



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE DIOXIDO DE TITANIO DOPADAS CON COBALTO”

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E

INGENIERIA DE MATERIAES

P R E S E N T A

IMT. NÉSTOR EFRÉN MÉNDEZ LOZANO

TUTOR: Dr. LUIS MIGUEL APÁTIGA CASTRO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. MIGUEL ÁNGEL OCAMPO MORTERA

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

Dr. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ

CINVESTAV

MÉXICO, D.F. DICIEMBRE 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Ha sido mucho el trabajo realizado para este proyecto y han sido muchas las personas e instituciones que han colaborado para la realización de este trabajo, me siento afortunado de haber trabajado con cada persona que aportó algo para la culminación de este proyecto.

Al Conacyt por el apoyo económico durante mis estudios en el país y durante la realización de la estancia de investigación en España. A CFATA-UNAM Y UAQ, instituciones en las que realice mis estudios y todas las mediciones realizadas para este trabajo.

Quiero agradecer principalmente a mi asesor al Dr. Luis Miguel Apátiga Castro por todas sus ideas, comentarios y sugerencias durante la realización del trabajo, por su apoyo en cada duda y cada obstáculo que se presentó y sobre todo por guiarme en mi formación y ayudarme a aprender a resolver las cosas con paciencia.

A los Doctores y compañeros que me ayudaron durante mi estancia de investigación en la Universidad Carlos III de Madrid, al Dr. Juan Baselga, la Dra. Berta Herrero, el Dr. Javier Pozuelo, la Dra. María González, María Crespo, Amaia Llorente.

A todos mis compañeros de generación, a todos los que conocí durante mi trabajo en CFATA y durante mi estancia en España. A todos mis profesores por sus enseñanzas y conocimientos, a la Dra. Beatriz Millán, Dr. Jose Luis Aragón, Dr. Eric Rivera, Dra. Antonieta Mondragón, Dr. Rafael Quintero, Dr. Miguel Ocampo.

A la Dra. Alicia del Real y al señor Antonio Loaeza por las medidas de SEM, a la Dra. Beatriz Millán por su colaboración y conocimientos para los estudios de Rayos X, a la Dra. Genoveva Hernández por las mediciones de Espectroscopía Raman y a la Dra. Carmen Peza por su ayuda en las mediciones de Espectroscopía UV-Vis.

A mi bonita Vianey por su comprensión y su paciencia, por ser mi equilibrio en todo lo que hago y estar siempre que la necesito pero sobre todo por su amor.

Y por último pero no menos importante a mi familia, a mis papas Pedro Méndez Alvarado y Elida Lozano, por su apoyo, sus consejos, su amor y porque son mi motivo para seguir adelante, a mis hermanos Pedro Alejandro y Rosa Elida y a mis sobrinos Oswaldo, Omar y Tabata.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de TiO_2 dopadas con cobalto depositadas sobre sustratos de silicio y vidrio utilizando la técnica de depósito químico en fase vapor a partir de precursores metal-orgánicos como el isopropóxido de titanio y el acetilacetonato de cobalto, las películas fueron dopadas con diferentes concentraciones de cobalto de 2 %, 4 %, 6 %, 8 % y 10 %.

Con la síntesis y caracterización de nuestro material se logró un mejor entendimiento sobre la metodología de síntesis así como el mejoramiento hasta cierto punto de las diferentes propiedades físicas y químicas del material. La estructura cristalina de todas las muestras preparadas se caracterizó por difracción de rayos X para poder comprobar la existencia de la fase anatasa del TiO_2 ; mediante espectroscopía Raman se complementaron los resultados obtenidos observándose los modos vibracionales característicos del TiO_2 en su fase anatasa.

La morfología y crecimiento de las películas se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) observándose un crecimiento tipo flor en todas las muestras. Por último la caracterización óptica de las muestras se realizó por espectroscopía UV-Vis obteniendo con estos resultados un valor del ancho de banda prohibido para cada muestra obtenida y la relación que existe entre la cantidad de impurezas en cada muestra y su mejora en cuanto a sus propiedades electrónicas.

ABSTRACT

In this study, thin films of TiO_2 doped with cobalt deposited on glass and silicon substrates were synthesized using the technique of vapor phase chemical deposition from metal-organic precursors such as titanium isopropoxide and cobalt acetylacetonate, the films were doped with different concentrations of cobalt 2 %, 4 %, 6 %, 8 % and 10 %.

With the synthesis and characterization of our material is achieving a better understanding of the synthesis methodology also improved to some extent on the different physical and chemical properties of the material. The crystal structure of all prepared samples were characterized by X-ray diffraction to confirm the existence of anatase phase of TiO_2 ; Raman spectroscopy results were complemented observing the characteristic vibrational modes of TiO_2 in its anatase phase.

The morphology and growth of the films was characterized by electron microscopy (SEM) observed a flower-like growth in all samples. Finally the optical characterization of the samples was performed by UV-Vis spectroscopy obtained with these results a value of bandwidth allowed for each sample obtained and the relationship between the amount of impurities in each sample and its improvement in their electronic properties.

Índice general

0.1. INTRODUCCIÓN	10
0.2. Antecedentes	10
0.3. Justificación	13
0.4. Objetivo General	13
0.5. Objetivos Particulares	13
1. MARCO TEÓRICO	15
1.1. FÍSICA Y PROPIEDADES DE SEMICONDUCTORES	15
1.1.1. Estructura Cristalina	15
1.1.2. Bandas de Energía y GAP de Energía	17
1.1.3. Concentración de Portadores en Equilibrio Térmico	17
1.1.4. Donadores y Aceptores	18
1.1.5. Propiedades Ópticas	19
1.2. DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2)	21
1.2.1. Estructura Cristalina	21
1.2.2. Transformación de fase anatasa - rutilo	23
1.2.3. Dióxido de titanio dopado con cobalto	26
1.3. DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR DQV	27
1.3.1. Fundamentos del Depósito Químico en fase Vapor	27
1.3.2. Mecanismo de crecimiento y Estructura del depósito	28
1.3.3. Depósito Químico en Fase Vapor a partir de Precursores Metal-Orgánicos (MODQV)	28
1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	31
1.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)	31
1.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	33
1.4.3. Espectroscopía Raman	34
1.4.4. Espectroscopía UV-Vis	36
2. CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL	37
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	47
3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	54
3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	55
3.4. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	57
4. CONCLUSIONES	61

Índice de figuras

1.1 Algunas celdas primitivas importantes (red directa) y sus elementos representativos: a es la constante de red.	13
1.2 Índices de Miller de algunos planos importantes en un cristal cúbico.	14
1.3 Tres representaciones de un semiconductor. (a) Si Intrínseco sin impurezas. (b) Si tipo-n con dador (fósforo). (c) Si tipo-p con aceptor (boro).	16
1.4 Transiciones ópticas: (a) Transición directa permitida, (b) Transición directa prohibida, (c) Transición indirecta involucrando emisión de fonones (flecha hacia arriba) y absorción de fonones (flecha hacia abajo).	18
1.5 Estructuras del rutilo y anatasa. En ambas estructuras octaedros ligeramente distorsionados son el bloque constructor. La longitud de enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho de la figura.	19
1.6 Energía libre de formación para las fases de anatasa y rutilo, en función de la temperatura.	21
1.7 Principio DQV.	25
1.8 Esquema de la secuencia de eventos en el crecimiento en fase gaseosa.	27
1.9 Deducción de la Ley de Bragg por diferencia de camino óptico.	29
1.10 Interacción de los electrones con la muestra.	30
1.11 Diagrama de funcionamiento Microscopio Electrónico de Barrido.	31
1.12 Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.	32
1.13 Líneas Stokes y anti-Stokes.	33
2.1 Sustrato de silicio de 2 pulgadas de diámetro y portamuestras.	35
2.2 Bomba de vacío y depósito para colocar el nitrógeno líquido.	36
2.3 Panel de control donde se pueden tomar las lecturas de: presión, flujo y temperatura.	36
2.4 Equipo utilizado para el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica MOCVD.	37
2.5 Diagrama esquemático del equipo MOCVD.	37
2.6 Inyectores del precursor para el crecimiento de las películas.	38
2.7 Precursor utilizado para el depósito de la película.	38
2.8 Precursor utilizado para el depósito de la película.	39
2.9 Precursor utilizado para el depósito de la película.	40
2.10 Precursor utilizado para el depósito de la película.	41
2.11 Precursor utilizado para el depósito de la película.	42
2.12 Películas depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio.	43
3.1 Comparación de los difractogramas obtenidos para diferentes concentraciones de Co en películas delgadas de TiO_2 : (a) 2% Co: TiO_2 , (b) 4% Co: TiO_2 , (c) 6% Co: TiO_2 , (d) 8% Co: TiO_2 , (e) 10% Co: TiO_2 . Los índices corresponden a la fase anatasa del TiO_2	45
3.2 Power Diffraction File correspondiente a la fase anatasa del TiO_2	46
3.3 Comparación de los difractogramas obtenidos para la menor y mayor concentración en películas de TiO_2 respectivamente.	46
3.4 Difractograma obtenido para las películas de TiO_2 dopadas con 4% de impurezas de cobalto.	47
3.5 Difractogramas obtenidos para: 6% Co: TiO_2 y 8% Co: TiO_2	48
3.6 Distribución de los tamaños de partícula con respecto al porcentaje de dopado.	49
3.7 Variación de la anchura del pico 101 con la concentración de cobalto.	50

3.8 Espectros Raman obtenidos para cada una de las muestras de Co:TiO_2 52

3.9 Micrografías para cada una de las películas preparadas de TiO_2 : (a)2% Co:TiO_2 ,
 (b)4% Co:TiO_2 , (c)6% Co:TiO_2 , (d)8% Co:TiO_2 , (e)10% Co:TiO_2 53

3.10 Micrografías para cada una de las películas preparadas de TiO_2 : (a)2% Co:TiO_2 ,
 (b)4% Co:TiO_2 , (c)6% Co:TiO_2 , (d)8% Co:TiO_2 , (e)10% Co:TiO_2 54

3.11 Espectros UV-Vis para cada una de las películas depositadas de TiO_2 dopadas con cobalto. 55

3.12 Espectros UV-Vis de absorbancia para cada una de las películas depositadas de TiO_2 dopadas con
 cobalto..... 56

3.13 Gaps calculados para cada una de las películas depositadas de TiO_2 dopadas con cobalto. 57

Índice de tablas

1.1 Propiedades del TiO_2 23

1.2 Posiciones de los picos Raman asignados a cada fase cristalina. 24

2.1 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto
 al 2%..... 39

2.2 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto
 al 4%..... 40

2.3 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto
 al 6%..... 41

2.4 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto
 al 8%..... 42

2.5 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto
 al 10%..... 43

2.6 Nomenclatura que se utilizará para identificar cada una de las películas obtenidas..... 44

3.1 Valores del tamaño de partícula para películas delgadas de Co:TiO_2 48

0.1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo de investigación de tesis se presenta el desarrollo y obtención de materiales nanoestructurados en forma de película delgada sintetizados utilizando una nueva metodología para su crecimiento. En éste capítulo se presentará el fundamento para la utilización de nuevos materiales capaces de solucionar problemas relacionados con el medio ambiente como lo es la contaminación de aguas. Para ésto se hace hincapié en un material ampliamente estudiado para este tipo de aplicaciones como lo es el dióxido de titanio en forma de película delgada, se explicarán las ventajas y desventajas del crecimiento de películas delgadas mediante el depósito químico en fase vapor así como las variables que intervienen para determinar la aplicación de este material.

En este trabajo se emplea una metodología indicada para la síntesis de nuestro material controlando las diferentes variables como temperatura y presión para obtener un crecimiento adecuado de nuestra película, se utilizarán diferentes sustratos para el depósito los cuales nos serán útiles para las diferentes caracterizaciones del material. Con dichas caracterizaciones se estudiarán las diferentes propiedades estructurales, morfológicas y ópticas del material para así poder determinar sus posibles usos y aplicaciones. El uso de impurezas dentro de la estructura de nuestro material pretende mejorar sus propiedades físicas y químicas para poder ser usado en aplicaciones de fotocatalisis.

0.2. Antecedentes

Durante los últimos años la preparación de materiales en forma de película delgada ha sido objeto de un gran número de investigaciones debido a su enorme interés tecnológico. Los avances en la última década hacen cada vez mas complicado satisfacer las demandas que exige el diseño de nuevos dispositivos. Asimismo, otros aspectos tales como la interacción de la película con el sustrato, las modificaciones sufridas por la capa debido a su exposición a la atmósfera, su estabilidad térmica, el nivel de impurezas que incorporan o el costo del proceso de fabricación, son aspectos que determinan las posibles aplicaciones del material [1-3].

La producción de películas delgadas de TiO_2 ha sido desarrollada por una gran variedad de técnicas, tales como sol-gel, sputtering, ablación láser, depósito químico en fase vapor (DQV) mejor conocido en la literatura como CVD (Chemical Vapor Deposition) y arcos catódicos. En depósitos químicos en fase vapor (DQV) los constituyentes en fase vapor reaccionan para formar una película sólida en la superficie del sustrato el cual se encuentra a temperatura elevada. Ésta técnica puede llevarse a cabo a presión atmosférica o en vacío [4,5].

El depósito químico en fase vapor no es un proceso nuevo, ésta técnica fue desarrollada con mayor interés en los años 60's para la incorporación de recubrimientos de carbón o metal en los filamentos de lámparas incandescentes.

Ésta técnica se desarrolló lentamente en los primeros 20 años a partir de su inicio y se limitó solamente a la producción de metales refractarios de alta pureza como el tantalio, titanio y zirconio. Al término de la Segunda Guerra Mundial la técnica se expandió rápidamente en investigaciones realizadas para la producción de recubrimientos. Algunos de los mas importantes desarrollos en el depósito químico en fase vapor se dieron de la siguiente forma:

- 1960: Introducción del depósito químico en fase vapor DQV para la fabricación de películas semiconductoras.
- 1963: Introducción de la técnica DQV en la electrónica.

