



149
84

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE ELECTRODOS
SEMICONDUCTORES RECUBIERTOS CON PELICULAS
DELGADAS DE ORO.

T E S I S

Que para obtener el titulo de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

Martín Federico Vizcarra Frettlöhr

México, D. F.

1982





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I.-	PROLOGO	1
<u>I.- 1.</u>	<u>INTRODUCCION</u>	4
1.-2.	GENERALIDADES	8
<u>II.-</u>	<u>Fundamentos teóricos</u>	11
II.- 1.	Voltametría Cíclica y Técnicas potenciostáticas	12
II.- 2.	Sputtering - Técnica de Deposición al vacío (teoría)	19
II.- 3.	Teoría (Proceso Fotoelectroquímico)	37
II.- 3.1	Disolución Fotoelectroquímica (Fotocorrosion)	44
II.- 3.2	Disolución Electroquímica en obscuro	49
<u>III.-</u>	<u>Técnicas Experimentales</u>	52
III.- 1.	Celdas de trabajo, Electrodo de trabajo de referencia y Contraelectrodo	53
III.- 2.	Circuito Eléctrico	62
III.- 3.	Técnica Operacional en el manejo del equipo Baltzer (Sputtering)	64
III.- 3.1.	Descripción del equipo Sputtering Baltzers	67
III.- 3.2.	Modo de operación del equipo de Sputtering Baltzers	69
III.- 4.	Técnicas de Análisis	74
III.- 4.1.	Difracción de Rayos X	75
III.- 4.2.	Infrarrojo	77
<u>IV.-</u>	<u>Experimentos realizados</u>	79
IV.- 1.	Técnicas de síntesis de ZnO	80
IV.- 1.2.	Síntesis por vía química	81
IV.- 1.3.	Síntesis por oxidación química	84
IV.- 1.4.	Síntesis por sinterizado	86
IV.- 1.5.	Síntesis por vía electroquímica (oxidación anódica)	90

<u>V.-</u>	<u>Resultados Experimentales</u>	95
V.- 1.	Voltamogramas	96
V.- 2.	Sputtering - Voltamogramas	103
V.- 3.	Rayos X, Infrarrojo y Ultravioleta	134
<u>VI.-</u>	<u>Discusión de Resultados</u>	150
VI.- 1.	Comportamiento Electroquímico	151
VI.- 2.	Comportamiento Fotoelectroquímico	156
<u>VII.-</u>	<u>CONCLUSIONES</u>	161
<u>VIII.-</u>	<u>APENDICE "A"</u>	162
VIII.- 1.	Revisión bibliografica	163
<u>IX.-</u>	<u>Referencias bibliográficas</u>	196

I.- P R O L O G O

El sol derrama en la tierra un oceano de energía. El hombre literalmente se baña en este oceano. Pero el hombre como si no notara ésto, durante siglos excava y perfora la tierra, buscando carbón y petróleo, con el objeto de extraer energía para las fábricas y plantas, para el alumbrado y calefacción. Sin embargo, extrae la misma energía del sol que fué absorbida por las plantas en tiempos remotos, - que después se convirtieron en carbón.

Las plantas son capaces de captar menos del uno - por ciento de la energía solar que cae en las hojas, pero, - al quemar el carbón, se desprende aún menos energía.

El hombre no podría de ninguna manera encontrar - un acumulador que captara los rayos solares siquiera con -- eficiencia similar a como lo hacía las plantas. Y no quedaba más que una cosa: utilizar lo mejor posible las "conservas de los rayos solares" como llamaba Timiriázev a las plantas.

Al principio los hombres aprendieron a guardar el fuego y después, a extraerlo, así la energía radiante solar que las plantas convertían en química, por primera vez sufrió una conversión mas: en calor.

Pasados muchos miles de años fué dado el siguiente paso: el construir la máquina de vapor, el hombre transformó el calor en energía mecánica. Por fin, en el siglo - de la electricidad, la energía mecánica se convirtió en -- eléctrica.

Siendo este el largo camino recorrido por la energía de los rayos solares desde la hoja verde hasta la lámpara eléctrica. Pero en realidad sería un gran triunfo, si -

se consiguiera transformar directamente la energía radiante - del sol en eléctrica.

Precisamente esta conversión se realiza en las células fotoeléctricas construidas con semiconductores.

Las pilas solares pueden encontrar aplicación en -- los sistemas de irrigación como fuentes de energía para las - compuertas de funcionamiento automático y después, también pa -- ra las bombas que dan agua a los campos.

Una placa dura cubierta de células solares (fotoe-- léctricas), sujeta a un soporte metálico, de tal manera que pueda girar con unas articulaciones y mantenerse siempre perpendicularmente a los rayos solares y proporcionar una potencia de varios kilovatios, podrá convertir en un oasis cual -- quier desierto. La energía del sol elevará el agua del sub-- suelo, regará los campos y jardines, pondrá en movimiento los motores en las granjas, encenderá las lámparas en las casas. Durante todo el día la gran placa girará tras el sol.

En las regiones, donde hay mucho sol (alto grado de insolación), una pila pequeña de células fotoeléctricas se -- puede colocar directamente en el techado de la casa. Semejan-- tes "techados-generadores" pueden ser útiles también allí don -- de ya hay electricidad, pues disminuyen su consumo a cuenta - de la energía donada por el sol.

En una ocasión el difunto F. Joliot - Curie expresó "Si por medio de las instalaciones correspondientes pudiéramos emplear el 10% de la radiación solar que cae en una superficie semejante a la de Egipto, entonces la cantidad de energía obtenida por este medio, sería igual a la que en la actualidad se produce en todos los países".

Lamentablemente, en el curso de materialización de estos planes, existe aún un serio problema, la carestía de las pilas solares.

El semiconductor óptimo (ideal) en la fotoelectrónica es el Silicio, elemento abundante en la naturaleza pero sólo útil en estado muy puro, estado escaso y por tanto muy caro. La purificación del silicio y de monocristales de compuestos complejos tales como el arseniuro de galio, toda vez que son indispensables para fabricar las pilas solares, frena en nuestros días la difusión de los convertidores de energía solar, por eso, por ahora ellas cumplen sólo los papeles más importantes, o bien, tales que ningún otro puede. Sin embargo se hacen estudios exhaustivos sobre elementos policristalinos abundantes y por tanto, baratos, los cuales han presentado características semiconductoras, siendo éste un posible camino para lograr, no sólo la pequeña energética solar sino también la grande(3).

I. INTRODUCCION

El presente trabajo se centra en el estudio de la protección de electrodos semiconductores, en medio acuoso, utilizando películas delgadas de oro.

El gran desarrollo que tiene últimamente el estudio de la interfase semiconductor-electrolito, sobre todo con miras a la conversión directa de energía solar en energía química y eléctrica, ha sido parcialmente obstaculizado por el hecho de que la mayoría de los semiconductores disponibles son inestables fotoelectroquímicamente, ya sea disolviéndose en el electrolito, o bien, formando películas aislantes.

Un posible camino para ayudar a la solución de este problema es cambiar la naturaleza electroquímica de los semiconductores mediante diferentes tratamientos superficiales.

Es por esto que en este trabajo se reportan los primeros resultados de los estudios efectuados al depositar películas delgadas de oro sobre óxido de Zn, sintetizado por diferentes caminos.

Se ha escogido al ZnO como electrodo semiconductor por la facilidad de su obtención y por la experiencia que con este semiconductor tenían los miembros del laboratorio de semiconductores, lugar donde se ha realizado este trabajo.

La razón de haber escogido el oro como película protectora se debe a varias razones, entre las que podemos citar:

- a) Sus características bien conocidas de metal noble.

- b) Publicaciones recientes en las que se propone este metal como buen protector para evitar la inestabilidad fotoelectroquímica, Nakato et. al. (21). (En este trabajo se reportan los -- buenos resultados obtenidos con los semiconductores Si y GaP tipo "N" y "p" a los que se les ha depositado una película delgada de oro).

Asimismo se abordan en este trabajo diferentes caminos de síntesis para el ZnO y se estudia el comportamiento electroquímico de electrodos de Zn recubiertos con películas delgadas de oro. Este último punto se ha tratado como paso previo al de la protección del ZnO, pero en sí mismo puede tener un indudable interés científico y tecnológico, vistas las importantes aplicaciones que tienen las películas delgadas de metales nobles en el estudio de fenómenos electrocatalíticos.

- c) El hecho de disponer en el laboratorio, donde se ha realizado este trabajo, de un equipo -- Sputtering, (técnica de deposición al vacío), -- ha permitido trabajar por primera vez con esta técnica en la Facultad de Química. El disponer únicamente de una tarjeta de oro, ha condicionado la elección de oro. Por otra parte, el empleo del Sputtering como técnica de deposición, ha -- permitido poner a punto dicho equipo, el cual -- fué donado por la República Federal Alemana.

En los primeros capítulos, se exponen los fundamentos teóricos, así como las técnicas experimentales empleadas en esta tesis. Tratando de reforzar los conceptos, así como los experimentos realizados para la elaboración de este trabado

jo, se anexa un apéndice, el cual contiene una revisión bibliográfica de artículos referentes a este tema.

Por último se presentan los resultados experimentales, la discusión de los mismos y las conclusiones.

I.2 GENERALIDADES

El efecto fotovoltaico en la intercara semiconductor electrolito es de gran interés energético en vistas a la conversión de energía luminosa en energía química y eléctrica. Sin embargo existen considerables problemas que impiden la realización, con una buena eficiencia, de este proceso. Uno de los principales es, que la mayoría de los semiconductores son fotoelectroquímicamente inestables, sea por disolución anódica o bien por formación de una película aislante (9, 30)

Un posible camino para ayudar a la solución de estos problemas, es variar la naturaleza electroquímica de los semiconductores mediante diferentes tratamientos superficiales.

La deposición al vacío de ftalocianinas, ensayada con éxito en este laboratorio (5) puede ser uno.

Otro, puede ser el recubrimiento de la superficie del semiconductor con películas metálicas delgadas. Esto, comporta, en primer lugar, el estudio de la oxidación anódica de los electrodos ya recubiertos, para, en una segunda etapa, abordar el comportamiento fotoelectroquímico.

En este trabajo se investigan paralelamente diferentes técnicas de síntesis de ZnO.

Estos estudios se llevaron a cabo en el laboratorio de fisicoquímica de semiconductores de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química U.N.A.M. Se utilizaron en este trabajo semiconductores policristalinos, materiales abundantes en la naturaleza por lo que son más baratos y fáciles de conseguir.

Este estudio se aboca al estudio de las propiedades fotoelectroquímicas del ZnO recubierto con películas metálicas delgadas; óxido bien conocido por sus propiedades semiconductoras, es un material abundante y por lo tanto barato. Debido al problema crítico de inestabilidad de estos semiconductores en el medio ambiente, ya sea por luminosidad, calor, etc., se propuso la deposición de películas metálicas delgadas (metales nobles), Au en este caso, como protección ante las condiciones ambientales; el grosor de las películas metálicas es determinante para no afectar las propiedades del semiconductor ante la iluminación.

II. FUNDAMENTOS TEORICOS

II.1 VOLTAMETRIA CICLICA Y TECNICAS POTENCIOSTATICAS

Para el estudio del comportamiento electroquímico de los diferentes electrodos estudiados, se ha escogido la técnica de voltametría cíclica por su gran versatilidad y - facilidad de manejo.

Dado que cada metal tiene su voltamograma característico, se hacía la técnica más útil para determinar la influencia de las películas metálicas depositadas sobre el metal base como en este caso Zn.

Los métodos electroquímicos, experimentales se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida, que se diferencia por sus características operacionales.

La señal perturba el estado de equilibrio del sistema, y el comportamiento resultante constituye la respuesta, cuya detección permite obtener la información acerca de las propiedades del sistema. La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante la variación de potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de la especie electroactiva u otros - medios de excitación.

Por lo general, se usa una variación de potencial o la aplicación de una corriente.

La magnitud de la respuesta depende de las condiciones experimentales, la naturaleza de la perturbación de las características del sistema.

Las posibilidades de perturbación de potencial son muy variadas. La perturbación más sencilla puede ser un impulso de potencial, pero también es frecuente emplear variaciones lineales o sinusoidales de potencial.

El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electroquímico es sencillo. Consiste en una fuente de alimentación eléctrica que permite aplicar al electrodo, llamado de trabajo, el valor deseado de la variable controlada. En este caso, el potencial, y un instrumento de medida, para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica.

Se usa un generador de funciones que crea la variación de potencial el cual es acoplado al potencióstato, aparato que se utiliza para controlar automáticamente la perturbación impuesta al sistema en estudio, y consiste en un circuito electrónico (Figura 1) con un amplificador operacional, conectado de manera que la salida de corriente dependa de la diferencia de potencial aplicado entre sus dos entradas.

El potencial programado entre la terminal del electrodo de trabajo y la terminal de control, está conectado a la entrada del amplificador operacional; cuya salida alimenta el circuito que contiene los electrodos de trabajo y auxiliar, con la corriente resultante. Si en el curso del ensayo la diferencia de potencial entre las terminales de trabajo y control varía respecto al valor impuesto V^* , el dispositivo ajusta electrónicamente la corriente de salida hasta que $V^* - V = 0$ y queda restituida la diferencia de potencial programada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

Al conectar las terminales de la celda de trabajo al potencióstato, tal como indica la figura (2), se impone al electrodo de trabajo un potencial determinado respecto al electrodo de referencia y se opera potencióstáticamente.

Las señales de potencial controladas que se pueden aplicar a un sistema electródico son muy variados. Las dos posibilidades que se han utilizado en este trabajo, se presentan en la figura (3), en la cual se indica la respuesta medida en cada caso.

La imposición al electrodo de una variación lineal de potencial y la determinación de la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva intensidad de corriente -potencial.

El método se suele denominar voltametría o voltametría de variación lineal. Las curvas intensidad-potencial aportan una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla. También se puede aplicar al electrodo una variación lineal cíclica del potencial, de modo que el potencial vuelva a su valor original. Este método, que se conoce como voltametría cíclica, tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermedios.

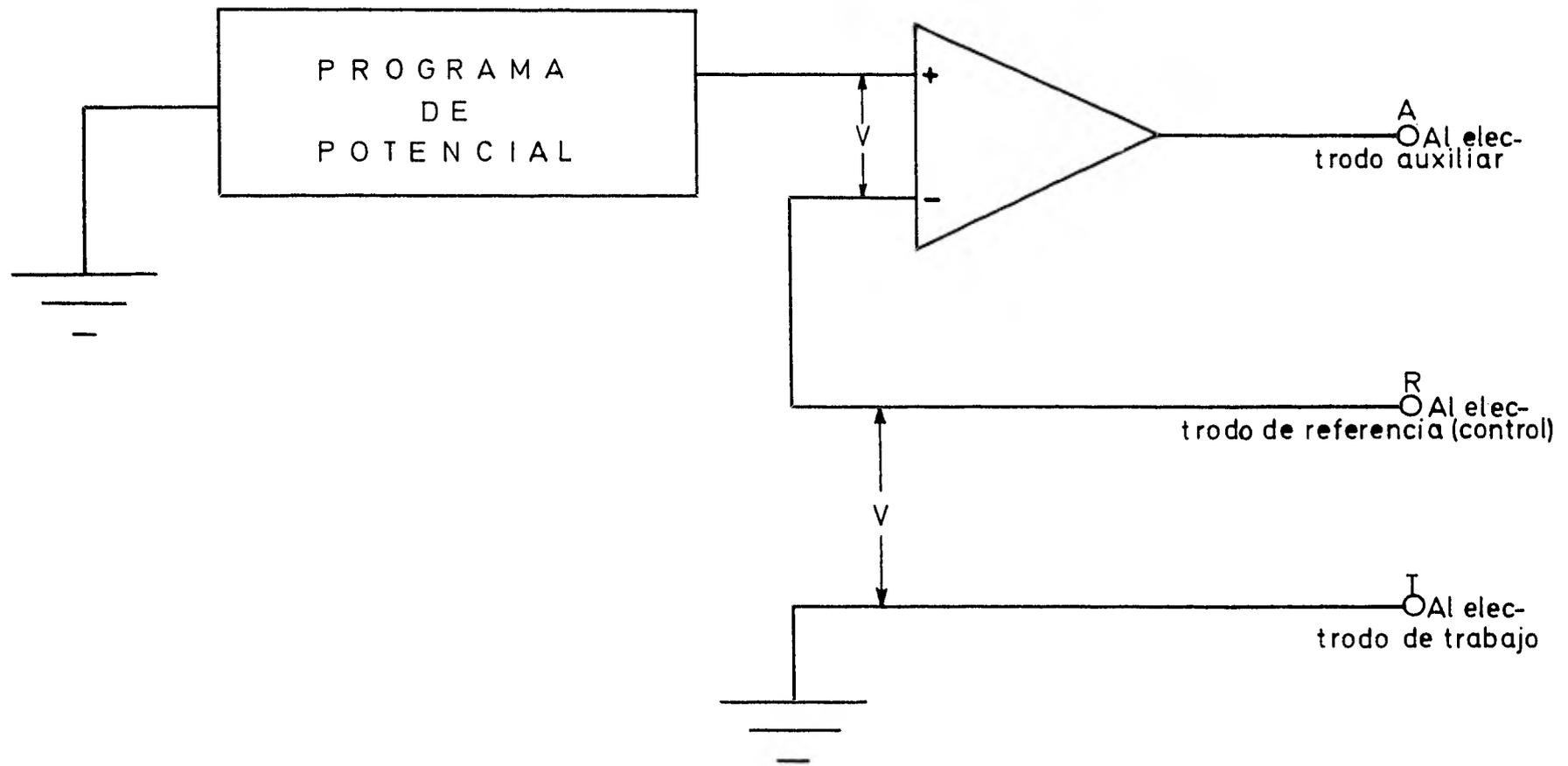


Figura 1

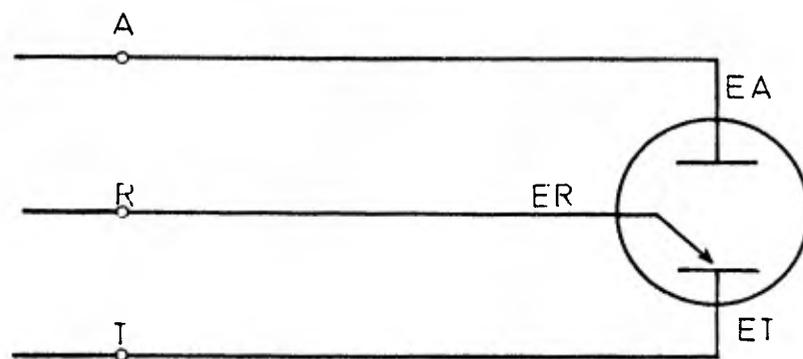


Figura 2

Conexiones de las terminales de la celda de trabajo
al potencióstato

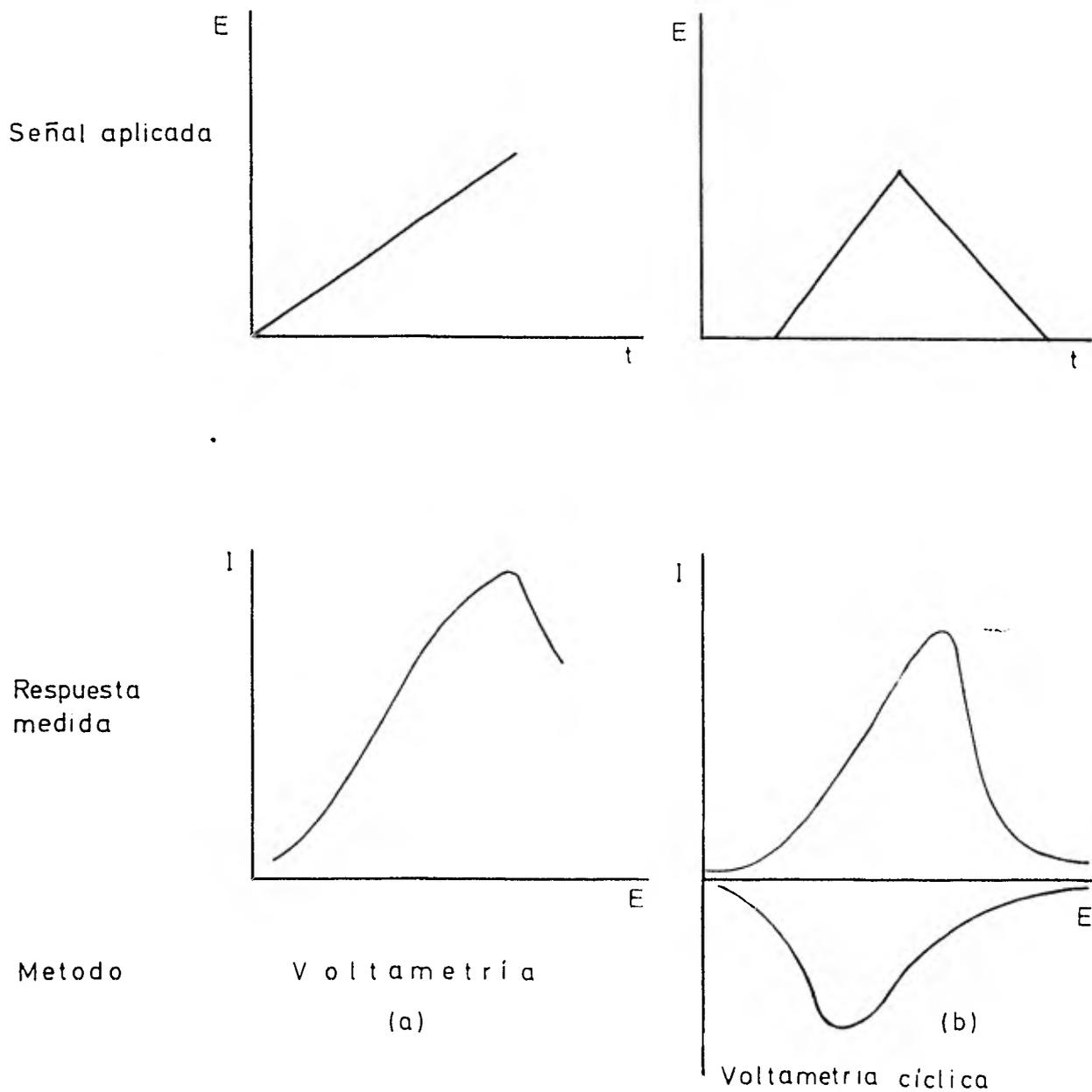


Figura 3 Diferentes señales a potencial controlado que fueron aplicadas en este trabajo

II.2 SPUTTERING (TECNICA DE DEPOSICION AL VACIO)

TEORIA

TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN AL VACÍO

- INTRODUCCION -

Generalmente en la deposición de una película se requiere conocer el material que será usado para la película, el material del sustrato, así como las dimensiones y la manera en que será expuesta la película.

Existen dos técnicas de vacío básicas para producir películas delgadas: 1) Evaporación al vacío y 2) Deposición al vacío por Sputtering.

-PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS-

Una película es considerada delgada si su espesor es menor de 10,000 Å (10^{-4} cm)

Existen aproximadamente una docena de parámetros que caracterizan una película delgada; de los cuales se decidirá cuáles serán usados para su aplicación en el experimento.

Algunos de los más importantes son: espesor, densidad, uniformidad espacial y composicional, concentración de impurezas, cristalinidad, orientación resistividad, tamaño del grano, adhesión al sustrato, tensiones internas, morfología superficial, coeficiente de resistividad térmica y -- coeficiente Hall. Estos parámetros no son todos independientes, por ejemplo: la resistividad de una película es función del espesor, concentración de impurezas y del tamaño del grano.

- OPCIONES EXPERIMENTALES -

La deposición por evaporación y por Sputtering son las dos técnicas experimentales para la deposición de películas delgadas. Las ventajas y desventajas deben ser bien con-

sideradas para cada técnica antes de ser usadas en una aplicación dada.

La Deposición por evaporación consiste en incrementar la temperatura del material que se va a depositar - hasta que su presión de vapor sea suficientemente elevada, mayor de 10^{-2} Torr, para la evaporación. Si la presión -- del medio ambiente es suficientemente baja, el vapor de la fuente caliente se trasladará y depositará en los alrededores fríos de la estructura de el sistema.

-DEPOSICIÓN AL VACÍO POR SPUTTERING-

Sputtering: Es el arranque de átomos de la superficie por transferencia de momento y energía de un átomo ó ión incidente a los átomos del material que está siendo - irradiado.

Detalles de los procesos de la "lenta caída" de una partícula incidente sobre un material son extremadamente complejas. En un sólido cristalino o policristalino este proceso de "caída lenta" causa daños en la red, tales - como la implantación de las partículas incidentes, lo cual es causa de las propiedades del sólido en la región del -- cambio.

No existe ninguna teoría general o universal de Sputtering para sólidos mono ó policristalinos. Sigmund - (25) ha publicado una teoría de Sputtering para sólidos - amorfos, basados en una extensión de una de las ecuaciones de transporte de Boltzman. Una teoría de Sputtering basada en la colisión de dos cuerpos ha sido desarrollada por Thompson (27). También existen muchas teorías o reglas fenomenológicas para describir el Sputtering de un sólido o grupo de sólidos por un ión incidente dado. En un interva-

lo restringido de energía, muchas de las cuales están basadas en la factibilidad de que la interacción entre iones y átomos puede ser descrita por el modelo de la esfera dura - para energías iónicas de aproximadamente 50 Kev.

El Parámetro más significativo medido en experimentos de Sputtering es el rendimiento del Sputtering, definido como el número de átomos emitidos por la partícula incidente.

La mayoría de los átomos arrojados de un sólido - durante el Sputtering " S " en el modelo de la esfera dura, es proporcional a la máxima energía transferida en una colisión " E_t " e inversamente proporcional al recorrido libre-medio " λ " de las partículas incidentes en el sólido:

$$S = KE_t/\lambda$$

Donde el recorrido libre medio es una función - de la energía de las partículas incidentes y de la densidad atómica; donde K está relacionado con los enlaces energéticos de los átomos en la superficie de la tarjeta. (Buena -- teoría Sputtering ver: Carter y Colligan (4), Townsend et. al. (28)

La energía de entrada y el rendimiento máximo de Sputtering varía con el material y con la masa de los iones bombardeados; esta variación para el Au con iones Ar^+ a diferentes energías es:

Energía de iones Ar^+ bombardeados (en volts)	200	600	1000	2000	5000
Rendimiento sputtering	1.1	2.8	3.6	5.6	7.9

Esta variación del rendimiento del Sputtering con el No. atómico es parecida a la del calor de sublimación con el No. atómico; el rendimiento del Sputtering también varía con el ángulo de incidencia de la partícula, otra variable es que afecta la cristalinidad de la tarjeta, temperatura de la tarjeta, la topografía de su superficie, campo eléctrico en la superficie, densidad iónica de corriente y presión del gas.

Los átomos emitidos por Sputtering tienen mucho más energía que los que han sido evaporados térmicamente (Fig. 4)

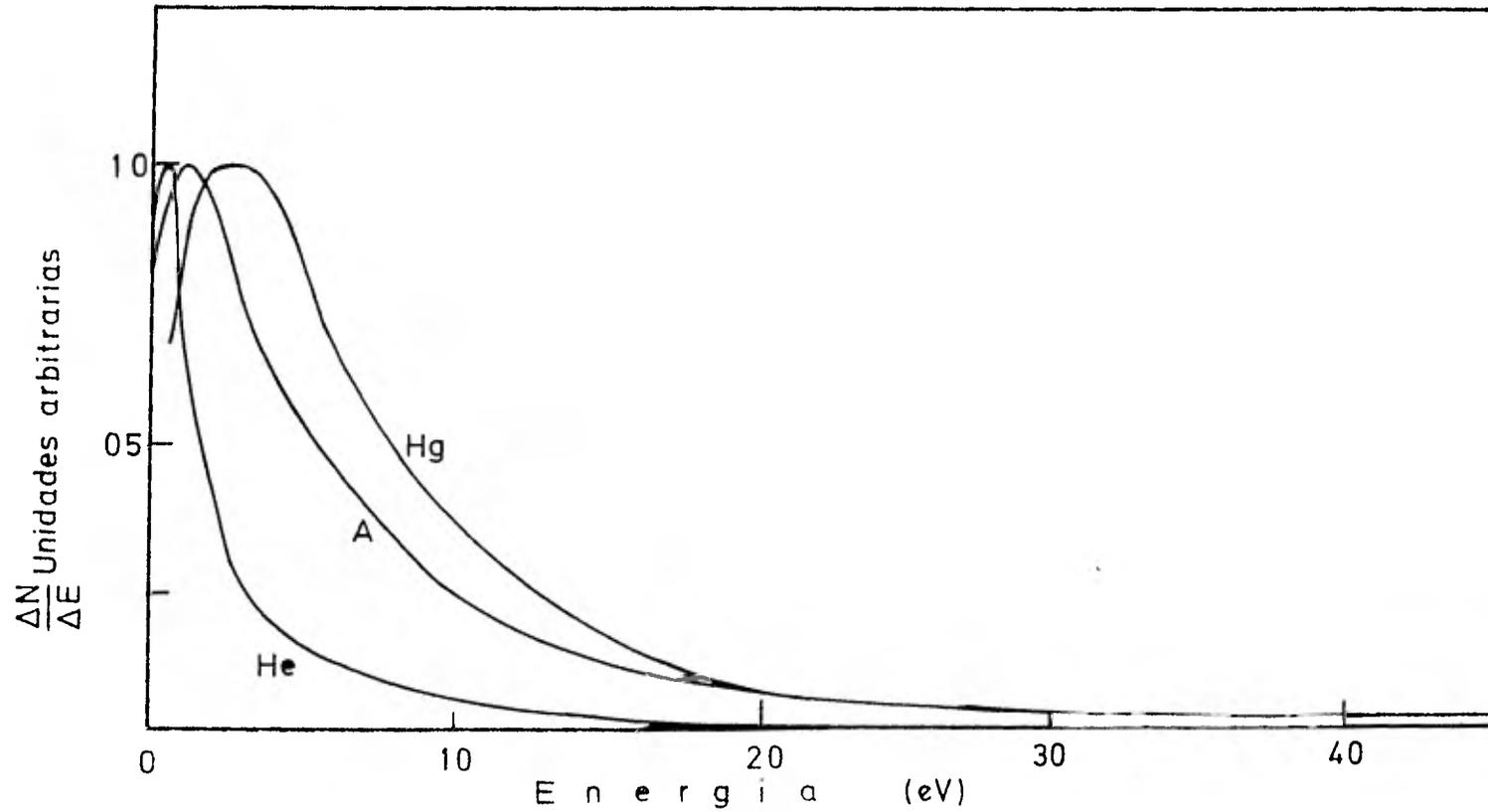
La energía de los átomos depositados por Sputtering sobre un sustrato es una de las razones de que las adherencias de las películas depositadas por Sputtering son mejores que las presentadas en las películas depositadas por evaporación, sin embargo, la principal razón para la mejor adherencia de las películas depositadas por Sputtering vienen a ser las especies químicamente activas formadas en el plasma.

Átomos emitidos por Sputtering de una superficie policristalina tienen una distribución aproximada de coseno angular.

COMPONENTES DE LA DEPOSICIÓN AL VACÍO POR SPUTTERING.

Los sistemas empleados contienen:

Un sistema de vacío, un sistema manual de gas, una tarjeta del material a depositar, un sustrato, la formación de un plasma y un sistema de aceleración de iones. El parámetro más importante de vacío en el diseño de un experimento de deposición por Sputtering es el nivel de impurezas del gas -- que estarán presentes durante la formación de la película. En general, es requerido un bajo nivel de impurezas.



Distribución de energías de átomos depositados por sputtering

Figura 4

Generalmente en la deposición por Sputtering se utilizan gases nobles y una bomba de vacío con una capacidad suficiente para almacenar cantidades de estos gases.

Para muchas aplicaciones, una presión parcial de impurezas entre 0.01 y 0.1% de la presión, es necesario durante la formación de la película para controlar los parámetros de la película.

El Sputtering que trabaja con un gas, fluyendo y arrastrando con éste algunas posibles impurezas, se le llama Sputtering dinámico y a los que no arrastran impurezas con un gas fluyendo, se les conoce como Sputtering estático.

- MATERIALES DE LAS TARJETAS -

Cualquier material puede ser depositado por Sputtering, si el método utilizado es el apropiado. Un disco de forma plana es generalmente utilizado; la forma de la tarjeta es escogida para asegurar una uniformidad en la película depositada así como una alta eficiencia de deposición.

Aproximadamente tres cuartas partes de la potencia se va en el calentamiento de la tarjeta y el resto es absorbido por los electrones en el plasma, los cuales chocan en el sustrato.

Para altas velocidades de deposición, las tarjetas deben ser enfriadas (con H_2O por ejemplo) para evitar problemas como la fusión.

El calentamiento de la tarjeta es uno de los problemas más severos en la deposición por Sputtering y es generalmente el factor limitante en la velocidad de deposición.

Cerámicas, aislantes, y compuestos orgánicos pueden ser depositados por Sputtering si se pueden fabricar en una forma consistente con el diseño de la tarjeta.

Aleaciones de metales pueden ser depositados por Sputtering, sin embargo, la composición de la película no puede ser la misma que la de la tarjeta.

Sin embargo, con todo ésto, la única manera de estar seguro de la composición de la película es analizando la película.

- PRODUCCIÓN DE IONES -

Todas las técnicas de Sputtering requieren iones energéticos y cualquiera de éstos son formados en una descarga incandescente autosoportada ó en una descarga incandescente soportada (magnética ó termodinamicamente). Las descargas incandescentes autosoportadas, pueden ser obtenidas aplicando un voltaje de corriente directa entre dos electrodos en una cámara de vacío cuando el rango de presión está entre 5×10^{-3} Torr y 10^{-7} Torr.

El rendimiento promedio del Sputtering y la velocidad de deposición por Sputtering son mucho mayores a bajas presiones.

Mediciones del decaimiento de los valores del cátodo para varias combinaciones cátodo-gas se dan en la tabla I.

Incrementos adicionales en la presión a una cierta potencia ocasionarán un incremento en el potencial del cátodo con la densidad de corriente. Esta forma de plasma es llamada " incandescente anormal " y es el único usado comunmente para la deposición de películas.

TABLA I Decaimiento de los Valores del Catodo

Cathode	Air	A	He	H ₂	Hg	Ne	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	Cl
Al	229	100	140	170	245	120	180	311	--	--	--
Ag	280	130	162	216	318	150	233	--	--	--	--
Au	285	130	165	247	--	158	--	233	--	--	--
Ba	--	93	86	--	--	--	157	--	--	--	--
Bi	272	136	137	240	--	--	210	--	--	--	--
C	--	--	--	240	475	--	--	--	525	--	--
Ca	--	93	86	--	--	86	157	--	--	--	--
Cd	266	119	167	200	--	160	213	--	--	--	--
Co	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cu	370	130	177	214	447	220	208	--	484	460	--
Fe	269	165	150	250	298	150	215	290	--	--	--
Hg	--	--	142	--	340	--	226	--	--	--	--
Ir	380	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
K	180	64	59	94	--	68	170	--	484	460	--
Mo	--	--	--	--	353	115	--	--	--	--	--
Mg	224	119	125	153	--	94	188	310	--	--	--
Na	200	--	80	185	--	75	178	--	--	--	--
Ni	226	131	158	211	275	140	197	--	--	--	--
Pb	207	124	177	223	--	172	210	--	--	--	--
Pd	421	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Pt	277	131	165	276	340	152	216	364	490	475	275
Sb	269	136	--	252	--	--	225	--	--	--	--
Sn	266	124	--	226	--	--	216	--	--	--	--
Sr	--	93	86	--	--	--	157	--	--	--	--
Th	--	--	--	--	--	125	--	--	--	--	--
W	--	--	--	--	--	305	125	--	--	--	--
Zn	277	119	143	184	--	--	216	354	480	410	--
CsO-Cs	--	--	--	--	--	37	--	--	--	--	--

Además de los átomos arrojados por Sputtering, átomos y iones de alta energía también producen electrones secundarios cuando chocan éstos con la tarjeta del cátodo. Estos electrones son esencialmente para sostener el plasma, pero algunos son acelerados al sustrato, obteniéndose un calentamiento de éste; otras alteraciones que se pueden presentar u ocurrir entre un ión de energía y la superficie del cátodo es la reflexión y neutralización.

En la neutralización: La película depositada es bombardeada por grandes energías resultantes del calentamiento del sustrato, o por gas incorporado dentro de la película.

- SUSTRATOS Y SOPORTES DEL SUSTRATO -

Se puede utilizar cualquier material como sustrato en un vacío compatible. Por vacío compatible se quiere decir que estará definido por los requerimientos del proceso y por el material que se va a depositar.

Debe tenerse mucho cuidado en la limpieza del sustrato, así como en el cargado en la cámara de vacío.

La temperatura del sustrato es un parámetro muy importante en la deposición por Sputtering, ya que un gran porcentaje (40%) de la potencia aplicada al plasma puede ser disipado en el sustrato y en el soporte del sustrato, esto quiere decir que puede aumentarse unos cientos de grados centígrados la temperatura en el sustrato si no existe un buen contacto térmico en el soporte, por lo que se debe procurar un buen contacto entre ambos.

Agua o nitrógeno líquido puede ser usado como refrigerante dependiendo de las temperaturas requeridas en el-

crecimiento de la película. En general, los soportes de los sustratos son construidos de materiales con una gran conductividad térmica y bajo rendimiento de Sputtering; también el potencial del sustrato debe ser controlado.

Los iones positivos del plasma son acelerados al sustrato y pueden desprender (resputter) la película por lo que en algunas situaciones es deseable mantener el sustrato a algún potencial eléctrico diferente al básico o fundamental del sistema.

- ARREGLOS DE SPUTTERING -

Un determinado número de modos diferentes de Sputtering, han sido desarrollados para resolver algunos problemas específicos.

- DIODO O SPUTTERING CATÓDICO -

- a) El Sputtering (diodo) (Figura 5) es el modo básico del Sputtering y rutinariamente el más empleado en procesos de deposición de películas.

Todos los demás tipos de Sputtering son en realidad modificaciones del Sputtering (diodo). En este sistema el sostén o soporte del sustrato está conectado eléctricamente a la bomba de vacío y cualquier sistema de calentamiento o enfriamiento, es colocado dentro de este soporte. El generador o disparador de átomos (tarjeta) se encuentra colocado directamente arriba del sustrato, el cual es usado como limpiador (presputter) y durante la deposición como (sputter).

El procedimiento para producir una película por me-

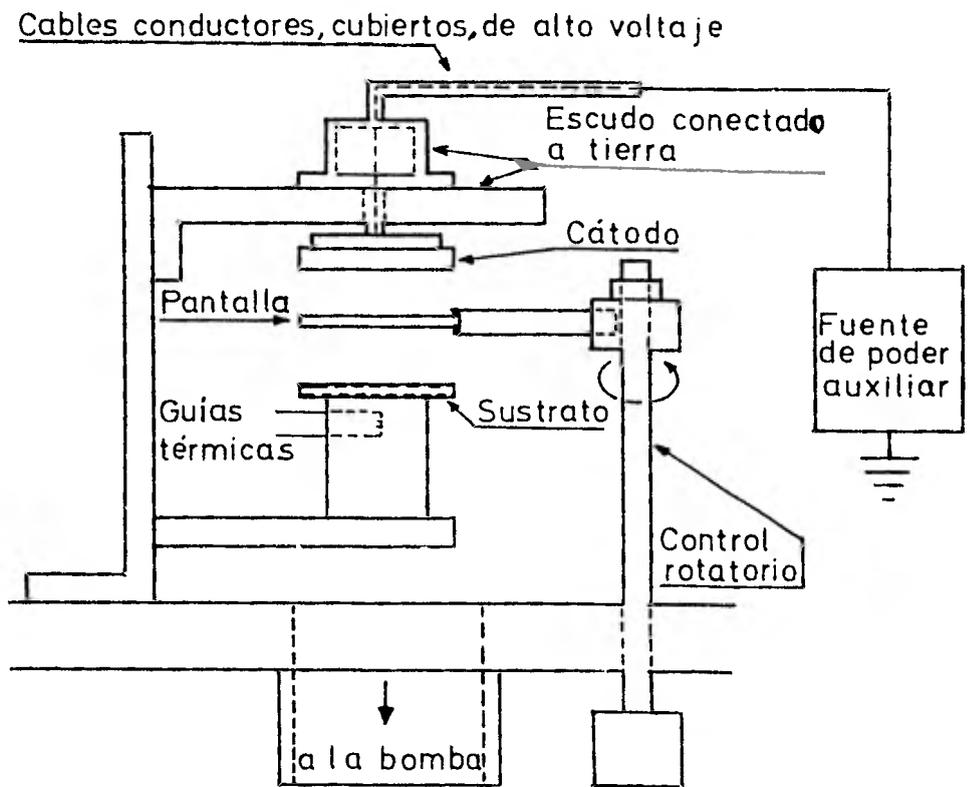


Diagrama esquemático de un sistema de sputtering diodo

Figura 5

dio del Sputtering (diodo) es:

- 1) Limpiado y decapado del cátodo, así como el montar la bomba de vacío.
- 2) Limpiar y emparejar el sustrato, así como el soporte de éste.
- 3) Evacuación del sistema (a una presión de 10^{-6} Torr).
- 4) Llenar por abajo la cámara de sputter con gas Ar a una presión de 20 -100 m Torr.
- 5) Con el generador o disparador (tarjeta) obstruida o cerrada, aplicar -2 a 5 Kv al cátodo (en este punto una descarga incandescente es observada) y presputter de 30 a 60 Min.
- 6) Abrir el generador o disparador (tarjeta) y continuar con el Sputtering hasta que el espesor de la película es obtenido.
- 7) Permitir que la película y el cátodo se enfríen.
- 8) Llenar de argón por debajo a una presión de una atmósfera y remover la película.

Las propiedades de la presión del argón (el cual se puede obtener por medio de un medidor en la válvula de la bomba; permitiendo a su vez regular la presión de éste), voltaje del cátodo, densidad de corriente y temperatura del sustrato antes del Sputtering son variables conocidas.

Existen algunas ventajas al mantener el flujo de gas durante el Sputtering:

- 1) La presión del argón permanece constante mientras

que en un sistema estático puede ésta variar o disminuir con el tiempo.

- 2) Probablemente la ventaja más importante sea que el flujo de gas ayuda a extraer las impurezas que pudieran acumularse en el plasma y que pudieran ser introducidas en la película depositada.

- SPUTTERING TRIODO -

b) En el Sputtering triodo el plasma es producido y - mantenido termodinámicamente, esto es, un filamento caliente genera electrones que son usados para sostener el plasma; la geometría y configuración eléctrica son muy diferentes, éste nos muestra un generador y disparador (tarjeta) colocado a - un lado del camino entre la tarjeta y el sustrato (entre el ánodo y el filamento de tungsteno calentado), este Sputte -- ring trabaja a presiones mucho más bajas que el Sputtering - (diodo) 1-10 m Torr.

La principal desventaja del Sputtering triodo es la - dificultad de mantener una descarga uniforme sobre una super - ficie más o menos grande, esto es, si no se maneja con mucho cuidado, se puede obtener superficies muy poco uniformes.

- SPUTTERING DIODO INCLINADO -

c) El sustrato así como la película depositada se en - cuentran en este sistema constantemente bombardeados por -- átomos de gran energía.

