



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NiO Y TiO₂ CRECIDAS POR EL MÉTODO DE ABLACIÓN LÁSER”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FIS. ALEJANDRO FAJARDO PERALTA

TUTOR PRINCIPAL:

DR. GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. JESÚS L. HEIRAS AGUIRRE

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DR. JORGE OCTAVIO MATA RAMIREZ

FACULTAD DE INGENIERÍA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

ENSENADA BAJA CALIFORNIA, MÉXICO, MAYO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

RESUMEN de la tesis de **Alejandro Fajardo Peralta** presentada como requisito parcial para la obtención de grado de MAESTRO EN CIENCIAS en CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California. Octubre de 2013

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NiO Y TiO₂ CRECIDAS POR EL METODO DE ABLACIÓN LÁSER

Resumen aprobado por:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de tesis

En este trabajo se realizó el estudio de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO₂) en las fases cristalinas de rutilo y anatasa obtenidas por el método de ablación láser con la finalidad de estudiar sus propiedades físicas, ya que el dióxido de titanio es un semiconductor tipo-*n* con excelentes propiedades fotocatalíticas. Adicionalmente se depositaron películas delgadas de óxido de níquel (NiO) que es utilizado en dispositivos fotoelectrocromáticos por su comportamiento intrínseco de semiconductor tipo-*p*. En este trabajo en particular las películas fueron depositadas por la técnica de ablación láser a temperatura ambiente a partir de blancos de dióxido de titanio tipo rutilo dopado con cromo, también se usaron blancos metálicos de titanio y níquel que posteriormente se oxidaron a 550°C en aire por 2 horas para formar NiO y TiO₂, respectivamente. Se usó el tercer armónico ($\lambda = 355$ nm) de un láser pulsado de tipo YAG:Nd (Granate de itrio aluminio dopado con neodimio) operado con una fluencia de energía de 3 J/cm² y 10 Hz de repetición para todos los experimentos. Se analizaron las propiedades microestructurales y de composición química de las películas mediante las técnicas de SEM, EDS, AES/XPS and XRD. Las medidas de efecto Hall por el método de Van der Pauw confirman el comportamiento tipo *p* y *n* de las películas de NiO y TiO₂, respectivamente. En los resultados de este trabajo se muestra la síntesis de la heterounión fabricada con una película de NiO tipo-*p* sobre una película tipo-*n* de TiO₂ en sustratos de cuarzo cubierto con ITO. Se discute la relación entre el comportamiento eléctrico y el efecto fotocatalítico con posibles aplicaciones como fotodiodo en la región del ultravioleta.

Palabras clave: Óxidos semiconductores, Heterounión, ablación láser.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México por su apoyo académico y administrativo. Al Instituto de Investigación en Materiales en C.U. por su disposición y apoyo.

A mi asesor, el Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores por su dedicación, guía, apoyo y su valiosa ayuda en la realización de este trabajo.

A los doctores Jesús Heiras, Jorge Mata, Manuel Herrera, José Valenzuela, Jesús Antonio Díaz "Olaf", Wencel de la Cruz, Sandra Rodil, Dwigth Acosta, Stephen Muhl, a todos ellos por sus observaciones, discusiones y recomendaciones.

A los doctores, Leonel Cota, Eduardo Martínez y Néstor Perea por los comentarios y el apoyo brindado para la culminación de esta tesis.

A la Dirección General Asuntos del Personal Académico-UNAM DGAPA (IN-109913)

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el apoyo económico en la beca de maestría y al proyecto CONACyT (No. 100555).

A mis compañeros y amigos, a mis profesores, a los miembros del Journal Club.

Al apoyo técnico del personal del CNyN-UNAM: Eloísa Aparicio, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Pedro Casillas, David Domínguez, Enrique Medina, Alejandro Tiznado, Aldo Alto, Juan Peralta y Margot Sainz.

Índice

Capítulo 1 Introducción

1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos y estructura del trabajo	13
REFERENCIAS.....	15

Capítulo 2 Propiedades de TiO₂

2.1 Dióxido de titanio TiO ₂	17
Referencias.....	24

Capítulo 3 Principios físicos

3.1 Unión de semiconductor np	25
3.2 Distribución de portadores minoritarios y flujo de corriente.....	43
3.3 Diodo de heterounion pn.....	56
3.4 Distribución espacial de portadores y densidad de fotocorriente.....	63
3.5 Ejemplos de dispositivos semiconductores de heterounión TiO ₂ /NiO.....	65
Referencias.....	73

Capítulo 4 Materiales y métodos experimentales

4.1 Síntesis de estado solido	75
4.2 Ablación láser	76
Ecuaciones de la dinámica de los iones	84
Absorción y emisión del plasma	86
El Láser	87
El Blanco.....	91
Salpicado “Splashing”	91

Capítulo 5 Técnicas de caracterización de muestras

5.1 Difracción de rayos x (XRD).....	98
5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de electrones dispersados (EDS)....	102
5.3 Espectroscopia de Energía Dispersada (EDS).	105
5.4 Espectroscopia de electrones de rayos x (XPS).....	106
5.5 Espectroscopia de electrones Auger (AES).....	107
5.6 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	108
<i>Modos de operación en AFM</i>	109
5.7 Efecto hall.....	115
5.8 Tomando las mediciones usando el método de van der Pauw.....	119
Movilidad.....	121
Definición de las mediciones.....	123
Mediciones reciprocas.....	124
Medición de polaridades invertidas.....	125
Precisión de la medición.....	125

Capítulo 6 Resultados y conclusiones

6.1 Resultados de la síntesis del blanco.....	129
6.2 Resultados de la síntesis de películas.....	134
6.3 Resultados de la síntesis y caracterización de la junta n-p de TiO ₂ /NiO.....	152
6.4 Conclusiones.....	156
Referencias.....	158
Referencias adicionales.....	159
Apendice A Datos experimentales del TiO ₂	163

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

Es conocida la creciente importancia que tiene el empleo de las fuentes renovables de energía debido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y a los daños medioambientales que produce el ritmo actual del consumo de estos. La conversión directa de la radiación solar se destaca por ser esta fuente la más ampliamente distribuida en el planeta, además de ser prácticamente inagotable. La energía fotovoltaica, o sea, la transformación directa en energía eléctrica a través del uso de las celdas solares, reviste gran importancia futura y resulta muy atractiva. Por todo lo anterior, las celdas solares, elemento clave en los sistemas fotovoltaicos, son intensamente investigadas [1-6].

Las celdas solares de silicio se encuentran entre las más difundidas en la actualidad, constituyendo cerca del 82% del mercado fotovoltaico [7, 8]. Estas comenzaron a desarrollarse en 1954 con una eficiencia inicial de un 6% [9]. Con este tipo de celdas, a escala de laboratorio, se ha alcanzado una eficiencia record para este material de un 40.1% utilizando silicio monocristalino [9]. Las celdas en base a capas delgadas también han mostrado buenas potencialidades. Por ejemplo, las basadas en multiuniones de compuestos III-V han logrado alcanzar eficiencias superiores al 30% [3]; las celdas confeccionadas en base a cobre, indio y selenio (CIS o CIGS cuando es añadido galio) y sus aleaciones, han alcanzado una eficiencia de 18.8% [9], mientras que las basadas en la unión CdTe/CdS han alcanzado eficiencias superiores a un 16% [10, 11 y referencias allí]. Estos resultados se han logrado a escala de laboratorio. Por otra parte, los paneles solares comerciales en base a celdas de silicio presentan ya cerca de un

15% de eficiencia [12], mientras que los basados en celdas de CdTe/CdS alcanzan eficiencias de 8-9% [12, 13]. El resto de los materiales para celdas solares aquí mencionados (usados fundamentalmente a escala de laboratorio) son en general muy costosos y no se encuentran ampliamente difundidos a escala comercial para aplicaciones terrestres [7], aunque se ha reportado el diseño de paneles en base a celdas de multiuniones (producciones de pequeña escala) con eficiencias de 10.4% [7].

Las celdas solares convencionales requieren, para su mejor funcionamiento, materiales de gran pureza y cristalinidad, ya que esto facilita el transporte de los portadores de carga disminuyendo las pérdidas debidas a recombinaciones de estos en impurezas o defectos estructurales. La obtención de materiales con estas características es un procedimiento costoso por las tecnologías sofisticadas y altas temperaturas que es necesario emplear. Sin embargo, la producción de energía eléctrica a partir de la luz solar requiere el desarrollo de celdas solares eficientes de menor costo que el logrado en la actualidad, pues la explotación de los combustibles fósiles aún es económicamente más rentable.

Las películas delgadas se han convertido en piedra angular para el desarrollo científico y tecnológico, debido, entre otras cosas, al hecho de que presentan propiedades diferentes que el mismo material en bulto y a que por su configuración han permitido la miniaturización de una gran cantidad de dispositivos electrónicos. Lo anterior ha promovido el estudio de la síntesis y caracterización de materiales en forma de película delgada, con el propósito de intentar controlar las propiedades del material que se obtiene para utilizarse en aplicaciones concretas. Específicamente en el área de los dispositivos fotovoltaicos una estrategia es la mejora de las propiedades de reflexión y de eficiencia en la conversión de fotones a electrones mediante la formación de multicapas de materiales semiconductores. Entre las técnicas de depósito de

películas delgadas los métodos que utilizan plasmas son hoy en día ampliamente usados, debido a que permiten la formación de materiales con propiedades nuevas o con mayor desempeño, lo cual resulta fundamental para el desarrollo de nuevos productos y/o aplicaciones. En este trabajo se presentan las generalidades de la técnica de ablación láser aplicadas a un sistema bicapa de la heteroestructura de dos óxidos semiconductores el TiO_2 y el NiO producidos por ablación láser. De igual manera en el presente trabajo se muestra la versatilidad que tiene la técnica de ablación láser para preparar películas delgadas bajo diferentes rutas de síntesis de acuerdo a las condiciones físicas y químicas involucradas en los materiales utilizados, y las variables experimentales determinantes en la metodología experimental.

En general los materiales en forma de película delgada han sido objeto de intenso estudio en los últimos años, debido a que presentan principalmente propiedades poco usuales, las cuales pueden diferir significativamente de las propiedades del material en bulto. Estas características los han convertido en materiales atractivos para una amplia variedad de aplicaciones; por ejemplo, en óptica se usan para la fabricación de filtros, recubrimientos anti-reflejantes, protectores de espejos, divisores de haz, etc.; en forma de estructura multicapa se utilizan en la fabricación de espejos de alta calidad altamente reflectores para longitudes de onda específicas, que se utilizan en resonadores láser. En optoelectrónica se fabrican guías de onda, dispositivos de conmutación óptica, medios de registro de información, etc. En el campo de la electrónica su impacto más importante ha sido la miniaturización de micro circuitos, micro condensadores y micro baterías. Adicionalmente, entre sus usos generales se pueden mencionar sus aplicaciones como detectores de gases y de humedad, recubrimientos biocompatibles, soportes catalíticos, dispositivos electrocrómicos, como barreras de difusión, barreras térmicas; en el área metal mecánica son utilizados

como recubrimientos duros y superduros, así como resistentes al desgaste y a la corrosión, permitiendo incrementar la vida útil de los materiales recubiertos.

El termino película delgada no tiene una definición precisa. Por película delgada se entiende un recubrimiento sobre algún substrato, por delgada, algo con un espesor de hasta algunas micras; de tal manera que se puede definir a una película delgada como aquella estructura material que tiene una de sus dimensiones mucho más pequeña que las otras dos. En la práctica se consideran películas delgadas a aquellos materiales que tienen espesores que van desde algunos nanómetros hasta varias micras, aunque esto no es muy específico. Se suele también utilizar en la práctica el nombre de capa delgada como sinónimo de película delgada o simplemente capa o simplemente película y en general se usa indistintamente esa terminología. Para que una película delgada pueda ser útil en alguna aplicación debe poseer alguna de las siguientes propiedades: a) debe ser químicamente inerte en el entorno en que se usara, b) debe tener Buena adhesión con la superficie que cubre (el substrato), c) debe ser homogénea, tanto superficialmente como a lo largo del espesor, d) debe tener un espesor uniforme, e) debe tener una composición química controlada, f) debe tener una superficie uniforme sin demasiadas imperfecciones. Se debe señalar sin embargo que, dependiendo de la aplicación, algunas de estas características podrían ser una ventaja o una desventaja, adicionalmente podría requerirse cuenta con algunas otras propiedades específicas, ya sean eléctricas, ópticas, estructurales, etc. que hagan útil en alguna aplicación concreta.

En este trabajo nos enfocamos en la técnica de depósito físico de de películas delgadas ablación láser, PLD (por sus siglas en ingles Pulsed Láser Deposition).

La técnica de PLD comenzó a utilizarse al poco tiempo de la invención del láser. Cuando el primer láser de rubí de alto poder estuvo disponible en 1963, se realizaron muchos estudios teóricos y experimentales sobre la interacción del láser con superficies de materiales sólidos, líquidos y gaseosos. La facilidad de vaporizar materiales encontrada hizo a esta técnica idónea para depositar películas delgadas. En 1965 Smith y Turner publican un primer trabajo de lo que ahora llamamos PLD. En un principio, se empieza a desarrollar la técnica como búsqueda de una aplicación más de los láseres pulsados y no por el interés de obtener un tipo de película en particular. Así los experimentos relacionados con la interacción entre la radiación láser y la materia que se hicieron durante al desarrollo de los láseres mismos fueron definiendo con el tiempo claramente las ventajas y desventajas del PLD, descubriendo el verdadero potencial dentro de la ciencia de materiales. En un inicio los análisis arrojaron que los pulsos del láser de rubí eran muy débiles y estaban limitados a longitudes de onda en la región del rojo. Además, el láser desprendió partículas o macropartículas y estas se mezclaron con el vapor de la pluma lo cual causó la deposición de partículas en la superficie de algunas muestras. Debido a las limitaciones encontradas, los investigadores siguieron trabajando para el perfeccionamiento del láser. Sin embargo el PLD cobra auge hasta que reconoce como una de las mejores opciones para fabricar películas superconductoras de alta temperatura crítica. Aún ahora, es en los laboratorios de óptica, con diferentes fuentes de luz láser, donde se puede montar fácilmente el experimento.

Esta técnica consiste esencialmente en producir un plasma haciendo incidir radiación láser de alta potencia sobre un material sólido (al que se denomina "el blanco") durante periodos de tiempo cortos, típicamente algunos nanosegundos; la radiación láser al ser enfocada sobre el blanco permite que se logren densidades de potencia de $10^7 - 10^9 \text{ W/cm}^2$.Como resultado de esta interacción , inicialmente se funde la superficie del blanco, luego se vaporiza y finalmente el

gas se ioniza para producir una mezcla de iones y electrones , resultando un plasma que puede tener tiempos de vida del orden de microsegundos y que pose altas densidades y energías. El plasma formado por ablación láser involucra iones que pueden tener energías en un amplio intervalo, desde algunos **eV** hasta valores del orden de los **keV**; la densidad del plasma puede alcanzar valores de hasta **10^{17} cm^{-3}** en el máximo. Dichas variaciones, las cuales son ocasionadas básicamente por cambios en la energía láser depositada sobre el blanco, el tamaño del punto de enfoque y la presión de trabajo, permiten una amplia variación de los parámetros de plasma utilizados para el depósito y, consecuentemente, de las propiedades de los recubrimientos que se forman. Es importante señalar que una de las ventajas del uso de plasma con especies de alta energía cinética, es que permite la obtención de películas delgadas de alta densidad y buena adherencia al sustrato, adicionalmente, esta característica del plasma permite crecer películas delgadas con estructura cristalina, aun en sustratos a baja temperatura , evitando la necesidad de tratamientos térmicos posteriores al depósito (dependiendo la estructura). Por otro lado , el uso de especies con baja energía permite la formación de materiales porosos , así como de materiales nanoestructurados. De lo anterior es claro que si se elige adecuadamente la energía de láser las especies del plasma permiten la obtención de películas delgadas con características específicas. Es importante señalar que en general, los parámetros del plasma, principalmente las especies que lo componen, densidad y energía cinética, tienen un influencia directa en las propiedades de las películas formadas, tales como: estequiometría, pureza de la fase, estructura, dureza, etc., por lo que es fundamental tener un conocimiento lo más claro posible de la relación que existe entre dichos parámetros del plasma con la formación de nuevos materiales. Adicionalmente los parámetros del plasma se podrán utilizar para establecer un mecanismo de control que garantice la obtención de resultados reproducibles. Otras características importante

de la técnica de ablación láser, radica en el hecho de que se puede trabajar básicamente a cualquier presión, desde ultra alto vacío hasta presión atmosférica o superior. Además es posible trabajar con atmosferas inertes o reactivas, lo que ha permitido la preparación de películas delgadas de óxidos complejos, lo cual sería muy difícil de lograr con técnicas convencionales. Las características antes mencionadas, únicas de la ablación láser, la han convertido en una técnica muy atractiva para la formación de películas delgadas de alta calidad con propiedades nuevas o mejoradas.

Se ha trabajado también en la formación de sistemas multicapa, los cuales, como se menciono anteriormente consisten en películas delgadas de dos o más materiales diferentes con espesores individuales en la escala de nanómetros y/o micras. Las perspectivas que ofrece la técnica son múltiples. El espectro de trabajo que comprende el depósito de películas por ablación láser va desde estudiar los efectos de los parámetros del láser sobre el proceso de ablación y la propagación de la pluma, hasta la optimización de las superficies de los substratos para obtener diferentes modos de crecimiento de la película delgada. Particularmente es interesante estudiar los parámetros del plasma producido con diferentes blancos y bajo diferentes condiciones experimentales con el propósito de contribuir al esclarecimiento de los mecanismos físicos que dan lugar a un efecto o a una propiedad específica del material y por otro lado permitirían también establecer los mecanismos que un conjunto de parámetros de plasma favorecen, en este trabajo omitimos el análisis del plasma y el enfoque es solo a el crecimiento de películas. Las características de la técnica la hacen adecuada para preparar películas delgadas de dispositivos fotovoltaicos o foto catalizadores bajo diversas configuraciones, permitiendo variar algunas de las propiedades de los depósitos de manera controlada y simple.

Por otro lado la ciencia de superficies de los óxidos metálicos es relativamente un campo joven de la investigación que disfruta de un rápido crecimiento de interés. La tendencia general invita a dar “el siguiente paso” en la dirección de sistemas más realistas y modelos más complejos en cuanto a estructura, esto hace que una gran cantidad de investigadores desarrolle un interés en las superficies de óxidos. La motivación principal es el deseo de contribuir en el papel que este tipo de materiales juegan en numerosas aplicaciones, se reconoce después de todo que cualquier recubrimiento metálico inmediatamente en su contacto con el ambiente se oxida

En este trabajo nos enfocamos en el TiO_2 , que es un sistema preferido por los experimentales debido a que se puede obtener mediante diversas técnicas experimentales. Se pueden crecer cristales pulidos de una gran calidad, y superficies para diversos fines. Pero se puede reducir su importancia de manera significativa al hecho de que convenientemente es un semiconductor de amplia brecha de energía. No desacreditando el “autoproclamado” efecto que tiene la popularidad, pues en el mercado ya existen varios productos que utilizan las propiedades del TiO_2 . Estos factores contribuyen a hacer del TiO_2 el principal modelo a seguir en cuanto a la ciencia de los óxidos metálicos.

El TiO_2 es considerado el material fotovoltaico más eficiente para la fotocatalisis por su alto valor de brecha de energía “*Energy Gap*” (E_g) y por la posibilidad de ajustarse a los parámetros de E_g para la conversión de energía solar [2-3-4]. El TiO_2 presenta tres estructuras cristalinas, rutilo, anatasa y brookita [Acta Crystallographica]. La estructura anatasa ha atraído mucho la atención para la aplicación tecnológica antes mencionada ya que sus propiedades cristalográficas muestran una variación en la distribución de sus bandas lo cual origina un comportamiento semiconductor tipo **n** y tiene un valor de brecha prohibida directa de **3.2 eV**, esto limita a la absorción de energía en el rango del UV del espectro electromagnético. Una de las metas de este

trabajo es lograr que el margen de valores de la brecha de energía se pueda extender al rango de absorción del visible y del ultravioleta para aprovechar la longitud de onda más energética preservando al mismo tiempo sus propiedades fotocatalíticas (o de fotoconversión) y sus propiedades fotovoltaicas. En el 2001 Asahi *et al.* [3] demostraron que las películas delgadas de TiO_2 impurificadas con nitrógeno crecidas por el método de erosión iónica mostraban una actividad fotocatalítica en el rango del UV-Visible además de un comportamiento semiconductor tipo **p**. Desde entonces, existe el esfuerzo de la comunidad científica de obtener nanopartículas de TiO_2 y películas delgadas nanoestructuradas que modifiquen el comportamiento electrónico para su aplicación en dispositivos funcionales [1-4-6], tal es el caso de las películas delgadas de TiO_2 (Anatasa) impurificadas con Cr crecidas por el método de *sol-gel* reportadas Chau-Kuang *et al.* [8] y que por su comportamiento tipo **p** es aplicado en el diseño de diodos semiconductores (juntas **n-p**). Otro ejemplo es la aplicación en celdas para la producción fotoelectroquímica de hidrógeno [2] en donde el TiO_2 tipo **p** es el fotocátodo y el TiO_2 tipo **n** es el fotoánodo. Una aplicación de las películas de TiO_2 es en las celdas solares de tinta sensibilizadora “*dye sensitized solar cells*” (DCSC) en donde se sugieren innovaciones a los dispositivos desarrollados por Gratzel *et al.* [9] las DCSC son una clase de celdas solares de bajo costo relativamente nuevas dentro del grupo de celdas solares en película delgada, están basadas en una capa de un material semiconductor, un ánodo foto sensible y un electrolito, todo esto para la formación de un sistema fotoelectroquímico. Este tipo de celdas son prometedoras por el bajo costo de su fabricación y pueden presentarse en láminas flexibles y con propiedades de transparencia.

Cuando en año 1991, el profesor M. Grätzel y colaboradores provocaron una revolución en la utilización de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar en electricidad [14].

Utilizaron un electrodo poroso de TiO_2 nanocrystalino que recubrieron con una monocapa de un compuesto orgánico con rutenio que actúa como sensibilizador. Esta monocapa, a diferencia del TiO_2 , es capaz de absorber un rango amplio del espectro solar y a partir del estado excitado transferir electrones hacia el TiO_2 . El electrolito utilizado contiene el par redox I en un solvente orgánico. Se ha logrado eficiencia de conversión mayor que 10%, a un costo muy inferior al de otros dispositivos fotovoltaicos de similar eficiencia [14]. En estas celdas, a diferencia de las celdas sólidas, es de vital importancia para su buen funcionamiento que la estructura del fotoelectrodo de TiO_2 sea porosa y formada por partículas con dimensiones lineales del orden de los nanómetros interconectadas entre sí. Pues, aunque esta estructura puede dificultar el transporte de los portadores, permite que una mayor área sea sensibilizada y por tanto una mayor absorción de la luz visible por parte de la monocapa de colorante. Con solo el espesor de una monocapa se puede para garantizar la inyección del electrón excitado en el colorante al TiO_2 al cual se encuentra unido; pero la radiación absorbida por moléculas enlazadas con otras moléculas del colorante se perdería.

El TiO_2 , dada su gran estabilidad, ha sido el semiconductor más ampliamente utilizado en el diseño de celdas tipo Grätzel. Este es un material ampliamente estudiado en la actualidad, con variadas y múltiples aplicaciones [1, 2, 15]. Por ejemplo, el TiO_2 nanocrystalino ha mostrado buenos resultados en la fotocatalisis de reacciones químicas para la descontaminación del aire y de aguas residuales [33-36]. En estas aplicaciones el TiO_2 ha sido empleado tanto en forma de polvo como depositado en forma de capa sobre algún determinado sustrato. El TiO_2 soportado (en forma de capa) es especialmente útil en las aplicaciones de fotocatalisis de gases contaminantes ambientales o fotoelectrocatalisis. El TiO_2 depositado en forma de capa, también ha sido utilizado en el diseño de celdas fotoelectroquímicas para la fotólisis del agua, o sea,

obtención de hidrógeno de la descomposición del agua utilizando solo radiación luminosa [37-39]. Es conocido que el hidrógeno obtenido del agua utilizando la energía solar será el portador energético ideal en el futuro. Su combustión con el aire produce de nuevo agua, por lo que es un portador energético renovable que despierta gran interés [16,17].

Las nanopartículas de TiO_2 también son aprovechadas en la industria de los cosméticos mediante la cobertura de polvos de titanio para inhibir la actividad fotocatalítica, tal es el caso de la cobertura de silicón de nano partículas de titanio y TiO_2 , en donde la porosidad del silicón juega un papel importante en la absorción de la energía para modular la producción de electrones en la partícula semiconductor de TiO_2 [10].

En resumen el panorama de las aplicaciones que abarca el dióxido de titanio abarca desde la catálisis heterogénea como fotocatalizador, en las celdas solares para la producción de hidrogeno y energía eléctrica, como sensor de gas, como pigmento blanco (cosméticos y pinturas), como un protector contra la corrosión, como cubierta óptica, en cerámica, en dispositivos eléctricos como los varistores. Es importante en las ciencias de la tierra, juega el rol de biocompatibilidor para los implantes de huesos, está en discusión un una nueva generación de MOSFETS, como material espaciador en los sistemas de válvula de spin y se buscan aplicación de su forma nanoestructurada para las baterías basadas en litio y los dispositivos electrocrómicos.

Un mejor entendimiento y mejora de las reacciones catalíticas es una de las principales razones para investigar las superficies de TiO_2 . Porque la mayoría de la catálisis heterogénea consiste en depositar pequeños clúster metálicos sobre un substrato que sea un oxido, existen muchos estudios de metales sobre TiO_2 . Estos sistemas metal/ TiO_2 siempre sirven como los modelos a segur. Tradicionalmente el TiO_2 es un componente en la mezcla de catálisis vanadio/titanio usado para selectas reacciones de oxidación. El dióxido de titanio no es conveniente como un

material de soporte estructural, pero pequeñas adiciones de titanio pueden modificar la catálisis basada en metales de una manera muy significativa. La llamada interacción de soporte de metal fuerte (SMSI) es, al menos en parte, dada la encapsulación de las partículas metálicas por una reducida cubierta de TiO_x [11]. Recientemente, este fenómeno fue retomado usando técnicas de la ciencia de superficies. El descubrimiento de que partículas de oro finamente distribuidas sobre la superficie de TiO_2 y otros óxidos metálicos oxidaba el CO a bajas temperaturas [12] ha motivado también a la comunidad científica.

Las propiedades fotoeléctricas y fotoquímicas específicas son otro enfoque activo en la investigación actual. El trabajo inicial de Fujishima y Honda [13] sobre la fotólisis del agua por electrodos de TiO_2 en ausencia de voltaje externo, y la idea de que los defectos en la superficie juegan un papel preponderante en la descomposición del agua en H_2 y O_2 , ha estimulado mucho los recientes trabajos del TiO_2 , desafortunadamente el TiO_2 un bajo rendimiento cuántico para la conversión fotoquímica de energía solar. El uso de suspensiones coloidales con la adición de moléculas de tinta ha mostrado una notable mejora en la eficiencia de las celdas solares, situando a los convertidores fotoelectroquímicos basados en TiO_2 en un competidor económicamente redituable del silicio.

Un mejor entendimiento de los mecanismos fisicoquímicos que dan origen al comportamiento del dióxido de titanio como un semiconductor tipo n o tipo p en conjunto con otras superficies semiconductoras se puede adquirir haciendo experimentos de crecimiento de películas delgadas por métodos físicos donde la naturaleza energética de las condiciones iniciales permita conservar la estequiometría y la estructura cristalina deseada, tal es el caso de la técnica de ablación láser metodología de estudio de este trabajo a la cual se dedica una sección en el capítulo 4.

1.2 Objetivos y estructura del trabajo

La hipótesis inicial de este trabajo propone la impurificación de las películas de TiO_2 con el ion Cr para promover una modificación en el comportamiento semiconductor así como también la elaboración de una junta **np** con la finalidad de medir valores de eficiencia y proyectarlo para la aplicación en dispositivos de estado sólido aprovechando las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , después de hacer una serie de pruebas preliminares donde se obtenía una estructura cristalina y una morfología no adecuadas para la aplicación en un dispositivo la hipótesis inicial fue complementada con el estudio de superficies metálicas que obtenían la estructura cristalina deseada sinterizando en una atmosfera rica en oxígeno.

Las películas se obtuvieron mediante ablación láser (PLD) a partir de blancos metálicos de Ti, Ni y TiO_2 (25-30 de diámetro, 5-8 mm grosor) a diferentes concentraciones de cromo obtenidas prensando y sinterizando soluciones sólidas de óxidos precursores de alta pureza de TiO_2 y Cr_2O_3 de la compañía ALFA-AESAR. Los depósitos se llevaron a cabo en una cámara de vacío hecha de acero y fabricada en el CNYN – UNAM utilizando un láser pulsado YAG:Nd, con $\lambda = 266 \text{ nm}$ (*Spectra-Physics model INDI-40HG*). El haz se enfoca sobre el blanco metálico o cerámico de TiO_2 con una afluencia de energía de $\sim 3 \text{ J/cm}^2$ y repeticiones de 1-10 Hz.

La interacción de los pulsos de alta densidad de energía del láser con un material sólido es capaz de generar partículas con características fuera del equilibrio. La mayoría de éstas son especies atómicas y moleculares, electrónica y vibracionalmente excitadas, con energías cinéticas

suficientes para superar las barreras que conduzcan a la formación de nuevos compuestos o fases singulares.

Así pues se estableció un objetivo de tesis plausible para los materiales y equipo del centro de nanociencias y nanotecnología de la UNAM campus Ensenada, lo cual tiene un peso significativo en el proyecto pues toda la elaboración del dispositivo micro electrónico fue desarrollado en el país.

OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO

Obtener películas delgadas de dióxido de titanio y dióxido de titanio dopadas con cromo y explicar el comportamiento semiconductor para mejorar las propiedades haciendo una junta semiconductor p-n que exhiba valores de eficiencia comparables con los materiales actuales utilizados para dispositivos de tecnología solar.

La importancia que la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías en el área de dispositivos fotovoltaicos tiene en la aplicación de la mejora continua de energías renovables es de carácter internacional. Actualmente en el planeta se está generando conciencia para direccionar los esfuerzos de la ciencia en aras de un mejor manejo y conservación de los recursos naturales. Este trabajo pretende de manera cuidadosa y desde sus parámetros hacer una aportación en esta dirección.