- 1968: Uso de la técnica DQV en la industria de carburos cementados recubiertos.
- 1980s: Introducción de recubrimientos de diamante por DQV.
- 1990s: Rapida expansión del depósito químico en fase vapor utilizando precursores metal - orgánicos (MODQV) para depósitos cerámicos y metálicos.

Las películas delgadas son unas de las áreas de gran importancia en la ciencia de materiales, ya que en años recientes han permitido grandes avances en el desarrollo de tecnología. Este hecho se atribuye a las propiedades, aplicaciones y ventajas que presentan las películas delgadas. En especial el estudio de películas de dióxido de titanio ha sido de gran importancia debido a las excelentes propiedades que posee este material para ser usado en diferentes aplicaciones tecnológicas.

El dióxido de titanio presenta tres fases cristalinas distintas: rutilo, anatasa y brookita de las cuales las dos primeras son las más comúnmente observadas en películas delgadas. El rutilo es la única fase termodinámicamente estable, mientras que las otras dos son metaestables a cualquier temperatura pero pueden retenerse en materiales nanoestructurados. Se ha encontrado que la fase anatasa es la más eficiente en procesos fotocatalíticos [7].

Los sistemas conformados por dos sistemas independientes, tal como lo es el caso de la película y el sustrato, han sido caracterizados con el fin de conocer sus propiedades físicas, químicas y mecánicas por medio de técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido y transmisión. Para películas de TiO_2 se ha encontrado que aproximadamente a $500^\circ C$ se muestra un arreglo cristalino asociado a la fase anatasa, pero al subir la temperatura a $600^\circ C$ se encuentra una disminución considerable de dicha fase, para temperaturas de $700^\circ C$ y $800^\circ C$ la única fase que se ha encontrado es el rutilo [8].

Una de las técnicas usadas para la síntesis de películas de dióxido de titanio es el depósito químico en fase vapor DQV, ésta técnica permite la obtención de las distintas fases cristalinas del dióxido de titanio por lo que su estudio es relevante para las potenciales aplicaciones del material.

La técnica DQV ofrece varias ventajas como:

- La velocidad de depósito es alta y el espesor del recubrimiento puede ser obtenido fácilmente.
- Los equipos DQV no requieren ultra altos vacíos y se pueden adaptar a muchas variaciones del proceso.
- Buena calidad y uniformidad de las capas.

Las principales áreas de aplicación de la técnica DQV se encuentran en la industria de los semiconductores y en la industria metalúrgica para recubrimientos por lo que la tecnología DQV es particularmente importante en la producción de semiconductores y componentes electrónicos [8].

La emisión de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera es un problema ambiental importante. El dióxido de titanio (TiO_2) es bien conocido como un material fotocatalítico, y es conocido como uno de los más eficaces en oxidación avanzada para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles [9,10].

Se han realizado estudios sobre la práctica de recubrimientos catalizadores sobre un sustrato para mejorar sus actividades. Uno de éstos métodos es la deposición química en fase vapor (DQV) que produce una alta pureza y uniformidad en las nanopartículas. El proceso DQV es a menudo utilizado en la industria de semiconductores para producir películas delgadas, este método se ha convertido en una parte importante

de la nanotecnología [11,12].

La actividad fotocatalítica bajo radiación UV del TiO_2 en su fase anatasa es bien conocida. Este recubrimiento antibacteriano es muy eficiente y la radiación UV es necesaria y para muchas aplicaciones el uso de radiación UV no es posible o podría ser peligrosa [13]. Con el objetivo de no utilizar radiación UV se realiza la adición de metales (Cu, Ag, Au, Co, Fe, etc.) en el TiO_2 para mejorar la actividad fotocatalítica. Por ejemplo se encontró que una cantidad adecuada de plata (2-4 mol%) aumentó la actividad fotocatalítica de películas de TiO_2 producidas por sol-gel. Muchos otros procesos de deposición como DQV se han utilizado para el crecimiento de películas de TiO_2 dopadas [14,15].

La deposición química en fase vapor (DQV) es una técnica antigua de mas de un siglo utilizada en la industria cerámica. Llega a ser popular otra vez porque muestra una potencial aplicación en la síntesis de materiales semiconductores avanzados. El TiO_2 es uno de los materiales semiconductores más comunes fabricados a partir del proceso DQV; debido a que tiene una constante dieléctrica elevada las películas delgadas de TiO_2 obtenidas por DQV se pueden emplear en celdas solares, materiales ferroeléctricos, fotoelectroquímicos, etc [16].

Bajo la mayoría de las circunstancias los recubrimientos se hacen sobre superficies planas o cilíndricas y lisas donde se puede obtener un recubrimiento denso y uniforme. Hay algunos reportes donde el proceso DQV es utilizado para recubrir partículas de TiO_2 en superficies donde existen pequeñas partículas en el rango de los cientos de micrómetros. Es más difícil conseguir un buen recubrimiento sobre partículas debido a que el precursor tiene que dispersarse a través de las brechas entre las partículas y difundirse en los poros de la estructura interna [17].

El TiO_2 en su forma cristalina anatasa es aceptado como uno de los materiales más activos en la oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos en agua [18].

Actualmente es muy importante el estudio de las distintas formas estructurales del TiO_2 debido a que posee un alto potencial para ser empleado en fotocatalisis, adicionalmente es un óxido no tóxico y estable en medio acuoso por lo que es ideal para usarse en un amplio rango de procesos con un mínimo impacto ambiental [19-24].

Existen muchas aplicaciones, donde es necesario el uso de películas delgadas de dióxido de titanio, para lo cual se necesita un sistema de bajo costo que nos permita hacer estudios de alto interés como: la descontaminación de aguas y aire mediante catalizadores UV, sensores de medición de intensidad de radiación ultravioleta y de detección de contaminantes del aire [25,26].

Las películas delgadas de dióxido de titanio tienen propiedades optoelectrónicas muy útiles para aplicaciones de electrónica y sensores ópticos, en este sentido la técnica DQV usando precursores metal-orgánicos tiene muchas ventajas tales como la posibilidad de crecer películas epitaxiales y poder seleccionar grandes áreas para el depósito y aplicación [27-29].

Algunos intentos se han hecho para modificar las propiedades químicas y ópticas de las películas de TiO_2 dopándolas con óxidos de metales de transición. La actividad fotocatalítica y fotoelectroquímica en películas delgadas de TiO_2 ha sido mejorada dopando con metales nobles y así mismo las propiedades estructurales y ópticas han sido mejoradas con impurezas y tratamientos térmicos. Muchos dopantes han sido estudiados, pero las películas de TiO_2 dopadas con cobalto han ganado mucha importancia ya que éstas exhiben ferromagnetismo en condiciones de temperatura ambiente lo cual es adecuado para aplicaciones spintrónicas y también para la actividad fotocatalítica en la región del visible [29,30].

0.3. Justificación

Con base a los antecedentes presentados, este proyecto ofrece una alternativa para la síntesis de películas delgadas de TiO_2 empleando una metodología donde las variables importantes dentro del proceso son controladas y así poder obtener un recubrimiento con las características indicadas para su aplicación.

El uso de la técnica de depósito químico en fase vapor nos ofrece la ventaja de obtener películas con una alta uniformidad además de ser un proceso rápido y de bajo costo. Por otra parte, a partir de todos los trabajos reportados, la incorporación de impurezas (metales) en la estructura del TiO_2 ofrece la posibilidad de mejorar sus propiedades físicas y químicas por lo tanto la utilización de cobalto como impureza dentro de nuestro material nos dará una mejora en sus propiedades.

0.4. Objetivo General

Emplear la síntesis química de materiales para la obtención de películas de TiO_2 dopadas con cobalto mediante la técnica de Depósito Químico en fase Vapor (Chemical Vapor Deposition) utilizando como precursores al isopropóxido de titanio y el acetilacetato de cobalto.

Además de la caracterización de las muestras mediante diferentes técnicas que nos permitan analizar los resultados obtenidos en la síntesis.

0.5. Objetivos Particulares

- Desarrollar una metodología para la síntesis de películas delgadas a partir de un precursor líquido mediante la técnica MODQV.
- Conocer el funcionamiento del equipo DQV para la síntesis de las muestras.
- Sintetizar muestras con diferentes concentraciones de cobalto.
- Determinación de la morfología de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Caracterización de la estructura mediante difracción de rayos X y Espectroscopía Raman.
- Caracterización óptica de las muestras mediante espectroscopía UV-Vis para determinar el ancho de banda prohibido.

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO

1.1. FÍSICA Y PROPIEDADES DE SEMICONDUCTORES

1.1.1. Estructura Cristalina

Un cristal es caracterizado por tener una colocación de átomos periódica bien estructurada. El más pequeño arreglo de átomos que puede ser repetido para formar todo el cristal es llamado celda primitiva. La figura 1 muestra algunas celdas primitivas importantes [32-35].

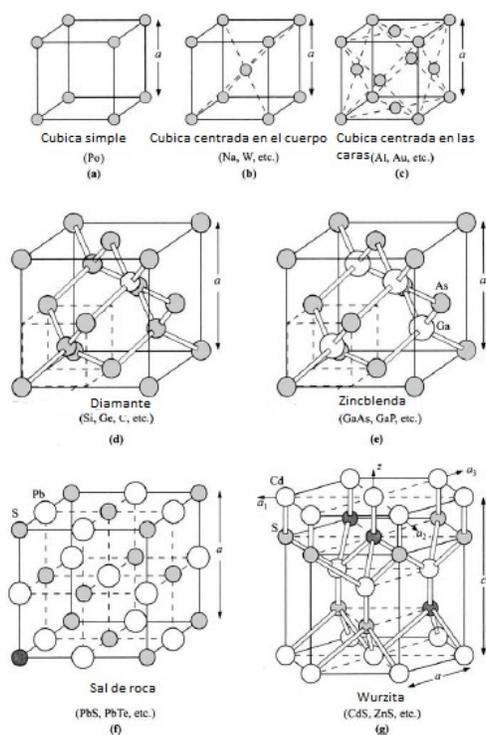


Figura 1: Algunas celdas primitivas importantes y sus elementos representativos [32].

³² L. Smart y E. Moore Addison *Química del estado Sólido: Una introducción*, Wesley, Iberoamericana, Wilmington, USA, 1995.

Muchos semiconductores importantes tienen estructuras de red Diamante o Zinblenda las cuales pertenecen a la fase tetraedral; esto es, cada átomo esta rodeado por cuatro vecinos cercanos equidistantes, los cuales estan posicionados en las esquinas de un tetraedro. El enlace entre los dos vecinos mas cercanos esta formado por dos electrones con spin opuesto. La red de Diamante y Zinblenda pueden ser consideradas como dos redes cúbicas centradas en la cara [37,40].

La mayoría de los compuestos III-V cristalizan en la estructura zinblenda [30], sin embargo muchos semiconductores (incluyendo algunos compuestos III-V) cristalizan en la estructura Wurzita, la cual tiene una estructura tetraedral de cuatro vecinos cercanos equidistantes, similar a la estructura Zinblenda.

Debido a que los dispositivos semiconductores son construidos sobre o cerca de la superficie del semiconductor, la orientación y las propiedades de los planos cristalinos de la superficie son importantes. Un método conveniente para definir varios planos en un cristal es usar índices de Miller. Estos índices son determinados encontrando la intersección del plano con los tres ejes básicos en términos de la constante de red y entonces tomando los recíprocos de estos números y reduciendo éstos a los tres enteros mas pequeños teniendo la misma proporción. El resultado se encierra en paréntesis (hkl) llamados índices de Miller. La figura 2 muestra los índices de Miller de planos importantes en un cristal cúbico [47,48].

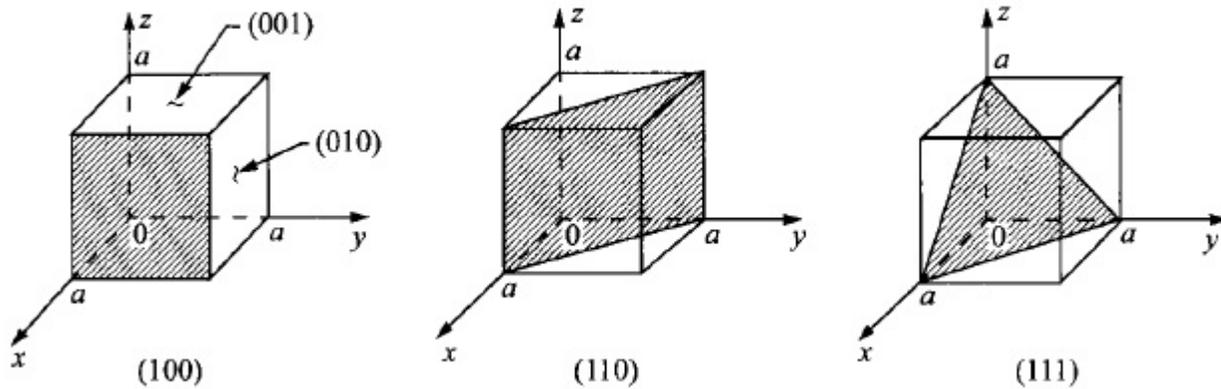


Figura 2: Índices de Miller de algunos planos importantes en un cristal cúbico [47].

⁴⁷ W.C. Dunlap, *An Introduction to Semiconductors*, Wiley, New York, 1957.