Si el sustrato llega a flotar eléctricamente lo hará - a un potencial negativo lo que puede producir un resputter - (desprendimiento de la película), el cual puede ser controla - do; algunas técnicas de Sputtering pueden ser adoptadas por - un Sputtering diodo inclinado.

- R. F. SPUTTERING DIODO -

d) Aislantes, sólidos orgánicos o metales con capas aislantes no pueden ser depositadas por sputter en un plasma de descarga por corriente directa. La parte frontal de las superficies de estos materiales acumulan cargas positivas a menos que un potencial positivo igual a la energía de los iones sea alcanzado por un bombardeo iónico adicional.

Si la carga positiva puede ser neutralizada por bombardeo de electrones, entonces el Sputtering puede ser posible.

Esta neutralización puede ser llevada a cabo si es acompañada por un generador "r.f." para la formación del plasma; el Sputtering ocurre y se efectúa cada medición cuando la superficie tiene el potencial negativo.

Un generador "r.f." es empleado en vez de una fuente de corriente directa.

El modo "r.f." es aplicable a algunos materiales compatibles con el vacío (gas).

- REACTIVOS DEL SPUTTERING -

Estos son referidos al tipo de gas que es usado, especialmente cuando se trata de gases no nobles, esto es, gases reactivos y se trata de saber donde se lleva a cabo la reacción, si en la superficie de la tarjeta o bien en el plasma.

Es posible depositar compuestos estequiométricos si el plasma tiene la presión parcial del gas activo apropiado.

No es posible predecir qué tipo de película será formada con un elemento de tarjeta y una presión parcial del

gas activo conocidos, es necesario determinar empíricamente aquellos parámetros que nos mostrarán el tipo de película de seada.

- SPUTTERING GETTER DIODO -

Se emplea para películas delgadas recientemente depositadas como una bomba efectiva, para la mayoría de los gases activos, en este Sputtering la geometría de la cámara de Sputtering es tal que el material de la tarjeta puede ser depositado sobre grandes superficies de sustrato; este es de particular importancia cuando se estudian deposiciones epitaxiales por Sputtering.

- SPUTTERING DE HAZ IÓNICO -

Este viene a ser el más diferente de todos:

Una descarga de plasma común entre el cátodo (tarjeta) y sustrato no es empleado en esta técnica, mejores iones son formados en una fuente de iones de un cañón iónico de partículas aceleradas. Estos iones son extraídos de la fuente, acelerada por una fuente de energía y enfocada sobre una tarjeta. Los átomos son inyectados de la tarjeta y colectados sobre un sustrato.

Este modo presenta muchas ventajas, como son una pequeña atmósfera de gas a presión y pocas energías neutrales altas bombardeando el sustrato. Pero presenta una seria desventaja, la pequeña superficie que con este método se puede recubrir.

- COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS AL VACÍO DE EVAPORACION Y SPUTTERING -

-VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA DEPOSICIÓN POR SPUTTERING -

- Ventajas - :

La deposición por Sputtering produce películas que cubren uniformemente grandes superficies del sustrato; esta técnica facilita la deposición sobre superficies complejas de capas uniformes sin tener que mover el sustrato. Las películas adheridas al sustrato por Sputtering son mucho más fuertes (adhesión) que las depositadas por la técnica de evaporación; metales refractarios que son difíciles de evaporar excepto por la técnica de Haces de electrones, puede ser fácilmente depositadas por Sputtering; por ajustes en la composición gaseosa del plasma compuestos estequiométricos puede ser depositados por Sputtering, incluso si el cátodo es un elemento puro; una vez que se tiene el grupo de parámetros del Sputtering éstos permiten la posibilidad de mantenerlos por largos períodos de tiempo, cosa bastante difícil para el sistema de evaporación.

La presión relativamente alta del gas y el tipo de cátodos usados en el sistema de Sputtering, esencialmente más grandes que los usados en la fuente de evaporación, permiten al método de Sputtering depositar películas mucho más uniformes que en la evaporación, además de que en el método de Sputtering debido a la alta presión del gas se producen muchas colisiones entre los átomos del gas y de las partículas depositadas por Sputtering.

La técnica del Sputtering ha alcanzado un gran desarrollo debido a que permite una producción automatizada de la película.

- Desventajas - : (Sputtering) se pueden resumir en las siguientes:

- 1.- Las velocidades de deposición son mucho más -
lentas en Sputtering que en evaporación.
- 2.- Hay que mantener constante la temperatura en -
el cátodo y en el sustrato.
- 3.- Las grandes cantidades de gas utilizadas para
producir las películas.
- 4.- La dificultad en cambiar la velocidad de depo-
sición en la técnica de Sputtering sobre todo-
para el rf Sputtering diodo y para el Sputte --
ring inclinado (diodo).
- 5.- El gas utilizado puede causar daños internos -
en la película los cuales pueden causar la fra-
gilidad o rotura de la película.
- 6.- Lo complejo y caro de sus aparatos.

II. 3. TEORIA (PROCESO FOTOELECTROQUIMICO)

A modo de comprensión de los procesos fotoelectro - químicos en electrodos semiconductores se da un breve resumen de sus funciones (5).

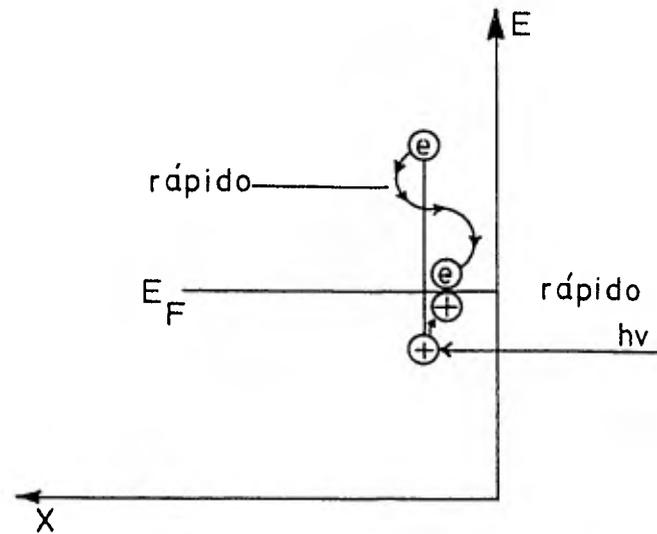
La absorción de luz en un electrodo, significa que los electrones son excitados y, por tanto, el equilibrio de la distribución de energía es alterado. El electrón excitado se transfiere a niveles superiores de energía y deja un hueco en su lugar.

En un semiconductor, este hecho es debido a la presencia de una banda prohibida que una vez excitado el electrón, impide una rápida recombinación electrón-hueco y, bajo condiciones adecuadas, favorece la aparición de una corriente eléctrica al establecerse un flujo neto de electrones o huecos a través del sistema.

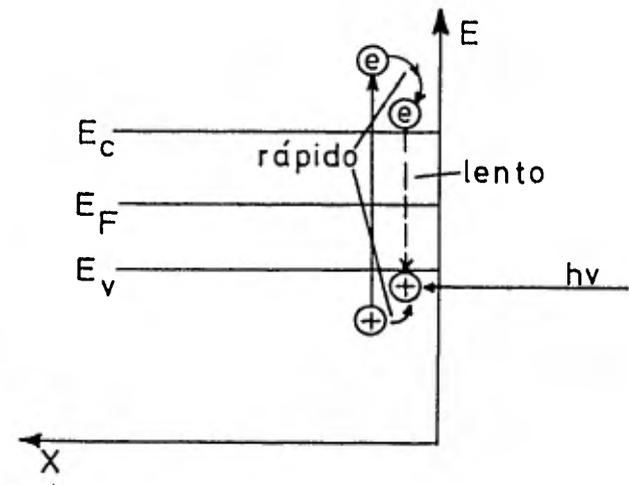
Los procesos de excitación electrónica se muestran en la (Figura 6).

En condiciones de P y T constantes, el cambio de energía libre de un sistema se asocia al cambio en el potencial químico. La medida en que se altera la energía libre de los electrones-huecos al iluminarse el semiconductor depende del grado de recombinación y el número de electrones y huecos presentes inicialmente en el equilibrio en oscuro.

De las ecuaciones para el cambio en la energía libre para huecos-electrones, se puede ver que para un semiconductor tipo "p" el cambio de energía libre es mucho más apreciable en los electrones (para estos casos portadores minoritarios). A esto se debe que los efectos fotoelectroquímicos de importancia en semiconductores se basen en el comportamiento de los portadores minoritarios.



(a)



(b)

Figura 6 Procesos de excitación electrónica en un metal (a) y en un semiconductor (b)

- EFECTO DEL ELECTROLITO -

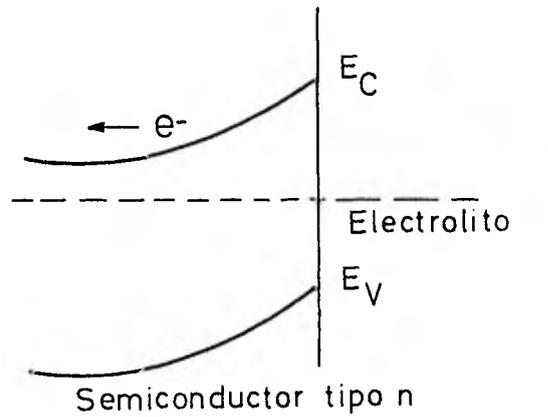
La presencia de un par óxido-reductor en el electrolito, que permita la transferencia de carga de O hacia el semiconductor, es de gran importancia en la fotoelectroquímica.

Cuando el semiconductor se pone en contacto con la solución, debido a la transferencia de carga se observa la aparición de un campo eléctrico con una zona de 5 a 200 nm.

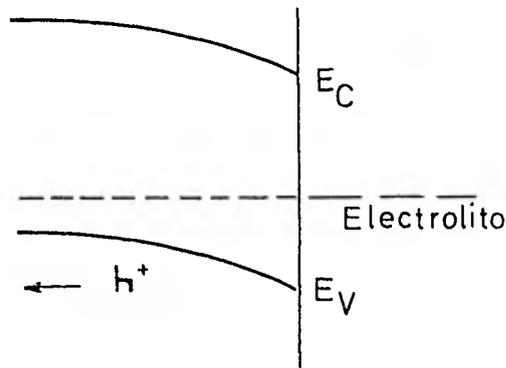
Para un semiconductor tipo "n", el campo se forma usualmente en dirección del interior hacia la superficie y se representa por un doblamiento de las bandas para crear una zona de empobrecimiento (Figura 7). En esta clase de diagramas, la energía del electrón aumenta de abajo hacia arriba, es decir de la banda de valencia hacia la de conducción, por lo que los electrones tienden a moverse espontáneamente "hacia abajo" y los huecos "hacia arriba".

Cuando por efecto de la iluminación se forma un par electrón-hueco, el campo eléctrico favorece la separación, desplazándose el electrón hacia el seno material a través de la banda de conducción y, el hueco hacia la superficie a través de la banda de valencia. Si la solución contiene especies reductoras, cuyo potencial standard de óxido-reducción se encuentra por arriba del nivel de la banda de valencia, dichas especies serán oxidadas por los huecos provenientes del semiconductor.

Por otra parte, el electrón excitado podría transferirse a través de un contacto adecuado hacia un contraelectrodo metálico donde alguna especie en forma oxidada pudiera ser reducida.



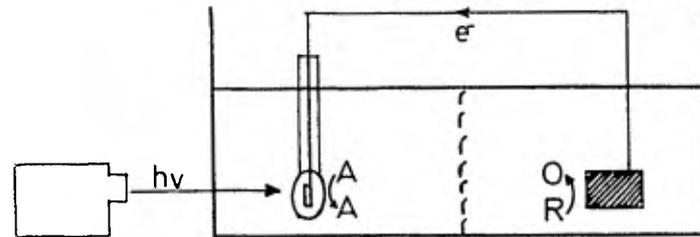
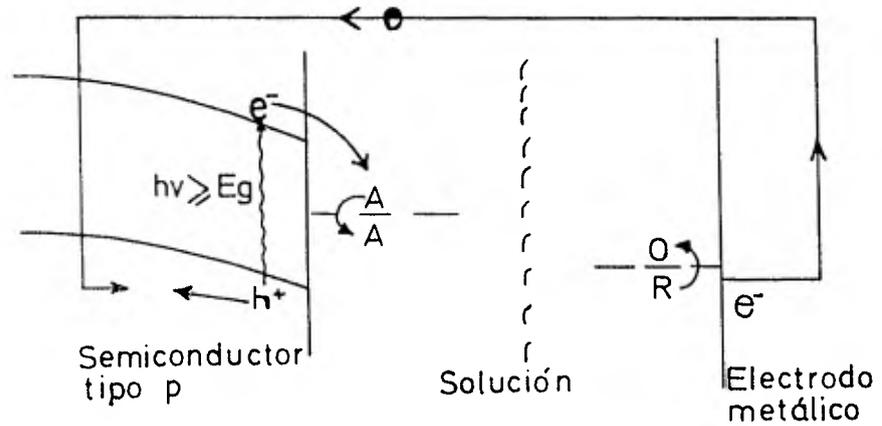
DIRECCION DEL CAMPO ELECTRICO



Formación de regiones de empobrecimiento

Figura 7

LA ENERGIA DEL ELECTRON AUMENTA
LA ENERGIA DEL HUECO DISMINUYE

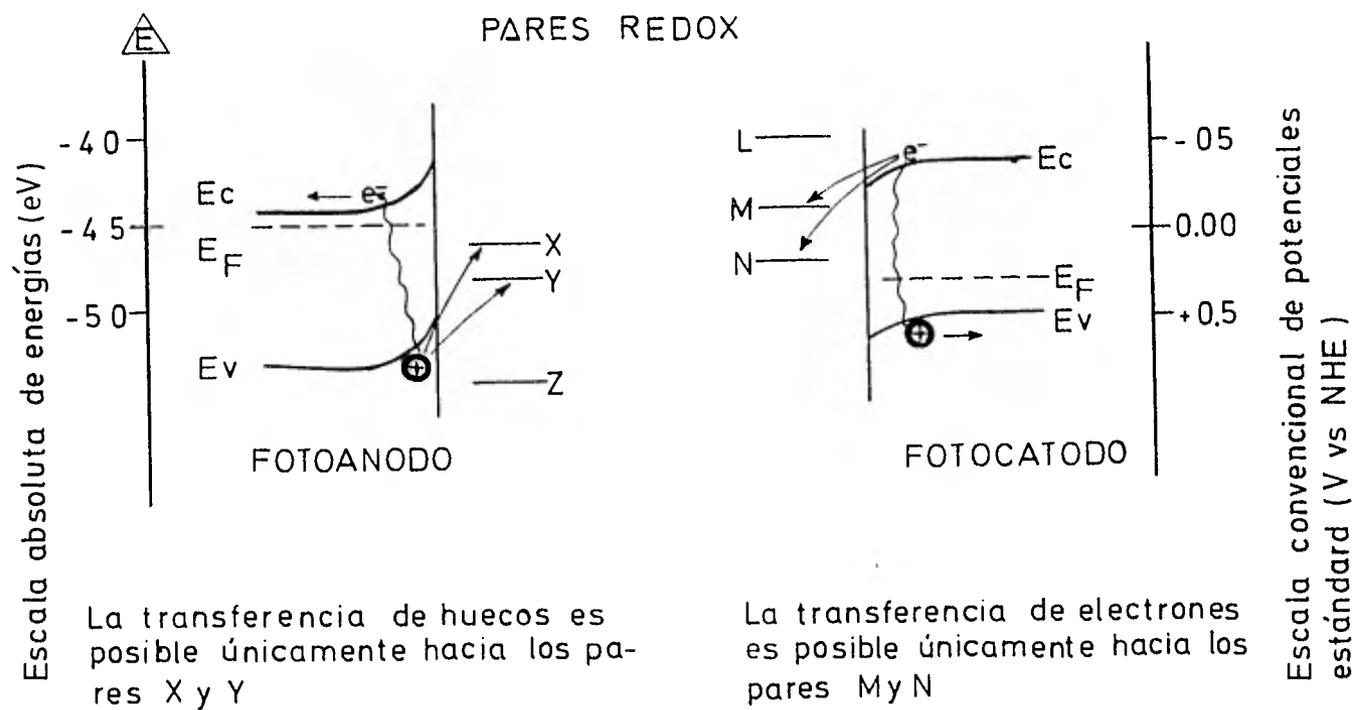


Funcionamiento bajo iluminación de una celda constituida por un cátodo semiconductor y un ánodo metálico

De esta manera, la combinación de un semiconductor tipo "n" y un contraelectrodo metálico inmersos en un electrolito, constituiría una celda fotoelectroquímica en la que la luz proporciona la energía para la reacción.

Las celdas construidas con un semiconductor tipo "p" funciona en forma similar. Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución que contiene un par óxido-reductor cuyo potencial standard se encuentra dentro de la banda prohibida, de nuevo tenderán a igualarse los potenciales y aparecerá un campo eléctrico que apunta, en este caso, de la superficie hacia el interior. Dado que las bandas, se doblan ahora en sentido opuesto al mencionado anteriormente, al generarse los pares electrón-hueco, son los electrones los que se desplazan hacia la superficie y la atraviesan para reducir a las especies en solución.

Así se tiene que la luz promueve fotoreducciones en semiconductores "p" y fotooxidaciones en semiconductores "n" (Figura 8).



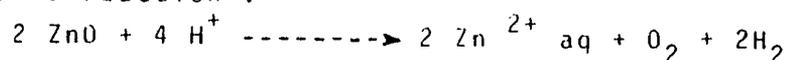
PROCESOS DE FOTOOXIDACION Y FOTOREDUCCION EN UN SISTEMA SEMI-CONDUCTOR ELECTROLITO.

Figura 8

II. 3.1 DISOLUCION FOTOELECTROQUINICA (FOTOCORROSION)

Gerischer (13) ha definido de una manera general los aspectos termodinámicos y cinéticos de la estabilidad electrónica.

Si se define un nivel redox para la descomposición por huecos de un semiconductor tipo "n" $E_{\text{desc.}}$ de acuerdo a la reacción :

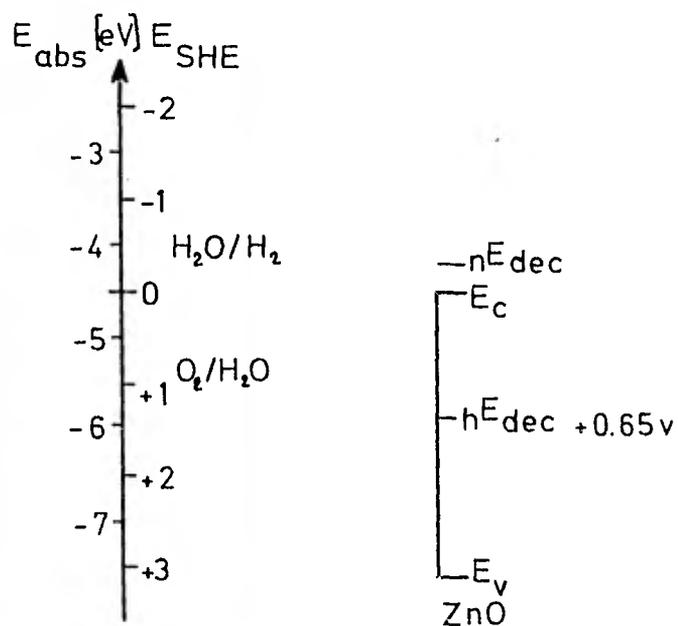


Una condición favorable para la descomposición es ${}_h E_{\text{desc.}} > {}_n E_f$ según el esquema energético de la figura (9)

El nivel de fermi para los huecos, ${}_h E_f$, puede como límite alcanzar E_v bajo iluminación. Luego la posición del nivel redox de descomposición ${}_h E_{\text{desc.}}$ con relación a E_v da una indicación inmediata de la estabilidad de un semiconductor frente a la descomposición fotoelectroquímica según la figura (10) desde un punto de vista termodinámico, la descomposición del ZnO por huecos debe ser un proceso favorable mientras la descomposición catódica por electrones debe ser bastante improbable.

En el caso concreto del ZnO, son necesarias pequeñas concentraciones de huecos para que la descomposición sea posible, de acuerdo con ${}_h E_{\text{desc.}} \gg E_v$ ${}_h E_f = E_v - KT$

La iluminación de un electrodo de ZnO con fotones de energía $h\nu \gg E_g$ (energía banda prohibida) produce la formación de pares electrón-hueco. Bajo polarización anódica tiene lugar un doblamiento de las bandas y los pares electrón hueco se separan con una buena eficiencia, siendo los electrones conducidos hacia el interior



Posición de bandas y potenciales redox de ZnO absoluto y H_2O respecto al electrodo de H_2 y de la escala de energía electroquímica

Figura 9

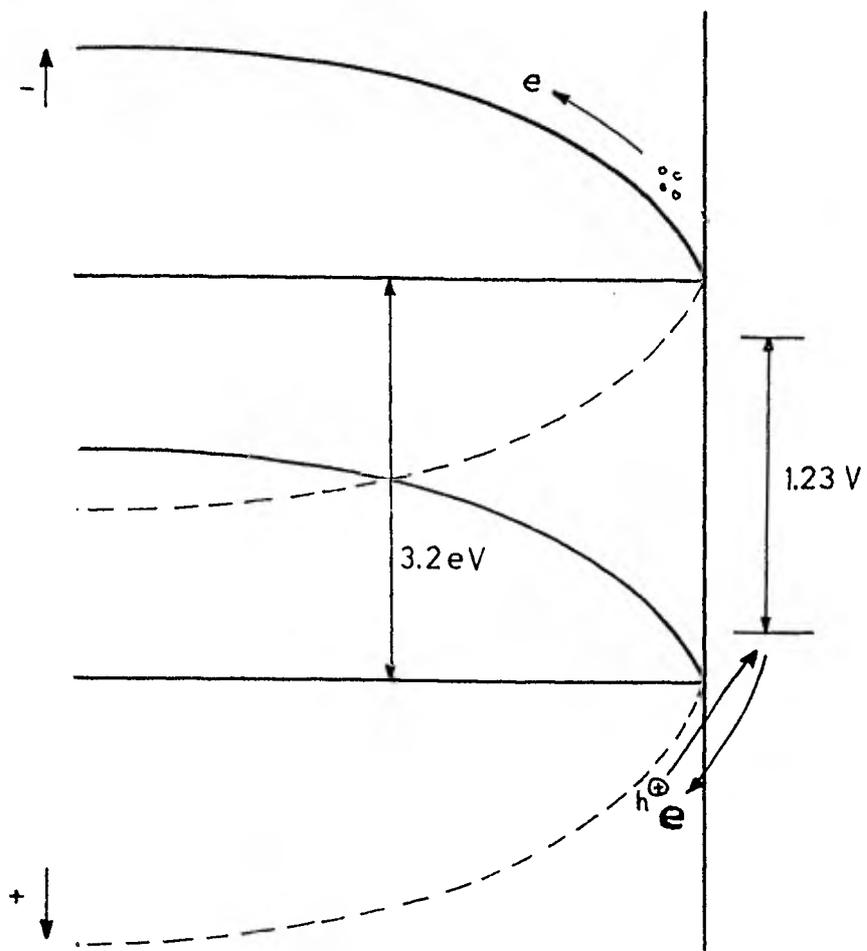
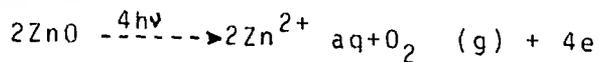
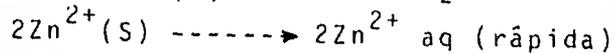
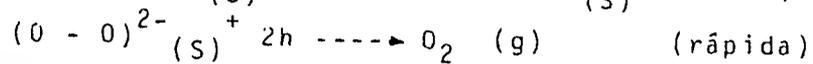
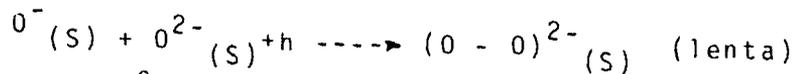
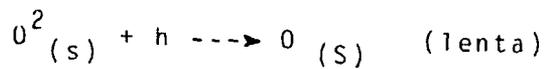
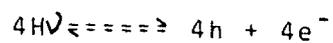


Figura 10 Descomposición del ZnO por huecos

del semiconductor y los huecos llevados a la superficie.

Gerischer (11) propone la siguiente secuencia para explicar la descomposición fotoelectroquímica.



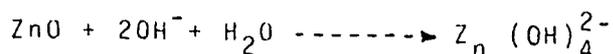
II.3.2 DISOLUCION ELECTROQUIMICA EN OSCURO

En semiconductores tipo "n" la concentración de huecos en la banda de valencia en ausencia de iluminación es despreciable, por lo que las corrientes anódicas en oscuro son extremadamente pequeñas

Gerischer y Mindt (10) han realizado un estudio general del mecanismo de descomposición de semiconductores - vía reducción u oxidación electroquímica, encontrando que - los semiconductores con una banda prohibida ancha (mayor - de 1 ev) como el ZnO, sólo se pueden disolver anódicamente mediante huecos.

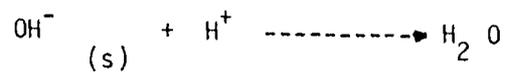
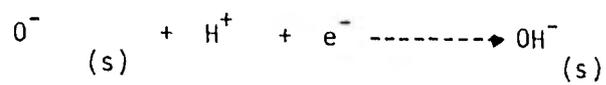
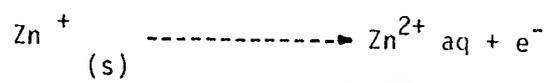
Al ser el ZnO un semiconductor tipo "n" según, lo anterior debe disolverse electroquímicamente solo bajo iluminación.

De acuerdo con este resultado, diferentes autores han encontrado que la velocidad de disolución en oscuro es independiente del potencial, debido por tanto a un proceso puramente químico del tipo :



Hauffe (15) ha estudiado la velocidad de - disolución en oscuro de monocristales de ZnO, propone el establecimiento de un equilibrio superficial del tipo --
 $\text{ZnO}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^+_{(s)} + \text{O}^-_{(s)}$

Aceptándose como mecanismo de disolución la siguiente secuencia de etapas:



III. TECNICAS EXPERIMENTALES

III.1 CELDAS DE TRABAJO, ELECTRODO DE TRABAJO,

DE REFERENCIA Y CONTRAELECTRODO

La celda de trabajo utilizada (Figura 11) fué una convencional de tres electrodos con una capacidad de 250 - ml. con un tapón de hule al cual se le hicieron tres agujeros - en ángulo recto (colocación para ser insertados en el centro, electrodo de referencia, enseguida muy junto a éste, el elec - trodo de trabajo y un poco más alejado, en el tercer agujero - se colocó el contraelectrodo). El electrolito utilizado fué - una disolución de NaOH 0.01 y 1 M.

Fué utilizada además otra celda de trabajo (Figura 12) en forma de "U" en uno de cuyos brazos se colocó el - electrodo de trabajo ZnO (pastilla) y el de referencia (calo - mel saturado), colocando en el otro brazo el contraelectrodo - de platino; esta celda así construida presenta además en la - parte inferior del brazo (tubo), donde se encuentra el electro - do de trabajo, una pequeña ventana hacia donde son dirigidas - las radiaciones U.V de la lámpara de Xe (III.2).

Electro de Trabajo (Figura 13).

Una placa de Zn (cien por ciento de pureza) se divi - dió en pequeñas placas de aproximadamente 1 cm. por lado a - las cuales se les hizo un pequeño agujero en la parte supe - rior para una vez pulidas con lija (600 tamaño de grano) y de - sengrasadas con metanol, ser soldadas a un pequeño alambre de Pt el cual a su vez está sujeto a un cable conductor de cobre - protegido de un posible contacto con la solución, mediante un tubo de vidrio. Un nuevo electrodo consistió en soldar direc - tamente sobre la placa de Zn el cable conductor de Cu aislado - por un recubrimiento plástico propio. Y en el lugar de la sol - dadura con la placa, que se efectúa por la parte posterior y

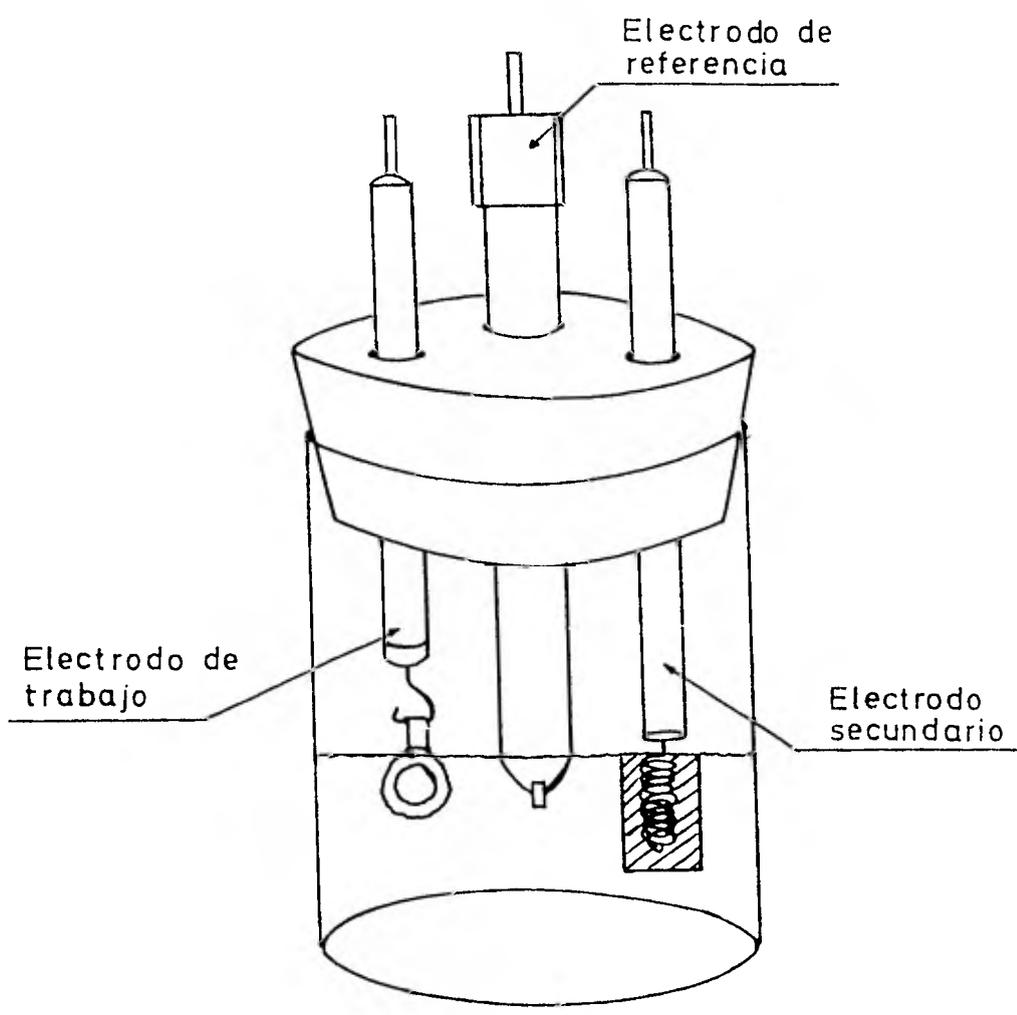


Figura 11

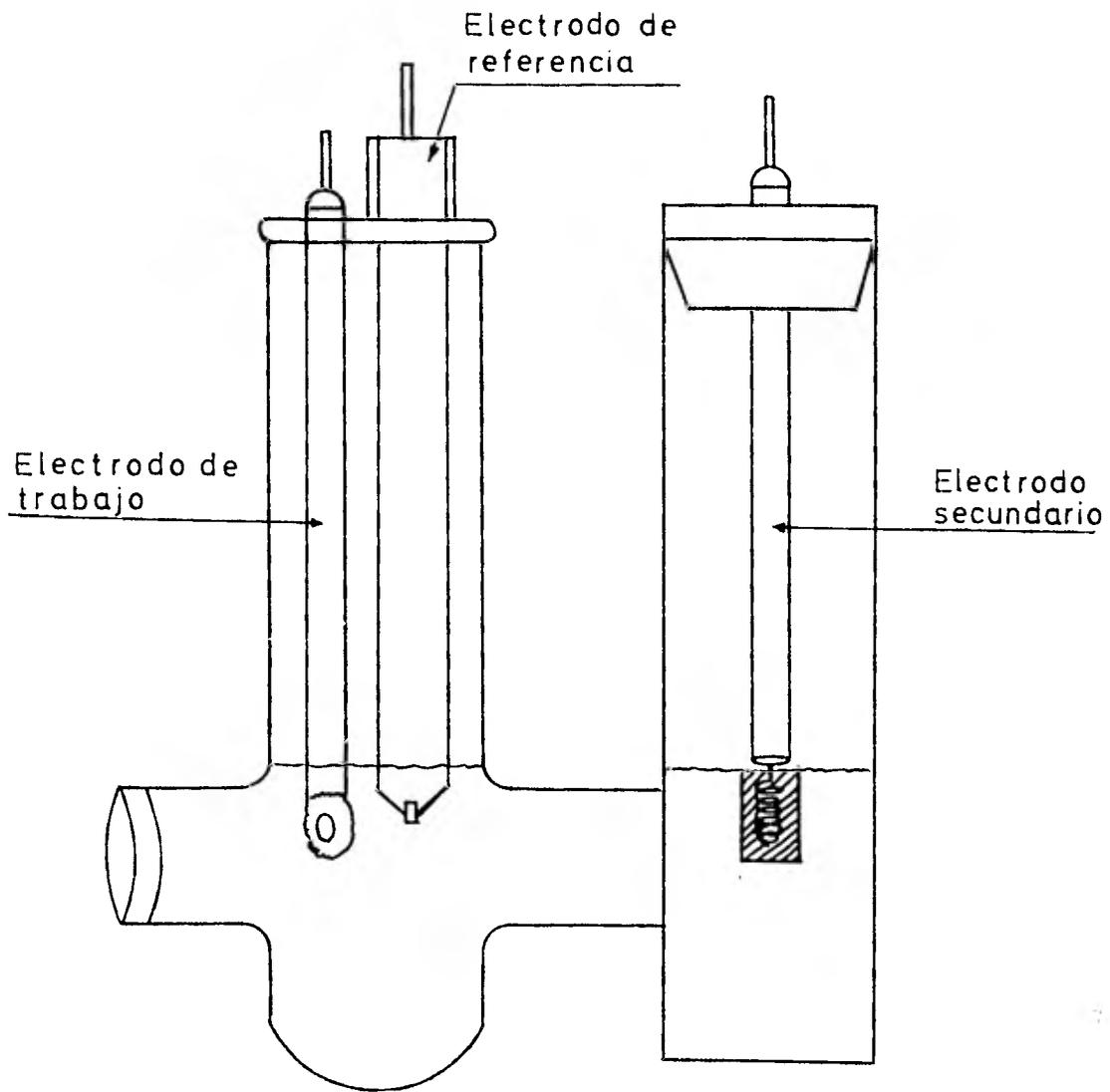


Figura 12

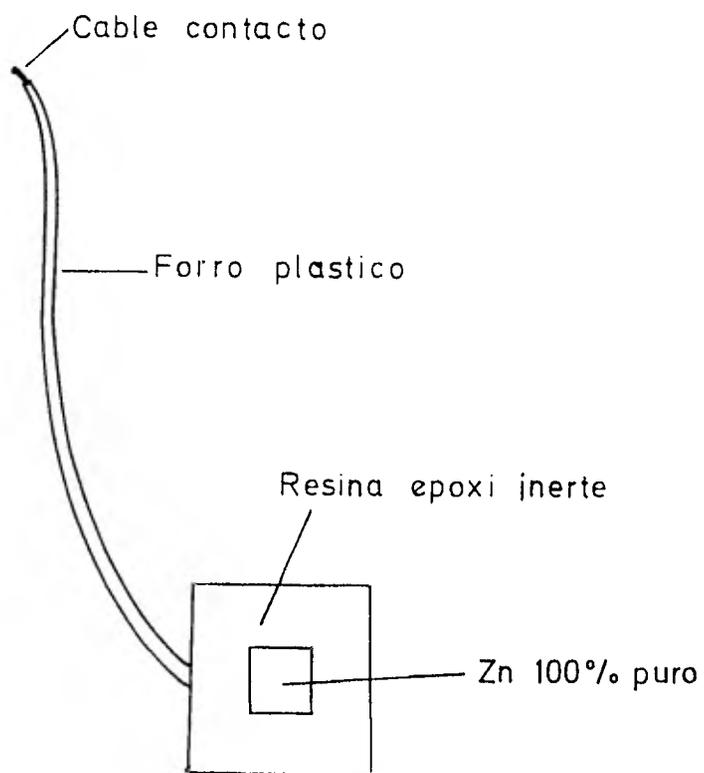


Figura 13 Electrodo de trabajo

rugosa de la placa de Zn se protege con resina epoxi dejando - al descubierto una superficie de 1 cm^2 (Figura 13).

Electrodo de Referencia (Figura 14).

El electrodo de referencia utilizado fué un calomel - saturado termostado a 20°C . Salvo que se indique lo contra - rio, todos los potenciales están referidos a este electrodo - de referencia (ECS).

Otro electrodo de trabajo (Figura 15) utilizado, se construyó con una pastilla de ZnO sinterizada (IV.1.4.), a la cual se le adhirió en la parte anterior, con pasta de oro, - una lámina de oro de un ancho poco menor al diámetro de la pas - tilla funcionando ésta como contacto; a continuación se proce - dió a recubrir esta parte de la pastilla con una resina iner - te tipo epoxi para evitar el contacto con el electrolito, pro - curando dejar totalmente al descubierto la parte de enfrente - de la pastilla, siendo ésta el único contacto con el electro - lito.

En la parte superior de la lámina de Au se le hizo un pequeño agujero para coigar el electrodo de un alambre de pla - tino, soldado a un contacto metálico (alambre) protegido o ais - lado por un tubo de vidrio cerrado por fuego sobre el alambre - de platino.

Contraelectrodo (Figura 16).

El contraelectrodo utilizado fué uno de Pt de aproxi - madamente 1 cm . de ancho por 2.5 cm . de largo, el cual se sol - dó a un alambre de platino que lo conectaba al potencióstato.