REFERENCIAS

1. - Varghese O.K., Paulose M. and Grimes C.A., “*Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells*”, *Nature Nanotech.* (2009) **4** 592-597
2. - Nowotny J., Bak T., Nowotny M.K. and Shepard L.R., “*Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties*”, *Int. J. Hydrogen Energy* (2007) **32** 2609-2629
3. - Nakano Y., Morikawa T., Ohwaki T. and Taga Y., “*Deep-level spectroscopy investigation of N-doped TiO₂ films*”, *Appl. Phys. Lett.* (2005) **86** 2104-2106
- 4.- Matsumoto Y., Hirata G.A., Takakura H., Okamoto H. and Hamakawa Y., “*A new type of high efficiency with low-cost solar cell having the structure uc-SiC/polycrystalline silicon solar cell*”, *J. Appl. Phys.* (1990) **67** 6538-6543
5. - Asahi R., Morikawa T., Ohwaki K. and Taga Y., “*Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxide*”, *Science* (2001) **293** 269-271
6. - Xie Y. and Zhao X., “*The effects of synthesis temperature on the structure and visible-light-induced catalytic activity of F-N-coped and S-N-codoped titania*”, *J. Mol. Catal. A* (2008) **285** 142-149
- 7.- Wang Y., Feng C., Jin Z., Zhang J., Yang J. and Zhang S., “*A novel N-doped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity*”, *J. Mol. Catalysis A* **260** (2006) 1-3

- 8.-Leo Chau-Kuang Liao,Chu-Che Lin, “*Semiconductor characterization of Cr³⁺ - doped titania electrodes with p-n homojunction devices*”. Thin Solid Films (2008) 516 1998-2002.
- 9.- Mingkui Wang, Soo-Jin Moon, Mingfei Xu, Kethineni Chittibabu, Peng Wang, Ngoc-Le Cevey-Ha, Robin Humphry-Baker, Shaik M. Zakeeruddin,* and Michael Gratzel, “*Efficient and Stable Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Based on a High-Molar-Extinction-Coefficient Sensitizer*”, *Small* (2010)6, No.2 319-324.
- 10.-Ahmed Mohamed El-Toni,Shu Yin, Tsugio Sato, “*Control of silica shell and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania*”, *Journal of colloid and interface sciences*,(2006)No. **300**123-130
- 11.- G.L. Haller, D.E. Resasco, Adv. Catal. 36 (1989) 173.
- 12.-M. Ando, T.Kobayashi,M.Haruta, Catal. Today 36 (1997) 135.
13. - A. Fujishima, K.Honda Nature 238 (1972) 37.
14. - M Valden, X Lai, D.W Goodman . Science 281 (1998)1647
15. - L Zhang, F.Cosandey, r Persaud, T.e Madey, surface Science 439 71 (1978) 199
- 16.-O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Chemical Review 93 (1993) 185
- 17.-D.Y. Goswami, Engineering of the solar photocatalytic detoxification and disinfection precesses, in K.W. Boer (Ed) Advances in solar energy, Vol 10, American energy society, boulder, CO, 1995,165pp

Capítulo 2

Propiedades de TiO₂

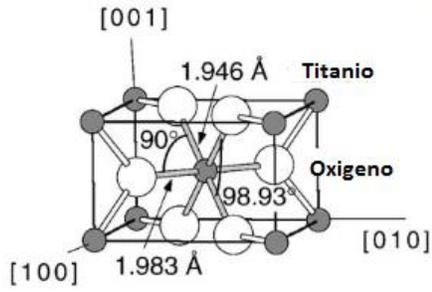
2.1 Dióxido de titanio TiO₂

En este capítulo se estudia de manera particular el dióxido de titanio, el sistema cristalino más investigado en la ciencia de superficies de los óxidos metálicos. En la literatura se presentan superficies de las estructuras rutilo y anatasa que crecen en las direcciones (100), (110), (001). La estructura de bulto y los defectos de bulto (de importante relevancia para las propiedades de la superficie) también son estudiadas. Las reglas para predecir la estabilidad de las superficies de TiO₂ serán ejemplificadas para la estructura de rutilo (110). Las predicciones teóricas que concuerdan con datos experimentales en la literatura determinan relajaciones de la estructura en las diversas geometrías que se presentan en la superficie, los defectos como orientaciones de escalón, defectos puntuales y de línea, impurezas, manifestaciones en la superficie de los planos cristalográficos adyacentes también serán discutidos.

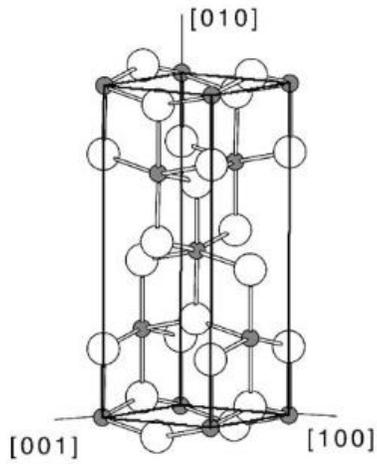
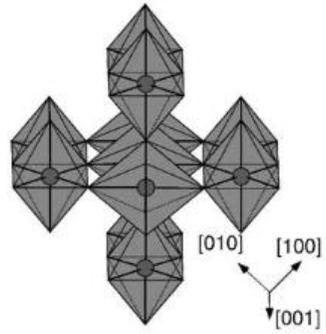
Desentrañar la relación entre la estructura atómica de la superficie y otras propiedades físicas y químicas es probablemente el reto más importante de la ciencia de superficies. Dentro del conjunto de enlaces iónicos y covalentes en los sistemas de óxidos metálicos, la estructura de la superficie tiene siempre una fuerte influencia en la química local de la superficie comparada usualmente con el caso de metales o semiconductores elementales.

Haciendo una breve descripción de la estructura de bulto de los cristales de TiO_2 y sus planos cristalinos estables y explicando el por qué la no-estequiometría de bulto tiene una importancia en las propiedades de la superficie de TiO_2 se puede entender mejor los mecanismos que se llevan a cabo al cristalizar una película delgada del material, existen varios comportamientos que serán discutidos en los siguientes párrafos.

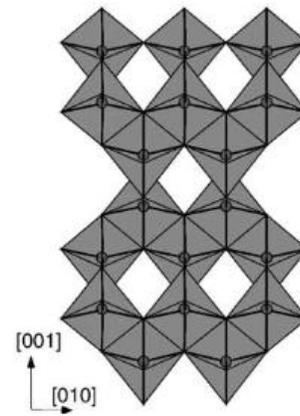
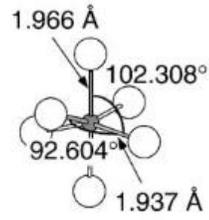
Para el entendimiento general del problema se usará como ejemplo la superficie de rutilo (110) como una rebanada de la estructura de bulto, debido a las grandes concordancias existentes entre la teoría y los datos experimentales aunque con diferencias en la conectividad de varios planos en algunos aspectos [1]. Los defectos de la superficie se pueden categorizar en escalones, vacancias de oxígeno, defectos de línea, impurezas comunes, y la manifestación de planos cristalográficos adyacentes en la superficie.



Rutilo



Anatasa



; principales,

primeras ; rutilo (tetragon $D_{4h}^{14} - \frac{P4_2}{mnr}$, a

anatasa (tetragon $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$, a=b= 3.7

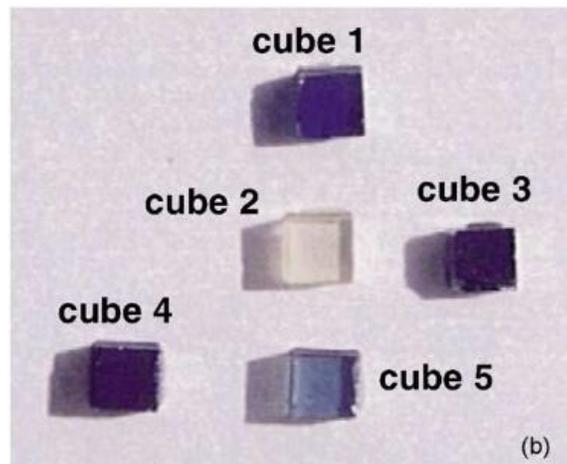
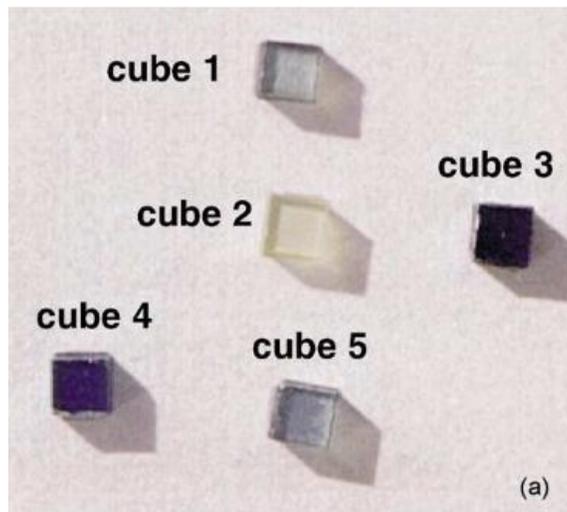
$D_{2h}^{15} - Pbca$, a= 5.436 Å, b:

distorsión ver **figura 1**. En cada estructura, los dos enlaces entre titanio y oxígeno en los ápices del octaedro son ligeramente más largos. Una desviación escalable de 90° se puede observar en la anatasa. En la estructura tipo rutilo, el octaedro vecino comparte la esquina a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ y esta fija con su eje largo alternado por 90° . En la estructura anatasa la esquina del octaedro forma plano (001).

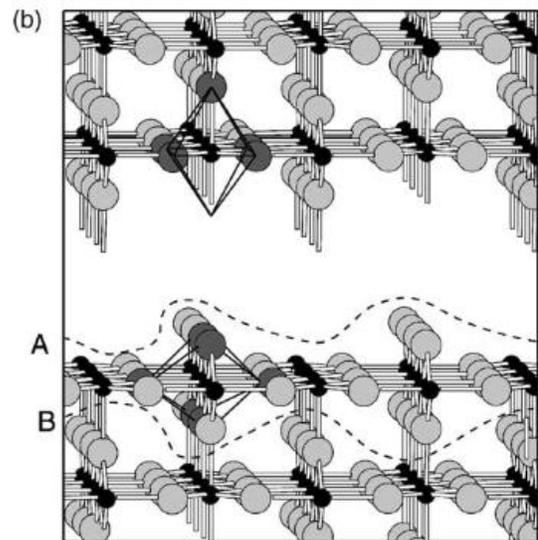
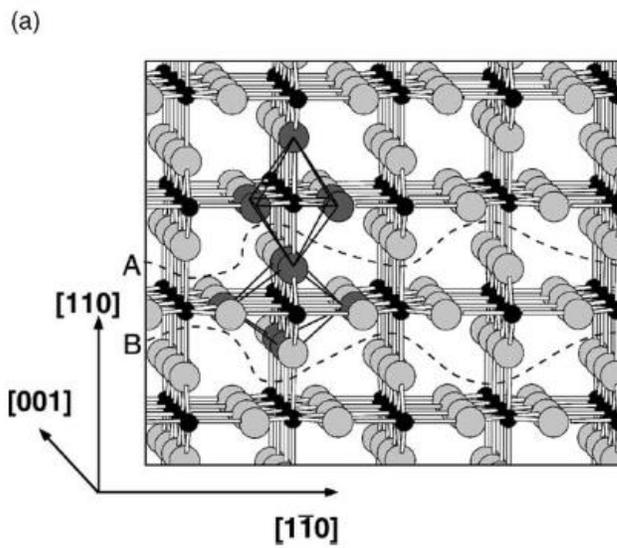
El diagrama de fases del sistema oxígeno titanio es muy rico y presenta diversas fases estables con una variedad de estructuras cristalinas. A consecuencia de esto es fácil la reducción en TiO_2 . La reducción de bulto y el resultado de los centros de color se reflejan en el pronunciado cambio de color de los cristales de TiO_2 que varía en los monocristales del transparente al opaco, y eventualmente al azul oscuro. Estos defectos intrínsecos dan como resultado el dopaje tipo-n y una alta conductividad, ver **figura 2 y tabla 1**. La alta conductividad hace que los cristales de TiO_2 sean sistemas de óxido convenientes para aplicaciones experimentales.

Los defectos de bulto juegan un rol preponderante en la variedad e fenómenos de superficie donde la sinterización a altas temperaturas es necesaria algunos ejemplos son la encapsulación de platino, la reoxidación, procesos de reestructuración y reconstrucción, y la absorción del azufre y otros compuestos inorgánicos. La relación entre el color del cristal, la conductividad, los defectos de bulto caracterizados por mediciones EPR, y la estructura del rutilo (110) han sido investigadas sistemáticamente por Li et al [4].

La estructura de bulto de cristales reducidos de la forma TiO_{2-x} es mucho más compleja por contar con defectos producidos por dobles vacancias de oxígeno, sitios intersticiales de Ti^{+3} y Ti^{+4} , y defectos planares del tipo CSP's. La estructura de los defectos varía con la deficiencia de oxígeno que depende de la temperatura, presión de gas, impurezas, etc.



	Cubo2	Cubo5	Cubo5	Cubo4	Cubo3
Resistividad (cm)	1835.0	108.24	46.76	24.06	8.94



canales abiertos en a lo largo de la dirección [001]. Las líneas punteadas A y B encierran la unidad de carga eléctrica neutra que se repite sin el momento dipolar perpendicular a la dirección [110] (el plano cristalino es “tipo 1” de acuerdo a la clasificación de P.W. Tasker et al. [5]. (b) el cristal se corta en la dirección A, se rompe el mismo número de enlaces Ti-O y O-Ti, y la superficie se autocompensa. El resultado en las superficies (110) es estable y con suficiente evidencia experimental para que la superficie (1x1) de TiO_2 exista.

La superficie de rutilo (110) es la cara cristalina más estable y la guía más simple usada para predecir la estructura y estabilidad del TiO_2 (110)-(1x1). como estos conceptos son muy comunes para el estudio de de las otras caras del cristal de TiO_2 , así también otros tipos de óxidos usan esta superficie como ejemplo.

Hay dos conceptos que es bueno introducir para la predicción de la estabilidad de estructuras de óxidos, uno es el truncamiento de bulbo donde asocia la estabilidad de las superficies iónicas basado únicamente en consideraciones electrostáticas. El segundo concepto es la autocompensación, que es un concepto originalmente desarrollado para las superficies de compuestos semiconductores y aplicado a la superficies de óxidos metálicos [6]. Las superficies más estables son predichas como aquellas que se autocompensan, lo que significa que el exceso de carga derivado de las pendientes de los enlaces catiónicos compensan las producidas por la pendiente de los enlaces anionicos. La red resultante es aquella en donde las pendientes tanto de los cationes como aniones está completamente llena de superficies estables. Este modelo está permitido para el carácter parcialmente covalente que se encuentra en muchos óxidos metálicos, incluyendo el TiO_2 . Ambos conceptos son utilizados de manera complementaria, y representan una condición necesaria (pero no suficiente) para la estabilidad iónica de la superficie. Muy a

menudo, la estabilidad de las superficies de los óxidos metálicos para las cuales la estructura es no polar está llena de explicaciones basadas en el criterio de autocompensación.

Algunos otros datos referentes a las propiedades del TiO₂ se pueden encontrar en el apéndice A al final de este trabajo.

Referencias

1. N.M. Harrison, X.G. Wang, J. Muscat, M. Scheffler, Faraday Discuss., Chem. Soc. 114 (1999) 305.
2. F.A. Grant, Rev. Mod. Phys. 31 (1959) 646.
3. L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison et al., Nature 410 (2001) 653.
4. U. Diebold, M. Li, O. Dulub, et al., Surface Review Letters 5-6 (2000) 613.
5. P.W. Tasker, J.Phys. C 12 (1979) 4977
6. J.P LaFemina, Crit. Rev. Surf. Chem. 3 (1994) 297.

Capítulo 3

Principios físicos

3.1 Unión de semiconductor tipo n y tipo p

En esta sección se presentara la física básica del dispositivo, las características estáticas y dinámicas ideales, los principios de funcionamiento y aplicaciones prácticas de uniones **pn**.

A diferencia de un diodo Schottky (un dispositivo portador mayoritario basado en la unión de un metal y un semiconductor), un diodo de unión **pn** se conoce como un dispositivo de portadores minoritarios donde la conducción de la corriente es controlada por la difusión de los portadores minoritarios (es decir, los electrones en la región **p** y agujeros en la región **n**).

Un diodo de unión **pn** se puede fabricar por el envenenamiento o dopaje del material semiconductor con impurezas (es decir, aceptores o donantes de portadores electrónicos) para formar las regiones **p** y **n** del diodo. Cuando la unión **pn** se forma en el mismo semiconductor que se conoce como una homounión **pn**. Por otro lado, si una unión **pn** se forma mediante el uso de dos materiales semiconductores de diferentes intervalos de banda y con impurezas dopantes opuestas, se llama heterounión **pn**. Se considerara los dos casos tanto el **pn** homo-y heterodiodos.

La unión **pn** juega un papel importante en la fabricación de una amplia variedad de dispositivos electrónicos y fotónicos, ya que la unión **pn** es el dispositivo básico para la construcción de diodos y transistores de diferentes tipos. Por ejemplo, las estructuras de unión **pn** se han utilizado en la fabricación de los diodos de conmutación, diodos rectificadores, celdas solares, diodos emisores de luz (LED), diodos láser (LD), fotodetectores, transistores bipolares de unión (BJT), transistores bipolares de heterounión (HBT), y los transistores de efecto de campo (JFET), de metal-semiconductor transistores de efecto de campo (MESFET), transistores de alta movilidad

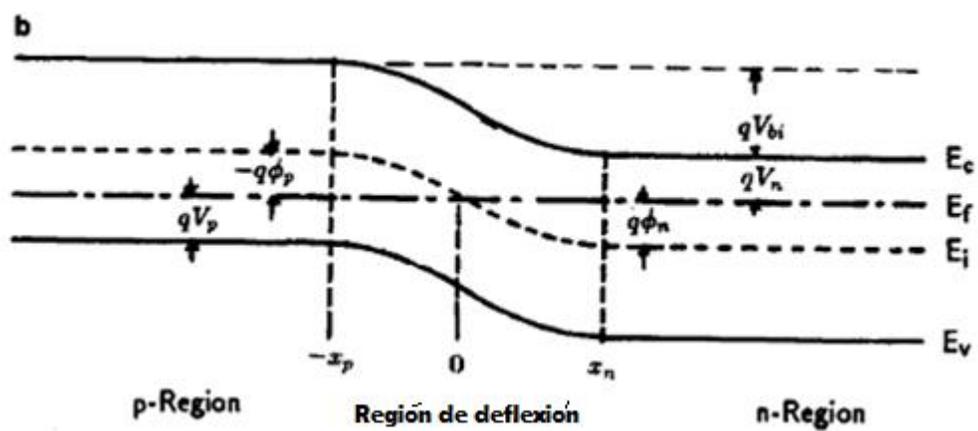
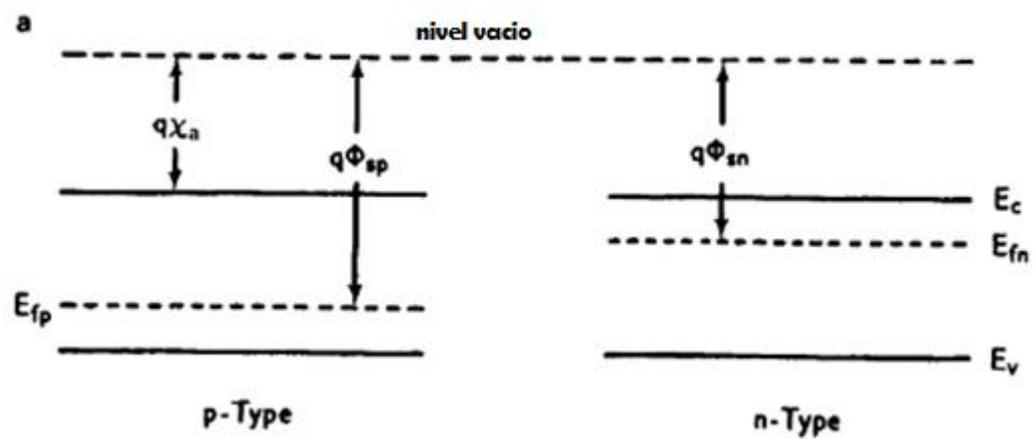
de electrones (HEMT), diodos de túnel, (RMC) y dispositivos de superred (SL), entre otros. Las heterouniones pueden formarse a partir de una amplia variedad de elementos y compuestos semiconductores como n-Si/p-SiGe, n-ZnSe/p-GaAs, p-AlGaAs/n-GaAs, p-Ge/n-GaAs, n-InGaAs / nInP, p-InAlAs/n-InGaAs, p-GaN/n-InGaN y dispositivos electrónicos y fotónicos semiconductores p-AlGaN/n-InGaN.

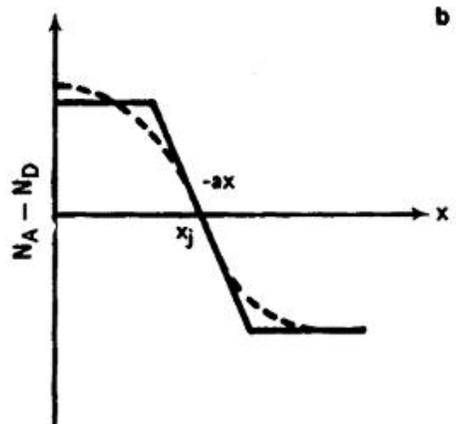
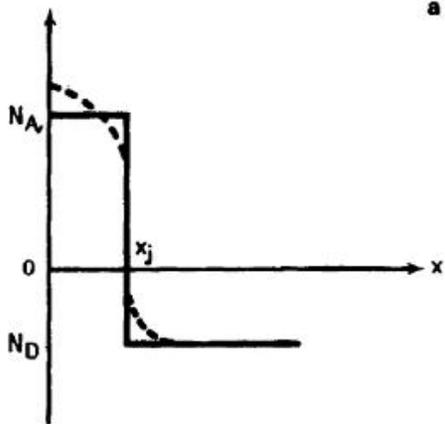
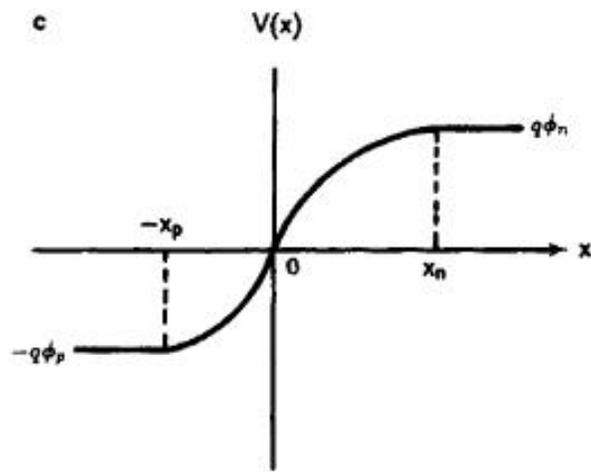
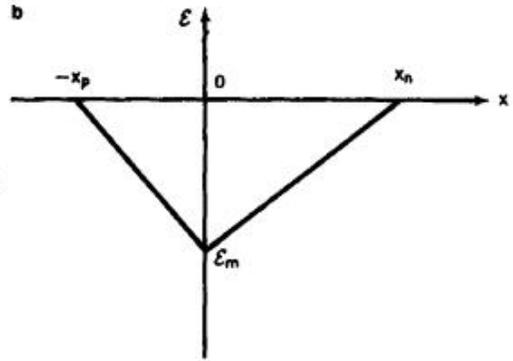
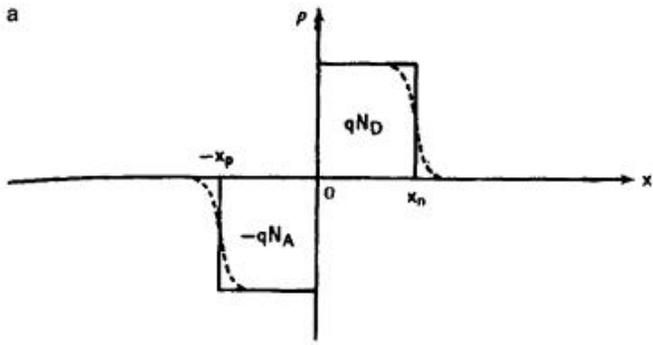
Un diodo de unión **pn** se forma al interactuar dos semiconductores: aquellos cuyos portadores de carga eléctrica en la conductividad son los electrones **tipo n** “**donante**” y aquellos cuyos portadores de carga son los huecos **tipo p** “**acceptor**” (donde el hueco es la ausencia de un electrón que deja a la región con una carga positiva, esta corriente va en dirección contraria a la de los electrones). A partir de esta estructura se puede diseñar y fabricar una amplia variedad de dispositivos electrónicos y fotónicos. El principal mecanismo de movilidad para las cargas eléctricas en un diodo semiconductor se lleva a cabo cuando una impureza de dopaje opuesto (es decir, donante o acceptor de impurezas) se introduce en una región del semiconductor mediante el uso de alguna técnica experimental, como pueden ser: la aleación, la difusión térmica, implantación de iones o la técnica de crecimiento epitaxial. Por ejemplo, un diodo de unión **pn** de silicio se puede formar cuando una impureza de **tipo p** tales como boro (B), aluminio (Al), o galio (Ga) se introduce en un sustrato de silicio de **tipo n** a través de la difusión térmica o implantación de iones. Por otro lado, se forma una unión **pn** en el silicio cuando una impureza de dopaje de **tipo n** tales como el fósforo (P) o arsénico (As) se introduce en un sustrato de silicio de **tipo p**. Estos dopantes son impurezas iónicas generadas en la matriz cristalina del silicio.

La impureza **tipo n** se llama la impureza donante, ya que aportará un electrón extra a la estructura cristalina del silicio, mientras que la impureza de dopaje de **tipo p** se llama la impureza aceptora, ya que le dará un hueco adicional a la estructura cristalina del silicio. Para los

semiconductores compuestos III-V tales como GaAs, InP, InGaAs, y AlGaAs, una unión **pn** se puede formar en estos sistemas de materiales mediante el uso de diferentes técnicas de crecimiento tales como epitaxia en fase líquida (LPE), epitaxia en fase vapor (VPE) , deposición de metal-orgánico de vapor químico (MOCVD) y epitaxia de haces moleculares (MBE).

En la **Figura 4 a y b** se muestran los diagramas de bandas de energía de una unión **pn** en condiciones de equilibrio térmico antes y después del contacto. El nivel de Fermi es constante a través de toda la región de la unión **pn** en condiciones de equilibrio térmico. **La figura 5** muestra la distribución de carga en las regiones llamadas cuasineutrales de carga para las regiones **p-y n** así como la región de deflexión de la unión (en la parte central). En general, dependiendo de las impurezas de los portadores de la unión, la difusión de los portadores de carga en una unión **pn** puede ser aproximada por una forma de escalón (línea sólida), o por el perfil que muestra la línea punteada. Como se muestra en la **Figura 6 a**, donde la línea sólida representa el perfil de impurezas de la unión metálica llamada de baja difusión del diodo, mientras que en la **Figura 6b** se ilustra el perfil de impurezas con una mayor difusión de los portadores que tiene una pendiente menos pronunciada, la diferencia entre las dos graficas radica en un cambio en la pendiente de acuerdo a la cantidad de portadores minoritarios en la unión.





$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_s} = \left(\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_s}\right)(n - p - N_d + N_a).$$

$$n = n_i \exp\left(\frac{\phi_n}{V_T}\right)$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{-\phi_p}{V_T}\right),$$

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = 0$$

$$n - p - N_d + N_a = 0$$

$$\phi_n = V_T \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right).$$

$$\phi_p = -V_T \ln \left(\frac{N_a}{n_i} \right).$$

$$V_{\text{bi}} = \phi_{\text{n}} - \phi_{\text{p}} = V_{\text{T}} \ln \left(\frac{N_{\text{d}} N_{\text{a}}}{n_{\text{i}}^2} \right)$$

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = \left(\frac{q}{\varepsilon_{\text{s}} \varepsilon_0} \right) (N_{\text{a}} - N_{\text{d}})$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{qN_d}{\epsilon_0\epsilon_s}$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{qN_a}{\epsilon_0\epsilon_s}$$

$$N_a x_n = N_d x_p$$

$$W_d = x_n + x_p$$

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{dV(x)}{dx} = \left(\frac{qN_d}{\epsilon_0\epsilon_s}\right)(x - x_n)$$

$$\mathcal{E}(x) = \mathcal{E}_m \left(1 - \frac{x}{x_n}\right)$$

$$\mathcal{E}_m = qN_dx_n/\epsilon_0\epsilon_s$$

$$\mathcal{E}(x) = -\left(\frac{qN_a}{\epsilon_s\epsilon_0}\right)(x + x_p)$$

$$V(x) = V_n - \left(\frac{qN_dx_n^2}{2\epsilon_s\epsilon_0}\right)\left(1 - \frac{x}{x_n}\right)^2$$

$$V(x) = V_p + \left(\frac{qN_ax_p^2}{2\epsilon_0\epsilon_s}\right)\left(1 - \frac{x}{x_p}\right)^2$$

$$V_n = V_T \ln(N_c/N_d)$$

$$V_p = V_T \ln(N_v/N_a)$$

$$W_d = x_n + x_p = \left[\left(\frac{2\epsilon_s\epsilon_0 V_{bi}}{q}\right)\left(\frac{N_d + N_a}{N_d N_a}\right)\right]^{1/2}$$

$$N_a - N_d = -ax$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\left(\frac{q}{\epsilon_0\epsilon_s}\right)ax$$

$$W_d = \left[\frac{12\epsilon_0\epsilon_s V_{bi}}{qa}\right]^{1/3}$$

$$V_{bi} = 2V_T \ln\left(\frac{aW_d}{2n_i}\right)$$

Comparando las ecuaciones (3.19 y 3.22) uno puede encontrar la unión de comportamiento lineal, W_d depende de $(V_{bi}/N_d)^{1/3}$, mientras que para la junta abrupta dependerá de $(V_{bi}/N_d)^{1/2}$

Cuando un voltaje de polarización externa se aplica a un diodo de unión **pn**, la condición de equilibrio térmico se rompe y un flujo de corriente a través de la unión. La resistencia a través de la región de agotamiento es muchos órdenes de magnitud más grande que la resistencia en las regiones cuasineutral, las caídas de tensión a través de ambos los **n** y **p**-cuasineutral regiones son insignificantes en comparación con la caída de tensión en la región de agotamiento. Por lo tanto, es razonable suponer que la tensión aplicada a un diodo de unión **pn** es más o menos igual a la caída de tensión en la región de capa de agotamiento. Las características de corriente-voltaje (**I-V**) de un diodo de unión pn en condiciones de ida y de polarización directa se discuten a continuación.

Cuando un voltaje de polarización externa se aplica a un diodo de unión **pn**, la condición de equilibrio térmico se rompe y surge un flujo de corriente a través de la unión. Partiendo de que la resistencia a través de la región de deflexión es muchos órdenes de magnitud más grande que la resistencia en las regiones cuasineutrales, las caídas de tensión a través de ambos los **n**-y **p**-regiones son insignificantes en comparación con la caída de tensión en la región de deflexión. Por lo tanto, es razonable suponer que la tensión aplicada a un diodo de unión **pn** es más o menos igual a la caída de tensión en la región de capa de deflexión.

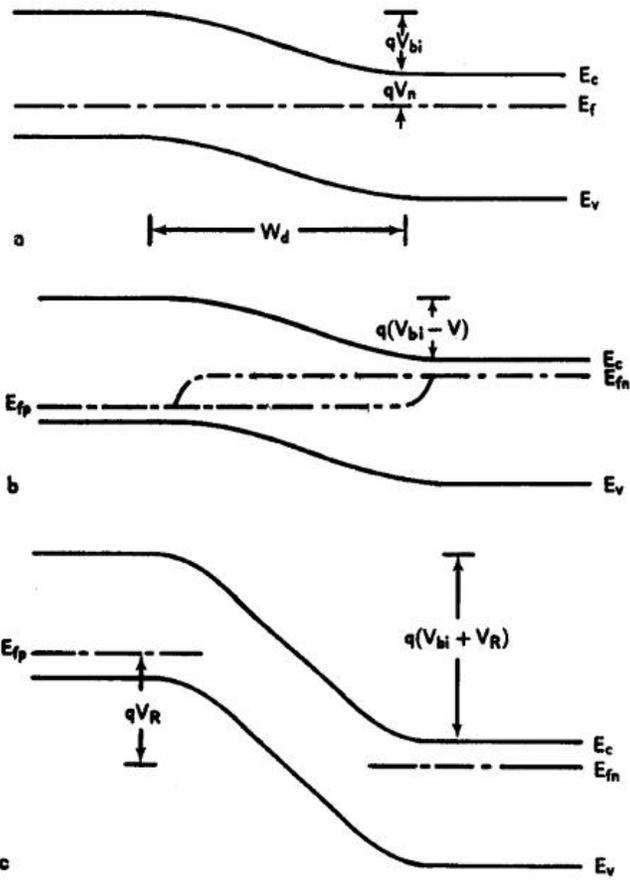
Es importante entonces conocer las características de corriente-voltaje (**I-V**) de un diodo de unión **pn** en condiciones de ida y de polarización directa.

El flujo de corriente en una unión **pn** depende de la polaridad del voltaje aplicado. En condiciones de voltaje directo, la corriente aumenta exponencialmente con la tensión aplicada.

