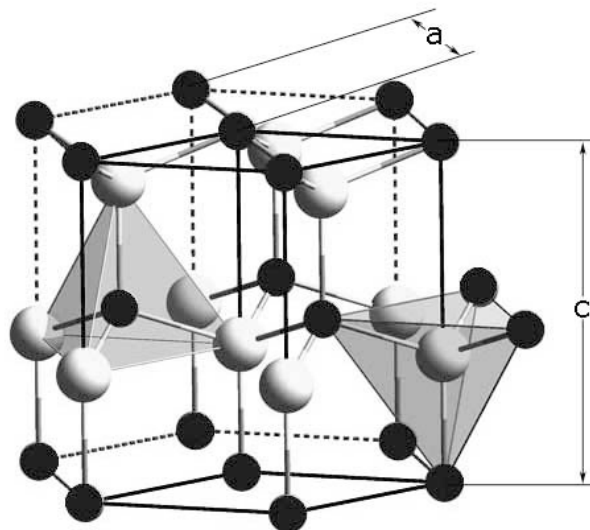


Diagrama 1.2.2: Estructura de la wurzita, esferas negras son de oxígeno y esferas claras son de zinc.

La estructura de bandas de un semiconductor dado es fundamental para determinar su utilidad potencial. En consecuencia, un conocimiento preciso de la estructura de bandas es fundamental para que el semiconductor en cuestión, pueda incorporarse a la familia de materiales considerados para aplicaciones en dispositivos. Varios enfoques teóricos con diferentes grados de complejidad se han empleado para calcular la estructura de bandas del ZnO para wurtzita, blenda de zinc, y sal de roca. Además, una serie de datos experimentales se han publicado con respecto a la estructura de bandas de los estados electrónicos de ZnO wurtzita. Técnicas de rayos X o rayos UV reflexión / absorción o emisión se han utilizado convencionalmente para medir los niveles centrales electrónicos de los sólidos. Estos métodos, básicamente, miden la diferencia de energía mediante la inducción de las transiciones entre los niveles

electrónicos (por ejemplo, las transiciones de los estados de banda de valencia superior a los estados superiores de banda de conducción y de los estados de banda de valencia inferior) Otro método importante para la investigación de la región de energía se basa en el efecto fotoeléctrico extendido a la región de rayos X. Los picos en el espectro de emisión corresponden a la emisión de electrones desde un nivel básico, sin dispersión inelástica, que suele ir acompañado de una región de la cola mucho menos intensa en el espectro. Además, la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de ángulo resuelto (ARPES: Angle-resolved photoemission spectroscopy), junto con la técnica de excitación por radiación de sincrotrón ha sido reconocida como una poderosa herramienta que permite la determinación experimental de las estructuras de bandas electrónicas.

Algunas propiedades del ZnO se muestran en la tabla 1.2.1.^{12,13}.

Propiedades físicas y químicas del óxido de zinc	
Fórmula molecular	ZnO
Peso molecular	81.408 g/mol
Apariencia	Sólido blanco
Punto de fusión	1975 °C
Punto de ebullición	2360 °C
Band Gap	3.3 eV
Estructura cristalina	Hexagonal Wurzita
Cte. de Red (Å)	a=3.24, c=5.28 y c/a=1.63
Densidad	5.62 – 5.78 g/cm ³ correspondiendo a 4.21x10 ²² moléculas/cm ³

Tabla 1.2.1: propiedades del óxido de zinc

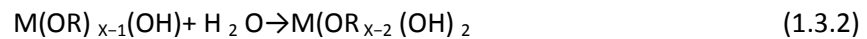
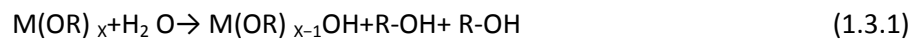
1.3 El proceso sol-gel.

El proceso sol gel¹⁴ es utilizado en la síntesis de materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla, los cuales poseen características especiales en su composición y propiedades¹⁵. Se pueden obtener nuevos materiales que por otros métodos de fabricación son difíciles de obtener, además de poder doparlos con iones de tierras raras ó colorantes orgánicos. El sol-gel es una técnica que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo, envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término de la etapa de envejecimiento por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, también resulta ser altamente poroso. Para perfeccionar al material se somete a un tratamiento térmico, al concluir este se tendrá un monolito o película delgada, según sea la técnica de depósito¹⁶.

La obtención de materiales amorfos por el proceso sol-gel sigue dos métodos, según sea el material empleado como precursor. Estos métodos son el de Vía Acuosa y el de

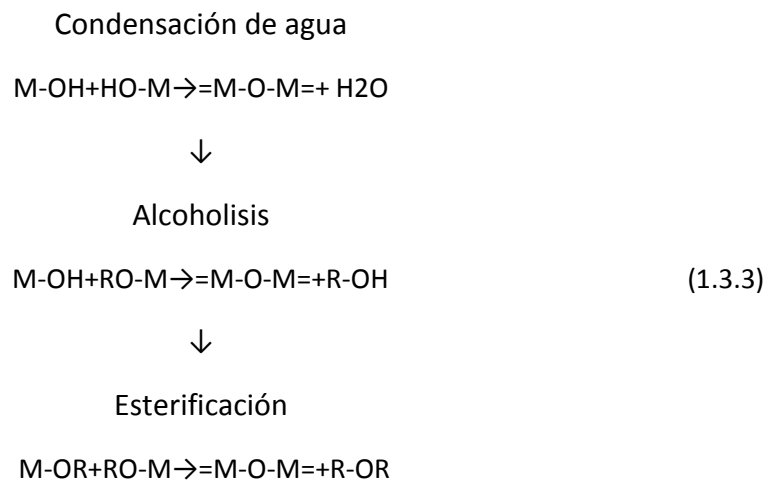
Vía Alcóxida. El método de la Vía Acuosa se obtiene agregando soluciones acuosas a un material inorgánico hasta lograr una suspensión de partículas sólidas cuyo intervalo de separación puede ir de 1 a 1000 nm (sol), a estas dimensiones las interacciones gravitacionales son despreciables y las interacciones dominantes son las de corto alcance¹⁵. La Vía Alcóxida se alcanza cuando ocurre la hidrólisis y polimerización entre mezclas de compuestos organometálicos, compuestos con enlaces directos entre un carbono y un metaloide, además de no tener enlaces entre carbono y oxígeno. Ambos procesos requieren de un secado posterior para lograr la densidad apropiada.

En el proceso de hidrólisis se presentan las siguientes reacciones químicas:



Para M que es el átomo metálico y R el radical alquilo.

Las reacciones de polimerización, ocurren simultáneamente a la hidrólisis, se pueden describir de la siguiente forma:

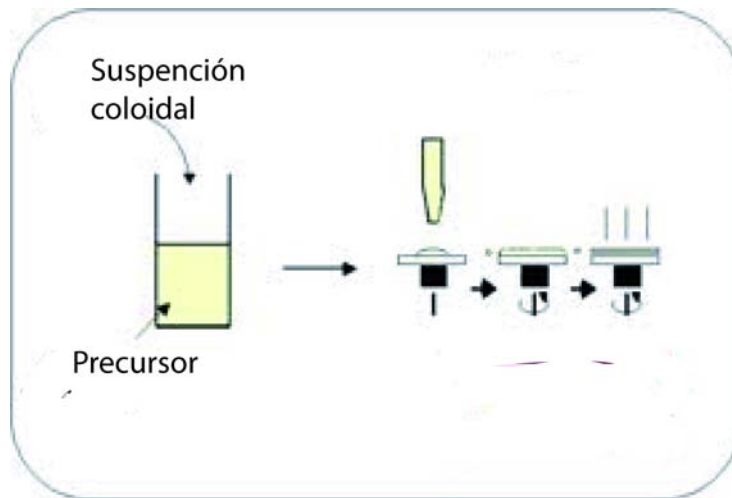


Los enlaces =M-O-M= representan a monómeros los cuales al unirse forman los polímeros. Estos al agruparse y formar moléculas viajan por la solución formando largas cadenas de polímeros, las cuales a su vez se unen con otras cadenas dando origen a la red estructural del material o matriz (estructura del gel)¹⁷. El gel es un material con una fase sólida y una fase líquida continuas, en el proceso de secado los compuestos que no forman parte de la matriz polimérica se evaporan, ocasionando un encogimiento de la misma y poros que adquieren un radio inferior a 1 μm¹⁵.

1.4 Técnica de spin-coating.

La técnica de spin-coating es utilizada para aplicar uniformemente películas delgadas a sustratos planos. Consiste en colocar una gota de solución en un sustrato, el cual se hace rotar a altas velocidades de manera que se esparce el fluido por acción de la fuerza centrífuga¹⁸. A los equipos que realizan esta tarea se les conocen como spin-coater o spinner (1.4.1).

La velocidad de giro y la concentración de solución son determinantes en el espesor de la película resultante. La técnica de spin-coating es ampliamente usada en la fotolitografía, en la fabricación de películas con espesores menores a los 10 nm, y para depositar fotorresistencias de cerca de un micrómetro de ancho.



1.4.1. Técnica de Spin Coating. En un aparato llamado spinner, es depositada la solución precursora, luego la función del spinner es rotar la muestra para que por acción de la fuerza centrífuga ésta se esparza uniformemente formando una película a secarse.

1.5 Absorción Óptica.

Si se hace incidir radiación electromagnética sobre un sistema óptico, los electrones que se encuentren en un estado de energía E_1 pueden ser excitados al siguiente estado energético, E_2 , si y solo si, ya que la energía se encuentra cuantizada, los fotones incidentes tienen una energía tal que $E_2 - E_1 = \Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de estos fotones. Así, un fotón excita a un electrón llevándolo al estado E_2 siendo este reabsorbido por el átomo para cumplir con la conservación de la energía. A este proceso se le llama absorción óptica¹⁹, éste se ilustra en la figura 1.5.1.

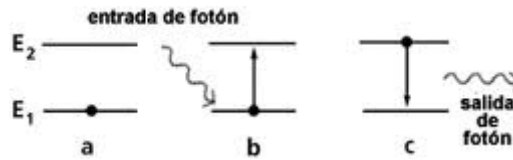


Figura 1.5.1. Proceso de Absorción

Cuando sobre la superficie de un material dado incide radiación electromagnética, una parte es reflejada, mientras que la otra atraviesa el material y otra más es absorbida por él. El espectro de absorción es la región del espectro electromagnético que resulta absorbida. Puede ser encontrado con ayuda de un espectrofotómetro, un aparato que mide la cantidad de luz absorbida por la sustancia en cuestión al ser iluminada con diferentes longitudes de onda. Un espectro de absorción se presenta usualmente como una gráfica de *densidad óptica (O.D., también llamada absorbanza) vs longitud de onda de la iluminación.*

La intensidad de una onda electromagnética incidente en un medio sigue la ley de Bouguer-Lambert-Beer, de acuerdo a la cual la intensidad dentro del medio está dada por:

$$I = I_1 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (1.5.1)$$

Para $I_1 = I_o(1 - R^2)$ que es la intensidad de la luz que logra penetrar en el material, I_o intensidad de la luz con que se ilumina, R el coeficiente de reflexión del material, d es la distancia recorrida por la onda electromagnética dentro de él y $\alpha(\lambda)$ es su *coeficiente de absorción óptica*, este se define como el cambio relativo de la intensidad de la luz $L(h\nu)$ a lo largo de la dirección de propagación:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{dL(h\nu)}{dx} \quad (1.5.2)$$

La razón entre la intensidad I_1 que penetra en el material y la intensidad I que se observa después de recorrida una distancia d es un parámetro que revela la cantidad de luz absorbida por el objeto iluminado. La *densidad óptica (O.D.)* es el logaritmo de base 10 de este cociente, utilizado por razones de escala²⁰. La densidad óptica está dada por:

$$O.D = \log_{10} \left[\frac{I_1}{I} \right] = ad \log_{10}(e) \quad (1.5.3)$$

Entonces si se conoce el espesor d de la muestra estudiada, y se cuenta con un espectro en el cual está determinada la densidad óptica absorbida por ella, el coeficiente de absorción α se obtiene despejando de la ecuación (1.5.3); queda dado por:

$$\alpha = \frac{O.D}{d \log_{10}(e)} \quad (1.5.4)$$

Al graficar a la longitud de onda λ vs la variación O.D obtenemos al espectro de absorción óptica de la muestra.