1.1.2. Bandas de Energía y GAP de Energía

La estructura de bandas de un sólido cristalino es la relación energía - momento ($E - k$) y se obtiene resolviendo la ecuación de *Schrödinger* para el problema de un electrón libre. El teorema de Bloch es uno de los mas importantes teoremas en la estructura de bandas, ya que dice que si la energía potencial $V(r)$ es periódica en el espacio de la red directa, entonces las soluciones para la función de onda $\psi(r, k)$ de la ecuación de *Schrödinger* [47-50]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \right] \psi(r, k) = E(k) \psi(r, k) \quad (1)$$

Son de la forma de una función de Bloch.

$$\psi(r, k) = \exp(jk \cdot r) U_b(r, k) \quad (2)$$

Donde b es el índice de banda y k es el vector de onda en la red recíproca, por lo tanto:

$$\psi(r + R, k) = \exp[jk \cdot (r+R)] U_b(r + R, k) \quad (3)$$

$$\psi(r + R, k) = \exp(jk \cdot r) \exp(jk \cdot R) U_b(r, k)$$

Para cualquier semiconductor hay un rango de energía prohibida en el cual no pueden existir estados permitidos. Las bandas superiores son llamadas bandas de conducción; y las bandas inferiores bandas de valencia. La separación entre la energía de la banda de conducción y la banda de valencia es llamada brecha de energía prohibida E_g y es uno de los parámetros mas importantes en la física de semiconductores [51].

1.1.3. Concentración de Portadores en Equilibrio Térmico

Una de las propiedades más importantes de un semiconductor es que puede ser dopado con diferentes tipos y concentraciones de impurezas para variar su resistividad. También, cuando estas impurezas se ionizan y los portadores se agotan, dejan atrás una densidad de carga que resulta en un campo eléctrico y algunas veces una barrera de potencial dentro del semiconductor [47,49].

La figura 3 muestra tres representaciones de un semiconductor. La figura 3a muestra el silicio intrínseco el cual es muy puro y contiene una cantidad insignificante de impurezas. Cada átomo de silicio comparte sus cuatro electrones de valencia con los cuatro átomos vecinos, formando cuatro enlaces covalentes.

La figura 3b muestra el silicio tipo-n, donde un átomo sustitucional de fósforo con cinco electrones de valencia reemplaza un átomo de silicio y un electrón con carga negativa es donado a la red en la banda de conducción. El átomo de fósforo es llamado donador. La figura 3c similarmente muestra que cuando un átomo de boro con tres electrones de valencia sustituye a un átomo de silicio, una carga positiva (hueco) es creada en la banda de valencia y un electrón adicional será aceptado para formar cuatro enlaces covalentes alrededor del boro. Este es tipo-p y el boro es un aceptor [47,48].

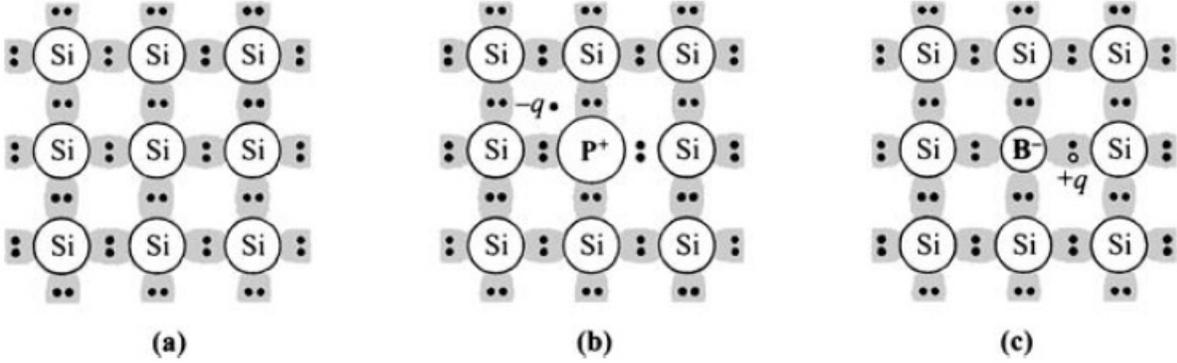


Figura 3: Tres representaciones de un semiconductor. (a) Si Intrínseco sin impurezas. (b) Si tipo-n con donador (fósforo). (c) Si tipo-p con aceptor (boro)[47].

1.1.4. Donadores y Aceptores

Cuando un semiconductor es dopado con impurezas donadoras o aceptoras, se introducen niveles de energía de impureza que usualmente se posicionan dentro del gap de energía. Una impureza donadora tiene un nivel el cual se define como neutral si se llena por un electrón y positivo si esta vacío. Por el contrario, un nivel aceptor es neutral si está vacío y negativo si se llena por un electrón. Estos niveles de energía son importantes para calcular la fracción de impurezas que pueden ser ionizadas o activas eléctricamente [52].

Para tener una idea de la magnitud de la energía de ionización de las impurezas se usan cálculos basados en el modelo del átomo de hidrógeno. La energía de ionización para el átomo de hidrógeno en vacío es:

$$E_H = \left(\frac{m_0 q^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \quad (4)$$

La energía de ionización para un donador ($E_C - E_D$) en una red puede ser obtenida reemplazando m_0 por la conductividad de la masa efectiva de los electrones.

$$m_{ce} = 3 \left(\frac{1}{m_1^* + m_2^* + m_3^*} \right)^{-1} \quad (5)$$

⁴⁷ W.C. Dunlap, *An Introduction to Semiconductors*, Wiley, New York, 1957.

Y reemplazando ε_0 por la permitividad del semiconductor ε_s en la ecuación 4

$$E_C - E_D = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_s}\right)^2 \left(\frac{m_{ce}}{m_0}\right) E_H \quad (6)$$

Aunque éste modelo simple del átomo de hidrógeno no puede explicar detalles de la energía de ionización, en particular los niveles de profundidad en semiconductores, los valores calculados hacen predecir el correcto orden de magnitud de la energía de ionización para las impurezas superficiales. Estos valores calculados muestran ser más pequeños que el gap de energía, y se conocen como las impurezas superficiales si están cerca de los bordes de la banda. Además, dado que éstas energías de ionización pequeñas son comparables a la energía térmica kT , la ionización es generalmente completa a temperatura ambiente [53].

1.1.5. Propiedades Ópticas

La caracterización óptica constituye el medio más importante para la determinación de la estructura de bandas de semiconductores. Transiciones electrónicas foto-inducidas pueden ocurrir entre las diferentes bandas lo cual conduce a la determinación de la banda prohibida de energía, o dentro de una sola banda como la absorción de portadores libres. También se utiliza para estudiar las vibraciones de la red. Las propiedades ópticas de los semiconductores se caracterizan por el índice de refracción complejo [47,54].

$$\bar{n} = n_r - ik_e \quad (7)$$

La parte real del índice de refracción n_r determina la velocidad de propagación (v) y longitud de onda (λ) mediante la relación con la longitud de onda en el vacío

$$n_r = \left(\frac{c}{v}\right) = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right) \quad (8)$$

La parte imaginaria k_e llamada el coeficiente de extinción, determina el coeficiente de absorción por medio de la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{4\pi k_e}{\lambda} \quad (9)$$

En semiconductores, el coeficiente de absorción es una función de la longitud de onda o de la energía del fotón. El coeficiente de absorción puede ser expresado como:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^\gamma \quad (10)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón y γ es una constante. Existen dos tipos de transiciones banda a banda: permitidas y prohibidas. Las transiciones prohibidas toman en cuenta los pequeños pero finitos momentos de los fotones y son mucho menos probables. Para materiales de bandgap directo la mayoría de las transiciones ocurre entre dos bandas del mismo valor k_e como las transiciones (a) y (b) en la figura 4.

Mientras las transiciones permitidas directas pueden ocurrir en todos los valores de k las transiciones directas prohibidas pueden ocurrir solamente a valores de $k \neq 0$. En la aproximación de un electrón, γ es igual a 1/2 y 3/2 para transiciones directas permitidas y prohibidas respectivamente [47].

Para transiciones indirectas (transición (c) en figura 4) los fonones conservan el momento. En estas transiciones, los fonones (con energía E_p) son absorbidos o emitidos y el coeficiente de absorción se modifica de la manera siguiente:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g \pm E_p)^\gamma \quad (11)$$

Aquí la constante γ es igual a 2 para transiciones indirectas permitidas e igual a 3 para transiciones indirectas prohibidas.

El incremento en los picos de absorción puede ser debido a la formación de excitones, que son pares electrón - hueco ligados con niveles de energía dentro de las bandas en las que se mueven a través de la red cristalina. Cerca del borde de absorción, donde los valores de $(E_g - h\nu)$ llegan a ser comparables con la energía de enlace de un excitón, se deben tomar en cuenta las interacciones Coulombianas entre los electrones libres y los huecos. La energía del fotón requerida para la absorción es baja para esta energía de enlace. Cuando $h\nu \gg E_g$ las bandas de energía mas alta participan en el proceso de transición y estructuras de bandas complicadas se reflejan en el coeficiente de absorción [49-51].

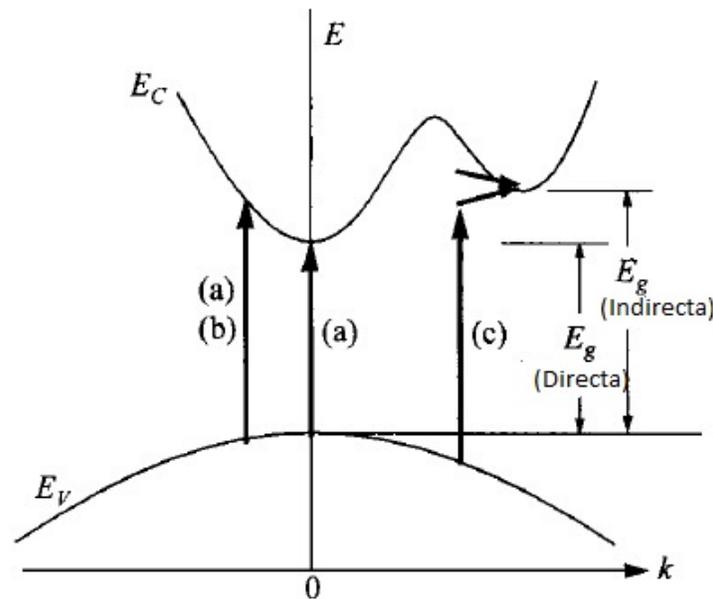


Figura 4: Transiciones ópticas: (a) Transición directa permitida, (b) Transición directa prohibida, (c) Transición indirecta involucrando emisión de fonones (flecha hacia arriba) y absorción de fonones (flecha hacia abajo) [49].

⁴⁹ J.L. Moll, *Physics of semiconductors*, McGraw Hill, New York, 1964.

1.2. DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2)

1.2.1. Estructura Cristalina

El dióxido de titanio se puede encontrar en la naturaleza como un material cristalino o amorfo. Se conocen tres formas minerales de este óxido que corresponden a tres fases cristalinas conocidas como: anatasa, brookita y rutilo. Una de ellas, la brookita es inestable y se forma a temperaturas que están por abajo de los $800^\circ C$: la fase cristalina conocida como brookita tiene una estructura ortorrómbica y la fase anatasa presenta una estructura tetragonal, la fase rutilo es la de alta temperatura (se obtiene por arriba de los $800^\circ C$, es estable y tiene estructura tetragonal [55,57].

El TiO_2 tetragonal es una estructura tridimensional constituida por octaedros TiO_6 , ligeramente distorsionados. Cada ión O^{-2} de oxígeno está dispuesto en cada vértice del octaedro y en el centro de éste se encuentra en ión Ti^{+4} . Así cada oxígeno está rodeado por tres titanios que están en un plano y que forman un triángulo casi equilátero. La diferencia entre la fase anatasa y rutilo es el número de aristas que comparten los octaedros además de su distorsión. En la fase anatasa los octaedros comparten 4 aristas mientras que en la fase rutilo sólo dos aristas son compartidas [57].

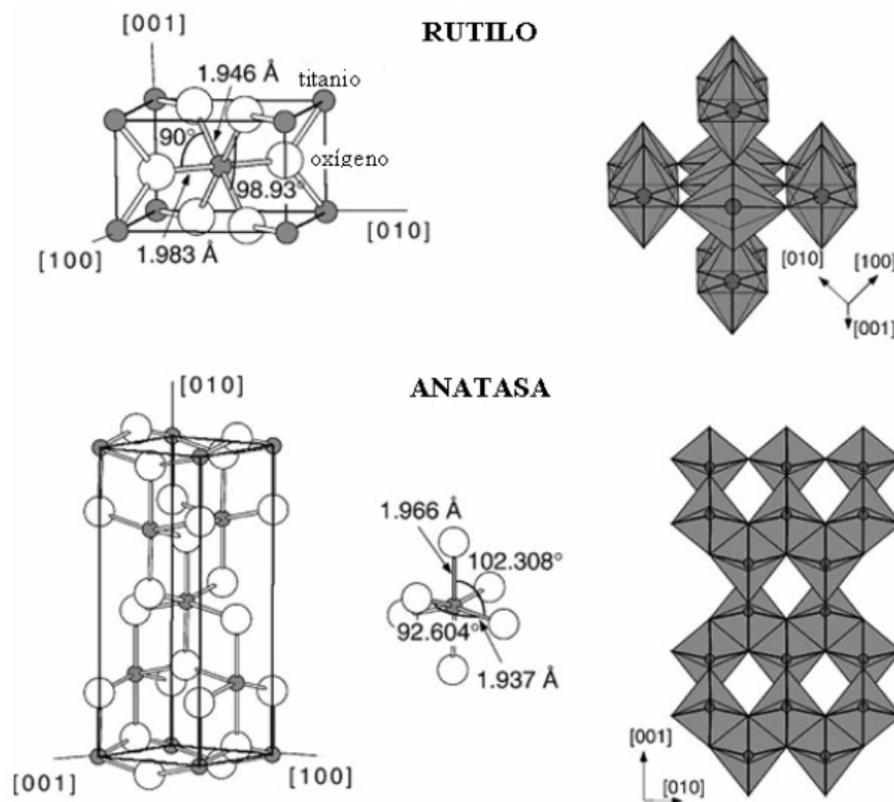


Figura 5: Estructuras del rutilo y anatasa. En ambas estructuras octaedros ligeramente distorsionados son el bloque constructor. La longitud de enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho de la figura [57].