En condiciones de voltaje inverso, el flujo de corriente está limitado principalmente por la corriente de generación térmica y por lo tanto depende muy poco de la tensión aplicada. La **figura 7** muestra los diagramas de bandas de energía para un diodo de unión **pn** bajo: **(a)** cero sesgos, **(b)** de polarización directa, y **(c)** las condiciones de polarización inversa. Como se muestra en la **figura 7b**, cuando una tensión de polarización directa V (es decir, la polaridad positiva aplicada a la del lado **p** y negativa a la del lado **n**) se aplica a la unión **pn**, la barrera de potencial a través de la unión disminuirá a $(V_{bi} - V)$. En este caso, la barrera de potencial para los portadores mayoritarios en la unión se reduce, y se disminuye la anchura de la capa de agotamiento. Por lo tanto, bajo condiciones de polarización directa de un pequeño aumento en la tensión aplicada se traducirá en un gran aumento en el flujo de corriente a través de la unión. Por otro lado, si un voltaje de polarización inversa se aplica a la unión, a continuación, la barrera de potencial a través de la unión se incrementará a $(V_{bi} + V)$, como se muestra en la **Figura 7c**. Por lo tanto, bajo una condición de polarización inversa la barrera de potencial para los portadores mayoritarios y la anchura de capa de agotamiento aumentarán al aumentar el voltaje de polarización inversa. Como resultado, el flujo de corriente a través de la unión se hace muy pequeño, y la impedancia de la unión es extremadamente alta.

La aproximación a la unión abrupta se utiliza para analizar las características **I-V** de un diodo de de unión bajo condiciones de polarización. En el análisis se asume que **(1)** la totalidad de la caída de tensión aplicada es sólo a través de la región de carga espacial de la unión, y es insignificante en las **n** y **p** regiones cuasineutral; **(2)** la solución de la ecuación de Poisson obtenido en equilibrio térmico condiciones pueden ser modificados para el caso de polarización aplicada, y **(3)** el potencial total a través de las conexiones de carga espacial región cambia de V_{bi} para el caso de equilibrio a $(V_{bi} \pm V)$ cuando una tensión de polarización se aplica a la unión **pn**. Por lo

$$W_d = x_n + x_p = \left[\left(\frac{2\epsilon_0\epsilon_s(N_a + N_d)}{qN_aN_d} \right) (V_{bi} \pm V) \right]^{1/2}$$



$$W_d = \left[\frac{12\epsilon_0\epsilon_s(V_{bi} \pm V)}{qa} \right]^{1/3}$$

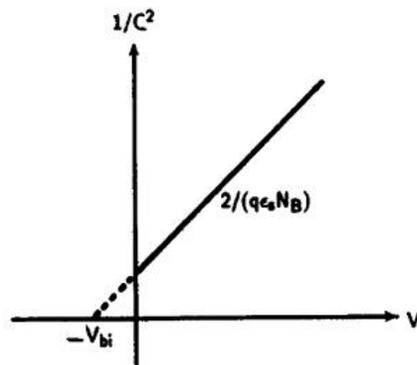
$$\mathcal{E}_m = \frac{qN_d x_n}{\epsilon_0\epsilon_s} \approx \frac{2(V_{bi} - V)}{W_d}$$

$$\mathcal{E}_m = \frac{3(V_{bi} - V)}{2W_d}$$

$$C_j = \frac{dQ_s}{dV} = \frac{d(qN_a x_p)}{dV} = \frac{d(qN_d x_n)}{dV}$$

$$C_j = \sqrt{\frac{q\epsilon_0\epsilon_s}{2(1/N_d + 1/N_a)(V_{bi} - V)}}$$

$$C_j = \frac{dQ_s}{dV} = \frac{\epsilon_s\epsilon_0}{W_d} = \left[\frac{q\epsilon_0\epsilon_s N_d}{2(V_{bi} \pm V)} \right]^{1/2}$$



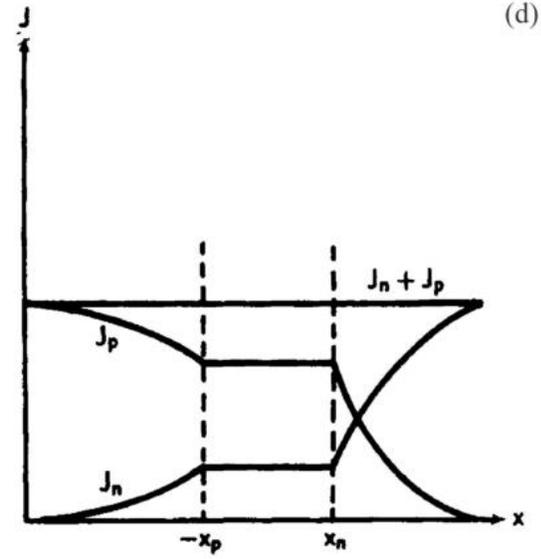
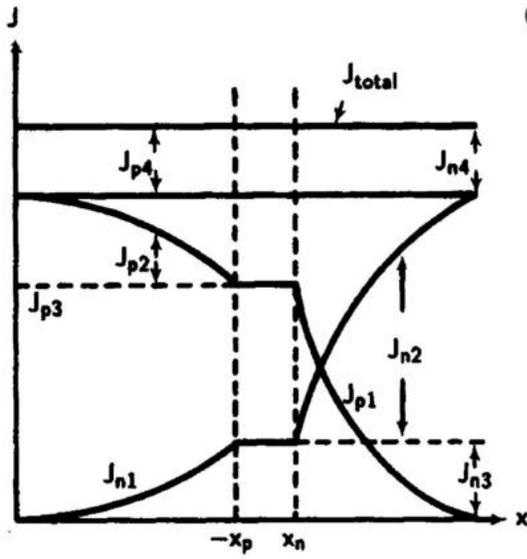
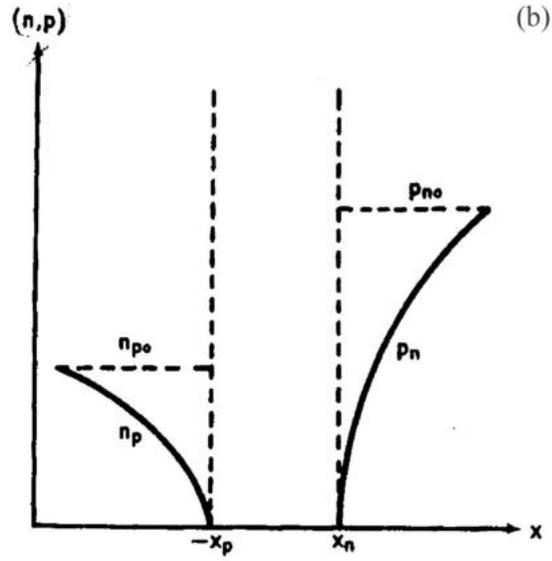
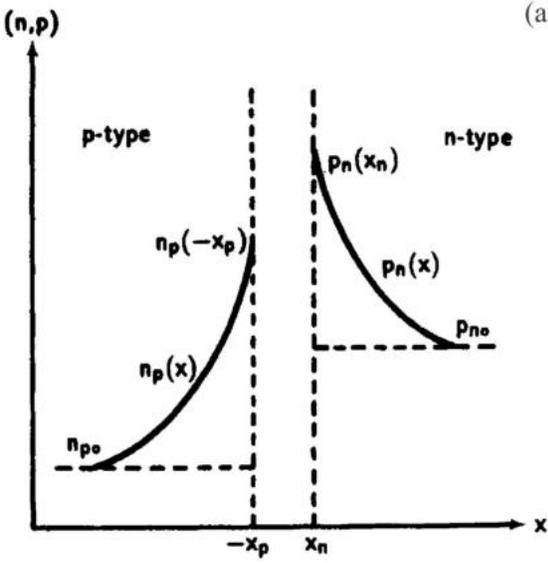
$$C_j = \frac{dQ_s}{dV} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{W_d} = \left[\frac{qa(\epsilon_s \epsilon_0)^2}{12(V_{bi} \pm V)} \right]^{1/3}$$

$$p_n(x_n) = p_{p0}(-x_p) \exp[-q(V_{bi} - V)/k_B T]$$

$$n_p(-x_p) = n_{n0}(x_n) \exp[-q(V_{bi} - V)/k_B T]$$

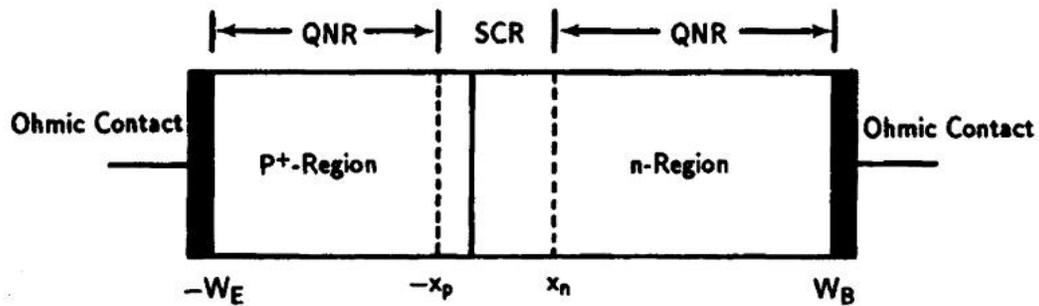
$$p_{p0}(-x_p) = N_a(-x_p)$$

$$n_{n0}(x_n) = N_d(x_n)$$



$$p'_n(x_n) = p_n(x_n) - p_{n0}(x_n) = p_{n0}(x_n)(e^{qV/k_B T} - 1)$$

$$n'_p(x_p) = n_p(x_p) - n_{p0}(x_p) = n_{p0}(x_p)(e^{qV/k_B T} - 1)$$



$$D_p \frac{d^2 p'_n}{dx^2} - \frac{p'_n}{\tau_p} = 0$$

$$p'_n(x) = A e^{-(x-x_n)/L_p} + B e^{(x-x_n)/L_p}$$

$$L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$$

$$p'_n(x) = p_{n0}(e^{qV/k_B T} - 1)e^{-(x-x_n)/L_p},$$

$$J_p(x) = -qD_p \frac{dp'_n}{dx} = \left(\frac{qD_p n_i^2}{N_d L_p} \right) (e^{qV/k_B T} - 1) e^{-(x-x_n)/L_p}$$

$$J_n(x) = qD_n \frac{dn'_p(x)}{dx} = \left(\frac{qD_n n_i^2}{N_a L_n} \right) (e^{qV/k_B T} - 1) e^{(x+x_p)/L_n}$$

$$J = J_{p1}(x_n) + J_{n1}(-x_p) = J_0(e^{qV/k_B T} - 1)$$

$$J_0 = qn_i^2 \left(\frac{D_p}{N_d L_p} + \frac{D_n}{N_a L_n} \right)$$

$$J_0 \propto n_i^2 \propto \exp(-E_g/k_B T)$$

$$p'_n(x) = p_{n0}(e^{qV/k_B T} - 1) \left[1 - \frac{(x - x_n)}{W'_B} \right]$$

$$J_p = -qD_p \frac{dp'_n}{dx} \Big|_{x=x_n} = \left(\frac{qD_p n_i^2}{N_d W'_B} \right) (e^{qV/k_B T} - 1)$$

$$J_n = qD_n \frac{dn_p}{dx} \Big|_{x=-x_p} = \left(\frac{qD_n n_i^2}{N_a W'_E} \right) (e^{qV/k_B T} - 1)$$

$$J = J_n + J_p = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{N_a W'_E} + \frac{D_p}{N_d W'_B} \right) (e^{qV/k_B T} - 1)$$

Esta ecuación muestra que el flujo de la corriente en un diodo de base corta es independiente de las longitudes de difusión de ancho de las capas **n** y **p**.

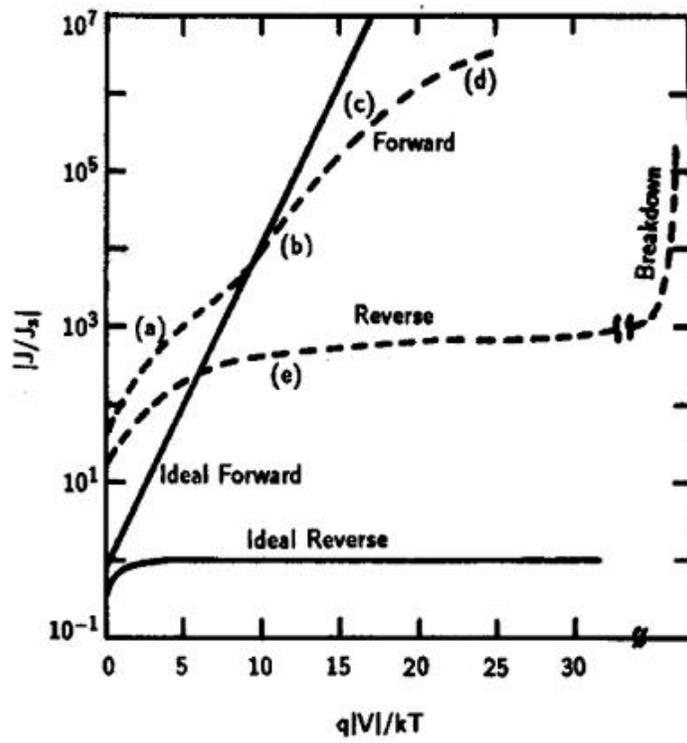
Una comparación de las ecuaciones de densidad de corriente para un diodo de base larga y una de base corta revela que el factor pre exponencial en el largo depende inversamente de la longitud de difusión de portador minoritario, mientras que el factor pre exponencial del corto depende inversamente del espesor de las regiones **n** y **p** del diodo. Esto es fácil de entender, ya que para un diodo de base larga la anchura de la región **n** es mucho más grande que la longitud de difusión de portador minoritario, y se puede esperar que la densidad de corriente de huecos en la región **n** estará influido por el pérdida de recombinación de agujeros en la región **n**. Sin embargo, este no es el caso para el diodo de base corta en la que se espera poca o ninguna pérdida de recombinación por huecos en la región **n**. Es, sin embargo, considerable que ambas ecuaciones. (3.41) y (3.46) puedan predecir la misma dependencia exponencial de la densidad de corriente en términos del voltaje aplicado en condiciones de polarización directa y una muy pequeña densidad de corriente de saturación en condiciones de polarización inversa. Cabe señalar que bajo la condición de polarización inversa, la densidad de corriente de saturación es producida tanto en las regiones cuasineutrales **n** y **p** de la unión por las corrientes de los portadores minoritarios de generación térmica. También se observa que si un lado de la unión está fuertemente dopado, a continuación, la corriente de saturación inversa será determinada por la corriente de generación térmica producida en el lado ligeramente dopado de la unión. Sin embargo, si el ancho de la brecha y los efectos de recombinación Auger se tienen en cuenta en la región de emisor fuertemente dopado, entonces la densidad de corriente de saturación puede ser determinada por el flujo de corriente en la región fuertemente dopado de la unión.

$$U_r = \frac{n_i^2 (e^{qV/k_B T} - 1)}{[p + n + 2n_i \cosh(E_t - E_i)/k_B T] \tau_0}$$

$$J_{\text{gr}} = q \int_0^W U_{\text{r}} dx$$

$$J_{\text{r}} = \frac{q W' n_{\text{i}}^2 (e^{qV/k_{\text{B}}T} - 1)}{2n_{\text{i}}\tau_0 (e^{qV/2k_{\text{B}}T} + 1)} \cong \left(\frac{q W' n_{\text{i}}}{2\tau_0} \right) e^{qV/2k_{\text{B}}T}$$

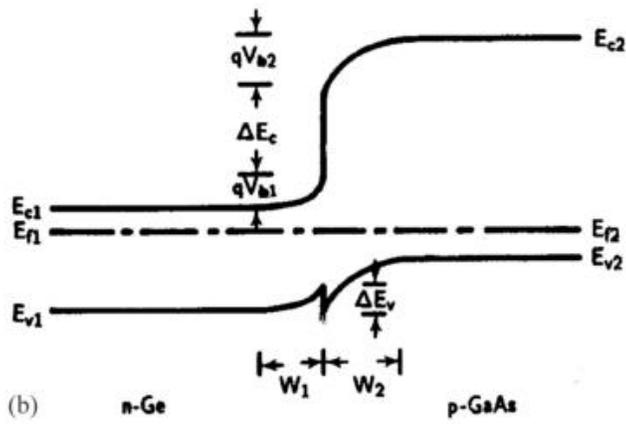
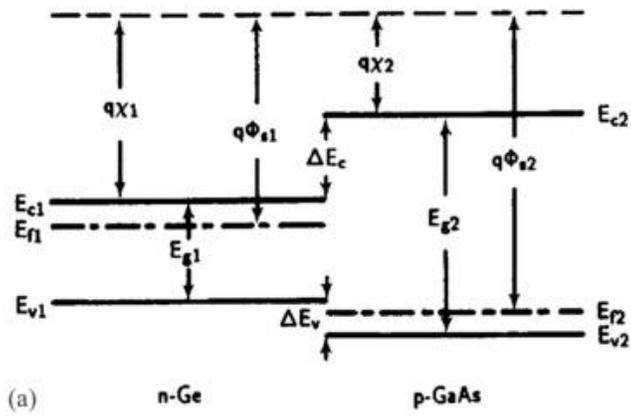
$$J_g = \int_0^{w_i} qU dx = q|U_m|W_i = \frac{qn_iW_i}{\tau_e} \cong \left(\frac{n_i}{\tau_e}\right) \left[\left(\frac{q\varepsilon_0\varepsilon_s}{2N_d}\right)(V_{bi} + V)\right]^{1/2}$$



3.3 Diodo de heterounión pn

Un diodo de heterounión **pn** se puede formar mediante el uso de dos semiconductores de diferentes intervalos de banda y con impurezas dopantes opuestos. Ejemplos de heterounión diodos **pn** son las heteroestructuras de **Ge / GaAs**, **Si / SiGe**, **AlGaAs / GaAs**, **InGaAs / InAlAs**, **In-GaP/GaAs**, **InGaAs / InP** y **GaN / InGaN**. Los diodos de heterounión ofrecen una amplia variedad de aplicaciones importantes para los diodos láser , diodos emisores de luz (LEDs) , fotodetectores , células solares, transistores de efecto de campo (JFET) , transistores de efecto de campo (MODFETs o HEMT) , heterounión transistores bipolares (HBT) , láseres de cascada cuántica , fotodetectores infrarrojos (QWIPs) , láseres de puntos cuánticos y puntos cuánticos fotodetectores infrarrojos. Con los recientes avances en las técnicas de crecimiento epitaxial **MOCVD** y **MBE** de semiconductores compuestos **III-V** y sistemas de **SiGe / Si**, ahora es posible el cultivo de muy alta calidad **III-V** estructuras de heterounión con espesor de capa de **100 Å** , puntos cuánticos , superredes y aplicaciones en diversos dispositivos .

La figura muestra el diagrama de bandas de energía para un semiconductor en equilibrio térmico **n- Ge** y **p- GaAs**, y en la **figura 13b** se muestra el diagrama de bandas de energía de un diodo ideal de heterounión **n-Ge/p-GaAs**. Los diagramas de bandas de energía para un **n-Ge/n-GaAs** ideal, **p-Ge/n-GaAs** , y las heteroestructuras **p-Ge/p-GaAs** sin interfaz de estados se ilustran en las **Figuras 14(a)** ,(b) , y (c) , respectivamente . Aunque los intervalos de banda de energía y las constantes dieléctricas de **Ge** y **GaAs** son muy diferentes, las constantes de red para ambos materiales son casi idénticos (5.6585.654 Å para GaAs). Como resultado se pueden formar en este sistema materiales con heteroestructuras de alta calidad de **Ge / GaAs**, En las **figuras 13b** y **14**, se muestra el diagrama de banda de energía de un diodo de heterounión que es mucho más complicado que el de una homounión pn debido a la presencia de discontinuidades de bandas de

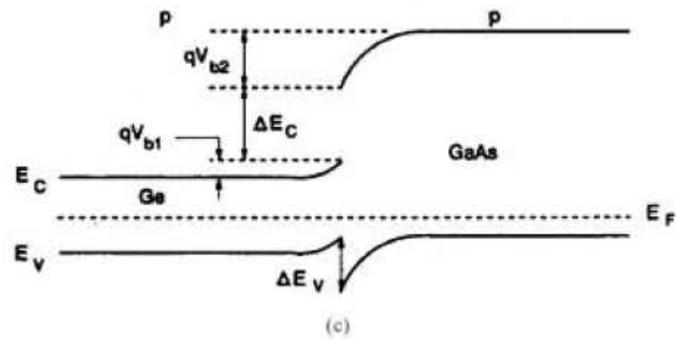
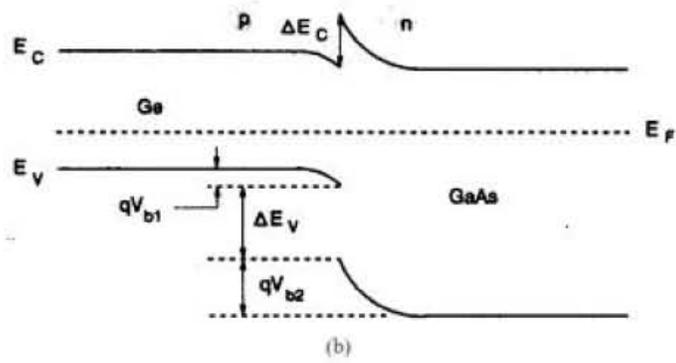
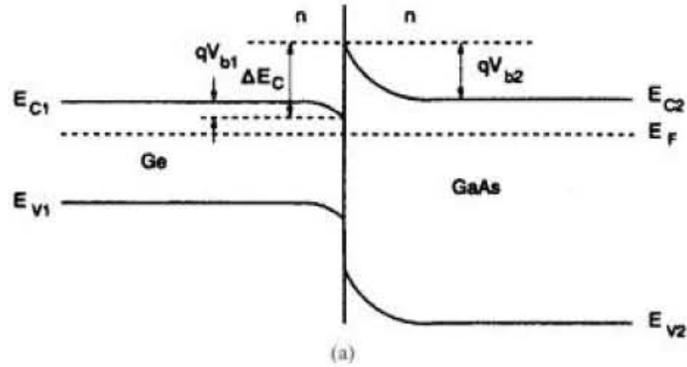


$$\Delta E_c = q(\chi_1 - \chi_2)$$

$$\Delta E_v = (E_{g2} - E_{g1}) - \Delta E_c = \Delta E_g - \Delta E_c,$$

$$V_{b2} = \frac{\epsilon_1 N_{D1}}{\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2}} V_{bi}$$

$$V_{b1} = \frac{\epsilon_2 N_{A2}}{\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2}} V_{bi}$$



$$W_1 = \left[\frac{2N_{A2}\varepsilon_1\varepsilon_2(V_{bi} - V)}{qN_{D1}(\varepsilon_1N_{D1} + \varepsilon_2N_{A2})} \right]^{1/2}$$

$$W_2 = \left[\frac{2N_{D1}\varepsilon_1\varepsilon_2(V_{bi} - V)}{qN_{A2}(\varepsilon_1N_{D1} + \varepsilon_2N_{A2})} \right]^{1/2}$$

$$W_d = W_1 + W_2$$

$$W_d = \left[\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2(V_{bi} - V)(N_{A2}^2 + N_{D1}^2)}{q(\varepsilon_1N_{D1} + \varepsilon_2N_{A2})N_{D1}N_{A2}} \right]^{1/2}$$

$$W_1N_{D1} = W_2N_{A2}$$

$$\varepsilon_1\mathcal{E}_1 = \varepsilon_2\mathcal{E}_2,$$

$$\frac{(V_{b1} - V_1)}{(V_{b2} - V_2)} = \frac{N_{A2}\varepsilon_2}{N_{D1}\varepsilon_1}$$

$$C_j = \left[\frac{q N_{D1} N_{A2} \varepsilon_1 \varepsilon_2}{2(\varepsilon_1 N_{D1} + \varepsilon_2 N_{A2})(V_{bi} - V)} \right]^{1/2}$$

$$A_1 \exp[-(\Delta E_v - q V_{b1})/k_B T] = A_2 \exp(-q V_{b2}/k_B T)$$

$$V_2 = K_2 V_a \quad K_2 = \frac{N_{D1}\epsilon_1}{N_{D1}\epsilon_1 + N_{A2}\epsilon_2} \quad (3.63)$$

$$V_1 = K_1 V_a \quad K_1 = 1 - K_2 \quad (3.64)$$

$$\phi_p = A_1 \exp(-q V_{b2}/k_B T) [\exp(q V_2/k_B T) - \exp(-q V_1/k_B T)]$$

$$J_p = A \exp(-q V_{b2}/k_B T) [\exp(q V_2/k_B T) - \exp(-q V_1/k_B T)] \\ \approx J_0 \left(1 - \frac{V_a}{V_{bi}}\right) [\exp(q V_a/k_B T) - 1],$$

$$J_0 = \left(\frac{q A^* T V_{bi}}{k_B}\right) e^{-q V_{bi}/k_B T}$$

$$e^{q(V_{h1}-V_1)/k_B T} \approx (q/k_B T)(V_{bi} - V_a)$$

$$e^{-qV_a/nk_B T}$$

$$D_e \frac{d^2 n(x)}{dx^2} - \frac{(n(x) - n_0)}{\tau} + \Phi(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} = 0$$

$$D_e \left. \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=0} = s * (n(0) - n_0)$$

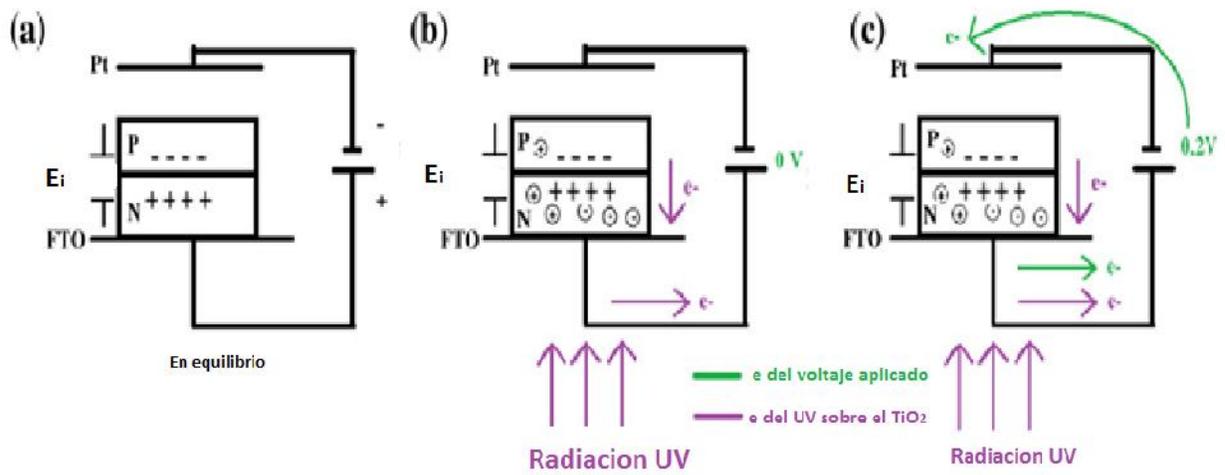
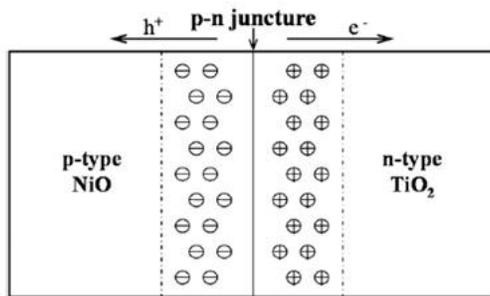
$$\left. \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=d} = 0$$

$$n(x) = C_1 e^{-x/L_e} + C_2 e^{x/L_e} + \frac{\Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e^2}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2] D_e} e^{-\alpha x} + n_0$$

$$C_1 = \left[\frac{\Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e^2}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2] D_e} \right] \left[\frac{(1 - \frac{sL_e}{D_e}) \alpha(\lambda) L_e e^{-\alpha(\lambda)d} - (\alpha(\lambda) L_e + \frac{sL_e}{D_e}) e^{d/L_e}}{2 \frac{sL_e}{D_e} \cosh \left[\frac{d}{L_e} \right] + 2 \sinh \left[\frac{d}{L_e} \right]} \right]$$

$$C_2 = \left[\frac{\Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e^2}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2] D_e} \right] \left[\frac{(1 + \frac{sL_e}{D_e}) \alpha(\lambda) L_e e^{-\alpha(\lambda)d} - (\alpha(\lambda) L_e + \frac{sL_e}{D_e}) e^{-d/L_e}}{2 \frac{sL_e}{D_e} \cosh \left[\frac{d}{L_e} \right] + 2 \sinh \left[\frac{d}{L_e} \right]} \right]$$

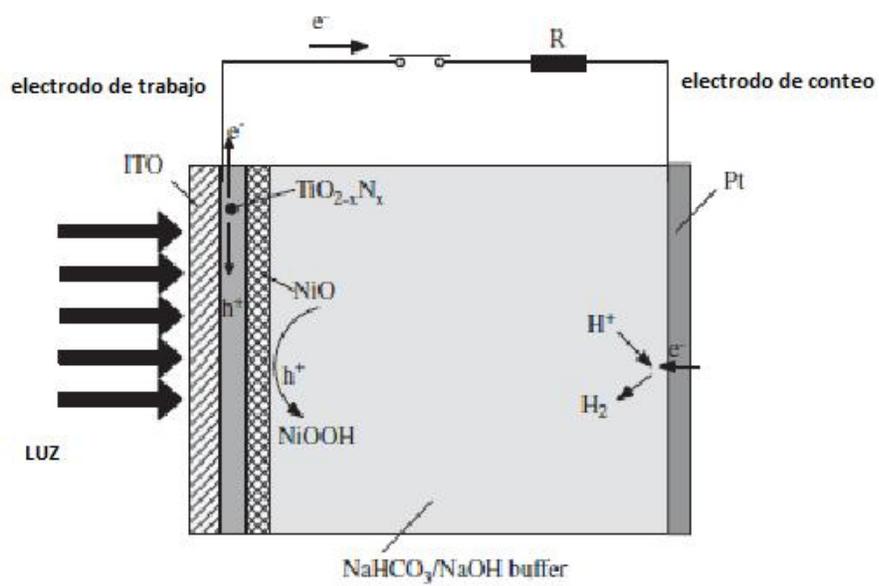
$$J_e = \left[\frac{\Phi(\lambda) \alpha(\lambda) L_e}{[1 - \alpha^2(\lambda) L_e^2]} \left[\frac{\frac{sL_e}{D_e} \alpha(\lambda) L_e e^{-\alpha(\lambda)d} + (\alpha(\lambda) L_e + \frac{sL_e}{D_e}) \sinh\left[\frac{d}{L_e}\right]}{\frac{sL_e}{D_e} \cosh\left[\frac{d}{L_e}\right] + \sinh\left[\frac{d}{L_e}\right]} - \alpha(\lambda) L_e \right] \right]$$



los pares electrón-hueco se generan en TiO_2 , por lo que es un buen conductor. Es por eso que hay una fotocorriente distinguible en la polarización cero en la (b). Los electrones generados tienden a desplazarse hacia el lado positivo del campo eléctrico interno, que luego se llevó a cabo con rapidez hacia el circuito exterior a través del material conductor FTO. Este campo eléctrico interno refuerza la separación electrón-hueco, lo que resulta en una mejor actividad fotocatalítica. La existencia de la unión **pn** puede ser demostrada a partir de los voltajes de polarización. Por ejemplo, en la **figura. 15** (c), la fotocorriente se ha mejorado en la película de $\text{NiO} / \text{TiO}_2$ por debajo de **0,2 V** con la irradiación de luz UV debido a la fotocorriente, rectificada por el campo eléctrico interno, se mueve en la misma dirección de la exterior. Con el mismo razonamiento, el sesgo invertido de **-0,2 V**, la fotocorriente se inhibe tal como se muestra en la referencia [15]

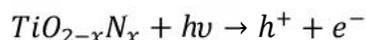
Otro dispositivo de interés es la construcción de dispositivos fotoelectrocromáticos, es decir que en presencia de luz de una cierta longitud de onda cambia **n** las propiedades ópticas del material debido a la acción de los electrones formados por la conversión de fotocorriente en el material semiconductor.