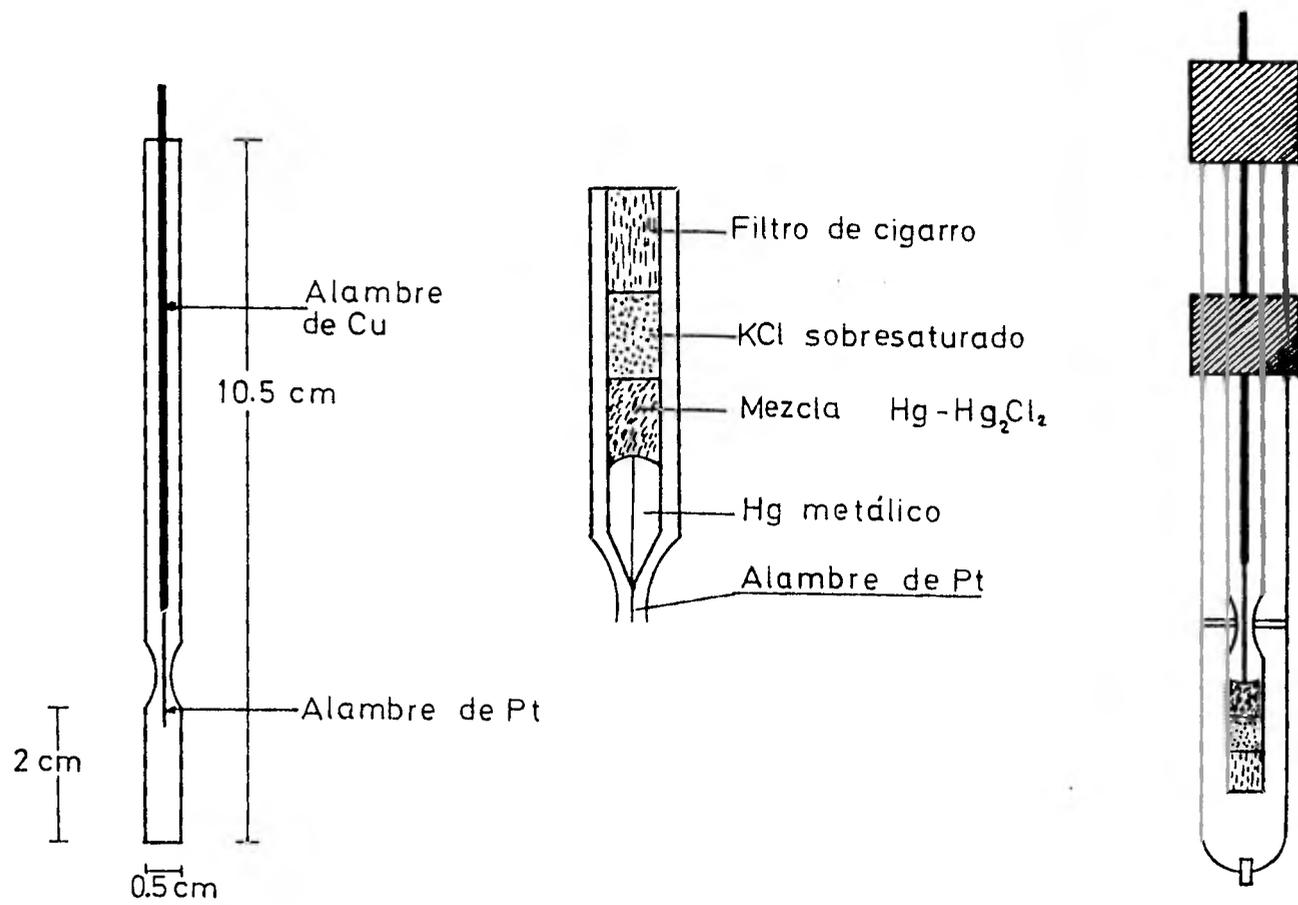


Figura 14

CONSTRUCCION DE ELECTRODOS DE ZnO
POLICRISTALINO

60

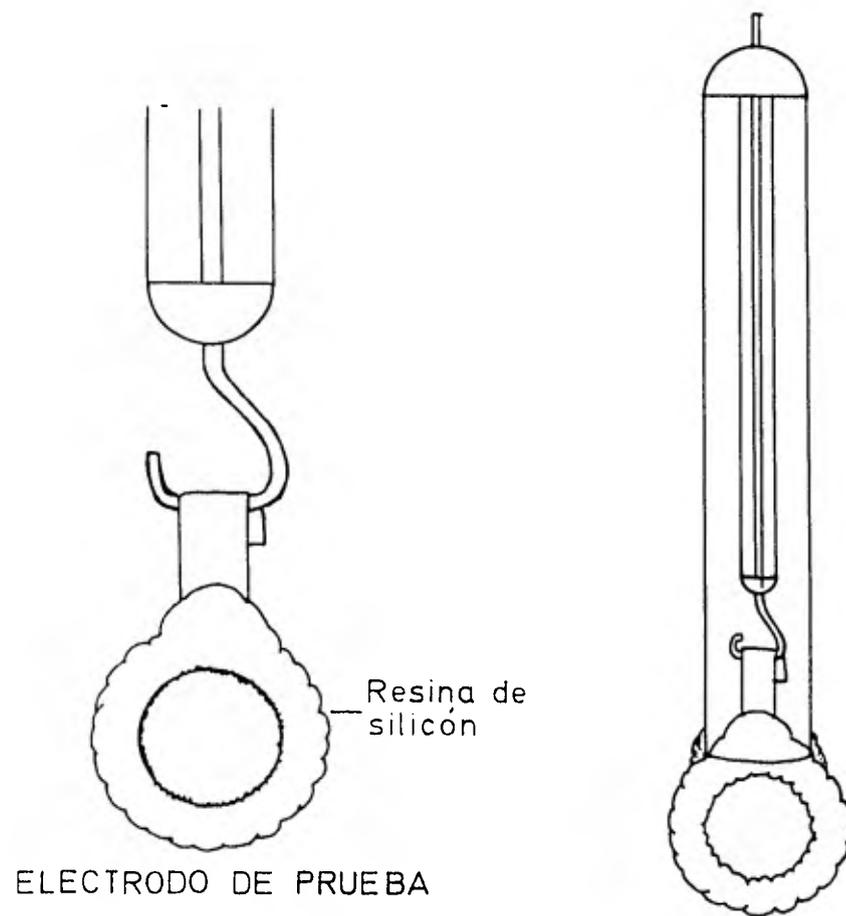
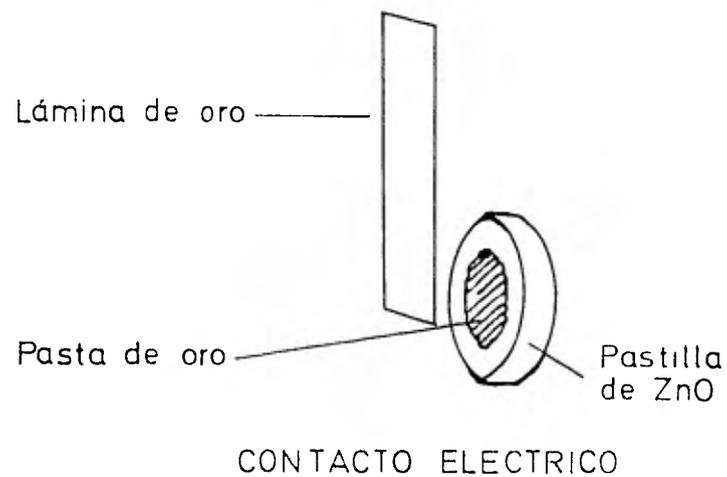


Figura 15

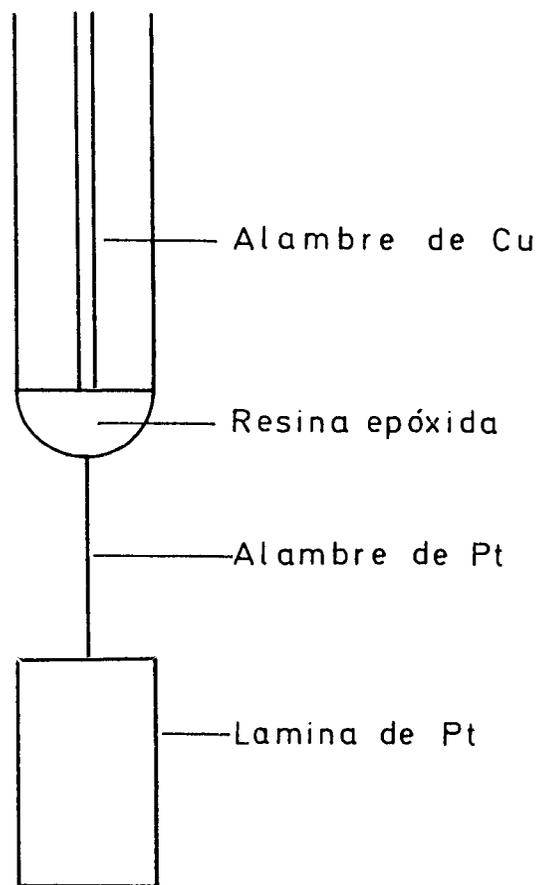
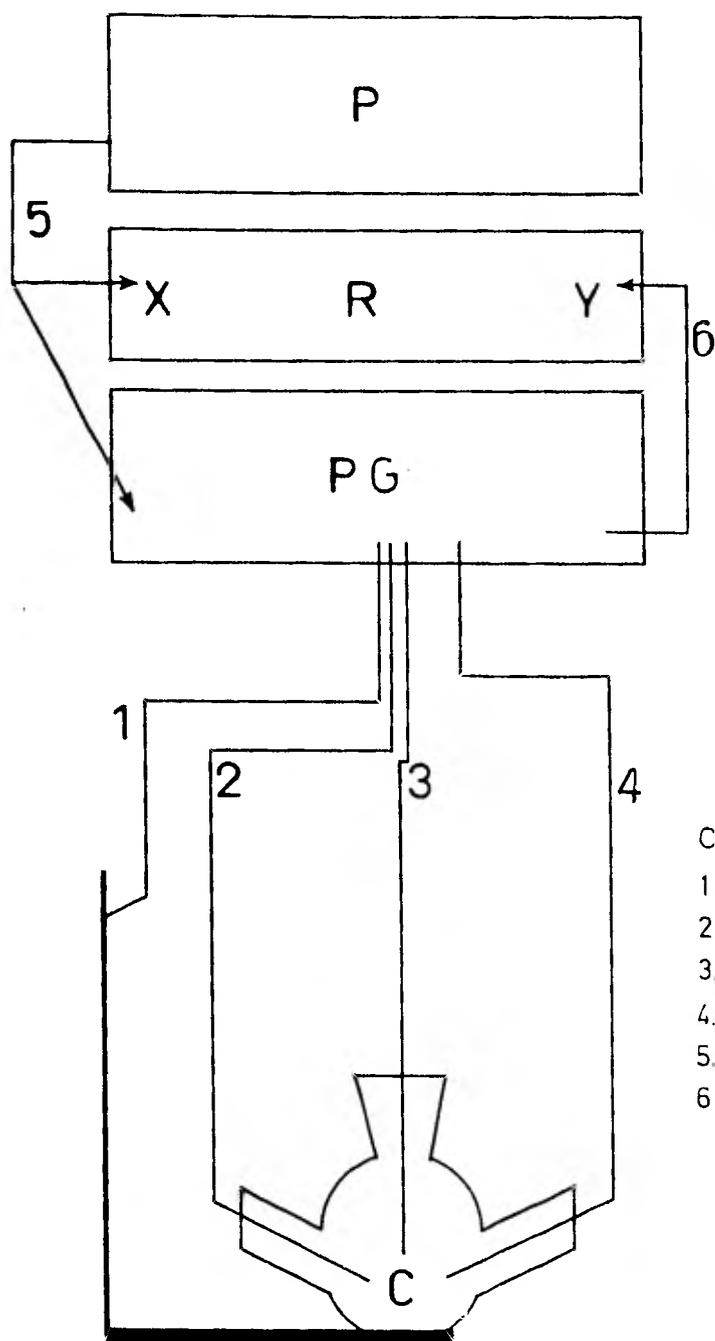


Figura 16: Electrodo auxiliar (contraelectrodo)

III. 2. CIRCUITO ELECTRICO



INSTRUMENTOS

PG = Potenciostato-Galvanostato
 R = Registrador X-Y
 P = Programador de funciones
 I = Interruptor mecánico (chopper)
 F = Fuente de poder
 C = Celda de trabajo

CONEXIONES

1.- Cable negro a tierra
 2.- Cable rojo a contraelectrodo
 3.- Cable verde a electrodo de trabajo
 4.- Conexión a electrodo de referencia
 5.- Señal de potencial aplicado
 6.- Señal de corriente al registrador

DIAGRAMA DEL EQUIPO Y CONEXIONES UTILIZADAS EN LOS DIFERENTES ESTUDIOS REALIZADOS

III.3 TECNICA OPERACIONAL EN EL MANEJO DEL EQUIPO BALTZER

(SPUTTERING)

MÉTODO EXPERIMENTAL

Con un equipo Baltzers SCD provisto de un sistema de vacío (bomba rotatoria Pfeiffer y de un dispositivo para limpieza de la muestra que actúa por bombardeo de iones argón (presputtern), a una presión de trabajo de 5×10^2 mbar de argón y una intensidad de corriente de 27.5 MA, se trabajó primero sobre la deposición de Au sobre Zn y no sobre ZnO debido a que se desconocía el tipo de adhesión del oro sobre un sustrato cualquiera; una vez pulida la placa de Zn con una hoja de lija 600 (tamaño de grano), desengrasada con acetona, lavada con agua destilada y secada al vacío, se introdujo en la cámara del aparato de (Sputtering) sobre una mesa (electrodo), previo a esto se cubrió con maskintape (cinta adhesiva)-cualquier superficie que no fuese la que interesaba recubrir, dejando sólo al descubierto en este caso la placa de Zn para evitar una mayor superficie recubierta con Au y obtener por lo mismo, resultados indeseables en el estudio efectuado con ayuda del potencióstato en los voltagramas (V VSI). Después de esto, se siguieron las instrucciones del manual del Sputtering al utilizar una placa de Au como depositante.

El primer problema que se suscitó al querer poner el electrodo de trabajo (placa de Zn) en el portaobjeto, fué el buen contacto térmico exigido por el manual de manejo del aparato (Sputtering), de la pieza a recubrir con el portaobjeto. Una de las dudas era que si la resina epóxida inerte que recubría la placa de Zn sería o no un problema de conducción de los iones, se hizo una prueba obteniendo resultados positivos.

Se ensayaron algunos recubrimientos de Au sobre Zn, bajo diferentes condiciones de sputtern y presputtern con sus correspondientes voltamogramas.

Aplicando las mismas condiciones que se emplearon - para el recubrimiento de la placa de Zn se ensayaron algunos- para ZnO (en polvo) en forma de pastilla sinterizada, también- bajo diferentes condiciones de sputtern y presputtern con sus correspondientes voltamogramas.

III. 3. 1

DESCRIPCION DEL EQUIPO SPUTTERING BALZERS

- El equipo está diseñado para producir capas conductoras y uniformes sobre superficies rugosas, así como evitar cargas de materiales indeseables en la superficie.
- El movimiento del sustrato no es necesario debido a que el Sputtering de los átomos del metal enriquecen la superficie del espécimen por todos lados.
- Ocurre un mínimo de sobrecalentamiento del sustrato por -- que las partículas cargadas no enriquecen el sustrato y la mesa donde éste es colocado, es enfriada con agua.
- Se toma sólo de 2 a 5 minutos para la iniciación y finalización del tratamiento de un espécimen.

Los principales aspectos del dispositivo de Sputtering utilizado, son los siguientes:

- Alto poder.
- Bajo calentamiento del espécimen por enfriamiento de la ta bla donde descansa éste.
- Ajuste de la distancia objeto (especimen) - tarjeta durante el proceso de Sputtering.
- Válvula de ventilación automática.
- Operación de manejo simple.
- Rápido cambio de tarjetas.
- Funcionamiento automático del obturador para vacío y electricidad.
- Mediciones del espesor de la película por medio de un dispositivo que se le puede acoplar.

III. 5. 2.

MODO DE OPERACION DEL EQUIPO DE SPUTTERING BALZERS

" MANEJO SPUTTERING "

1 SPUTTERN

- 1.1 Colocar la clavija en sputtern (5 Fig. 18) para -
efectuar esta función en el aparato, cerrar la tapa -
(5 Fig. 18).
- 1.2 Colocar la muestra a cubrir en la mesa de operación.
(13 Fig. 18) cuidando de que haga un buen contacto-
térmico con la mesa ya enfriada.
- 1.3 Tapar la cámara de trabajo con el brazo (Fig. 17)
(Abrir la llave del tanque de Ar y verificar que esté
cerrada la válvula).
Verificar que el botón esté en rojo.
- 1.4 Apretando "Mains" se pone en servicio el equipo.
(Elegir la distancia objeto-tarjeta, de acuerdo con -
la gráfica que se va a utilizar).
- 1.5 Apretando "Pump" (8 Fig. 18) se pone en funciona --
miento la bomba, alcanzañdose un vacío en la cámara -
de trabajo de 0-1. atm.
- 1.6 Poner en funcionamiento el enfriamiento abriendo el-
circuito del agua.
(Abrir el paso del argón en el regulador).
- 1.7 Abrir la válvula (11 Fig. 18) hasta lograr en la cá-
mara una presión de Ar de 1 atmósfera (1000 mbar) --
manteniéndola durante 5 segundos.

Los pasos siguientes se siguen únicamente cuando se -
trabaja con metales "no" nobles, para limpiar la suciedad que
pueden llevar, mediante la aplicación de algunas veces el-

proceso de presputtern (limpieza por bombardeo con iones Ar).

Se siguen los mismos pasos que para el proceso de sputtern pero entre los puntos 1.8 a 1.10 se realiza lo siguiente:

- a) Se selecciona en el cronómetro el tiempo de presputtern (2 Fig. 18), para tiempos superiores a los 6 min. se debe cada vez colocar el cronómetro en el tiempo deseado.
 - b) Se coloca el botón (1b Fig. 17) en rojo para así cerrar el diafragma.
 - c) Accionando la válvula del gas (11 Fig. 18), seleccionar una presión de 0.1 mbar.
 - d) Presionar "start" (6 Fig. 18).
 - e) Colocar el regulador de voltaje al máximo (10 Fig. 18).
 - f) Acabado el tiempo de presputtern, colocar el regulador de voltaje en cero.
- 1.8 Cerrar la válvula del gas (11 Fig. 18).
 - 1.9 Seleccionar en el cronómetro (2 Fig. 18) el tiempo de sputtern deseado.
 - 1.10 Colocar el botón (1b Fig. 17) en verde, abriéndose el diafragma.
 - 1.11 Accionar la válvula de gas para lograr 0.005 mbar.
 - 1.12 Apretar "start" (6 Fig. 18).
 - 1.13 Con el regulador de corriente (10 Fig. 18) se selecciona el voltaje para dar la intensidad adecuada. (4 Fig. 18) en mA de acuerdo con las características de la tarjeta.

1.14 El proceso de Sputtern se detiene automáticamente -
acabado el tiempo señalado por el cronómetro (2
Fig. 18).

Para dejar de trabajar con este aparato

- a) Quitar el enfriamiento.
- b) Colocar el regulador de voltaje (10 Fig. 18) en
cero.
- c) Pasar de verde a rojo.

NUEVO ENSAYO

LAVADO

El lavado del recipiente se puede hacer de 2 maneras:

- 1) Con Ar, abriendo completamente la válvula
(11 Fig. 18) de gas, cerrando al mismo tiempo -
la bomba de vacío (presionando "pump" 8 Fig.18).
Esta técnica se recomienda especialmente para -
temperaturas de enfriamiento bajas y/o cuando -
el aire posee mucha humedad, después del lavado -
presionar "mains".
- 2) Con aire cerrando la válvula del gas (11 Fig.
18) presionando "pump" y "mains" dejando con -
esto que la cámara se llene de aire.

CONDICIONES FINALES

- a) Cerrar la válvula del tanque de Ar.
- b) Levantar el brazo catódico (1 Fig. 17) del reci-
piente de vidrio y ladearlo.

DATOS QUE SE REQUIERE TENER EN CUENTA AL TRABAJAR CON ESTE APARATO:

1) Presputtern:

Vmax: I= dato mamp

Tiempo de limpiado = dato seg.

2) Sputtern:

V = dato I = Resultado del dato

Tiempo de deposición = dato seg.

Presp. Sputt

Dist. tarjeta-objeto de acuerdo con la gráfica que se va a utilizar.

La fórmula que permite calcular el espesor de la película mediante los parámetros experimentales.

$$d = MA \cdot KV \cdot t \cdot K$$

d = espesor en Å

MA = Intensidad de corriente en MA

KV = 1.5

t = Tiempo de Sputtern en min.

K = 5 (para argón)

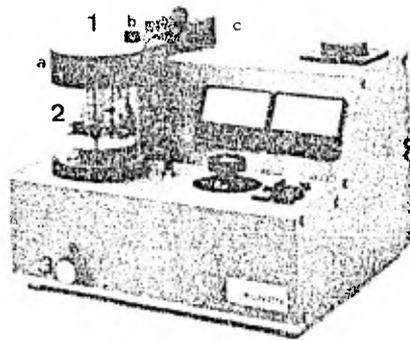


Fig. 17

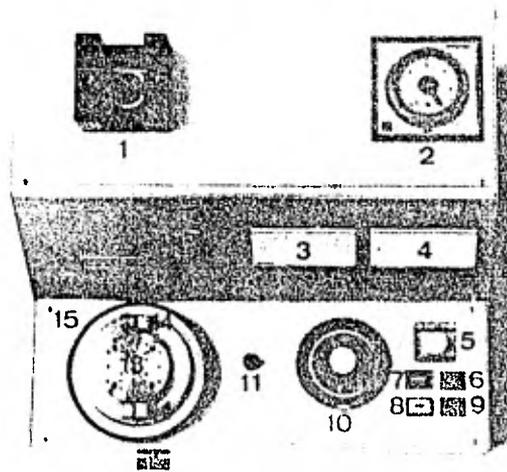
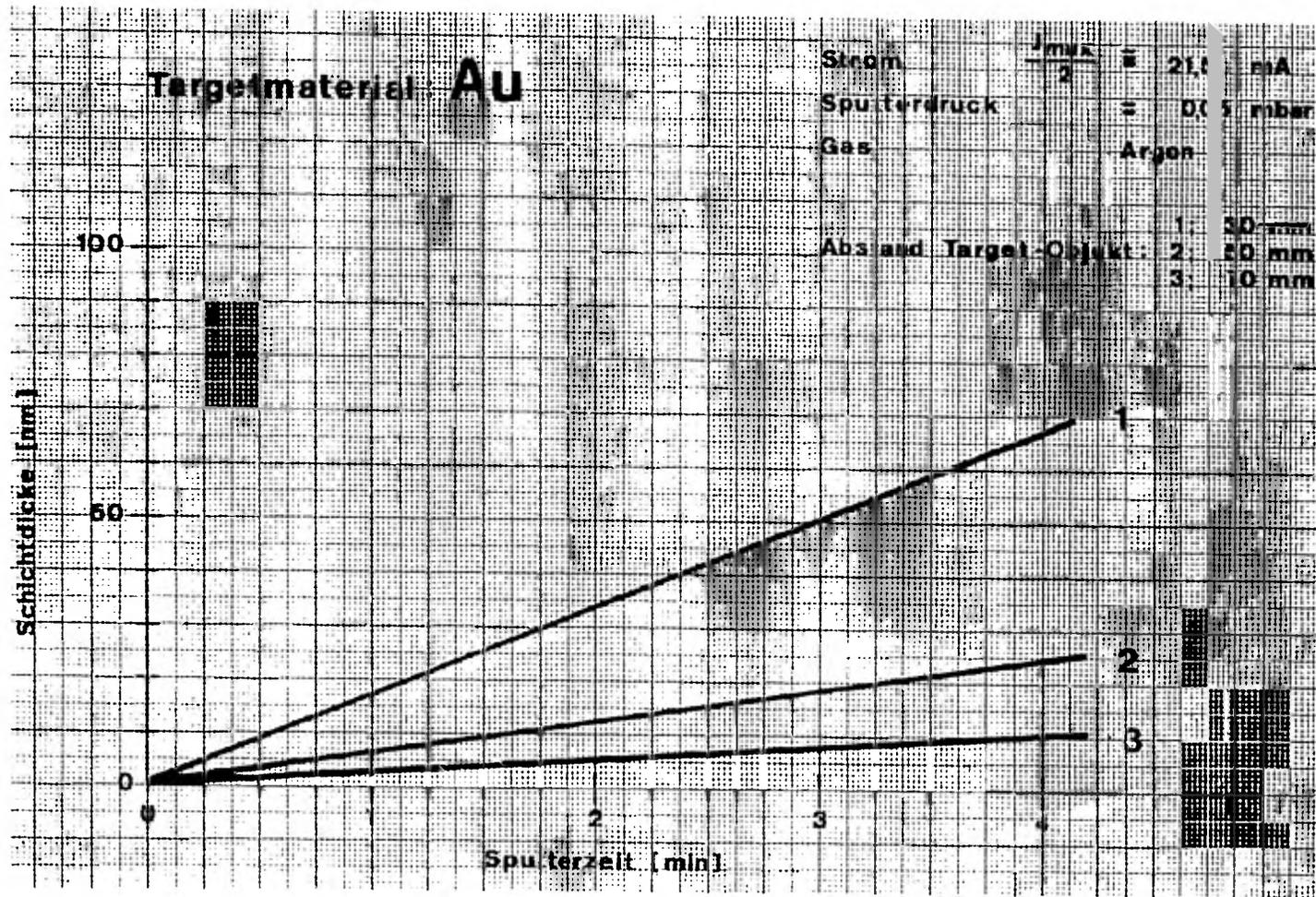


Fig. 18

73 B



III.4 TECNICAS DE ANALISIS

III.4.1 DIFRACCION DE RAYOS X

Los análisis de difracción por rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro de R-X Philips con goniómetro vertical.

Para el análisis por difracción correspondiente a los óxidos formados, se presentó un problema de montaje de las placas de Zn en el aparato difractor por lo que se construyeron moldes de material inerte (resina), otro problema fué la posible interferencia de alguna carga que pudiese tener la resina y que alterara los difractogramas, haciendo más difícil la interpretación de los correspondientes a las placas de Zn; por lo que fué necesario realizar un difractograma de la resina.

Además para tener un electrodo más práctico y funcional, esto es, pasar de la celda al aparato difractor y viceversa, se le soldó y protegió con la misma resina (en la parte de atrás) un alambre aislado con un tubo de plástico, procurando que la placa de Zn colocada por la cara de enfrente presentara el mismo plano que el de la resina epóxida inerte.

También se analizó una muestra de polvo (negro) de un óxido de Zn obtenido a +1.4V durante 10 minutos y 1 hora. Esta muestra (polvo muy fino) se colocó sobre un portaobjeto esmerilado para su introducción en el equipo de rayos X.

III.4.2 INFRARROJO

Se analizó por espectroscopia de infrarojo, la muestra de polvo negro obtenida por raspado de un electrodo de Zn polarizado a +1.4 v durante 60 minutos en disolución de NaOH 1M a temperatura ambiente.

El análisis se realizó con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 599B, con un rango de frecuencias de 100 a 1000 cm^{-1} , realizado en el departamento de química analítica DEPg.

Para este análisis se trabajó el polvo en forma de pastilla (1 mg. de muestra) con 200 mg. de bromuro de potasio.

IV. EXPERIMENTOS REALIZADOS

IV.1 TECNICAS DE SINTESIS DE ZNO

IV:1.2 SINTESIS POR VIA QUIMICA

Se intentó sintetizar ZnO por vía química según la -
metódica reseñada.

Añadiendo NaOH 0.5 M a una solución 1.0 M de $ZnSO_4$ -
a temperatura ambiente, se forma un precipitado de $Zn(OH)_2$; -
este precipitado se disuelve rápidamente por adición de KCN -
sólido; calentando la solución a 80-90 °C se inicia la deposi-
ción. Tomando la concentración de ésta como crítica para la
obtención de películas adhesivas sobre sustratos de vidrio y -
Zn.

Se preparó una solución de NaOH 0.5 M así como una -
de $ZnSO_4$ 1.0 M. Una vez añadida la solución de NaOH 0.5 M a -
la solución 1.0 M de $ZnSO_4$ en un vaso de precipitados de 250 -
ml. se observó la formación de un precipitado que por difrac -
ción de rayos X (V.3.) se probó que era el $Zn(OH)_2$. al agre -
gar KCN sólido para lograr la disolución rápida de este preci -
pitado se observó que la disolución fué parcial y como el ar -
tículo no señala la cantidad de KCN sólido que debe añadirse, -
la solución, casi se satura de éste; ignorando este pequeño --
tropiezo, se prosiguió a calentar la solución a 80-90 °C, con -
un mechero (bunsen) ordinario, y se colocó dentro de ésta, --
una placa de vidrio y una de Zn (previamente pulida con una ho -
ja 600 y desengrasadas con acetona). Este calentamiento se --
mantuvo por 10 ó 15 minutos.

Se analizó por difracción de rayos X (V. 3.) la posi -
ble presencia de ZnO con resultados negativos.

Se procedió a variar un poco las condiciones, esta -
vez se emplearon 100 ml de NaOH 1 M y 50 ml de $ZnSO_4$ --
1 M variando únicamente la molaridad en la solución de -

NaOH, más una X cantidad de NaCN, además de una filtración - (con un papel filtro común).

Así, efectuándose el mismo tratamiento anterior se encontraron resultados negativos por difracción de rayos X (V.3.).

Debido a los constantes fracasos por la escueta in formación, se abandonó este método de sintetización de ZnO;- dejando el campo a futuras investigaciones.

IV.1.3. SINTESIS POR OXIDACION QUIMICA

Se introdujo una pequeña placa de Zn (1 cm x 1 cm - aproximadamente) a una mufla (horno de laboratorio modelo - 51848 marca Lindberg rango de temperatura 100-1100 °C) unas - 70 horas aproximadamente a una temperatura constante de 800 °C para promover la oxidación química por vía térmica sobre la - placa de Zn puro.

El posterior análisis por difracción de rayos X dió resultado negativo, pudiéndose pensar en la formación de un - óxido de Zn tipo ZnO amorfo.

A simple vista se veía la formación de un óxido de color (blanco-plata).

De todas maneras el óxido presentaba un aspecto su- mamente rugoso, lo cual hace muy difícil su análisis y poste- rior interpretación.

IV. 1.4 SINTESIS POR SINTERIZADO

El proceso de Sinterizado consistió en: (24)

a) Prensado.

La presión de 100 Kg/cm^2 en el prensado se eligió después de haber probado con diferentes presiones, en las que por lo general a presiones menores la pastilla no quedaba bien comprimida y por tanto era demasiado frágil, mientras que a presiones mayores, las pastillas quedaban resquebrajadas ó bien llegaban incluso a quemarse en su superficie por el exceso de presión; por lo cual la presión empleada fué la que en las pruebas iniciales dió los mejores resultados.

b) Sinterizado.

El grado de sinterizado es la relación entre la densidad de la pastilla sinterizada y la densidad del monocristal. Depende de la temperatura y el tiempo de sinterizado, así como de la impureza que se añade al polvo que se va a comprimir y sinterizar.

Los trabajos que reportan el uso del ZnO policristalino sin la adición de impurezas, utilizan un sinterizado de 1 hr. y 1300°C con lo que se obtiene un grado de sinterización del 98%.

En el presente trabajo la mayor temperatura empleada para sinterizar fué de 1050°C debido a que la mufla que se utilizó alcanzaba como máximo 1100°C .

Las pastillas una vez sinterizadas sufren cambios fácilmente apreciables, tanto en su tamaño como en su coloración. En la tabla se muestran los resultados obtenidos.

Como puede observarse en la tabla, las pastillas sinterizadas a 1050°C , sufren una reducción de su área durante el sinterizado isotérmico. Otra propiedad que se ha reportado como dependiente del grado de sinterización es la resistividad al paso de la corriente eléctrica tanto en el ZnO puro como con impurezas adicionadas.

Con este trabajo no se emplearon impurezas para la preparación de los electrodos, sin embargo diversos autores han reportado importantes cambios en las propiedades del ZnO al adicionar a éste pequeñas cantidades de óxidos de otros metales. Mejora su conductividad pues se forma un medio intergranular continuo. La adición de óxido de aluminio en concentraciones de 0.5 a 2% mol en electrodos de ZnO aumenta tanto la conductividad como la porosidad de éste, y al aumentar la segunda, cambia también el grado de sinterización obteniéndose valores entre el 65 y el 75%.

Esta adición de impurezas junto con el sinterizado, llegan a afectar de tal manera las propiedades del ZnO que empleando H_3PO_4 y sinterizando a 1200°C durante 50 horas se ha reportado la obtención de pastillas de ZnO translúcidas, las cuales debido a esta propiedad, posiblemente podrían utilizarse en fotoelectroquímica con algunas ventajas.

T A B L A II

Muestra ZnO	Antes del Sinterizado		Sinterizado a 700 °C (69%)		Sinterizado a 1000 °C (95%)	
	Diam.(cm)	color	Diam.(cm)	color	Diam (cm)	color
A	1	blanca	1	blanca	0.8	crema
B	1	blanca	1	blanca	0.8	beige
C	1	crema	1	crema	--	--

68

Nota: En el caso de las pastillas de la muestra C, éstas no se pudieron sinterizar a 1050 °C ya que se quedaban adheridas a la loza sobre la que se colocaban para su sinterizado y al tratar de desprenderlas, la pastilla se rompía.

IV.1.5. SINTESIS POR VIA ELECTROQUIMICA (OXIDACION ANODICA)

MÉTODO EXPERIMENTAL

La oxidación anódica del Zn se llevó a cabo en una celda convencional con tres electrodos, utilizándose como -- electrodo de referencia uno de calomel saturado y como contra electrodo, uno de platino. El control de potencial se llevó a cabo con un potenciostato Chemical Electronics 703 B, provisto de un generador de voltaje lineal. El potencial aplicado para la formación del ZnO se obtuvo por comparación del potencial ($E_{\text{Zn/ZnO}}$) termodinámico teórico con el experimental (Tabla III), calculado a partir de la curva potenciodinámica obtenida mediante el programa de voltaje representado en la figura (19).

Estas experiencias se realizaron en disoluciones acuosas de NaOH a temperatura ambiente. Se aplicó un barrido de -2 a 0 V, debido a que en este rango se observa claramente, en un voltamograma (EvsI), una transición activo-pasivo, pudiéndose atribuir la pasivación a la formación de un óxido del tipo ZnO sobre el Zn. Sin embargo el posterior análisis por rayos X, no permitió la identificación del óxido formado.

Las condiciones empleadas para la obtención de este voltamograma fueron: un barrido de -2 a 0 V en 1 min, debido a que se comprobó que para el proceso o cinética de formación del óxido era el más adecuado.

La velocidad del papel graficador en el registrador fué de 200 mm/min, una sensibilidad en el aparato registrador de 500 mv que permitía obtener una gráfica o voltamograma dentro de los límites puestos por el papel, en una solución de NaOH 0.01 M primero y bajo las mismas condiciones pe-

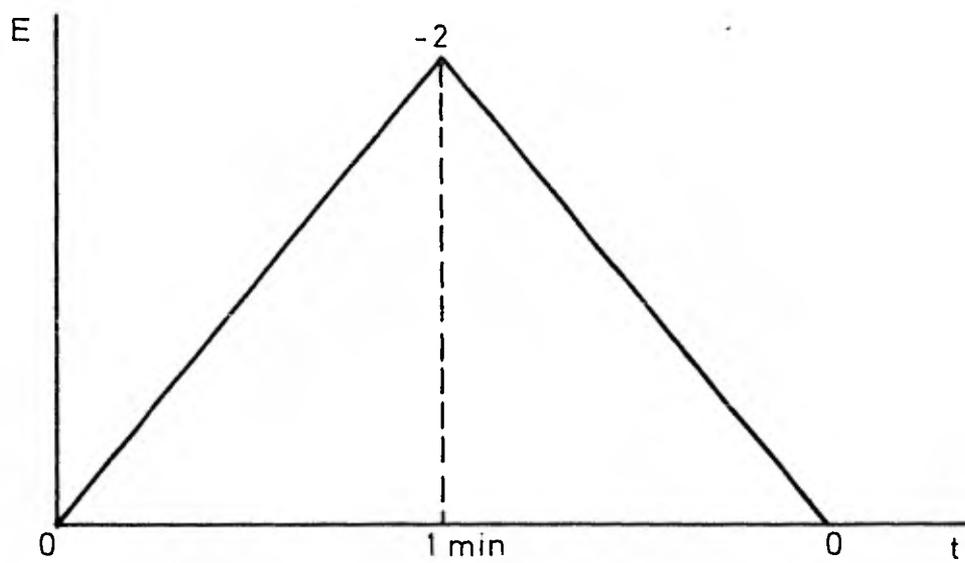


Figura 19 Curva potenciodinámica

ro con una sensibilidad de 20 v (menor a la anterior debido a una mayor respuesta) para NaOH 1M. Además se utilizaron -- dos resistencias en paralelo de (3250 ohms) cada una, para -- disminuir la intensidad de corriente mandada por el potenciosu tato al registrador. Con el fin de aumentar el espesor del óxido formado, a fin de que fuera detectable por difracción -- de rayos X, se efectuó un barrido manual de - 2 a 2 V obser-- vando visualmente variaciones aparentes en la placa de Zn -- (bajo condiciones semejantes a las empleadas para el voltamo-- grama de Zn en NaOH 1M); notándose un enegresimiento en la -- placa de Zn a potenciales positivos el cual iba en aumento - a medida que aumentaba el potencial.

Este óxido se analizó por difracción de rayos X e - I.R. obteniéndose resultados positivos.

El siguiente paso fué realizar un estudio fotoelec-- troquímico de los electrodos de ZnO (pastillas sinterizadas)- recubiertas con oro (30 y 15 seg. de Sputtern). Este se efec-- tuó en una celda especial en forma de "U" bajo irradiación con luz ultravioleta de una lámpara de xenón, efectuándose -- voltamogramas de - 2 a 0 V en 1 min. sensibilidad del regis-- trador de (1 a 10v) y una velocidad del papel graficador de - 200 mm/min, recubiertas con 220 Å y 100 Å, respectivamente, -- primero sin iluminación y después bajo ésta, observándose en este caso un aumento en la intensidad de corriente.

Para hacer esto más evidente se estuvo obstruyendo-- el paso de la luz, mediante un dispositivo mecánico entre la fuente de luz y el electrodo comprobándose que este aumento - permanecía constante después de varios barridos (3 ó 4) de - 2 a 0 V .

TABLA III E VS I

de -2 a + 2 volts

2 R II 1350 ohm

<u>E</u>	(volt)	I (MA)	<u>E</u>	(volts)	I (MA)
-2	(C.B.)	-12	0.2	(C.N.)	5.0
-1.8	(C.G.)	-3.0	0.4	(C.N.)	5.0
-1.6	(C.G.)	-0.5	0.6	(C.N.)	5.0
-1.4	(C.G.)	3.0	0.8	(C.N.)	5.0
-1.2	(C.G.)	19.5	1.0	(C.N.)	5.0
-1.0	(C.G.)	1.0	1.2	(C.N.)	4.95
-0.8	(C.G.)	2.5	1.4	(C.N.)	5.25
-0.6	(C.G.Obs)	3.0	1.6	(C.N.)	7.5
-0.4	(C.G.Obs)	4.0	1.8	(C.N.)	17.0
-0.2	(C.G.Obs)	4.5	2.0	(C.N.)	31.0
0	(C.N.)	5.0			

(C.B.) = COLOR BLANCO

(C.G.) = COLOR GRIS

(C.G.OBS) = COLOR GRIS OBSCURO

Electrodo de Referencia (calomel saturado)

Contraelectrodo de Pt

Electrodo de trabajo ZnO

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES

V. 1 VOLTAMOGRAMAS

En las figuras (20,21,22, 23) se presentan los voltamogramas correspondientes a electrodos de Zn y Au en NaOH 0.01M y 1M.

En lo que se refiere al voltamograma del Zn (Fig 20) se puede observar que partiendo del potencial de reposo, en la dirección anódica se presenta un pico representativo de una transición activo-pasivo, mucho más marcado para la disolución de NaOH 1M. De acuerdo con los resultados obtenidos por Mc Kubre y McDonald (19). Se puede interpretar la zona de disolución como una región inicial de Tafel(a) la que sigue un incremento prácticamente lineal de la corriente (a-b) con el potencial aplicado. El Zn se disolvería electroquímicamente vía un compuesto intermedio dando como producto final $Zn(OH)_4^{2-}$

Como puede observarse en la figura (20) y en las letras que corresponden, la transición activo-pasivo, no tiene lugar mediante un único pico (b,d). Estos picos pueden ser debido a la formación de dos óxidos superficiales.

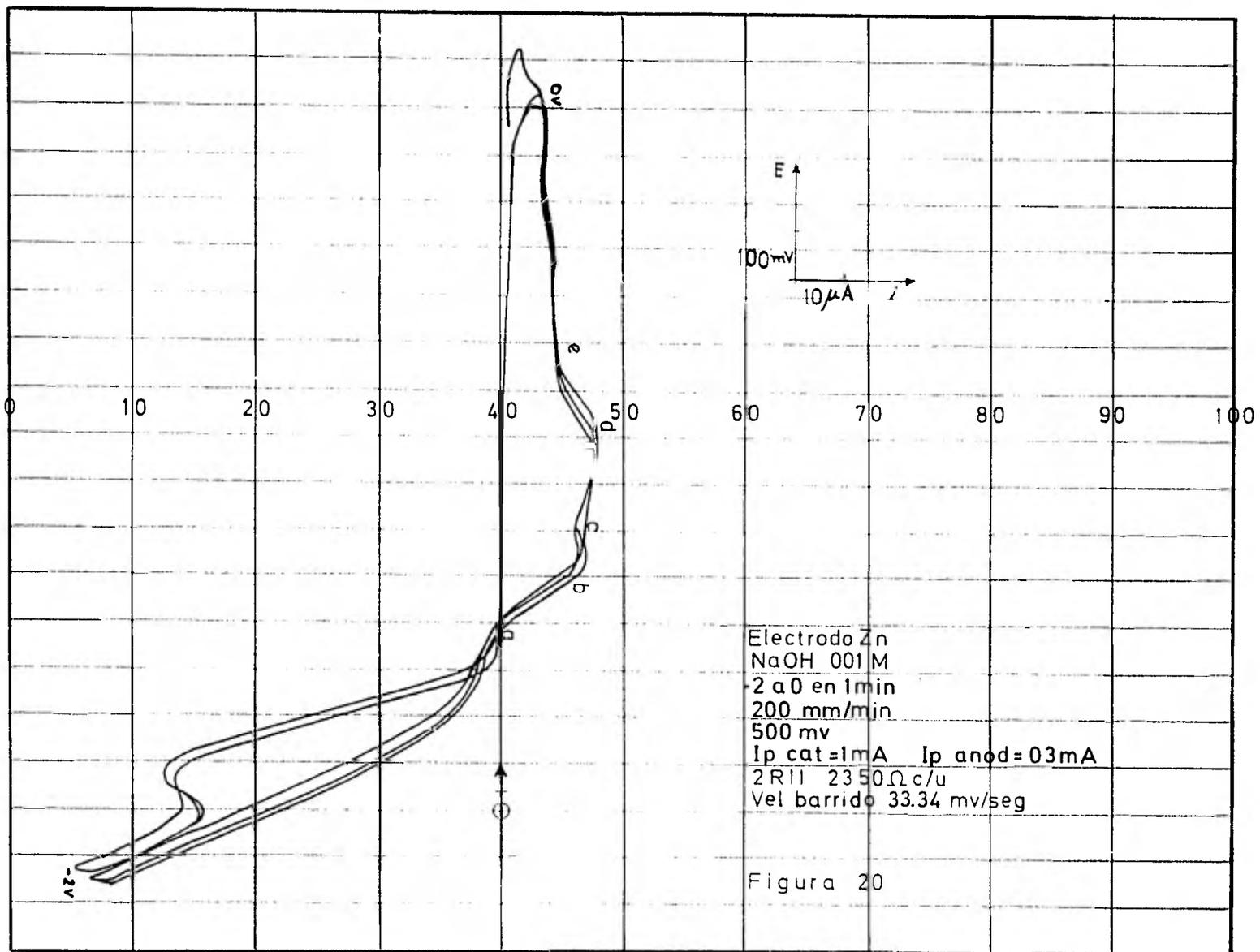
La pasivación (c) es debida a la precipitación sobre electrodo de $Zn(OH)_2$, formado por la sobresaturación del ión cincato en las inmediaciones del electrodo. Este primer óxido (b), conocido en la bibliografía como óxido tipo I es de aspecto blancuzco y poroso. Este proceso estaría de acuerdo con el bien conocido mecanismo de disolución precipitación, dentro de las diferentes teorías que intentan explicar la pasivación metálica.

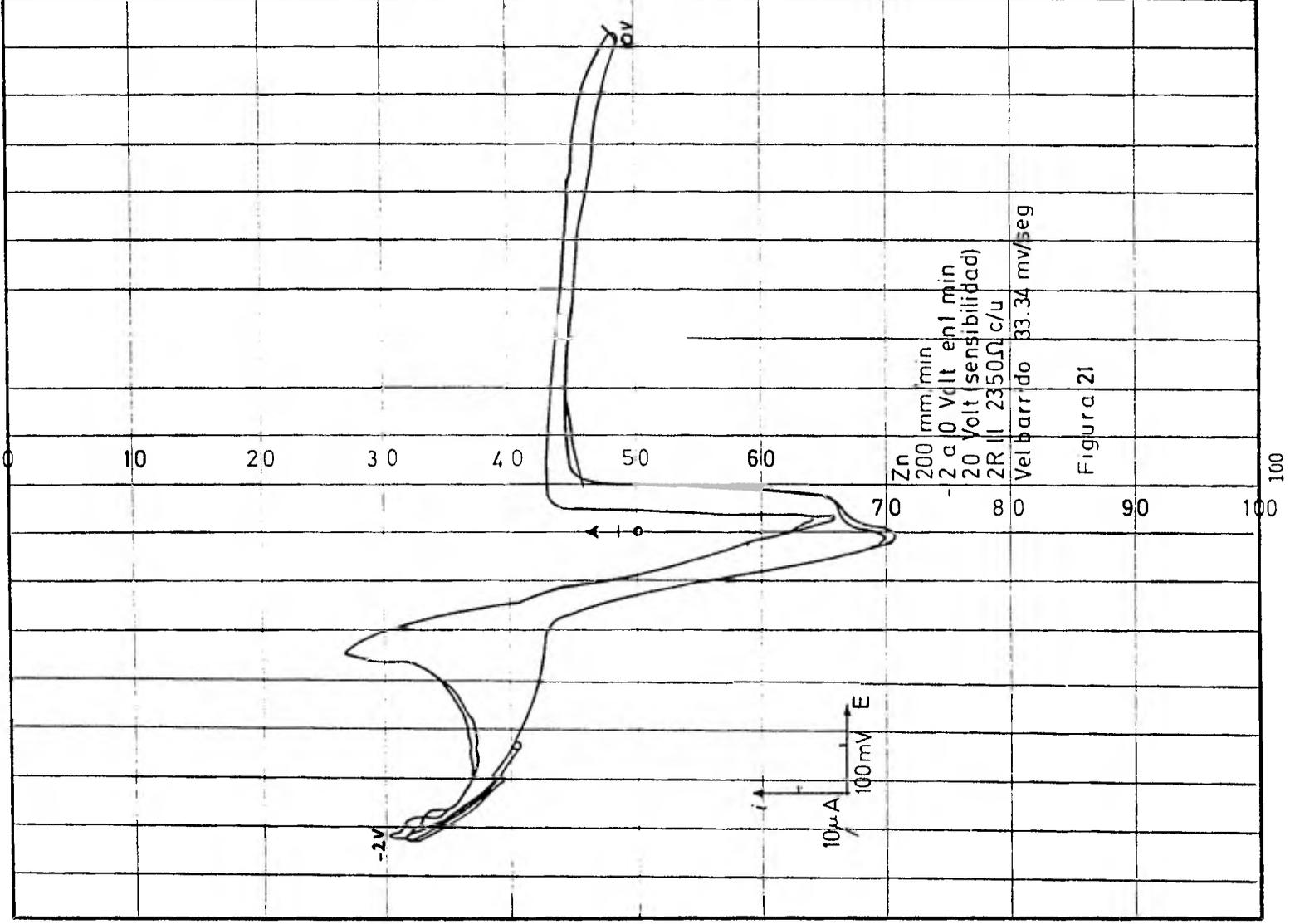
Este $Zn(OH)_2$ formado, en exceso de iones se disuelve dando $Zn(OH)_4^{2-}$ hasta que el PH en el interior de la película porosa disminuye lo suficiente como para dar lugar a -

la formación de una película delgada y compacta de ZnO insoluble (d) (conocido como tipo II en la bibliografía).