⁵⁷ Solid state chemistry, An introduction, L. Smart and E. Moore, Chapman and Hall London(1992).

Además de los dos parámetros estándares, a y c de la red tetragonal de Bravais, se requiere de un parámetro interno, u , para determinar completamente las dos estructuras. El parámetro u describe las posiciones relativas de los átomos de oxígeno y de titanio: si un átomo de titanio se localiza en el origen, entonces sus dos átomos de oxígeno (apicales) estarán localizados a $(0, 0, \pm uc)$ y $(\pm ua, \pm ua, 0)$, con una distancia apical Ti-O uc y $\sqrt{2}ua$ para la anatasa y el rutilo, respectivamente [55].

Los átomos de titanio, por lo tanto, están distribuidos de tal forma que cada átomo de oxígeno es al mismo tiempo un átomo ecuatorial para un átomo de titanio y un apical para el otro átomo de titanio en la celda unitaria. Es por lo anterior, que el octaedro se distorsiona sufriendo una disminución en uno de sus bordes y consecuentemente el octaedro sufre una elongación en el borde contrario .

Para el caso ideal de un tetraedro perfecto $u = 1/4$. Los titanios ocupan las posiciones $(0,0,0)$ y todos los oxígenos son equivalentes y se localizan en $(0,0,u)$ Esta estructura se describe frecuentemente como formada por las cadenas de octaedros TiO_6 conectadas a través de sus vértices. Estos octaedros están distorsionados y presentan dos distancias Ti-O diferentes: dos largas, que involucran a los dos oxígenos situados sobre el eje c y cuatro más cortas entre el átomo de titanio y los átomos de oxígeno ecuatoriales restantes, que no forman un plano sino que describen un tetraedro alargado de uno de sus ejes [58,59].

La estructura del rutilo está mas densamente empaquetada que la de la fase anatasa. Como punto de referencia, la densidad de la fase anatasa y rutilo son de $3,830gcm^{-3}$ y de $4,240gcm^{-3}$, respectivamente. Estas densidades muestran que el rutilo es más compacto que la anatasa, que en contraste, presenta una estructura abierta, siendo al menos 10% menos densa que el rutilo. La notable diferencia de densidades entre la anatasa y el rutilo desempeña un factor importante en las propiedades de las dos estructuras. El volumen extra en la anatasa corresponde a regiones vacías, y afectan solo aquellas propiedades que son promediadas en la celda completa, tales como la compresibilidad y la constante dieléctrica [59].

1.2.2. Transformación de fase anatasa - rutilo

La transformación de fase anatasa-rutilo (A-R) es espontánea, lo que significa que la energía libre del rutilo es menor que la de la fase anatasa para todas las temperaturas, pero es desfavorable cinéticamente a bajas temperaturas. Por lo que, la entalpía de transformación anatasa-rutilo es negativa debido a que el cambio en el volumen para la reacción A-R es siempre negativo, hecho que confirma que la anatasa es metaestable con respecto al rutilo bajo todas las condiciones de temperatura y presión. En la figura 6 se muestra la energía libre de formación para las fases de anatasa y rutilo donde ΔG_r es la energía libre de Gibbs y está en unidades de energía en joules [58].

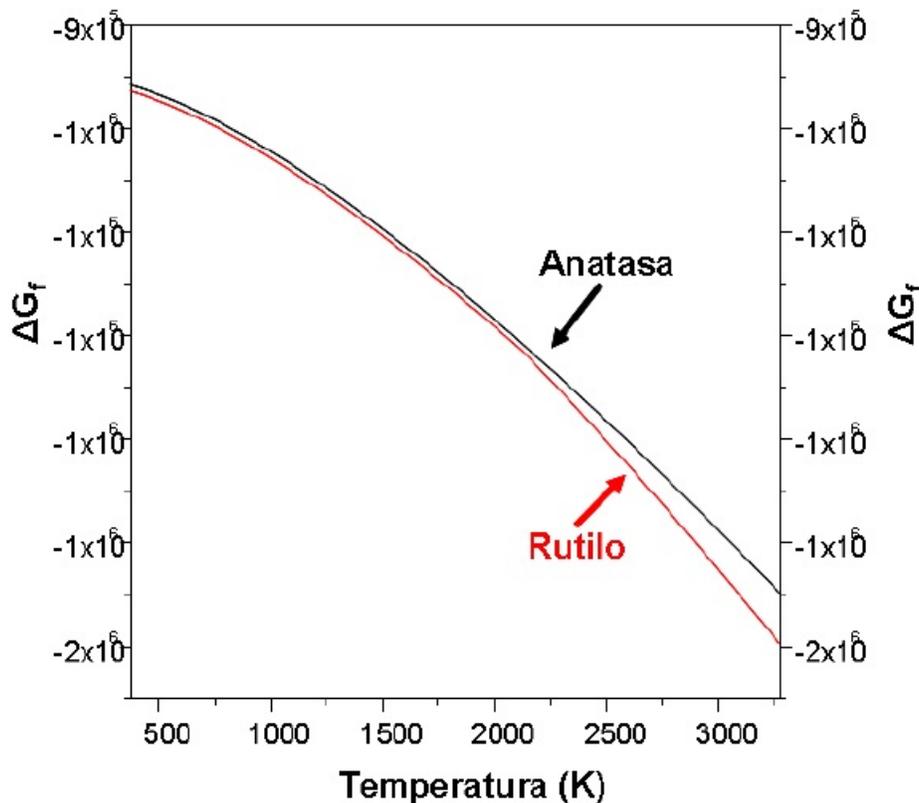


Figura 6: Energía libre de formación para las fases de anatasa y rutilo, en función de la temperatura. Las unidades del eje vertical están dadas en joules [58].

La teoría generalmente aceptada sobre la transformación de fase es que dos enlaces de TiO_2 se rompen en la estructura cristalina de la anatasa, permitiendo un reacomodo del octaedro Ti-O, generando una disminución en el volumen y la aparición de la fase rutilo, lo que produce un incremento de la densidad respecto a la anatasa. El rompimiento de estos enlaces se acelera por la presencia de imperfecciones en la red cristalina, lo cual puede ser propiciado por un gran número de factores que incluyen la incorporación de impurezas (dopado), variaciones en la atmósfera (presión parcial de oxígeno) y el método de síntesis [55,58].

⁵⁸ S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro and R. Rodríguez, J. Mater Res., Vol. 14, No 10, Oct(1999).

En el TiO_2 cristalino, la transformación anatasa-rutilo es un proceso de nucleación y crecimiento, esto es, que debido a la debilidad de algunos enlaces Ti-O y el posterior rompimiento de los mismos, se produce un cambio estructural significativo necesario para la transformación. Por lo que entonces, la velocidad de reacción para la transformación, nucleación y crecimiento, está dada por la velocidad de nucleación y crecimiento.

Lo anterior lleva a involucrar otros factores que afectan la transformación, siendo los factores fundamentales, en este caso, el número de sitios potenciales para la nucleación, la energía libre para formar las interfaces entre los sitios de nucleación, y la energía de deformación asociada con la formación de núcleos. Este último factor es importante ya que la energía de deformación se asocia a la formación de núcleos en materiales nanométricos, produciendo un incremento en la velocidad de transformación. Por lo que la energía de deformación asociada con la formación de núcleos de rutilo tiene que ser significativa debido a que el volumen molar del rutilo es aproximadamente 10 % menor que el de la anatasa [58,59].

Esta energía de deformación se ve afectada por el tamaño de partícula en materiales policristalinos y a través de la presión en materiales nanométricos debido a la tensión superficial y a la curvatura de la superficie. Este incremento en la presión es equivalente mecánicamente a la aplicación de una presión hidrostática sobre la partícula. Debido al cambio de volumen negativo durante la transformación anatasa-rutilo, ésta presión puede reducir la energía de deformación asociada con la formación de núcleos de rutilo. Por lo que, una reducción en la energía de deformación asociada con la formación de núcleos puede reflejarse como una disminución en la barrera de energía para la transformación, lo que tiende a incrementar la velocidad de reacción. Entonces, la energía de deformación asociada con la formación de núcleos emerge como una posible causa del efecto producido por el tamaño de partícula sobre la velocidad de transformación [55].

De los factores mencionados anteriormente, dos han sido cualitativamente consistentes con el incremento en la velocidad de transformación en cristalitos de tamaño nanométrico: el número de sitios potenciales de nucleación y la energía de deformación asociada con la formación de núcleos de rutilo.

El comportamiento actual de la transformación de fase está determinado por el tamaño de partícula inicial, contenido de impurezas, fase inicial, atmósfera de reacción, temperatura y presión. Sin embargo, es conocido que la fuerza motriz para la transformación de fases está determinada por la diferencia entre el potencial químico de las fases inicial y final. Por lo que, la energía de activación es la energía mínima requerida para sobrepasar la barrera de energía potencial para que inicie la transformación de fase, así que el tamaño de partícula inicial llega a ser determinante en la evolución de la fase. Adicionalmente, se ha propuesto que la transformación de fase anatasa-rutilo está gobernada principalmente por la deformación de la red producida durante la preparación del material, por lo que la fase de anatasa es más estable en cierto rango de deformación de la red, estableciéndose que la deformación de la red decrece con el incremento de la temperatura y el crecimiento del cristal [58].

La forma anatasa se transforma irreversible y exotérmicamente a rutilo dependiendo de los métodos de preparación de las muestras, la temperatura y de las concentraciones y tipos de impurezas que se le agreguen a los materiales. Los defectos encontrados en las estructuras del TiO_2 no son todavía completamente comprensibles. Hay considerable evidencia de la formación, tanto de intersticios de titanio como de vacancias de oxígeno. El tipo de impurezas es el factor importante en la formación de los defectos encontrados en este tipo de materiales. La transformación de anatasa a rutilo involucra una contracción total o encogimiento de la estructura de los oxígenos, produciendo una reducción en el volumen del orden del 8 %; este encogimiento involucra un movimiento cooperativo de desplazamiento de los iones oxígeno;

una remoción de los iones oxígeno podría esperarse que acelere ésta transformación de fase. Esto implica que el uso de una atmósfera reductora, o el dopado con un ión de menor valencia (por ejemplo Co^{2+}) podría acelerar la transición de fase [57,59].

La transición de fase anatasa a rutilo también depende del tamaño de los cristalitas de la fase anatasa: mientras más pequeños sean los cristalitas de anatasa, y consecuentemente mientras mayor área superficial tengan, se favorece más la transición.

La tabla 1.1 muestra algunas de las características más importantes de las fases anatasa y rutilo [55].

Tabla 1.1. Propiedades del TiO_2 [5]

Radio Atómico (nm)				
O	0.066 (covalente)			
Ti	0.146 (metálico)			
Radio Iónico (nm)				
O (-2)	0.14			
Ti (+4)	0.064			
Constantes de red (nm)				
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Rutilo	0.4584	-	0.2953	0.644
Anatasa	0.3733	-	0.937	2.51
Densidad (kg/m³)				
Rutilo	4240			
Anatasa	3830			
Capacidad calorífica (C^o_p, 298.15 J/(mol °C)				
Rutilo	55.06			
Anatasa	55.52			
Brecha entre bandas (eV)				
Rutilo	3.0 (indirecta)			
Anatasa	3.2 (indirecta)			
Índice de refracción				
	n_g	n_m	n_p	
TiO ₂ (rutilo)	2.9467	-	2.6506	
TiO ₂ (anatasa)	2.5688	-	2.6584	

⁵⁵ L. Escobar Alarcon, E. Haro Poniatowski, M.A. Camacho López, M. Fernández Guasti, J. Jiménez Jarquín, y A. Sánchez Pineda, Surface Engineering, 15, 411-414(1999).

1.2.3. Dióxido de titanio dopado con cobalto

En el caso de dopar películas delgadas de dióxido de titanio con cobalto se sabe que éste entra sustitucionalmente en el óxido de titanio. Para ser más precisos, los iones de Co^{2+} sustituyen a algunos iones de titanio. Así, por la diferencia de radios iónicos: Co^{2+} (0.82 angstroms) y Ti^{4+} (0.68 angstroms) es de esperarse una expansión de la celda unitaria debido a las distorsiones de los octaedros [59].

A continuación se muestra la siguiente tabla con la relación de modos normales para moléculas tetraédricas como el TiO_2

$XY_4(T_d)$		$XY_3Z(C_{3v})$		$XY_2X_2(C_{2v})$	
Sim.	Actividad	Sim.	Actividad	Sim.	Actividad
A_1	Raman	A_1	IR, Raman	A_1	IR, Raman
E	Raman	E	IR, Raman	A_1	IR, Raman
				A_2	Raman
T_2	IR y Raman	A_1	IR, Raman	A_1	IR, Raman
		E	IR, Raman	B_1	IR, Raman
T_2	IR y Raman	E	IR, Raman	B_2	IR, Raman
				A_1	IR, Raman
T_2	IR y Raman	E	IR, Raman	B_1	IR, Raman
				B_2	IR, Raman

A_1 , tensión simétrica inactiva

A_1 , tensión simétrica activa

T_2 , tensión asimétrica 3 vibraciones degeneradas

A_1 , tensión asimétrica vibración no degenerada

Modos normales de vibración

La fase rutilo pertenece al grupo espacial D^{14}_{4h} , en este grupo el sitio que ocupa el titanio tiene simetría D_{4h} y sólo 4 modos normales de vibración presentan actividad Raman: B_{1g} , E_g , A_{1g} y B_{2g} . Por su parte, la fase anatasa pertenece al grupo espacial D^{19}_{4h} , en este caso la teoría de grupos predice 6 modos normales con actividad Raman: E_g , E_g , B_{1g} , A_{1g} , B_{1g} , E_g . La simetría del sitio que ocupa el titanio en este caso es D_{2d} [56].