Este caso el óxido de níquel (NiO) ha sido de gran interés y han sido ampliamente estudiados por sus propiedades distintivas en dispositivos electrocromáticos. La película delgada de óxido de níquel se puede utilizar en las ventanas inteligentes y espejos de reflectancia variable de gran aplicación en la industria automotriz entre otras. Hasta ahora, una gran variedad de métodos han sido desarrollados para preparar **NiO** en películas delgadas, tal como evaporación térmica, pulverización catódica, rocío pirolítico (spray pirolisis), electrodeposición, sol-gel, el depósito de baño químico, por otro lado, los materiales basados en TiO_2 se estudian ampliamente en áreas como la fotovoltaica. Recientemente, un nuevo tipo de sistema de dispositivos fotofuncionales

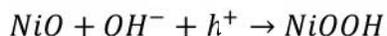


El efecto fotoelectrocromico surge de la acumulaci3n de fotoelectrones por intercalaci3n con cationes (H^+) de neutralizaci3n de la carga. Sin embargo, poco trabajo se ha publicado en la f3sica de este fen3meno relacionado con el **NiO** en pel3culas y la combinaci3n de electrodos **TiO₂** fotosensible. En los 3ltimos a3os, **TiO₂** dopado con N (nit3geno) ha recibido mucha atenci3n como un fotocatalizador prometedor para su actividad de la luz visible y de bajo costo s3ntesis [17-21]. En comparaci3n con el **TiO₂** puro, la ventaja m3s grande para **TiO₂:N** es la energ3a de excitaci3n m3s baja, lo que conduce a una mayor absorbancia de la porci3n visible de la luz solar. En el dispositivo **Figura 16** las pel3culas de **TiO₂** se dopan con N y se sintetizaron en 3xido de indio-esta3o (ITO), como conductor transparente, y sobre el sustrato de vidrio por el m3todo de hidr3lisis.

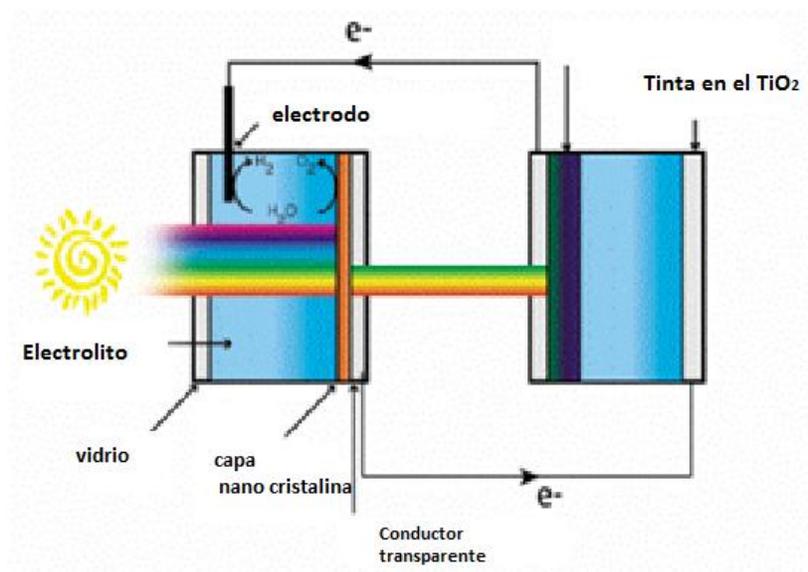
Basado en los experimentos de *H.Huang et al* [16] un posible proceso de la actividad fotoelectrocromica se formula de la siguiente manera. El **TiO₂:N** irradiado conduce a la generaci3n de pares electr3n-hueco en las bandas de conducci3n y de valencia, respectivamente:



Los huecos migran hacia la superficie debido a la presencia de un campo el3ctrico inducido por la carga espacial de **NiO**. La transferencia directa de electrones de la capa de **TiO₂:N** procede debido a la presencia de orificios fotogenerados en la banda de valencia del fotocatalizador, que est3 a punto de generar de este modo un potencial m3s positivo que el del par redox de Ni:



La oxidaci3n del **NiO** a **NiOOH** conduce a fotocromismo desde casi transparente a marr3n. Los electrones fotogenerados de la capa de **TiO₂:N** se les permite fluir a trav3s de un circuito externo desde la capa de **TiO₂:N** para el electrodo de Pt, y luego se consume por la reducci3n

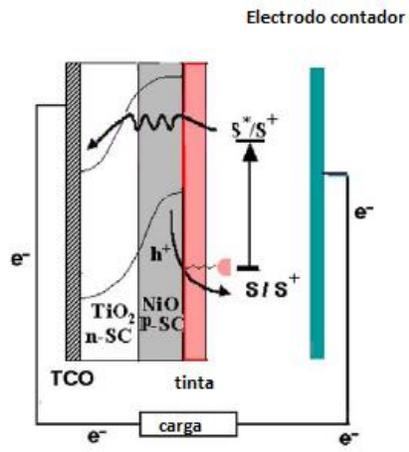


La estrategia sugerida por algunos autores para el mejoramiento en la eficiencia de este tipo de celdas es en parte la de sustituir el material semiconductor por un material que favorezca una mayor producción de electrones en la longitud de onda del visible .*J. Bandara et al* [22] Propone como parte de la anterior estrategia la fabricación de una heterounión **np** de **TiO₂** con **NiO** con la finalidad de que el **NiO** tipo **p** se convierta en un colector de huecos y mejorar la fotoconductividad

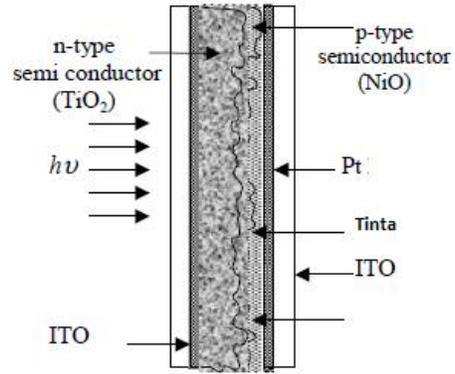
En las celdas solares de tinta sensible, tinte se regenera mediante un par redox líquido adecuado, producido por el electrolito. En tales celdas solares, el electrolito líquido tiende a evaporarse así que la absorción ideal en presencia del semiconductor podría mejorar si se pone atención a este detalle. Las desventajas de la utilización de electrolito líquido se han superado mediante la sustitución del electrolito líquido con sales fundidas a temperatura ambiente, semiconductores tipo **p** inorgánicos, polímeros conductores iónicos y materiales de transporte de huecos orgánicos. Sin embargo , celdas solares de tinta sensible (**DSSC**) utilizando semiconductores de tipo **p** menudo se tiene el problema de las limitaciones de transporte de corto circuito y transporte de masa de los iones ,resultando en la eficiencia de conversión baja en comparación con la versión líquida. En **DSSC** donde semiconductor de tipo **p** se usa como colector de huecos, el semiconductor tipo **p** se deposita sobre la capa de **TiO₂** des teñido. Sólo unos pocos tipos de semiconductores de tipo **p**, han sido probados como colectores de huecos, es decir, **CuSCN**, **CuI**, debido a la dificultad de identificación de un colector huecos adecuado y su dificultad de deposición. Aunque **CuSCN** y **CuI** poseen brecha de banda apropiada y posiciones de las bandas, tienen falta de estabilidad y tienden a degradarse en poco tiempo. En una **DSSC** convencional, el dispositivo se fabrica de tal manera que el colorante se adsorbe en la capa de óxido de titanio y el colector de orificio se deposita sobre la capa de óxido de teñido. Por lo

tanto, la búsqueda de un coleccionista agujero adecuado con propiedades requeridas es un gran desafío, es decir, espacio apropiado banda, posiciones de las bandas y el método para su deposición preservar las propiedades de la capa de colorante adsorbido. También es necesario disponer de contactos adecuados entre tinte y los materiales de tipo **p**. La desventaja de este tipo de celdas solares es que limita la elección de un colector de huecos adecuado.

A este respecto, los semiconductores de óxido de tipo **p** nunca han sido probados como colectores huecos debido a la falta de semiconductores de óxido de tipo **p** adecuados con propiedades adecuadas para ser utilizados como recolectores huecos y también a las dificultades de la fabricación de semiconductores de óxido sobre **TiO₂** teñido. Si se usa el semiconductor tipo **p** de **NiO** el colorante se adsorbe en los materiales de tipo **p** para que favorezca en sí a un mejor contacto entre el tinte y el material de tipo **p** y por lo tanto una mejor separación de la carga. Además, la disponibilidad de diferentes materiales de óxido de tipo **p** proporciona oportunidad de optimizar las propiedades del electrodo de unión **np**. Los resultados de la aplicación de **NiO** como electrodo de heterounión en los experimentos de Bandara no tuvieron resultados muy favorables ya que los resultados en la eficiencia obtenida para la celda era mucho menor que la celda más eficiente de este tipo, sin embargo la estrategia invita a seguir investigando en esta dirección dopando el **TiO₂** o el **NiO** para obtener mejores resultados y encontrar la manera de que este tipo de celdas solares aumenten su eficiencia para así poder ser un buen sustituto de las celdas solares de silicio. Algunas de las ventajas que presenta este tipo de celdas es que son transparentes y se pueden fabricar sobre sustratos flexibles lo cual aumenta la gama de aplicaciones tecnológicas. La **figura 18** muestra el diagrama esquemático de este dispositivo sustituyendo la capa de electrodo de **TiO₂** una heterounión de **TiO₂** con **NiO**.



(a) Molecula de tinta



(b)

12. R. L. Anderson, *Solid State Electron.* **5**, 341 (1962).
13. The Nature of Electron Migration in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Barbara van der Zanden and Albert Goossens, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7171-7178 (2000)
14. Theoretical Model for Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells, Seven Södergen, Anders Hagfeldt, Jörgen Olsson and Sten-Eric Lindquist, *J. Phys. Chem.* **98**, 5552-5556 (1994)
15. Wei Lu, Shifu Chen, Visible-light Activity Evaluation of p-n Junction Photocatalyst NiO/TiO Prepared by Sol-gel Method *Advanced Materials Research Vols. 152-153 (2011) pp 441-449*
16. H. Huang et al. / *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **70** (2009) 745–749
17. C.D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E.
18. Giamello, *Chem. Phys.* **339** (2007) 44–56.
19. C. Burda, Y.B. Lou, X.B. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *Nano Lett.* **3** (2003)1049.
20. J.S. Jang, H.G. Kim, S.M. Ji, S.W. Bae, J.H. Jung, B.H. Shon, J.S. Lee, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 1067.
21. X.F. Qiu, C. Burda, *Chem. Phys.* **339** (2007) 1.
22. Jayasundera Bandara, Hasitha Weerasinghe Solid-state dye-sensitized solar cell with p-type NiO as a hole collector *Solar Energy Materials & Solar Cells* **85** (2005) 385–390

Capítulo 4

Materiales y métodos experimentales

4.1 Síntesis de estado sólido

La síntesis del sistema bajo estudio se realizó utilizando el método de reacción al estado sólido; el cual incluye los siguientes pasos: pesado de los reactivos de partida, molienda, calcinación, prensado y sinterización.

El primer paso del proceso consistió en pesar los constituyentes de partida de acuerdo a la fórmula estequiométrica de la cerámica en cuestión; en nuestro caso primordialmente fueron óxidos de titanio y Cromo de alta pureza (99.9% y 99.99%) ya que entre más alta sea la pureza, es más fácil controlar la calidad de la cerámica resultante. Posteriormente los polvos se mezclaron y molieron en un mortero de ágata por aproximadamente 40 minutos. Para favorecer la compactación de la mezcla en ocasiones se agrega 1 gota de alcohol polivinilo por cada gramo del material. Una vez integrados uniformemente los reactivos, se vacía la mezcla en un troquel de forma cilíndrica (para dar forma a la cerámica), y se aplica una presión de 5000 kPa para densificarlo y formar la pastilla. Para remover el agente compactador (alcohol polivinilo) y provocar la reacción del estado sólido se calcina lentamente la cerámica en valores de temperatura que van de 200 a 300°C. Después de removida la sustancia orgánica, se lleva a cabo la sinterización de la muestra a una temperatura de 800°C. Este proceso de sinterización se lleva a cabo a una temperatura por debajo del punto de fusión de la cerámica; ésta produce que los poros del material se reduzcan y el tamaño de grano aumente resultando un producto más denso y fuerte. Este método es muy versátil, ya que se puede llevar a cabo en cualquier tipo de atmósfera.

4.2 Ablación láser

La técnica de ablación láser o depósito de películas delgadas con láser pulsado, que también se conoce como PLD (Pulsed Láser Deposition), es un proceso para obtener películas delgadas de diversos materiales que consiste en quitar o extraer el material de la superficie de un sólido (de manera ocasional se puede usar en líquidos) mediante la irradiación de este con un rayo láser. Cuando el flujo de radiación es bajo, la superficie del material se calienta al absorber la energía de los fotones del rayo y sublima, o se evapora. Cuando el flujo de radiación es muy intenso, usualmente, el material se transforma en un plasma.

La importancia de PLD en los últimos años ha aumentado, a pesar de que es un experimento técnicamente simple. La técnica PLD dentro de una cámara de vacío consiste en colocar un blanco del material de interés y el sustrato sobre el que se quiere depositar la película. La luz intensa de un láser pulsado (del orden de entre 10^8 Wcm^{-2} a 10^{10} Wcm^{-2}), al enfocarse sobre el blanco, proporciona la energía para la evaporación. Se produce un plasma que emite luz en muchas frecuencias (pluma). Los átomos, iones y moléculas que forman parte del plasma se condensan sobre el sustrato depositando la película. Dentro de la cámara se necesita mantener presiones bajas para no ofrecer obstáculo al material desprendido en su camino al sustrato. Además, en algunos casos la presencia de gases en la cámara puede contaminar la composición de la película. Sin embargo, para ciertos óxidos es conveniente trabajar con una atmósfera tenue de oxígeno, que evita la reducción del material y conserva mejor la relación adecuada entre los distintos elementos químicos. A veces resultan favorables atmósferas de gases inertes. También es posible regular la temperatura del sustrato y con ello controlar características específicas en la película que se está formando.

En contraste con otras técnicas, el sistema de vacío en PLD es totalmente independiente de la fuente de energía para la evaporación, lo cual es una gran ventaja porque se simplifica mucho el equipo necesario. La **figura 19** es una representación elemental del arreglo experimental.

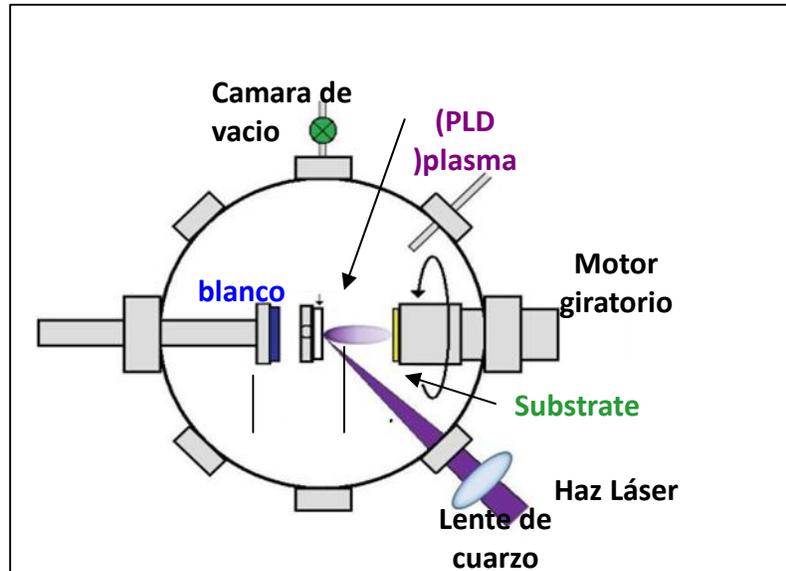


Figura 19. Diagrama esquemático del sistema de ablación láser, dentro de la cámara de vacío se introduce el blanco y es devastado por la energía del láser pulsado enfocándolo con el lente de cuarzo a través de una ventana, las moléculas ionizadas se depositan en un sustrato que rota con un motor para una mayor distribución de las moléculas en la superficie.

Esta técnica ha cobrado importancia gracias al desarrollo de láseres pulsados potentes y a que puede presentar un alto grado de congruencia en la evaporación, lo que se refleja en la calidad de preservar, con relativa fidelidad, la estequiometría original del blanco en la película.

La densidad de energía que alcanza el pulso láser enfocado sobre el blanco es muy alta y se suministra más rápidamente de lo que el material la puede disipar. Se logra la evaporación congruente de un blanco compuesto si el ciclo térmico, el calentamiento y enfriamiento rápido

controlado por el pulso láser, es corto en comparación con el tiempo de segregación de los componentes individuales.

El aprovechamiento de la potencia consumida es más eficiente y localizada calentando con un láser pulsado que en otro tipo de calentamientos. De esa manera no se tiene que calentar el recipiente, ni otros instrumentos a las temperaturas de los evaporantes. Tampoco se necesitan cantidades grandes del material fuente y el proceso es más limpio. La ausencia de instrumentos a muy altas temperaturas dentro de la cámara posibilita el depósito en atmósfera de gases reactivos. Por otro lado, si es necesario, se puede calentar independientemente el sustrato a temperaturas del orden de cientos de grados centígrados.

El éxito en la aplicación de la técnica PLD ha superado al desarrollo de una teoría que describa satisfactoriamente el fenómeno. Esto se explica principalmente porque se trata de un proceso pulsado, que involucra una gran variedad de fenómenos físicos y que requiere estudiarse con aparatos de resolución en nanosegundos. En contraste con lo sencillo del esquema experimental, la interacción “láser-blanco” es un fenómeno muy complejo. Las descripciones teóricas involucran varias disciplinas de la física y la química e incluyen tanto procesos de equilibrio como fuera del equilibrio. Las características del láser, así como las propiedades ópticas, topológicas y termodinámicas del blanco, determinan los mecanismos que entran en juego y provocan la ablación (desprendimiento de material del blanco). Al incidir la luz láser, la energía electromagnética excita niveles energéticos y se convierte en calor, en energía química y mecánica, causando evaporación, ablación, exfoliación y formación de plasma. Se desprende del blanco una mezcla de electrones, iones, átomos, moléculas, cúmulos, gotas de material fundido y hasta pedazos de talla macroscópica; esta mezcla se expande hasta llegar al sustrato y allí se deposita. La condensación y formación de la película, por sí misma, es un proceso complejo en

el que intervienen la movilidad de las especies, la tensión superficial, las reacciones con el substrato, etc. Durante el proceso de PLD, las partículas evaporadas adquieren energías cinéticas mucho más altas que con otros métodos convencionales de evaporación. Esto es benéfico para el crecimiento de películas cristalinas y densas, a temperaturas del substrato relativamente bajas, ya que la movilidad de las especies que van formando la película es incrementada por el bombardeo de partículas con mucha energía.

Una desventaja del PLD es el llamado efecto de salpicado o “splashing” que consiste en la llegada de partículas relativamente grandes hasta la superficie de la película, que la salpican y deterioran su calidad.

Dado el nuevo auge del PLD, se ha impulsado el estudio del ambiente de depósito, para tratar de correlacionar las condiciones de la fase gaseosa con las propiedades de la película tales como estequiometría, morfología, cristalinidad, etc. Cabe mencionar, además, que estos estudios contribuyen al entendimiento de la interacción radiación-materia, independientemente de su posible aplicación para la obtención de películas.

Aunque la emisión del láser no esté dentro del rango visible, a simple vista se puede percibir una luz intensa proveniente del punto que se irradia durante la ablación del blanco. En realidad, si se apaga la iluminación del laboratorio y se aprecia con más detalle, todo el interior de la cámara despiden luz, aunque ésta es más tenue donde es mayor la distancia al blanco. La emisión del plasma se puede aprovechar para obtener información sobre la evolución de las especies emisoras, mediante espectroscopia con resolución espacial y temporal, sin invadir ni perturbar el proceso que se lleva a cabo dentro de la cámara.

Falta mucho para explicar satisfactoriamente lo que ocurre durante el proceso de PLD. Entre mejor se entienda el fenómeno, mejor se podrán correlacionar los parámetros experimentales con la calidad y propiedades de las películas.

El material que se va a evaporar absorbe la luz intensa del láser principalmente a través de los electrones, los cuales pueden transmitir su energía a la red vía interacciones electrón fonón. Los llamados mecanismos primarios son los fenómenos físicos responsables de la ablación del blanco. Clasifiquemos los mecanismos primarios en dos tipos principales, aquellos que no implican procesos térmicos y los que si los involucran, como se muestra en la siguiente tabla:

No térmicos	Foto químicos	Son aquellos en los que la radiación causan la expulsión del material sin efectos térmicos.
	Por colisiones	Se desprende el material por colisiones de partículas energéticas con el blanco.
Foto térmicos	Por temperatura solamente	La energía del láser se convierte en energía térmica y evapora el material en consecuencia.
	Por tensiones y esfuerzos mecánicos	Desprendimientos de material a consecuencia de esfuerzos mecánicos producidos por gradientes térmicos.

En un mismo experimento generalmente se da una mezcla de varios mecanismos distintos. Además, la anterior clasificación no es discreta, en el sentido de que la frontera entre uno y otro tipo de fenómenos a veces no es tan clara.

La ablación ocurre cuando los pulsos energéticos del láser, mayores a 10^6 W/cm^2 , inciden en la superficie de un sólido. Usualmente se lleva a cabo en vacío. En caso que se utilice un gas o aire se le denomina ablación láser reactiva y es ampliamente usada para cierto tipo de materiales. La presencia de un gas en el proceso puede alterar considerablemente el desarrollo del depósito, cambiando completamente el material obtenido. Una expansión de una región del material

original conteniendo desde cúmulos atómicos hasta pequeños fragmentos ocurre cuando fotones de UV son absorbidos por el material. La interacción de luz UV-material da origen al rompimiento de gran número de enlaces dentro del sólido en un instante de tiempo muy breve. Los fragmentos macroscópicos son no deseados en el proceso de ablación ya que causan irregularidades en la película depositada. Los cúmulos atómicos producidos se encuentran en estados excitados vibracional y rotacionalmente, con grandes energías traslacionales. Las velocidades traslacionales de las partículas son mayores a 1000 m/s según datos medidos. Si la densidad de potencia del láser es suficientemente alta, se forma un plasma en la superficie del blanco. El factor crítico para producir la ablación es la densidad de potencia y no solamente la energía total entregada. En general, se observa un umbral de densidad de potencia o flujo de fotones para que exista remoción de material. El umbral de densidad de potencia depende de la absorbencia del material a evaporar a la longitud de onda del láser, pudiendo ser modificada por la adición de dopantes. Los láseres de excímero son los más comúnmente usados.

Los mecanismos exactos que dan origen a la ablación aun son desconocidos. Se ha dado gran importancia a la contribución térmica en el proceso de rompimiento de enlaces. La opinión generalizada es que la ablación a longitudes de onda de 248 nm o mayores es debida al rompimiento térmico de enlaces, pero esto considerando un proceso simple de absorción. Estudios que se han realizado a este respecto indican que existen dos procesos principales, que dan lugar a la remoción de material del blanco. El primero de ellos es la vaporización normal, en el sentido de emisión de partículas de la superficie, si la densidad no es demasiado grande, la correspondiente a una ablación es de 0.5 monocapas en nanosegundos, las especies llegan a un equilibrio termodinámico después de algunas colisiones y de haberse alejado a una cierta

distancia del blanco (del orden de micras). Esta distancia delimita lo que se conoce como la capa de Knudsen **KL** **Figura 20**.

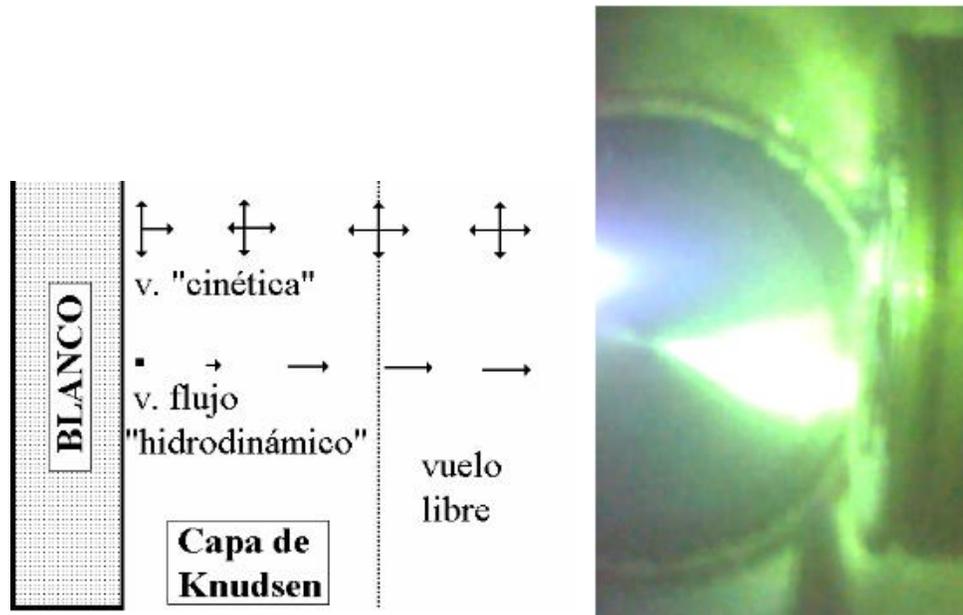


Figura 20. Velocidades cinéticas y del flujo hidrodinámico para una capa de Knudsen.

Se supone una columna unidimensional (dirección z) de gases desprendiéndose del blanco. Las especies más cercanas a la superficie que se han separado, se caracterizan por una velocidad $v_z > 0$, pero allí la velocidad del flujo hidrodinámico es nula. Superando la **KL**, los vapores habrán adquirido una velocidad de flujo equivalente a la velocidad del sonido local, en la dirección perpendicular a la superficie del blanco, a costa de una disminución en la temperatura.

Un aspecto importante que diferencia notablemente los dos procesos de remoción es que tienen distinta distribución angular. La evaporación térmica tiene una distribución parecida a $\cos(\theta)$, mientras la ebullición y explosión de fase tienen una distribución dada por $\cos^n(\theta)$, donde n toma valores mayores a 4. Esto indica que el frente de evaporación tiene dos componentes con distribuciones geométricas distintas: uno debido a la contribución térmica estable con una

distribución angular ancha; y otro debido al régimen térmico transitorio con distribución angular aguda. Esto explica el hecho que los depósitos tengan un espesor no homogéneo, ya que la mayor parte de material será depositado en las regiones donde $\cos^n(\theta) = 1$, es decir, en la región situada justo frente a la zona de interacción láser-blanco. Ahora bien, independientemente del origen de la fuente de material, sea producido por evaporación térmica o explosión de fase, este debe seguir un proceso de expansión en vacío. Debido a que los flujos son lo suficientemente altos tal que pueden dar origen a absorciones múltiples, no pueden descartarse efectos por cambios fotoquímicos. En cuanto a la ablación láser reactiva, al papel que desempeña el gas de fondo en las propiedades del material depositado es fundamental. Este efecto ha sido percibido en algunos estudios donde se observó que durante la ablación el gas ambiental provoca dispersión, atenuación y termalización de la pluma, cambiando parámetros importantes en el crecimiento de películas, tales como distribución espacial y energética de las especies. En cuanto a la pluma, Geohegan observó que el incremento en la presión ambiente resulta en los siguientes efectos: (1) incremento en la fluorescencia de todas las especies debido a colisiones en el frente de expansión y las subsecuentes intercolisiones en la pluma; (2) aguzamiento de las fronteras de la pluma, lo que indica la formación de un frente de choque; (3) disminución de la velocidad de propagación de la pluma relativa a la propagación en vacío, resultando en (4) confinamiento espacial de la pluma. A partir de esto, la variación en espesor en las películas producidas en vacío puede ser explicada por los mecanismos propios de la ablación láser en cuanto a evaporación y transporte de material.

Ecuaciones de la dinámica de los iones

Aquí se trata de describir la dinámica del material evaporado en su ruta hacia el substrato, éstos es, los llamados mecanismos secundarios. Al momento de desprenderse del blanco, las especies tienen una velocidad normal a la superficie del blanco $v_z > 0$, donde “z” es la dirección de la normal al blanco. Si la densidad de especies fuera lo suficientemente pequeña éstas escaparían sin interacción y sus velocidades quedarían descritas por el mecanismo primario responsable de su desprendimiento. Por ejemplo, si se hubiera tratado de un proceso exclusivamente térmico, la distribución de velocidades sería una conocida maxwelliana $f(v_x, v_y, v_z)$, para $v_z > 0$. Sin embargo, el material recién evaporado tiene la suficiente densidad como para que se dé una interacción entre especies, que buscando el equilibrio entre ellas pierden “memoria” del mecanismo primario que las desprendió del blanco. Las especies emitidas ahora tienden a moverse de acuerdo con las leyes de la dinámica de gases. Para poder describir la dinámica del material evaporado es necesario recurrir a las ecuaciones correspondientes.

Las ecuaciones básicas de la dinámica de gases son tres:

La ecuación de continuidad.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho u = 0$$

La ecuación de movimiento de Euler.

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \nabla \cdot u = -\frac{1}{\rho} \nabla p$$

La ecuación de conservación de la energía.

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla U + p \nabla \cdot \mathbf{u} = \rho Q$$

Donde ρ es la densidad, \mathbf{u} la velocidad del flujo, p la presión, U la energía interna, Q el calor comunicado por fuentes externas (el láser), el cual se supone conocido. Para complementar, podemos usar la ecuación de estado y la relación $U(T)$ del gas ideal:

$$p = \frac{\rho k T}{m}$$

$$U = \frac{k T}{m(\gamma - 1)}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, m es la masa de la partícula y γ es el cociente de capacidades caloríficas C_p/C_v , que se asume constante. Se recuerda que el plasma producido durante la ablación no es un gas ideal, sin embargo usar las conocidas relaciones del gas ideal en los cálculos resulta una buena primera aproximación. Con lo anterior tenemos 7 ecuaciones independientes y 7 incógnitas (ρ , u_x , u_y , u_z , p , U , T) la ecuación de movimiento vale por tres ecuaciones ya que es vectorial. Si se quieren incluir los efectos de la ionización el problema se complica más.

Volviendo al mecanismo de la capa de Knudsen donde la densidad de partículas es mayor, la correspondiente a una ablación mucho mayor que una monocapa en nanosegundos la velocidad final del flujo u_m resulta mayor a u_k . Aunque la distribución final de velocidades será nuevamente una maxwelliana desplazada $f(v_x, v_y, v_z - u)$, el cuadro que corresponde ya no es un flujo columnar, uniforme y estable. Ahora el modelo es un tubo semi-infinito en cuyo extremo se confina un gas mediante una pared removible que luego se abre súbitamente, como lo que sucede dentro del cañón de una pistola al ser disparada.

La velocidad del flujo es mayor que la velocidad del sonido en cualquier lugar de la fase gaseosa, se produce una onda de choque supersónica cuando se admite algún gas extra en la cámara. El flujo en este caso es muy direccional, la forma del frente de expansión puede llegar a parecer la punta de una aguja, descrita por $\cos\theta$. Contra el vacío, el frente de expansión viaja a velocidades:

$$u = \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{\gamma k T}{m} \right)^{1/2}$$

Usando $\gamma = 1.2$, $T = 10\,000\text{ °K}$ y $m = 100\text{ uam}$, se predicen velocidades del orden de 10^4 m/s

La interacción intensa entre especies se da dentro de los primeros $\sim 5\text{ mm}$ de la expansión, más allá la distribución de velocidades en el flujo se “congela” y la expansión se vuelve libre, prácticamente cesan las colisiones

Absorción y emisión del plasma

Los vapores que resultan de la ablación, en realidad son una mezcla de especies atómicas neutras y ionizadas, electrones, así como moléculas y algunas partículas más grandes. Las especies cargadas que se expulsan durante los primeros $\sim 30\text{ ns}$ de la ablación, el tiempo que dura el pulso láser, pueden absorber luz láser por el efecto **Bremsstrahlung**, que es una radiación electromagnética producida por la aceleración de una partícula cargada, como por ejemplo un electrón, cuando es desviada por otra partícula cargada, como por ejemplo un núcleo atómico. Este término también se usa para referirse al proceso por el que se produce la radiación. Sin embargo para que tal proceso sea de importancia se necesitan densidades del orden de 10^{19} iones por cm^3 , esas densidades se alcanzarían solo las primeras micras de la expansión. Otros mecanismos de absorción se llevan a cabo, como la fotoionización y la disociación de cúmulos.