Al disminuir la corriente (e) la concentración de Cincato disminuye y el PH aumenta, redisolviéndose en $Zn(OH)_2$ (tipo I) y ZnO (tipo II). La verdadera pasivación del Zn no tendría lugar sino hasta la formación de una fase óxidada que fuera insoluble a PH elevados, lo cual tendría lugar a potenciales suficientemente anódicos y tiempos de polarización elevados. El presente modelo explica de modo cualitativo el comportamiento anódico del Zn en las observaciones de la mayoría de los autores que trabajan en el tema.

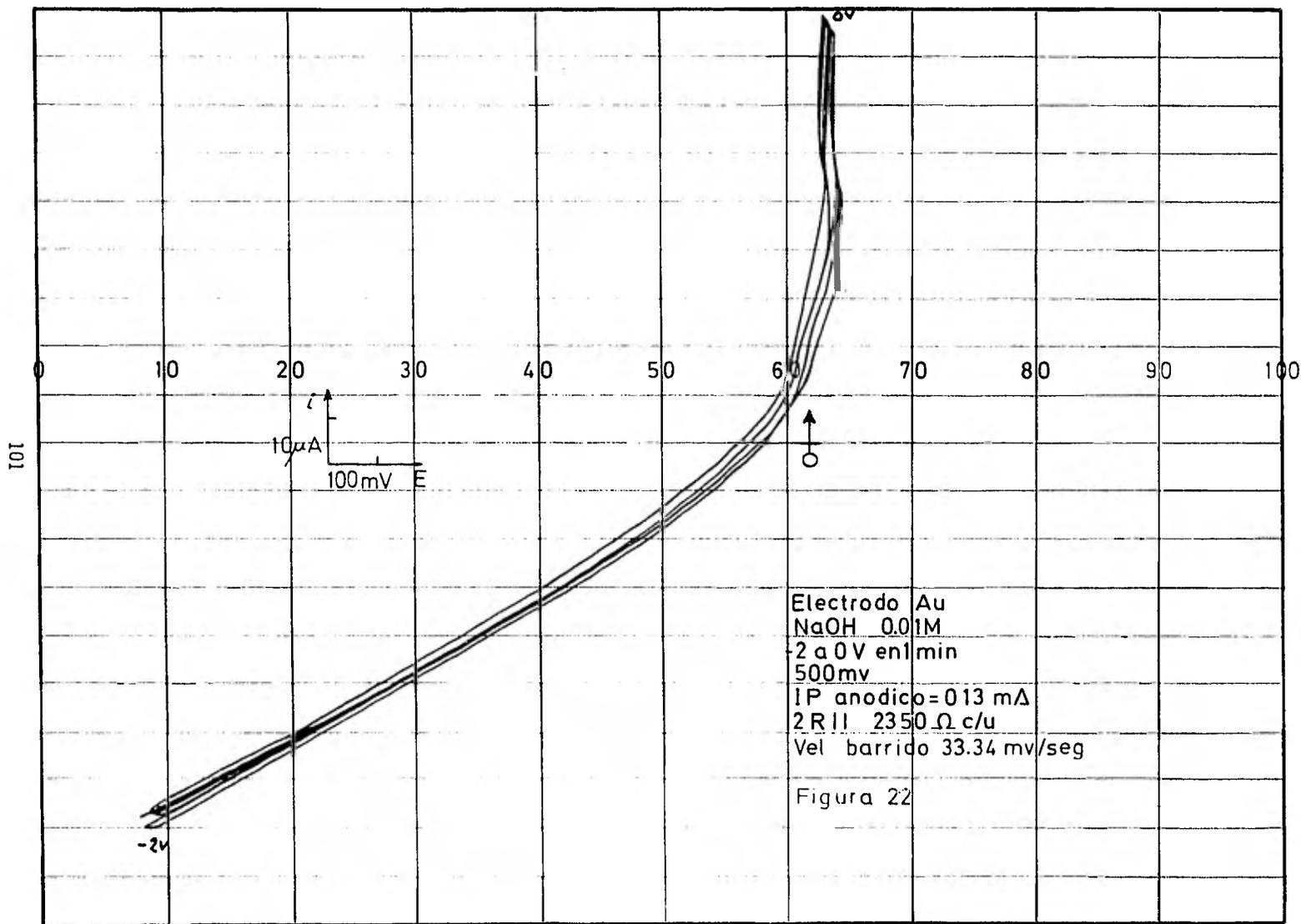
En cuanto al voltamograma de oro (Fig 22,23) puede verse que tanto en $NaOH$ 0.01 y 1M, el comportamiento es semejante, no observándose ningún pico característico, lo cual indica que el oro no sufre ningún proceso de oxidación ni de reducción, como era de preveer.

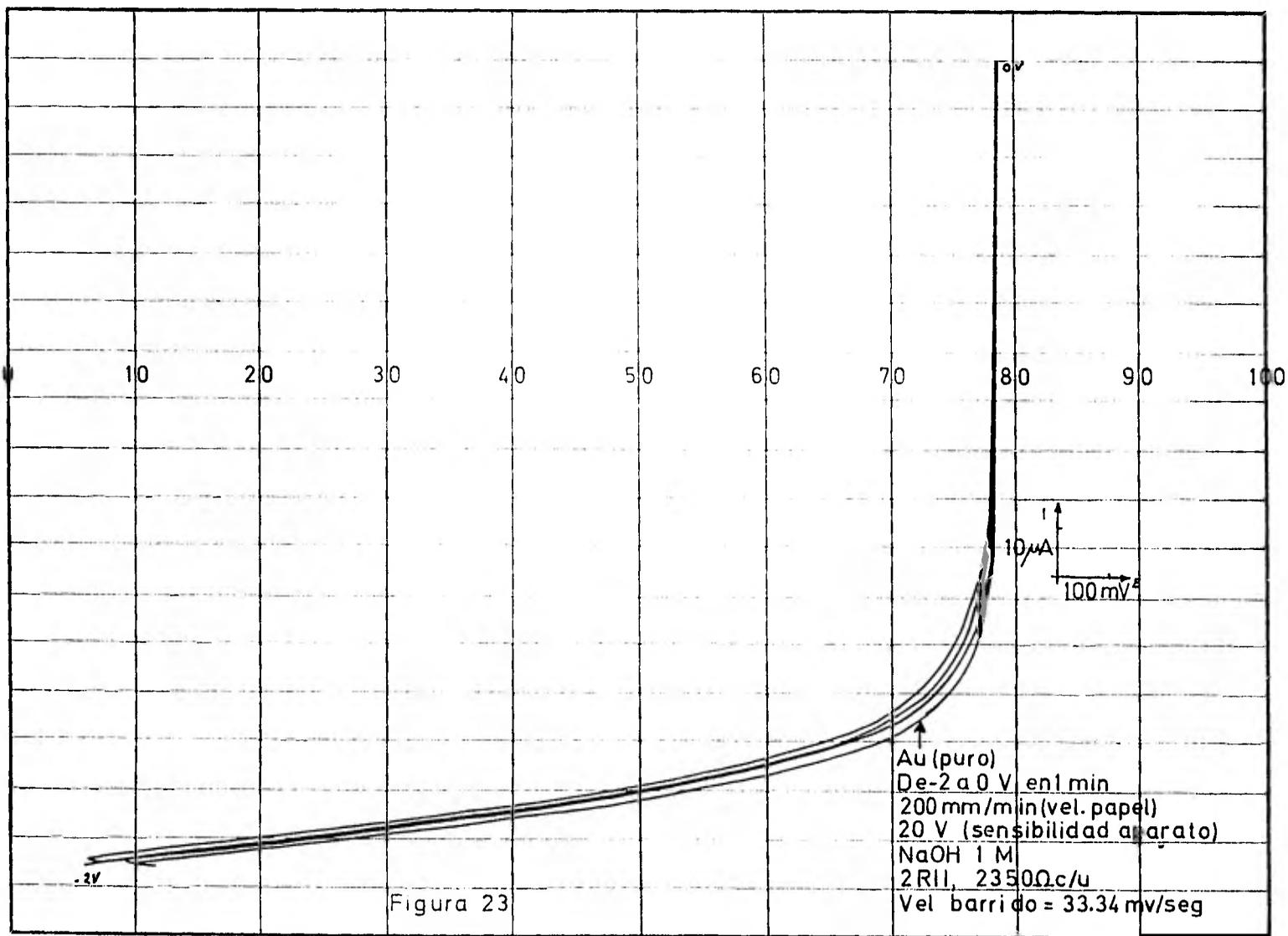




Zn
 200 mm min
 2 a 10 Volt en 1 min
 20 Volt (sensibilitat)
 2R II 2350 Ω c/u
 Velbarrido 33.34 mV/seg

Figura 21





V. 2 SPUTTERING - VOLTAMOGRAMAS

Se efectuó un estudio electroquímico comparativo de Zn y ZnO con Au y una lámina de Au "puro", en soluciones de NaOH 0.01 M y 1M.

Para (Zn + Au):	I (pico catódico) no hubo
	I (pico anódico) 0.14 y 0.23 ma
Para Zn :	I (pico catódico) 1 ma
	I (pico anódico) 0.25 y 0.2 ma

Se observó en todos los casos estudiados que al sumergir la placa de Zn, ésta se cubría en su superficie de burbujas. Después de la voltametría, la placa de Zn se encontraba uniformemente recubierta con Au, reportando en el voltamograma (Figura 24) un comportamiento muy similar al del oro, en NaOH 0.01 M.

Completamente diferentes fueron los resultados - bajo las mismas condiciones pero en NaOH 1M; donde se observó un desgajamiento de la capa de Au y un voltamograma propio del Zn (Figura 25).

Se ensayaron algunos recubrimientos de placas de Zn con Au, bajo diferentes condiciones de Sputtern y Presputtern obteniéndose en cada caso sus correspondientes - voltamogramas (Figs 24,25,26) observándose prácticamente lo mismo. En solución de NaOH 0.01 M incluso con espesores de 500 a 900 Å de Au sobre la superficie del Zn se comportó como un electrodo de Au y en solución de NaOH 1.0 M pareció no presentar el agarre suficiente, la capa de oro, - sobre la placa de Zn.

Por otra parte los voltamogramas para NaOH 0.01M el electrodo de Zn recubierto de Au se comportó como uno de oro (1 minuto de sputtern, 1 minuto de presputtern) -

(Figura 26), no así en NaOH 1M. Utilizando después - ZnO en polvo en forma de pastilla.

A simple vista, al efectuar el voltamograma, - (EvsI), se notaron cuarteaduras pequeñas, las cuales se hicieron agujeros por lo que pareció deberse a una notable fragilidad en las pastillas no sinterizadas, sólo a presión, por lo cuál se utilizaron esta vez pastillas sinterizadas (IV.14), intentando el mismo procedimiento bajo las mismas condiciones, obteniéndose resultados positivos con (1 min sputtern y 1 min presputtern) (Figura 27) en NaOH 1M.

Después se realizaron estudios de envejecimiento en estas pastillas sinterizadas (con la película de Au), - dejándolas sumergidas en una solución de NaOH 1M durante 96 horas. (Figura 28) comprobando con ésto la estabilidad de la película de Au sobre el ZnO (pastilla) sinterizada.

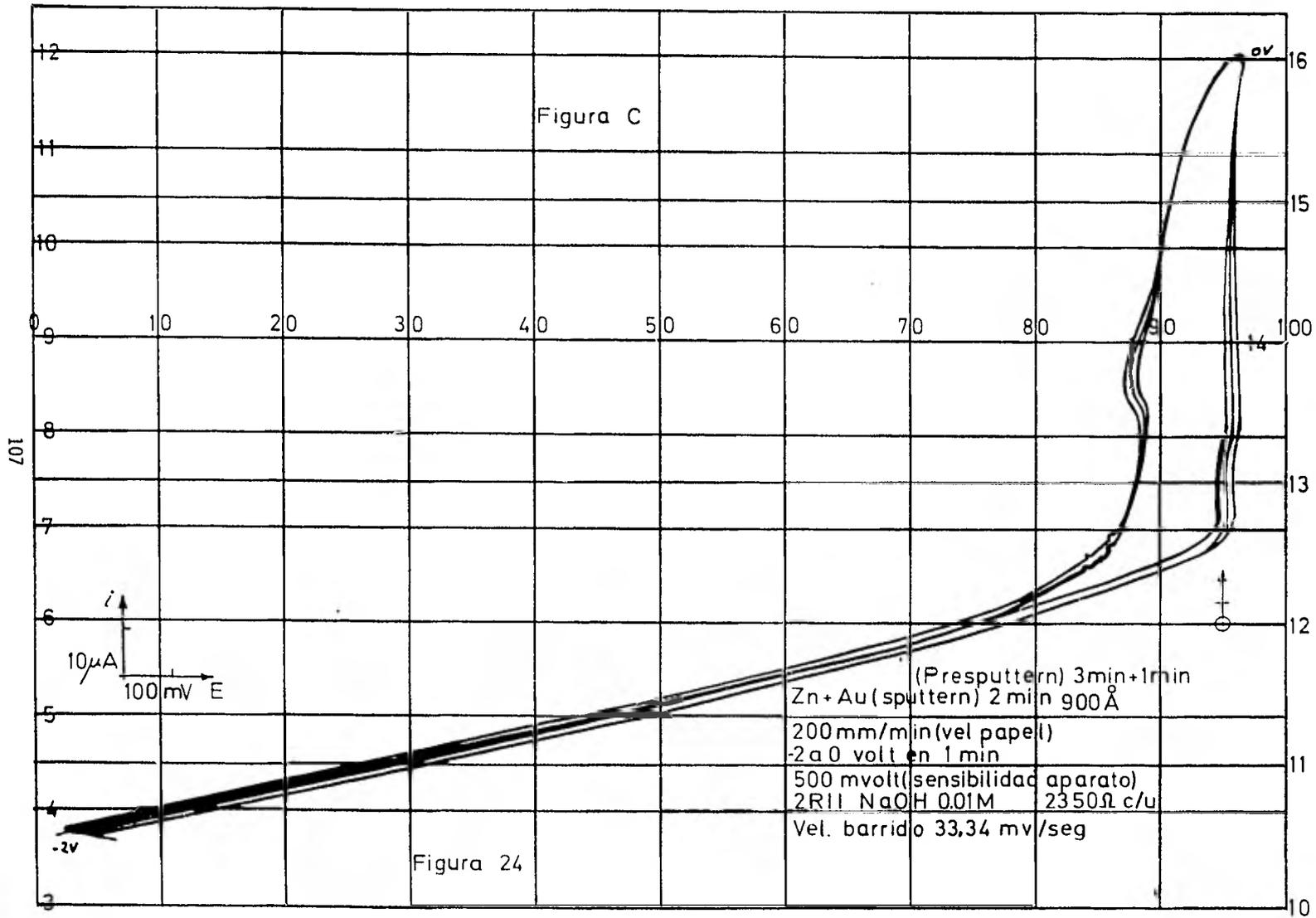
Pero el objetivo fundamental era proteger y estabilizar al semiconductor, ZnO (R.A.), por medio de una película lo más delgada y transparente a la luz posible, por lo cual se fué disminuyendo el tiempo de deposición por Sputtering a 30 seg. (Figura 30) y 15 seg. (Fig. 29), efectuando voltamograma de -2 a 0 V en 1 min, observándose para ambos casos una notable estabilidad, estos espesores fueron de 220 Å respectivamente, no pudiendo disminuir más el tiempo de deposición por el límite mismo del aparato, finalizándose la aplicación en este espesor, resultando por demás eficiente y rápida esta deposición, se realizó este experimento con varias pastillas de ZnO (R.A.) obteniendo resultados satisfactorios semejantes.

El siguiente paso fúe realizar un estudio fotoelec

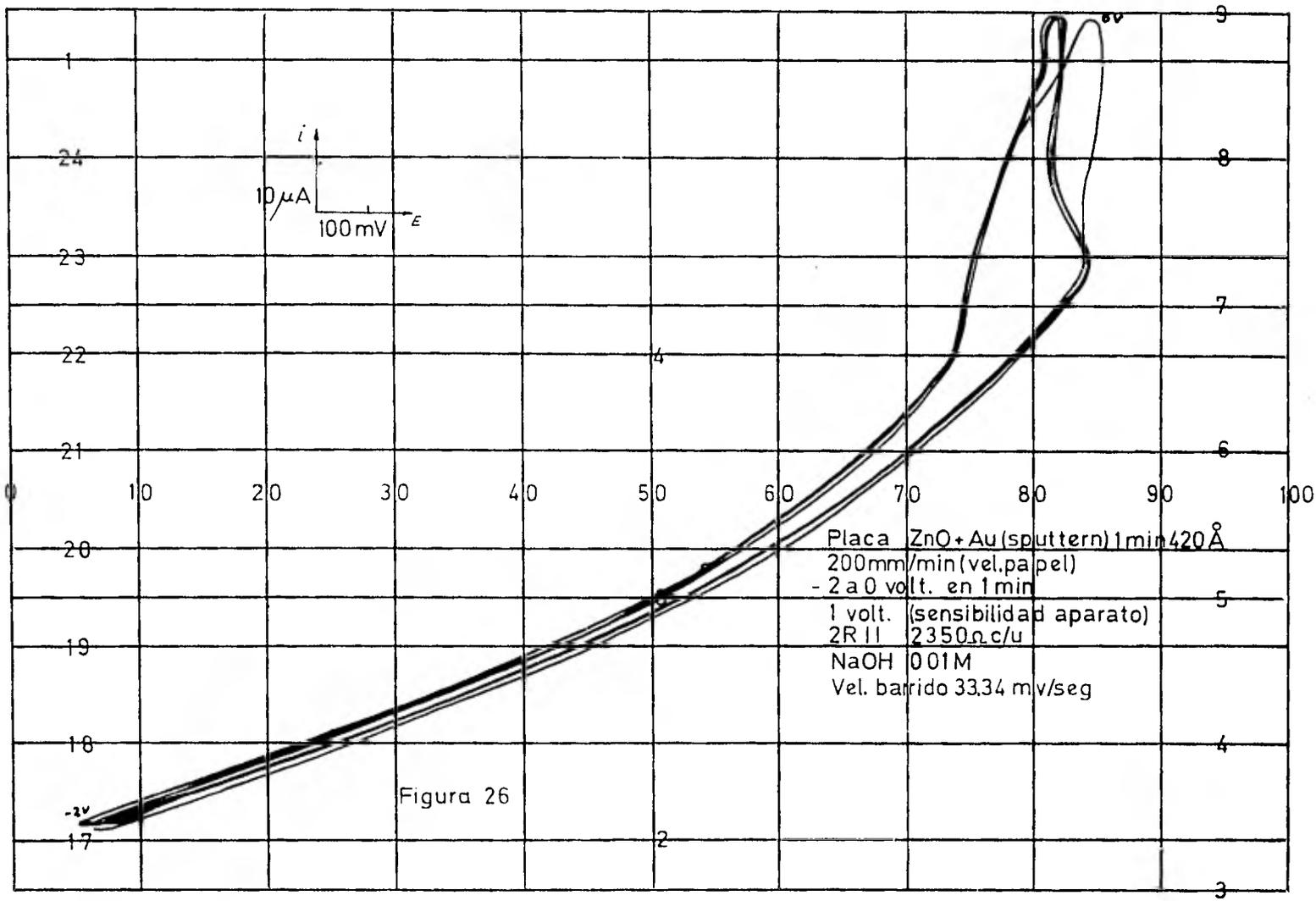
troquímico de los electrodos de ZnO (pastillas sinterizadas) recubiertas con oro (30 y 15 segundos de sputtern). Este, se efectuó en una celda especial (III.1) en forma de "U", bajo irradiación con luz ultravioleta de una lámpara de xenón (III.2) efectuándose voltamogramas de -2 a 0 V en 1 min, sensibilidad del registrador de --- (1 a 10 V) y una velocidad del papel graficador de 200 mm/min, recubiertas con 220 Å y 100 Å, primero sin iluminación (serie "A") y después bajo esta, observándose en este caso un aumento en la intensidad de corriente (serie "A").

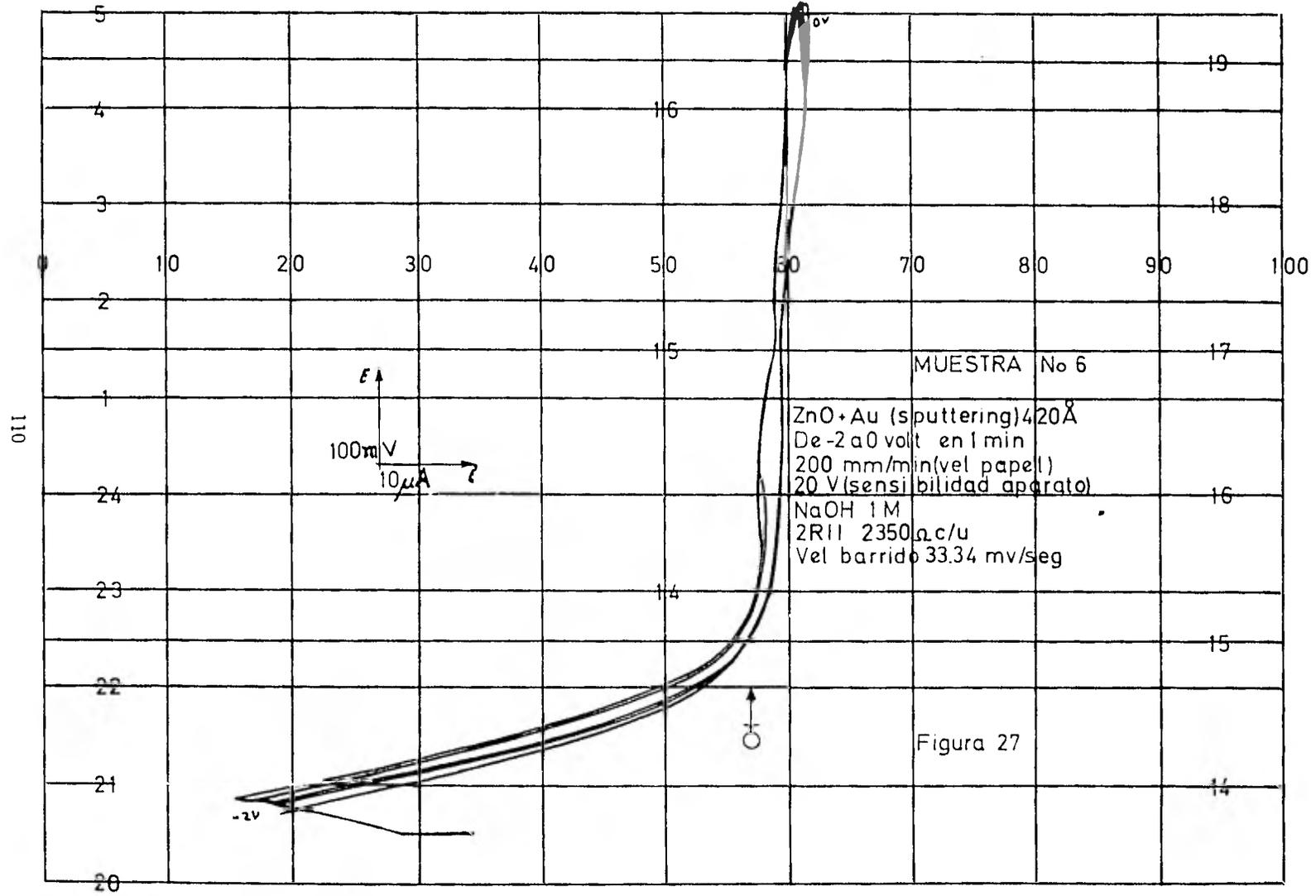
Para hacer esto más evidente se estuvo obstruyendo el paso de la luz mediante un dispositivo mecánico, entre la fuente de luz y el electrodo (serie "A") comprobándose que este aumento permanecía constante después de varios barridos (3 0 4) de -2 A 0 V.

También se intentó recubrir con Au ZnO formado por oxidación anódica. A este respecto se polarizó un electrodo de Zn a +4 V durante 60 min., obteniéndose la formación de un óxido de Zn negro pulverulento. Se le depositó una película de Au de 420 Å por sputtering. Al sumergirlo en disolución de NaOH 1M, al igual que pasaba con el ZnO sinterizado recubierto de Au, se producía la caída de la película de Au, no pudiéndose lograr en ningún caso el resultado deseado.



II. FUNDAMENTOS TEORICOS





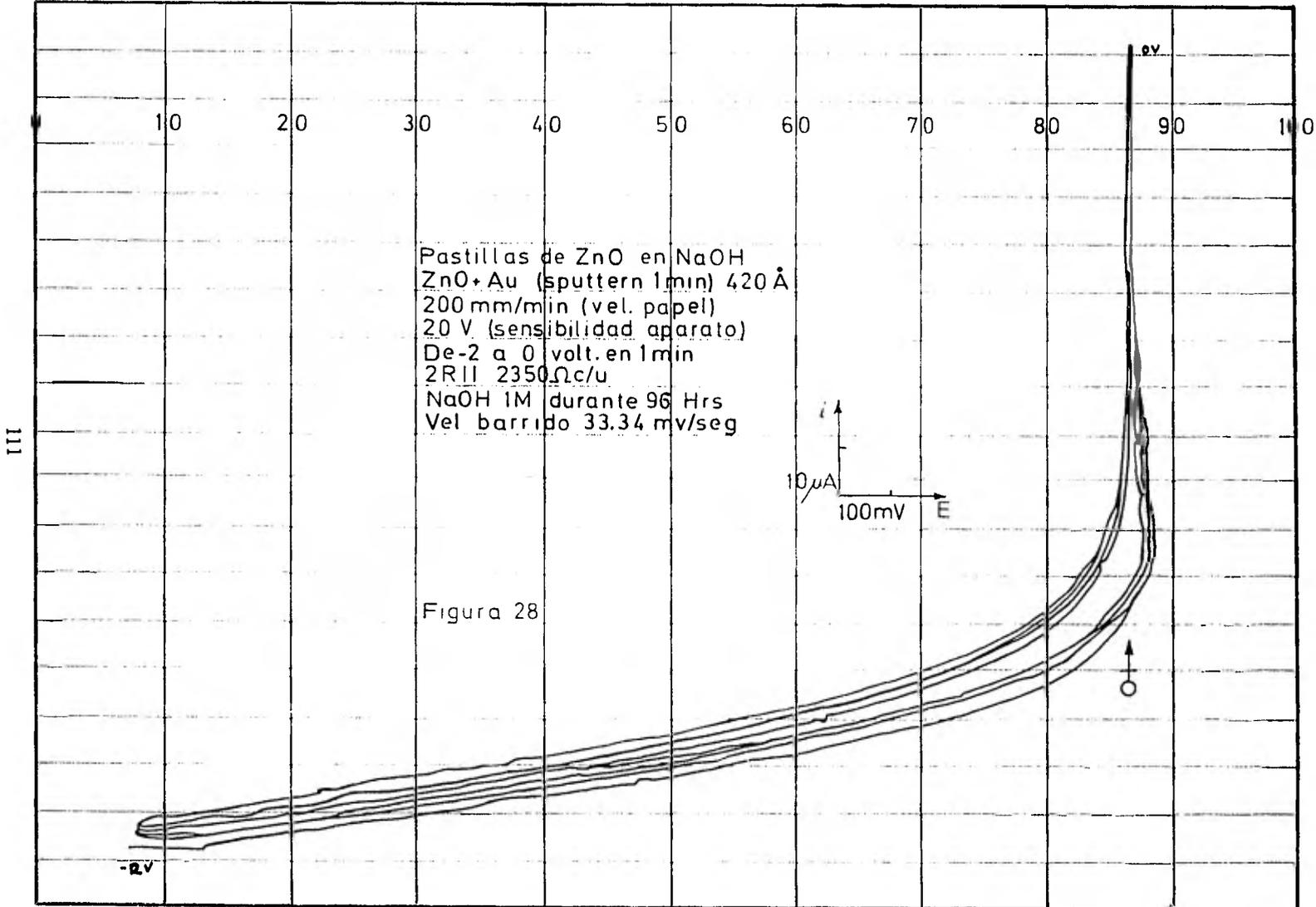
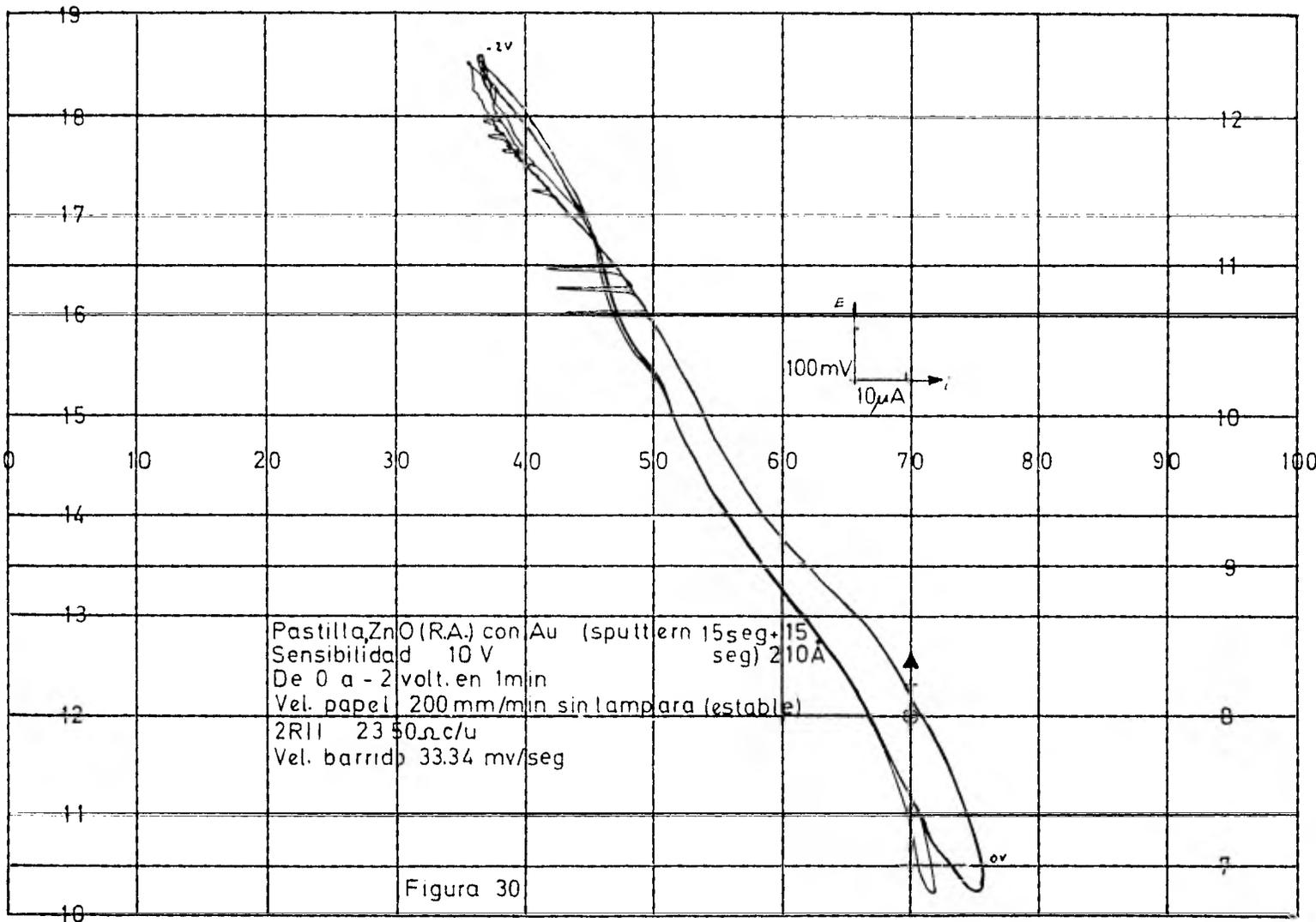
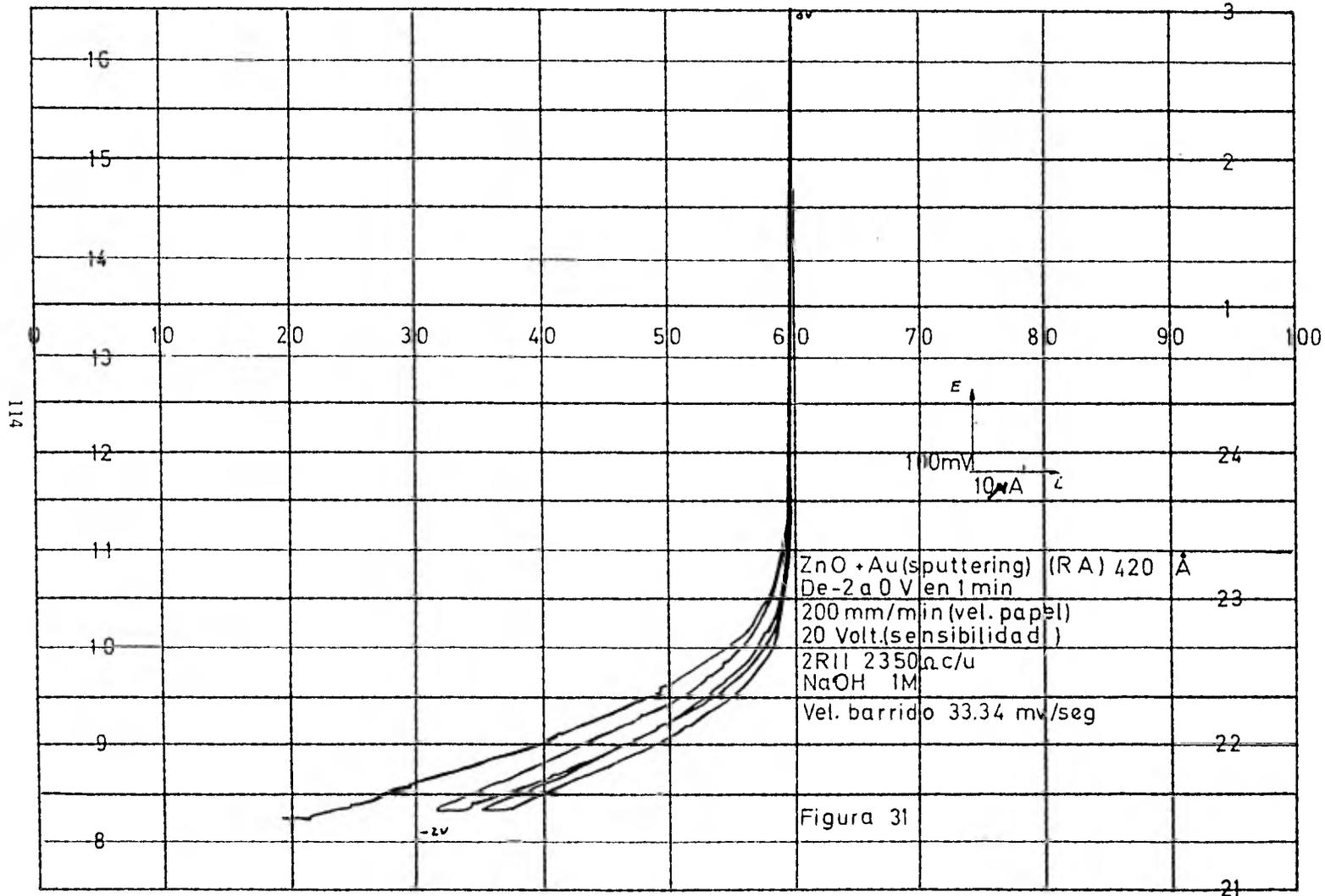
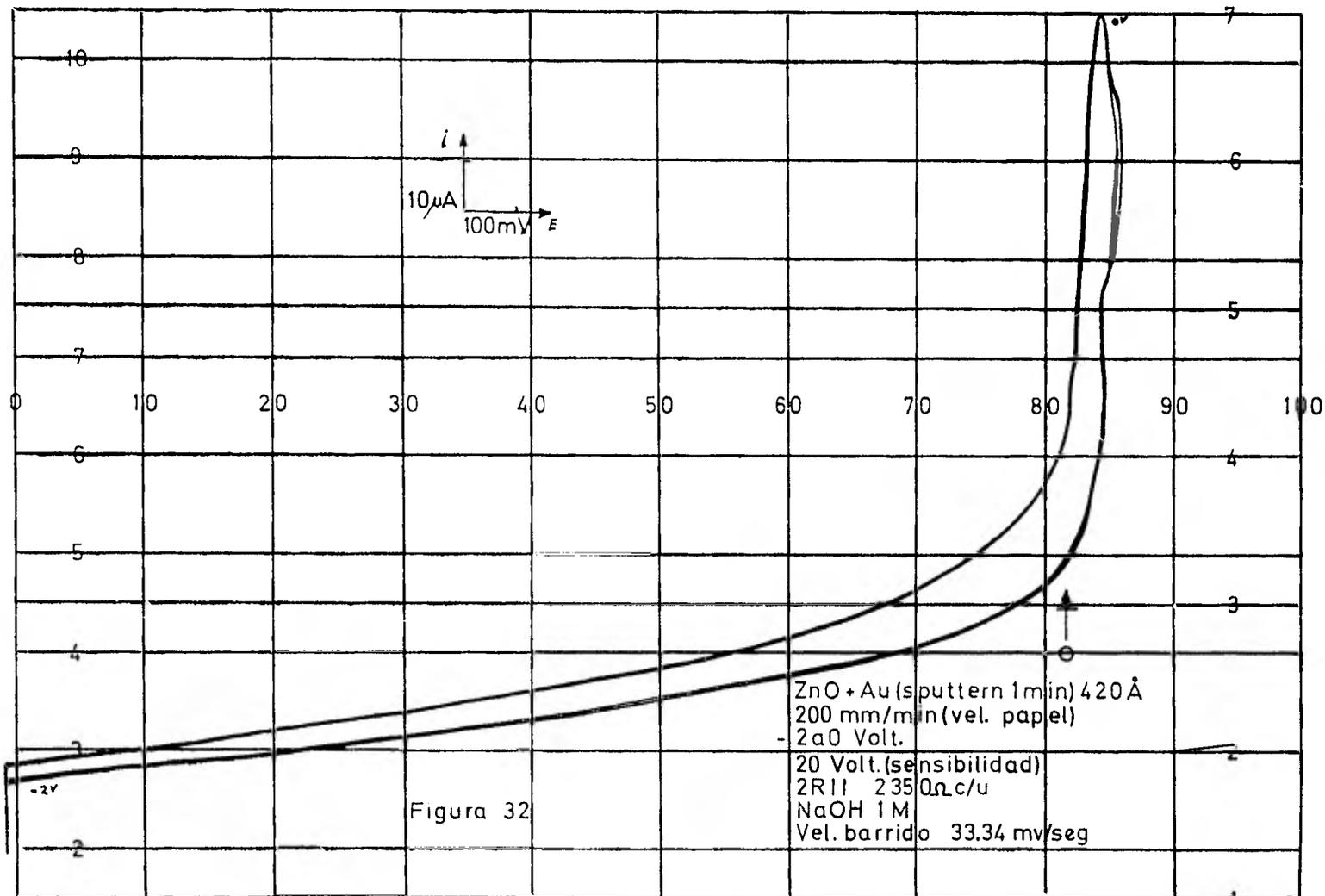
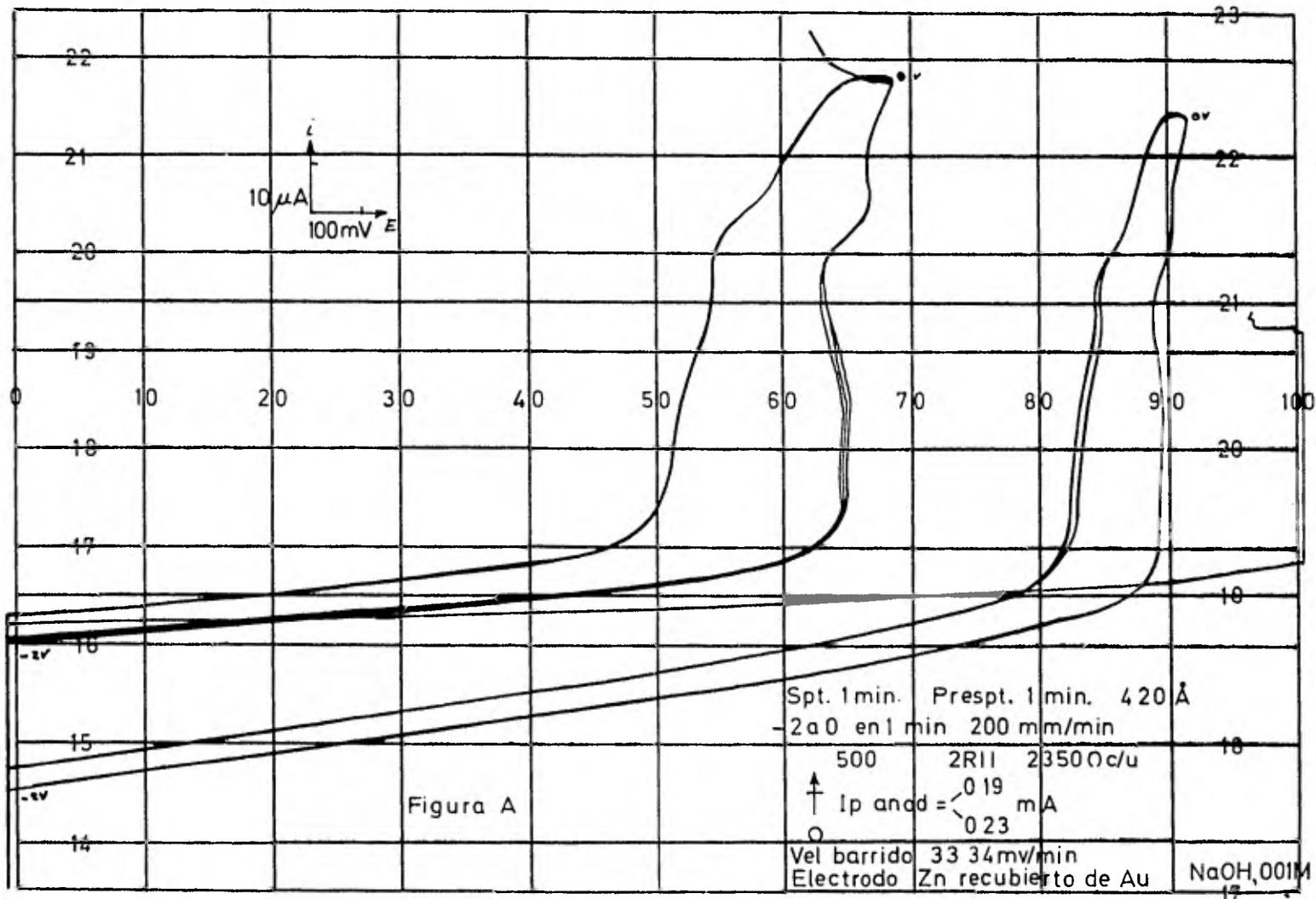