La tabla 1.2 resume las posiciones de los picos Raman asignados a cada fase.

Fase cristalina	Posición de los picos Raman en cm^{-1} y sus modos vibracionales asignados				
Anatasa	144, E_g	198, E_g	397, B_{1g}	516, A_{1g}, B_{1g}	639, E_g
Rutilo	143, B_{1g}	235	449, E_g		610, A_{1g}

⁵⁶ G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers and J.M. Seakins, J. Raman Spectroscopy, Vol 26, 57-62(1995).

⁵⁹ Richar E. Dickerson, Harry B. Gray and Gilbert P. Haight, Jr., Chemical principles, second edition (1974).

1.3. DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR DQV

La deposición química en fase vapor también conocida como CVD por sus siglas en inglés (Chemical Vapor Deposition) es un proceso mediante el cual un precursor previamente evaporado se deposita en forma de capa delgada sólida mediante una reacción química que ocurre en las proximidades de la superficie de un sustrato caliente. El material sólido se obtiene como recubrimiento o en forma de cristales individuales. Variando las condiciones experimentales como el material del sustrato, la temperatura del sustrato, la composición de los gases de reacción y la presión de los gases de flujo, se pueden obtener materiales con diferentes características morfológicas [60].

Una característica importante de la técnica DQV es que permite la producción de recubrimientos de espesor uniforme y con una baja porosidad incluso sobre sustratos de forma complicada. Otra característica de la técnica DQV es la posibilidad de una deposición localizada o selectiva sobre el sustrato. DQV es empleado en muchas aplicaciones de películas delgadas, por ejemplo para el uso en la industria microelectrónica para hacer películas que sirvan como dieléctricos, conductores, barreras de oxidación y capas epitaxiales. Otras aplicaciones son la preparación de materiales de altas temperaturas y la producción de celdas solares [60].

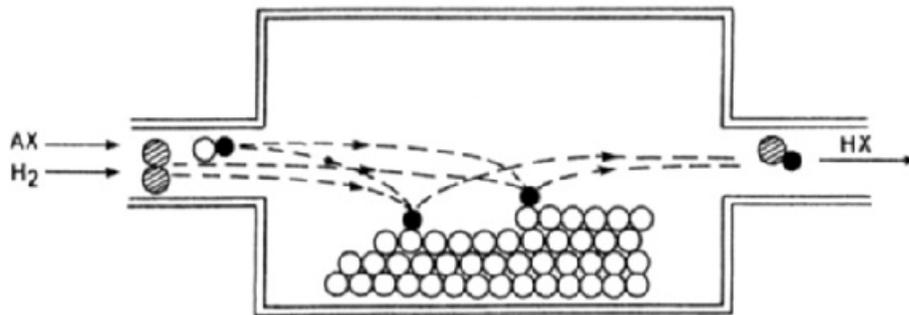


Figura 7: Principio DQV [60]

1.3.1. Fundamentos del Depósito Químico en fase Vapor

El depósito químico en fase vapor es un proceso de síntesis en el cual los constituyentes químicos reaccionan en fase vapor cerca o sobre un sustrato caliente para formar un depósito sólido. La tecnología DQV combina varias disciplinas incluyendo termodinámica, física de plasmas, cinética, dinámica de fluidos y química.

El número de reacciones químicas usadas en DQV es considerable e incluye descomposición térmica (pirólisis), reducción, hidrólisis, oxidación, carburización y nitrificación. Estas reacciones pueden ser activadas por varios métodos [61,62]. Los más importantes son los siguientes:

- La activación térmica típicamente toma lugar a altas temperaturas $> 900^{\circ}\text{C}$, aunque la temperatura puede ser considerablemente más baja si se usan precursores metal-orgánicos.
- La activación de plasma toma lugar a temperaturas mucho más bajas $300 - 500^{\circ}\text{C}$.

⁶⁰ Powell C.F., "Chemical Vapor Deposition", pp. 249-276, Jhon Wiley & Sons, New York (1966).

1.3.2. Mecanismo de crecimiento y Estructura del depósito

Una teoría termodinámica propone que un núcleo sólido es formado desde un vapor supersaturado como resultado de la diferencia entre la energía libre de la superficie y la energía libre del núcleo. Otra teoría está basada en la nucleación atómica y combina los enlaces químicos en la superficie del sólido y la mecánica estadística [62].

Sin embargo existen tres factores importantes que controlan la naturaleza y propiedades del depósito: Epitaxia, Precipitación gaseosa y Expansión térmica.

EPITAXIA

La naturaleza del depósito y la velocidad de nucleación en el inicio del depósito se ven afectados, entre otros factores, por la naturaleza del sustrato. La epitaxia se puede definir como el crecimiento de una película cristalina sobre un sustrato cristalino. Cuando el sustrato y el depósito son del mismo material o cuando sus estructuras cristalinas son casi idénticas el fenómeno se conoce como homoepitaxia.

En general, las películas epitaxiales tienen propiedades superiores. El crecimiento epitaxial de compuestos de silicio es una de las técnicas más usadas en la industria de los semiconductores ya que mejora el rendimiento de éstos dispositivos [60].

PRECIPITACION GASEOSA

Una reacción DQV puede ocurrir en fase gaseosa en lugar de la superficie del sustrato si la supersaturación de los gases reactivos y la temperatura son suficientemente altas. Esto es perjudicial ya que las partículas precipitadas se incorporan al depósito y provocan falta de uniformidad en la estructura, rugosidad de la superficie y una mala adherencia [60].

EXPANSIÓN TÉRMICA

Durante el periodo de enfriamiento desde la temperatura de depósito a la temperatura ambiente se pueden generar grandes esfuerzos en el recubrimiento, si hay una diferencia sustancial entre el coeficiente de expansión térmica del depósito y el del sustrato [60].

1.3.3. Depósito Químico en Fase Vapor a partir de Precursores Metal-Orgánicos (MODQV)

El depósito químico en fase vapor usando precursores metal - orgánicos MOCVD por sus siglas en inglés (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) es una área especializada de la técnica DQV, la cual es relativamente nueva, los primeros reportes indican que fue usada en los años 60s para el depósito de fosforo de indio y antimonio de indio. Estos primeros experimentos demostraron que el depósito de materiales semiconductores se podía obtener a una temperatura menor de la convencional y que el crecimiento epitaxial se podía realizar con éxito. La técnica MODQV ha ido mejorando constantemente debido a la calidad y complejidad de los equipos así como a la diversidad y pureza de los precursores químicos utilizados, ahora se utiliza a gran escala en aplicaciones de semiconductores y optoelectrónica [63].

Los compuestos metal - orgánicos son aquellos en los que el átomo de un elemento está enlazado a uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico hidrocarburo. Muchos de los elementos utilizados en MOCVD son los metales de los grupos IIa, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, que no son de transición.

La mayoría de las reacciones MODQV ocurren en el rango de temperatura de $300 - 800^{\circ}\text{C}$ y la presión varía desde menos de 1 Torr hasta la presión atmosférica. En la epitaxia en fase vapor, el gas de arrastre, generalmente *Ar* el cual en ocasiones lleva el gas reactante, se hace pasar sobre o hacia el sustrato caliente. La temperatura a la que se encuentra el sustrato hace que las moléculas metalorgánicas se pirolícen, produciéndose, en la superficie del sustrato, una serie de procesos químicos y físicos que dan lugar al depósito del material que forma la capa delgada, obteniéndose además otros productos que deben abandonar la capa para que el proceso de crecimiento se siga desarrollando. En la figura 14 se muestra esquemáticamente la secuencia de depósito [64].

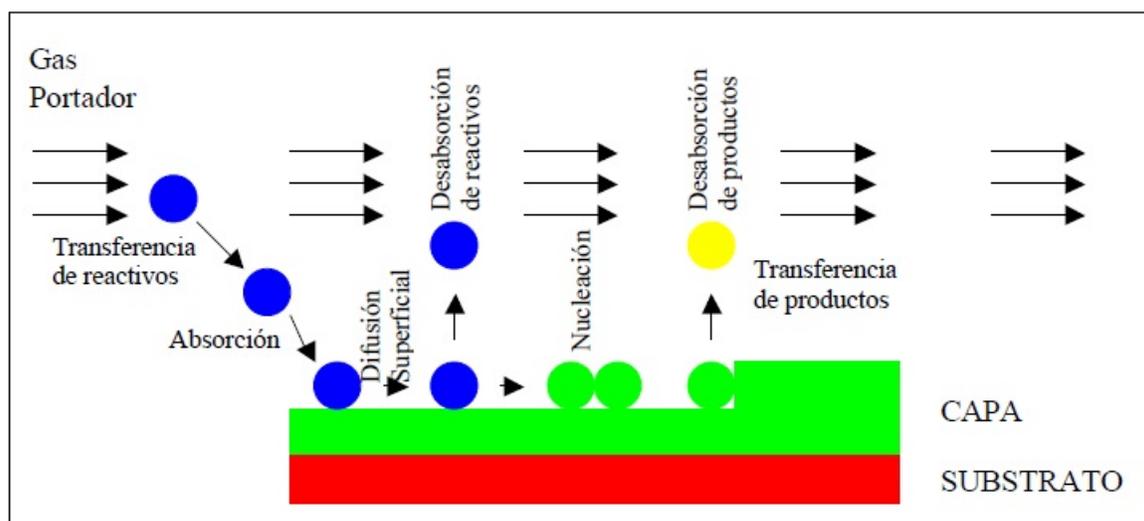


Figura 8: Esquema de la secuencia de eventos en el crecimiento en fase gaseosa [64].

La secuencia de pasos que ocurren durante el crecimiento MODQV son:

- 1.- Transporte de los precursores a la región de crecimiento.
- 2.- Transferencia de los reactivos a la superficie del sustrato.
- 3.- Ruptura de los enlaces de las moléculas metalorgánicas y absorción de uno o más radicales en la superficie del sustrato.
- 4.- Procesos superficiales que incluyen reacciones, difusión superficial y nucleación.
- 5.- Desorción de productos.
- 6.- Transferencia de los productos al flujo principal de gas.

⁶⁴ Sherman, A., *Chemical Vapor Deposition for Electronics*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1982).

Durante el paso 2 es recomendable que los reactivos se difundan hacia la superficie creando reacciones en la fase gaseosa que pueden producir nucleación homogénea en el gas con el subsiguiente depósito microcristalino. En algunos casos, debido a la naturaleza de los precursores, éstos pueden reaccionar en la fase gaseosa a una temperatura más baja que la temperatura del sustrato. Toda esta secuencia de crecimiento ocurre en serie, de manera que si un paso ocurre más lento que los otros, ese paso determinara las velocidades del proceso de depósito, a este paso se le llama paso limitante.

Los siete pasos de un proceso MODQV se pueden agrupar en dos procesos principales que llevan al crecimiento de la película delgada. Los pasos 1, 2 y 6 están relacionados con el transporte de material, son los pasos que suministran reactivos a la zona de crecimiento cristalino y que retiran los productos. Los pasos 2 y 6 representan la transferencia de especies entre el flujo principal de gas y la superficie de crecimiento, lo que ocurre mediante procesos físicos como la difusión o la convección. En ellos juega un papel determinante las condiciones hidrodinámicas en las que se efectúa el crecimiento.

Aquellos procesos cuya velocidad esté limitada por estos pasos se dice que están limitados por el transporte de masa o por difusión. Los pasos 3, 4 y 5 (absorción, reacciones superficiales, desabsorción) representan reacciones químicas y físicas que involucran la superficie del sustrato y que ocurren allí. La velocidad a la que acontecen estos pasos está determinada por la cinética de las reacciones. Los procesos limitados por estos pasos se dice que están químicamente, superficialmente o cinéticamente limitados. Se puede distinguir otro caso y es el de procesos en los cuales la velocidad de transferencia entre el flujo principal de gas y el sustrato y la velocidad de las reacciones en el sustrato son mayores que la velocidad de entrada de los reactivos [61,62].

1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal. El haz se incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción da lugar a un patrón de intensidades que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos aplicando la ley de Bragg. Esta técnica se utiliza principalmente para identificar estructuras cristalinas debido a su precisión [66].

La difracción se debe esencialmente a la existencia de cierta relación de fase entre dos o más ondas. Las diferencias de camino óptico conducen a diferencias de fase que a su vez producen un cambio en la amplitud. Cuando dos ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí, ya sea porque sus vectores sean cero o porque estos sean igual en magnitud pero en dirección contraria. Por el contrario, cuando dos ondas están en fase, la diferencia de sus caminos ópticos es cero o un número entero de la longitud de onda.

Cuando consideramos la difracción de rayos X de longitud de onda λ y paralelos en estructuras ordenadas, existen diferencias de camino óptico debido a la distancia entre los átomos en posiciones equivalentes de la red cristalina en la dirección del haz de rayos X (d). Para que se observe difracción de rayos X en un ángulo de observación 2θ se debe cumplir la Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (12)$$

Donde n es un número entero. Si la diferencia entre caminos ópticos de todas las ondas dispersadas por diferentes puntos del cristal no es exactamente $2d\sin(\theta)$, las ondas se extinguen mutuamente y no se observa difracción [65,66].