El plasma generado emite luz por varios procesos. La aceleración y desaceleración de partículas cargadas debido a la interacción entre ellas produce radiación (Bremsstrahlung). Esta emisión será de un ancho espectral considerable, de modo que aparece como un fondo continuo en el análisis espectral de la emisión del plasma. La recombinación de electrones con iones también puede generar emisión de luz dentro de un rango espectral grande. Por otro lado, las transiciones electrónicas entre estados ligados pueden ser radiativas y emitir en determinadas frecuencias. Este tipo de radiación característica aparece casi como líneas discretas en el análisis espectral de la emisión del plasma. La emisión correspondiente a estas transiciones presenta principalmente ensanchamiento Stark, Doppler y colisional. Las moléculas también pueden emitir debido a transiciones entre niveles electrónicos y entre modos vibracionales o rotacionales.

Durante las primeras etapas en la expansión de la pluma, la intensidad de la emisión Bremsstrahlung, es muy grande. Las líneas características, debido a transiciones electrónicas ligadas a los átomos, se ven también muy ensanchadas. Después de expandirse algunos milímetros la pluma exhibe gran cantidad de líneas características de átomos neutros y iones, considerablemente menos ensanchadas. Por otro lado, la emisión Bremsstrahlung disminuye su intensidad.

El Láser

La emisión fundamental del láser de Nd:YAG es de 1064 nm que está dentro de los rangos deseados de ablación láser de la mayoría de los materiales. La emisión fundamental de Nd:YAG puede ser doblada a 532 nm de longitud de onda usando un cristal no lineal ajustable al costo energético de aproximadamente la mitad de la energía fundamental del Láser. Un láser de luz ultravioleta se puede obtener mezclando el haz de 532 nm con la salida fundamental produciendo un láser de 355 nm de longitud de onda con una eficiencia de ~ 20% o doblando la frecuencia de

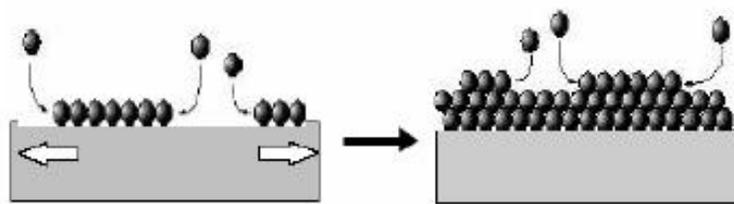
532 nm para producir 266nm de longitud de onda con una eficiencia ~15% relativo a la emisión fundamental. La robusta y compacta naturaleza del láser Nd:YAG lo han vuelto una elección popular en los sistemas de PLD. Recientemente los láseres de femtosegundos y picosegundos se han aplicado para la exploración de la técnica.

Crecimiento de Películas

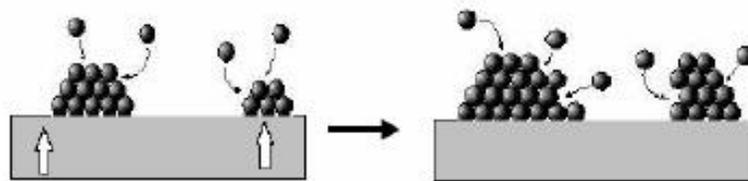
El crecimiento de películas delgadas es un proceso de no equilibrio termodinámico. Un tipo de crecimiento muy importante es el crecimiento epitaxial (la película crece en correlación cristalográfica igual a la del sustrato).

Los átomos que son evaporados son depositados continuamente sobre la superficie del sustrato, estos átomos migran sobre la superficie e interactúan con los demás átomos y con los átomos del sustrato. Estos tipos de interacciones son las que determinan la morfología de crecimiento de la película. Los átomos llegan a la superficie del sustrato a diferentes posiciones y con distintas energías cinéticas. Dependiendo de la energía de los átomos y de sus posiciones, estos pueden evaporarse nuevamente o ser adsorbidos por el sustrato; estos átomos pueden exhibir una gran variedad de arreglos espaciales, variando desde átomos adsorbidos aleatoriamente hasta el empaque perfecto capa sobre capa. Estos modos de crecimiento pueden ser divididos en tres tipos:

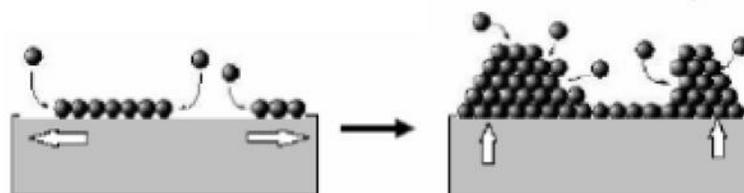
- a) **Crecimiento capa sobre capa o Frank-Van der Merwe:** Este tipo de crecimiento se da cuando la fuerza de atracción entre el sustrato y los átomos adsorbidos es más fuerte que los enlaces entre los átomos.



a) Frank- Van der Merwe



b) Volmer - Weber



c) Stranski -Krastanov

El proceso de depositar materiales en forma de película delgada por el método de PLD posee ciertas ventajas sobre otras técnicas. Algunas de estas son:

a) Conservación de la estequiometría del blanco: Debido a que el blanco se vaporiza en tiempos del orden de nanosegundos usualmente se conserva la estequiometría y se puede dar la transferencia al sustrato en porciones atómicas similares al blanco.

b) Alta energía cinética de las especies evaporadas: la energía cinética de las partículas es de gran interés porque afecta directamente las propiedades de las películas, dicha energía aumenta a medida que se incrementa la fluencia del láser, lo cual favorece la nucleación inicial en el sustrato debida a las especies altamente energéticas de la pluma del material.

c) Deposición de materiales en un amplio rango de presiones de fondo: la técnica de PLD posee la capacidad de operar en diversos tipos de atmósferas desde vacíos ultra-altos hasta aproximadamente 500 mTorr.

d) Se pueden depositar materiales a temperaturas bajas: Lo cual es útil para conseguir ciertas propiedades o para depositar materiales sobre sustratos que tengan un punto de fusión bajo, sin deteriorar las propiedades que se desean conseguir en la película.

e) Deposición en presencia de gases reactivos: Cuando en el proceso se utiliza un gas se le denomina ablación láser reactiva y es ampliamente usada sobre todo para óxidos (ejemplos: KNbO y YBCO).

f) Permite el uso de blancos pequeños.

g) Facilita el crecimiento epitaxial de los materiales (cuando la película crece en correlación cristalográfica igual al sustrato).

h) Se pueden crecer heteroestructuras de diferentes materiales (ferroeléctricos, superconductores, semiconductores etc.).

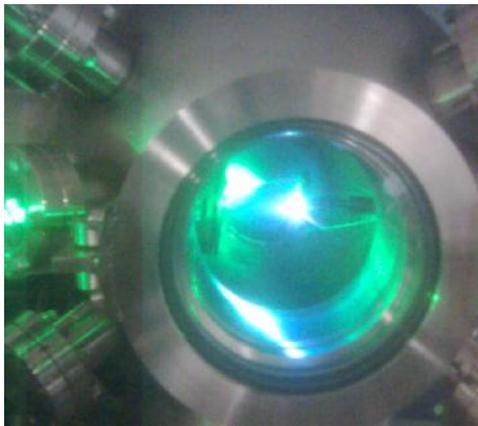
El Blanco

En general, el blanco consiste de una pastilla del material de interés. La pastilla se elabora sometiendo a presión un poco de ese material pulverizado en mortero de ágata. Para ello se necesita un molde de acero inoxidable templado al que llamamos “pastilladora”. Se consiguen presiones del orden de toneladas con un gato hidráulico automotriz y un marco de acero.

Es conveniente hacer las pastillas sinterizadas, si es posible. La sinterización es someter al material a presiones y temperaturas altas, éstas últimas generalmente menores que el punto de fusión. La sinterización aumenta la resistencia mecánica y densidad del blanco. Entre más denso sea el blanco, resulta menor el efecto de salpicado. La presentación más compacta del material es siempre deseable, en caso que haya una mejor opción que la pastilla, se debe aprovechar. Un buen blanco puede ser la clave para obtener una buena calidad de película. Por la acción del láser, la superficie del blanco se puede modificar química y/o morfológicamente, es conveniente lijar o pulir un poco la superficie antes de hacer las evaporaciones.

Salpicado “Splashing”

En la **figura 22** se puede observar la fotografía del proceso de depósito en el laboratorio, y sin duda, un gran problema del PLD es el salpicado de las superficies con partículas relativamente grandes. Estas partículas aparecen siempre en las imágenes de microscopía y representan un problema para el depósito homogéneo de la capa deseada, dependiendo de la condiciones del



4.3 Síntesis de Heterouniones np de TiO₂/NiO

Para la síntesis de las heterouniones TiO₂/NiO por la técnica de ablación láser se parte de entender el problema desde el punto de vista de la formación de la estructura deseada, para eso se hacen muchas pruebas sobre sustratos de vidrio con la finalidad de obtener la experiencia necesaria con el equipo y obtener la cristalinidad deseada de la muestra. Como la primera capa es de TiO₂ se estudia el diagrama de fases para obtener la estructura cristalina deseada y someter las películas a un tratamiento térmico como muestra la **figura 23**

U. Diebold / Surface Science Reports 48 (2003) 53–229

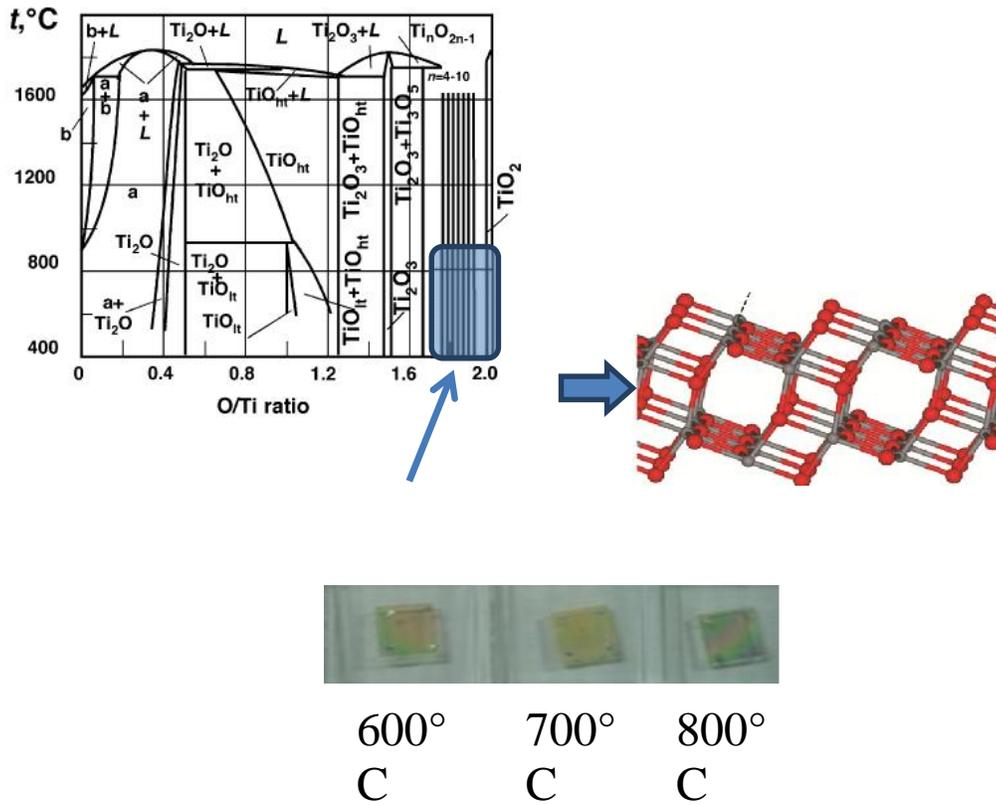
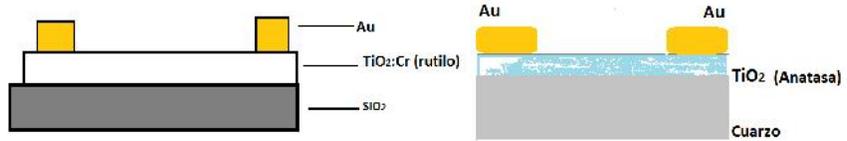
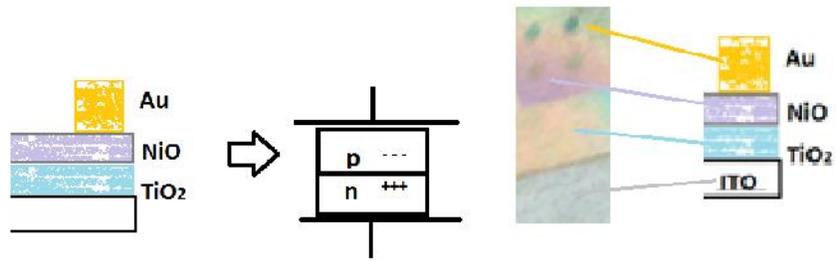
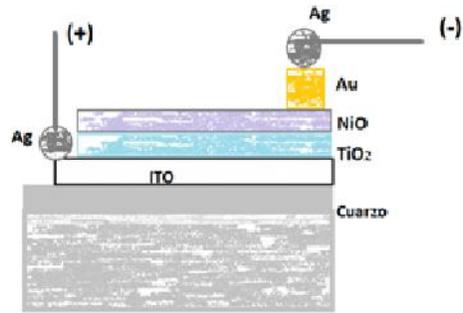
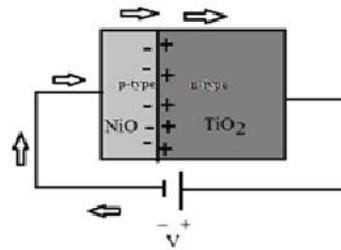
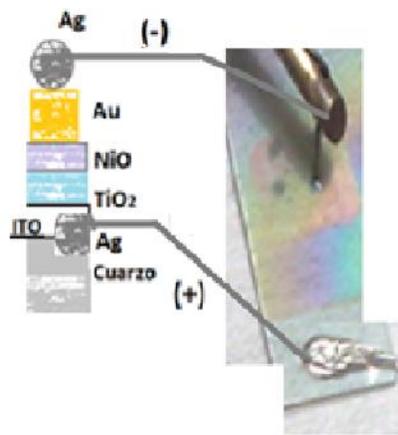


Figura 23.- región del diagrama de fases del TiO₂ en la que se da el tratamiento térmico para obtener la fase de anatasa y la composición química correcta, como se puede ver las películas a 600, 700 y 800 °C tienen visualmente una fase cristalina que se corrobora con la difracción de rayos x.







requiere un mayor control de las variables involucradas que lleve a la reproducibilidad del experimento y un control exclusivo de la cámara para un tipo de material en específico fomentando la limpieza de otras sustancias químicas. Otro factor importante a considerar en la metodología es la disminución de la escala en el dispositivo, ya que los efectos a escala nanométrica dan origen a un comportamiento de interés y se requiere el manejo de otras técnicas más limpias en electrónica como la litografía de electrones y la nanoimpresión, que ayudan a controlar el dispositivo a una escala manométrica y a la producción de número de dispositivos por unidad de área (chips) y estructuras más complejas como transistores, MOSFETS Etc.

Aun así los resultados a una escala de micrómetros siguen siendo prometedores en el área de la microelectrónica, los materiales fotovoltaicos y los fotodetectores. La caracterización de las muestras y los resultados se muestran en los siguientes capítulos.

Capítulo 5

Técnicas de caracterización de muestras

5.1 Difracción de rayos x (XRD)

La difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés x-ray diffraction) es una de las técnicas más ampliamente usadas para determinar los parámetros de la estructura cristalina, orientación preferencial del cristal, composición de las fases (cualitativa y cuantitativamente), tamaños de grano, esfuerzos en la red, compresión residual, etc. XRD es una técnica no destructiva que puede adquirir información de una gran superficie de la muestra contrario a la técnica de TEM. El mecanismo de la técnica de XRD es simple. Cuando un haz monocromático de rayos x incide sobre la muestra cristalina(o policristalina) la interferencia constructiva (o difracción) de los planos paralelos de átomos con el espacio entre los planos d satisface la ley de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde n es un número entero que indica el orden de la reflexión, θ es el ángulo de Bragg, y λ es la longitud de onda del haz de rayos x. Para medir el ángulo de Bragg la distancia entre los planos d se puede obtener si la longitud de onda de la fuente de rayos x es conocida.

La difracción de rayos X ocurre por un proceso de interferencia constructiva asociado al arreglo periódico de los átomos, tal que son capaces de dispersar la onda, cumpliéndose la ley de Bragg. Por otro lado, la difracción es consecuencia de las relaciones específicas de las fases que se establecen entre dos o más ondas que han sido dispersadas por estos obstáculos. La relación de fase entre las ondas dispersadas depende de la diferencia del patrón de longitud del camino recorrido. Una posibilidad es que esta diferencia de longitud del camino recorrido sea un número entero de longitudes de onda, estén en fase y se refuercen mutuamente (interferencia

constructiva) y, cuando las amplitudes se suman, la onda resultante se intensifica. Esta es la manifestación de la difracción, un rayo difractado compuesto de un gran número de ondas dispersadas, que se refuerzan unas con otras. Otras relaciones de fase son posibles entre las ondas dispersadas que no resultan en un reforzamiento mutuo, donde la diferencia de las longitudes de los caminos recorridos después de la dispersión es un número entero de la mitad de la longitud de onda. Las ondas dispersadas están fuera de fase esto es, se cancelan las amplitudes correspondientes o se anulan una a la otra, interfieren destructivamente (la onda resultante tiene una amplitud cero). Es claro que una relación de fases intermedias entre estos dos casos extremos es posible, dando como resultado un reforzamiento parcial.

Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz. La figura muestra un arreglo periódico de dos planos de átomos A-A' y B-B', que poseen los mismos índices de Miller ($h k l$), separados por la distancia interplanar d_{hkl} . Suponiendo que un haz de rayos-X de longitud de onda λ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo θ , dos rayos de este haz (1 y 2), son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo 2θ de los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' ($SQ + QT$) es igual a un número entero n de longitudes de onda. Esta es la condición de difracción:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

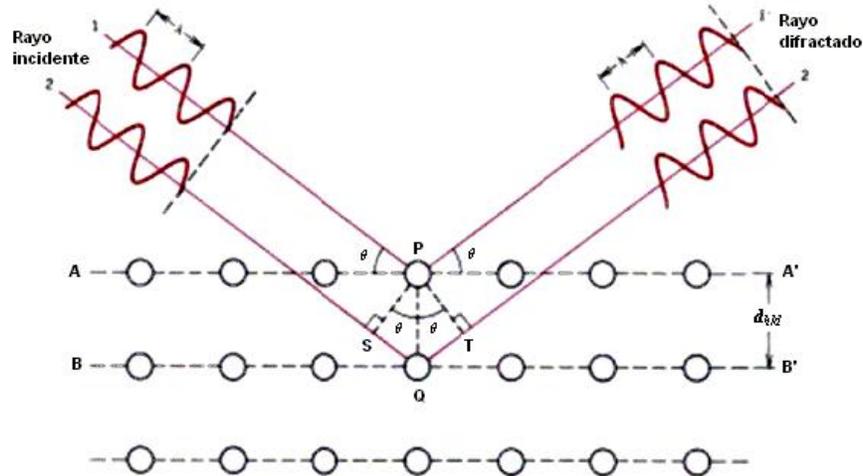


Figura28 Ley de Bragg, difracción de los rayos-X por los planos A-A' y B-B'.

W. L. Bragg visualizó la difracción de rayos-X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la simple relación (conocida como la Ley de Bragg):

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda:

$$\overline{SQ} + \overline{QT} = n \lambda = (d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta) = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Cuando esta condición no se cumple, se obtiene interferencia destructiva.

En un monocristal, la difracción de rayos X se produce por la interacción entre el haz de rayos X y los electrones del entorno ordenado del cristal debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La cristalografía por difracción de rayos X consiste en medir las intensidades de los haces difractados por la muestra, un monocristal, mediante un detector adecuado y, a partir de estos

reconstruir matemáticamente la distribución electrónica en la celda unidad, cuyos máximos corresponderán de forma aproximada a las posiciones atómicas.

Una técnica común de difracción consiste en utilizar polvos (o sólido) del espécimen en estudio, el cual consiste de partículas orientadas al azar que están expuestas a una radiación-X monocromática. Cada grano del polvo es un cristal, y teniendo una gran cantidad de éstos con orientaciones al azar asegura que algunas partículas estén apropiadamente orientadas, de manera que cada grupo posible de átomos en los planos de difracción sea capaz de difractarse.

El difractor Philips modelo X'Pert es uno de los aparatos usados para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra; sus características se muestran en la figura. Una muestra S, en forma de una placa, se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo alrededor del eje O. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. La muestra, la fuente de rayos-X y el contador son todos coplanares.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser girado alrededor del eje O; su posición angular en términos de 2θ se marca en una regla graduada. El contador y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo θ está acompañada por una rotación del contador de 2θ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.

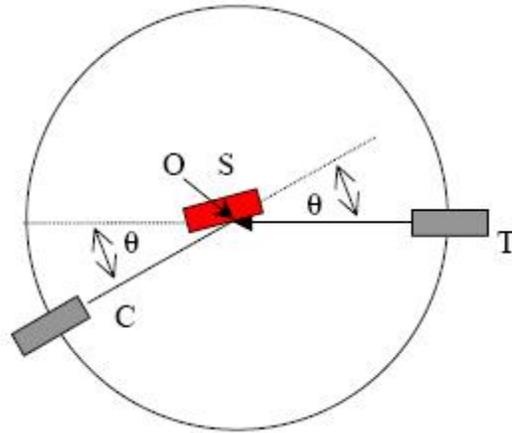


Figura 29 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X; T = fuente de rayos-X, S = muestra, C = detector y O = eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra.

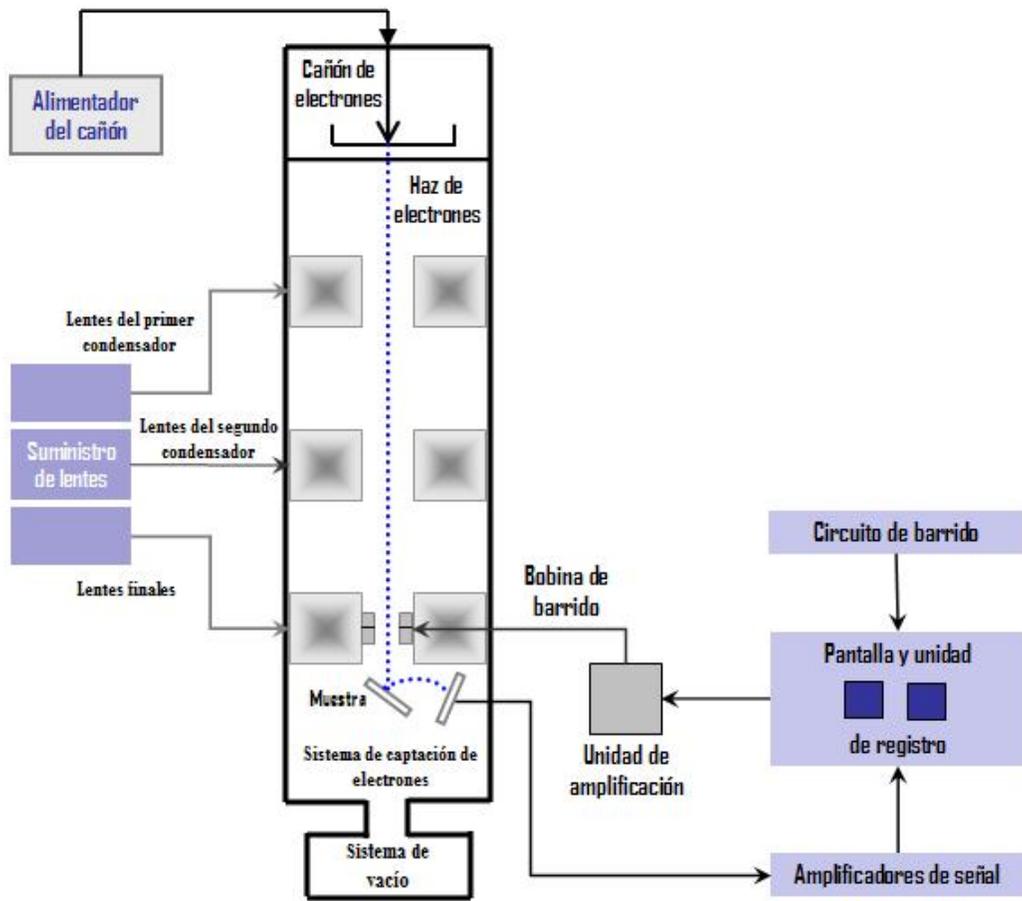
El contador se mueve a una velocidad constante y un medidor grafica automáticamente las intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de 2θ es el de ángulo de difracción, el cual se mide experimentalmente. Muestra el patrón de difracción teórico (ICSD 25-0933) del $TbMnO_3$ así como también se enlistan los principales planos cristalográficos, ángulos e intensidades relativas; los picos de mayor intensidad resultan cuando las condiciones de difracción de Bragg se satisfacen por un grupo de planos cristalográficos.

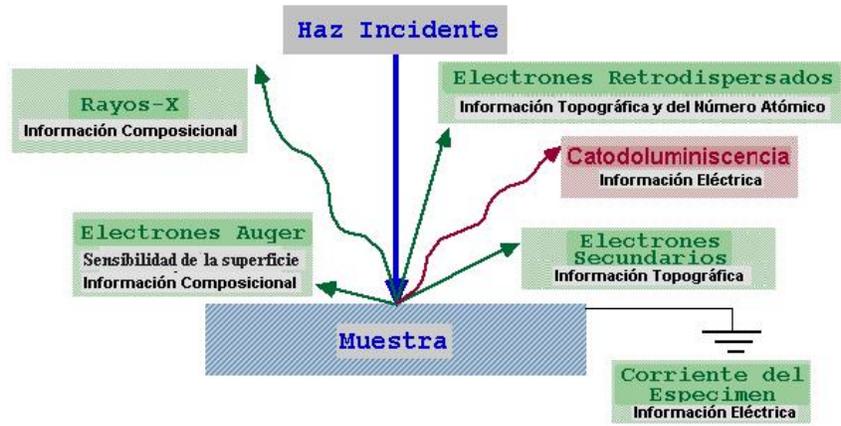
5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de electrones dispersados (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural de muestras sólidas. Se puede obtener una gran variedad de información morfológica, y de composición química en casi todo tipo de materiales. Vale la pena destacar su elevada resolución (del orden de 1nm de profundidad) y gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Esta técnica abarca un

amplio espectro de las áreas a estudiar, como la determinación morfológica de materiales, tamaños de grano, estudio de estados de agregación, estudio de microestructura de metales, determinación de cambios de composición, estudio de superficie, capas finas e interfaces, identificación de minerales de pequeño tamaño, determinación de estratos en restauración, y un sin fin de aplicaciones.

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio que utiliza electrones en lugar de luz para formar la imagen. En la imagen se presenta un esquema que muestra las partes más importantes que conforman un microscopio de barrido. El haz de electrones es generado en el cañón de electrones por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es de tungsteno, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial (E) de 1,000 a 30,000 volts en un sistema sometido a vacío. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por el lente condensador y objetivo cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible. Con las bobinas deflectoras se barre el fino haz de electrones sobre la muestra. Cuando el haz incide sobre la muestra, tanto fonones como electrones son emitidos pero no todas estas señales son usadas para extraer información de la muestra. Las señales más comúnmente usadas son las de electrones secundarios, electrones retro dispersados y rayos X. Los electrones secundarios son colectados por un detector, convertidos a voltaje y amplificados. Este voltaje amplificado es aplicado a un tubo de rayos catódicos, la intensidad de luz resulta al barrer el sitio. La imagen es construida de la intensidad de electrones emitidos que corresponden a la topografía de la muestra. La Figura muestra un ejemplo de la imagen obtenida de pequeños diamantes (carbón con estructura cúbica).



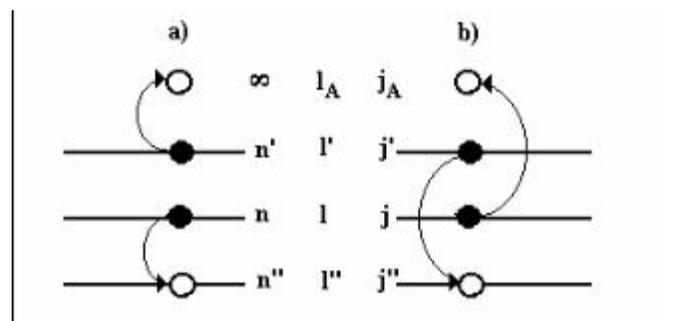


de energía contra la intensidad relativa de rayos-X detectada y las determinaciones para evaluar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en el volumen de la muestra.

5.4 Espectroscopia de electrones de rayos x (XPS)

El efecto fotoeléctrico se puede aprovechar para caracterizar materiales. La luz ultravioleta y los rayos X tienen la energía para extraer electrones ligados a los átomos, moléculas o sólidos. A irradiar el material de interés con rayos x de frecuencia ν , los fotoelectrones expulsados tendrán energías cinéticas obedeciendo la relación $E_i = h\nu - IP_i$, donde IP_i son las energías potenciales de ionización características, correspondientes a los distintos niveles de energía de los electrones ligados del material {D.E.Eastman y F.J. Himpsel, photoelectron spectroscopy, en R.G Lerner Enciclopedia of physics 1990 VHC publishers, p908-912 }. Si se miden las energías cinéticas de los fotoelectrones desprendidos se podrá caracterizar un material irradiado, si se conocen las energías de ionización. Las siglas **XPS** abrevian “X-ray Photoelectron Spectroscopy”.

Debido a la baja energía que poseen estos electrones y a su fuerte interacción con la materia, solo aquellos que han sido emitidos suficientemente cerca de la superficie de la muestra escapan del material y pueden ser por tanto detectados, por lo cual el análisis solo proporciona información de la superficie del material (generalmente hasta unos 12 *nm* de profundidad). Mediante XPS se obtiene información no sólo de los elementos presentes en el material, sino que en ocasiones la técnica es lo suficientemente sensible como para discriminar el estado químico del átomo, debido a que la energía de en la cede un electrón en un determinado orbital varía ligeramente dependiendo del entorno de dicho átomo. Así, es posible obtener información sobre el estado de oxidación y el tipo de coordinación del átomo.



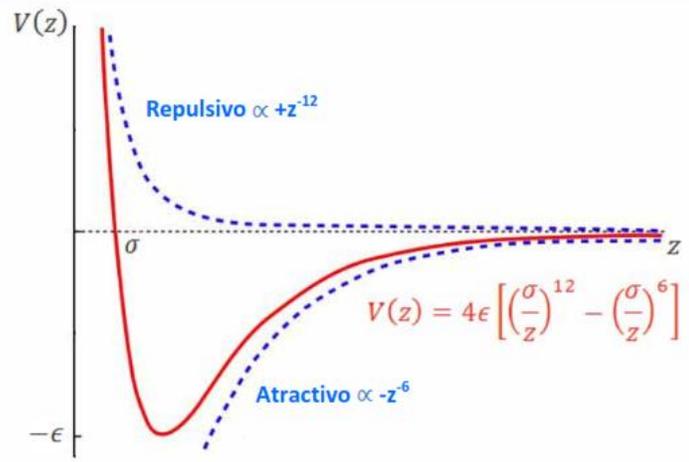
5.6 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica se basa en la detección de las fuerzas de interacción que existen entre átomos y moléculas. Estas fuerzas, que pueden ser tanto de largo como de corto alcance, así como atractivas o repulsivas, existen en todos los materiales, por lo que el AFM es en principio aplicable a cualquier tipo de material. Además, mediante una elección adecuada del tipo de interacción que se mide, es posible trazar mapas superficiales de un gran número de propiedades, como por ejemplo fricción, adhesión, campos magnéticos (MFM), campos eléctricos (EFM) y conductividad (CAFM). Todo ello, unido a la posibilidad de operar en ambientes variados (ultra alto vacío, aire, líquido), dota al AFM de una gran flexibilidad, y permite su uso en diferentes disciplinas. Uno de los inconvenientes que presenta el AFM es que la resolución que se alcanza operando en condiciones normales (1-2 nm de resolución lateral) es bastante menor que la que se obtiene con otras técnicas similares como la microscopia de efecto túnel (STM). Esto es debido que la señal en AFM decae más lentamente con la distancia (ley de potencia) en comparación con el decaimiento en STM (exponencial). De este modo, mientras que en STM solo el ápice de la punta contribuye a la formación de la imagen, el área de interacción en AFM es considerablemente mayor [110]. A esto se une el mayor radio de curvatura que presentan en general las puntas empleadas en las distintas variantes de AFM. Por otro lado, en las interacciones que se miden en AFM entra en juego la densidad electrónica total, de modo que las imágenes obtenidas en AFM representan la topografía de la muestra de un modo bastante más fiel que en el caso del STM.