1.6 Espectroscopia de infrarrojo.

En la mayoría de compuestos, ya sean orgánicos o inorgánicos, hay enlaces covalentes. Estos absorben varias frecuencias de la radiación electromagnética en la región del espectro infrarrojo. En el espectro infrarrojo las longitudes de onda son más largas que aquellas del espectro de luz visible (400-800 nm). El espectro infrarrojo está comprendido entre los 0.8 y las 400 μm y se debe a energía absorbida por vibraciones de los enlaces. Debido a su gran amplitud se suele dividir en tres zonas: El infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente 400-10 cm^{-1}) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente 4000-400 cm^{-1}) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano (14000-4000 cm^{-1}) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

El infrarrojo medio es el que generalmente se utiliza en la determinación estructural (2.5 – 16 μm). Históricamente la unidad más usada en la espectroscopia infrarroja es el número de onda ($k = \frac{1}{\lambda} \text{cm}^{-1}$). Esta unidad tiene la ventaja que es directamente proporcional a la energía.

$$k(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad \nu(\text{Hz}) = \frac{c(\frac{\text{cm}}{\text{s}})}{\lambda(\text{cm})} \quad (1.6.1)$$

Las moléculas son excitadas a estados superiores de energía cuando éstas absorben la radiación infrarroja. La absorción de radiación infrarroja es un proceso cuántico²¹. Lo que significa que solo cantidades discretas de energía de radiación infrarroja serán absorbidas por la molécula. En el proceso de absorción, solo aquellas frecuencias de radiación infrarroja que coinciden con la frecuencia normal de vibración o con alguno

1.7 Fotoconductividad.

La fotoconductividad²² se define como el cambio en la conductividad eléctrica en un material a consecuencia de la absorción de fotones de radiación electromagnética²³. Este fenómeno es resultado de varios procesos, como lo son la absorción de radiación, la fotogeneración de portadores de carga, la separación y transporte de estos portadores por efecto de un campo eléctrico aplicado, y la recolección de cargas en los electrodos para obtener una corriente. En oscuridad la conductividad eléctrica está dada por la ecuación 1.7.1:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.7.1)$$

Para n que es el número de portadores tipo N, μ_n es la movilidad de los portadores tipo N y de manera análoga p es el número de portadores tipo P y μ_p es la movilidad de los portadores tipo P²⁴.

Cuando el material es iluminado, la radiación produce carga adicional Δn y Δp , dando una fotoconductividad σ_{ph} que se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma_{ph} = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1.7.2)$$

En diferentes tipos de materiales sólidos la conductividad eléctrica se puede entender con esquemas de bandas²⁵. Mediante esta estructura se determina si un material es conductor, semiconductor o aislante, por lo tanto se determina las características del transporte eléctrico del material.

Los materiales con la banda de valencia parcialmente llena se le conoce como metal. Para llevar a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se requiere de poca energía (como la de un campo eléctrico aplicado). Si es un aislante o un semiconductor eso dependerá del ancho de la banda de energía prohibida o band-gap

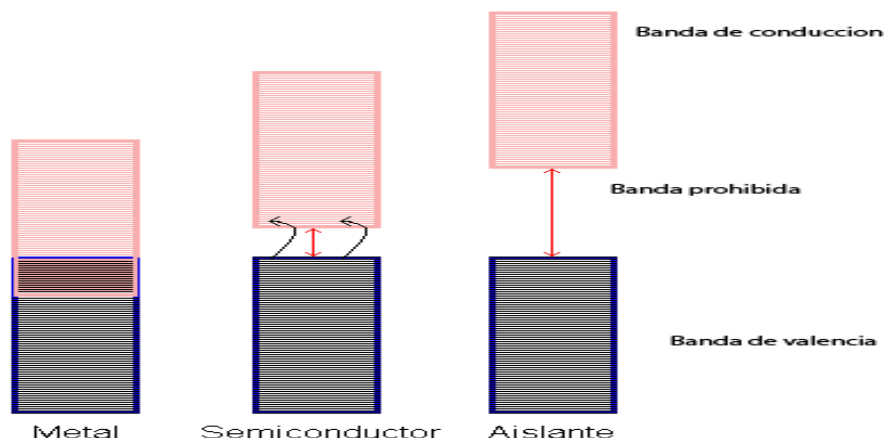


Figura 1.7.1 La diferencia entre metal, semiconductor y aislante se aprecia en el ancho de la banda prohibida.

Para fotoconductividad el modelo de bandas considera que existe fotogeneración de carga ya que la iluminación excita electrones de la banda de valencia a la de conducción.

La fotogeneración de portadores no siempre se da de manera directa puede darse por que la absorción de luz provoca la formación de estados excitados, excitones, sujetos a varios procesos fotofísicos tanto radiativos (fluorescencia y fosforescencia), como no radiativos (conversión interna y cruce entre sistemas). Los excitones pueden viajar no radiativamente por varias moléculas, antes de ser desactivados en alguna de ellas. La generación puede ocurrir al observar el paso de un electrón de una molécula a otra vecina dando lugar a un estado excitado de transferencia de carga.

La generación de portadores se encuentra inmersa en varios procesos por lo cual es necesario definir la eficiencia cuántica primaria de fotogeneración (ϕ) como el número de portadores generados por cuanto de luz absorbido. De esta manera la eficiencia cuántica puede escribirse como:

$$\phi = \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_n + k_{isc} + k_q [Q]} \quad (1.7.3)$$

En esta ecuación k_{ph} es la tasa de producción de portadores, k_n tasa de procesos de desactivación no radiativos, k_{isc} tasa de transiciones al estado triplete, k_q razón de procesos de captura de portadores y Q es la concentración de centros de captura. ϕ Depende del coeficiente de absorción, de la temperatura y del campo eléctrico aplicado²³.

En materiales aislantes el transporte de carga se puede describir con la siguiente ecuación:

$$J = \frac{q\phi I_0}{h\nu} + \left(qn_0\mu + \frac{q\phi\mu\tau}{h\nu} \alpha I \right) E \quad (1.7.4)$$

Donde J es la densidad de corriente observada bajo la aplicación de un campo eléctrico y de una iluminación uniforme a cierta longitud de onda λ . En esta ecuación el primer término se refiere al transporte por efecto fotovoltaico, el segundo a la conductividad en la oscuridad y el tercer termino es el de fotoconductividad. I es la intensidad de la iluminación, su energía es $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, ϕ es la eficiencia cuántica para excitar un portador libre, μ es la movilidad de los portadores, E es el campo eléctrico aplicado, α es el coeficiente de absorción para una longitud de onda dada, τ el

tiempo de vida media de los portadores excitados, n_o la densidad de portadores que producen la conductividad en la oscuridad y l_o es su camino libre medio.

Usando la ecuación 1.7.4 se pueden determinar los parámetros ϕl_o y $\phi\mu\tau$, de manera experimental, únicamente se tiene que medir la intensidad de la iluminación, la conductividad en la oscuridad y la fotoconductividad. Es decir, si se realizan experimentos de fotoconductividad en los cuales se obtengan rectas E vs J en oscuridad y bajo iluminación a longitud de onda e intensidad conocida, se despeja directamente de la ecuación 1.7.4 para llegar a las siguientes expresiones para los parámetros ϕl_o y $\phi\mu\tau$:

$$\phi l_o = (b_i - b_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda I} \quad (1.7.5)$$

$$\phi\mu\tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda I} \quad (1.7.6)$$

Donde b_d y b_i son las ordenadas al origen de las rectas experimentales E vs J en oscuridad y bajo iluminación, respectivamente, y m_d y m_i son las pendientes de tales rectas²⁶. Es claro que ϕl_o es proporcional a la diferencia entre la ordenada al origen en oscuridad y la ordenada bajo iluminación, guarda estrecha relación con el carácter fotovoltaico del material, una ordenada al origen bajo iluminación distinta de cero es la manifestación de un efecto fotovoltaico. Mientras que $\phi\mu\tau$ lo es a la diferencia entre la pendiente en oscuridad y la pendiente bajo iluminación, este depende de sus propiedades fotoconductoras, una pendiente bajo iluminación mayor a la observada en oscuridad indica un aumento de la conductividad en presencia de luz. Por lo que conociendo la magnitud de ambos parámetros revela qué tan fotovoltaico/fotoconductor es el sistema bajo estudio.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Método Experimental.

En este capítulo se hace la descripción del proceso de síntesis de las películas delgadas y su caracterización en las técnicas de DRX, MEB, FTIR y fotoconductividad. También de la obtención del Band Gap.

Usando el método sol-gel se prepararon dos soluciones precursoras de TiO₂ y ZnO. Posteriormente las soluciones fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio por la técnica spin-coating, de esta manera se obtuvieron tres películas uniformes de siete capas alternadas. Finalizando con última capa de ZnO. Se les realizó tratamiento térmico a dos de las muestras para que pueda existir un acomodo ordenado de los átomos. En la tabla 2.1.1 están los nombres de las muestras y el tratamiento térmico aplicado.

Muestra	Abreviatura	Tratamiento Térmico
A	MA	Ninguno
S	MS	200°C por 20 minutos
C	MC	450°C por 60 minutos

Tabla 2.1.1: Nombres, abreviaturas y tipo de tratamiento aplicado a las películas delgadas

La caracterización de las películas fue con las siguientes técnicas:

Absorción óptica para determinar experimentalmente el Band Gap para cada muestra. Para determinar la morfología usamos Difracción de rayos X (DRX). Con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se obtuvo el grosor de las películas. La identificación de los modos vibracionales presentes en cada fase fue mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se les realizaron estudios de fotoconductividad.

2.2 Preparación de las Muestras.

Se prepararon dos soluciones: una de ZnO y otra de TiO₂; para la primera se utilizó acetato de zinc deshidratado (Zn(CH₃COO)₂ 2H₂O), etilenglicol (HOCH₂CH(OH)CH₂OH), etanol (CH₃CH₂OH) y glicerol (HOCH₂CH(OH)CH₂OH). Se mezclan en un matraz Elenmeyer el etilenglicol y acetato de zinc deshidratado. A esta solución se le realizó un reflujo agitándola a una temperatura constante de 150°C por 15 minutos, hasta obtener una solución transparente y homogénea, se dejó enfriar la solución obteniéndose un sólido quebradizo y transparente. Este sólido fue combinado con glicerol, trietilamina y etanol; se agitó durante dos horas a temperatura ambiente, dando como resultado una solución de consistencia gelatinosa y color blanquecino. Dicha solución se filtró usando papel especial filtro de poro chico generando una solución final incolora y transparente.

Para la segunda solución se mezclan en un matraz Elenmeyer tetrabutylorthotitanate ($C_{16}H_{36}O_4Ti$), dietonolamina, (DEA, $HN(CH_2-CH_2-OH)_2$) y alcohol etílico, (E+OH), se agitó la solución durante dos horas a temperatura ambiente. A la solución resultante se le agregó agua bidestilada (DIH_2O), alcohol etílico (E+OH), tetraethyleneglycol (TEG) ($C_8H_{18}O_5$) y se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. Por último se filtra la solución obtenida con papel filtro de poro chico obteniendo una solución transparente e incolora.