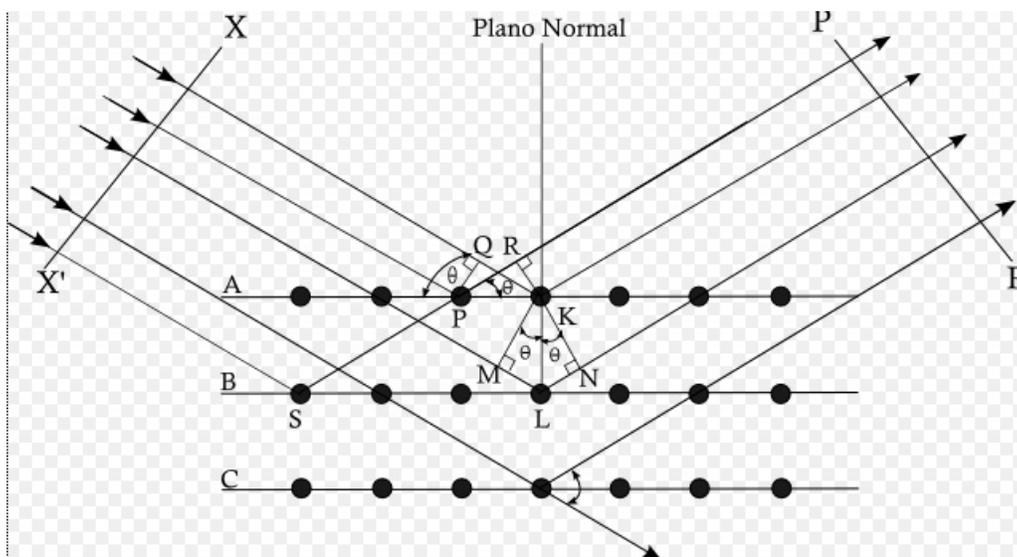


Figura 9: Deducción de la Ley de Bragg por diferencia de camino óptico [65].

⁶⁵ Ralph W. G. Wyckoff *The Structure of Crystals*, 2nd Ed., Chemical Catalog Company, New York 1931.

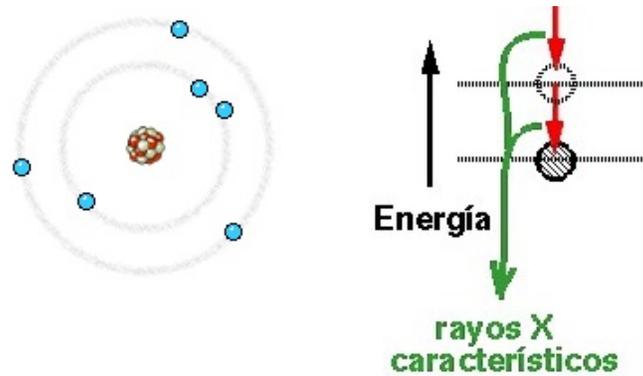


Figura 10: Interacción de los electrones con la muestra [65].

En la figura anterior se presenta la producción de rayos X característicos, donde un electrón de alta energía puede producir la salida de un electrón cercano al núcleo. La vacancia que se produce se rellena por el salto de otro electrón de una capa superior, con mayor energía. La diferencia de energía entre niveles se transforma en radiación X característica con una longitud de onda determinada.

Las radiaciones características más importantes en la difracción de rayos X son las llamadas líneas $k\alpha$ donde los electrones caen a la capa más interior del átomo. Estas radiaciones proporcionan información sobre el tipo de transiciones que ocurren dentro del material.

Tamaño de Grano

El tamaño de los granos en un material policristalino es de gran importancia en muchas de sus propiedades como por ejemplo la resistencia y dureza de un material que está relacionada con una disminución del tamaño de grano.

La difracción de rayos X nos proporciona información semicuantitativa sobre el tamaño de grano dentro de un material, además de dar información sobre la perfección cristalina y la orientación.

Cuando el tamaño de los cristales individuales es menor de 10^{-5} cm generalmente se utiliza el término "tamaño de partícula". Los cristales que se encuentran en este rango de medida causan una ampliación de los anillos de Debye, que son las trazas de los conos de difracción que aparecen para cada reflexión al hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra, el grado de ampliación de estos anillos está dado por la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{0,9\lambda}{\tau \cos\theta} \quad (13)$$

Donde β es la ampliación de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad máxima y está dada en radianes y τ es el tamaño de partícula. Todas las líneas de difracción tienen una amplitud medible, incluso cuando el tamaño del cristal excede los 1000Å debido a tales causas como divergencia del haz incidente y el tamaño de la muestra [65].

⁶⁵ Ralph W. G. Wyckoff *The Structure of Crystals*, 2nd Ed., Chemical Catalog Company, New York 1931.

1.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio que utiliza electrones como fuente luminosa, el haz de electrones es generado en el cañón electrónico, el haz electrónico es enfocado por lentes electromagnéticas. Está constituido principalmente por un cañón electrónico, una lente condensadora y una lente objetiva.

La lente objetiva cuenta con dos pares de bobinas electromagnéticas que permiten mover el haz de electrones de un lado a otro y de arriba a abajo, este movimiento permite barrer toda la superficie de la muestra.

INTERACCION DEL HAZ CON LA MUESTRA

Durante la interacción del haz de electrones con la muestra se producen diferentes tipos de señales que incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersos y rayos X característicos.

El haz electrónico al incidir sobre el material genera diferentes tipos de radiación. Cada radiación puede ser captada por un detector específico.

Los electrones secundarios son producidos por choques entre los electrones incidentes y la banda de conducción de los átomos de la muestra. Tienen energía muy baja de entre 3 y 5 eV y proporcionan información topográfica.

Los electrones retrodispersos son electrones del haz incidente que son dispersados fuera de la muestra. Estos electrones son de alta energía y el grado de dispersión es directamente proporcional al número atómico de los átomos del material que pueden ser utilizados para distinguir elementos ligeros de pesados [67].

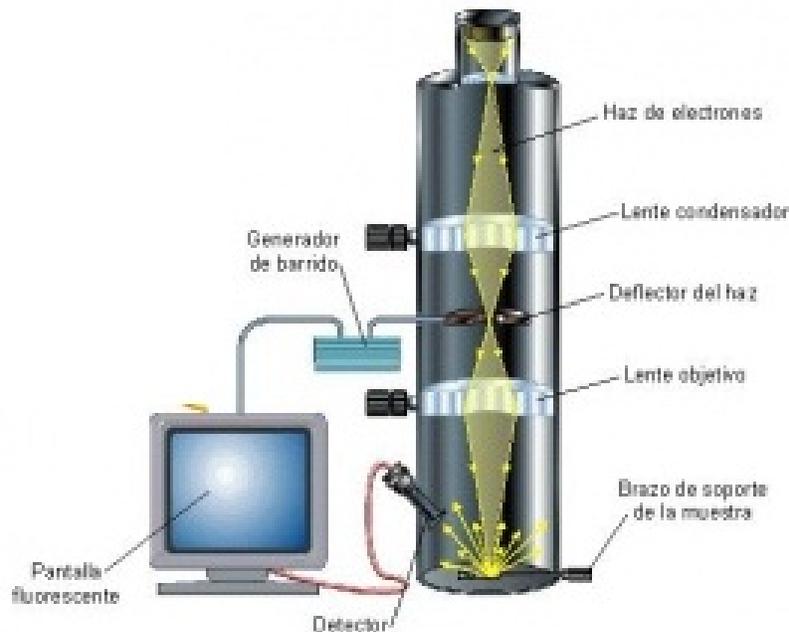


Figura 11: Diagrama de funcionamiento Microscopio Electrónico de Barrido [67].

⁶⁷ Hayat, M. (1981) Fixation for electron microscopy, Academic Press.

1.4.3. Espectroscopía Raman

La esencia de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se requieren determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción.

Cuando la luz incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica en la molécula, efecto que viene representado por la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido que actúa, a su vez, como fuente de radiación, originando las dispersiones (scattering) Rayleigh y Raman. Esta dispersión está dirigida en todas las direcciones, excepto en la de la propia dirección del dipolo [68].

DISPERSION RAMAN

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula.

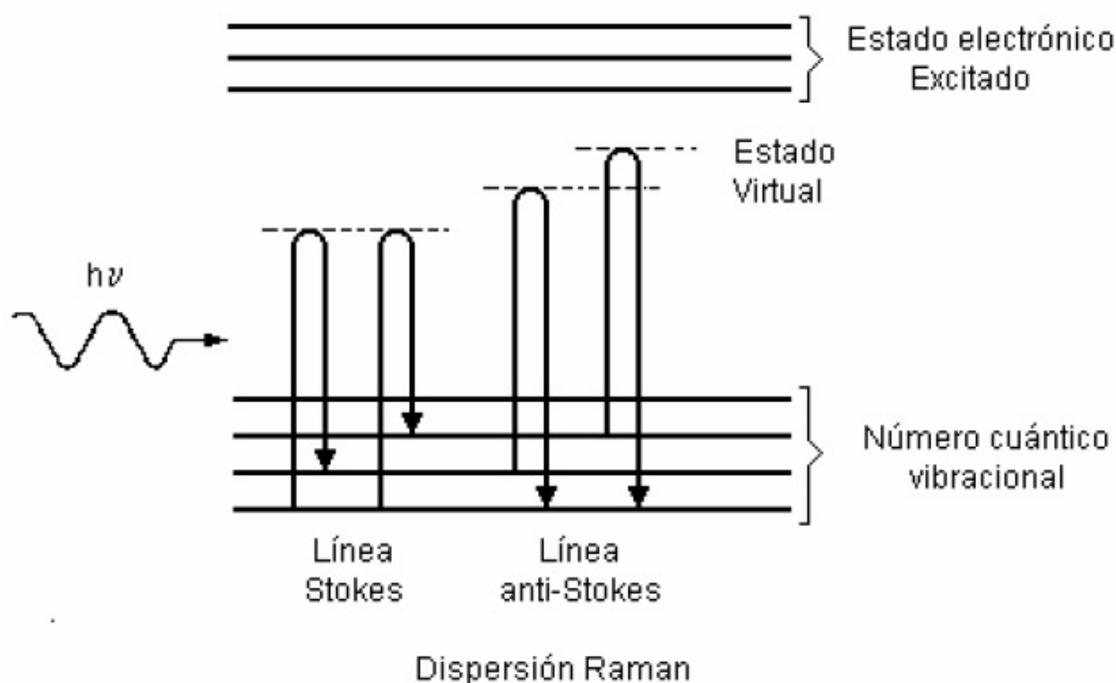


Figura 12: Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado [69].

⁶⁹ Chase B. *Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared*, Jhon Wiley & Sons 1990.

LINEAS STOKES Y ANTI-STOKES

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes.

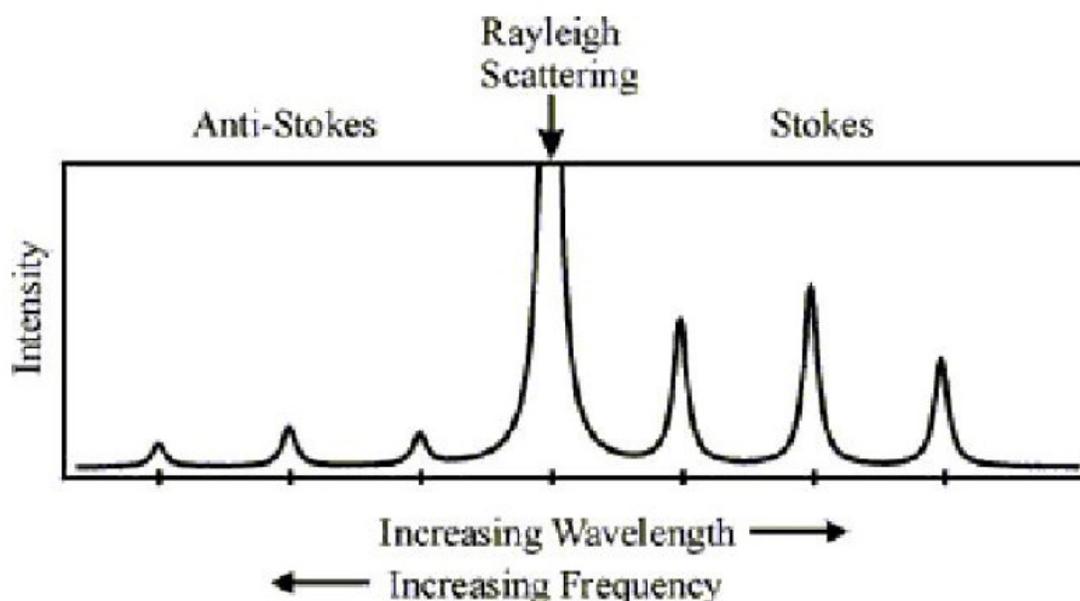


Figura 13: Líneas Stokes y anti-Stokes [69].

INDEPENDENCIA DE LA LUZ INCIDENTE

La diferencia de frecuencia entre la luz dispersada y la incidente es independiente de la longitud de onda de la luz incidente. No se debe confundir esto con el hecho que la intensidad de la dispersión Raman depende de la longitud de onda de la luz incidente y, de hecho, es inversamente proporcional a λ^4 . Así, si se excita una molécula con luz verde (514.5 nm o 19436 cm^{-1}) o luz azul (488.0 nm o 20492 cm^{-1}), se obtendrá una línea Raman exactamente a la misma diferencia de números de onda ($\Delta\nu$). Es decir, si se toma como origen para medir las longitudes de onda a la longitud de onda incidente, las líneas Stokes y anti-Stokes tienen los mismos valores de longitud de onda [69].

⁶⁹ Chase B. *Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared*, Jhon Wiley & Sons 1990.

1.4.4. Espectroscopía UV-Vis

El principio de la espectroscopía ultravioleta visible involucra la absorción de radiación ultravioleta - visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado base a un estado excitado. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en la moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV [70].

La absorción de radiación UV-Visible por una especie se da en 2 etapas:

- Excitación electrónica
- Relajación, que puede ocurrir por emisión de calor, reacción fotoquímica o emisión de fluorescencia.

Las bandas que aparecen en un espectro UV-Visible son anchas, ya que se superponen transiciones vibracionales y electrónicas. La excitación corresponde a los electrones de enlace, por ello los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces [70].

Capítulo 2

CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se explicará el desarrollo experimental del crecimiento de las películas mediante la técnica MODQV. El proceso de experimentos esta constituido en una primera parte en la preparación de los sustratos sobre los cuales se realizará el depósito de las películas.