Modos de operación en AFM

Para poder cuantificar y controlar la magnitud de las fuerzas de interacción que se establecen entre muestra y punta, esta última se coloca en el extremo de una palanca flexible, denominada cantilever. Las fuerzas generadas sobre la punta modifican el comportamiento del cantilever, lo que se traduce en variaciones en la deflexión, amplitud de oscilación, etc. del mismo. Existen varios métodos para detectar los cambios inducidos sobre el cantilever. En la variante más extendida, se hace incidir sobre el mismo un haz láser, cuyo reflejo llega hasta un detector fotoeléctrico segmentado. Los cambios en el voltaje producidos en éste permiten conocer en todo momento la magnitud de la deflexión del cantilever. La naturaleza e intensidad de las fuerzas ejercidas depende en gran medida de la separación entre punta y muestra, pudiendo ser modeladas empleando un potencial de tipo Lennard Jones (ver **figura33**): Este potencial, que describe la interacción entre pares de átomos o moléculas neutras, posee un primer término repulsivo que domina la interacción a distancias cortas y que es debido al principio de exclusión de Pauli. El segundo término de la interacción, que es atractivo y de largo alcance, surge de la fuerza de van der Waals. De este modo, la fuerza neta sobre el cantiléver será atractiva cuando la separación entre punta y muestra sea relativamente grande y repulsiva para separaciones pequeñas.

Teniendo en cuenta la dinámica del cantiléver y el tipo de interacción que se establece entre punta y muestra, existen diferentes modos de operación del AFM, que se describen a continuación.



El hecho de que la punta se encuentre en permanente contacto con la muestra, unido al gran Radio de curvatura de la primera, hace que el área de interacción entre ambas sea bastante elevada. Ello disminuye la resolución en el modo contacto e impide obtener resolución atómica verdadera (es decir, la visualización de rasgos individuales a escala atómica) [112]. Además, el contacto permanente entre punta y muestra convierte a esta variante del AFM en un método muy invasivo, haciendo que muestras delicadas resulten fácilmente dañadas y/o arrastradas por la punta. Dado que la deflexión del cantiléver ha de ser significativamente mayor que las deformaciones producidas en la punta y la muestra, existen restricciones en el valor de la constante elástica, k , del cantilever en el modo AFM de contacto. Los valores de k oscilan por lo general entre $0.01 - 5 \text{ N/m}$ (las constantes de fuerza interatómicas/intermoleculares en sólidos se encuentran entre $10 - 100$, llegando a ser tan pequeñas como 0.01 en muestras biológicas).

La microscopía de fuerza lateral (LFM, *Lateral Force Microscopy*) es una variante del modo AFM de contacto que identifica y traza diferencias en las fuerzas de fricción entre la punta y la superficie de la muestra, en base a la medida de la torsión lateral del cantilever. Las imágenes de fricción proporcionan información adicional de la muestra estudiada, pudiéndose observar heterogeneidades en la superficie originadas por diferencias de materiales, del grado de oxidación y/o funcionalización o cambios en la hidrofiliidad, y que no se manifiestan necesariamente en las imágenes de topografía.

b) Modos dinámicos (AC)

Para evitar los efectos invasivos del AFM de contacto surgieron los modos dinámicos, en los que no existe un contacto continuo entre punta y muestra. Esto se consigue acoplando el cantiléver a un oscilador piezoeléctrico que se encuentra eléctricamente excitado a una frecuencia

ligeramente menor (aunque en ocasiones puede ser mayor) que la frecuencia de resonancia libre del cantilever (frecuencia de resonancia cuando la punta no está interactuando con la muestra), que por lo general se encuentra típicamente en el rango 10 500. La interacción de la punta con la muestra modifica las características de oscilación del cantilever (amplitud, fase y frecuencia de resonancia), que pueden ser empleadas para la formación de imágenes que proporcionan información sobre diversas propiedades de la muestra. Otra ventaja sobre el modo AFM de contacto estriba en el hecho de que el ruido en la medida de la deflexión del cantilever posee una componente que varía inversamente con la frecuencia, por lo que los modos dinámicos están menos sujetos al ruido que los modos cuasiestáticos, proporcionando por lo general una mayor resolución.

Existen dos métodos de operación diferenciados en el modo dinámico, caracterizados por la señal de realimentación que se emplea en cada uno de ellos. En el modo de modulación de amplitud (AMAFM), también conocido como modo de contacto intermitente o *tapping*, se emplea la amplitud de la oscilación del cantilever como señal de realimentación. El modo de modulación de frecuencia (FM AFM), o de no contacto (NCAFM), emplea la frecuencia de oscilación como señal de realimentación.

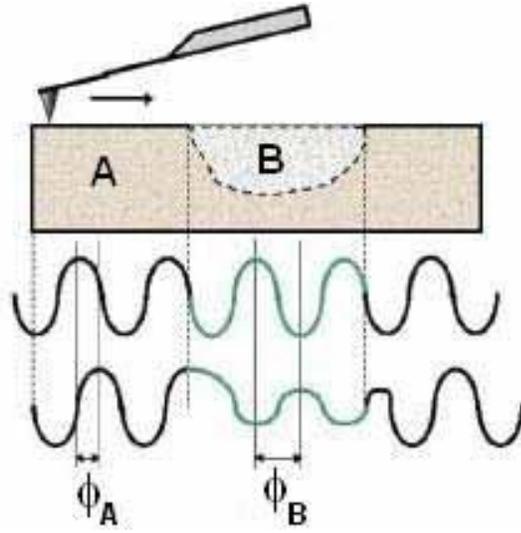
b.1) AFM de contacto intermitente (tapping)

En el modo *tapping*, se hace oscilar un cantilever rígido a una frecuencia cercana a su frecuencia natural de resonancia 50 500 y con una elevada amplitud (100 200). Esta amplitud es mayor que la separación en el equilibrio entre punta y muestra, de modo que solo existe contacto entre ambas en el punto más bajo del recorrido oscilatorio. Con esto se consigue eliminar las fuerzas

laterales, lo que redundaría en un aumento de la resolución, así como minimizar las verticales, lo que reduce el daño sobre la muestra. Al ser un modo poco invasivo, se hace posible estudiar pequeños objetos levemente adheridos a sustratos (p.ej. moléculas o pequeñas partículas), algo que resulta tremendamente difícil en AFM de contacto. Por otro lado, las grandes amplitudes que se emplean en *tapping* evitan que la punta se quede adherida a la superficie de la muestra como ocurre en AFM de contacto.

La amplitud de oscilación del cantiléver disminuye cuando la punta interactúa con la muestra, lo que provoca una pérdida de energía en el cantilever. Por lo general, en *tapping* se trabaja manteniendo la amplitud de oscilación del cantilever en un valor constante (menor que la amplitud libre). Durante el movimiento oscilatorio que describe el cantilever, la punta atraviesa regiones sometidas a fuerzas atractivas de largo alcance y otras sometidas a fuerzas repulsivas de corto alcance. El régimen de trabajo será atractivo o repulsivo dependiendo de la fuerza neta que actúa sobre la punta en una oscilación completa. Cuando las muestras son muy frágiles, se suele trabajar con amplitudes que sean tan próximas como sea posible a la amplitud que tendría el cantiléver en el caso de una oscilación libre (es decir, con la punta alejada de la muestra). Con esto se consigue trabajar en el régimen atractivo, minimizando la fuerza de interacción entre punta y muestra.

La interacción punta muestra provoca por lo general un desfase entre la señal periódica que alimenta al cantilever y la oscilación real de éste. Este desfase depende en gran medida de ciertas propiedades de la muestra, de modo que en superficies heterogéneas, bien porque estén compuestas de diferentes materiales o porque alguna de sus características varíe localmente, el contraste de las imágenes de fase refleja dicha heterogeneidad (**figura34**). Así, las imágenes de fase permiten detectar, por lo general de manera cualitativa, variaciones en la composición



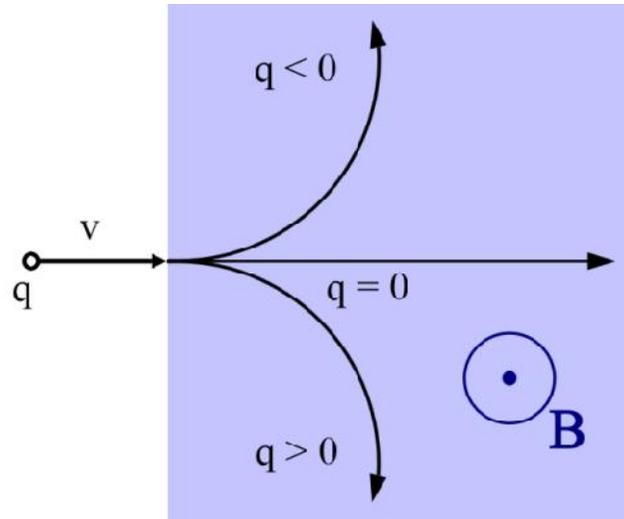
atractivas. En este modo, se miden los cambios en la frecuencia de oscilación del cantilever, inducidos por la interacción punta muestra que se requieren para mantener la amplitud de oscilación constante en todo momento. El valor de se utiliza como señal de realimentación para la formación de imágenes topográficas. La amplitud típica de operación en este modo varía entre 0.25 - 40 nm valores considerablemente menores que los empleados en el modo *tapping*.

5.7 Efecto hall

Cuando una partícula cargada –como un electrón- se mueve a través de un campo eléctrico la partícula experimenta una fuerza de Lorentz proporcional a la fuerza del campo eléctrico y a la velocidad a la que dicha partícula viaja. Esta fuerza es más fuerte cuando la dirección del movimiento es perpendicular a la dirección del campo magnético en cuyo caso la fuerza

$$F_L = qvB$$

Donde q es la carga de la partícula en coulombs, v la velocidad de la particular en (centímetros por segundo), B el campo magnético (Wb/cm²). Hay que notar que los centímetros son más comúnmente utilizados en la industria de los semiconductores, por lo que aquí se usan en lugar de los metros.



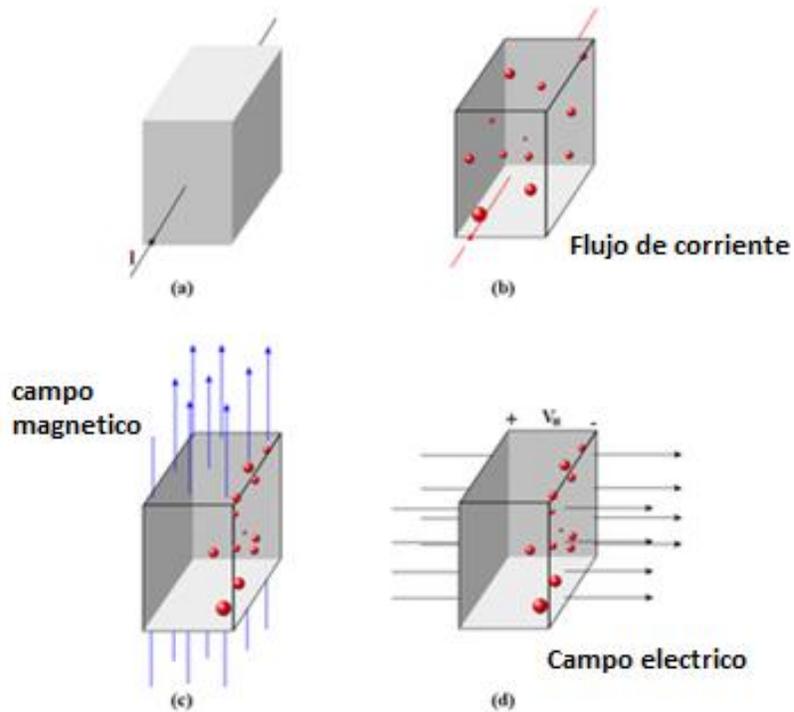


Figura 36. Direcciones del movimiento de los electrones al aplicar un campo magnético transversal, se muestran las 4 etapas mencionadas para el método de Van der Pauw.

Cuando la corriente se aplica a la pieza del material semiconductor, el resultado es un flujo de electrones en la dirección de aplicación del voltaje (como se muestra en las partes **(a)** y **(b)** en la **figura**). La velocidad de los electrones que viajan en esta corriente es:

$$v = \frac{I}{nAq}$$

Donde n es la densidad de electrones, A es la sección transversal de área del material y q es la carga eléctrica de los electrones (1.602×10^{-19} coulombs).

Si una fuente externa de campo magnético se aplica perpendicularmente a la dirección del flujo de corriente, entonces el resultado de la fuerza de Lorentz causa que los electrones se acumulen en el borde de la muestra (como se puede ver en la parte (c) del diagrama). Combinando ambas ecuaciones, y tomando en cuenta que la q es la carga de un electrón la ecuación que expresa la fuerza de Lorentz que experimenta este electrón es:

$$F_L = \frac{IB}{nA}$$

Esta acumulación crea un campo eléctrico a través del material provocando una distribución de carga en una dirección como se muestra en la figura (d). Esto cambia la diferencia de potencial a lo largo del material, lo que se conoce como voltaje Hall V_H . La corriente, la cual continúa en la misma dirección en el material indica que los electrones están siendo balanceados por el efecto del campo eléctrico ahora producido por la fuerza de Lorentz. La fuerza del electrón provocada por este campo eléctrico es qE , se puede representar la fuerza del campo eléctrico con:

$$E = \frac{IB}{qnA}$$

Finalmente, la magnitud del voltaje Hall es simplemente la fuerza del campo eléctrico multiplicado por el ancho del material, esto es:

$$\begin{aligned}
 V_H &= w\varepsilon \\
 &= \frac{wIB}{qnA} \\
 &= \frac{IB}{qnd}
 \end{aligned}$$

Donde d es la profundidad del material. Si la densidad de la hoja n_s está definida como la densidad de los electrones multiplicada por la profundidad del material, el voltaje hall en términos de esa densidad es:

$$V_H = \frac{IB}{qn_s}$$

5.8 Técnica de medición de efecto hall usando el método de van der Pauw.

El método van der Pauw es una técnica comúnmente usada para medir la resistividad y el coeficiente de Hall de la muestra. Este poder reside en su habilidad de obtener mediciones precisas de propiedades de una muestra de cualquier forma arbitraria, siempre y cuando la muestra es aproximadamente bidimensional (en otras palabras, si es mucho más delgada de lo que ancha es) y que los electrodos están colocados en su perímetro.

De las mediciones hechas, las siguientes propiedades del material pueden ser calculadas:

- La resistividad del material
- El tipo de dopaje(en otras palabras, Si es tipo P o N)
- La densidad del portador mayoritario de la hoja (el número de portadores mayoritarios por unidad de área). De esto la carga de densidad y el nivel de dopaje pueden ser encontrados
- La movilidad del portador mayoritario

Este método fue propuesto por primera vez por Leo J. van der Pauw en 1958^[1]

Se necesitan hacer dos tipos de mediciones: Una con un campo magnético en la dirección z positiva y otra con z negativa. De aquí en adelante, los voltajes registrados con un campo positivo tendrán el subíndice P (por ejemplo, $V_{12, P}$), y por su parte los registrados con un campo negativo tendrán el subíndice N (ejemplo, $V_{13, N}$). Para todas las mediciones, la magnitud de la corriente aplicada deberá ser siempre la misma; así mismo la magnitud del campo magnético necesita ser el mismo en ambas direcciones.

Primero que nada con un campo magnético positivo, la corriente I_{24} es aplicada a la muestra y el voltaje $V_{13, P}$ es registrado; note que los voltajes pueden ser tanto positivos como negativos. Esto se repetirá para I_{13} y $V_{42, P}$.

Como antes visto, podemos tomar ventaja de la reciprocidad del teorema para conseguir una garantía en la precisión de las mediciones. Si nosotros invertimos la dirección de la corriente (en otras palabras aplicamos la corriente I_{42} y medimos $V_{31, P}$, y repetimos para I_{31} y $V_{24, P}$), entonces $V_{13, P}$, debería ser la misma que $V_{31, P}$ con un pequeño margen de error. Similarmente debería de aplicar para $V_{42, P}$ y $V_{24, P}$.

Habiendo completado las mediciones, un campo magnético negativo es aplicado en lugar de uno positivo, y el procedimiento anterior es repetido para obtener las mediciones de voltaje $V_{13, N}$, $V_{42, N}$, $V_{31, N}$ y $V_{24, N}$.

Primero que nada, la diferencia de voltajes para campos magnéticos positivos y negativos necesita realizarse.

$$V_{13} = V_{13, P} - V_{13, N}$$

$$V_{24} = V_{24, P} - V_{24, N}$$

$$V_{31} = V_{31, P} - V_{31, N}$$

$$V_{42} = V_{42, P} - V_{42, N}$$

Entonces el voltaje Hall total es:

$$V_H = \frac{V_{13} + V_{24} + V_{31} + V_{42}}{8}$$

La polaridad del voltaje Hall indica el tipo de material del cual está compuesto la muestra; Si es positivo, el materia es del tipo P, y si es negativo entonces es del tipo N.

La fórmula siguiente puede ser reacomodada para mostrar la densidad de la hoja.

$$n_s = \frac{IB}{q|V_H|}$$

Nota la fuerza del campo magnético B necesita estar en las unidades Wb/cm^2 . Por ejemplo, si la fuerza está dada en teslas como comúnmente se da, puede ser convertida si multiplicamos por 10^{-4} .

Movilidad.

La resistividad de un material semiconductor puede ser mostrada como ^[2]

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)}$$

Donde n y p son la concentración de electrones y huecos en un material respectivamente, y μ_n y μ_p son la movilidad de los electrones y los huecos respectivamente.

Generalmente, el material está lo suficientemente dopado así que hay muchos órdenes de magnitud de diferencias entre dos concentraciones, así que en esta ecuación se pueden simplificar así:

$$\rho = \frac{1}{qn_m\mu_m}$$

Donde n_m y μ_m son el nivel de dopaje y movilidad de la mayoría del portador respectivamente.

Si se toma en cuenta entonces que la resistencia de la hoja es R_s es la resistividad dividida por la delgadez de la muestra, y que la densidad de la hoja n_i es el nivel de dopaje multiplicada por la delgadez, entonces podemos dividir la ecuación a través de la delgadez para obtener.

$$R_s = \frac{1}{qn_s\mu_m}$$

Esto se puede arreglar para dar la mayoría de movilidad del portador en términos previamente calculados, la resistencia de la hoja y su densidad.

$$\mu_m = \frac{1}{qn_sR_s}$$

El orden, estas son las condiciones para usar el método de van der Pauw, la delgadez de la muestra debe ser mucho menor que su anchura y longitud. Para reducir los errores en los cálculos, es preferible que la muestra sea simétrica. Así como no debe haber agujeros aislados.

Las mediciones requieren de cuatro contactos óhmicos sean colocados en la muestra. Las siguientes son condiciones que deben cumplirse para la colocación de los contactos:

- Deberán de estar en el límite de la muestra (o lo más cerca posible).
- Deben de ser infinitamente pequeños. Para fines prácticos, deben de ser lo más pequeños posibles; cualquier error dado por su tamaño no cero deberá ser del orden de D/L , donde D es el diámetro promedio del contacto y L es la distancia entre los contactos.

Además, cualquier cable de los contactos deberá pertenecer al mismo tipo de cable para minimizar efectos termodinámicos. Por la misma razón, los cuatro contactos deberán de ser del mismo material.

Definición de las mediciones.

- Los contactos son numerados del 1 a 4 en el sentido contrario de las manecillas del reloj, comenzando del contacto superior izquierdo.
- La corriente I_{12} es DC positiva inyectada entre el contacto 1 y tomada del contacto 2, y es medida en amperes(A).
- El Voltaje V_{34} es un voltaje DC medido entre el contacto 3 y 4 sin ninguno campo magnético externo aplicado, medido en volts (V).
- La resistencia de la hoja R_S es medida en ohms (Ω).

Para hacer una medición, una corriente es aplicada para que fluya a través de un borde de la muestra (por ejemplo, I_{12}) y el voltaje a través del borde contrario (en este caso, V_{34}) es medida. De estos dos valores, una resistencia (en este ejemplo, $R_{12,34}$) puede ser encontrada usando la ley de Ohm:

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}}$$

En este caso, van der Pauw descubrió que la resistencia de la hoja de muestras con una forma arbitraria pueden ser determinadas a partir de dos resistencias – una medida a través del borde vertical, tal como $R_{31, 41}$. La verdadera resistencia de la hoja está relacionada a estas por la fórmula de van der Pauw

$$e^{-\pi R_{12,34}/R_s} + e^{-\pi R_{23,41}/R_s} = 1$$

Mediciones recíprocas.

El teorema recíproco nos dice que:

$$R_{AB, CD} = R_{CD, AB}$$

Por lo tanto, es posible obtener un valor más preciso para las resistencias $R_{12, 34}$ y $R_{23,41}$ mediante haciendo dos mediciones adicionales de los valores recíprocos $R_{34,12}$ y $R_{41,23}$ y promediando los resultados.

Se define:

$$R_{\text{vertical}} = \frac{R_{12,34} + R_{34,12}}{2}$$

$$R_{\text{horizontal}} = \frac{R_{23,41} + R_{41,23}}{2}$$

De ahí la fórmula de van der Pauw se convierte en

$$e^{-\pi R_{\text{vertical}}/R_s} + e^{-\pi R_{\text{horizontal}}/R_s} = 1$$

Medición de polaridades invertidas.

Una mejora adicional en la precisión de los valores de resistencia pueden ser obtenidos por repitiendo las mediciones de resistencia después de cambiar las polaridades de ambos, la fuente de voltaje y la de corriente. Como esto aún sigue midiendo la misma cantidad de muestra, solo en dirección contraria, los valores de $R_{vertical}$ y $R_{horizontal}$ aún pueden ser calculados como el promedio del estándar y con la polaridad invertida. El beneficio de hacer esto es de que cualquier voltaje desfasado, tal como potenciales termoeléctricos así como el efecto Seebeck, pueden ser cancelados.

Combinando estos métodos con las mediciones recíprocas mostradas arriba nos lleva a las siguientes fórmulas

$$R_{vertical} = \frac{R_{12,34} + R_{34,12} + R_{21,43} + R_{43,21}}{4}$$

Y

$$R_{horizontal} = \frac{R_{23,41} + R_{41,23} + R_{32,14} + R_{14,32}}{4}$$

La fórmula de van der Pauw toma la misma forma que se vio anteriormente.

Precisión de la medición.

Los dos procedimientos mostrados anteriormente cumplen con la reparación de mediciones. Si cualquiera de las mediciones con polaridad invertida no cumplen con un grado suficiente de precisión (usualmente un 3%) con el estándar correspondiente con medición de polaridad, entonces probablemente hay un error en el montaje del experimento que está causando esto, el

cual debería ser encontrado antes de continuar. El mismo principio aplica para la medición recíproca.

Calculando la resistencia de la película.

En general, la formula van der Pauw no puede ser reorganizada para dar la resistencia de la hoja R_s en términos de una función conocida. Lo más semejante a eso es cuando $R_{vertical} = R = R_{horizontal}$; en este caso la resistencia de la hoja se puede dar por

$$R_s = \frac{\pi R}{\ln 2}$$

En muchos otros caso, un método iterativo es usado para resolver la resistencia de la hoja en la fórmula de van der Pauw. Desafortunadamente, esta fórmula no cumple las precondiciones del teorema de Banach, estos métodos no funcionan. En su lugar. Los intervalos anidados lo cumplen lentamente pero son fiables.

El sistema de medición de efecto Hall con que se hicieron las pruebas en el laboratorio es un sistema **ECOPIA HMS5000/AMP55T** de la compañía **Toptical** ver **figura**. Consiste en:

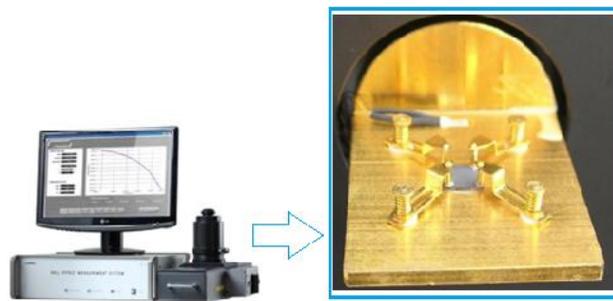


Figura 37. Equipo experimental para medir efecto hall ECOPIA HMS5000/AMP55T

Corriente de entrada	Resistividad (Ω cm)	concentracion de portadores (1/cm ³)	movilidad (cm ² /Volt-sec)	Densidad de flujo magnetico (T)	Temperatura (K)	Dimensiones de la muestra
1nA - 20mA	$10^{-4} \sim 10^7$	$10^7 \sim 10^{21}$	$1 \sim 10^7$	0.55Tesla	80K ~ 350K. +/-0.5°C	5 x 5mm ~ 20 x 20mm menos de 2mm de grosor

pruebas sobre estas películas fueron muy complicadas y no se obtuvieron datos determinantes para su comportamiento semiconductor (alta resistividad). Por otro lado las películas de NiO con contactos de oro no tuvieron mayor problema. El análisis de los resultados se discute en el siguiente capítulo.

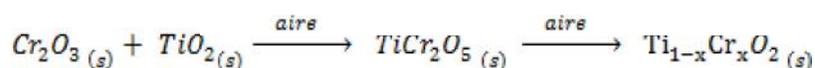
Capítulo 6

Resultados y conclusiones

En la siguiente sección se muestran los resultados más importantes de este trabajo y una breve discusión de los mismos. Empezando por los resultados de las películas delgadas de TiO_2 impurificados con cromo y posteriormente los resultados de la fabricación de la heterounión np de TiO_2 con NiO .

6.1 Resultados de la síntesis del blanco

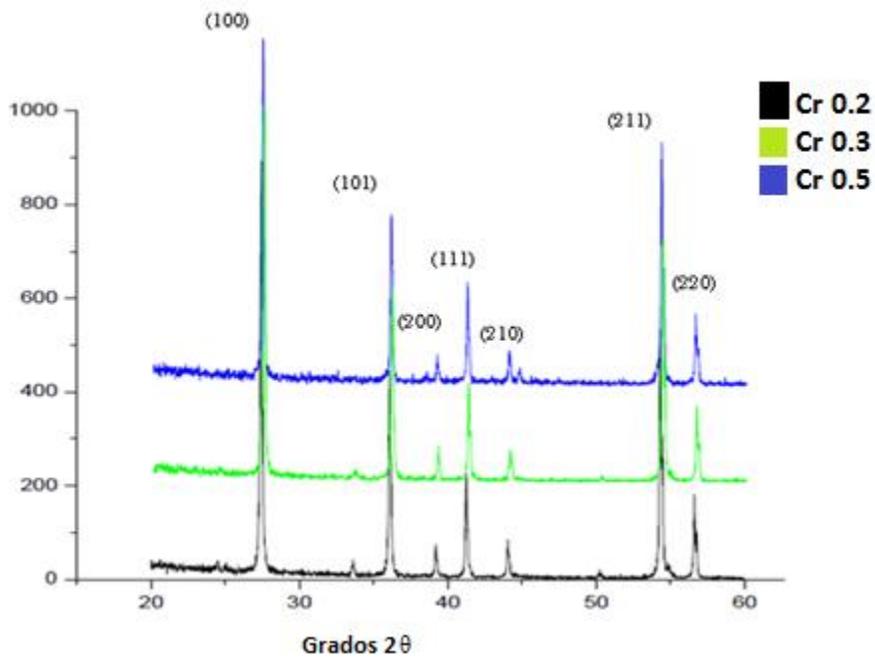
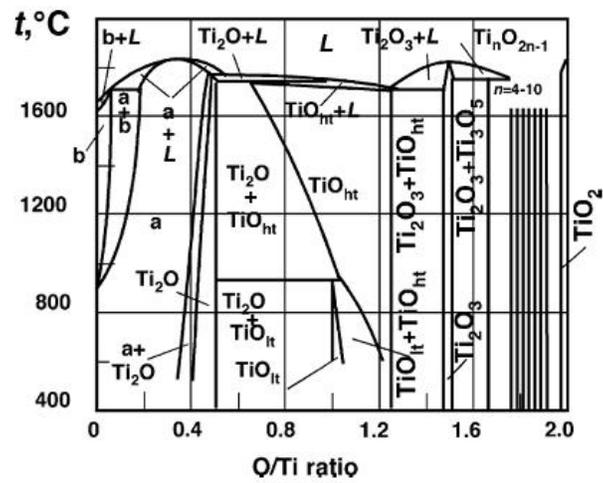
La elaboración de blancos de TiO_2 con la presente impurificación de iones de cromo dentro de la estructura parte de la siguiente reacción química.



El reactivo mayoritario es el polvo de TiO_2 en la estructura Rutilo, el reactivo minoritario es el óxido de cromo, la impurificación se lleva a cabo cuando diferentes concentraciones de óxido de cromo Cr_2O_3 ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) se mezclan de manera homogénea. Se utilizaron reactivos comerciales de alta pureza (ambos 99.99% de la compañía Alfa Aesar), se prepararon muestras de 10 gr usando el método de reacción de estado sólido para promover defectos intersticiales por la presencia de un ion de cromo en la posición del Ti. Posteriormente se sometió a tratamiento térmico con temperaturas de sinterización de 600°C , 700°C y 800°C , se eligieron estas temperaturas basados en el diagrama de fases del TiO_2 , la cristalización del TiO_2 ocurre a estas temperaturas (ver diagrama de fases en la **figura 37**), este procedimiento se lleva a cabo en incrementos de temperatura lentos aproximadamente $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ para promover de manera

termodinámica el movimiento de los iones y homogeneizar la incorporación del cromo a la estructura huésped en la posición deseada.

La metodología se llevó a cabo para diversas muestras, los polvos se someten al análisis del patrón de difracción de rayos x (DRX) y al análisis de EDS, los resultados concluyen que la estructura cristalina de los blancos sigue siendo la fase rutilo del TiO_2 . La proporción de iones de Cromo dentro de la estructura concuerda con la cantidad en porcentaje de impurificación. Los resultados de difracción se muestran en la **figura 38**, el patrón de difracción muestra los picos principales correspondientes a la estructura cristalina rutilo en las diferentes concentraciones de Cromo, para la concentración de 0.05 en el ángulo $45(2^\circ)$ aparece un nuevo pico que puede corresponder a una segunda fase cristalina, mientras que en las otras dos concentraciones que se muestran en la **figura 38** aparece un pequeño pico no indexado en la posición 34° . A medida que incrementa la concentración de cromo la reacción se satura y el efecto sería evidente en el patrón de difracción como alguna fase cristalina de los óxidos de cromo, la manera como se hace evidente la saturación de cromo es mediante una contribución en la intensidad correspondiente a planos cristalográficos distintos a los del rutilo, para nuestros resultados estos picos apenas son distinguibles, si la intensidad del pico de cromo fuera comparable con la intensidad de los picos principales del rutilo, al mismo tiempo que aparecieran otros picos en el patrón de difracción, entonces tendrían que ser indexados como planos característicos de estas segundas fases.



El siguiente paso fue la preparación de cinco blancos de $\text{TiO}_2\text{:Cr}$. Inicialmente los blancos tenían un color verde claro por la combinación del polvo verde oscuro de Cr_2O_3 con el polvo blanco del TiO_2 y después del tratamiento térmico mostraron un color gris. Se usaron las mismas concentraciones de Cr ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) para la elaboración de blancos. Los blancos fueron compactados mecánicamente con el uso de una prensa y un troquel conservando la misma composición química y estructura cristalina del polvo antes estudiado. Los blancos de 2.5 cm de diámetro fueron introducidos dentro de la cámara de ablación, la interacción de la superficie del blancos con el pulso del láser genera una mancha de tonalidad oscura, Se ha reportado en trabajos relacionados con ablación láser de TiO_2 que en la zona devastada “o mancha del láser” es provocada por las altas temperaturas del plasma pero que las partículas depositadas en el substrato conservan la estequiometría del blanco. Posteriormente se prepara una mascarilla de cuatro secciones de 1 cm^2 para hacer cuatro películas con las mismas condiciones de presión y energía de pulso, las cuatro zonas se separan para ser sinterizadas después del proceso de ablación a 700°C , 600°C y 800°C respectivamente, las diferentes temperaturas ayudan a obtener la mejor metodología para la cristalización de la película delgada. Un blanco por depósito da opción a tres diferentes temperaturas de cristalización por lo tanto con cinco blancos a diferentes concentraciones obtenemos quince películas delgadas en tres sesiones de depósito, algunas de las muestras obtenidas no tenían la calidad deseada, ya que presentaban demasiado splashing o eran demasiado inhomogéneas por esta razón se tuvo que repetir el experimento. Las muestras más representativas son las utilizadas para los resultados reportados.