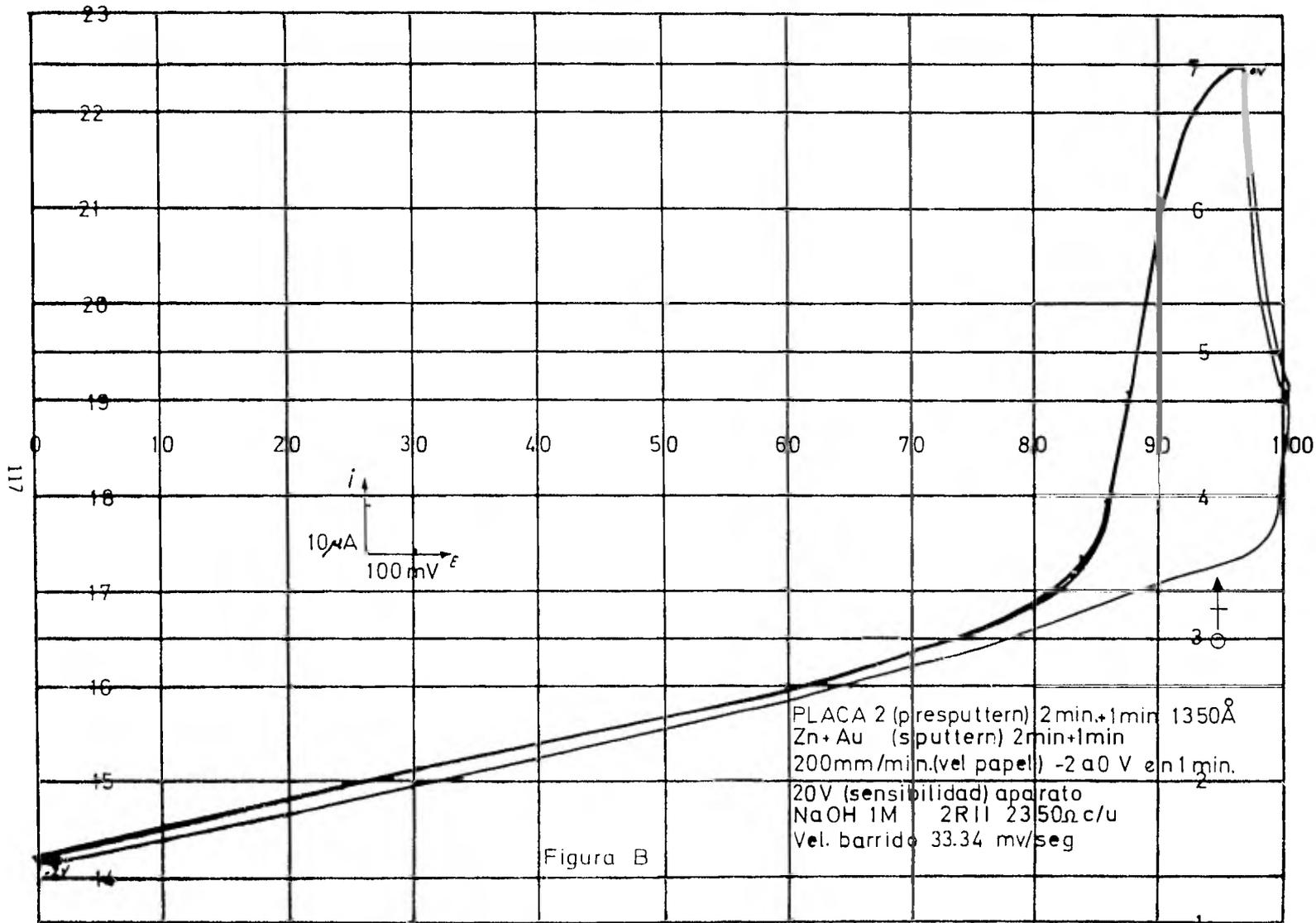
Figura 28

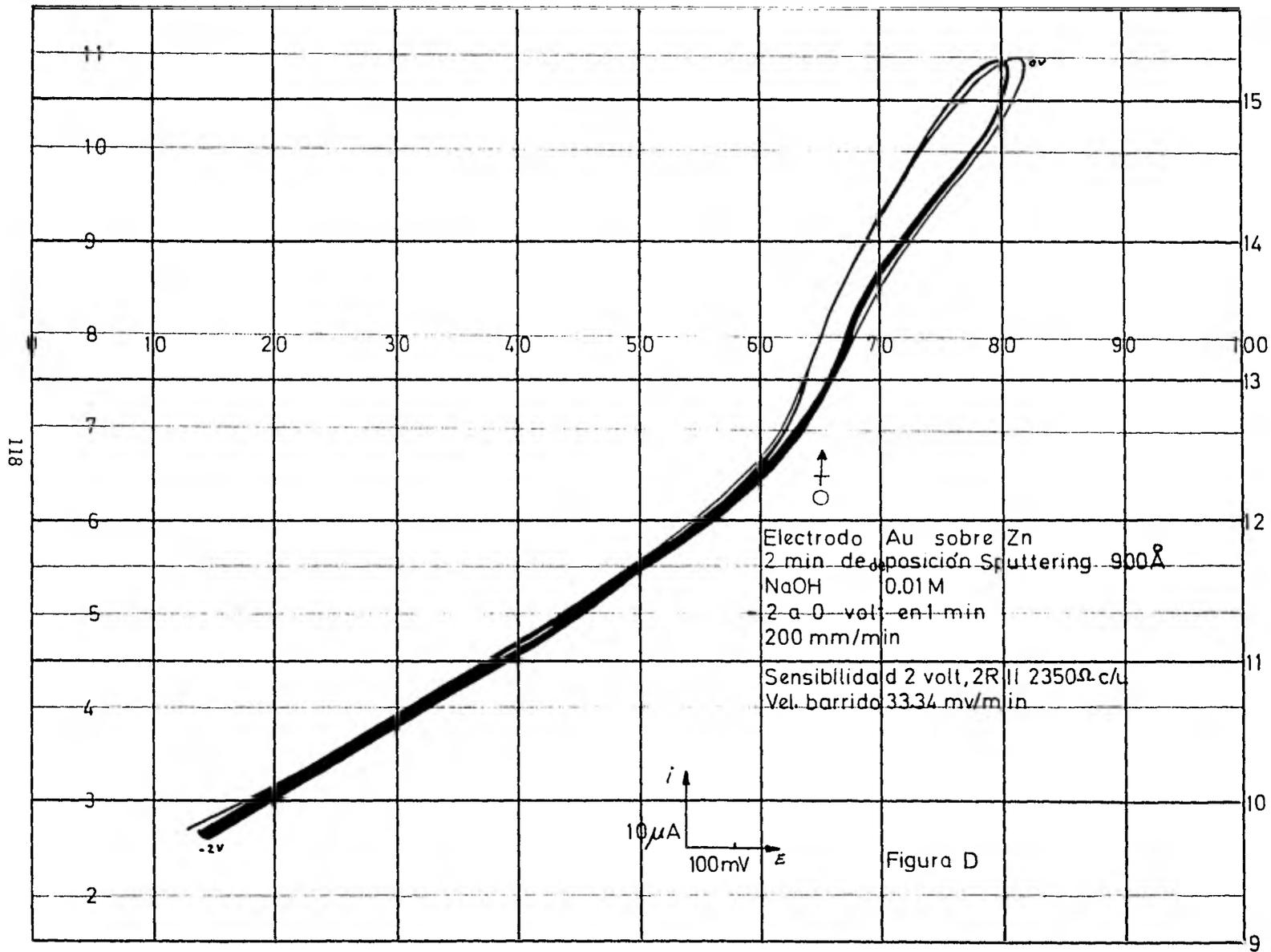


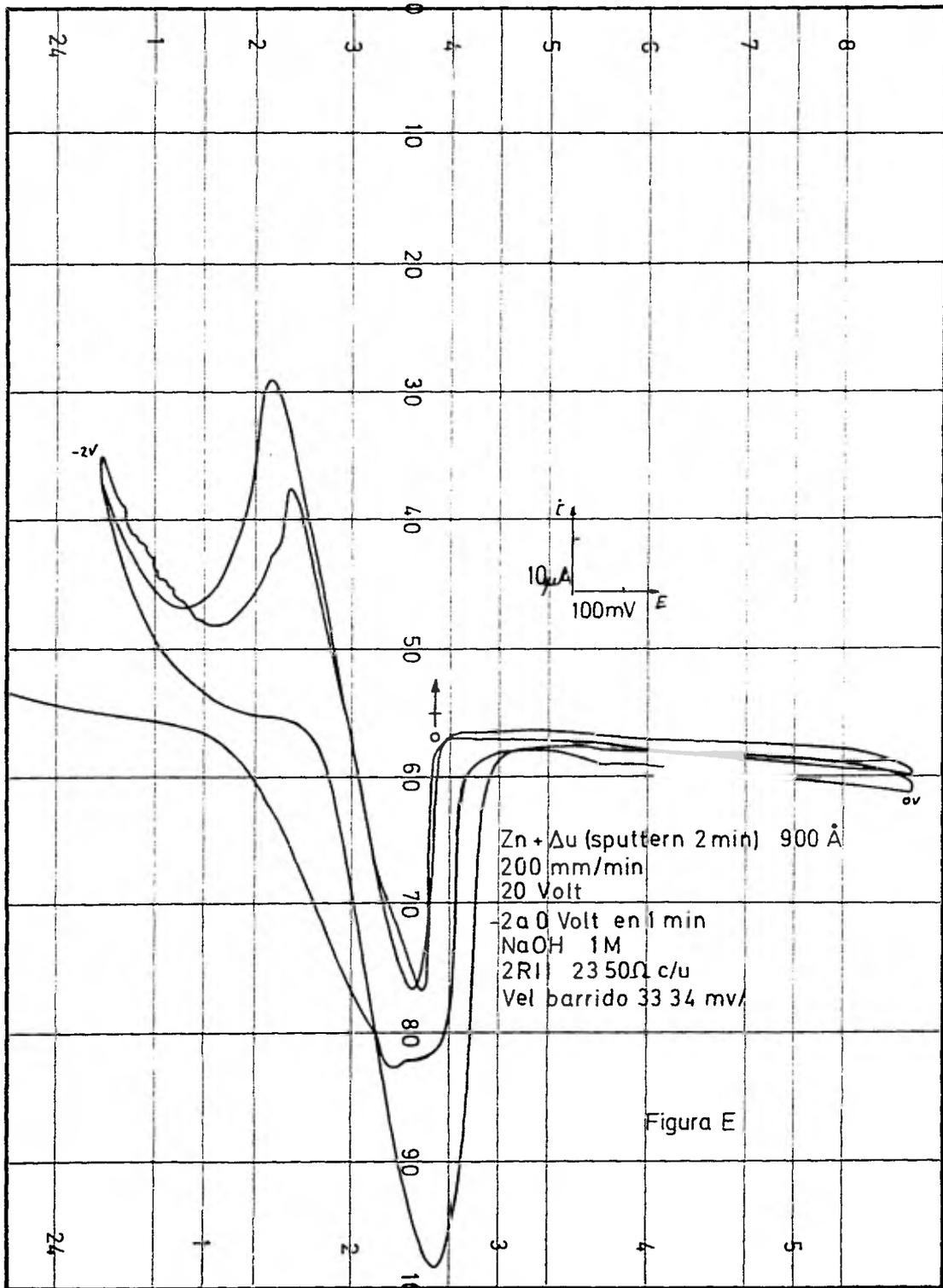


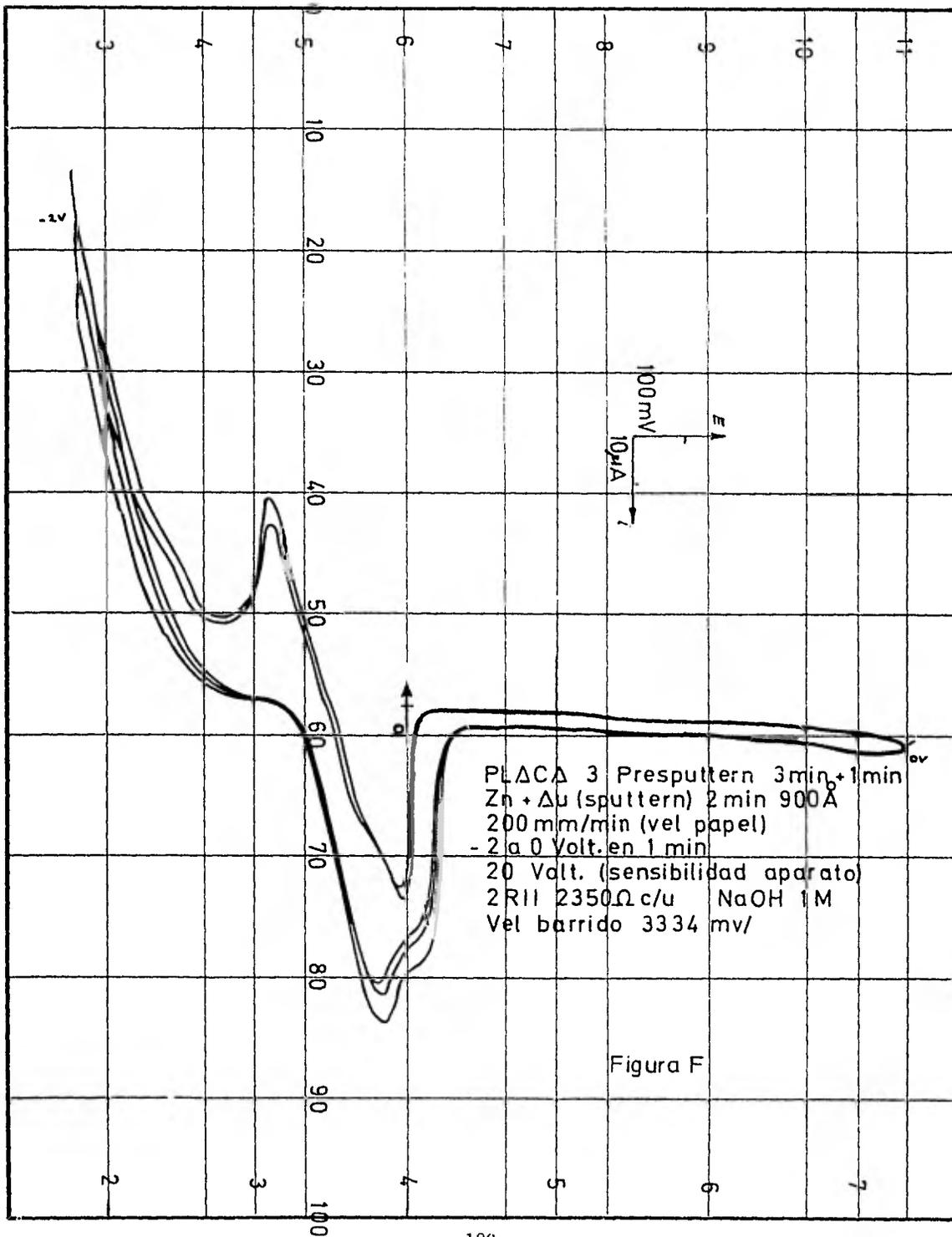




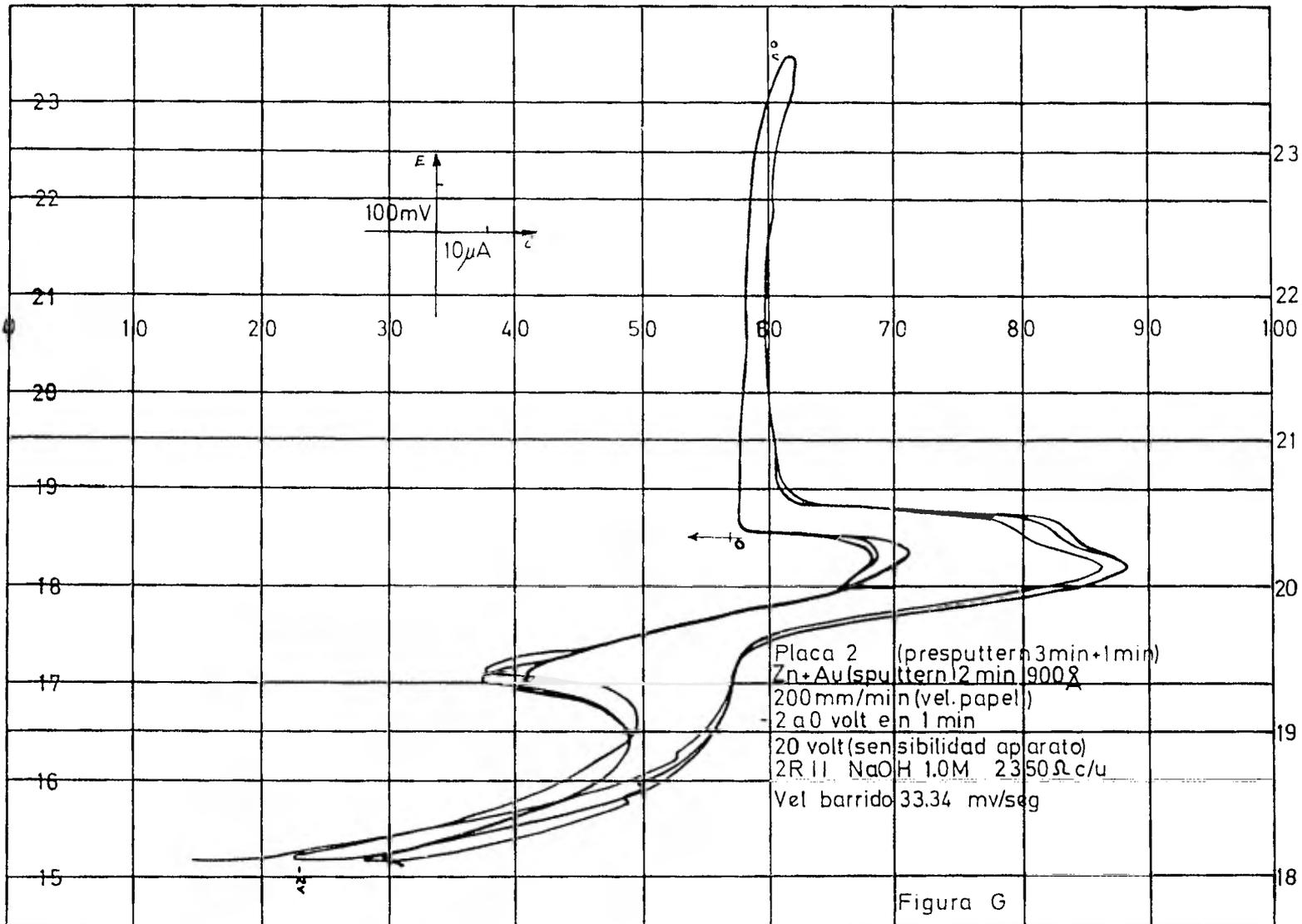


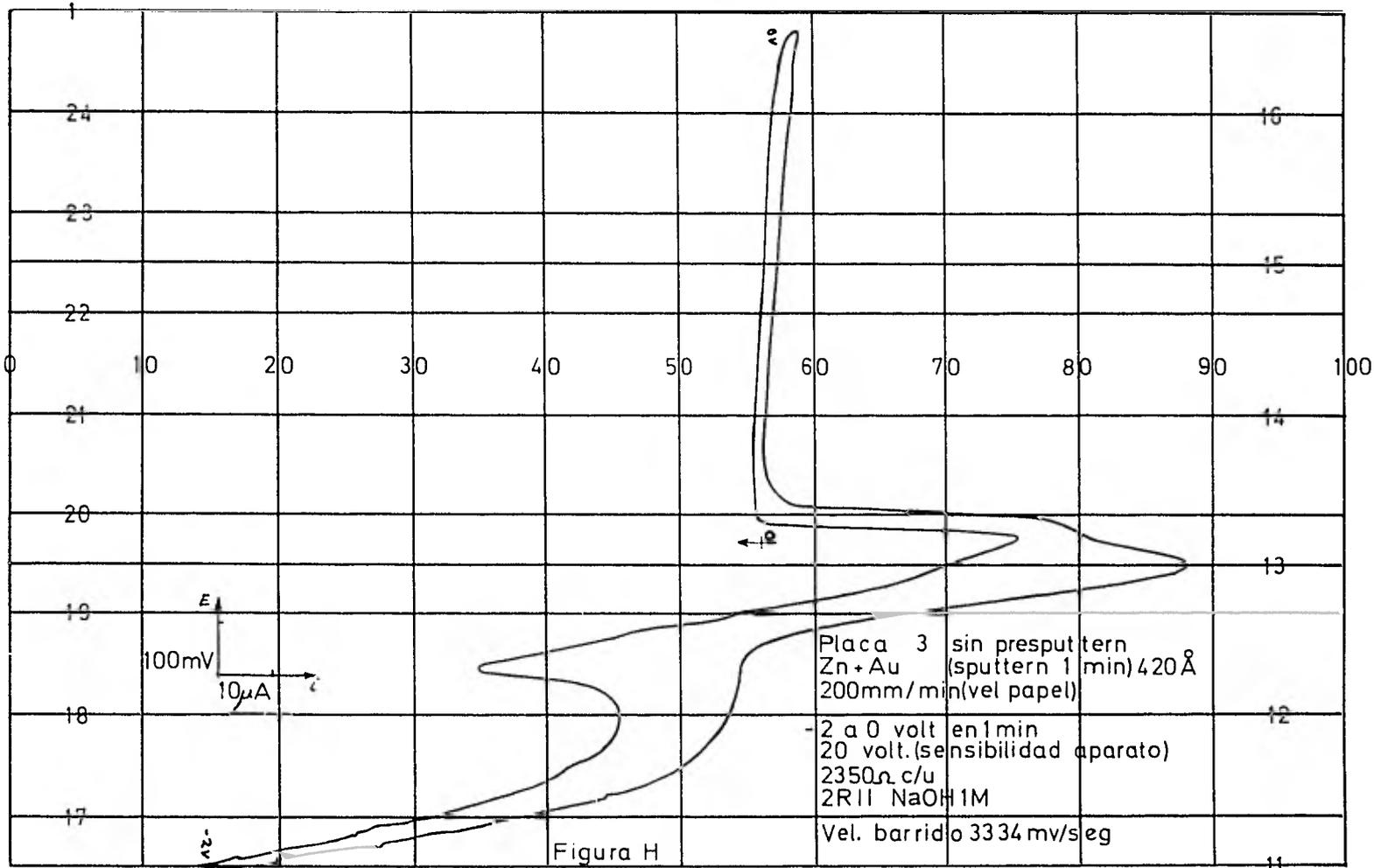


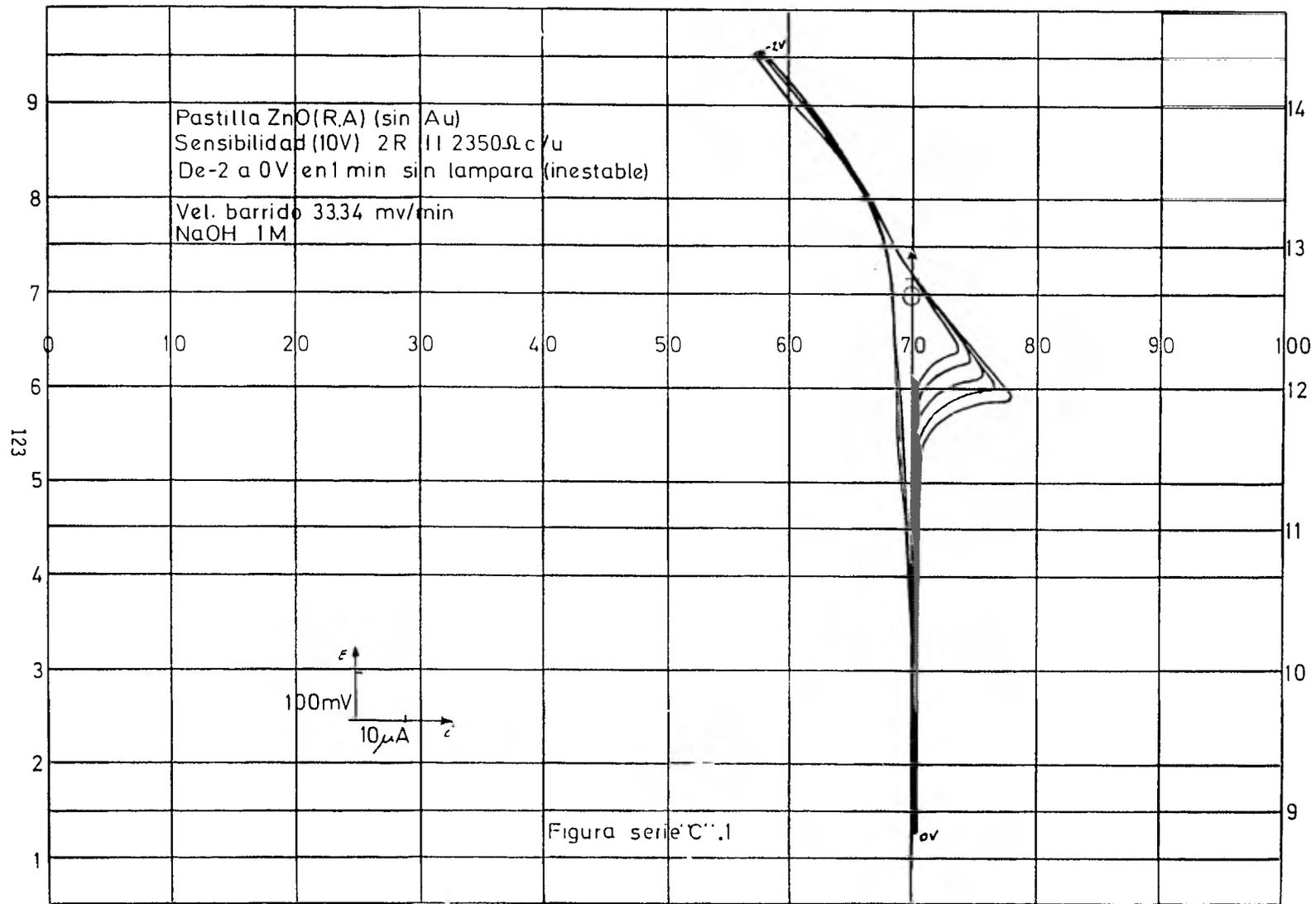


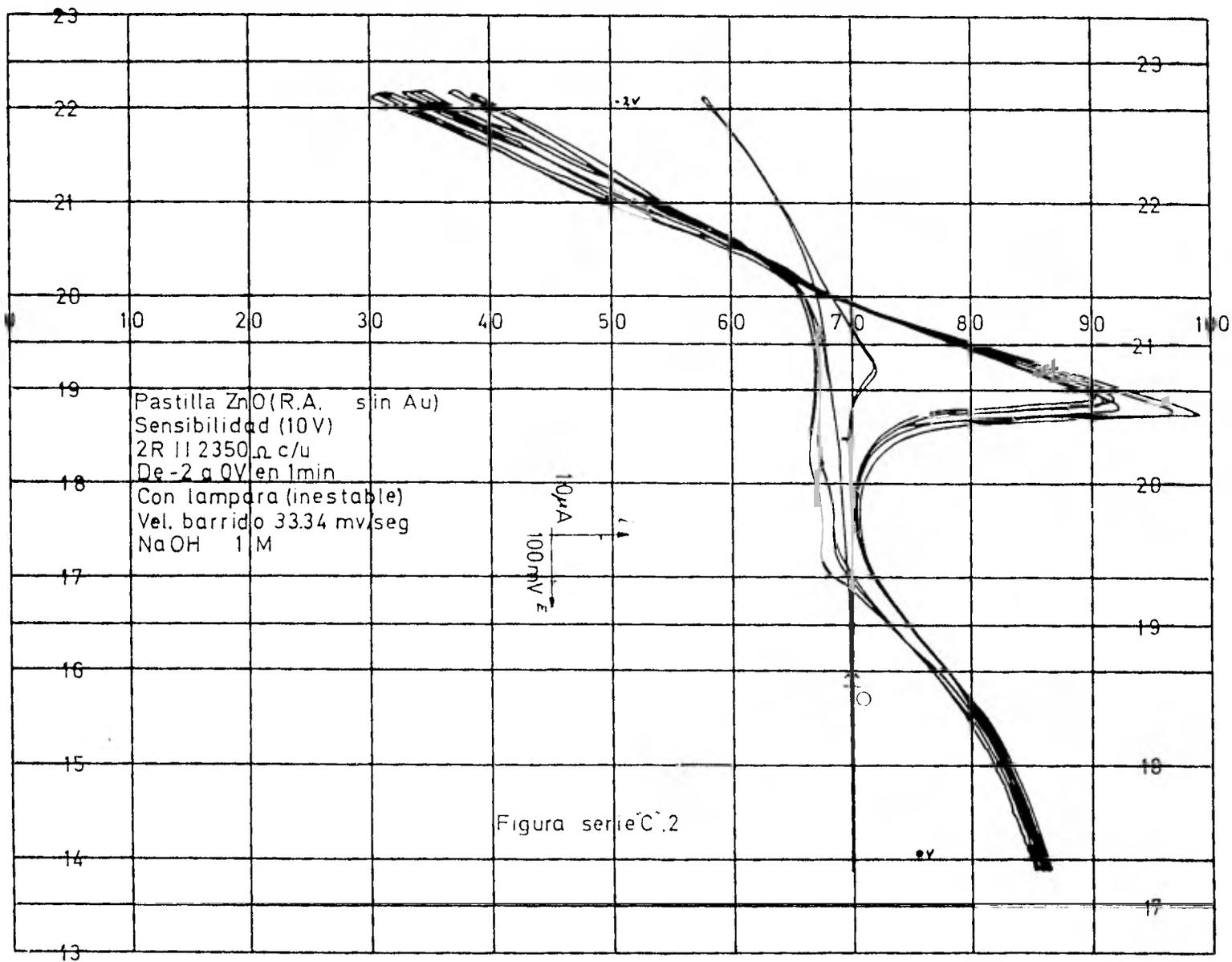


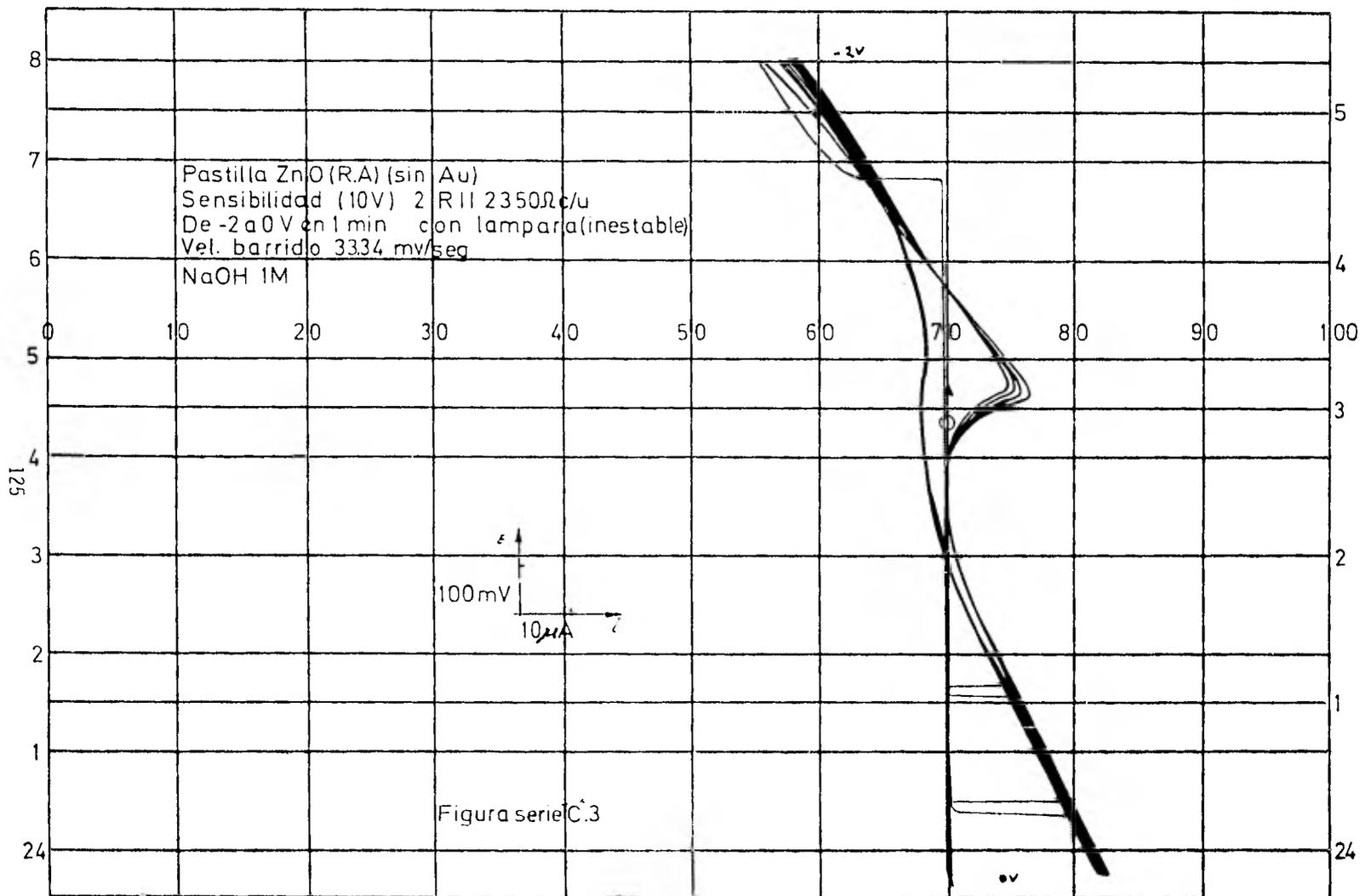
121

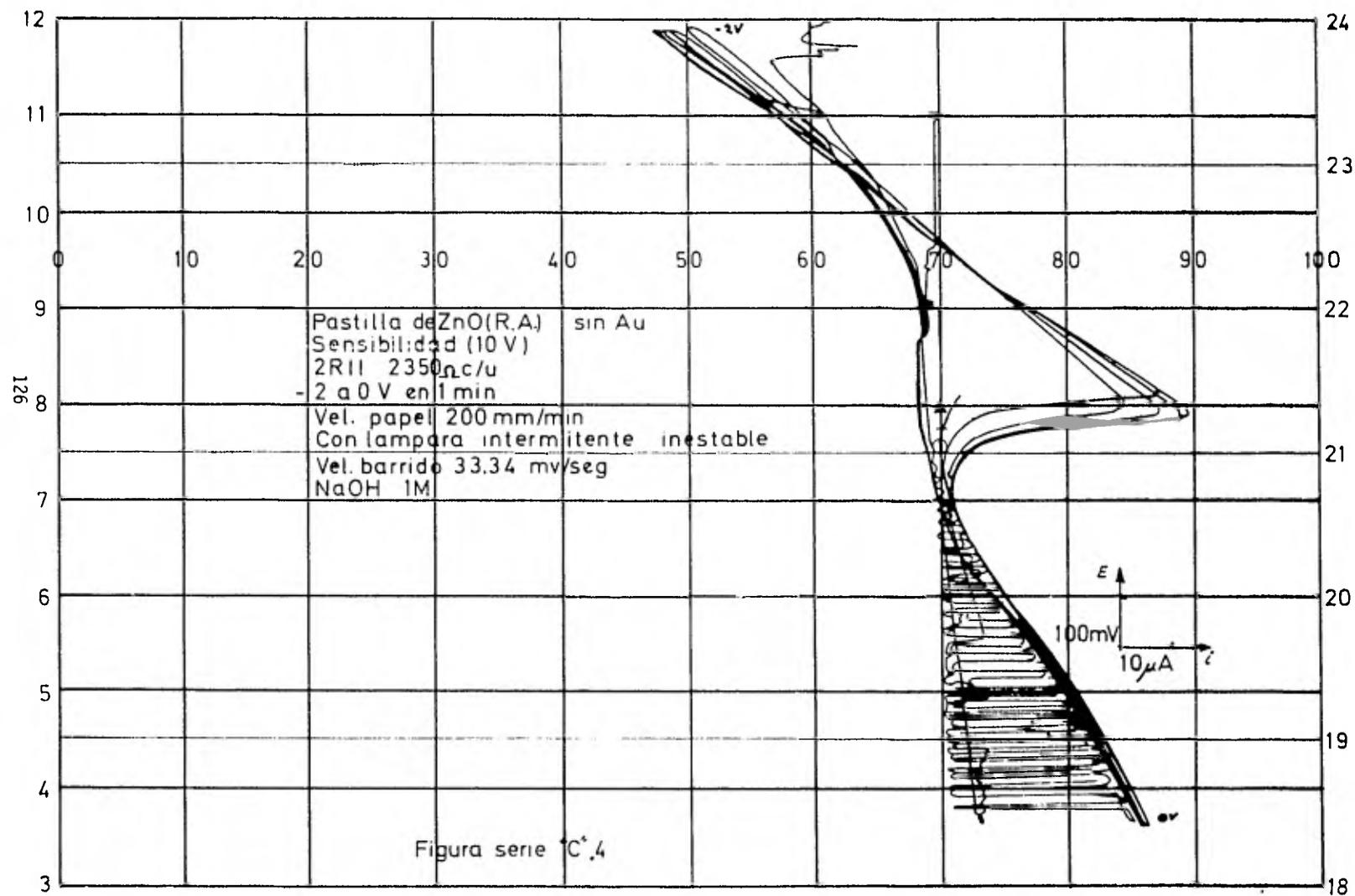


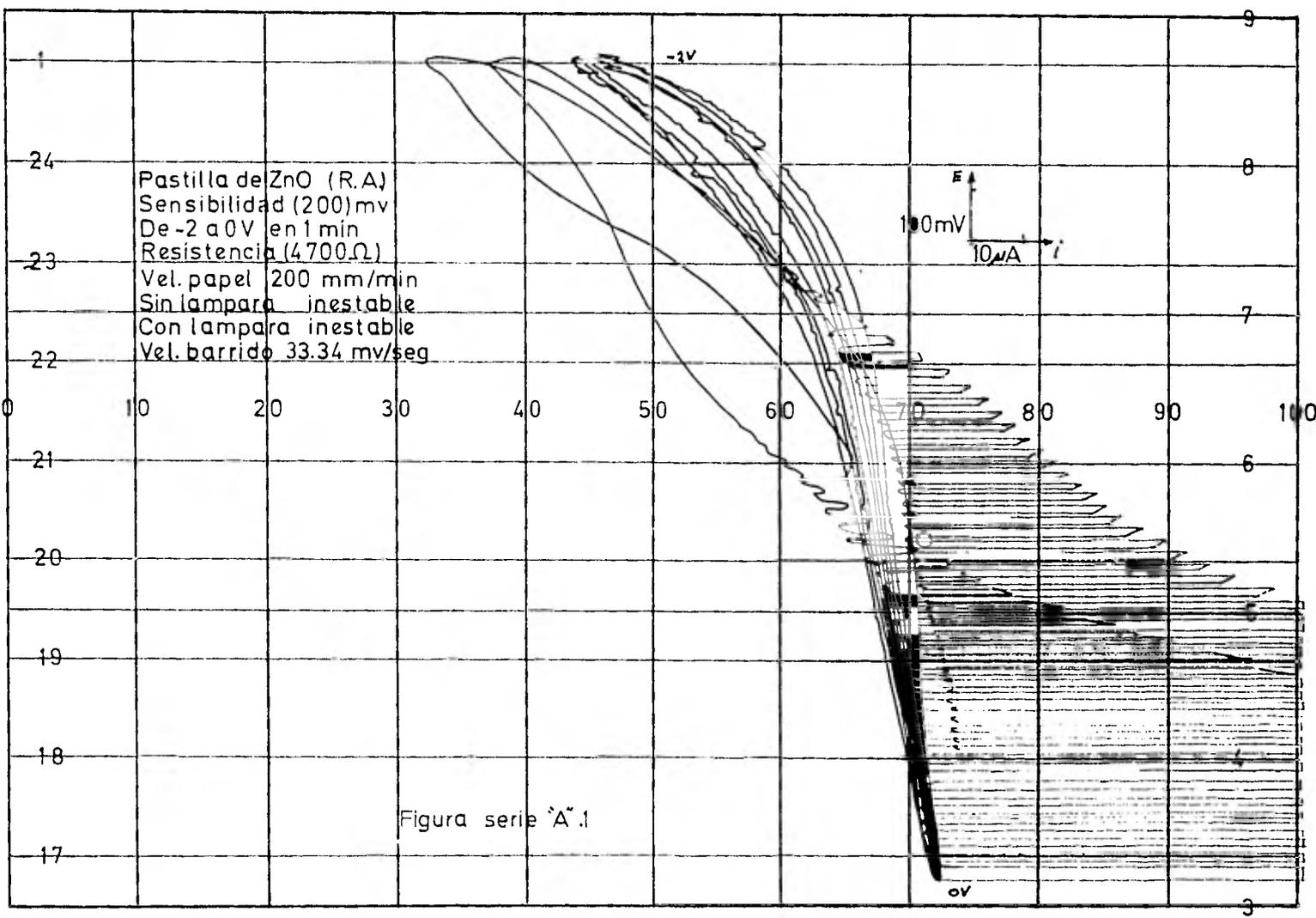


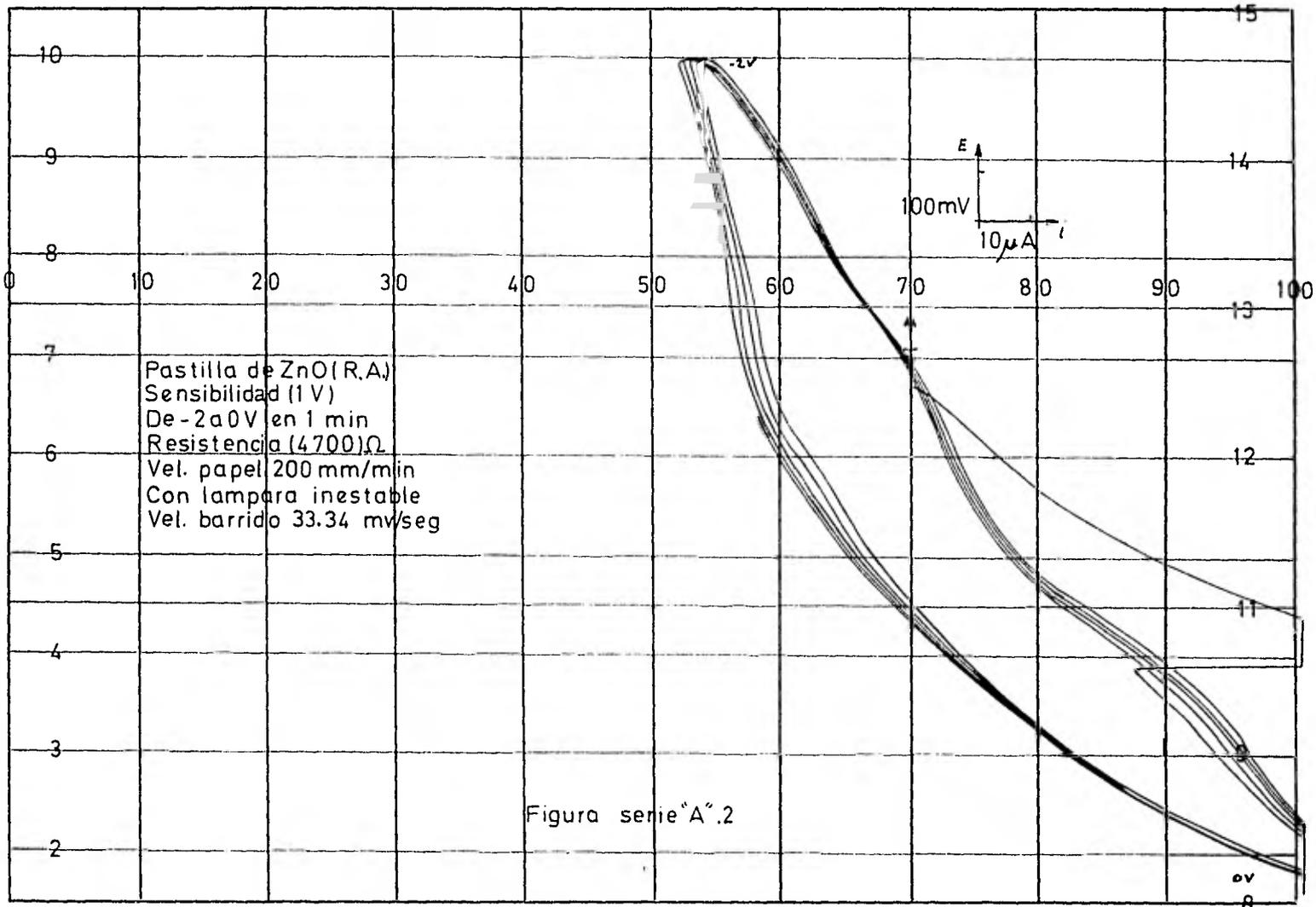


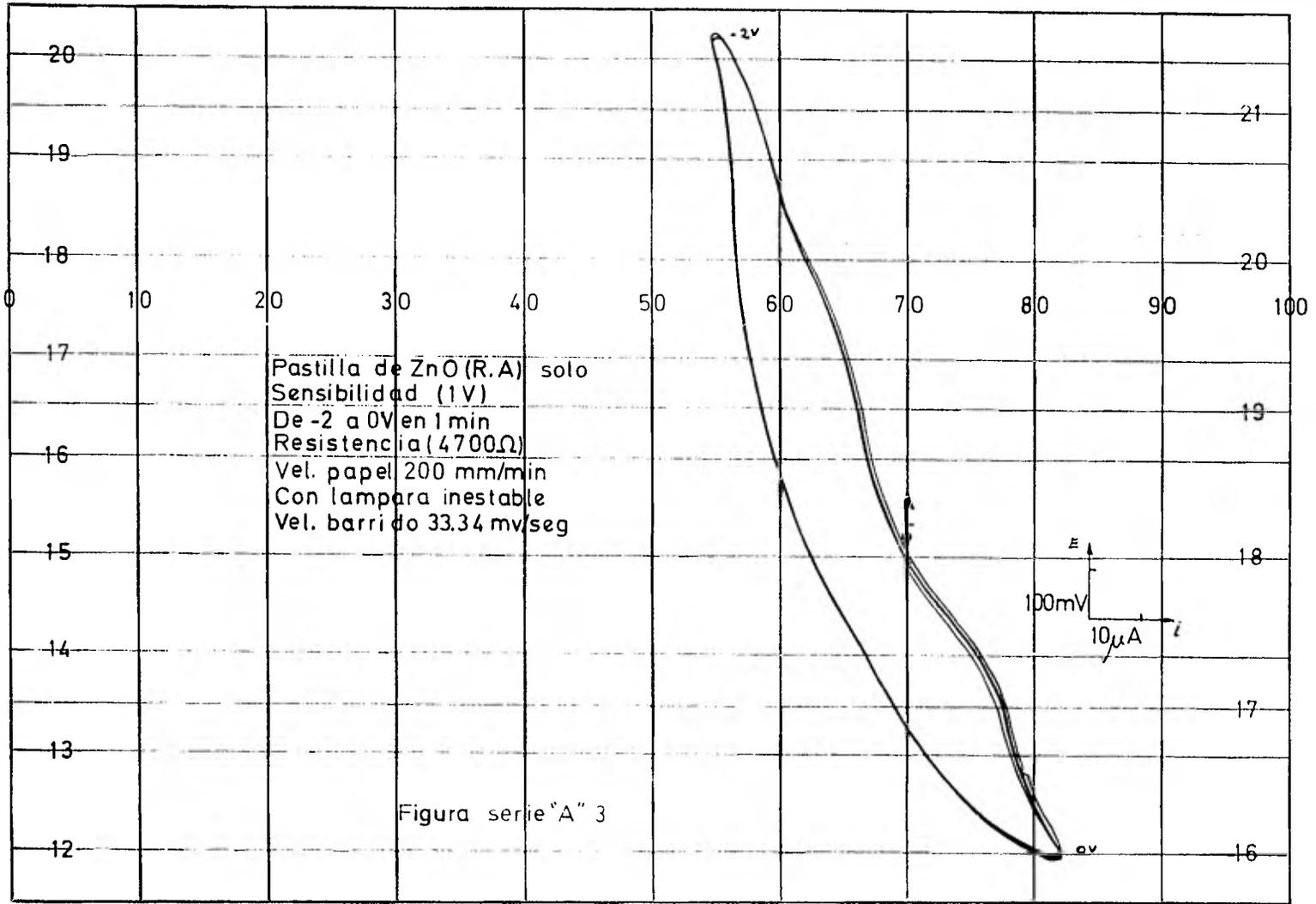




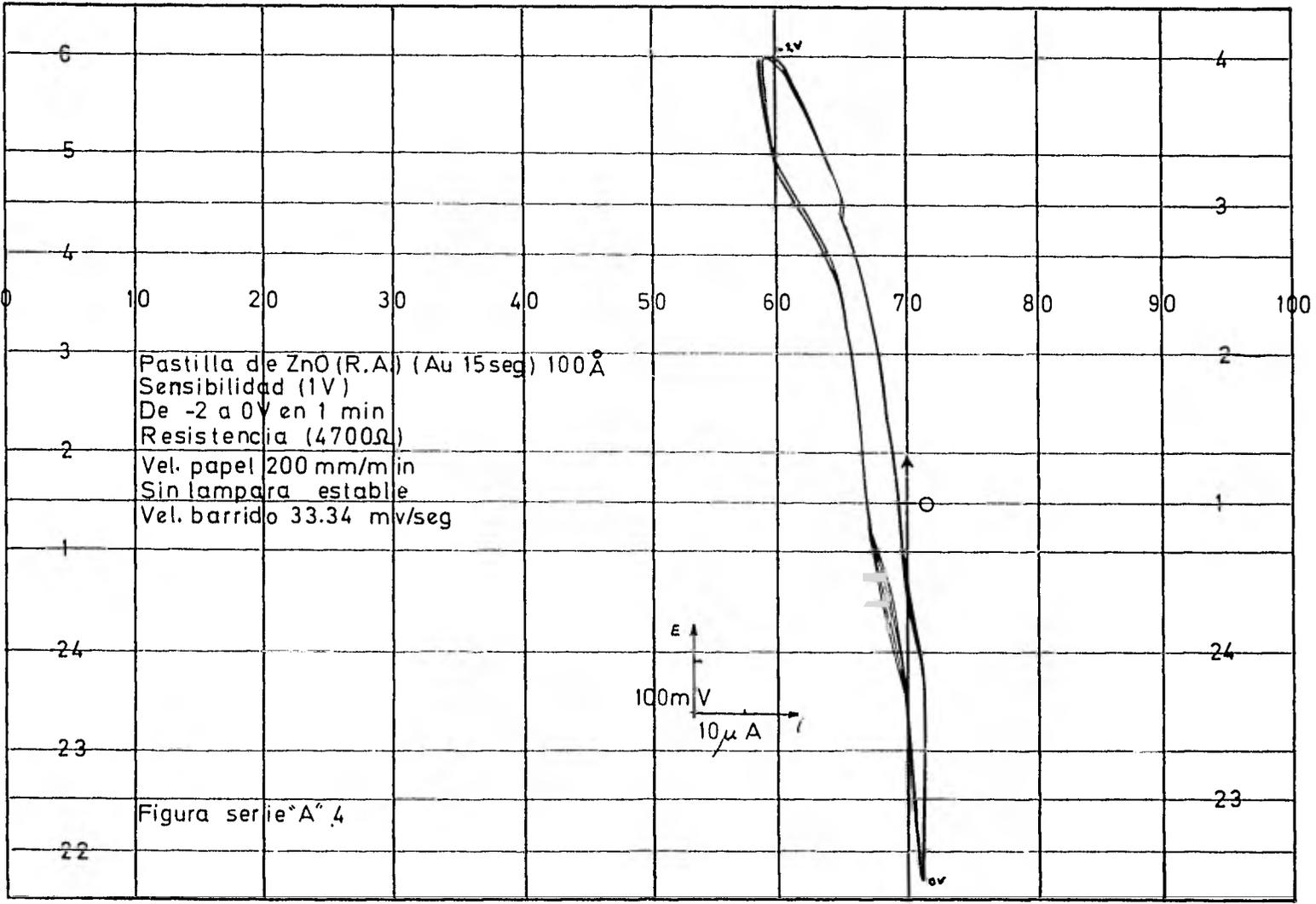


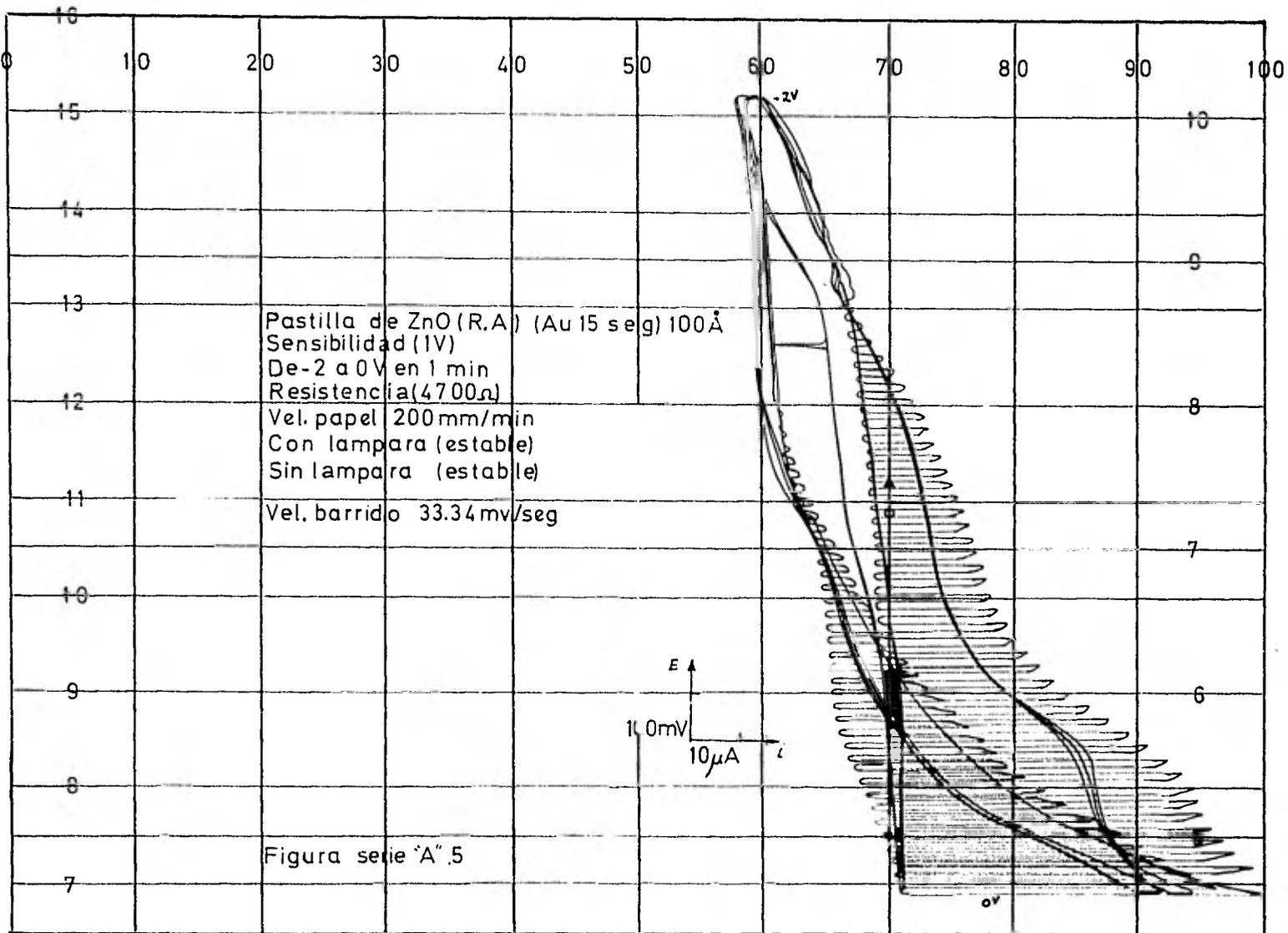


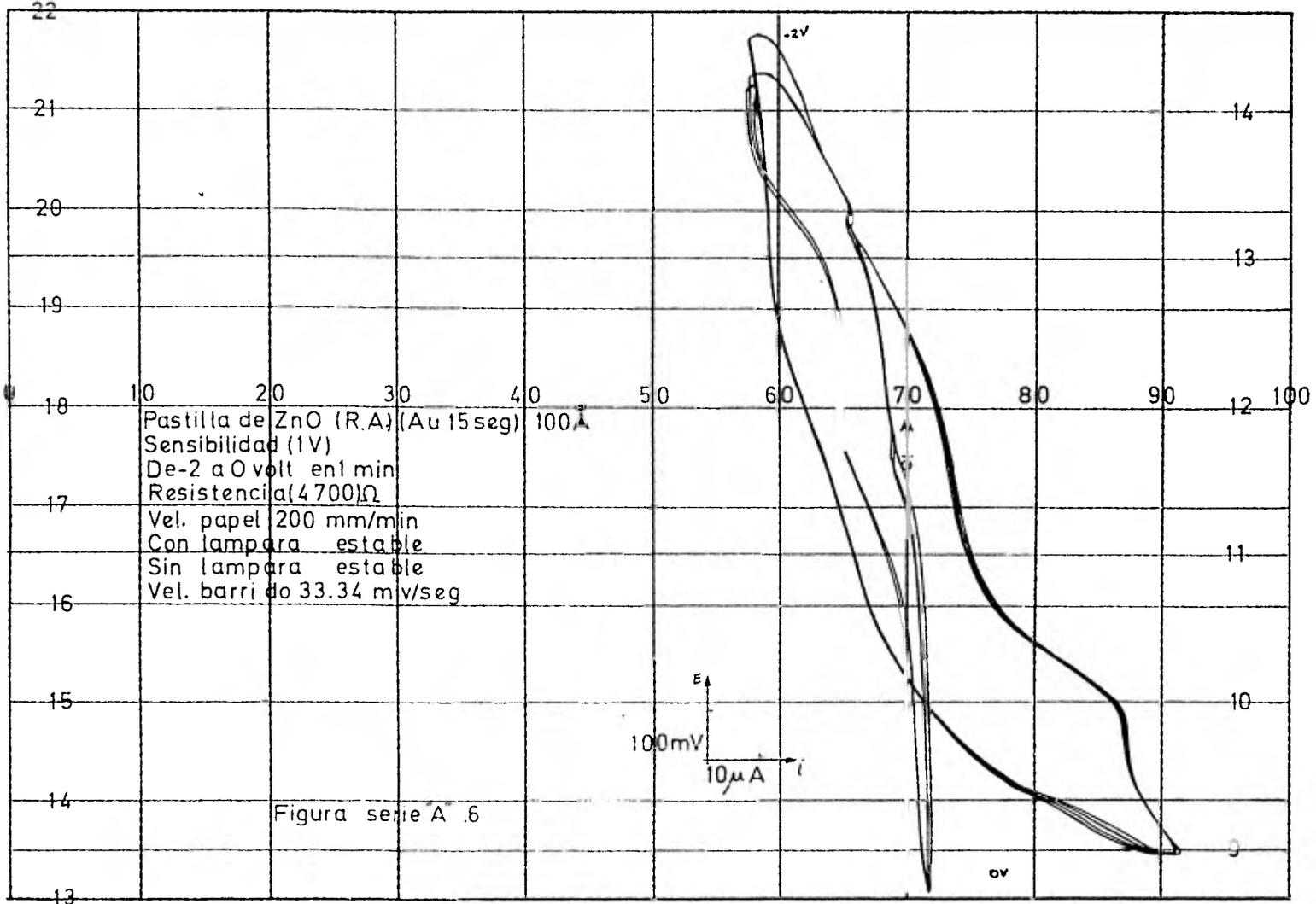


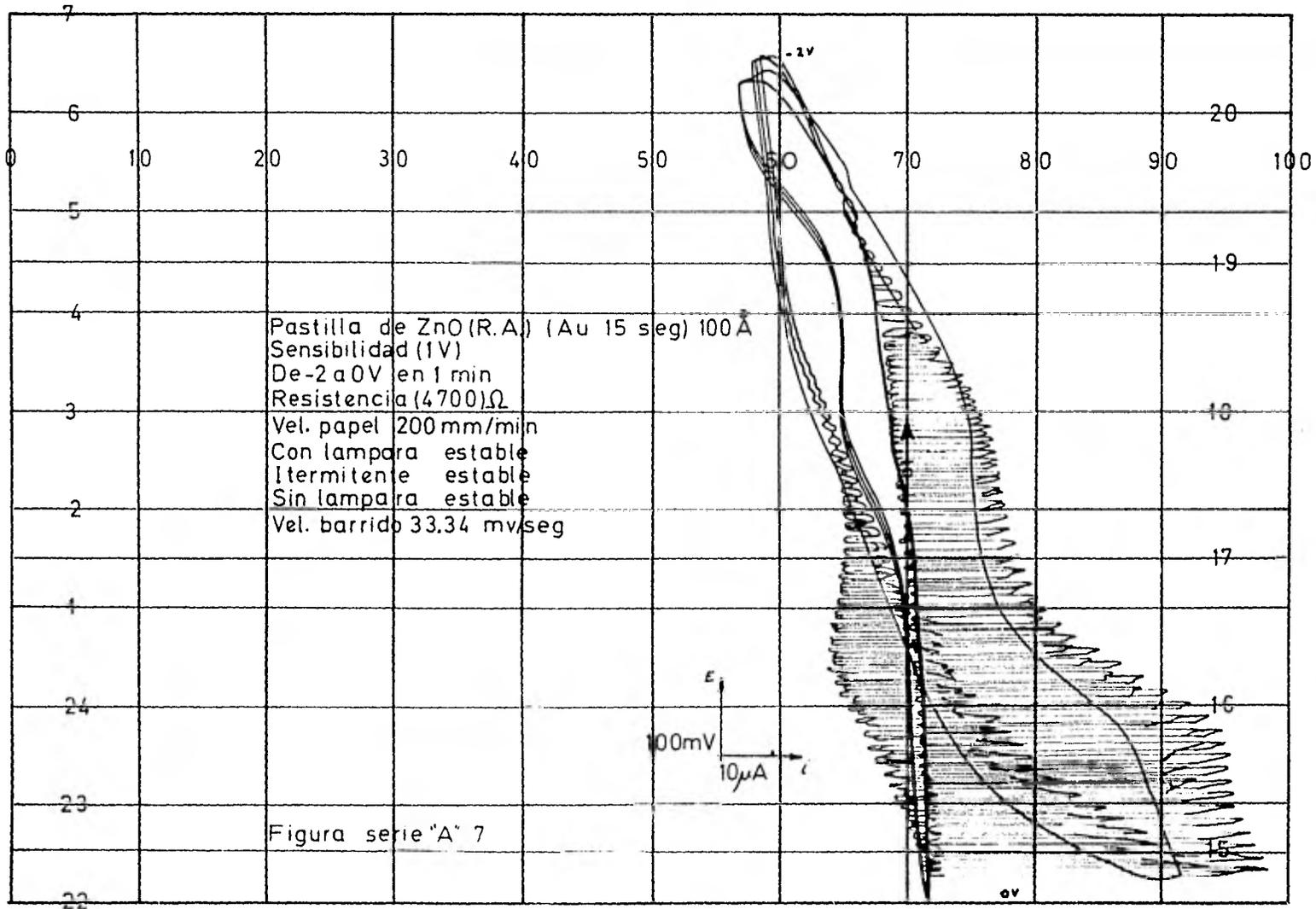


130









V. 3 RAYOS X , INFRARROJO Y ULTRAVIOLETA

RAYOS X

Se realizaron diagramas de difracción de rayos X en todos aquellos casos en que era necesario el análisis e identificación de las sustancias sintetizadas por los diferentes métodos estudiados.

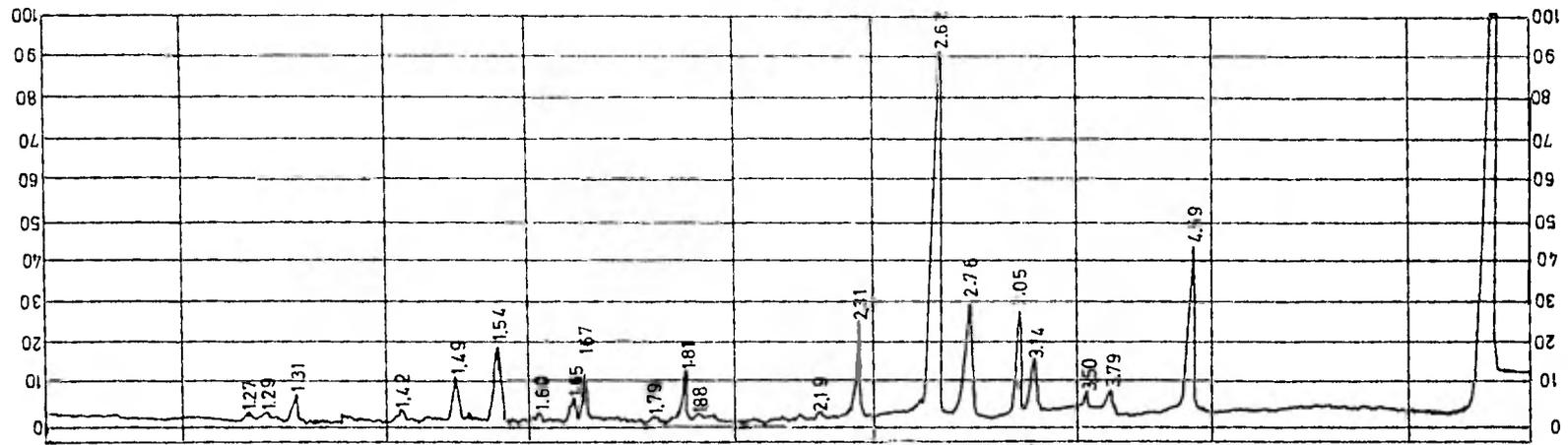
El difractograma No. 1 presenta el diagrama de difracción del producto obtenido por síntesis vía química vease (IV. 1.2.).

Según se puede observar no existen indicios de ningún tipo de óxido o hidróxido de Zn, encontrándose - en cambio que el difractograma corresponde a Na_2SO_4 .

El difractograma No. 2 corresponde a una lámina de Zn introducida en la disolución resultante de agregar cianuro potásico al posible cianuro de Zn formado - según la metódica reseñada en el punto (IV.1.2.). Como se puede comprobar corresponde al diagrama de difracción del Zn puro, por lo que no existe evidencia de que la - sustancia depositada corresponda a un tipo de óxido o - hidróxido de Zn.

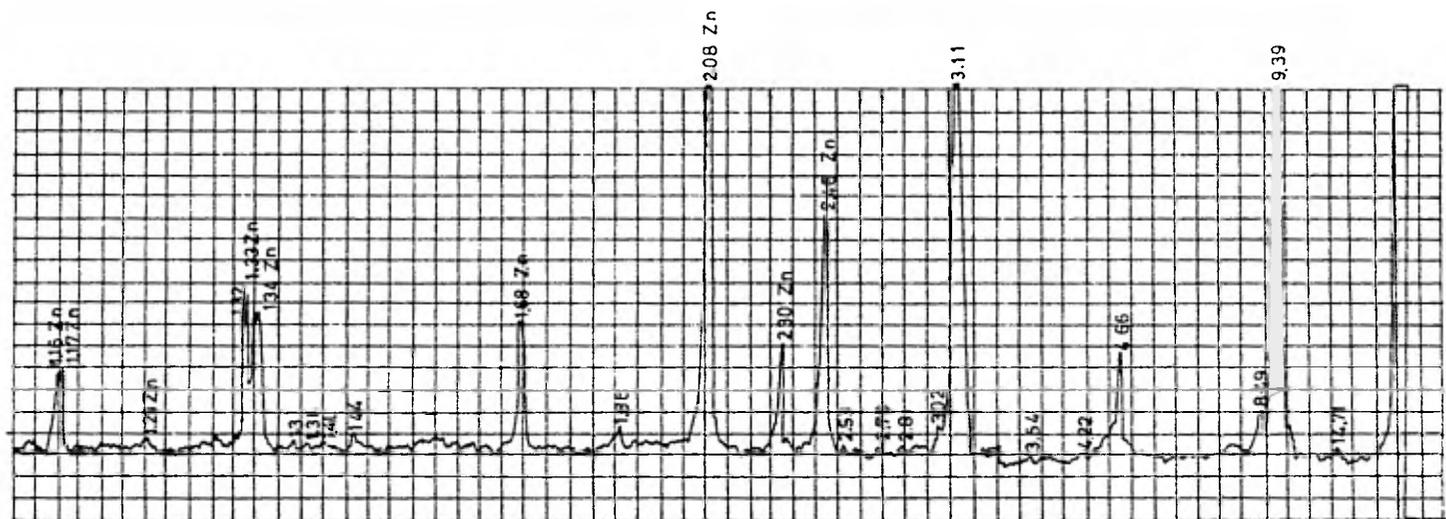
El difractograma No. 3 fué obtenido después de oxidar químicamente una muestra de Zn según el proceso señalado en (IV.1.3). En el cual no fué posible la identificación de los picos obtenidos debido al carácter sumamente rugoso de la muestra que hacía imposible asignar a cada pico el plano cristalográfico correspondiente.