Durante estos experimentos se utilizarán dos sustratos diferentes con la finalidad de ser usados en distintas técnicas de caracterización. Se utilizó silicio monocristalino el cual por un lado es opaco y por el otro tiene un acabado espejo que es donde se realizará el depósito, el otro sustrato utilizado será óxido de silicio (vidrio). Para éstos sustratos se lleva acabo un proceso de limpieza que consta de colocarlos en un vaso de precipitado con acetona durante media hora para limpiar las impurezas que pudieran tener, al término de éste tiempo los sustratos se colocan durante otra media hora en un vaso de precipitado con agua destilada colocado en ultrasonido. Una vez limpios, los sustratos son colocados en el portamuestras y fijados con pintura de plata.

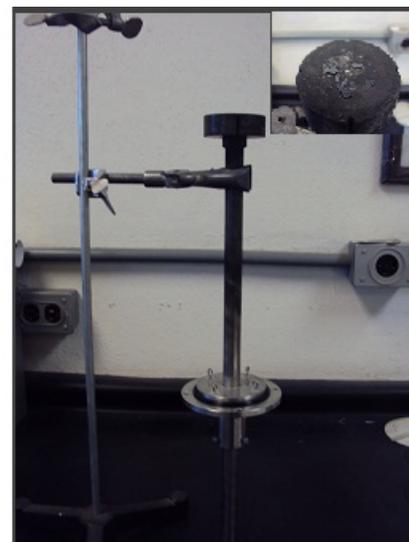
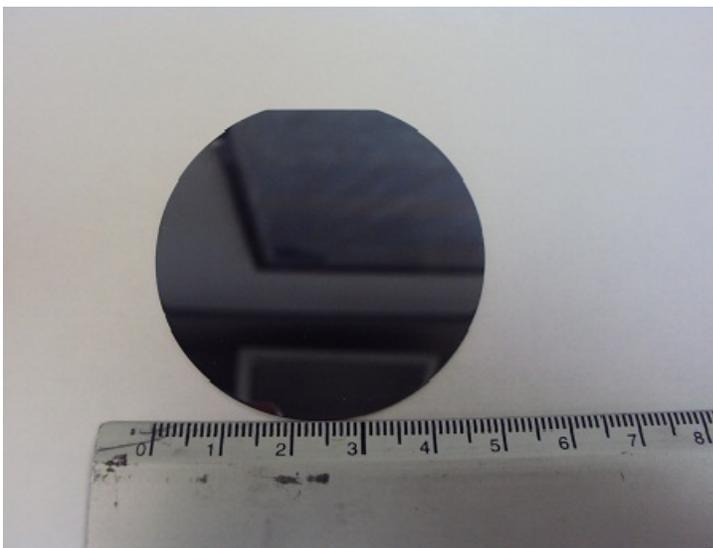


Figura 14: Sustrato de silicio de 2 pulgadas de diámetro y portamuestras

Una vez que la pintura de plata se ha secado, el portamuestras es colocado en el equipo para iniciar con el proceso de depósito. El portamuestras se fija correctamente en su posición para poder colocar el termopar el cual será el sensor para determinar nuestra temperatura de trabajo. El siguiente paso consiste en arrancar el equipo, se necesita prender la campana extractora del laboratorio para no correr riesgo de los gases que se desprenden durante el experimento. Una vez hecho esto se prende la bomba de vacío para la cual es necesario colocar nitrógeno líquido (2 lt. aprox.) para evitar el traslado de gases hacia la bomba y obtener un buen funcionamiento de ésta.

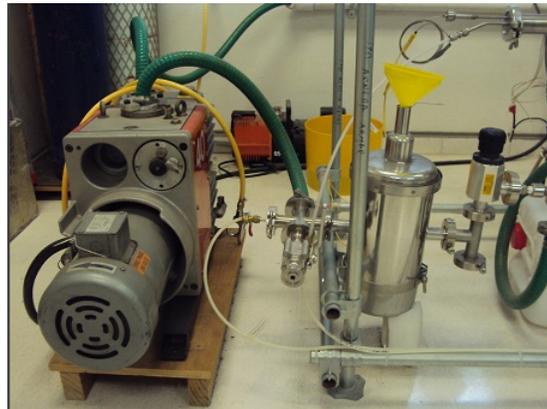


Figura 15: Bomba de vacío y depósito para colocar el nitrógeno líquido

Una vez que la presión en el sistema se encuentra por debajo de 1 Torr. se procede a iniciar el calentamiento de la zona de transporte del equipo, la cual calienta hasta una temperatura de 280°C , al iniciar el proceso de calentamiento del equipo es necesario abrir la llave de agua para hacerla circular por el sistema.

Cuando se ha alcanzado la temperatura en la zona de transporte, se inicia con el calentamiento de la cámara de reacción la cual tendrá la temperatura que se haya fijado para hacer el experimento.



Figura 16: Panel de control donde se pueden tomar las lecturas de: presión, flujo y temperatura

Para todos los experimentos realizados se determinó utilizar una temperatura en la cámara de reacción de 650°C . Se decidió utilizar ésta temperatura debido a que es una temperatura que se encuentra en el rango ideal para el crecimiento de la fase anatasa del dióxido de titanio y para el depósito del cobalto. Cuando el equipo alcanza la temperatura fijada para la cámara de reacción, se procede a abrir las válvulas para ajustar los flujos de los gases tanto de arrastre como de reacción, los valores de éstos parámetros están previamente determinados de acuerdo a la velocidad de bombeo. Por último, ya con todos los parámetros ajustados se procede a realizar el depósito que será realizado por un programa en donde se controla la frecuencia de inyección del precursor y la longitud de los pulsos, éstos parámetros están previamente determinados por la geometría y condiciones del equipo.

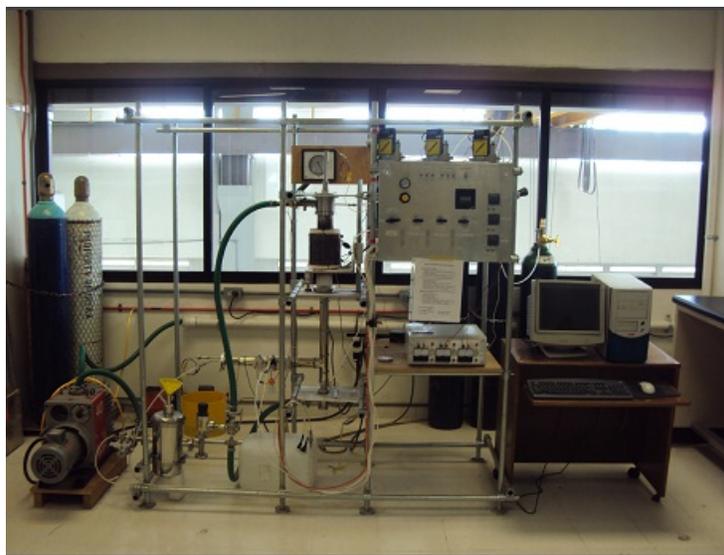


Figura 17: Equipo utilizado para el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica MOCVD

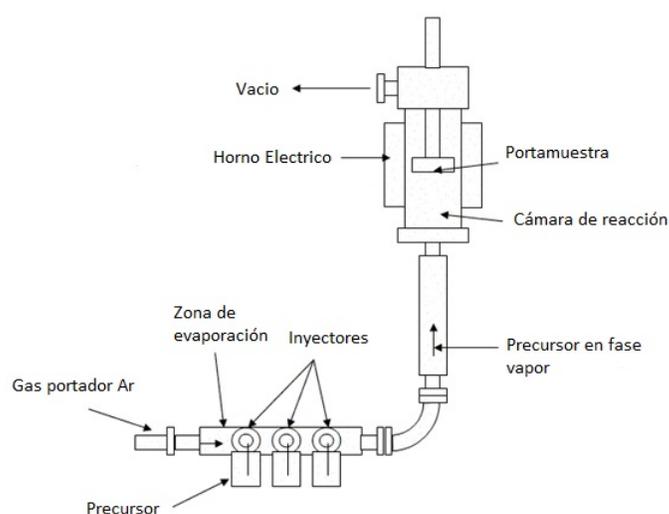


Figura 18: Diagrama esquemático del equipo MOCVD

Crecimiento de películas delgadas de TiO_2 dopadas con Cobalto

Para el crecimiento de las películas se llevaron a cabo cinco experimentos en los cuales se realizó la mezcla de dos precursores: Isopropóxido de titanio y Acetilacetonato de cobalto, se realizaron los cálculos correspondientes utilizando siempre 10 ml de Isopropóxido de titanio y variando la cantidad de Acetilacetonato de cobalto para obtener concentraciones de dopado en porcentaje atómico de: 2 %, 4 %, 6 %, 8 % y 10 %.

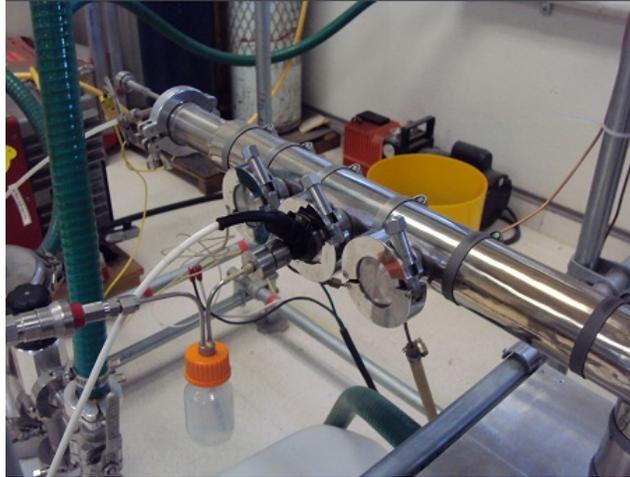


Figura 19: Inyectores del precursor para el crecimiento de las películas

EXPERIMENTO 1: Síntesis de películas delgadas de TiO_2 dopadas con cobalto al 2 %

Para llevar a cabo el depósito de la película en este experimento se colocaron 10 ml de isopropóxido de titanio mezclado con 0.027 gr. de acetilacetonato de cobalto para ser usado como precursor. Para este experimento se utilizó el inyector 2 del equipo.



Figura 20: Precursor utilizado para el depósito de la película

En la siguiente tabla se muestran todos los parámetros del equipo para el experimento.

Tabla 2.1 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto al 2%.

TEMPERATURA	°C	PRESION	Torr.	GAS	FLUJO
Sustrato	650°C	Base	0.33	Gas de arrastre Ar.	0.8 l/min
Zona de Transporte	280°C	Base con Argón	3.35	Gas de arrastre y reacción Ar.	0.1 l/min
Zona de Evaporación	280°C	En Inyectores	4.5 psi	Gas de reacción O_2	0.4 l/min

PRECURSORES	INYECTOR	Programa utilizado	diam-iny2-500
Frecuencia de inyección	500 ms	Tiempo de depósito	19 min.
Longitud de pulso	4 ms		
Numero de pulsos	2511		

Durante el experimento se monitoreó el cambio en la presión, teniendo los siguientes intervalos:

PRESION DE TRABAJO

Inicial: 3.98 - 4.02 Torr.

Media: 4.51 - 4.55 Torr.

Final: 4.51 - 4.54 Torr.

EXPERIMENTO 2: Síntesis de películas delgadas de TiO_2 dopadas con cobalto al 4%

Para llevar a cabo el depósito de la película en este experimento se colocaron 10 ml de isopropóxido de titanio mezclado con 0.055 gr. de acetilacetionato de cobalto para ser usado como precursor. Para este experimento se utilizó el inyector 2 del equipo.



Figura 21: Precursor utilizado para el depósito de la película

En la siguiente tabla se muestran todos los parámetros del equipo para el experimento.

Tabla 2.2 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto al 4%.

TEMPERATURA	°C	PRESION	Torr.	GAS	FLUJO
Sustrato	650°C	Base	0.47	Gas de arrastre Ar.	0.8 l/min
Zona de Transporte	280°C	Base con Argón	3.49	Gas de arrastre y reacción Ar.	0.1 l/min
Zona de Evaporación	280°C	En Inyectores	4.5 psi	Gas de reacción O_2	0.4 l/min

PRECURSORES	INYECTOR	Programa utilizado	diam-iny2-500
Frecuencia de inyección	500 ms	Tiempo de depósito	17 min.
Longitud de pulso	4 ms		
Numero de pulsos	2064		

Durante el experimento se monitoreó el cambio en la presión, teniendo los siguientes intervalos:

PRESION DE TRABAJO

Inicial: 4.06 - 4.11 Torr.

Media: 4.50 - 4.55 Torr.

Final: 4.54 - 4.59 Torr.

EXPERIMENTO 3: Síntesis de películas delgadas de TiO_2 dopadas con cobalto al 6%

Para llevar a cabo el depósito de la película en este experimento se colocaron 10 ml de isopropóxido de titanio mezclado con 0.083 gr. de acetilacetato de cobalto para ser usado como precursor. Para este experimento se utilizó el inyector 2 del equipo.



Figura 22: Precursor utilizado para el depósito de la película

En la siguiente tabla se muestran todos los parámetros del equipo para el experimento.

Tabla 2.3 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto al 6%.

TEMPERATURA	°C	PRESION	Torr.	GAS	FLUJO
Sustrato	650°C	Base	0.28	Gas de arrastre Ar.	0.8 l/min
Zona de Transporte	280°C	Base con Argón	3.22	Gas de arrastre y reacción Ar.	0.1 l/min
Zona de Evaporación	280°C	En Inyectores	4.5 psi	Gas de reacción O_2	0.4 l/min

PRECURSORES	INYECTOR	Programa utilizado	diam-iny2-500
Frecuencia de inyección	500 ms	Tiempo de depósito	17 min.
Longitud de pulso	4 ms		
Numero de pulsos	2042		

Durante el experimento se monitoreó el cambio en la presión, teniendo los siguientes intervalos:

PRESION DE TRABAJO

Inicial: 3.97 - 4.03 Torr.