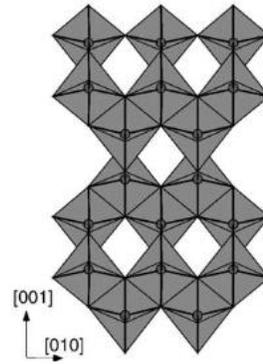
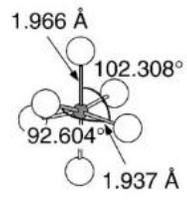
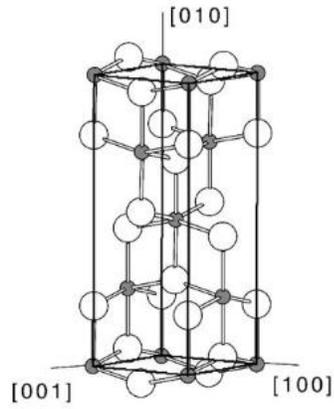
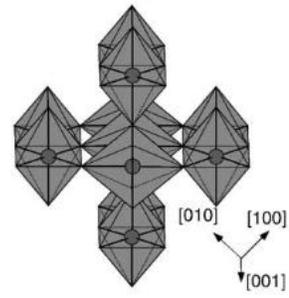
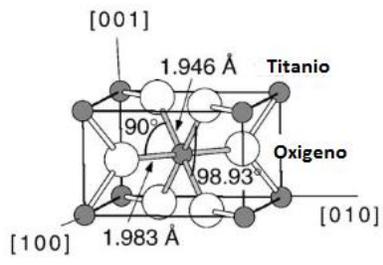
La formación de cristales en la superficie puede inmediatamente inferirse por un cambio de color, las películas sometidas a tratamiento térmico son traslucidas en comparación con la muestra monitor que presenta un color oscuro.

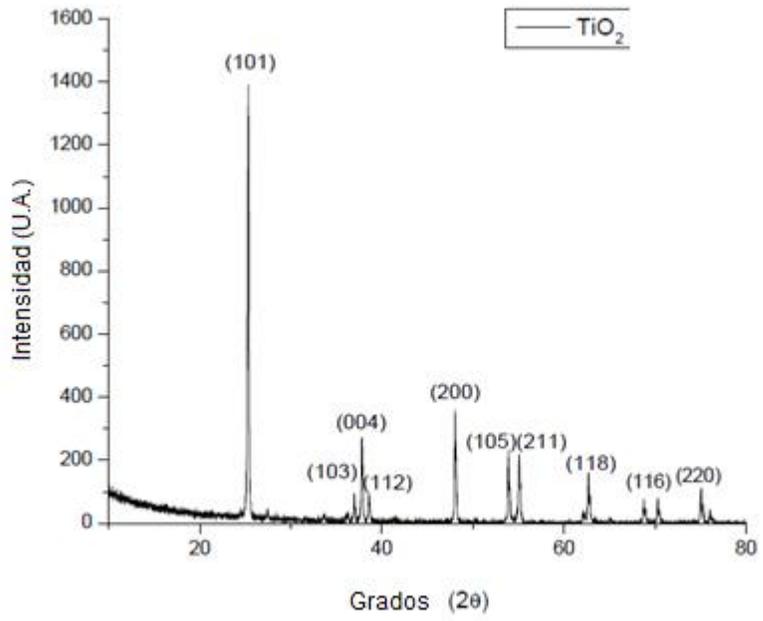
El sustrato que se elige para depositar estas películas de TiO_2 con Cr es el dióxido de silicio SiO_2 que fue obtenido mediante la oxidación a temperatura ambiente de sustratos de silicio monocristalino (111).

Los resultados de XPS que se discuten más adelante brindan información de la localización del ion de Cr en la estructura del TiO_2 . Después de algunas pruebas se eligió uno de los blancos para continuar con la caracterización de las películas.

Para el depósito de las películas delgadas que formaran la heterounión se utilizaron blancos metálicos de **Ti** y **Ni** (ambos 99.99% Alfa Aesar) la obtención del óxido de níquel y dióxido de titanio se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico de las películas metálicas. A diferencia de los blancos impurificados con cromo, la formación de TiO_2 a partir del titanio metálico presenta cristales con estructura tipo anatasa mientras que para el NiO presenta cristales con estructura cubica simple.

En la **figura 39** se muestra nuevamente la diferencia entre las estructuras del TiO_2 , donde la posición de los octaedros juega un papel preponderante para la orientación de las películas delgadas en los planos [001].





El SiO₂ no tiene una estructura cristalina homogénea ya que presenta un número elevado de polimorfos, como el cuarzo (cuarzo- α , cuarzo- β), **coesita**, **crystalita**, **tridimita**, etc. Esto es debido a que la estructura de un compuesto no es sólo función de la composición química del mismo, sino que también lo es de las condiciones físico-químicas de formación (esencialmente presión y temperatura). Así, el cuarzo pasa de cuarzo- α a cuarzo- β cuando se superan unos 573°C a 1 atmósfera de presión. Esta transformación polimórfica por desplazamiento involucra únicamente la rotación de los átomos; por lo que es muy rápida e implica un elevado cambio volumétrico. Estos cambios en densidad asociados a otras transformaciones, inducen esfuerzos que se acumulan en la superficie. Por esta razón, el calentamiento entre 500°C y 600°C, se efectúa a una velocidad lenta, 0.98°C /min, procedimiento que evita la probable fractura del sustrato. No se superan los 600°C ya que a 870°C la sílice sufre una nueva transformación polimórfica de cuarzo a tridimita, sin embargo requiere de una elevada barrera energética para su transformación, por ser de tipo reconstructiva que involucra ruptura de enlaces en la estructura cristalina del cuarzo y por lo tanto es muy lenta y solo se produce cuando el calentamiento es muy lento y en ausencia de impurezas, por estos motivos, las probables fracturas en este intervalo de temperaturas no es obligatorio tomarlas en consideración durante el tratamiento térmico .

Usando los blancos de de TiO₂: Cr se crecieron películas, donde la tendencia en cuanto a la morfología de grano y la composición es muy similar para las diversas concentraciones de cromo, estableciendo con estos resultados los parámetros para el tratamiento térmico de las mejores muestras. Después se hace una segunda serie de muestras esta vez crecidas sobre sustratos transparentes de cuarzo. Se someten a tratamiento térmico para obtener la estructura cristalina rutilo, se puede ver un seguimiento de algunas de las muestras en la **figura 41**, donde

se puede observar a detalle como la transparencia de la película cambia notablemente de tonalidad pasando de un negro opaco (sin tratamiento térmico) a un traslucido (multicolor por el efecto de la ablación) a temperaturas entre los 600 °C y 900°C como era de esperarse según las tonalidades de los monocristales explicadas en el capítulo 2.

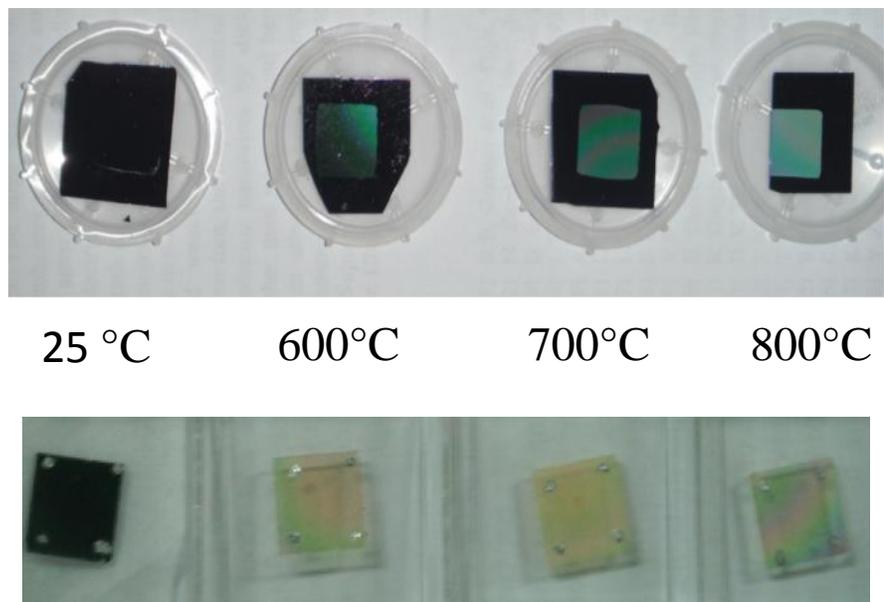
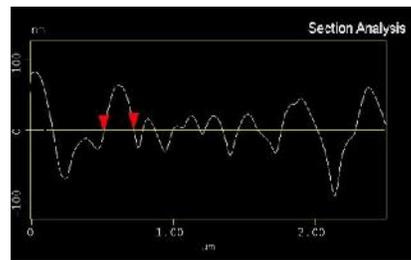
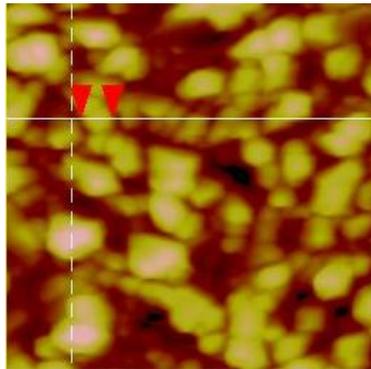
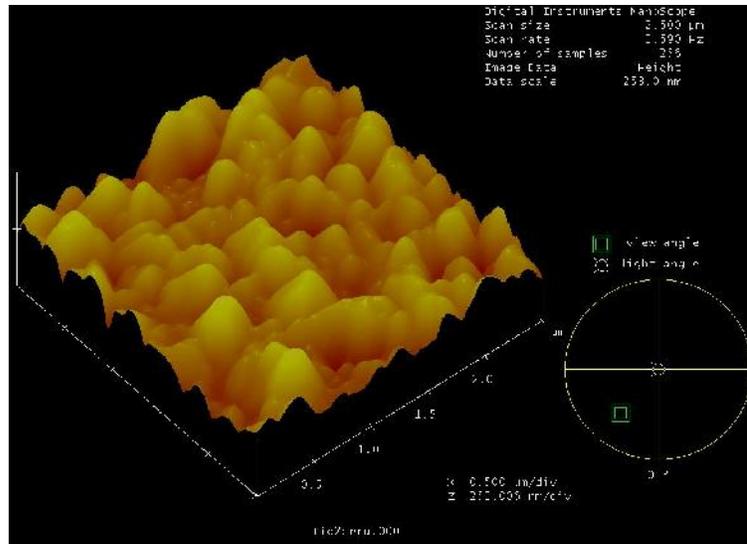


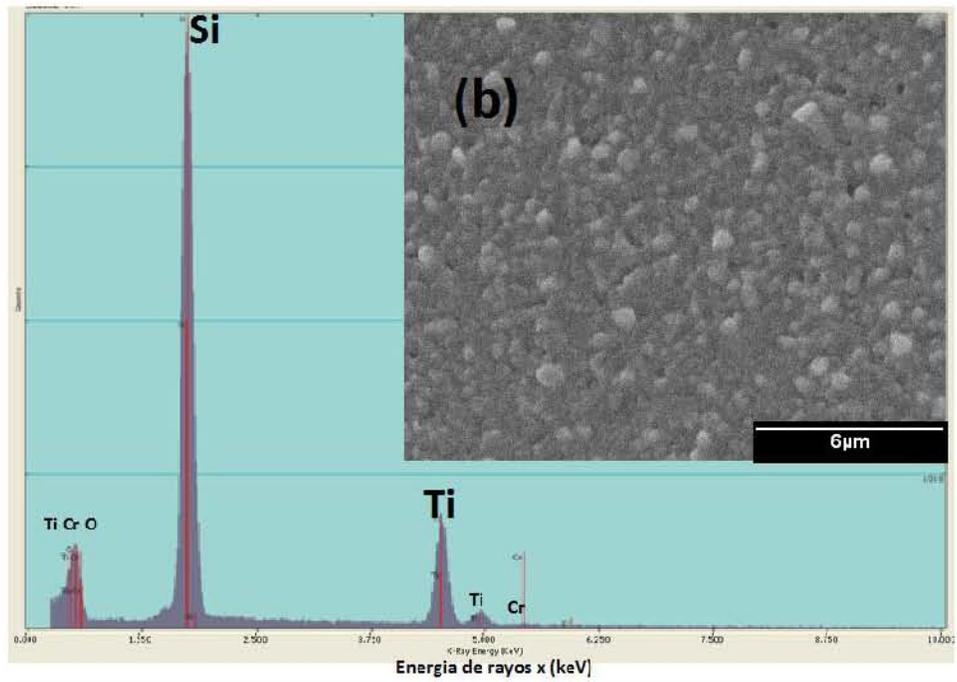
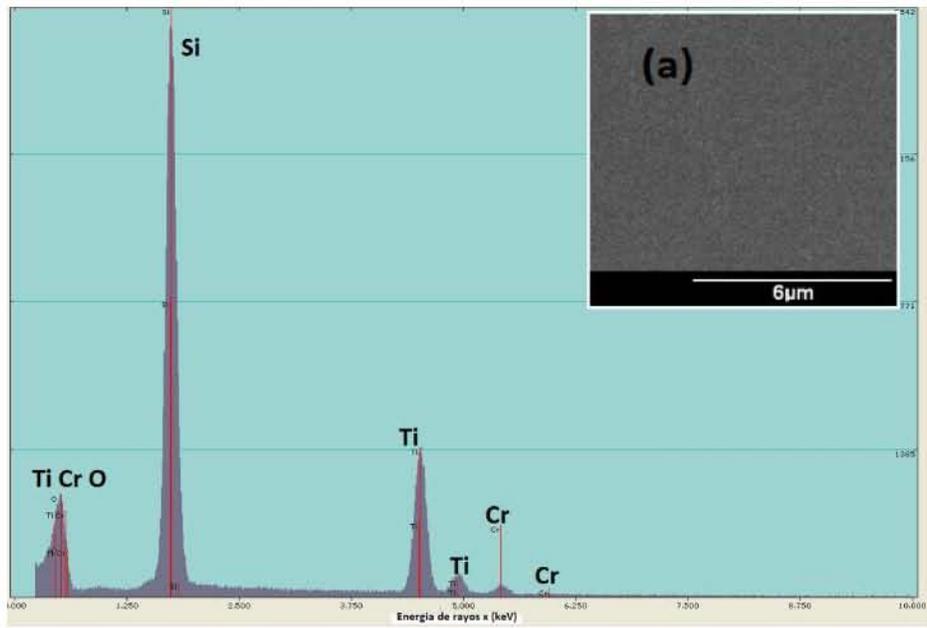
Figura 41. Muestras crecidas por ablación láser de (a) Películas delgadas de TiO_2 (rutilo) impurificadas con Cr sobre SiO_2 (b) TiO_2 : Cr sobre cuarzo, a diferentes temperaturas, los resultados de la difracción de rayos x del polvo del blanco muestran que su estructura cristalina es Rutilo.

Las capas de TiO_2 , obtenidas sobre cuarzo, presentan muy buena adherencia a los substratos (Resisten el baño de ultrasonido), son transparentes y presentan alguna coloración (debido a la Interferencia de la luz en ellas) que varía según el espesor de estas.

El análisis de XPS tiene una relevancia en el caso de las películas por ser una técnica superficial que proporciona información de la configuración electrónica y la naturaleza del enlace en los policristales de Rutilo. Los resultados de la caracterización de la morfología de las películas AFM, EDS y la localización de los iones de Cr mediante XPS se muestran a continuación.

La morfología de los policristales de TiO_2 : Cr en la fase rutilo se puede ver en la **figura 42**, donde el tamaño de los granos distribuidos es de alrededor de 350 nm, con este tamaño es suficiente para que los efectos de la frontera de grano fomenten la acumulación de cargas y disminuya la conductividad eléctrica haciendo comportar de manera colectiva a los cristales de la superficie como un material aislante, después de evaporar contactos de oro y usar gotas de pintura de plata para hacer contacto óhmico con las muestras se intentó medir la densidad de portadores usando el equipo de efecto Hall mediante el método de medición eléctrica Van der Pauw, después de hacer varios intentos con contactos de indio (metal recomendado para el equipo) y oro las superficies seguían con un carácter resistivo. Lo que hace desfavorable la movilidad de los electrones en el sólido policristalino es a grandes rasgos los defectos en la estructura, la porosidad y la inhomogeneidad del grosor de la película son factores que contribuyen a la baja conductividad eléctrica. En general es bien sabido que para los óxidos metálicos de estructuras tetragonales y para el TiO_2 en particular este tipo de medición es difícil por la dificultad de generar contactos óhmicos lo suficientemente buenos para que el voltaje aplicado logre vencer la barrera de potencial que le permita a los electrones generar una corriente en lugar de la acumulación de carga en la superficie. El mismo problema se presenta más adelante para las películas delgadas que presentan la estructura anatasa. Para la estructura cubica del NiO los resultados en la conductividad superficial son diferentes y presentan buen contacto óhmico. Así fue como se ideó la estrategia de medición de las propiedades de conductividad del TiO_2 a partir de la heterounión con el NiO.



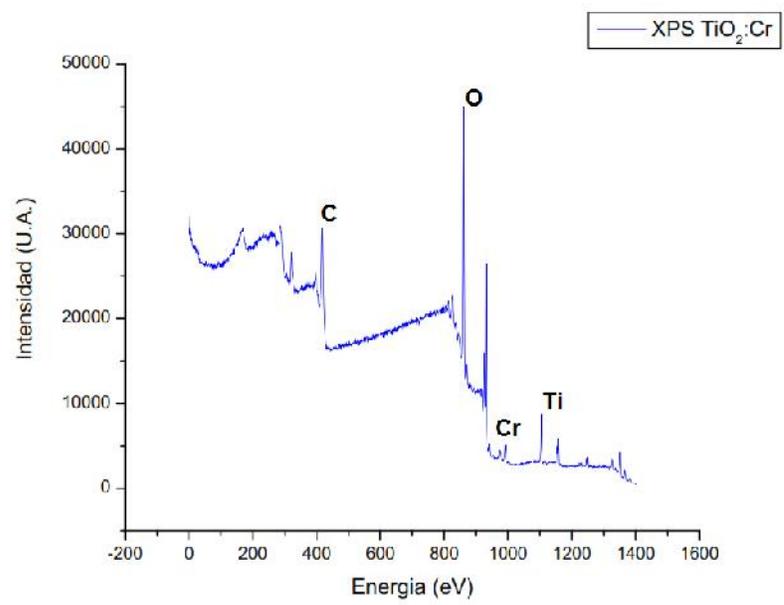


Las imágenes que se muestran son las más representativas de la serie, del estudio de microscopía electrónica se puede ver que para la estructura rutilo al aumentar la temperatura en una misma concentración de Cr también aumenta el tamaño de grano y la porosidad, la dependencia esta correlacionada con las contribuciones del Cr que se encuentran dentro de los policristales, las impurezas distorsionan la red y forman defectos cristalinos. El aumentar el tamaño de grano también está relacionado con formación de defectos tipo dislocaciones y tornillo, estos defectos afectan considerablemente a la conductividad eléctrica. Las imágenes EDS de TiO₂ dopadas con Cromo a diversas temperaturas con una presión atmosférica de oxígeno 3.4×10^{-7} Torr con una fluencia del láser de densidad de energía 3.4 J/cm^2 . Todas las películas están homogéneamente distribuidas con poca porosidad. Se pueden ver que en ciertas zonas se forman partículas esféricas altamente cristalinas. Las imágenes EDS de TiO₂ dopadas con Cromo a diversas temperaturas con una presión atmosférica de oxígeno 3.4×10^{-7} Torr con una fluencia del láser de densidad de energía 3.4 J/cm^2 . Anteriormente se había mencionado que las películas de la estructura anatasa se habían hecho a partir de nanopulvos y a partir de un blanco metálico para el dispositivo. Se puede comparar los resultados de rayos-x de la figura 40 con la de difracción para TiO₂ descritas en el apéndice A. Las películas presentan la estructura anatasa con un crecimiento en la dirección [101].

En la **figura 44** se muestran los resultados de XPS de las películas de TiO₂ dopadas con Cr, se observa que la señal del cromo en la estructura tiene la misma valencia del titanio por lo tanto sustituye su posición en la estructura cristalina. Este resultado es un buen indicio de que el método de impurificación en la reacción de estado sólido tiene la estequiometría deseada y se conserva permanente al hacer películas delgadas por la técnica de ablación láser, en un estudio más detallado se podría cuantificar de acuerdo con las condiciones de depósito en qué momento

el ion de cromo abandona la estructura para formar segundas fases cristalinas en la película. En la **figura 44** se muestran los picos característicos de los elementos que forman el cristal dopado con Cr además de un pico característico de Carbono que está presente por las condiciones experimentales del equipo y que se debe a contaminantes intrínsecos (grasa o polvo en las películas o la cámara), en un depósito con análisis in situ este pico de carbono disminuye notablemente o no aparece. En la **figura 45** se muestran los esquemas de las películas delgadas depositadas, en este trabajo la estructura rutilo es la que presenta la impurificación por Cr, mientras que a la estructura anatasa no se modifica con iones dopantes, para ambas películas se depositan contactos de oro por medio de una evaporación catódica para hacer medidas de efecto Hall, lamentablemente el contacto óhmico era muy pobre y las condiciones del equipo no permitían hacer la medición de densidad de portadores libres electrónicos ya que el dióxido de titanio presenta altos valores de resistividad. Para cuantificar la densidad de portadores de carga para en estas películas se recomienda disminuir el grosor de las películas al nivel de decenas de monocapas y en películas monocristalinas, con el equipo de medición de laboratorio y por medio de esta técnica no fue posible ya que el material no sé como un semiconductor a esa escala sino como un aislante.

La idea detrás de la metodología experimental para medir el comportamiento semiconductor de las películas delgadas se basó en la síntesis de una heterounión, depositando arriba del TiO_2 algún otro material semiconductor que se pueda medir con facilidad en el equipo de efecto hall del laboratorio. Como se muestra en las referencias del capítulo 4, medir las propiedades semiconductoras de óxidos metálicos, en particular el TiO_2 , es una tarea complicada, es un semiconductor pobre en comparación con los más utilizados (silicio, GaAs, etc.) debido a sus altos valores de brecha prohibida y por que el contacto óhmico aun con los mejores resultados



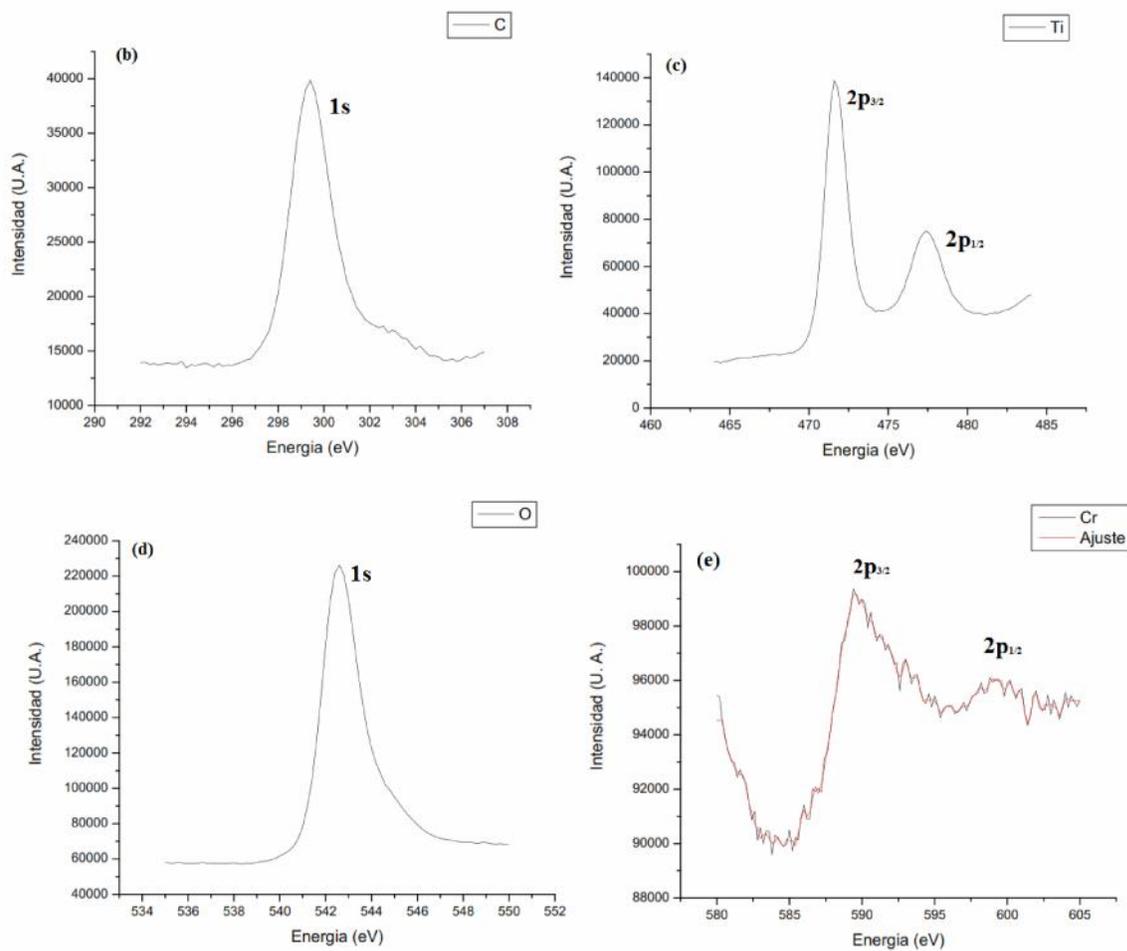
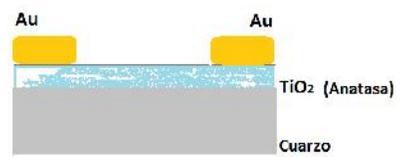
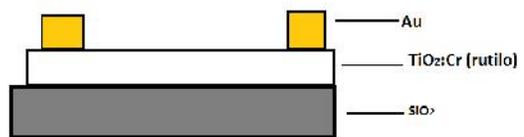
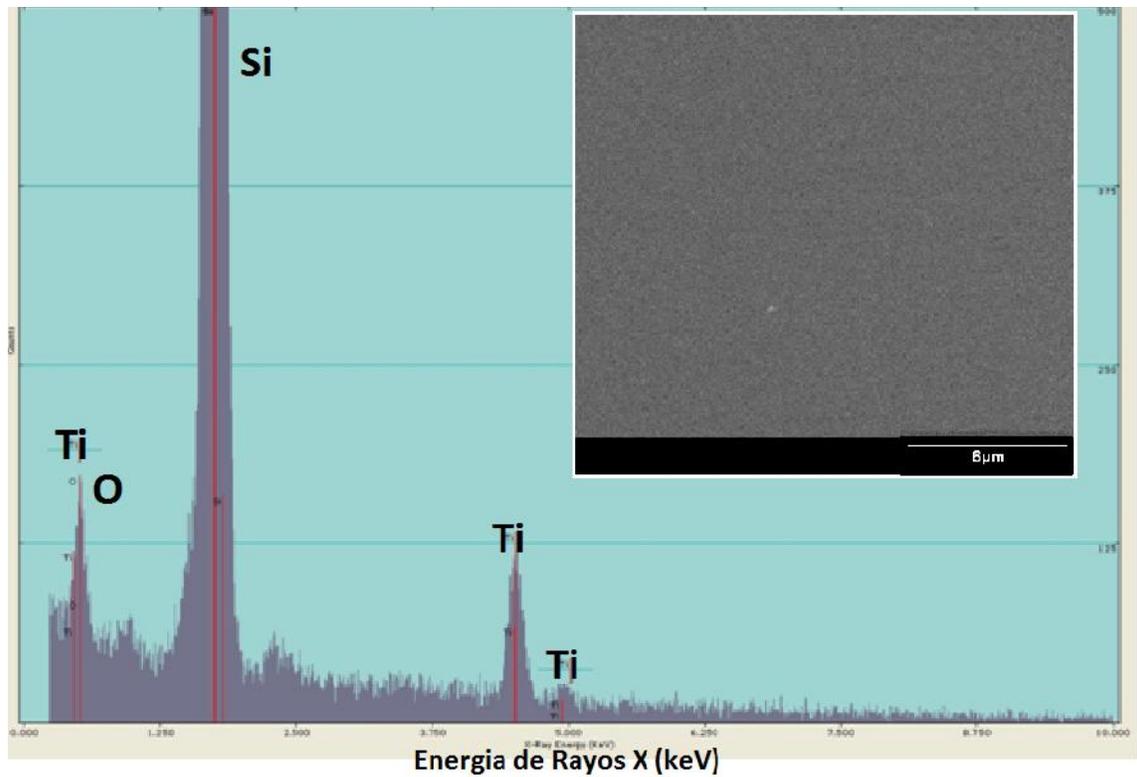


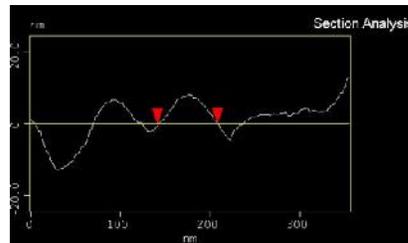
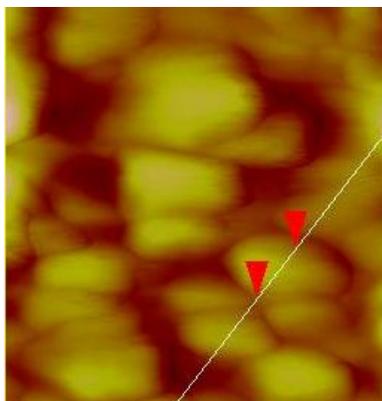
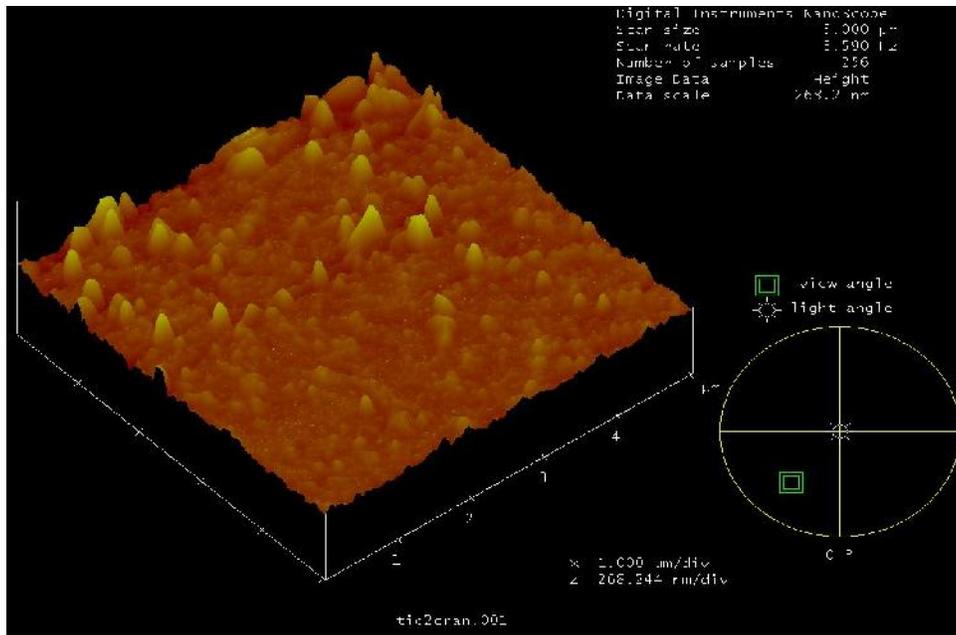
Figura 44 Análisis XPS para la localización del ion de Cr en la estructura Rutilo. (a) En la página anterior se ve el espectro general de la superficie. (b) Pico de Carbón característico por condiciones de la película. (c) titanio (d) oxígeno (e) Cromo

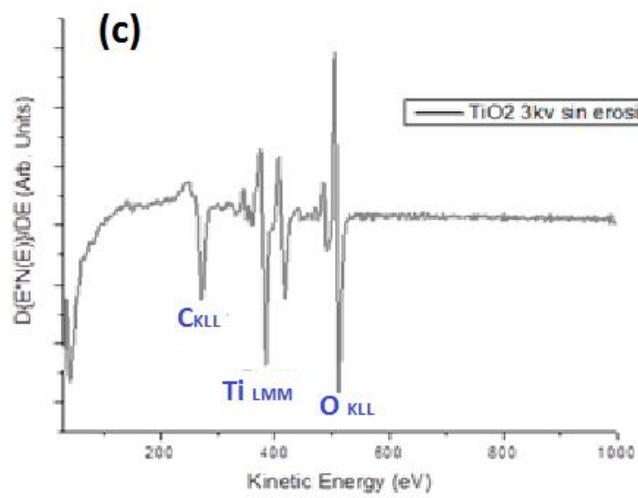
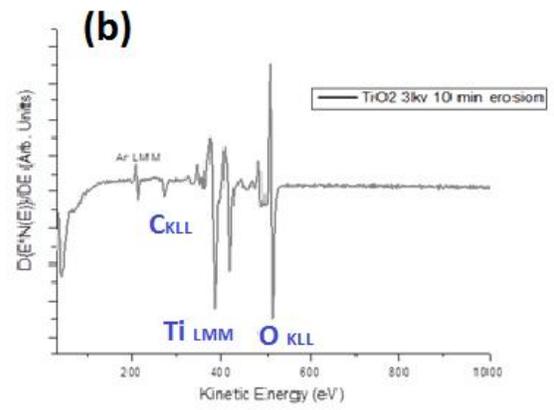
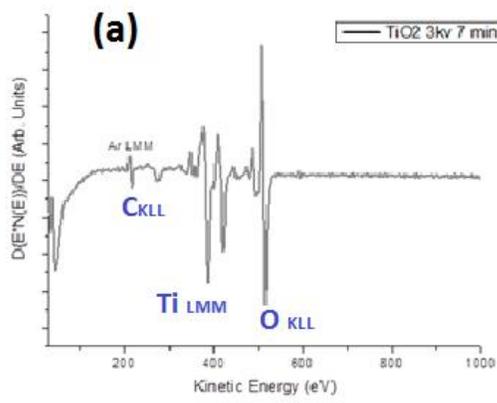
Las películas individuales de oxido de níquel y de dióxido de titanio fueron analizadas por SEM y AFM, en la figura 45 se muestra que las películas de TiO₂ son homogéneas y poco porosa en el orden de las micras, haciendo un análisis de la morfología de la superficie más detallado por medio de la técnica de AFM se puede notar que estadísticamente los valores del tamaño de grano de las películas está entre los 50 y los 100 nm.