Las películas de óxido de Zinc y de óxido de Titanio fueron depositadas por la técnica de spin-coating sobre un sustrato de vidrio. La primera capa o película fue con la solución precursora de ZnO que fue depositada sobre el sustrato de vidrio, de dimensiones 2.5x2.5cm, usando una pipeta, después se puso a girar el sustrato a una velocidad de 3000rpm durante 20 segundos. Al terminar se hizo un secado durante una hora a una temperatura de 100 °C. Para la segunda capa se utilizó la solución precursora de TiO_2 siguiendo el mismo proceso, así cada hora se agregó una capa extra en forma alternada hasta llegar a un total de 7 capas, terminando con ZnO.

Se realizaron un total de tres muestras con siete capas cada una de ellas y con el mismo orden: ZnO- TiO_2 -ZnO- TiO_2 -ZnO- TiO_2 -ZnO. En el diagrama 2.2.1 se muestra el flujo de los pasos para la preparación de las muestras. Se usó un total de siete capas con la intención de tener como capa inicial y final al mismo material en éste caso al ZnO.

El proceso final consistió en aplicar un tratamiento térmico a 200 °C a la MS durante 20 minutos y un tratamiento térmico a 450 °C a la MC durante 60 minutos, dejando a la MA sin tratamiento térmico.

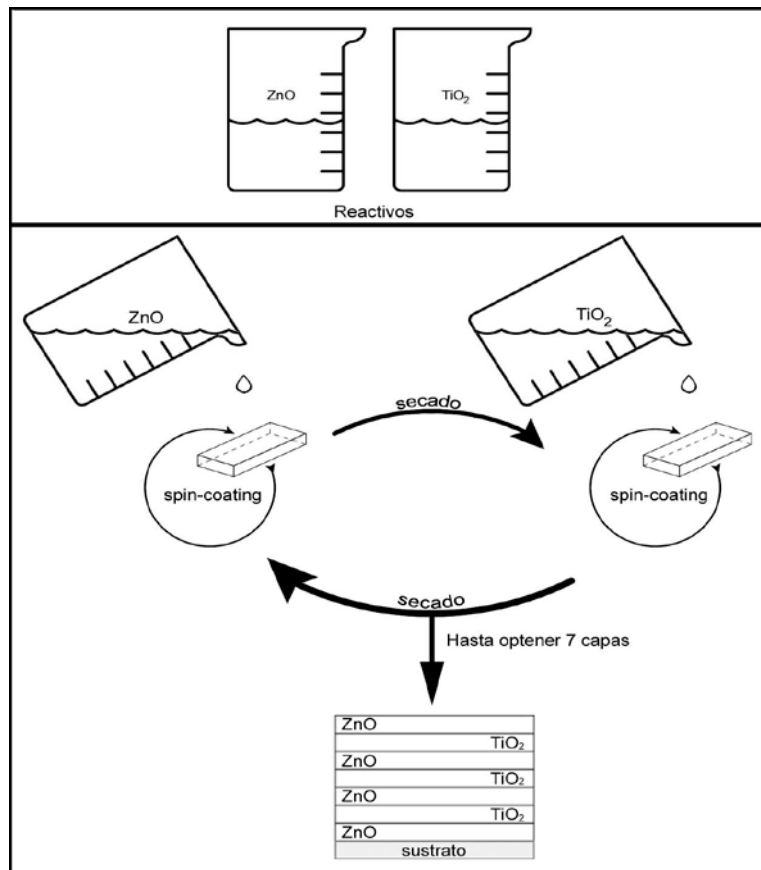


Diagrama 2.2.1: Proceso de depósito de las películas.

2.3 Espectroscopia de Absorción Óptica.

Para poder observar los diferentes intervalos de longitudes de onda de donde absorbe cada película se realizaron los análisis de absorción óptica a las muestras después del tratamiento térmico.

El estudio de absorción óptica fue realizado con el espectrofotómetro Genesys 2, figuras 2.3.1 y 2.3.2, haciendo un escaneó en el intervalo de longitudes de onda de los 300nm a 900nm y con el programa winspec²⁷.

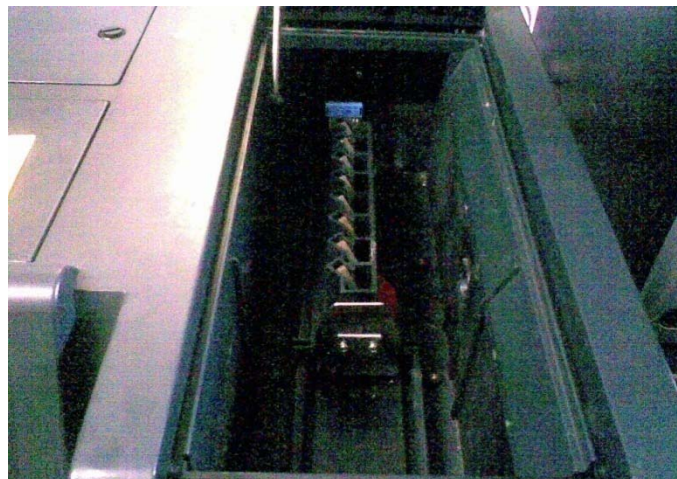


Figura 2.3.1 Espectrofotómetro Genesys 2. La película delgada se coloca en el porta muestras el cual a su vez es ubicado en el carro. La lámpara emite en las longitudes de onda deseadas, así el detector colocado en el otro extremo registra la radiación transmitida.



Figura 2.3.2 Espectrofotómetro Genesys 2, con el cual se midió la absorción óptica.

2.4 Difracción de Rayos X.

Para saber qué tipo de celda presentan las muestras se les realizó difracción de rayos X (DRX) en Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Con este estudio se determina la estructura cristalina de las películas delgadas, es decir el arreglo cristalino que poseen las muestras, si es que logramos producirlo. La geometría y el tamaño de la celda unitaria se obtienen de los picos del espectro de DRX. La difracción que se produce cuando una onda se dispersa al interactuar con obstáculos cuya distancia de separación es parecida a la longitud de dicha onda. Nos permite medir las dimensiones de la celda.

2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Con ayuda del Laboratorio Central de Microscopia (LCM) del Instituto de Física de la UNAM se midió el grosor de las películas usando el microscopio electrónico de barrido (MEB). Las películas fueron cortadas y depositadas sobre un sustrato de silicio para obtener un mejor contraste respecto al sustrato, mejorando así el análisis.

Se obtuvieron varias fotografías de cada una de las tres muestras, las cuales fueron analizadas con el software DigitalMicrograph tomando varias medidas del grosor de la película, de las cuales se calculó el promedio.



Figura 2.5.1 Microscopio Electrónico de Barrido.

2.6 Espectroscopia de Infrarrojo.

El espectrómetro Bruker Tensor 27 FT-IR con el aditamento ATR a temperatura ambiente se utilizó para los estudios de infrarrojo. El tensor 27 trabaja con un filamento caliente y un láser de He-Ne de 633 nm de longitud de onda para el alineamiento, con un intervalo de trabajo de 400 a 4000 cm^{-1} (cercano al infrarrojo y todo el mediano infrarrojo).

Estos estudios se realizaron en pastillas (pellets) de cada una de las muestras, obteniendo los modos vibracionales presentes en cada fase.

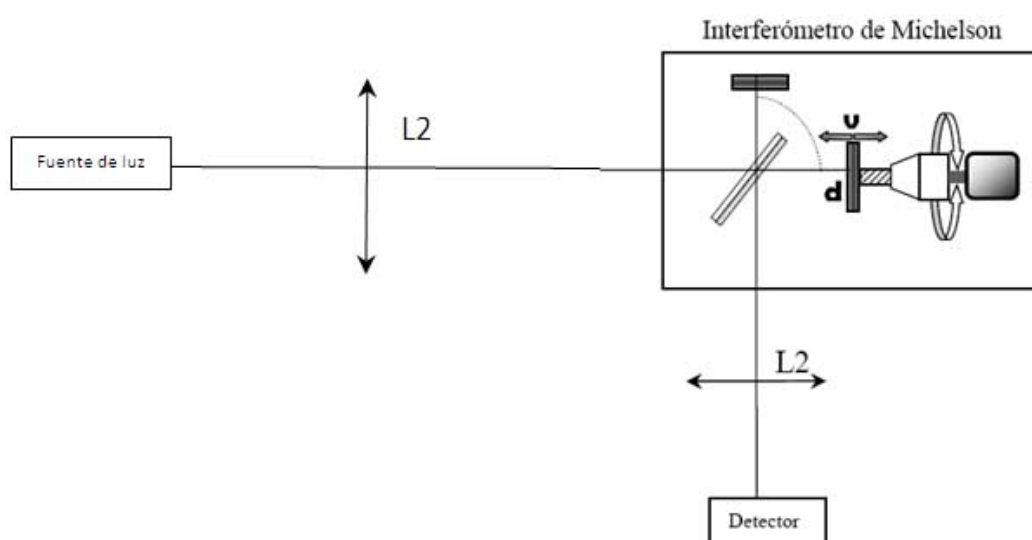


Figura 2.6.1 Diagrama de funcionamiento de un espectrofotómetro. Es decir un montaje básico para desarrollar la técnica de espectroscopia mediante Transformada de Fourier.

Las pastillas se elaboraron raspando cada una de las películas y obteniendo un polvo el cual fue mezclado con sustancias a las cuales no es sensible el espectrómetro, y con una prensa se le dio la presión suficiente para compactar dicha mezcla y obtener una pastilla.

2.7 Calculo de la Energía del Band Gap.

Los semiconductores son materiales que se caracterizan por tener una conductividad que es directamente proporcional a la temperatura, al contrario de los metales. Son peores conductores que estos últimos pero mejores que los aislantes. Se pueden describir como sólidos cuyas *bandas de energía* (niveles de energía modificados a través de los cuales se mueven los electrones en una red) están divididas en dos por una pequeña brecha denominada *band gap* o *banda prohibida*. La banda de energía

inferior, *banda de valencia*, contiene electrones que participan en uniones atómicas, mientras que la superior o *de conducción* contiene electrones involucrados en las corrientes eléctricas. Como en el caso de los aislantes, la banda de valencia de los semiconductores está completa, pero a diferencia de ellos, cuyo band gap es de alrededor de 5 eV, la banda prohibida de los semiconductores es menor (aproximadamente de 1 eV). Debido a que esta banda es más angosta, es más fácil para los electrones trasladarse de la banda de valencia a la de conducción. Por ejemplo, si aumenta la temperatura, los electrones absorben la energía necesaria para saltar a la banda superior. De esta forma aumenta la cantidad de electrones en la banda de conducción y disminuyen en la de valencia, pareciéndose más a un metal. Que haya menos electrones en la banda de valencia también contribuye a aumentar la conductividad, ya que aumentan los denominados *huecos* que son considerados como portadores de carga positivos. Una característica notable de algunos materiales es que tienen una alta resistividad eléctrica y, en contraste con los que se observa en los metales, esta resistividad decrece con la temperatura²⁸.

2.8 Fotoconductividad.

Para obtener las características fotovoltáicas/fotoconductoras de las películas, se miden corrientes en la oscuridad a diferentes longitudes de ondas y campos eléctricos aplicados. A las muestras previamente cortadas se les colocaron electrodos y se colocaron en el interior de un criostato (Figura 2.8.1), el cual en un costado tiene una ventana de cuarzo. Se cierra el criostato y se hace vacío utilizando dos bombas, una mecánica y la otra turbo molecular, la primera, Sargent Welch modelo 1376, genera un vacío del orden de 10^{-3} Torr, con la segunda, Pfeiffer Blazer modelo TSH190, se llega a 10^{-6} Torr, respectivamente (Figura 2.8.2). El vacío se midió con un termopar Varian 801.