El difractograma No. 4 corresponde al polvo de ZnO R.A. utilizado para la fabricación de electrodos por sinterizado (vease IV.1.4).



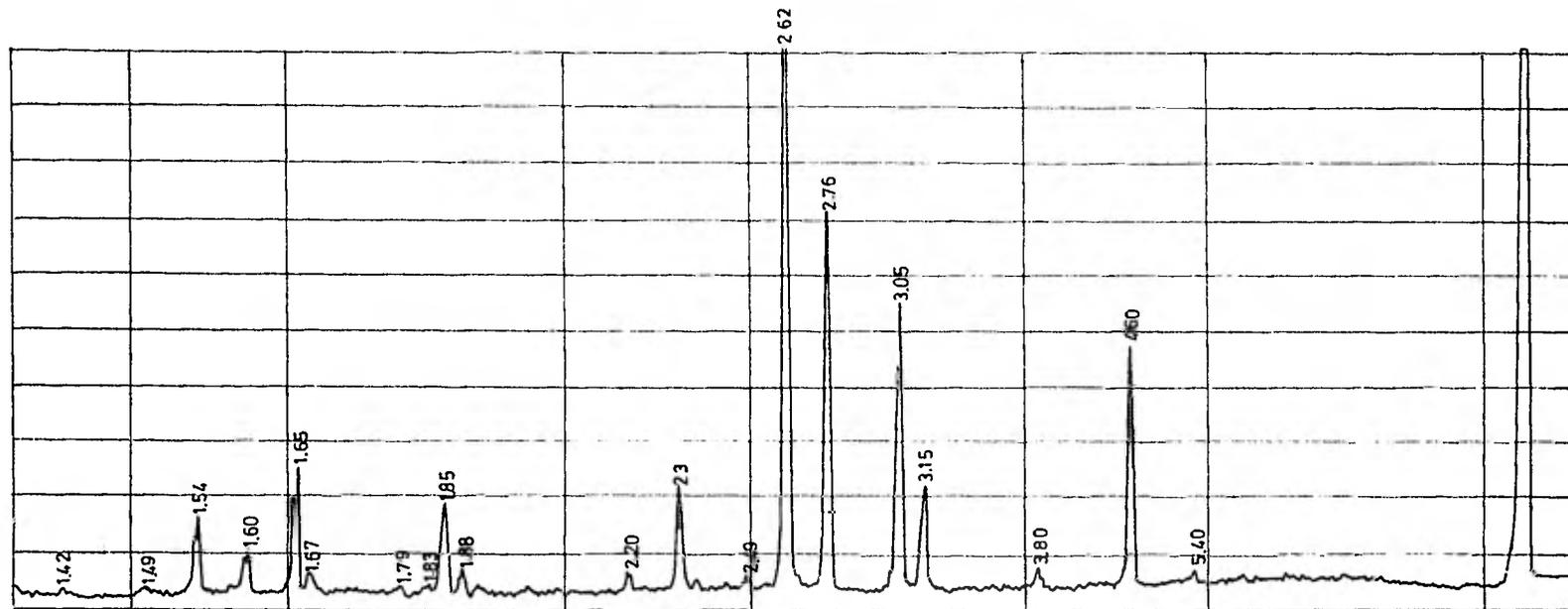
DIFRACTOGRAMA No. 1

ZnO SINTESIS VIA QUIMICA — Na_2SO_4



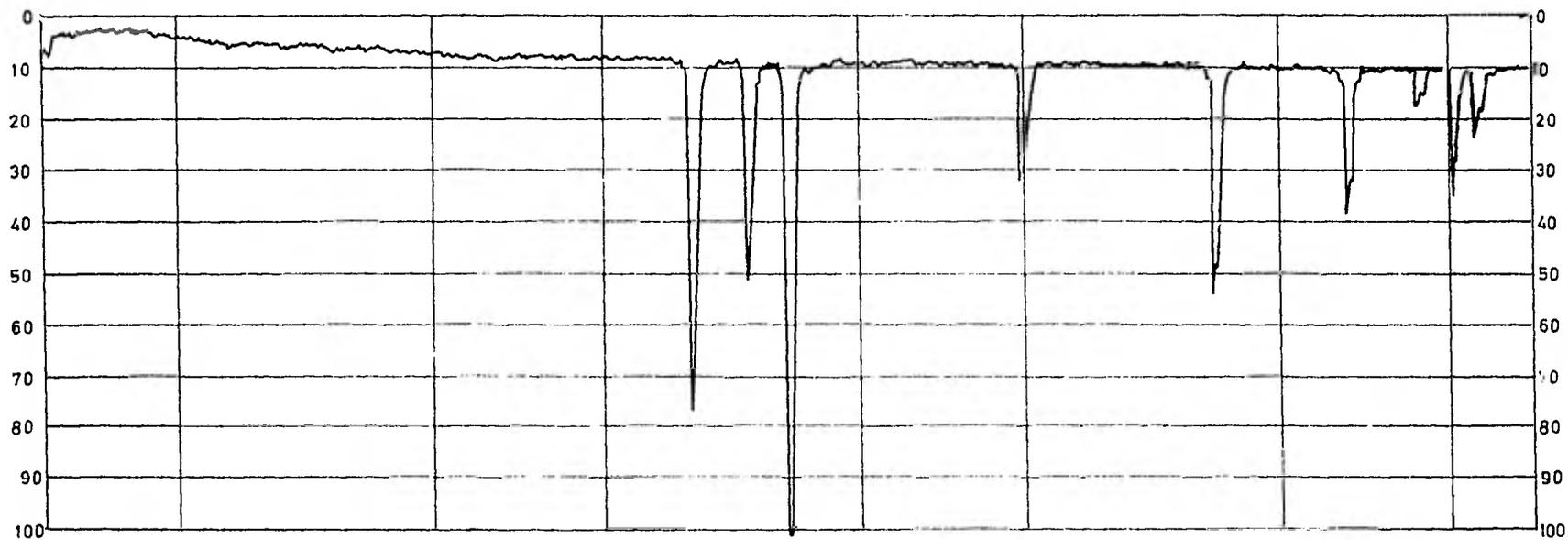
DIFRACTOGRAMA No 2

ZnO SINTESIS VIA QUIMICA — Zn



DIFRACTOGRAMA No 3
ZnO SINTESIS OXIDACION QUIMICA — Zn

Nº 4 DIFRACTOGRAMA DE ZnO (R,A)



DIFRACTOGRAMA DE ZnO (R,A)

En la figura No. 5 y No. 6 se presenta el diagrama de difracción del Zn puro, del posible óxido de Zn formado por polarización anódica a 0 volts. (después de finalizado un barrido anódico), del posible óxido de Zn formado después de polarizar a +1.4 volts durante 10 min y 60 min.

Puede observarse que la presencia de ZnO sólo se manifiesta para potenciales de polarización anódica muy elevados (difractogramas 6 y 7), de donde también se deduce la importancia del tiempo de polarización que ejerce una influencia positiva en el aumento del espesor de la película pasivante.

INFRARROJO

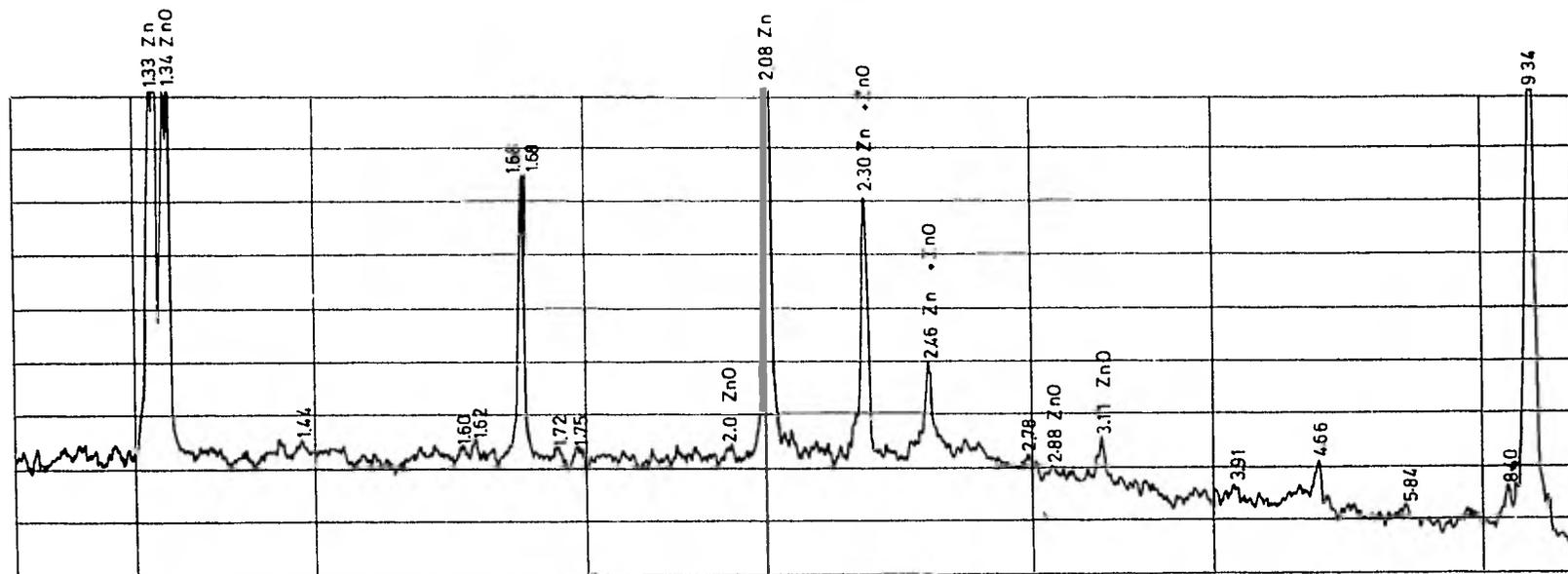
Con el fin de lograr una completa identificación del ZnO formado por polarización anódica del Zn a + 1.4 volts. se procedió a raspar el polvo cristalino formado después de 60 min. de polarización para su análisis por espectroscopia infrarrojo.

De acuerdo con un trabajo anterior de Fritz y Triptow* (8), se puede asignar como característico del ZnO una banda de vibración Zn-O entre las frecuencias de 465-430 cm^{-1} .

El espectro I.R. obtenido presenta una única banda característica a 430 cm^{-1} , lo cual confirma la identificación como ZnO del óxido formado por polarización anódica.

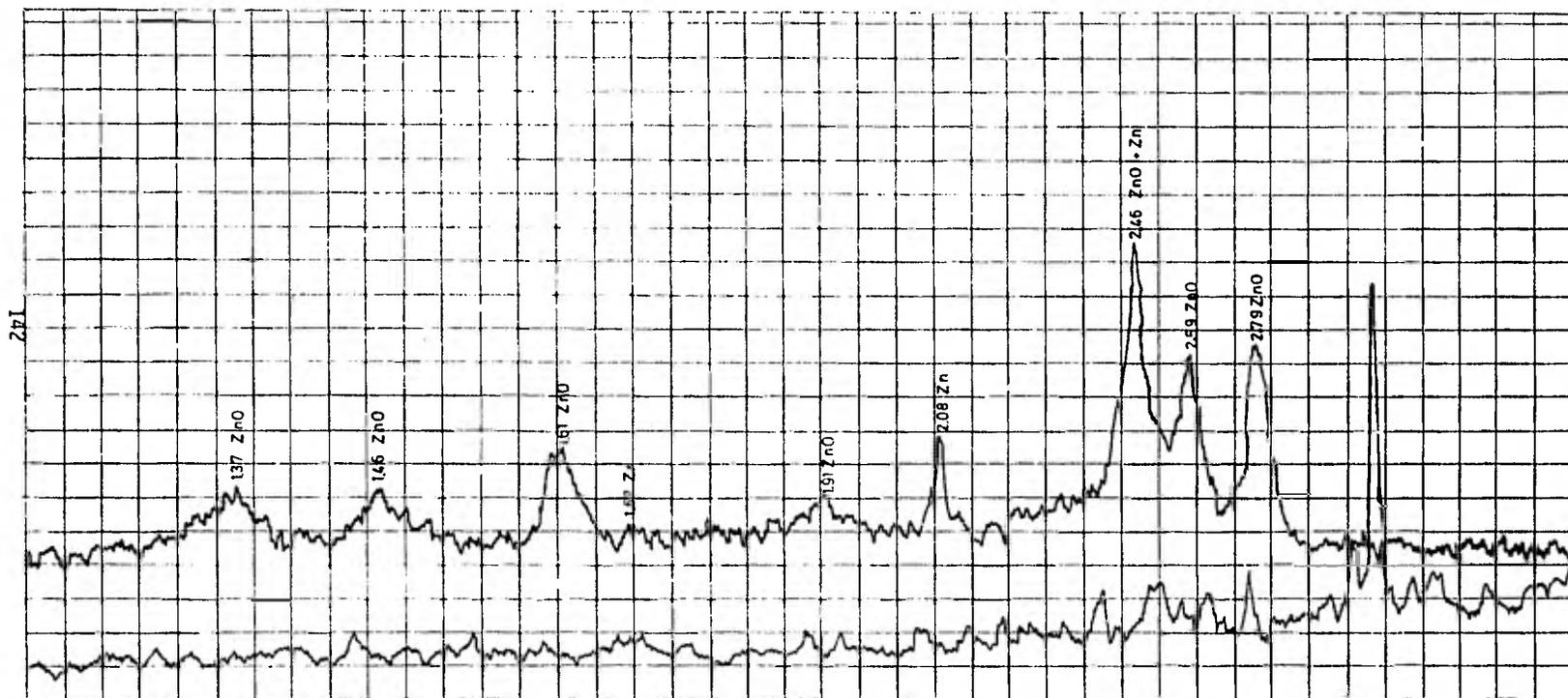
ULTRAVIOLETA

La disolución de este polvo de ZnO en hidróxido sódico 1M debe dar lugar a la formación de ión cincato, que presenta asimismo en el U.V. una banda característica entre -200 y -230 milimicras.