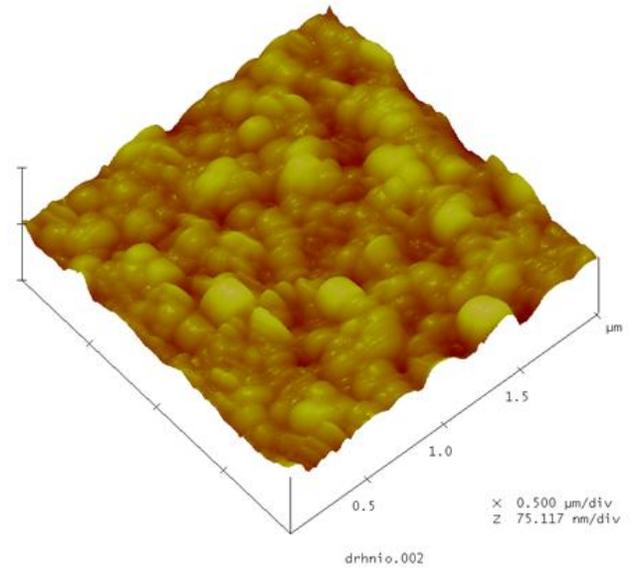
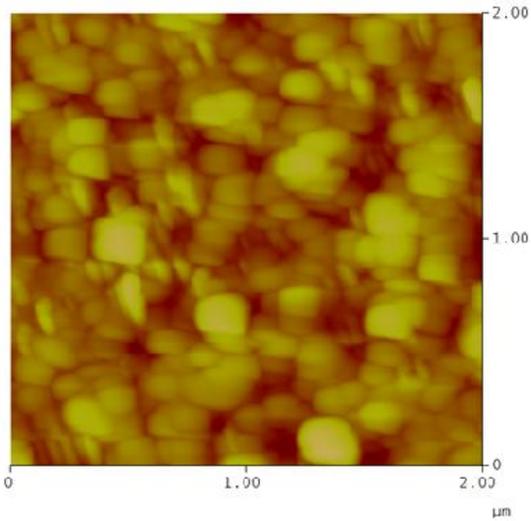


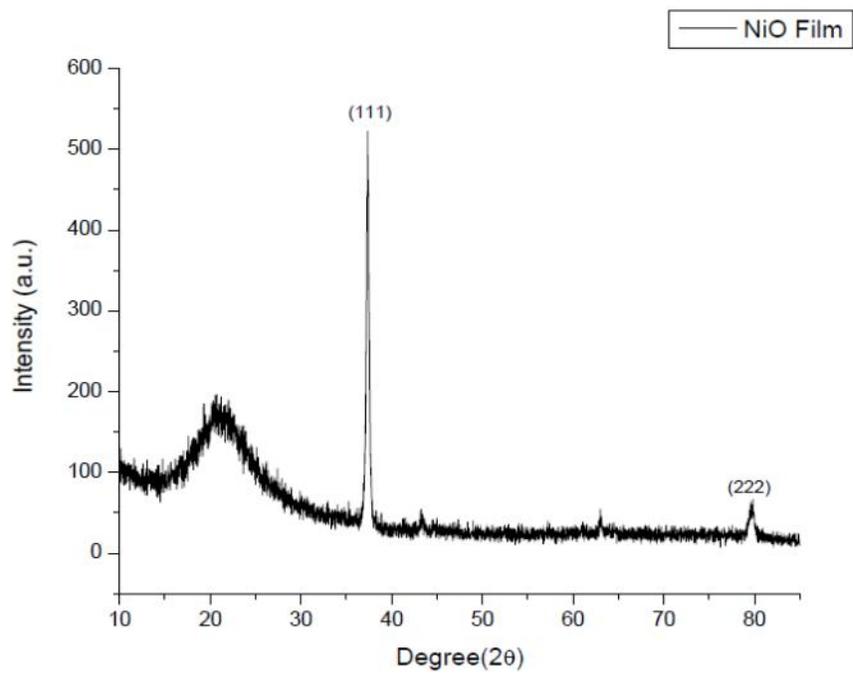


Energia de Rayos X (keV)









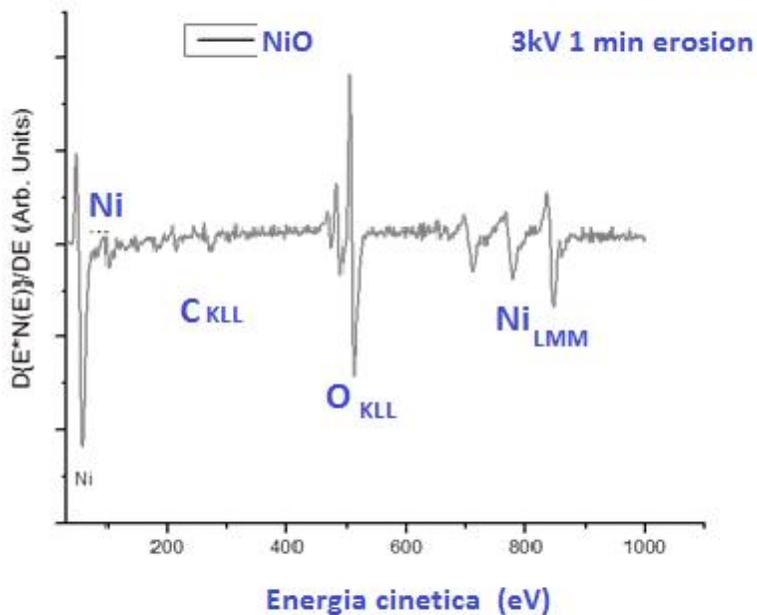


Figura 52 Análisis Auger de la película de NiO

Las medidas de efecto Hall para las películas de óxido de níquel se realizaron a temperatura ambiente aplicando 20 nA de corriente para diferentes valores de potencial en los contactos por el método de Van der Pauw, los valores del voltaje aplicado en las diferentes pares de contactos es la siguiente.

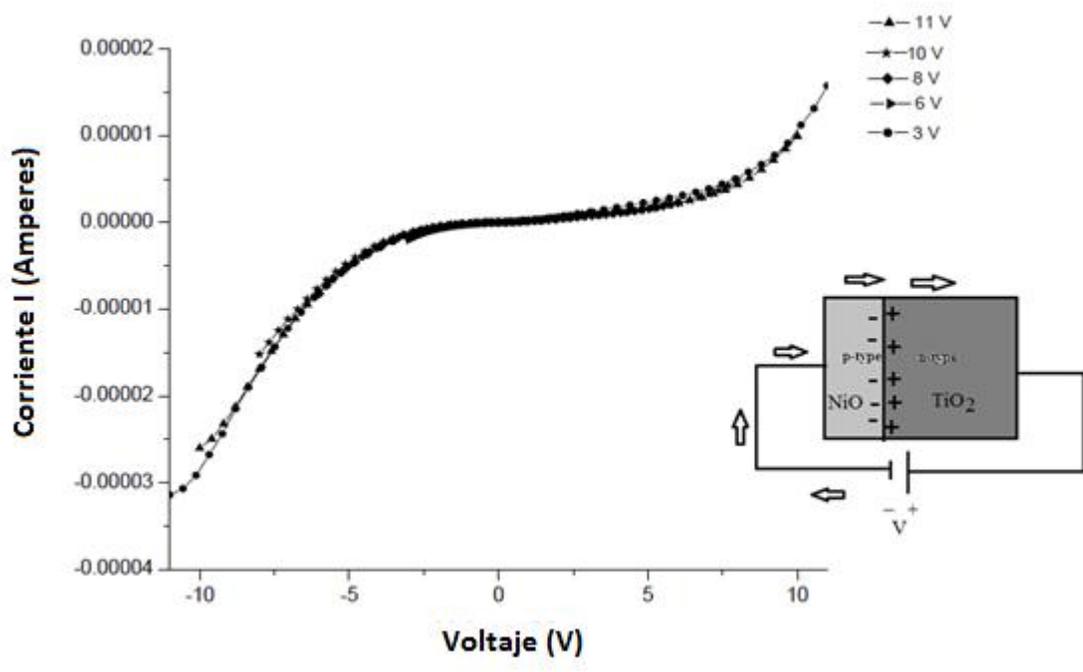
AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-283.4000	-131.6000	-172.0000	-207.9000	-208.5000
271.4000	138.2000	186.3000	177.3000	176.7000
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-282.3000	-99.1600	-169.6000	-189.8000	-189.8000
241.7000	98.9700	173.0000	173.4000	173.1000

Bajo estas condiciones el óxido de níquel presenta valores de $2.012 \times 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ en la concentración de bulto, la resistividad eléctrica es de 4.13×10^3 , la conductividad eléctrica es de $2.42 \times 10^{-4} \text{ 1/cm}^3$, estos valores coinciden con los valores característicos de este material además presenta un alto valor de magnetoresistencia de 8.25×10^5 , para esta medición el coeficiente Hall es $3.1 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{C}$ y la movilidad de los portadores electrónicos tipo p es de $7.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. El resultado de la película de óxido de níquel como semiconductor tipo p es la clave para hacer las mediciones I-V en la heterounión considerando que el TiO_2 es un semiconductor tipo n.

Los detalles de la metodología experimental para crear la bicapa que representa la heteroestructura semiconductor np se explica con más detalle en el capítulo 4 y 5, en este apartado se explican los resultados una vez obtenida con éxito la heteroestructura de su caracterización electrónica.

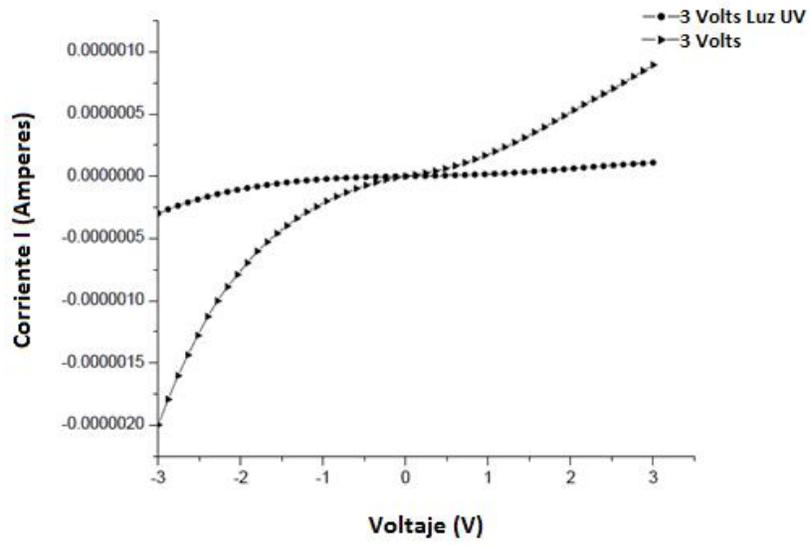
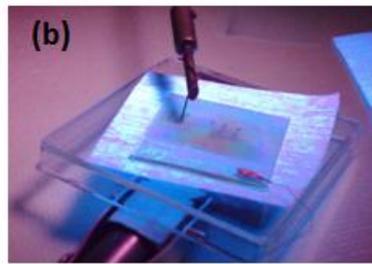
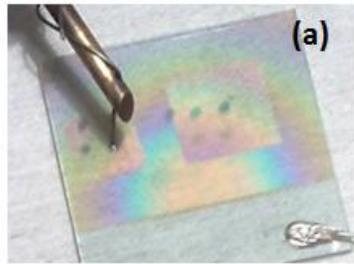
6.3 Resultados de la síntesis y caracterización de la junta n-p de TiO_2/NiO

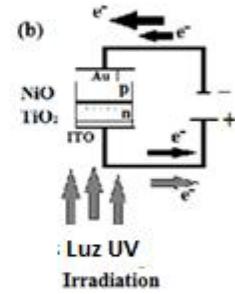
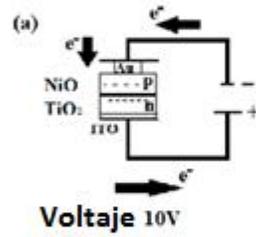
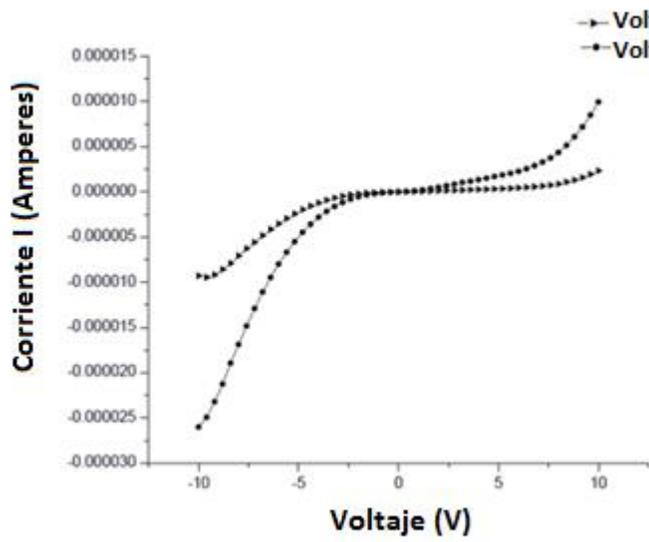
La **figura 53** muestra los resultados de la caracterización eléctrica en una curva de corriente contra voltaje, medida característica del comportamiento semiconductor de una heterounión np. La curva que se muestra en la figura presenta el comportamiento característico de un diodo, la curva muestra que para diferentes voltajes aplicados con valores de 3 a los 11 V corresponden a diferentes valores de corriente en el orden de micro amperes, este comportamiento es una prueba de que el comportamiento del TiO_2 en la heterounión representa la parte del semiconductor tipo n y por lo tanto la densidad de portadores electrónicos minoritarios tipo p proviene del NiO.



fenómeno es opuesta a lo que se esperaría en un dispositivo de aprovechamiento de la radiación ultravioleta producida por el sol.

En la **figura 55** se muestra otra grafica con un diagrama que explica el mecanismo por el cual la heteroestructura absorbe parte de la energía ultravioleta fomentando de esta manera un mecanismo de movilidad de portadores electrónicos tipo p en la region cuasineutral de la heterounión. Al momento de iluminar la película la radiación ultravioleta es capaz de atravesar todo el dispositivo independientemente de la dirección de la fuente ya que las propiedades ópticas del material así lo permiten, tanto el substrato como las películas delgadas son traslucidos, bajo este argumento, al menos en esta escala no hay mayor diferencia para los mecanismos electrónicos internos debidos a la posición o el enfoque de la fuente , por lo tanto las consideraciones ópticas referentes a la reflexión y transmisión de la luz no se consideran en este análisis. Por otro lado, debido a la estructura electrónica de la heterounión y los mecanismos de movilidad de portadores de carga electrónica, los valores de corriente disminuyen por la formación de campos eléctricos internos en la región de la frontera entre los dos semiconductores, a este fenómeno en las uniones **np** se le conoce como “ trampa de electrones” provocada por la generación de pares electrón hueco en la región de la frontera de grano, lo cual conlleva de inmediato en la distribución equitativa de los portadores mayoritarios y minoritarios en la región cuasineutral del dispositivo. El mecanismo de movilidad electrónica en las curvas coincide con el perfil característico del diodo, en particular para esta medición la producción de electrones libres por el TiO_2 en presencia de la luz ultravioleta no se ve manifestado en una fotocorriente, los electrones promueven una mayor generación de pares electrón hueco de tal manera que se ve reflejado como una perdida por la redistribución de la carga en la frontera, cual si fuera absorción electrónica del material y se muestra en la





NiO formando una heterounión con características similares en el tamaño de grano y porosidad lo que favorece el contacto de los policristales en la interface y la formación de un campo eléctrico interno cuando los contactos externos se encuentran en equilibrio.

La heterounión NiO/TiO₂ no mejora los valores de corriente en presencia de UV por lo tanto la aplicación en dispositivos fotovoltaicos aun esta en desarrollo, sin embargo no hay lugar a duda que la presencia de la radiación ultravioleta juega un papel preponderante en los mecanismos internos de la unión np, un mayor conocimiento de la naturaleza física de estos mecanismos podría aprovecharse para construir dispositivos en donde aumenten los valores de corriente eléctrica en presencia de radiación en lugar de disminuirla como actualmente ocurre. Para los resultados medidos en el orden de los microamperios los valores cambian drásticamente a un voltaje aplicado de $12 \pm V$ este comportamiento representa un buen valor para la aplicación en dispositivos que funcionen como fotodetectores de la radiación ultravioleta o como sensores variables de radiación ultravioleta de manera instantánea ya que los tiempos de respuesta son muy cortos y en películas delgadas esto puede formar parte de pantallas de estado sólido que regulen el brillo de acuerdo a la presencia de radiación uv proveniente del sol, otra área importante de aplicación de este tipo de dispositivos es en la fotocatalisis, donde se puede aprovechar la formación de portadores libres de carga para descontaminación de ciertos agentes contaminantes del agua . [1,5,6].

Sin duda alguna mucha de la física que implica los fenómenos referentes a las propiedades semiconductoras de óxidos metálicos de alta brecha de energía en interacción con la radiación electromagnética sigue aun en el campo de investigación y el descubrimiento de la funcionalidad de estos mecanismos se verá reflejado en la tecnología en los años siguientes, es por eso que este

tema aún le falta mucho por investigar y es la principal motivación para seguir trabajando en esta dirección.

Referencias

1. Cha-Jung Chen, Chi-Hung Liao, Kai-Chien Hsu, Yi-Ting Wu, Jeffrey C.S. Wu, *Catalysis Communications* 12 (2011) 1307–1310
2. Kim Hai Wonga, Krishnamoorthy Ananthanarayananb, Satyanarayana Reddy Gajjelaa, Palani Balaya, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 553–557
3. Liu Wei, Chen Shifu et al. *Advanced Materials Research* Vols. 152-153 (2011) pp 441-449
4. H. Huang, S.X.Lu, W.K.Zhang, Y.P.Gan, C.T.Wang, L.Yu, X.Y.Tao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 745–749
5. Hito N. takada k. Sasaki, *Appl. Phys. A* 79, 1327–1329 (2004)
6. Jayasundera Bandara, H. Weerasinghe, *Solar energy materials & solar cells*, 85(2005)385-390
7. Ashour A. et al. *Surface Review and Letters*, Vol. 13, No.1 (2006)87-92
8. Dushko V. et al. *Physical Review B*, Volume 64,075204.
- 9.-Chopra Lal, Das Ranjan, *Thin Films Solar Cell*, plenum press (1983)
- 10.- Lager G.A., Jorgensen J.D., Rotella F.J. (1982). "Crystal structure and thermal expansion of a-quartz SiO₂ at low temperature". *Journal of Applied Physics* **53**: 6751–6756.

Referencias adicionales

1. The Nature of Electron Migration in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂, van der Zanden Barbara and Albert Goossens, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7171-7178 (2000) Theoretical Model for Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells, Seven Södergen,
2. Anders Hagfeldt, Jörgen Olsson and Sten-Eric Lindquist, *J. Phys. Chem.* **98**, 5552-5556 (1994)
3. Solar Technology - Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, D. Meissner, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release, 1999
4. Semiconductor Photoelectrochemical Solar Cells, S. Chandra and R. K. Pandey, *Phys. Stat. Sol. (a)* **72**, 415-454 (1982)
5. III-V Compound Multi-Junction Solar Cells: Present and Future, Masafumi Yamaguchi, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **75** 261-269 (2003)
6. Novel Aspects in Thin Film Silicon Solar Cells—Amorphous, Microcrystalline and Nanocrystalline Silicon, M. Kondo, A. Matsuda, *Thin Solid Films* **457** 97-102 (2004)
7. VHF PECVD Microcrystalline Silicon: From Material to Solar Cells, P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, C. Minarini, C. Privato, *Thin Solid Films* **451** -452 269-273 (2004)
8. Solar Cell Efficiency Tables (Version 19), M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari and S. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **10** 55-62 (2002)

9. Recent Advances of High-Efficiency Single Crystalline Silicon Solar Cells in Processing Technologies and Substrate Materials, Jianhua Zhao, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **82** 53–64 (2004)
10. Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells, A. Shah, *Science* **285** 692-698 (1999)
11. “Low cost and efficient photovoltaic conversion by nanocrystalline solar cells”, Michael Grätzel, invited lecture presented at a workshop on Photochemical Sciences, Texas (1996),
12. Highly Efficient Nanocrystalline Photovoltaic Devices, M. Grätzel, *Platinum Metals Rev.*, **38-4** 151-159 (1994)
13. Titanium dioxide photocatalysis, A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1** 1-21 (2000)
14. Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells, Davis Cahen, Gary Hodes, Michael Grätzel, Jean Francois Guillemoles, Han Riess, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2053-2059 (2000)
15. Light Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95**, 49-68 (1995)
16. Potential Distribution in Semiconductor Particles, A. Goossens, *J. Electrochem. Soc.* **143**, L131-L133 (1996)
17. Characteristics of New TiO₂ Optical Sensor, I. Zumeta, E. Portuondo, E. Vigil, *Química Analítica*, **18** Suppl.1:5, 99-101 (1999).

18. A Highly Efficient Solar Cell Made from a Dye-Modified ZnO-Covered TiO₂ Nanoporous Electrode, Zhong-Sheng Wang, Chun-Hui Huang, Yan-Yi Huang, Yuan-Jun Hou, Pu-Hui Xie, Bao-Wen Zhang and Hu-Min Cheng, *Chem. Mater.* **13**, 678-682 (2001)
19. CoII(dbbip) Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells Herve' Nusbaumer, Jacques-E. Moser, Shaik M. Zakeeruddin, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10461-10464 (2001)
20. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, Anders Hagfeldt and Michael Gratzel, *Chem, Rev.* **95** 49-68 (1995)
21. Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells, Petra J. Cameron and Laurence M. Peter, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14394-14400 (2003)
22. TiO₂ thin films grown using microwave-activated solutions, E. Vigil, L. Saadoun, R. Rodríguez-Clemente, J. A. Ayllón, X. Doménech, *Journal of Materials Science Letters*, **18** 1067-1069 (1999)
23. TiO₂ Layers Grown from Flowing Precursor Solutions Using Microwave Heating, Elena Vigil, José A. Ayllón, Ana M. Peiró, Rafael Rodríguez-Clemente, Xavier Domenech, and José Peral, *Langmuir*, **17** 891-896 (2000).
24. Conversion of Light to Electricity by cis-XzBis(2,2'-bipyridyl 4,4'dicarboxylate) ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers(X=C1-,Br-,I-,CN-,andSCN) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes, M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. M.uller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382-6390 (1993)

25. Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells Based on Porous SnO₂/ZnO Composite and TiO₂ Films with a Polymer Electrolyte, K. Tennakone, G. K. R. Senadeera, V. P. S. Perera, I. R. M. Kottegoda, and L. A. A. De Silva, *Chem. Mater.* **11**, 2474-2477 (1999)
26. Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, Greg P. Smestad, Michael Gratzel, *Journal of Chemical Education*, **75** 752-756 (1998)
27. Thickness Dependence of the Optical Properties of Sputter Deposited Ti Oxide Films, J. Rodríguez, M. Gómez, J. Ederth, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Thin Solid Films* **365** 119-125 (2000)

Table 1
Bulk properties of titanium dioxide^a

Atomic radius (nm)				Lattice constants (nm)			
Crystal structure	System	Space group	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	
O	0.066 (covalent)						
Ti	0.146 (metallic)						
Ionic radius (nm)							
O(-2)	0.14						
Ti(+4)	0.064						
rutile	Tetragonal	D _{4h} ¹⁴ -P4 ₂ /mnm	0.4584	–	0.2953	0.644	
anatase	Tetragonal	D _{4h} ¹⁹ -I4 ₁ /amd	0.3733	–	0.937	2.51	
brookite	Rhombohedral	D _{2h} ¹⁵ -Pbca	0.5436	0.9166	0.5135	0.944	

Density (kg/m³)

rutile	4240
anatase	3830
brookite	4170

Melting point (°C)
(decomposes)
(rutile)

1870

Boiling point (°C)
(at pressure
*p*O₂ 101.325 kPa)

2927

Standard heat capacity, C_p⁰, 298.15 J/(mol °C)

55.06 (rutile)
55.52 (anatase)

Heat capacity,
C_p (J/kg K) (rutile)

Temperature (K)

–	10
243	25
1788	50
6473	100
10718	150
14026	200
18255	298.15

Temperature (K)	Thermal conductivity (W/(m K)) (rutile)
373	6.531
473	4.995
673	3.915
873	3.617
1073	3.391
1273	3.307
1473	3.307

Linear coefficient of thermal expansion ($\alpha \times 10^{-6}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$), rutile	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
8.19	0–500

Anisotropy of linear coefficient of thermal expansion ($\alpha \times 10^{-6}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$), rutile

Parallel to <i>c</i> -axis	Perpendicular to <i>c</i> -axis	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
$\alpha = 8.816 \times 10^{-6} +$ $3.653 \times 10^{-9} \times T +$ $6.329 \times 10^{-12} \times T^2$	$\alpha = 7.249 \times 10^{-6} +$ $2.198 \times 10^{-9} \times T +$ $1.198 \times 10^{-12} \times T^2$	30–650

Modulus of normal elasticity <i>E</i> (GPa) (rutile)	Density (kg/m ³)
244.0	4000
254.5	4100
273.0	4200
284.2	4250
289.4	

Hardness on mineralogical scale (Mohs scale)

5–6.5

Microhardness (MPa)	Load $P \times 10^{-5}$ N	
6001.88	98070	rutile
7845.66–1961.40	49035–98070	rutile, 398–923 K
Compressibility coefficient, β , 10^{-11} m ² /N, rutile	Pressure, p , 10^{11} m ² (N Pa)	Temperature (K)
0.59	125	273

Electrical resistance (rutile)

Temperature (K)	Resistivity (Ω m)
773	3×10^5
1073	1.2×10^2
1473	8.50×10^2

Thermoelectric properties (rutile)

Temperature (K)	Thermo-emf coefficient (μ V/K)
400	0.75
600	–2.75
800	–6
1000	–9
1200	–12

Galvanometric properties (rutile)

Hall constant (m ³ /c) (rutile)	Temperature (K)
2×10^{-6}	500

Electron mobility, μ (cm²/V s)

TiO ₂ [*] (rutile)	~1 [209]
TiO ₂ ^{**} (anatase)	~10 [209]

Dielectric properties

	Frequency (Hz)	Temperature (K)	Dielectric constant
rutile, perpendicular to optical axis	10^8	290–295	86
rutile, parallel to optical axis	–	290–295	170
rutile, perpendicular to <i>c</i> -axis	10^4	298	160
rutile, along <i>c</i> -axis	10^7	303	100
Band gap (eV)			
rutile		3.0 (indirect) [209]	
anatase		3.2 (indirect) [209]	

Refractive index

	n_g	n_m	n_p
α -TiO ₂ (rutile)	2.908	–	2.621
β -TiO ₂ (anatase)	2.488	–	2.561
γ -TiO ₂ (brookite)	2.7004	2.5843	2.5831
TiO ₂ (rutile)	2.9467	–	2.6506
TiO ₂ (anatase)	2.5688	–	2.6584
TiO ₂ (brookite)	2.809	–	2.677

Integral normal emissivity, ϵ_{\pm} (smooth surface) (rutile) Temperature (K)

0.82	400
0.83	500
0.84	600
0.85	700
0.86	800
0.87	900
0.875	1000
0.88	1100
0.89	1200
0.90	1300

Monochromatic normal emissivity, $\epsilon_{\lambda n}$ (powder) (rutile)	Wavelength, λ (nm)	Temperature (K)
0.27	1.0	1223
0.15	2.0	1223

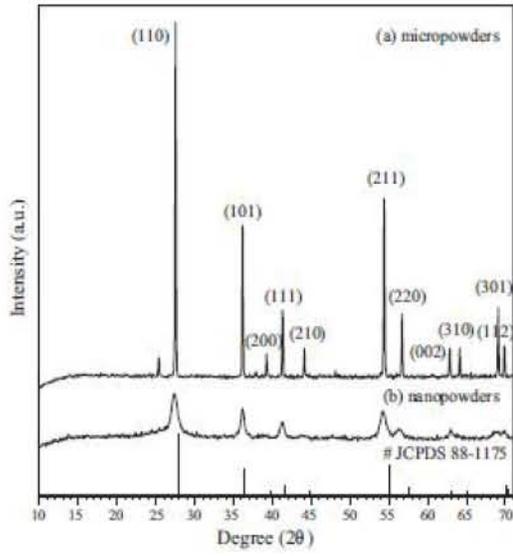


Figure 1 X-ray diffraction of rutile TiO_2 (a) micropowders and (b) nanopowders.

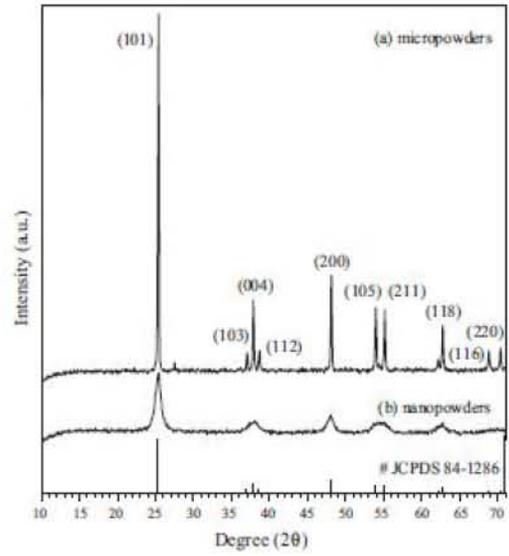


Figure 2 X-ray diffraction of anatase TiO_2 (a) micropowders and (b) nanopowders.