Figura 2.8.1 Criostato con un fragmento de la muestra ya colocado.

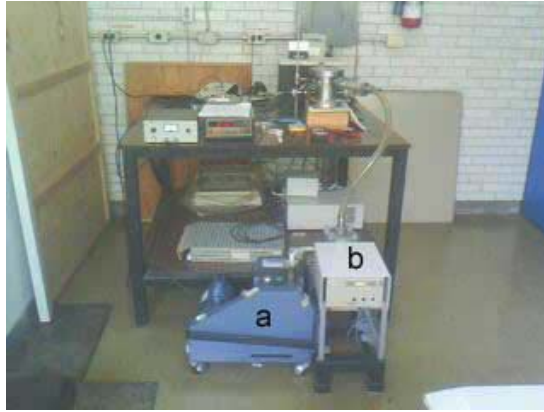


Figura 2.8.2 bombas utilizadas y dispositivo experimental para la fotoconductividad. a) bomba de vacío mecánica, b) bomba de vacío turbomolecular.

Teniendo así armado el dispositivo se procedió a realizar las mediciones en la oscuridad; Se aplicó un campo eléctrico usando una fuente de voltaje Hewlett Packard modelo 6515 con un intervalo de operación de 0 a 1600 V y se midió la corriente con un Electrómetro digital Keithley modelo 642 (Figura 2.8.3).



Figura 2.8.3 de izquierda a derecha; fuente de voltaje y electrómetro.

Las mediciones bajo iluminación se hicieron a diferentes longitudes de onda, se selecciona aquellas donde la muestra tiene mayor absorción y donde es nula, de acuerdo al espectro de absorción óptica. Con este fin se procedió a anexarle nuevos aditamentos al dispositivo inicial, estos son: una lámpara de Xenón Oriel 66002 de 150 W, para iluminar la muestra, un monocromador Spex 1680B para seleccionar la longitud de onda apropiada, un filtro para eliminar armónicos de la longitud de onda, y una lente convergente para colimar la luz que pasa por la ventana del criostato llegando directamente a la muestra, fig.2.8.1. Este arreglo requiere de una alineación y de que las separaciones entre los objetos sean óptimas, garantizando así que el sistema óptico sea confiable.

Una vez armado el dispositivo se seleccionó una longitud de onda, se aplicó un campo eléctrico y se midió la corriente respectiva. Se obtuvieron mediciones para distintos valores del campo.

CAPITULO 3

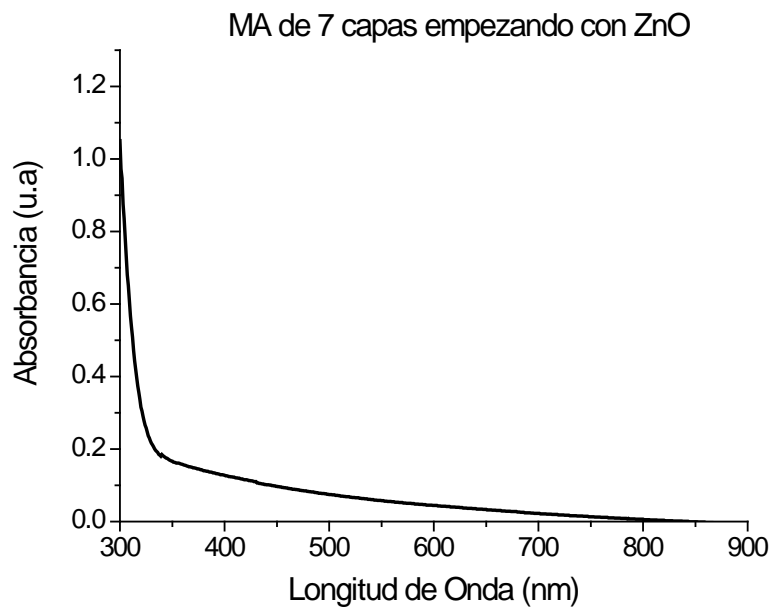
RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES.

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de los análisis de absorción óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo, obtención del band-gap y fotoconductividad que se realizaron a la MA, MS y MC de las películas delgadas de ZnO y TiO₂.

3.1 Absorción Óptica.

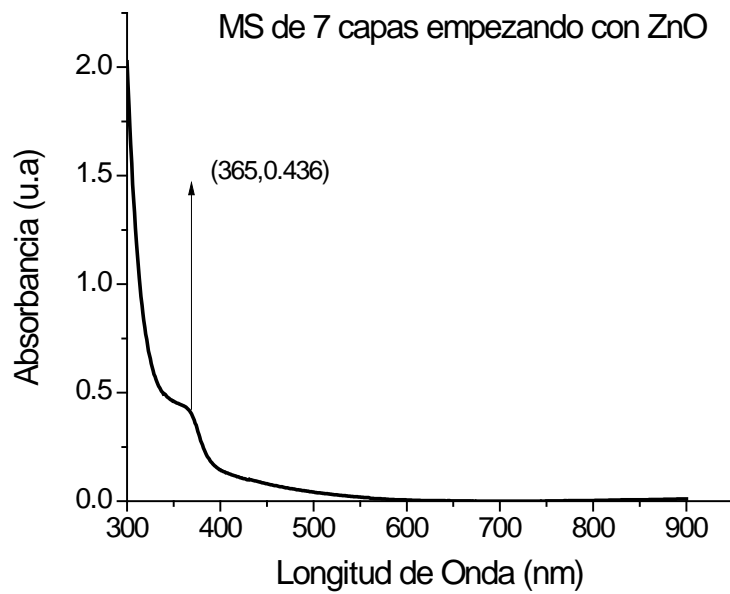
Las siguientes 3 gráficas representan el espectro de absorción óptica en el intervalo de $\lambda=300$ nm. a $\lambda=900$ nm para cada una de las muestras. El análisis hecho es para observar si se tiene alguna banda de absorción.

La gráfica 3.1.1 es de la MA y en ella se observa la falta de banda de absorción.



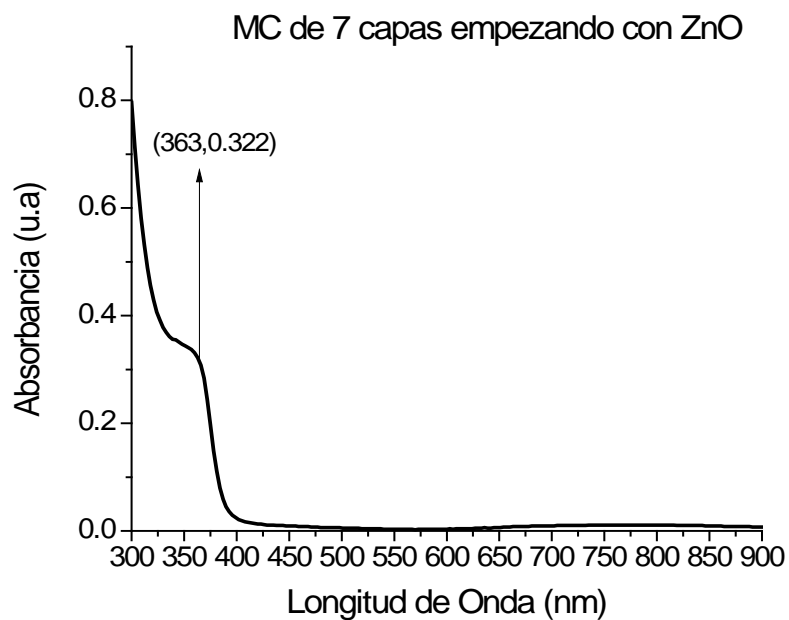
Gráfica 3.1.1 Espectro de absorción para la película MA.

La gráfica 3.1.2 es de la MS y en ella se observa una banda de absorción que va de los $\lambda=300$ nm a $\lambda=450$ nm y con un punto de inflexión en $\lambda=365$ nm.



Gráfica 3.1.2 Espectro de absorción para la película MS.

La gráfica 3.1.3 es de la MC y en ella se observa una banda de absorción que va de los $\lambda=300$ nm a $\lambda=400$ nm y con un punto de inflexión es en $\lambda=363$ nm.



Gráfica 3.1.3 Espectro de absorción para la película MC.

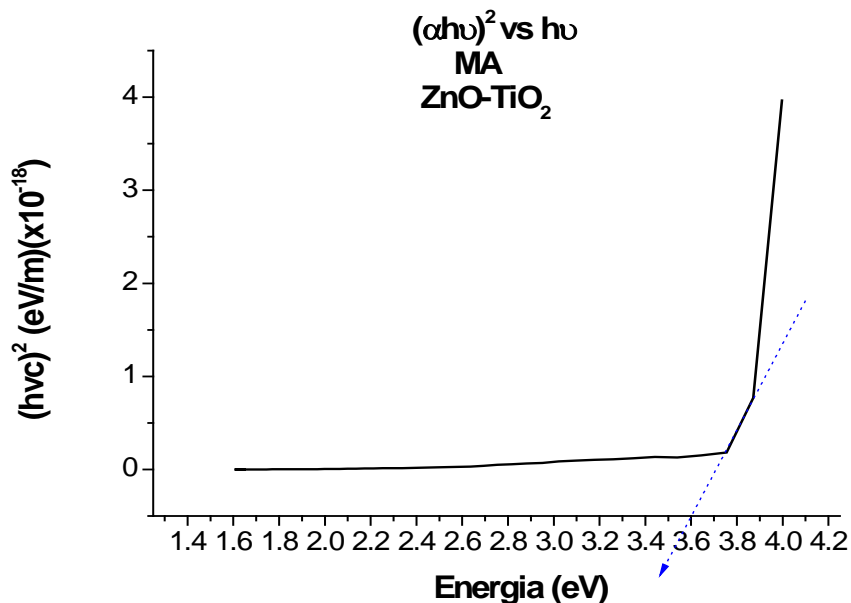
3.2 Energía del Band Gap.

La dependencia del coeficiente de absorción del material con la energía de la luz incidente, $h\nu$ nos permitió determinar el valor de la banda prohibida de energía E_g de las muestras. E_g se obtiene con la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (3.2.1.)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía de los fotones, E_g es la energía del band gap óptico y C es una constante que depende de la movilidad de los excitones. Experimentalmente se obtuvo al coeficiente de absorción y la frecuencia.