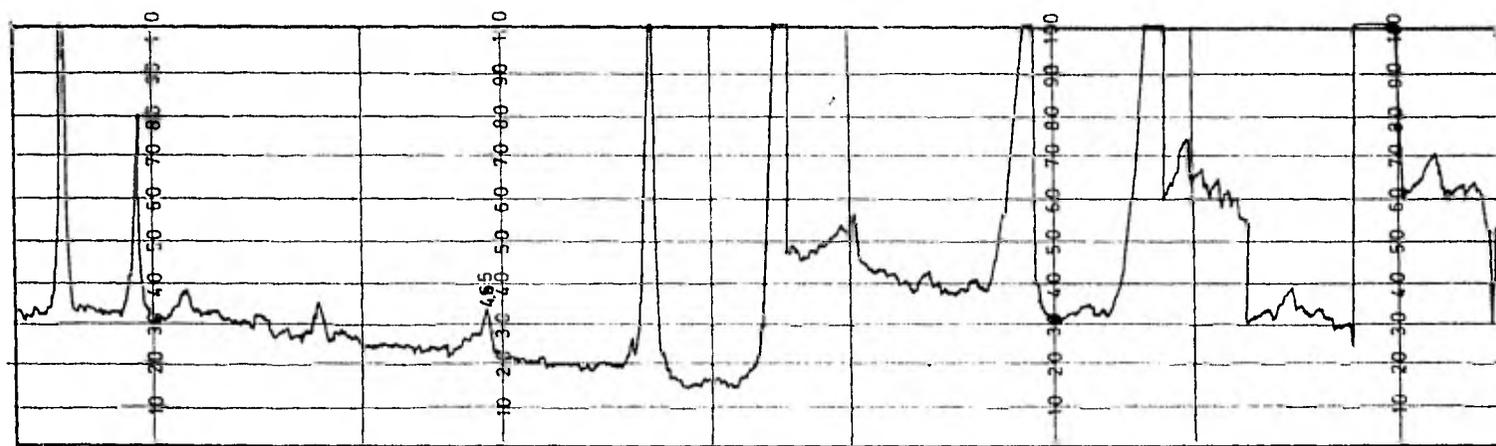
DIFRACTOGRAMA N.º 5

ZnO SINTESIS POLARIZACION ANODICA A 0V EN 10 MIN—Zn + ZnO



DIFRACTOGRAMA No 6 Y RESINA EPOXIDA

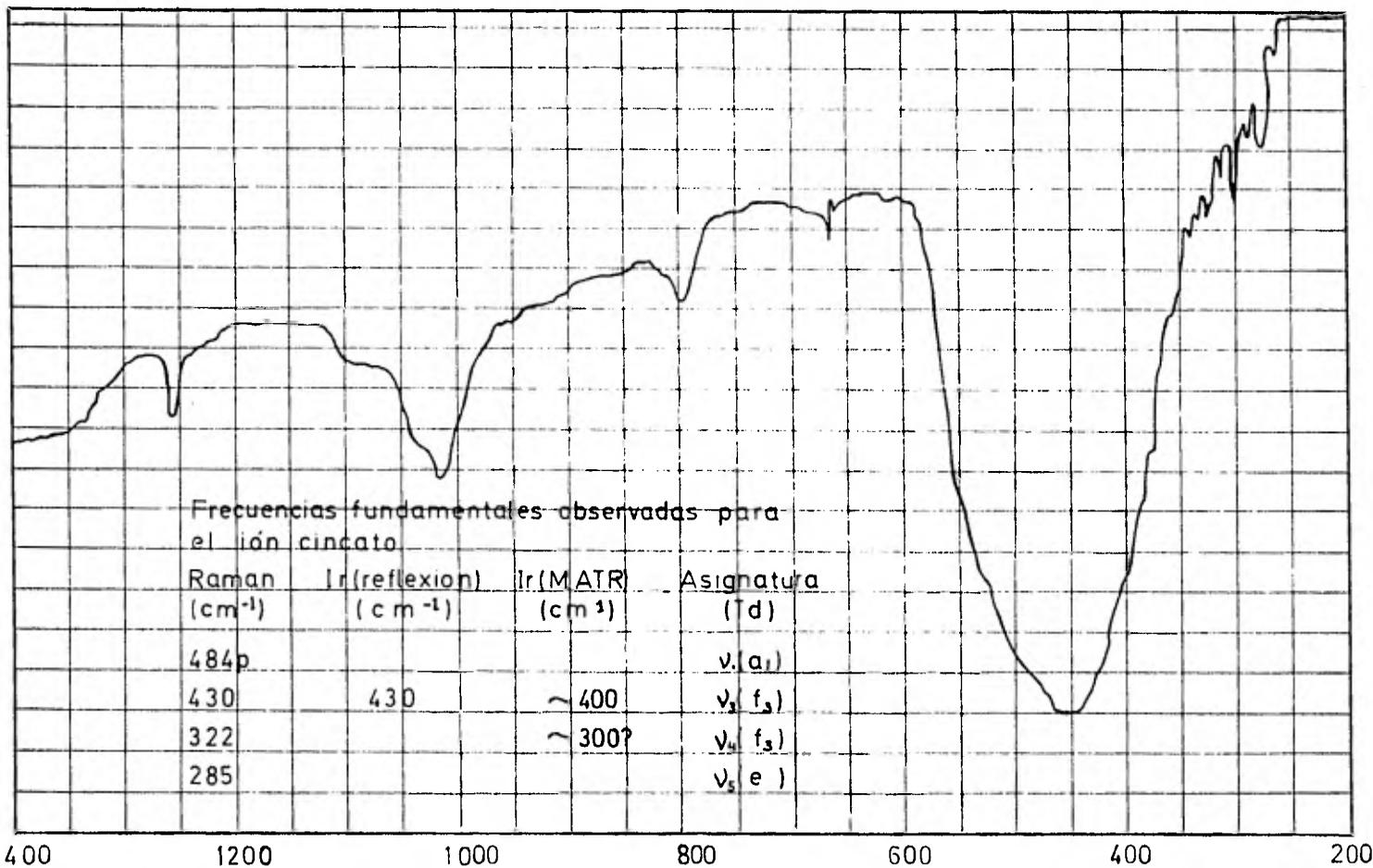
ZnO SINTESIS POLARIZACION ANODICA A +1.4V EN 60 MIN — ZnO



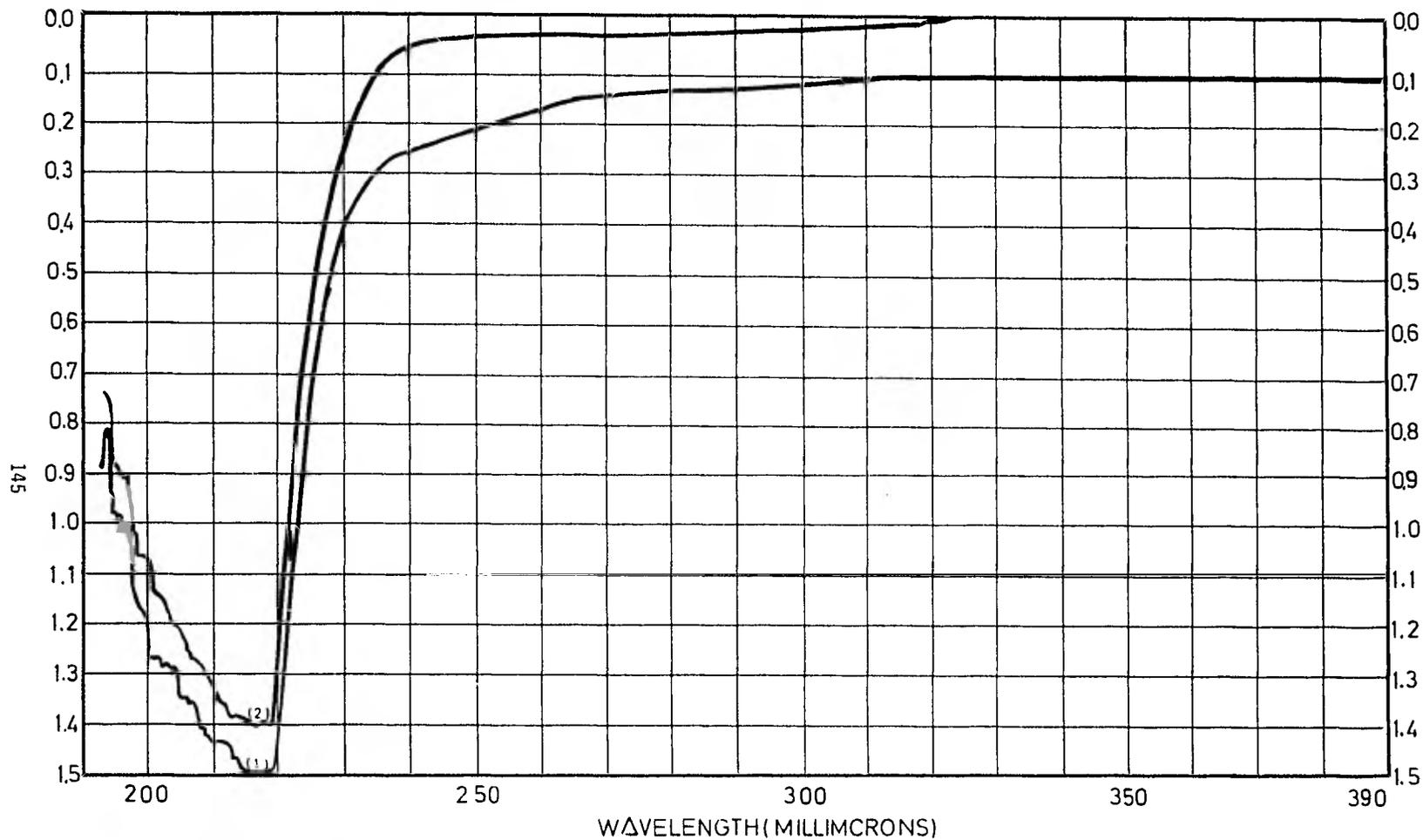
DIFRACTOGRAMA No 7

ZnO SINTESIS POLARIZACION ANODICA A .14V EN 10MIN — ZnO + Zn

144



SAMPLE ZnO	SOLVENT CsI	REMARKS Pastilla	SCAN TIME 12	T SB	PERKIN-ELMER CHART No 5100 4367
INFRAROJO	CONCENTRATION		SLIT N	ORDINATE EXP	
ORIGIN Martin Vizcarra	CELL PATH		OPERATOR	TIME CONSTANT 1-4	REF No 2794
	REFERENCE				



SAMPLE <u>Testigo disuelto en KOH</u>	CURVE No <u>4317</u>	SCAN SPEED <u>Rápido</u> OPERATOR _____
<u> </u> ULTRAVIOLETA	CONC <u>4318</u>	SLIT _____ DATE _____
ORIGIN <u>Martin Vizcarra</u>	CELL PATH _____	REMARKS <u>(1) Testigo</u>
SOLVENT <u>Agua</u>	REFERENCE <u>Agua</u>	<u>(2) Pruebo</u>

FICHAS ASTM OXIDOS DE ZN PARA INTERPRETACION DE DIFRACTOGRAMAS.

d	2.43	2.80	1.47	2.80	(ZnO ₂) 120
I/I ₁	100	60	55	60	Peroxido de Zinc

d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
2.803	60	111			
2.428	100	200			
2.174	6	210			
1.984	6	211			
1.720	50	220			
1.468	55	311			
1.403	15	222			
1.350	2	320			
1.301	2	321			
1.217	4	400			
1.117	20	331			
1.088	15	420			
0.994	10	422			
0.937	25	511.333			

d	2.48	2.82	2.60	2.816	ZnO
I/I ₁	100	71	56	71	Oxido de Zinc

d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
2.816	71	100	0.90	12	213
2.602	56	002	0.98	6	302
2.476	100	101	0.96	1	006
1.911	29	102	.84	6	205
1.626	40	110	.83	2	106
1.477	35	103	.82	2	214
1.407	6	200	.81	5	220
1.379	28	112			
1.359	14	201			
1.301	3	004			
1.238	5	202			
1.1312	3	104			
1.092	10	203			
1.06	4	210			
1.01	5	114			
0.98	4	212			
0.97	7	105			
0.95	1	204			
0.93	4	300			

d	2.66	1.57	1.48	3.39	ZnO
I/I ₁	100	90	60	10	Oxido de Zinc

d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
3.39	10		
3.11	30		
2.89	20		
2.66	10		
2.46	50		
2.30	20		
2.15	30		
2.03	10		
1.91	50		
1.68	50		
1.57	90		
1.48	60		
1.35	60		
1.17	10		
1.14	10		
1.09	10		
1.02	20		
0.91	20		

El análisis del Zn disuelto en disoluciones de NaOH 1M (100 ml) se llevó a cabo polarizando un electrodo de Zinc a 1.3 volt durante 25 min. El Zn disuelto tendría que estar en la forma de ión Zincato $Zn(OH)_4^{2-}$. Paralelamente a este análisis se preparó como muestra de prueba una disolución de ión cincato disolviendo 3.5 gr. de Zn. - R.A. en una solución de NaOH 0.01M.

Los espectros UV se obtuvieron con un equipo Perkin Elmer y fueron realizados en el departamento de química analítica de la DEPg.

VI. DISCUSION DE RESULTADOS

VI.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO

El estudio electroquímico se ha llevado a cabo tomando como base los voltamogramas del Zn y oro puros, - metal base y película protectora respectivamente, escogiéndose como electrolito NaOH el cual se sabe es sumamente - agresivo para el Zn.

De esta manera se tenía un buen método para estudiar en condiciones extremas el comportamiento de los - nuevos electrodos.

En las figuras (20, 21, 22 V.1) se pueden observar los voltamogramas del Zn y Au puros en disoluciones de NaOH 0.01 M y 1M a temperatura ambiente.

Al depositar una película de oro sobre Zn, si ésta lo llegara a proteger completamente, debería esperarse un voltamograma del mismo tipo que el del oro. Toda - desviación a este comportamiento debe esperarse que corresponda al Zn.

A este respecto, el punto crítico debe concentrarse en el estudio de las condiciones de agarre y adherencia del oro independientemente de su espesor, aún cuando desde un punto de vista económico es recomendable determinar el mínimo espesor posible, sin que ésto repercuta en las condiciones de utilización del electrodo.

Al utilizarse la técnica de Sputtering para la deposición de las películas de oro y disponer este equipo de un sistema de limpieza de la superficie del sustrato mediante bombardeo de iones Ar^+ (presputtern), se hizo un estudio de la influencia del tiempo de presputtern en cuanto a la estabilidad electroquímica de las películas de oro depositadas, para diferentes espesores de la película de oro.

En lo que se refiere al comportamiento electroquímico en disoluciones de NaOH 0.01M, puede verse en las figuras (A,B,C) (véase V.2) que para 1 min, -- y 4 min de presputtern respectivamente los voltamogramas obtenidos son del mismo tipo, semejantes al del oro puro, aún cuando hay que hacer notar cierta influencia del sustrato de Zn observable sobre todo en la región donde se produce una transición activo-pasivo, siendo la región del desprendimiento de hidrógeno de las mismas características que el del oro puro.

Según puede verse en las figuras, la variación del tiempo del presputtern que se debe suponer, implica un aumento en la rugosidad de la superficie del Zn, no tiene una influencia significativa, dado que para los diferentes espesores de la película de oro (420 Å, - 1350 Å, 900 Å), respectivamente los voltamogramas no presentaban diferencias señalables.

En la figura D (V. 2), que corresponde al voltamograma de una película de oro de 900 Å depositada directamente sobre Zn sin presputtern puede observarse su comportamiento casi totalmente parecido al del oro.

Amparando los voltamogramas de las figuras C y D puede decirse en principio que la operación de presputtern aún cuando asegura una buena limpieza de la superficie y por este mismo efecto aumenta la rugosidad, hace que la película de oro sea menos "estable" independientemente del espesor de la película de oro.

Parece pues en principio que el estado superficial del Zn, es un parámetro sumamente crítico para la deposición de películas de oro en lo referente a su adherencia y condicionante por tanto del espesor mínimo a depositar.

En disoluciones de NaOH 1M independientemente del tiempo de Presputtern y Sputtern y en todos los casos estudiados, el electrodo de Zn, recubierto con diferentes espesores de oro dió un voltamograma semejante en todo al del Zn (véase figuras E, F, G, H) , por observación visual de la disolución se comprobó el desgajamiento de la película de oro. Puede suponerse de nuevo que el estado superficial del Zn es el responsable directo de la no adherencia del oro sobre el Zn.

Cuando el electrodo se limpia, además del proceso habitual de limpiado por bombardeo por iones Ar^+ debe suponerse que la rugosidad es tan elevada que hacen falta grandes espesores de oro para cubrir totalmente el sustrato de Zn. Este recubrimiento lógicamente debe ser total y absoluto, ya que la presencia de pequeñas áreas de Zn sin recubrir, son zonas anódicas en contacto con grandes zonas catódicas lo cual conduce a un acelerado proceso de corrosión.

Como se puede comprobar corresponde a 420 \AA el espesor crítico de la película de oro necesario para cambiar el comportamiento electroquímico y obtenerse un voltamograma semejante al del oro.

Para comprobar la estabilidad de estos electrodos se efectuó un estudio en función del tiempo en disolución de NaOH 1M por representar las condiciones más agresivas. A este respecto se recubrió un electrodo de ZnO de 420 \AA manteniéndose en disolución durante 96 horas al cabo de los cuales se realizó un voltamograma (véase figura 28 V.2) de características semejantes al del oro.

VI. 2. COMPORTAMIENTO FOTOELECTROQUIMICO

Ello hace pensar para futuros trabajos en la necesidad de utilizar métodos de pulido y tratamientos superficial que permitan obtener superficies lo menos rugosas posibles y perfectamente limpias.

Posiblemente el electropulido sería una buena solución.

En segundo lugar se pretendía en esta tesis la síntesis de ZnO por diferentes métodos. Las experiencias realizadas han dado resultados negativos en los intentos de síntesis por vía química (véase IV.1.2.), oxidación química (véase IV.1.3) obteniéndose en cambio resultados positivos en la formación de ZnO por oxidación anódica. (véase IV.1.5.) y sinterización (véase IV.1.4.)

El óxido de Zn formado por oxidación anódica, a potenciales elevados y tiempo de polarización del orden de 60 min de color negrusco identificándose por difracción de rayos X (véase Difr. I.6) e infrarrojo (véase IR V.3) como ZnO. Este óxido formado directamente sobre una lámina de Zn se recubrió por Sputtering con una película de oro de 900 Å. Al estudiar el comportamiento del electrodo se comprobó que correspondía al del Zn, observándose que al introducir el electrodo a la disolución, se desprendía la película de oro.

Los mejores resultados se obtuvieron con electrodos de ZnO en forma de pastilla sintetizados por sinterización de polvo de ZnO. (véase IV.1.4.). Al recubrir estos electrodos con diferentes espesores de oro, (véase Figs. 27, 31,32), se comprobó que el comportamiento electroquímico de los nuevos electrodos en disoluciones eran semejantes al del oro.

Sin embargo como puede observarse en la fig. (serie "C" 2. v. 3) se tiene un incremento en la intensidad tanto de la rama catódica correspondiente al desprendimiento de Hidrógeno, como del pico anódico, asociado a la disolución del Zn metálico en exceso en la pastilla de ZnO.

Este efecto pudiera ser debido a que la reducción del protón (H^+) tiene lugar fácilmente vía transferencia electrónica de la banda de conducción, lo cual implicaría que el nivel de dicha banda fuese más negativo que el nivel del par redox H_2O/H_2 . Esto pudiera tener lugar al polarizar a potenciales muy negativos dando lugar a un doblamiento de bandas que facilitaría la inyección de electrones.

Por la reacción (I) $E_{desc} = +0.65 \text{ V (ECS)}$, lo cual hace que el potencial de descomposición por huecos del semiconductor en disolución acuosa sea más negativo que E_v (potencial banda de valencia), por lo que los huecos causan la oxidación del cristal.

En disoluciones alcalinas el potencial de descomposición por huecos es más negativo que el del par redox o O_2/H_2O de aquí la gran y conocida inestabilidad del ZnO en disoluciones acuosas alcalinas bajo iluminación.

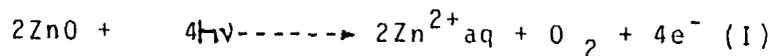
La dependencia del potencial con la velocidad de descomposición del ZnO. Se puede entender por el concepto de una mayor eficiencia en la separación de los pares electrón hueco y la aceleración del transporte de carga por influencia del campo eléctrico.

La descomposición del agua puede ser una reacción anódica posible; que ocurra paralelamente a la descomposición del ZnO iluminado, en soluciones alcalinas según:

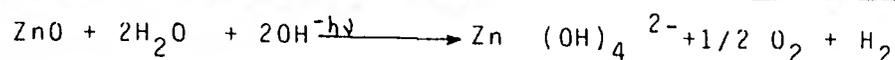
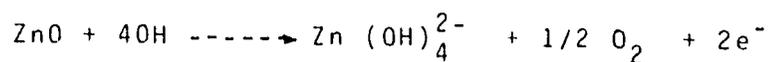
Con el fin de observar la estabilidad de las pastillas de ZnO recubiertas o no con oro, se efectuaron voltamogramas en obscuro y bajo iluminación.

En la figura (V. 3. Serie "C") se presenta el voltamograma de un electrodo de ZnO en obscuro y sin recubrimiento de oro. En ausencia de iluminación la corriente anódica es extremadamente pequeña y depende de la velocidad de disolución química del metal semiconductor así como del exceso de metal en el ZnO. La rama catódica del voltamograma, representa la evolución del hidrógeno, pudiendo incluir la reducción de algunos iones Zn^{2+} presentes en la superficie del semiconductor o en la disolución.

El pico que se observa en la rama anódica a -1.4V debe ser atribuido a la presencia de un exceso de Zn metálico en la pastilla de ZnO, teniendo como consecuencia la aparición de este pico representativo de una transición activo-pasivo, de acuerdo con el voltamograma típico de un electrodo de Zn en NaOH (véase fig. 20), bajo iluminación, el mismo electrodo de ZnO, aún sin recubrir con oro presenta el voltamograma fig. (serie "C" .2.V.3). En la región anódica el ZnO se descompone dando Zn^{2+} y O_2 de acuerdo a la reacción :



La rama catódica, no debería verse influenciada por la iluminación, al ser el ZnO un semiconductor tipo "n" por lo que debiera comportarse como fotoánodo, con lo cual, las corrientes que deberían verse incrementadas por la afluencia de los huecos generados deberían ser las anódicas.



Evidencia directa de esta suposición ha sido proporcionada por (Asanov) (26), que encontró un grado de conversión de la luz incidente de un 7 a un 10% con fotones de 0.2 ev en KOH 0.15 M y una extraordinariamente baja velocidad de fotocorrosión del electrodo.

Para otra pastilla (diferente) de ZnO (R.A.) (Serie "A"): Se efectuó un voltamograma primero sin iluminación - observándose una gran inestabilidad (V.2) (Serie "A" 2, 3). Esta inestabilidad desapareció al depositar una capa de oro sobre el semiconductor (ZnO) de un espesor del orden de 100 Å, 15 segundos de Sputtern, esta estabilidad se fué haciendo más evidente al paso de 15 o 20 barridos efectuados con o sin iluminación y bajo el efecto "Chopper"

Fueron observados aumentos en la intensidad a -2V- en la rama catódica bajo iluminación debido al desprendimiento de hidrógeno y a 0 ven la rama anódica debido al carácter semiconductor tipo "n", debiendo esperarse una respuesta de fotocorriente anódica (V.2 Serie "A" 4,5,6,7)

Comprobando así que al electrodo de ZnO recubierto con 100 Å de Au además de observar un comportamiento estable, por lo delgada de la capa protectora, permite el funcionamiento de semiconductor satisfactoriamente.

VII.

CONCLUSIONES

A la luz de los resultados experimentales obtenidos se concluye :

- De todas las técnicas de síntesis de ZnO ensayadas la que mejores resultados proporcionó, fué la síntesis por sinterizado de ZnO.
- La deposición de Au sobre Zn altera las propiedades electroquímicas del sustrato, llegándose a obtener comportamientos semejantes al del oro, cuando el espesor de la película es suficiente para proteger el sustrato metálico de Zn, bajo las condiciones experimentales en que se ha trabajado.
Las condiciones óptimas para obtener un comportamiento similar al Au corresponden a un espesor de 420 Å en NaOH 0.01 y 1M.
- Se comprobó la estabilidad de la capa de Au adherida sobre el semiconductor, en función del tiempo, así - como el de la pastilla sinterizada en NaOH 0.01 M al cabo de 24 y 48 horas.
- En lo que se hace referencia al comportamiento electroquímico de electrodos de ZnO sinterizados se observó una aceptable estabilidad con un espesor mínimo de 100 Å de Au manteniendo así mismo su caracter de semiconductor.
- Además hay que señalar que :
Se puso a punto el equipo de Sputtering, Baltzers SCD - elaborándose un instructivo para su manejo, que se incluye en esta memoria.

VIII A P E N D I C E "A"

VIII.1. REVISION BIBLIOGRAFICA

Nakato et. al. (21),

Han estudiado los electrodos semiconductores cubiertos con películas metálicas delgadas, los cuales son estudiados en solución acuosa, en la cual ocurre una reacción; para posteriormente ser usados en conversión de energía solar en energía eléctrica.

El problema que se plantea en dichos estudios es la inestabilidad fotoelectroquímica de los semiconductores en disolución, así como la formación de películas aislantes, por lo que se emplean películas metálicas delgadas como protección. Otro problema es que los niveles energéticos del semiconductor deben estar bien localizados con respecto al potencial redox. Una posible solución que plantean es cambiar la naturaleza electroquímica del semiconductor por diferentes tratamientos superficiales.

En estos experimentos fueron usados semiconductores tipo "p" y tipo "N", todos ellos monocristalinos (tabla IV).

Estos electrodos fueron pulidos con una tela de lija y alumina 1.3 - 0.3 mm de tamaño de grano después un alambre de cobre fué soldado sobre el metal evaporado, todas las superficies excepto la cara del cristal que será espuesta a la solución electrolítica fueron cubiertas con resina.

Los electrodos así preparados (en forma de oblea) fueron decapados de nuevo con agua regia tibia. En el caso del Si, el decapado fué hecho con una mezcla de HNO_3 (15 ml), HF (15 ml) y Br_2 (0.02 ml) posteriormente fueron lavados con agua deionizada y puestos en una cámara de evaporación tan rápido como fué posible para evitar o prevenir una oxidación en la superficie del semiconductor.

La evaporación del metal fué llevada a cabo bajo una presión de $(2 - 4) \cdot 10^{-5}$ Torr.

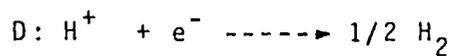
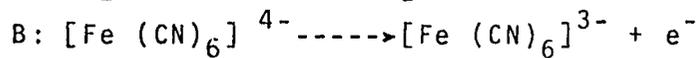
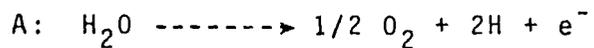
La cantidad de metal evaporado fué instruido por medición de la transmitancia de luz de un plato de vidrio colocado en una posición equivalente. En todos los casos el intervalo de transmitancia fué de 5 a 30%. Las curvas de polarización fueron medidas con un potenciostato Hokutodenko HA 101; la solución electrolítica fué burbujeada con gas nitrógeno de gran poder y eliminada con un agitador magnético para cada medición.

Se muestran además algunos voltamogramas (I vs E) para un semiconductor tipo "n" recubierto con Au y para uno de Au sin iluminación: la intensidad es muy pequeña (0.1 ma) para potenciales más positivos que -1.2, los voltamogramas fueron realizados con un barrido anódico y catódico, el barrido es efectuado de - 1.5 v a 1.5 v utilizando como electrodo de referencia el de calomel saturado. Bajo iluminación, en la región espectral más arriba de la banda prohibida, el voltamograma para un semiconductor Au/n-GaP difiere completamente de un electrodo cualquiera n-GaP sin Au, y es algo parecido al de Au observándose un aumento de intensidad en este a -0.6 v y en el Au/n-GaP a -1.2 v, también se observó que en el intervalo de -0.4 a 0.4 v para el Au/n-GaP, existían algunas diferencias respecto al de Au; debido a una formación y reducción en la película de Au en el Au/n-GaP, atribuyendo la corriente anódica a potenciales mayores de 0.5v a la descomposición del H_2O a O_2 y la corriente de saturación arriba de 0.6 v a la iluminación; un análisis cualitativo del electrolito no dió indicios de disolución de materiales del electrodo Au/n-GaP caso contrario a un n-GaP sin oro; con ésto se concluyó que la oxidación del agua bajo iluminación en un electrodo

Au/n-Gap ocurre a un potencial 0.6 v más negativos que para uno de Au; el semiconductor tipo "n" aquí utilizado es en solución Ferro-Ferri $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$; similar a la corriente catódica, en la anódica ocurre la oxidación para el Au/n-GaP a un potencial 0.5 v más negativo que para uno de AU; ésto fué realizado para varios semiconductores con Au en diferentes soluciones (electrolitos) :

T A B L A IV

Electrodo	Au (volt)	Reacción Electrodo
Au/n-GaP	-0.56	A
Au/n-GaP	-0.48	B
Au/n-GaP	-0.55	C
Pd/n-GaP	-0.60	A
Au/n-Si	-0.17	A
Au/n-Si	0.07	B
Au/n-Si	-0.13	C
Pd/n-Si	-0.15	A
Ag/p-GaP	+0.2	D
Ag/p-Si	+0.35	D



Estos experimentos pueden ser estudiados desde el punto de vista de niveles de energía para el acomplamiento metal semiconductor del electrodo en contacto con la solución electrolítica.

Cuando ocurre un equilibrio térmico en un semiconductor sin iluminación, concuerda el nivel de Fermi con el de la película metálica y con el potencial redox de equilibrio, cuando se aplica un potencial externo bajo iluminación de la superficie del semiconductor, en un potencial más positivo -- que el de la banda de conducción, se formará un par hueco-electrón; los huecos se quedan cerca de la superficie y los electrones en la parte más interna, originando un campo eléctrico, como estos procesos ocurren a potenciales más positivos que el de la banda de conducción y carecen de la zona de carga espacial, se muestra que el potencial de la fotocorriente anódica concuerda con el de la banda de conducción, observándose que el rango en la curva obtenida para el Au corresponde a la diferencia, entre el potencial de la banda de conducción y el potencial redox, o bien a la diferencia de potencial en el contacto semiconductor-metal.

Bardeen (1) mostró que la diferencia de potencial en el contacto semiconductor-metal es controlada por los estados de superficie sobre el semiconductor, esto es, si la densidad de los estados de superficie es bastante grande, siendo esto independiente de la clase de metal.

Los valores presentados para el Au casi constantes para cada semiconductor puede interpretarse como debido a los estados de superficie.

Concluyendo: Una estabilidad electroquímica en el semiconductor Au/n-GaP y que las reacciones de electrodo para el Au/n-GaP bajo iluminación, son del mismo tipo que las del

electrodo metálico excepto por la variación en el rango de -
potencial.

Con lo que reafirman que pueden ser empleados en fo
toceldas para transformar la energía luminosa en energía eléc
trica.

J. O. Barnes et. al. (2).

Han estudiado las características del proceso de deposición, así como las propiedades de la película resultante que fueron determinadas para Ga dopado y sin contaminar recubierto por Sputtering con ZnO. Las propiedades de interés son: - la velocidad de crecimiento de la película, la resistividad - de la película depositada por Sputtering, transmisión óptica, tamaño de los granos, concentración de portadores de carga, - así como su movilidad, determinada por el efecto Hall. El objeto de esta investigación fué establecér como dependen o influyen en estas propiedades las condiciones de composición -- del ambiente específicamente en la deposición por Sputtering; así como la potencia de deposición por Sputtering y la temperatura del sustrato.

Las principales aportaciones fueron:

- a) La dependencia de la velocidad de crecimiento de la película con relación a la potencia aplicada y la composición del ambiente, sugieren un proceso complejo de deposición involucrando el transporte de varios tipos de átomos agregados.
- b) Las películas depositadas en un ambiente libre - de oxígeno muestran una fuerte absorción óptica en la región del visible, así como una alta concentración de portadores; por otro lado, películas depositadas por Sputtering con una presión - parcial de oxígeno (debida a un porcentaje aprox. 10%) de este en la mezcla con Ar, del gas utilizado en el Sputtering, muestra una absorción óptica similar a la reportada para el ZnO en polvo.

c) La temperatura del sustrato tiene una marcada influencia sobre las propiedades eléctricas de las películas dopadas de Ga, con películas depositadas por Sputtering a ciertas temperaturas se observa un comportamiento que nos sugiere la existencia de barreras potenciales intergranulares.

Las conclusiones de esta investigación fueron las siguientes:

Las propiedades de la película ZnO depositada por Sputtering en ciertos casos pueden ser fuertemente dependientes de las condiciones de deposición.

En particular, una película depositada por Sputtering en una atmósfera con menos del 10% de oxígeno muestra un incremento en la velocidad de crecimiento, un marcado incremento de la absorción óptica en la región del visible y una alta densidad de portadores libres comparada con una película depositada por Sputtering que contenga más del 10% de oxígeno en una atmósfera.

La absorción óptica y los defectos en los donadores los cuales aparecen a los 400 °C en las películas deficientes de oxígeno fueron atribuidos a vacantes de oxígeno en la superficie.

Las películas depositadas por Sputtering en una atmósfera con una concentración mayor de 10% de oxígeno se observó poseían una absorción similar a la que poseía el ZnO polvo rico en Zn y fué atribuido a los centros formados por los intersticios en el Zn. Para películas depositadas por Sputtering bajo adecuadas condiciones de concentración de oxígeno, se observó que las propiedades no eran afectadas por la composición del ambiente.

El control de la temperatura del sustrato proporciona un método conveniente para variar la concentración de portadores en más de 2 veces en orden de magnitud para películas depositadas por Sputtering desde una tarjeta; un análisis de la dependencia de la temperatura con respecto a la concentración de donadores, muestra que existen al menos tres niveles de donadores por uno de aceptor.

La movilidad en muestras contaminadas para un rango de 10^{13}cm^{-3} aparece controlada por las barreras de potencial intergranulares (potencial de barrera) mientras que muestras contaminadas en un rango mayor de 10^{19}cm^{-3} no tiene barreras; las muestras que han sido sinterizadas presentan una dependencia de la movilidad con la temperatura, parecida a la de los monocristales de ZnO pero disminuida por un factor constante.

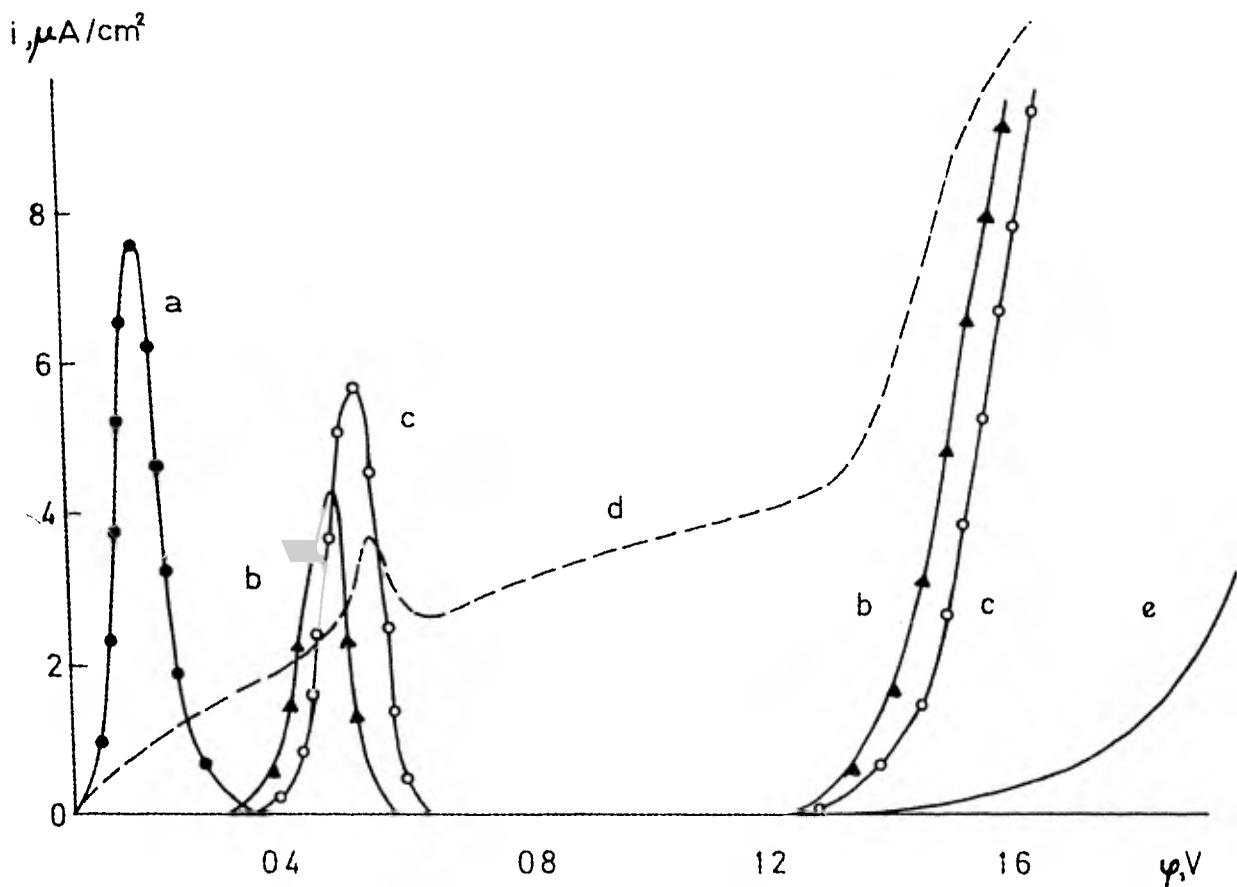
A. I. Kulak et. al. (17),

Estudian la oxidación anódica de metales sobre dióxido de Titanio.

Los sistemas de electrodos consistentes de un metal depositado sobre la superficie de un semiconductor, ha despertado interés recientemente. Ciertos electrodos pueden ser usados en particular, como fotoánodo o fotocátodo en la fotoelectrólisis del agua (20,22,23) Un importante requerimiento para electrodos de celdas fotoelectroquímicas los cuales presentan ciertas limitaciones en el uso de un número de materiales semiconductores es una estabilidad relativa a los efectos de oxidación anódica e irradiación ultravioleta. Para el caso de los semiconductores en los que se ha depositado un metal, se estudia su inestabilidad en función del semiconductor, así como -- también la inmunidad de las partículas finas del metal depositado. Es de gran interés el estudio de la oxidación anódica de metales depositados sobre superficies semiconductoras; El uso del TiO_2 como sustrato de prueba se debe a que es uno de los fotoelectrodos más estables. Usándolo debería evitar efectos complicados asociados con la inestabilidad del semiconductor en sí.

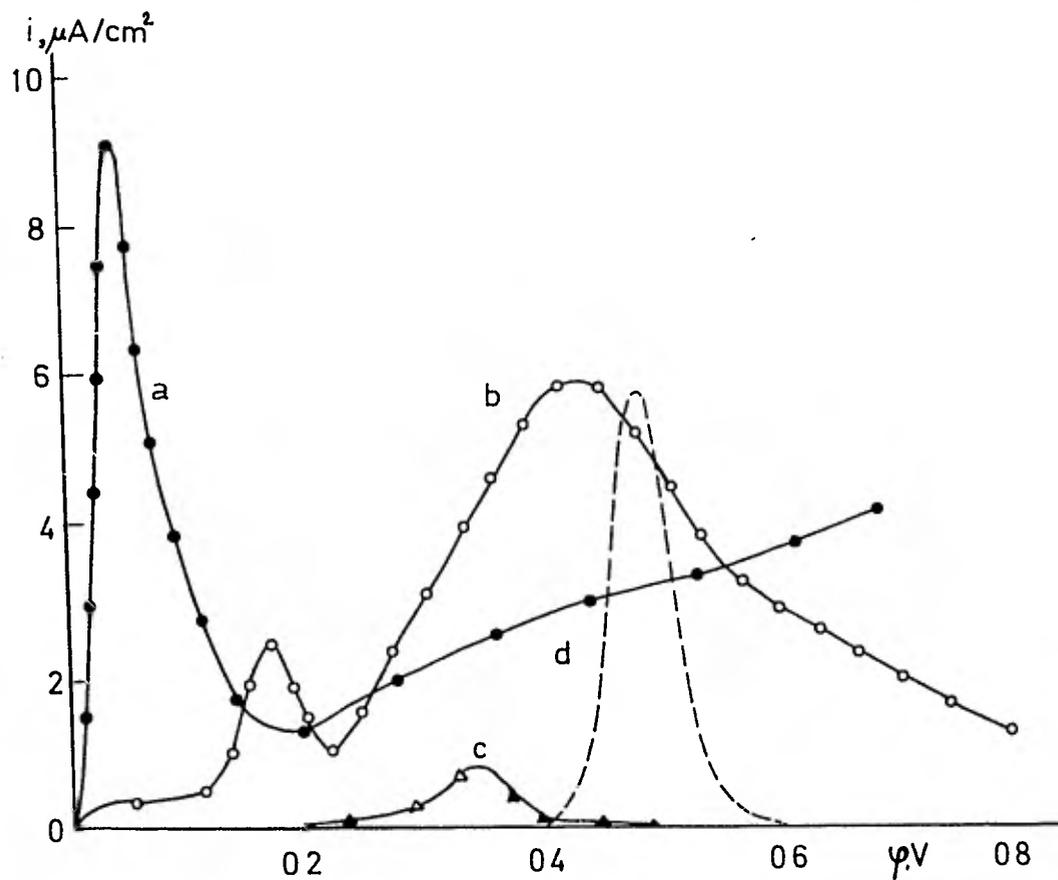
En este artículo se reportan los resultados obtenidos, estudiando la oxidación anódica, de plata, cobre y paladio depositados sobre la superficie de electrodos de TiO_2 tipo película, teniéndose dos tipos de imperfección: alto contenido y bajo contenido. Los grados de imperfección para los cuales se mencionó la concentración de donadores ionizados fueron $(1-5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para electrodos de alto contenido y $(1-5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para electrodos de bajo contenido. Los electrodos de alto contenido fueron amorfos, mientras los de bajo contenido tenían una estructura cristalina.

Resumiendo los datos experimentales reportados en las gráficas (33,34,35), se puede observar que la región del potencial donde la deposición del metal es efectiva (oxidación del metal o del H_2O) cambia a valores más positivos en función de que se deposite un metal con un potencial de electrodo menos positivo (Cu) a uno con un potencial del electrodo más positivo (Pd). Entonces, Cu produce un pico de corriente sobre electrodos de bajo contenido en la región entre 0 y 0.2V, Ag produce un pico de corriente entre 0.4 y 0.6V y otro entre 2.0 y 4.0V, y Pd sólo produce un pico entre 2.0 y 4.0V. Esta tendencia, la cual es particularmente distinta para electrodos de bajo contenido, parece aumentar a causa de los estados de superficie formados por las partículas de metal depositado en las series de Cu, Ag, Pd, y ésto ocasiona el cambio hacia potenciales más anódicos, en el intervalo de potenciales donde las partículas depositadas presentan su influencia.



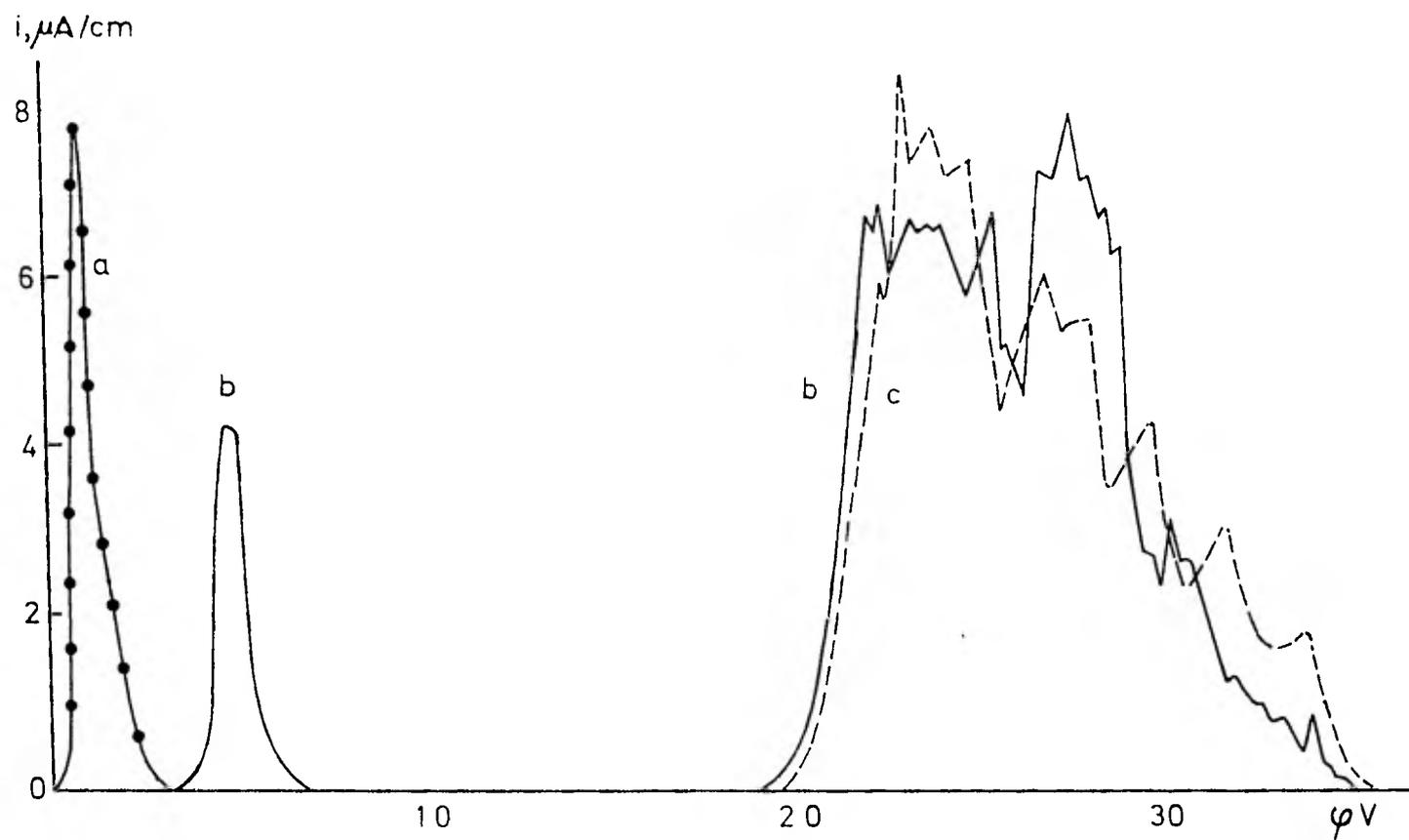
Curvas potenciodinámicas deEGD (electrodo de gran defecto) en una solución de K_2SO_4 0.05N a) Electrodo con depósito de cobre b) Depósito de paladio c) Depósito de plata d) Electrodo cubierto con un alambre de plata e) Electrodo original (sin depósito metálico)- Velocidad de barrido de potencial 40 mV/seg.