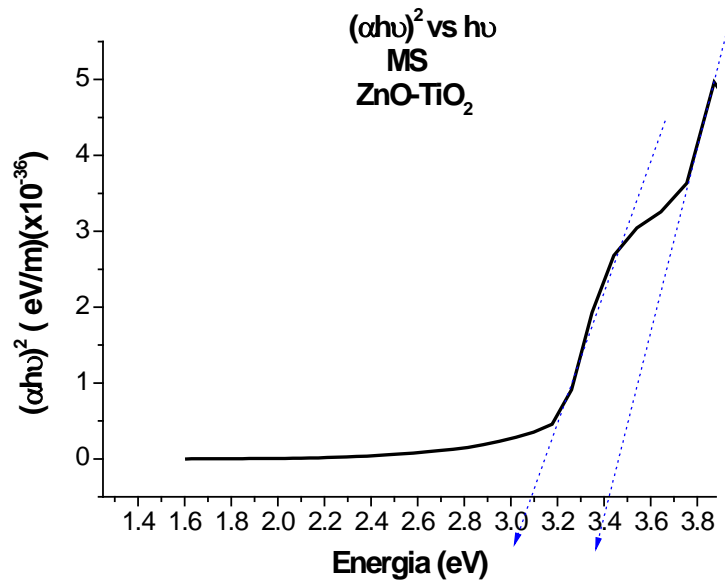
Para obtener el valor de E_g de cada una de las muestras se utilizó la ec. 3.2.1, graficando $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ obteniéndose los siguientes resultados:



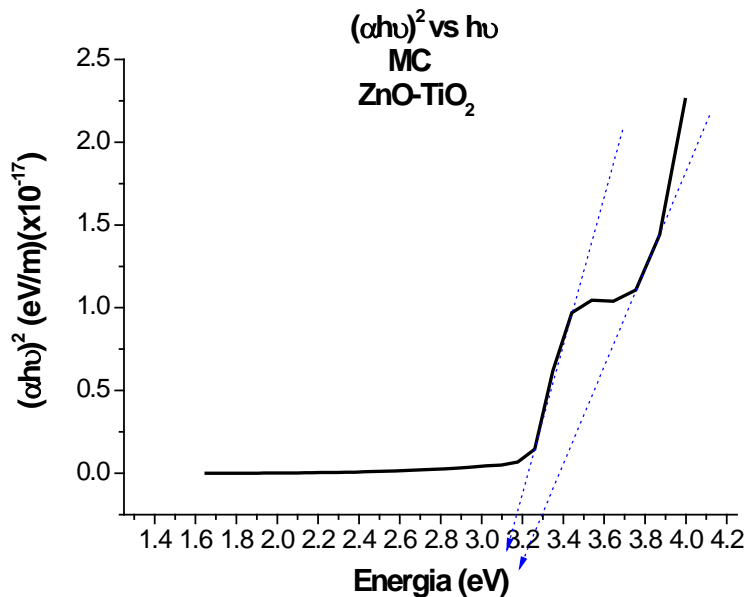
Gráfica 3.2.1 El valor de E_g para la MA es de 3.6eV punto donde la flecha corta al eje.

En la literatura se reportan un E_g para el óxido de titanio de ~3.0 eV y para el óxido de Zinc de ~3.3 eV²⁹.

De la gráfica 3.2.1 se obtiene el valor E_g para la MA el cual es de 3.6 eV, este es mayor al que presentan tanto el TiO₂ como el ZnO.



Gráfica 3.2.2 El valor de E_g para la MS es de 3.09eV y de 3.42eV, puntos donde las rectas cortan al eje x.



Gráfica 3.2.3 El valor de E_g para la MC es de 3.18eV y 3.3eV, puntos donde las rectas cortan al eje x.

La gráfica 3.2.2 da dos valores de E_g para la muestra MS y son 3.09 y 3.42 eV, el primero es un valor muy similar al E_g del TiO₂, el segundo es mayor al del ZnO. Podemos decir que cada E_g se debe a un tipo de capa.

En la gráfica 3.2.3 se obtiene el E_g perteneciente a la muestra MC, también presenta dos valores 3.18 y 3.3 eV; el de 3.18 eV es un poco más alto que el E_g del TiO₂, el otro

valor de 3.3eV el mismo que el del óxido de Zinc y es menor al presentado por las muestras MS y MA.

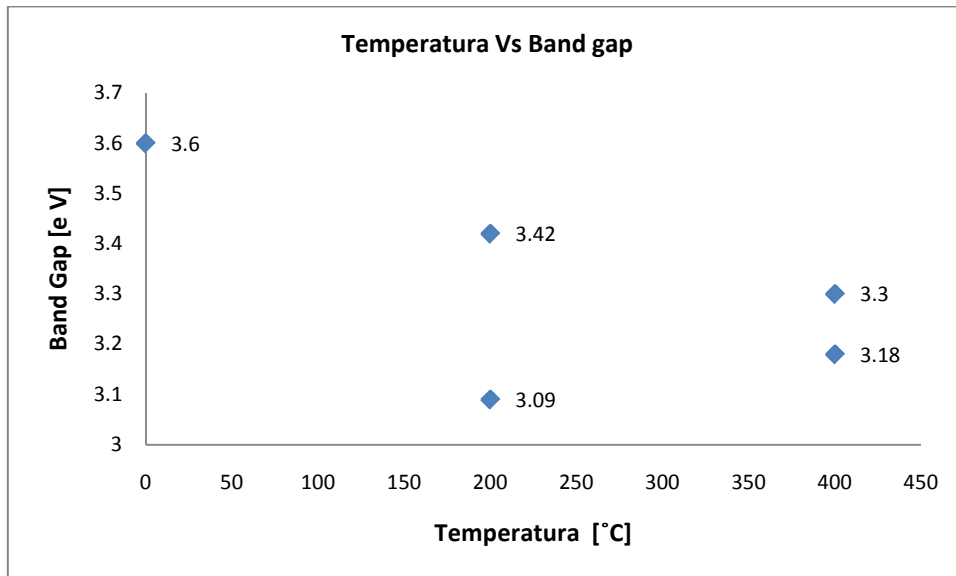


Figura 3.2.4 Band Gap para las películas MA, MS y MC, como función del tratamiento térmico.

Como se observa, el band gap queda mejor definido en las muestras cristalinas tendiendo a acercarse a los valores de los semiconductores cristalinos de cada capa.

3.3 Espesor de las películas delgadas.

Para obtener el coeficiente de absorción, la α de la ec 3.2.1., se midió el espesor de las películas usando el microscopio electrónico de barrido (MEB). Para cada muestra se tomaron aproximadamente 10 fotografías del perfil de las películas delgadas, al final se hizo un promedio y se obtuvieron los datos del espesor de cada muestra.

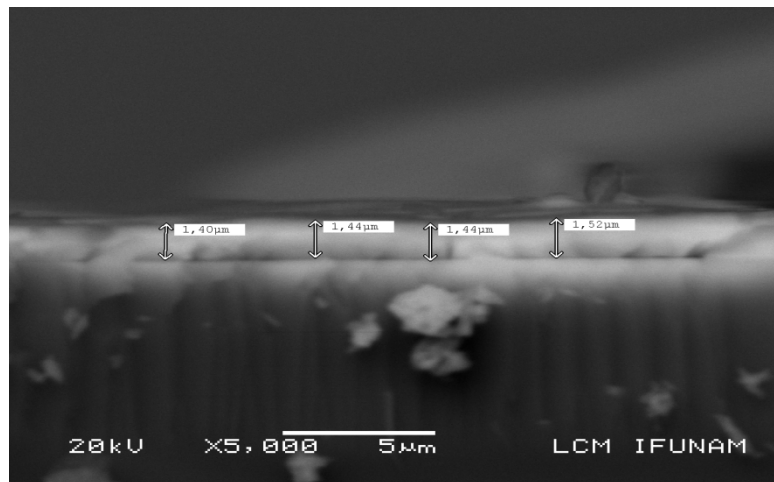


Figura 3.3.1 Fotografías del perfil de la película delgada MA, la separación entre la película y el sustrato se observa claramente.

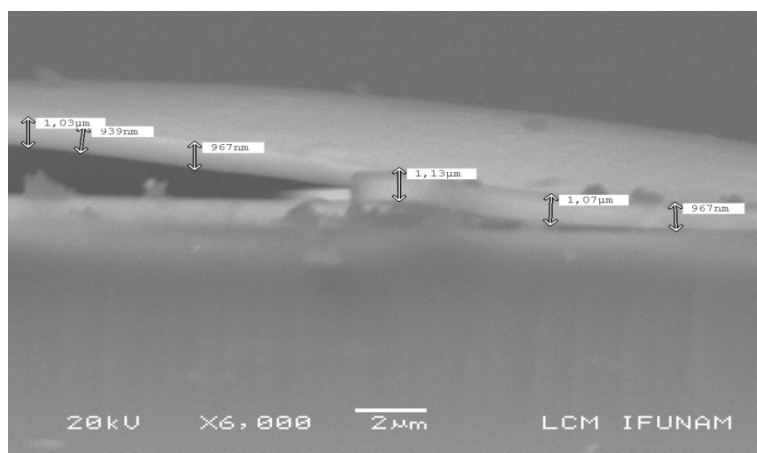


Figura 3.3.2 Fotografías del perfil de la película MS, la separación entre la película y el sustrato se observa claramente.

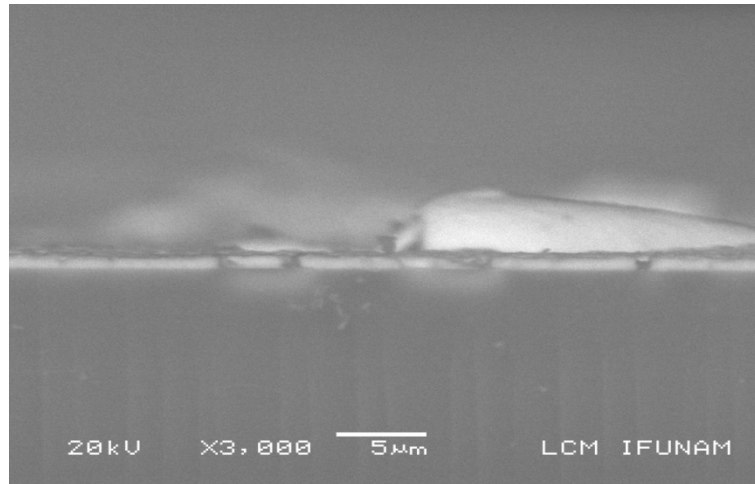


Figura 3.3.3 Fotografías del perfil de la película delgada MA, la separación entre la película y el sustrato se observa claramente.

Las mediciones se realizaron a lo largo de varios puntos de cada película para así obtener un valor promedio para el espesor, y también se calculó la desviación estándar para cada una de ellas. Los resultados se presentan en la tabla 3.3.1.

Película de ZnO-TiO ₂	Espesor [µm]
MA	1.684 ±0.265
MS	1.079 ±0.188
MC	0.890 ±0.099

Tabla 3.3.1 Espesor de las películas delgadas.

Como se puede apreciar la película MA tiene un espesor mayor que el de la película MS la cual a su vez tiene un espesor mayor que el de la película MC. Las fotografías dejan ver que se forma una película delgada la cual es claramente identificable.

3.4 Difracción de Rayos X.

El espectro de difracción de rayos X para la película MA se observa en la Fig.3.4.1, éste no tiene picos característicos los cual comprueba que las moléculas que la conforman no tienen algún ordenamiento cristalino preferente.

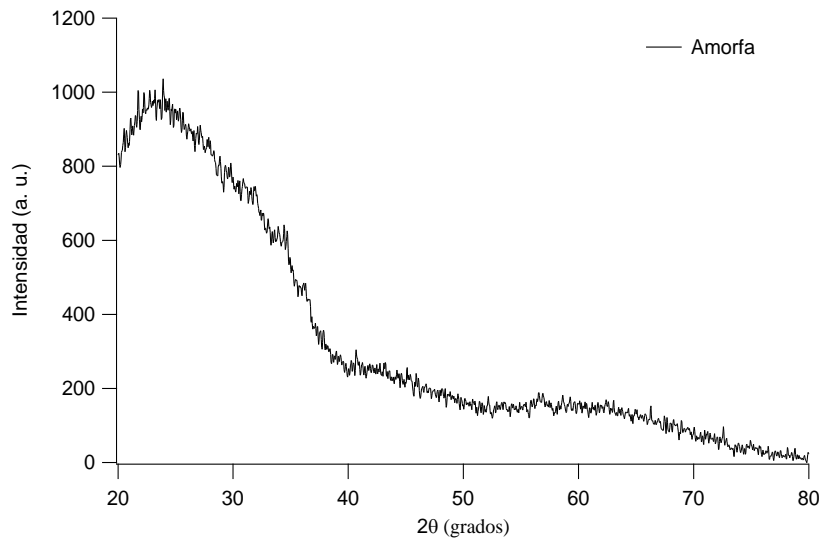


Figura 3.4.1 Espectro de difracción de rayos X para la muestra MA.

En la Figura 3.4.2 se presenta el espectro de difracción de rayos X para la película MS. En este caso el espectro de difracción de rayos X presenta algunos picos debido a que el tratamiento térmico induce una orientación y dirección preferente en los iones de la película de ZnO-TiO₂, es decir se forman planos cristalográficos. Se identificó la presencia de los picos en $2\theta = 22.3^\circ$ que corresponde a la dirección (202). También presenta los picos de la fase rutilo del TiO, localizados en $2\theta = 25.1^\circ$, 27.6° y 51.5° que corresponden a las direcciones (310), (311), y (224) respectivamente y están de acuerdo a la carta cristalográfica PDF #331464. La banda ancha que se observa entre $2\theta = 20^\circ$ - 40° corresponde al sustrato de vidrio, sobre el que está depositada la película de ZnO-TiO₂.

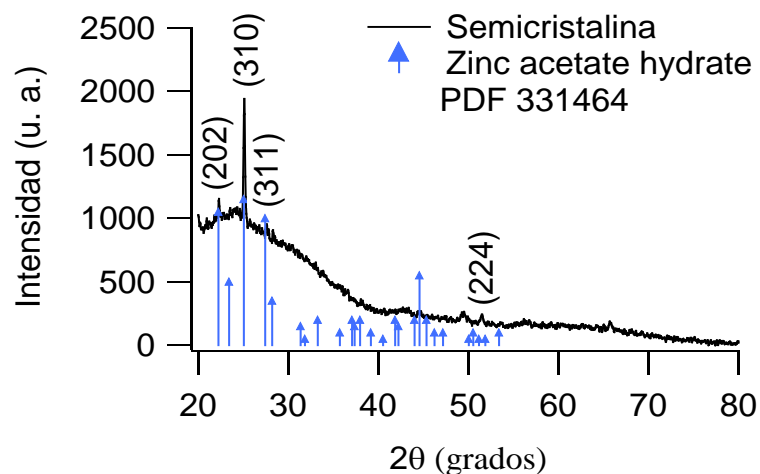


Figura 3.4.2 Espectro de difracción de rayos X para la muestra MS.

Para la muestra MC, gráfica 3.4.3, se identificaron los picos localizados en $2\theta = 31.8^\circ$, 34.5° , 36.4° , 47.6° , 56.6° , 63.0° y 67.9° los cuales corresponden a las direcciones (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) respectivamente, todos ellos presentes en la

fase wurtzita, y están de acuerdo a la carta cristalográfica PDF #36-1464. También presenta una banda de $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ la cual es ocasionada por el sustrato en el cual fue depositada la película.

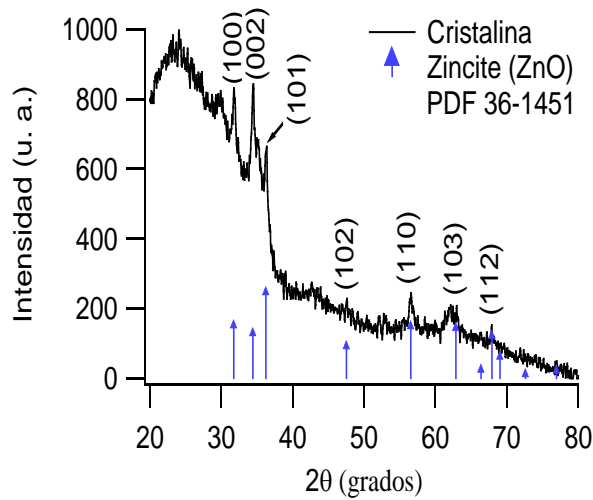


Figura 3.4.3 Espectro de difracción de rayos X para la muestra MC.

3.5 Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

El análisis por espectroscopia infrarroja realizado directamente a las películas mostraba unas bandas muy intensas correspondientes al sustrato de vidrio, éstas minimizaban a las bandas propias de las películas, por lo que la realización de éste análisis requirió de medir el espectro infrarrojo en pastillas de las muestras.

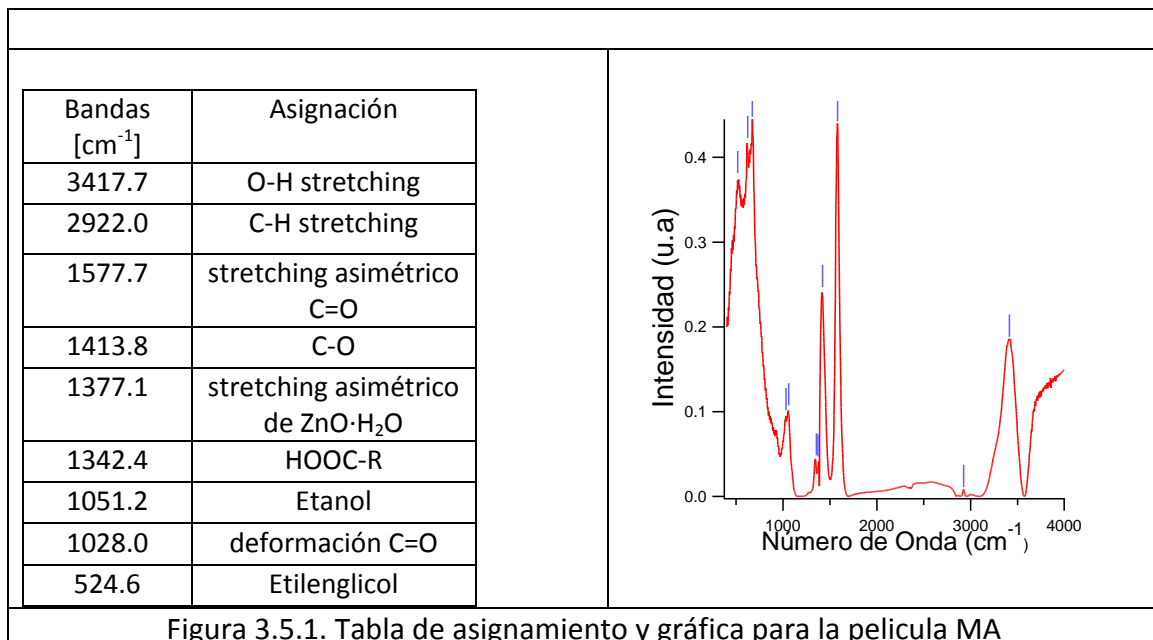


Figura 3.5.1. Tabla de asignamiento y gráfica para la película MA

La figura 3.5.1 muestra el espectro de infrarrojo de película MA depositada sobre sustrato de vidrio. La banda localizada en 3417.7 cm^{-1} corresponde a la especie O-H en

la película³⁰. De aquí se identificó una banda en el intervalo de 2922.0 cm^{-1} que corresponden a una frecuencia de “stretching” en los enlaces C-H. La banda localizada en 1342.4 cm^{-1} es debida a un enlace débil de la molécula del ácido acético HOOC-R. Y las bandas localizadas a 1028 y 1577.7 cm^{-1} corresponden al enlace del tipo C=O producido por un puente tipo metal acetato (M-OCOO-M) siendo el Zn el metal asociado^{30, 31}, el primero corresponde a una deformación, el segundo a un stretching asimétrico. La banda localizada a 1377.1 cm^{-1} es atribuida al modo de antisimétrico de ZnO-QH₂O³¹. Mientras que la banda localizada en 1413.8 cm^{-1} corresponde a un enlace de C-O. La banda correspondiente al disolvente etanol fue identificada en 1051.2 cm^{-1} en la película amorfa.

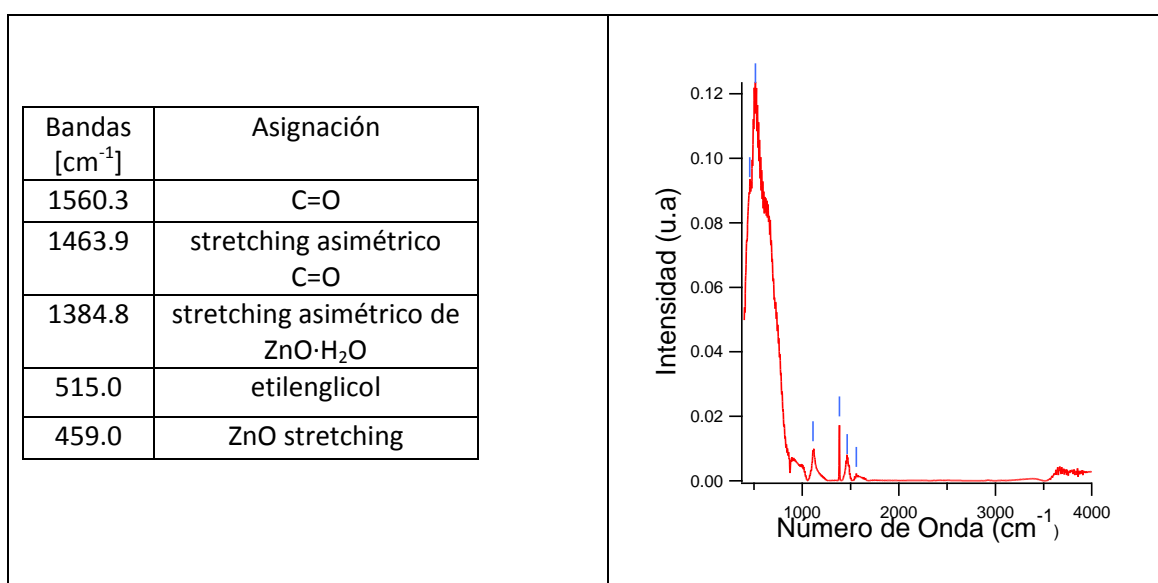


Figura 3.5.2. Tabla de asignamiento y gráfica para la película MS con tratamiento térmico a 200 °C durante 20 min.

La figura 3.5.2 corresponde al espectro infrarrojo de las pastillas de la MS con fase rutilo. La banda localizada en 1560.3 y 1463.9 cm^{-1} corresponden a enlaces tipo C=O producidos por un puente tipo metal acetato (M-OCOO-M) con Zn como metal asociado^{30,32}. El modo localizado en 1384.8 cm^{-1} es atribuido a stretching asimétrico de ZnO·H₂O. La banda localizada en 459.0 cm^{-1} corresponde al modo ZnO stretchig. También se encontró la banda correspondiente al etilenglicol en 515.0 cm^{-1} .

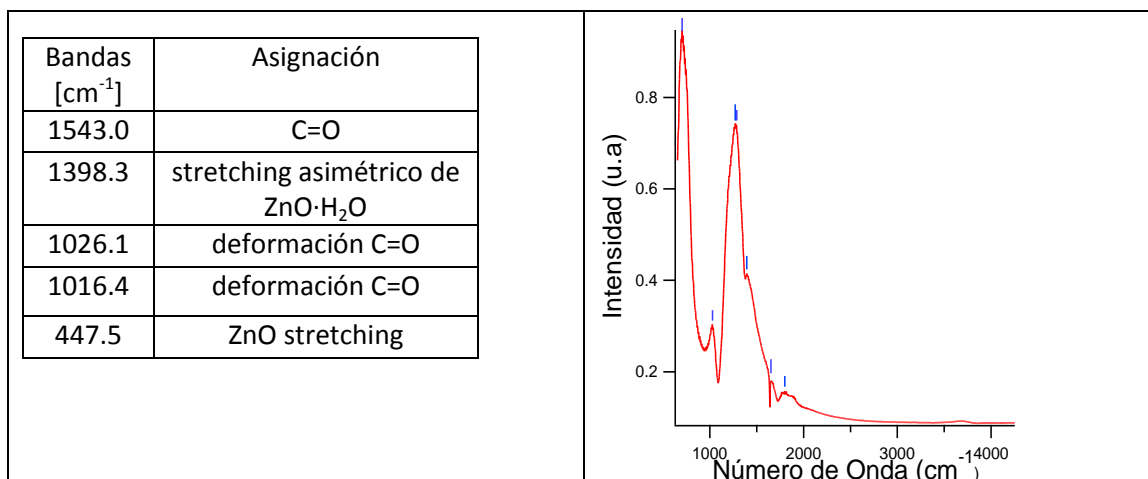


Figura 3.5.3. Tabla de asignamiento y gráfica para la película MC con tratamiento térmico a 450 °C durante 60 min.