Figura 33



Curva potenciodinámica de EGD con depósitos de plata en la solución:
 a) 0.1 N KSCN + 0.5 N K₂SO₄, b) 0.1 N K₄ Fe(CN)₆ + 0.5 N K₂SO₄,
 c) 0.5 N KOH, d) 0.5 N K₂SO₄. Vel barrido de 40 mV/seg

Figura 34



Curvas potenciodinámica para EBD (electrodo de bajo defectos) con depósito de plata (b), cobre (a) y paladio (c). La velocidad de barrido de potencial fue 40 mV/seg.

Figura 35

Tucceri y Posadas (29),

Estudian el problema de la distribución de potencial a lo largo de un electrodo de películas metálicas delgadas en condiciones de polarización por corriente continua el cual fué reconsiderado, tomando en cuenta o asumiendo que el proceso -- del electrodo sigue una relación corriente-potencial del tipo Buttler Volmer, y que el potencial dentro del electrodo puede ser linealizado. La solución de la distribución de potencial a lo largo de la película es aplicada a dilucidar la teoría -- del método de medición de resistividad del electrodo en presencia de un proceso electroquímico-faradaico. La posibilidad de acoplamiento entre la corriente faradaica y la medida de corriente dentro del electrodo fué tomada en cuenta bajo la suposición de que las corrientes electroquímicas no eran demasiado elevadas. Este efecto de acoplamiento se ha visto que era insignificante; Se obtuvo una ecuación para evaluar la resistividad de la película.

Conclusiones:

Suponiendo que la distribución de potencial a lo largo del electrodo puede ser linealizada; se obtuvo una solución válida para corrientes anódicas y catódicas para la distribución de potencial en un electrodo resistivo.

Cuando el sobrepotencial aplicado es suficientemente pequeño, la corriente directa se iguala a la corriente de polarización dividida por el área del electrodo y la distribución de potencial en la película muestra una relación simple de la ley de ohm, la cual envuelve una corriente promedio en la película.

Se desarrolló la teoría para obtener el cambio en la resistividad de un electrodo:

Para corrientes electroquímicas y medidas no muy elevadas, el acomodamiento entre ellas puede ser ignorado.

Bajo estas condiciones la distribución de potencial entre los extremos de la película en el método del árbol de contacto, puede ser separado y la contribución óhmica determinada.

Si la película no se disuelve, el cambio de resistividad con el sobrepotencial puede ser obtenido del cambio en la resistencia. Si la película es simétrica respecto al contacto del centro, una medición de la distribución del potencial en los extremos será suficiente para conocer su resistencia.

L.A. Harris y J. A. Hugo (14),

Estudian los propósitos recientes para un nuevo tipo de colector solar y electrolizador por lo cual han estimulado su interés en las propiedades del silicio como electrodos en medio acuoso.

Es bien conocido que el silicio es inestable bajo estas condiciones, debiéndose a ésto la tendencia a formar una capa aislante de SiO_2 sobre su superficie. Una modificación y protección de la superficie del "Si" por deposición de un material de manera de formar un electrodo transparente y estable, es necesario si el uso del "Si" como un activo absorbedor de luz en la celda electroquímica es retenido.

Examinando las propiedades que como agente recubridor posee el platino, debido a las propiedades catalíticas de este material, se descubrió que propiamente depositadas, películas delgadas y continuas de Pt sobre Si podían tener interesantes propiedades. Las películas fueron caracterizadas por microscopía, por transmisión de electrones y por técnicas electroquímicas, principalmente por voltametrías cíclicas y comportamiento fotoelectroquímico. Estas mediciones fueron usadas para proveer alguna información observando la naturaleza eléctrica de la interfase entre la película de platino y el sustrato de Si.

Procedimiento experimental.

Las muestras utilizadas, semiconductores monocristalinos, fueron pulidos hasta obtener formas de obleas (de Si).

Ambas obleas tipo "n" y "p", presentando resistividades de $1 \text{ } \Omega$ ó $2 \text{ } \Omega$ acerca de $50 \text{ } \Omega$ -cm y con las caras (100) ó (111) expuestas fueron usadas. Las obleas fueron desengrasa-

das en acetona y metanol, después enjuagadas en agua destilada y finalmente limpiada en HF diluido para remover el óxido formado sobre su superficie antes de ser montado en el sistema de vacío para futuro tratamiento. Los pasos cruciales en la preparación de la película delgada de Pt son: el "limpiado" iónico del sustrato de Si y la deposición por Sputtering del Pt. En algunos de los trabajos iniciales estos pasos fueron hechos en un sistema rf Sputtering, pero todos los demás trabajos aquí reportados fueron hechos, con resultados similares, en un sistema Veeco Microetch, adecuándose a una base de presión menor y mejores condiciones reproducibles.

El sistema de vacío fué bombeado a cerca de 2×10^{-6} Torr admitiendo antes gas argón a una presión de aproximadamente 8×10^{-5} Torr. A esta presión un plasma de argón puede ser mantenido en la fuente de haz iónico y un haz de iones con una densidad de corriente de aproximadamente 0.95 ma/cm^2 a 500 v de aceleración fué producido. El haz de iones argón puede ser interceptado por un cañón de control manual.

para el dekapado por iones (backsputter) de la superficie de Si, la oblea fué colocada bajo el haz con el cañón cerrado y después expuesto al haz por períodos específicos de tiempo.

La oblea fué entonces inmediatamente movida; --- después fué colocada para recibir los átomos de Pt desde una tarjeta de Pt colocada diagonalmente en la región del Haz. El cañón fué entonces abierto hasta que la cantidad de Pt requerida fué depositada, indicada por un monitor de espesores de cristal de cuarzo montado al costado del soporte de la muestra.

La exactitud del monitor de espesores de cristal de cuarzo fué checada por un indicador de espesor de películas - arriba de 1000 Å por mediciones con un betascopio, medición - de absorción de rayos X y por análisis colorimétricos de películas de platino disueltas en agua regia.

Las pruebas electroquímicas fueron hechas en una celda construida especialmente con 3 compartimientos en vidrio, pyrex. La muestra fué colocada en el centro del compartimiento de trabajo opuesto a una ventana a través de la cual la muestra podrá ser iluminada. En los compartimientos restantes se colocaron el contraelectrodo y el electrodo de referencia (Hidrógeno), la mayoría de las pruebas fueron hechas con una solución de H_2SO_4 1N como electrolito. Esta celda además está proveida de una bomba centrífuga para evitar la acumulación de burbujas sobre la superficie del electrodo. Las características electroquímicas fueron medidas con un potenciostato (Pine Instrument Company RDE 3) y un registrador X-4 (Hewlett Packard 7046A).

Resultados:

La tendencia del Si a oxidarse en el electrolito -- acuoso se muestra claramente en el voltamograma de la (Fig.36) la delgada capa aislante sirve para incrementar el sobrevoltaje del H_2 , efecto visible en la parte catódica de la curva.

El fotoefecto y cambio de voltaje observado cuando - el Pt es depositado sobre el Si - "p" (Fig. 37) puede verse -- realizando un barrido anódico-catódico; en esta figura se -- muestra una oxidación y condiciones bastante diferentes con o sin iluminación.

La estabilidad de esta película de Pt bajo fuertes - condiciones de oxidación se muestra en la (Fig.38), se utilizaron 20 Å de espesor en la película de Pt y de 10 - 20 seg.de decapado.

Con el fin de evaluar la importancia del decapado - por iones, paso anterior a la deposición de Pt, una serie de - películas de 20 Å fueron depositadas sobre sustratos de Si tipo "n" después de diferentes exposiciones del haz de iones argón. La (Fig. 39) muestra las voltametrías cíclicas obtenidas para estos especímenes.

La (Fig.40) muestra una serie de voltamogramas obtenidos para algunos especímenes de esta serie. Estos indican - que la transición ocurre entre 16 y 20 Å de material depositado cuando el Pt es insuficiente, como en esta serie (Fig. 40), la mayor parte del material depositado debe haberse consumido - en la formación de un compuesto intercapa, dejando poco del Pt metálico para que funcione como un buen catalizador, mostrando también la facilidad para notar estas deficiencias.

La (Fig.41) muestra las voltamogramas de barrido --

simple obtenidos para el Pt - Si en la forma descrita en conexión con las pruebas de la (Fig. 36).

Los grandes sobrevoltajes del hidrógeno resultaron de la necesidad del aplanamiento de las bandas (por aplicación de voltaje negativo al Si) ya que la banda de conducción de los electrones pueden enriquecer la superficie donde los iones H^+ pueden ser reducidos.

La suavidad y uniformidad de las películas de Pt adecuadamente depositadas, debe ser atribuida a la inmovilidad de los primeros átomos de Pt que llegan a la químicamente limpia y activa superficie del Si desde que el Pt y el Si interactúan para formar distintos compuestos, los átomos de Pt iniciales - tienden a ser quimisorbidos con suficiente energía de enlace para prevenir su subsecuente migración sobre la superficie.

Estos hechos experimentales han demostrado que aproximadamente 20 seg. de decapado iónico son requeridos para un buen resultado. Es esto razonable para asumir que el desorden superficial en el sustrato es también un factor importante en la adhesión y estabilidad de las películas depositadas. Estas presunciones son consistentes con recientes observaciones del crecimiento de las películas de Pt sobre un monocristal y sobre Si amorfo hechas bajo condiciones de ultra alto vacío.

Los materiales aquí utilizados son de un costo elevado por lo que propone esto como modelo a futuras investigaciones utilizando sustratos policristalinos (más baratos) y otros metales para su protección.

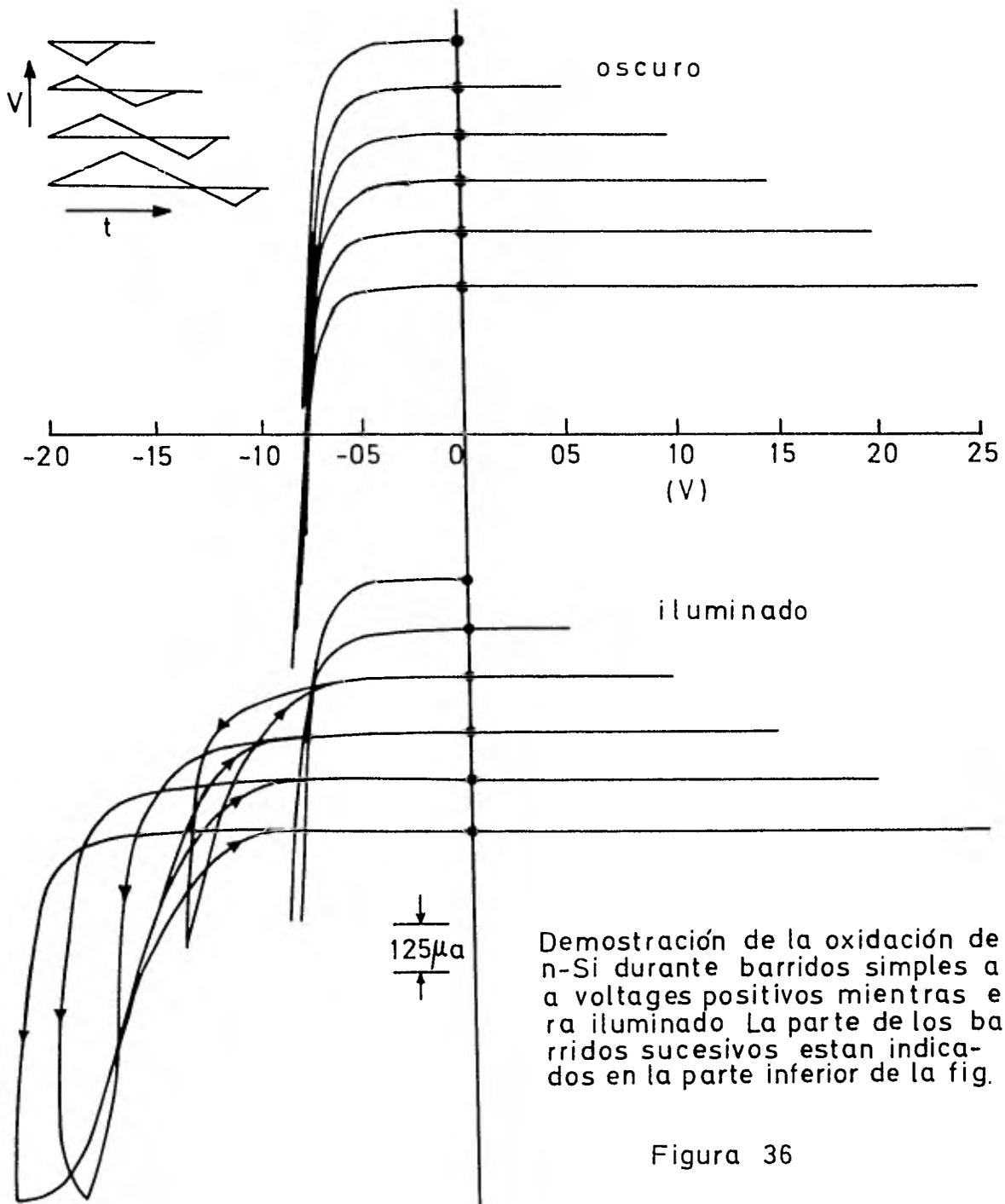
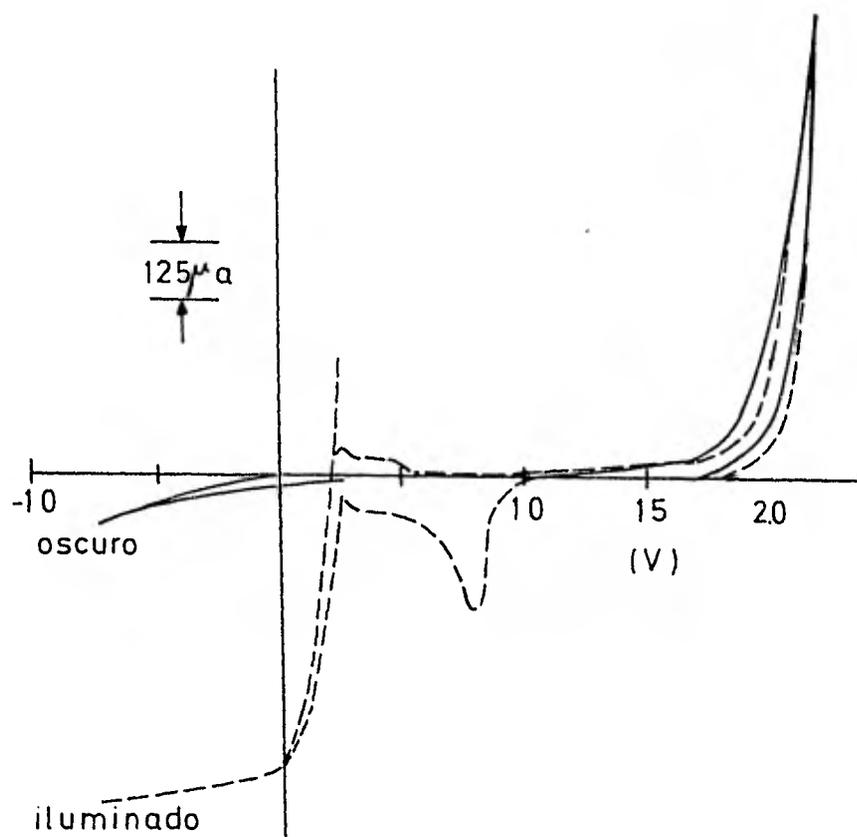
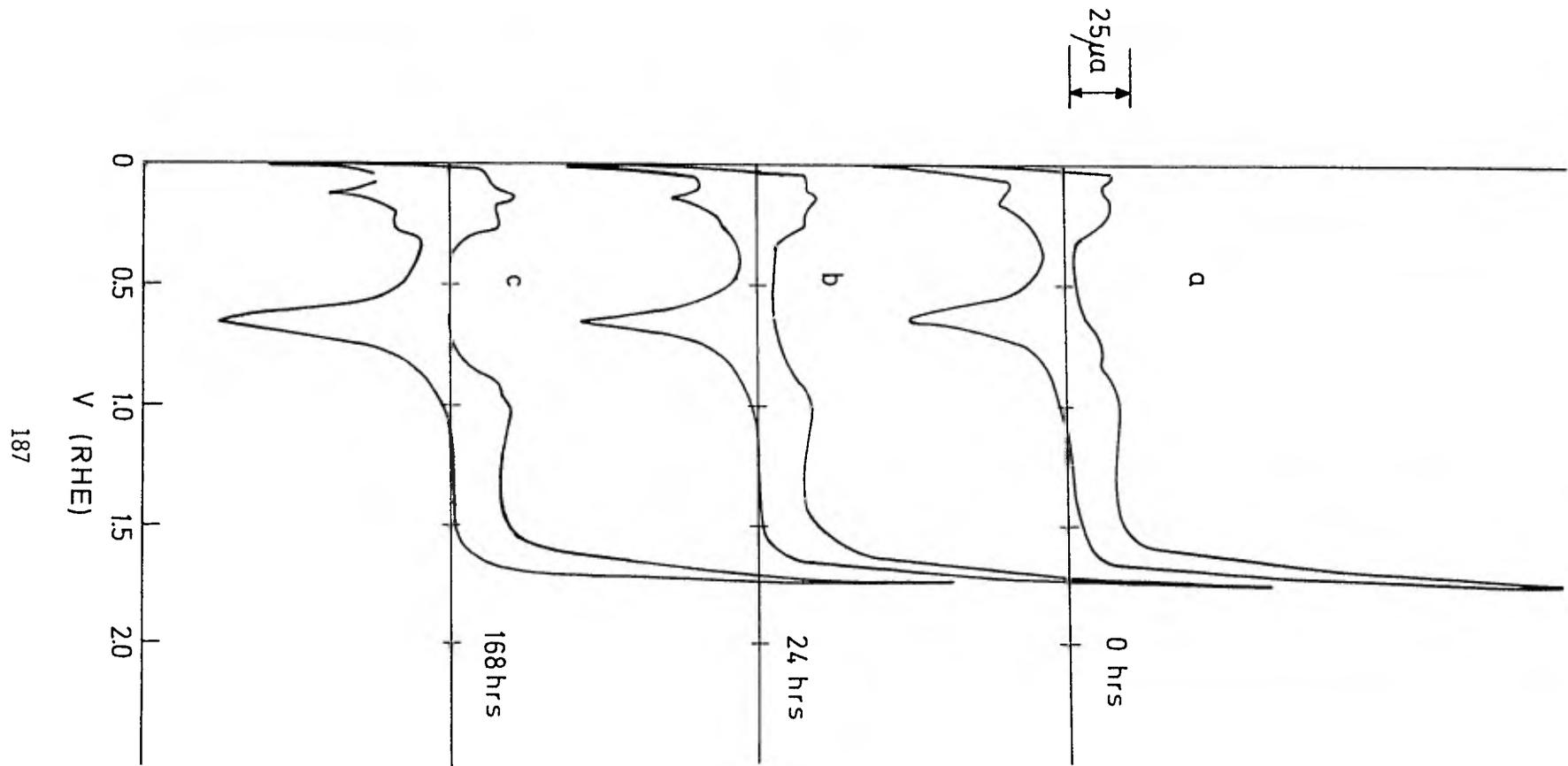


Figura 36



Voltamograma de barrido simple de 20 \AA de Pt sobre p-Si mostrando diferentes comportamientos en oscuro y bajo iluminacion La velocidad de barrido fue 100 mv/seg

Figura 37



Voltamogramas cíclicos de 20 \AA de Pt sobre n-Si mostrando una estabilidad a la oxidación. La velocidad de barrido fue de 100 mV/seg . a) Respuesta inicial, b) Después de 24 hrs a 1.75 V , c) Después de 168 hrs a 1.75 V .

Figura 38

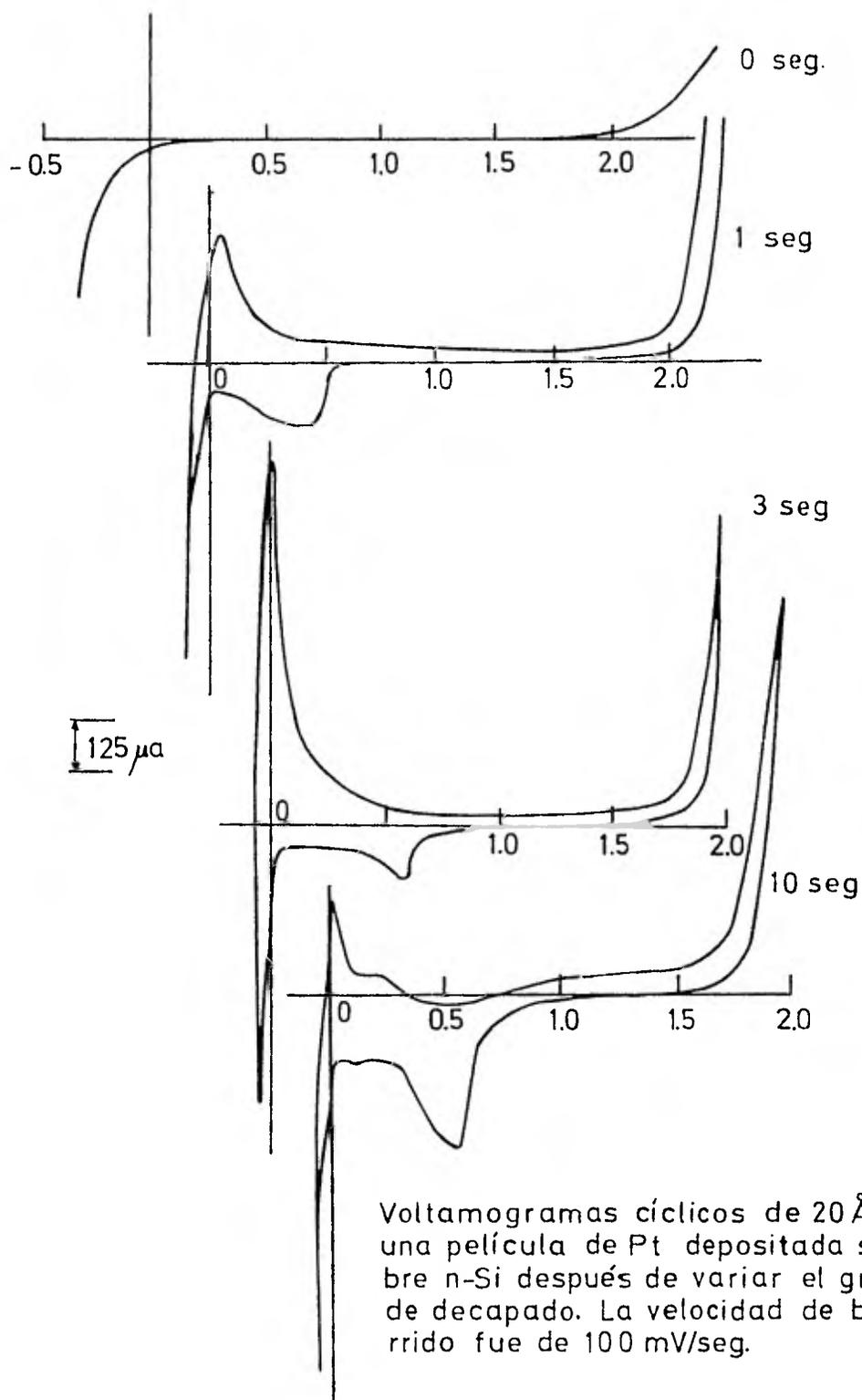


Figura 39

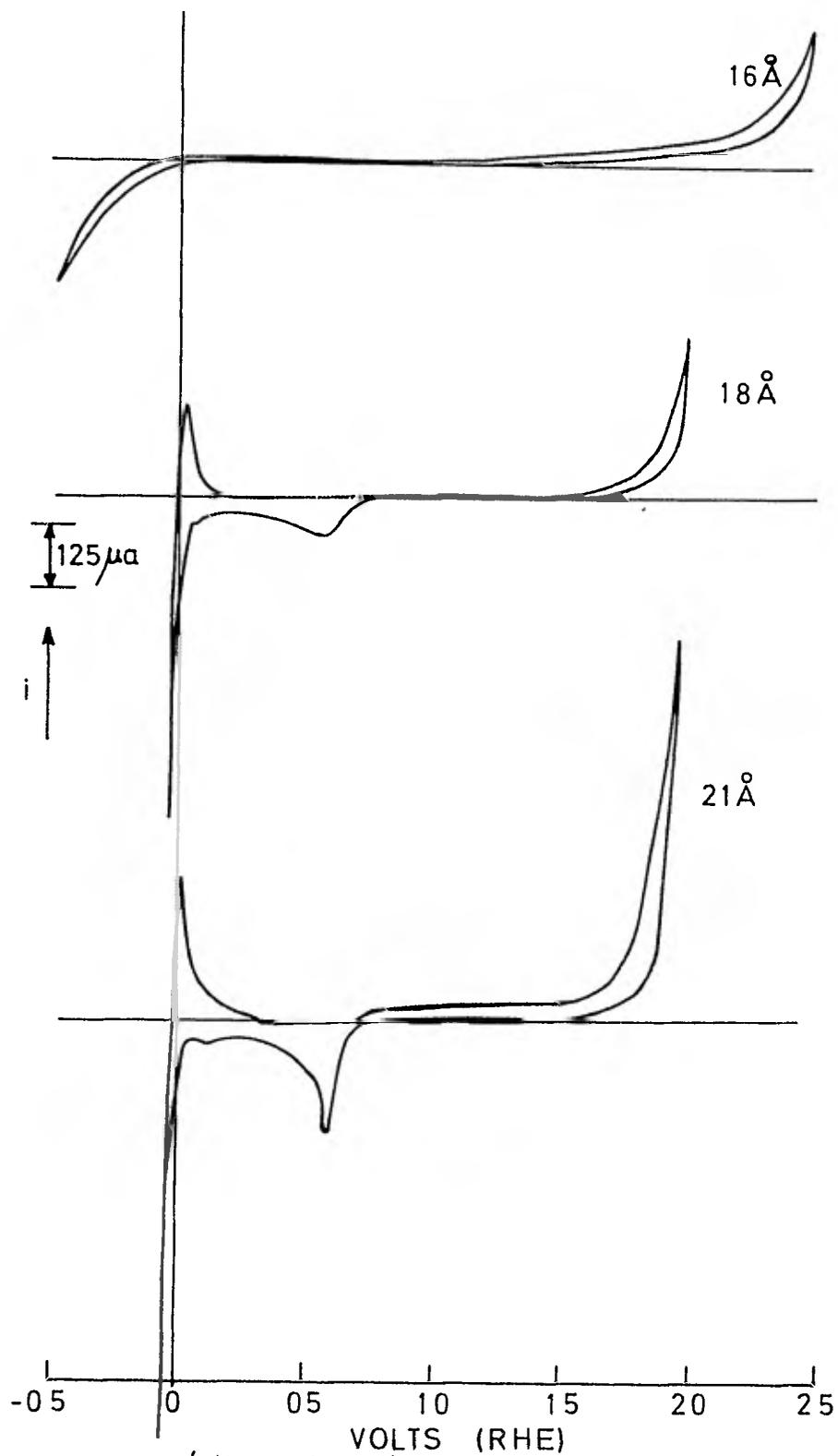
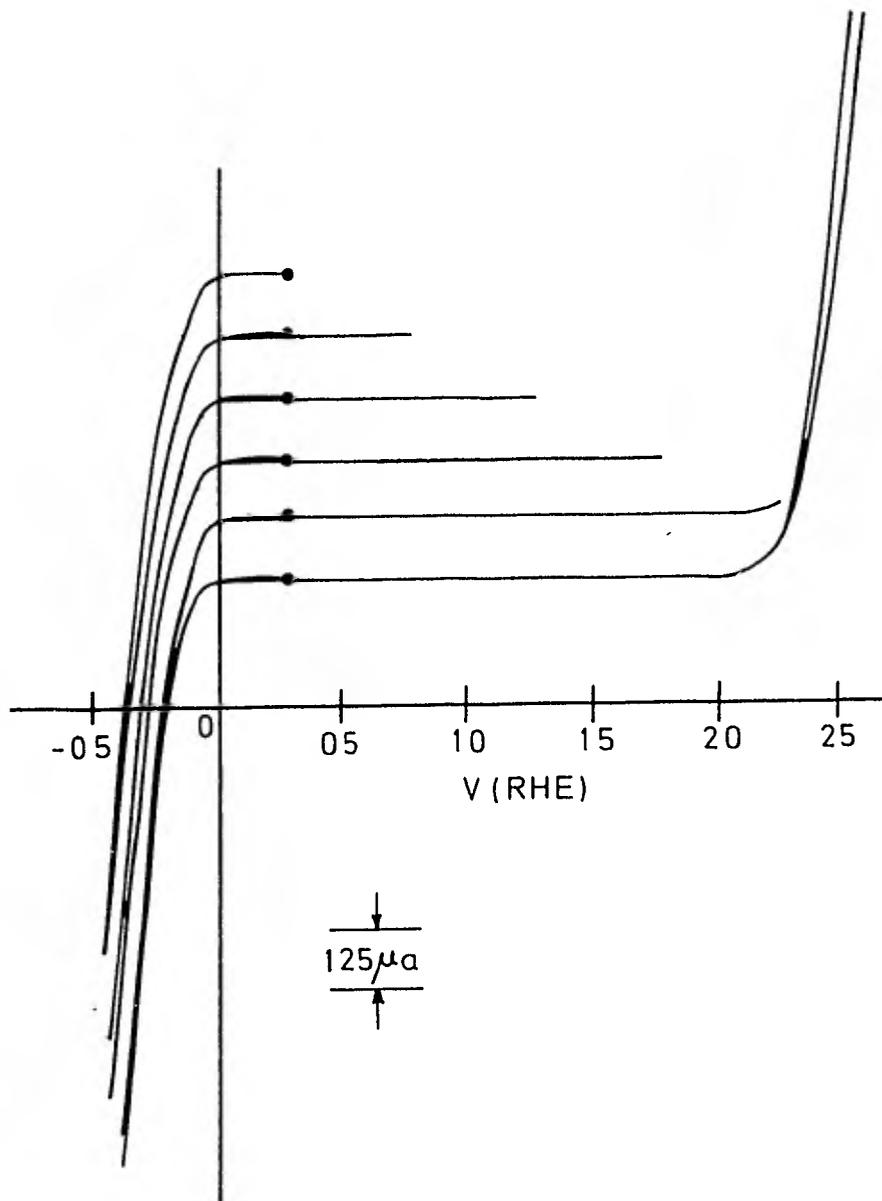


Fig.40: Voltamogramas cíclicos de películas de Pt de varios espesores depositadas sobre n-Si después de 20 seg. de decapado iónico. La velocidad de barrido fué de 100 mV/seg.



Voltamogramas de barridos simples de aproximadamente 15 \AA de Pt sobre n-Si después de un calentamiento en argón a 350°C durante 15 min.

Figura 41

E. T. Eisenmann (6)

Ha estudiado la posibilidad de que una modificación cristalográfica del oro fuera formada debida a la irreversibilidad de la electrocristalización. El oro depositado por Sputtering debería entonces también cristalizar con esta estructura ya que se caracteriza por una irreversibilidad extrema este proceso de deposición. Numerosas líneas de difracción a bajos ángulos fueron recopilados para Au depositado por Sputtering (Fig. 42). Una muestra de oro depositada por Sputtering fué removida de su sustrato y templada a 700 °C por 56 hrs., el modelo de difracción producido se muestra a continuación (Tabla V).

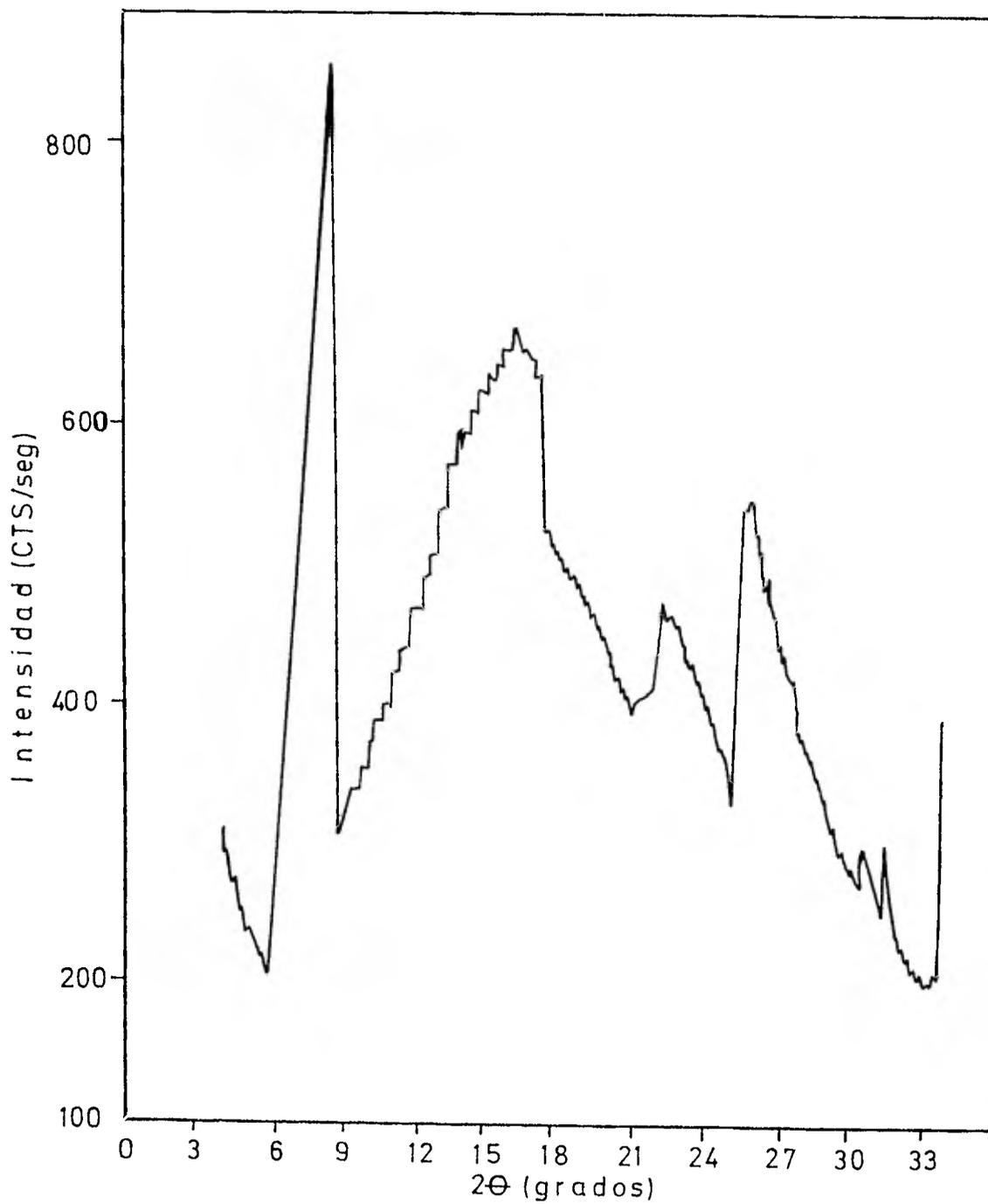


Figura 42 Angulos de reflexión bajos como los mostrados en Au depositado por sputtering

T A B L A V

Modelo de difracción de rayos X del oro depositado por Sputtering después de un templado a 700°C por 56 hrs.

A n g u l o 2θ					
Experimental	Calculado	d (Å)	h	k	l
2.3	2.41	38.41	1	0	0
8.3	8.34	10.652	2	2	0
13.6	13.66	6.511	4	4	0
14.2	14.26	6.237	5	3	1
17.2	17.49	5.155	7	1	1
22.4	22.45	3.969	9	2	0
25.6	25.44	3.480	<u>10</u>	3	1
31.2	31.58	2.840	<u>10</u>	8	2
38.2	38.2	2.356	9	9	9
41.2	41.21	2.191	<u>16</u>	5	0
48.55	48.58	1.875	<u>16</u>	8	8
77.65	77.60	1.23	<u>27</u>	9	9
81.72	81.76	1.18	<u>18</u>	<u>18</u>	<u>18</u>

Para radiación K α de cobre. Los ángulos calculados corresponden a una celda cúbica unitaria con $a_0 = 36.721 \text{ \AA}$

La tabla muestra una serie de datos (ángulos de difracción) obtenidos con una celda cúbica unitaria $a_0 = 36.721 \text{ \AA}$. Este valor es con una buena aproximación nueve veces más grande que la celda constante del oro reticular cúbico centrado en las caras.

Las líneas extras en el modelo de difracción para el oro depositado por Sputtering nos muestran las poliformas. Estas poliformas son formadas por pilas de películas idénticas - en diferentes arreglos.

Stuart Fordyce y Ruh Baum (7)

Realizaron estudios por espectroscopia Raman e Infraroja por reflexión de soluciones de ZnO en KOH (7.5 y 15 M respectivamente), con una relación OH/ZnO que variaba de 8 a 16, encontrando que las especies - predominantes en estas soluciones poseen una simetría tetraédrica (grupo puntual T_d) y corresponden presumiblemente a los iones zincato $[Zn(OH)_4]^{-2}$; las frecuencias y asignamientos para éstos, descuidando los átomos de hidrógeno son $\nu_1 (d_1) = 484 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 (f_2) = 430 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 (f_2) = 322 \text{ cm}^{-1}$

T A B L A VI

Frecuencias fundamentales observada para el ión zincato $Zn(OH)_4^{-2}$ bajo una simetría (T_d) ignorando los átomos de hidrógeno.

Raman	Ir (reflexión) (cm^{-1})	Ir (MATR) (cm^{-1})	Simetría (T_d)
484 _p			$\nu_1 (a.)$
430	430	400	$\nu_3 (f_2)$
322		300?	$\nu_4 (f_2)$
285			$\nu_4 (e)$

M. Hecg, et. al. (16)

Estudiaron por espectroscopia de masas, por descarga fosforescente y por difracción de rayos X, Sputtering reactivo de tarjetas de ciertos metales nobles (Au, Pt), así como de metales oxidables (Co, Sn); se concluyó que:

- 1) La oxidación de las tarjetas ocurre para Sn y Co.
- 2) Ocurre una reacción de plasma para todos los metales, especialmente para Au.
- 3) Ocurre una descomposición química del AuO y una oxidación a estados superiores en los sustratos de Pt, Co y Sn.

Resultados finales específicos:

- 1) En la mayoría de los casos la oxidación de la tarjeta en un plasma de oxígeno es un proceso efectivo; sin embargo, para metales nobles la tarjeta parece permanecer libre de la película de óxido.
- 2) La reacción en el plasma ocurre en todo proceso; el AuO parece ser más notable en la fase gas que en la fase sólida.
- 3) Las reacciones en el sustrato son más complejas: Descomposición de Au y oxidación a estados superiores para Pt, Co y Sn frecuentemente ocurren.

IX.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Bardeen, J., Phys. Rev. 71 717 (1947)
- 2.- Barnes, James O., David J. Leary and A.G. Jarden, "Relations hip Between Deposition Conditions and Physical Properties of Sputtered ZnO", J. Electrochem, Soc. Solid State science and technology, - 1636 - 1640 (1980)
- 3.- Borisor, E. y Piatnora, F. "Los Secretos de los Semiconductores" Ed. MIR Moscú (1975)
- 4.- Carter G. and J.S. Collegen, "Ion Bombardment of Solids" Chapt. 7 Elsevier, New York, (1968)
- 5.- Castro Acuña C.M. "Estudio de Propiedades Fotoelectroquímicas en Semiconductores", Tesis maestría, - Facultad de Química U.N.A.M. (1981)
- 6.- Eisenman E.T., "X - Ray Diffraction Studies of Electrodeposited and Sputtered Hard Gold", J. Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology, 1349 1354, (1980)
- 7.- Fordyce Stuart and Ruh Baum "Roman Spectroscopy and Infrared Reflection to Solutions of ZnO in KOH" J. - Electrochemical Soc. (1975)
- 8.- Frits, H.P. and W. Treptow, Z. Nature forsch 25b, 1338 (1970)
- 9.- Gerischer, H., Advances in Electrochem and Electrochem Engineering 1, 139 (1961)
- 10.- Gerischer, H. and W. Mindt. Electrochim, acta 13, - 1329 (1968)

- 11.- Gerischer, H. "electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination", J. Electrochem - Soc., 113, 11, (1966)
- 12.- Gerischer, H., J. Vac. Sei Technol, 15, 1422, (1978)
- 13.- Gerischer, H., "On The Stability of Semiconductor Electrodes Against Photodescomposition ", J. Electroanal, chem., 82, 133-143,(1977)
- 14.- Harris, L.A., and J.A. Hugo "Thin Platinum Films on Silicon", J. Electrochem Soc. Electrochemical Science and - Technology., 128 (6), 1203-1211, (1981)
- 15.- Hauffe, J., J. Range and K. Volenik, Ber. Bunsenges, - Phys, Chem. 74, 286, (1970)
- 16.- Hecg, M.A.Hecg, and M. Liemans, "Some Experimental Aspects of de reactive Sputtering" J. appl, phys 49 (12), 6176-6178 (1978)
- 17.- Kulak, A. I., V.P. Parhomov, v.v. Sviridor, and G.L. -- Shchukin, Elektrokhimiya 15, 1380, (1979)
- 18.- Kulak, A.I., V.V. Sviridor, V.P. Pakhomov, and G. L. Shchukin "Anodic Oxidation of Metals on Titanium Dioxide", Plenum -- Publishing Corporation, 93-96, (1980)
- 19.- Mc Kubre, M.C.H., D.D. and Mc Donald, J. Electrochem. Soc. 128 (3) 524 (1981)
- 20.- Nakato, Y.K. Abe, and H. Tsubomura, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 80 1002 (1976)
- 21.- Nakato, Ohnfshi. Tsubomura. "Photo-Electrochemical Behaviors of Semiconductor Electrodes Coated with Thin Metal Films", Chemistry Letters, Chemical Society of Japan, 883 - 886, - (1975)

- 22.- Nakato, S. Y. Tonomura, and H. Tsubomura, Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 80, 1289, (1976)
- 23.- Pakmov, A. I. Kula K., and G.L. Shchukin, Elektrokimiya, 14, 1428, (1978)
- 24.- Rubalcava Rolando, Tesis Licenciatura, Facultad de Química U.N.A.M. (En preparación)
- 25.- Sigmund P., Phys. Rev. 184, 383 (1969)
- 26.- Takamura Asanov, K. Takamura, W. Nippe and E. Yeayer, J. Electrochem. Soc., 117, 626, (1970).
- 27.- Thompson M.W., Phil. Mag. 18, 377 (1968)
- 28.- Townsend, P.D., J.C. Kelly and N.E.W. Hartley, "Ion Implantation, Sputtering and Their applications" Chapter 6. Academic Press, London, (1970)
- 29.- Tucceri R.I., and D. Posadas "Theoretical Approach to the Resistive Behavior of Thin Solid Film Electrodes Under -- Direct Current Polarization", J. electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology, 1478-1483, (1981)
- 30.- Vijn, A.K., "Electrochemistry of Metals and Semiconductors", Marcel Dekker Inc. New York, (1973)