En la figura 3.5.3 se observa el espectro correspondiente a la película MC con fase Wurzita. En las bandas 1543, 1026.1 y 1016.4 corresponden al enlace del tipo C=O producido por un puente tipo metal acetato (M-OCOO-M) siendo el Zn el metal asociado^{30,32}, el segundo y tercer modo corresponden a deformaciones. En 1398.3 se encuentra el modo de stretchig asimétrico de ZnO-H₂O. Por último se encontró la banda perteneciente al modo stretchig de ZnO.

Para la MA se encontraron las bandas atribuidas al etanol y al etilenglicol, en la MS solo se encontró la banda del etilenglicol, en la MC no se encontró rastro de ambos solventes, como era de esperarse.

3.6 Fotoconductividad.

Los experimentos de fotoconductividad tienen como finalidad obtener la densidad de Corriente (J) como función del campo eléctrico (E) aplicado. Esto a partir del valor de la corriente (I) como función del voltaje (V) aplicado a la muestra. Las ecuaciones 3.6.1 son las usadas para transformar la corriente en densidad de corriente y el voltaje en campo eléctrico.

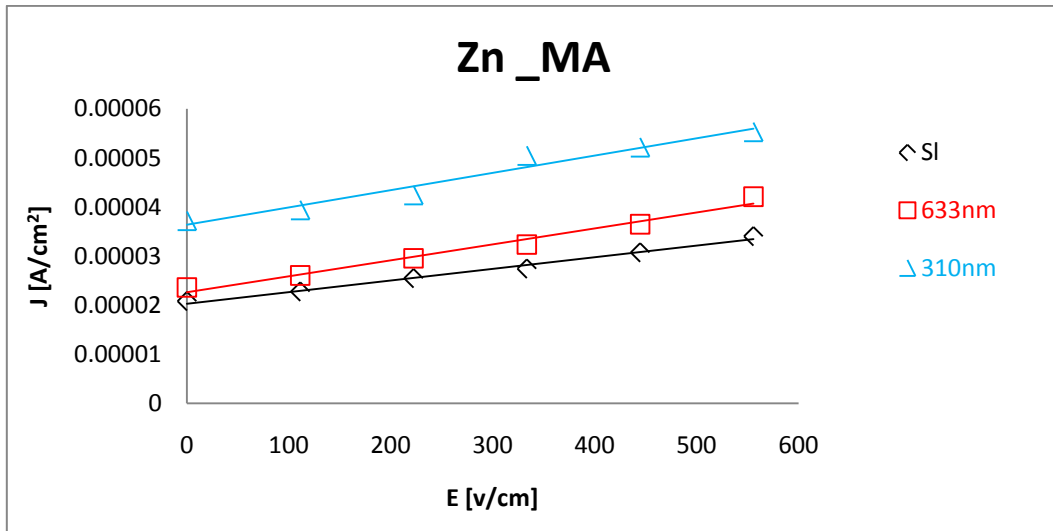
$$J = \frac{I}{A} \quad y \quad E = \frac{V}{L} \quad (3.6.1)$$

Para el área transversal de la película $A = I * d$, donde I es la longitud comprendida por el electrodo y d el grosor de las películas MA, MS, MC, que se encuentran en la tabla 3.3.1. y L que es la separación entre los electrodos.

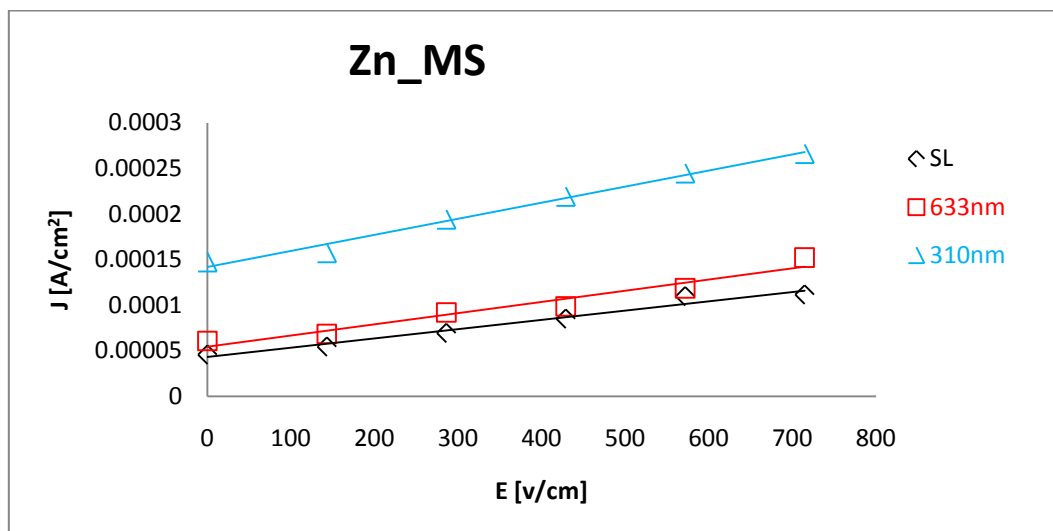
Para apreciar si el material es óhmico, es decir si la diferencia de potencial es directamente proporcional a la intensidad de corriente, se gráfica el campo eléctrico

vs densidad de corriente. Para cada una de las gráficas se hizo el análisis sin iluminación (SI) y con las longitudes de onda de 310 y 633 nm.

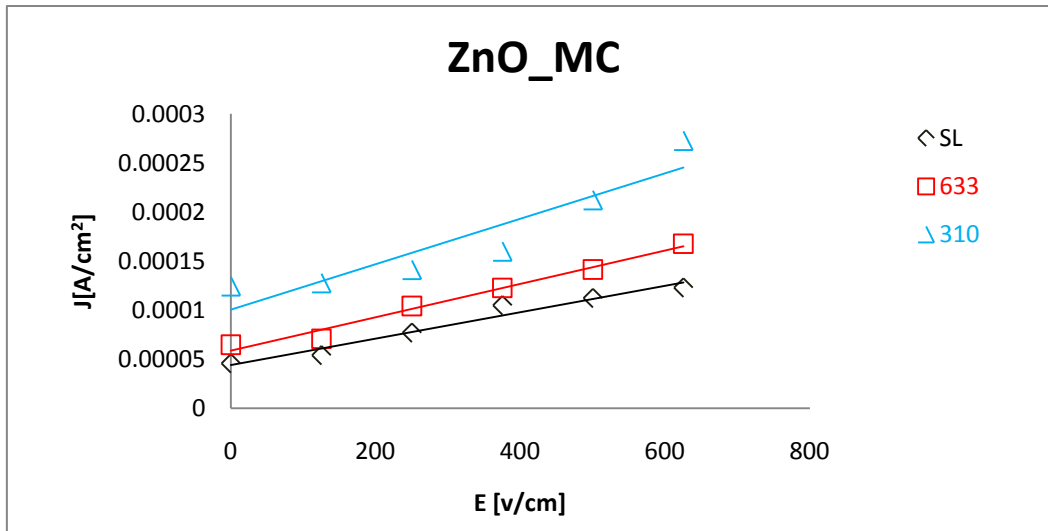
En las siguientes tres gráficas (3.6.1, 3.6.2, 3.6.3) se presentan los resultados de $J(E)$ para las muestras MA, MS y MC respectivamente. En todas ellas se observa un ajuste de los datos con una línea recta, por lo cual las películas tienen un comportamiento óhmico.



Gráfica 3.6.1 Fotoconductividad de la MA, sin tratamiento térmico.



Gráfica 3.6.2 Fotoconductividad de la de la MS, con un tratamiento térmico de 200°C por 20min



Gráfica 3.6.3 Fotoconductividad de la de la MC, con un tratamiento térmico de 450°C por 60min.

Entre mayor sea la pendiente y mayor sea la ordena al origen se tienen mejores propiedades fotoconductoras y fotovoltaicas. Entonces de la tabla 3.6.1. podemos ver que la muestra MC tiene mayores propiedades fotoconductoras y la de menores propiedades es la MA.

La pendiente para cada una de las muestras es mayor cuando se ilumina con la longitud de onda de 310 nm, que es la longitud de onda más cercana a la pico de máxima absorción óptica, esto nos indica que tendremos una mayor cantidad de portadores de carga, en esta longitud de onda las muestras tienen un mayor comportamiento fotoconductor. Es decir al iluminar con fotones de energía del Band Gap promovemos más portadores a la conducción, como era de esperarse.

Película	SI		310 (nm)		633 (nm)	
	Pendiente	Ordenada	Pendiente	Ordenada	Pendiente	Ordenada
MA	2.36681E-8	2.02749E-5	3.5295E-8	3.63446E-5	3.25464E-8	2.263E-5
MS	1.02052E-7	4.30797E-5	1.76202E-7	1.41917E-4	1.22839E-7	5.45668E-5
MC	1.34382E-7	4.41479E-5	2.31332E-7	1.00649E-4	1.70305E-7	5.86945E-5

Tabla 3.6.1 muestra el valor de cada una de las pendientes y ordenadas de las tres gráficas anteriores.

Para obtener los parámetros de transporte de carga se utilizaron los datos de la tabla 3.6.1. y se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\phi l_o = (b_i - b_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda l} \quad (1.7.5)$$

$$\phi\mu\tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda l} \quad (1.7.6)$$

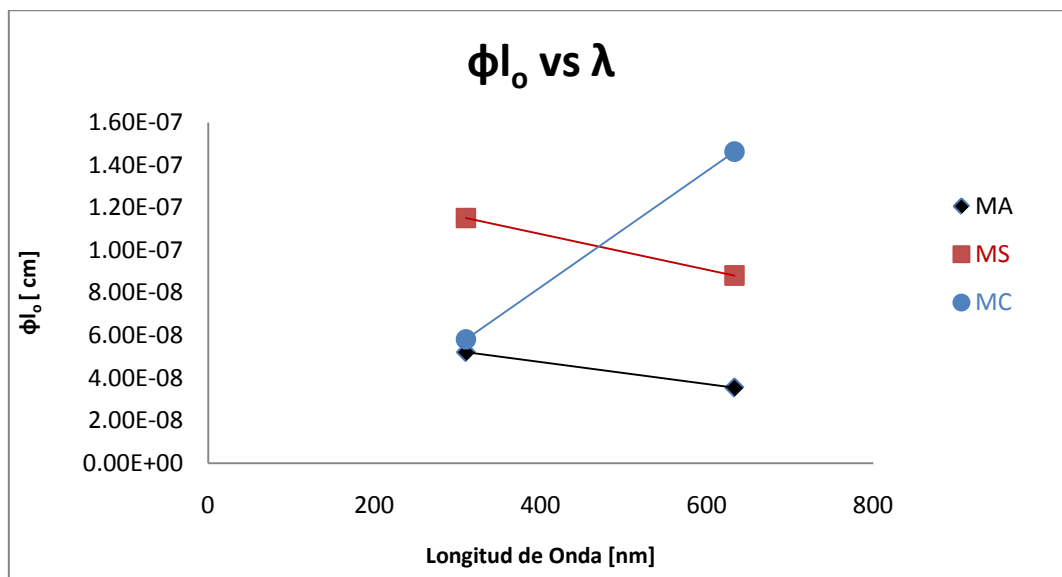
En la tabla 3.6.2 se encuentran los resultados obtenidos para los parámetros fotovoltaicos ϕl_0 y $\phi \mu \tau$ y se aprecia para las películas MA y MS el parámetro ϕl_0 disminuye conforme aumenta la longitud de onda, mientras que para la MC aumenta

conforme aumenta la longitud de onda. El parámetro $\phi \mu \tau$ para las películas MA y MC crece al aumentar la longitud de onda, y para la MS decrece cuando la longitud de onda aumenta.

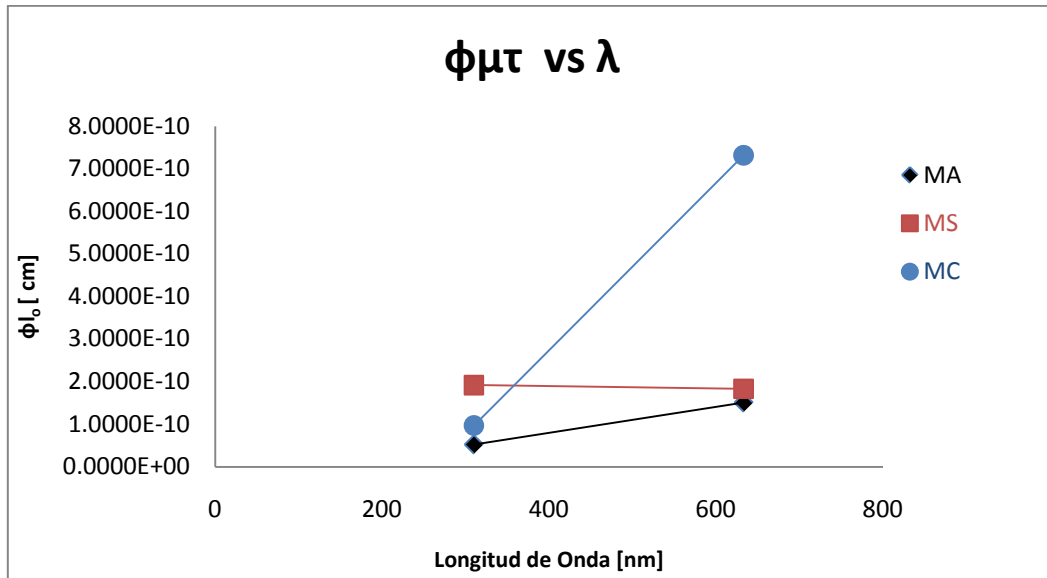
Película	λ	ϕl_0 (cm)	$\Phi \mu \tau$ (cm ² /V)
MA	633	3.5489E-8	1.5069E-10
	310	5.2079E-8	5.2079E-11
MS	633	8.8114E-8	1.8316E-10
	310	1.1513E-7	1.9188E-10
MC	633	1.4632E-7	7.3158E-10
	310	5.8179E-8	9.6966E-11

Tabla 3.6.2 Parámetros fotovoltaicos obtenidos del experimento de fotoconductividad.

Las graficas 6.3.4, 6.3.5 son las respectivas a los parámetros ϕl_0 y $\phi \mu \tau$ en función de la longitud de onda. En ellas se puede apreciar el comportamiento antes descrito.



Gráfica 6.3.4 del parámetro ϕl_0 en función de su longitud de onda de excitación, para la MA, MS Y MC.



Gráfica 3.6.5 del parámetro $\phi\mu\tau$ en función de su longitud de onda de excitación, para la MA, MS Y MC.

Se observa que la pendiente de la MC para el parámetro $\phi\mu$ es positiva. Este se obtuvo utilizando la ecuación siguiente:

$$\phi\mu\tau = (m_i - m_d) \frac{hc}{e\alpha\lambda I}$$

Donde el factor $(m_i - m_d) \frac{hc}{e}$ es un factor que es del mismo orden de magnitud para las longitudes de onda de 310 y las de 633nm, pero el coeficiente de absorción $\alpha_{310}=1.189$ es varios órdenes de magnitud mayor al coeficiente de absorción $\alpha_{633}=0.05654$ es el que nos hace positiva la pendiente de la MC (gráfica 3.6.5).

Conclusiones.

Se sintetizaron tres películas delgadas multicapas, con siete capas en total alternadas, de óxido de zinc (ZnO) y dióxido de titanio (TiO₂), terminando siempre en ZnO.

De las pruebas de Absorción Óptica: se obtuvo que la MA (sin tratamiento térmico), no presenta ningún pico de absorción, la película MS (200°C por 20 minutos) tiene un pico de absorción en la longitud de onda de 365 nm y la MC (400°C por 60 minutos) exhibe un pico de absorción en 363 nm.

Los valores del Band-gap (E_g) obtenido experimentalmente para cada película son los siguientes: Para la MA es 3.6 eV, este es mayor al que presentan tanto por el TiO₂ como el ZnO (En la literatura E_g para el óxido de titanio es de ~3.0 eV y para el óxido de Zinc es de ~3.3 eV²⁹).

Hay dos valores de E_g para la muestra MS y son 3.09 y 3.42 eV, el primero es un valor muy similar al E_g del TiO₂, el segundo es mayor al del ZnO. Podemos decir que cada E_g se debe a un tipo de capa.

En la gráfica 3.2.3 se obtiene el E_g perteneciente a la muestra MC, también presenta dos valores 3.18 y 3.3 eV; el de 3.18 eV es un poco más alto que el E_g del TiO₂, el otro valor de 3.3 eV el mismo que el del óxido de Zinc y es menor al presentado por las muestras MS y MA. Se observa que el valor de E_g es más parecido al de la literatura conforme las películas se cristalizan.

La película MA tiene un espesor mayor, 1.683 μm , que el de la película MS, 1.079 μm , la cual a su vez tiene un espesor mayor que el de la película MC, 0.890 μm .

Los experimentos de Difracción de Rayos X indican que la MA no tiene picos característicos, es decir carece de un ordenamiento cristalino preferente, la MS si presenta varios picos siendo la fase Rutilo la que domina, y la MC también presenta diferentes picos donde la fase Wurtzita es la representativa.

Del análisis de Infrarrojo se encontró que para la MA presenta las bandas atribuidas al etanol y al etilenglicol, en la MS solo se encontró la banda del etilenglicol, en la MC no se encontró rastro de ambos solventes. Lo cual retribuye en el adelgazamiento de las películas.

De los experimentos de fotoconductividad se obtuvieron las pendientes para cada una de las muestras, esta es mayor cuando se ilumina con la longitud de onda de 310 nm, esto nos indica que en esta longitud de onda las muestras tienen un mayor comportamiento fotoconductor. Para las películas MA y MS el parámetro ϕl_0 disminuye conforme aumenta la longitud de onda, mientras que para la MC aumenta conforme aumenta la longitud de onda. El parámetro $\phi \mu \tau$ para las películas MA y MC

crece al aumentar la longitud de onda, y para la MS decrece cuando la longitud de onda aumenta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.R. Yoganarasimhan y C.N.R. Rao, *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 1579.
- [2] Müller U., *Inorganic Structural Chemistry*, second edition. England, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, p. 57-58.
- [3] Bevilacqua Elsa, Huntsman European Environment, Health and Safety Manager Tioxide Europe SAS, 2008 p. 3.
- [4] Arconada N., Durán A. Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO₂– anatasa producidos por sol-gel. X Congreso Nacional de Materiales (Donostia - San Sebastián, 18-20 Junio 2008).
- [5] D. Mendoza-Anaya^a, P. Salas^b, C. Angeles-Chávez^b, R. Pérez-Hernández^a y V. M. Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. JUNIO 2004.
- [6] Serpone N., *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1995, 38, p. 369.
- [7] Fernandez A., Guzmán A. Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel, trabajo de grado programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2007, p.19.
- [8] Moulson A.J. and Herbert J.M. *Electroceramics. Materials, properties, applications*, Chapman & Hall, 1990, p. 234-237
- [9] CLAUSER H. R. *The Encyclopedia of Engineering Materials and Processes*, Editorial Labor S. A. Barcelona 1990, p. (806-807).
- [10] Pechini M.P., US Patent No. 3,330,697 (11 July 1967).
- [11] Y. Ochoa*, Y. Ortegón, M. Vargas, J. E. Rodríguez Páez Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; Universidad Simón Bolívar Venezuela) 929 SÍNTESIS DE TiO₂, FASE ANATASA, POR EL MÉTODO PECHINI
- [12] M. Hadis, Ö. Ümit, “Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology”, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [13] N.H. Nickel. y E. Terukov. Zinc Oxide. “A material for Micro – and Optoelectronic Applications”. Springer NATO Science Series. II Mathematics, Physics and Chemistry – vol 194, año 2004.
- [14] www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm

- [15] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, "Sol-Gel science", Academic Press, inc, 1990.
- [16] "Estudio de Luminiscencia y Fotoconductividad en Películas Delgadas de ZnO con Fase morfa y Fase Wurtzita" TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE FÍSICO PRESENTA Juan Luis Manríquez Zepeda. UNAM, México 2008.
- [17] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel rocessing", Academic Press; E.U.A., 1a ed. (1990).
- [18] http://en.wikipedia.org/wiki/Spin_coating
- [19] Klingshirn, C.F.; "Semiconductor optics" Springer-Verlag, (1995).
- [20] D. A. Skoog; J. J. Leary; "Análisis Instrumental", 4° ed.; Ed. McGraw-Hill, p. 201-219 (1994).
- [21] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz; "Introduction to Spectroscopy: A guide for Students of Organic Chemistry", Saunders College Publishing; USA (1979).
- [22] Ismael Reyes Torres, "Probable Rectificación en Películas Delgadas de SiO₂ dopadas con Rodamina 6G Y DR1 en Películas Nanoestructuradas de SDS Y CTAB"; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias; UNAM, México (2007).
- [23] J. Jens Wolff, Rudinger Wortmann; "Organic materials for non-linear optics: The 2d approach"; J. Prakt. Chem., 99-11 (1998).
- [24] Tito Trindade; "Nanocrystalline Semiconductors: Síntesis, Properties and Perspectivas"; Chem Mater. 2001,13,3846-3858 (2001).
- [25] C. Kittel, "Introducción a la física del estado sólido". Reverte (1993).
- [26] Dra. Ma. Guadalupe Valverde Aguilar; "Tesis de maestria Estudio Espectroscopico de Ormosiles y Películas Mesoestructuradas"; UNAM, México (2003).
- [27] Laura Angélica Romero Miranda, "Estudio de luminiscencia en películas nanoestructuradas de SiO₂:DR1 y películas nanoestructuradas de PMMA:DR1, como función de laorientación dipolar por Efecto Corona"; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias; UNAM, México (2007).
- [28] DETERMINACIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA (BAND GAP) EN Si *Travizano, Matías, Romano, Sebastián y Kamienkowski, Juan Laboratorio 5, Departamento de física, UBA-2002*
- [29] H. Yoshikawa, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 36 (1997) 6327.
- [30] M. N. Kamalasanan, S. Chandra, Thin Solid Films 288, 112-115 (1996).

[31] M. S. Tokumoto, V. Briois, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *J.Sol-gel Sci. & Techn.* 26, 547-551 (2003).

[32] X. L. Cheng, H. Zhao, L. H. Huo, S. Gao, J. G. Zhao, *ensorsand Act. B* 102, 248-252 (2004).