Media: 4.51 - 4.56 Torr.

Final: 4.54 - 4.59 Torr.

EXPERIMENTO 4: Síntesis de películas delgadas de TiO_2 dopadas con cobalto al 8%

Para llevar a cabo el depósito de la película en este experimento se colocaron 10 ml de isopropóxido de titanio mezclado con 0.110 gr. de acetilacetonato de cobalto para ser usado como precursor. Para este experimento se utilizó el inyector 2 del equipo.

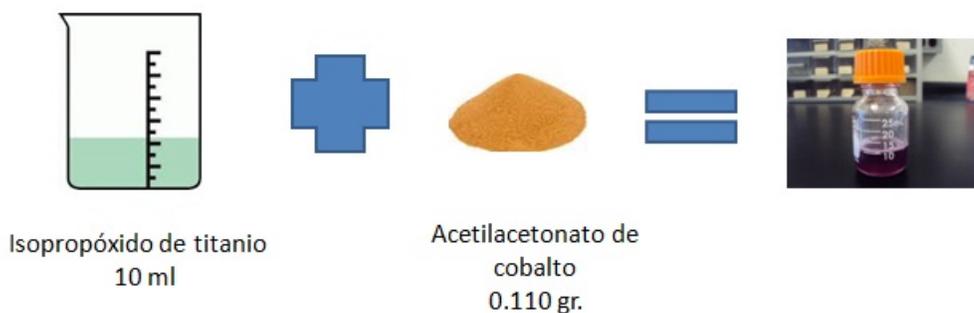


Figura 23: Precursor utilizado para el depósito de la película

En la siguiente tabla se muestran todos los parámetros del equipo para el experimento.

Tabla 2.4 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto al 8%.

TEMPERATURA	°C	PRESION	Torr.	GAS	FLUJO
Sustrato	650°C	Base	0.27	Gas de arrastre Ar.	0.8 l/min
Zona de Transporte	280°C	Base con Argón	3.28	Gas de arrastre y reacción Ar.	0.1 l/min
Zona de Evaporación	280°C	En Inyectores	4.5 psi	Gas de reacción O_2	0.4 l/min

PRECURSORES	INYECTOR	Programa utilizado	diam-iny2-500
Frecuencia de inyección	500 ms	Tiempo de depósito	21 min.
Longitud de pulso	4 ms		
Numero de pulsos	2428		

Durante el experimento se monitoreó el cambio en la presión, teniendo los siguientes intervalos:

PRESION DE TRABAJO

Inicial: 3.98 - 4.03 Torr.

Media: 4.46 - 4.50 Torr.

Final: 4.50 - 4.54 Torr.

EXPERIMENTO 5: Síntesis de películas delgadas de TiO_2 dopadas con cobalto al 10%

Para llevar a cabo el depósito de la película en este experimento se colocaron 10 ml de isopropóxido de titanio mezclado con 0.138 gr. de acetilacetonato de cobalto para ser usado como precursor. Para este experimento se utilizó el inyector 2 del equipo.



Figura 24: Precursor utilizado para el depósito de la película

En la siguiente tabla se muestran todos los parámetros del equipo para el experimento.

Tabla 2.5 Condiciones experimentales para el depósito de películas de TiO_2 dopadas con cobalto al 10%.

<i>TEMPERATURA</i>	<i>°C</i>	<i>PRESION</i>	<i>Torr.</i>	<i>GAS</i>	<i>FLUJO</i>
Sustrato	650°C	Base	0.28	Gas de arrastre Ar.	0.8 l/min
Zona de Transporte	280°C	Base con Argón	3.28	Gas de arrastre y reacción Ar.	0.1 l/min
Zona de Evaporación	280°C	En Inyectores	4.5 psi	Gas de reacción O_2	0.4 l/min

<i>PRECURSORES</i>	<i>INYECTOR</i>		
Frecuencia de inyección	500 ms	Programa utilizado	diam-iny2-500
Longitud de pulso	4 ms	Tiempo de depósito	20 min.
Numero de pulsos	2366		

Durante el experimento se monitoreó el cambio en la presión, teniendo los siguientes intervalos:

PRESION DE TRABAJO

Inicial: 4.26 - 4.30 Torr.

Media: 4.49 - 4.53 Torr.

Final: 4.50 - 4.54 Torr.

Para cada experimento se obtuvieron tres películas depositadas sobre silicio y una sobre vidrio para realizar las diferentes caracterizaciones.



Figura 25: Películas depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio

En la tabla 2.6 se muestra la nomenclatura que se utilizará para identificar cada una de las películas obtenidas.

<i>MUESTRA</i>	<i>%Co</i>	<i>TEMPERATURA</i>
TiCo2-650	2%	650°C
TiCo4-650	4%	650°C
TiCo6-650	6%	650°C
TiCo8-650	8%	650°C
TiCo1-650	10%	650°C

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las películas mediante la técnica de Difracción de Rayos X. En la siguiente figura se presentan los difractogramas obtenidos para las diferentes concentraciones de dopado de las películas.

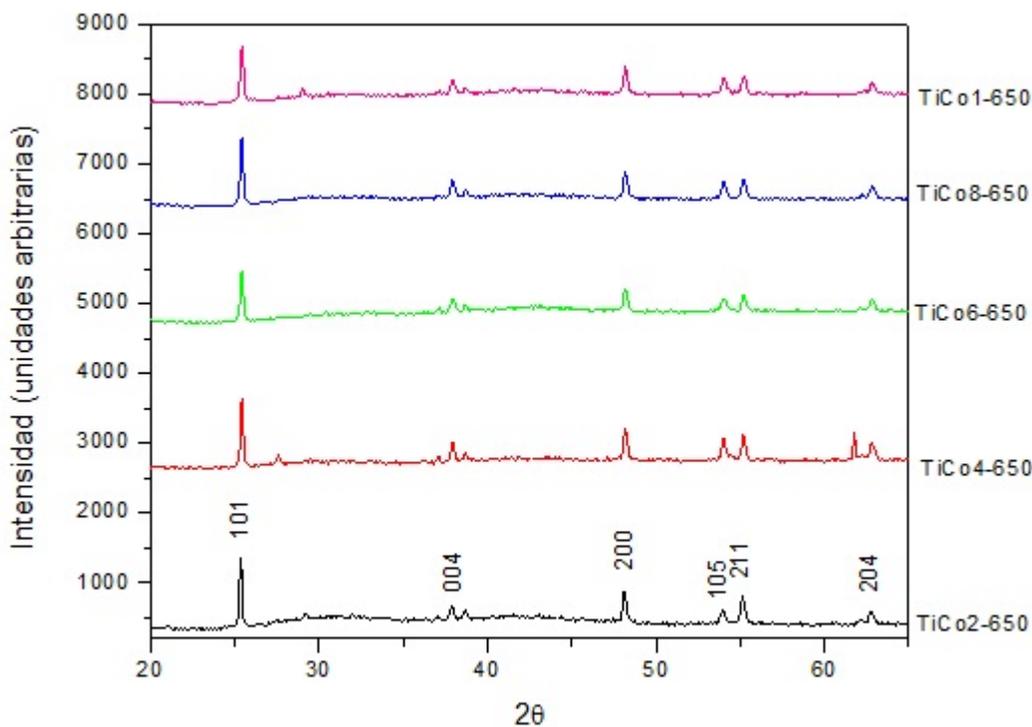


Figura 26: Comparación de los difractogramas obtenidos para diferentes concentraciones de Co en películas delgadas de TiO_2 : (a) 2% Co: TiO_2 , (b) 4% Co: TiO_2 , (c) 6% Co: TiO_2 , (d) 8% Co: TiO_2 , (e) 10% Co: TiO_2 . Los índices corresponden a la fase anatasa del TiO_2 .

En la gráfica comparativa se pueden observar claramente los picos característicos de la fase anatasa del dióxido de titanio a 25° , 37° , 48° , 53° , 55° y 66° , en todas las concentraciones, independientemente de la cantidad de impurezas de cobalto, se pudo observar la existencia de dicha fase cristalina. Esto cumple con el objetivo de retener la estructura cristalina del dióxido de titanio en su fase anatasa independiente de la concentración de impurezas de cobalto. Se puede observar un alto grado de orientación. Para la identificación de los picos se utilizó el powder diffraction file 21-1272 que corresponde a la fase anatasa del TiO_2 .

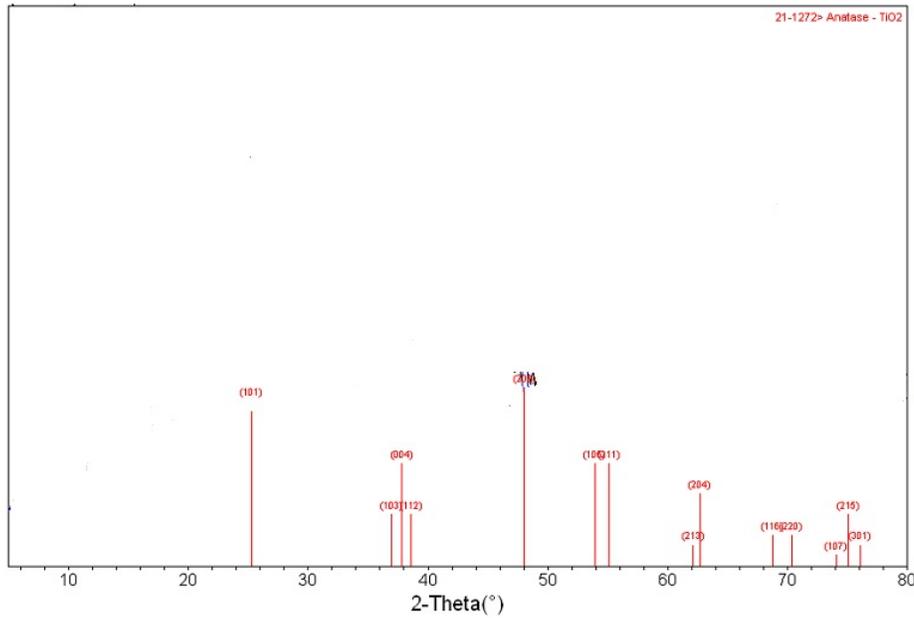


Figura 27: Power Diffraction File correspondiente a la fase anatasa del TiO_2 .

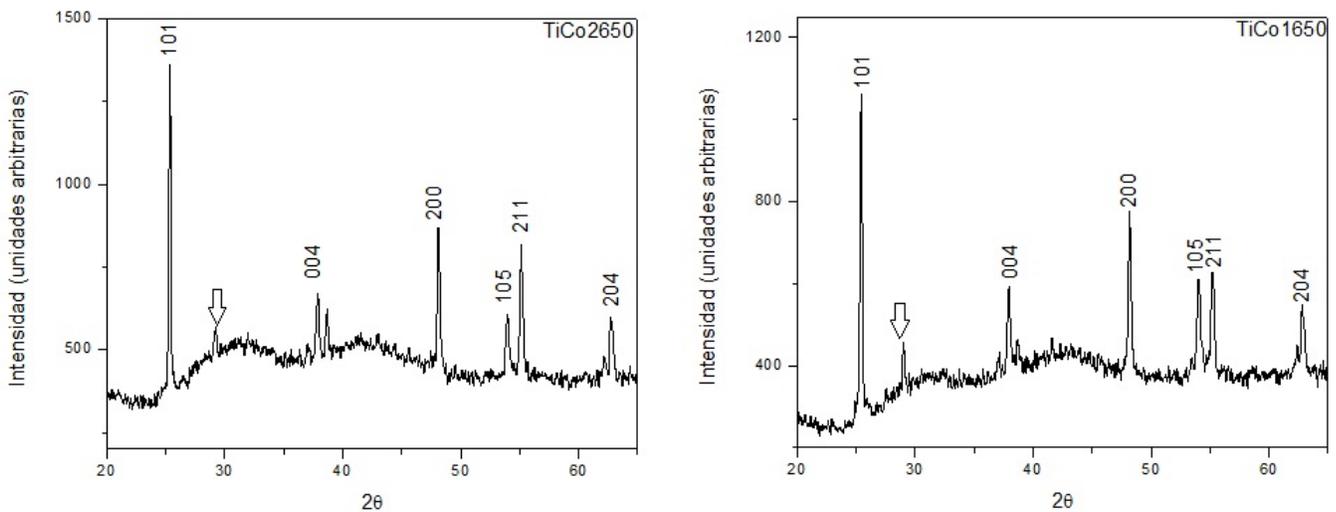


Figura 28: Comparación de los difractogramas obtenidos para la menor y mayor concentración de cobalto en películas de TiO_2 respectivamente.

En estos difractogramas se pudo observar que, además de la fase anatasa, aparece un pico a 29° el cual no corresponde a ninguna otra fase del dióxido de titanio, ni a algún óxido de cobalto que se pudo haber formado al dopar las películas. Se descartó también la posibilidad que ese pico fuera debido a una contaminación de la pintura de plata con que se colocan las muestras, incluso tampoco corresponde a algún pico del silicio, que es el sustrato sobre el cual se depositaron las películas.

Este pico solo apareció en las películas con menor y mayor concentración de impurezas de cobalto, con esto se puede deducir que el pico es debido a una impureza de otro tipo, que pudo haber aparecido durante la realización de estos dos experimentos.

Una característica importante que resulta al analizar estos dos difractogramas es la intensidad de los picos ya que a la mayor concentración de cobalto (10%) la intensidad se redujo considerablemente respecto a la de menor concentración (2%), esto nos demuestra la incorporación de las impurezas de cobalto dentro de la red ya que la reducción en la intensidad de los picos significa que se presentaron irregularidades en la estructura después del dopado [71].

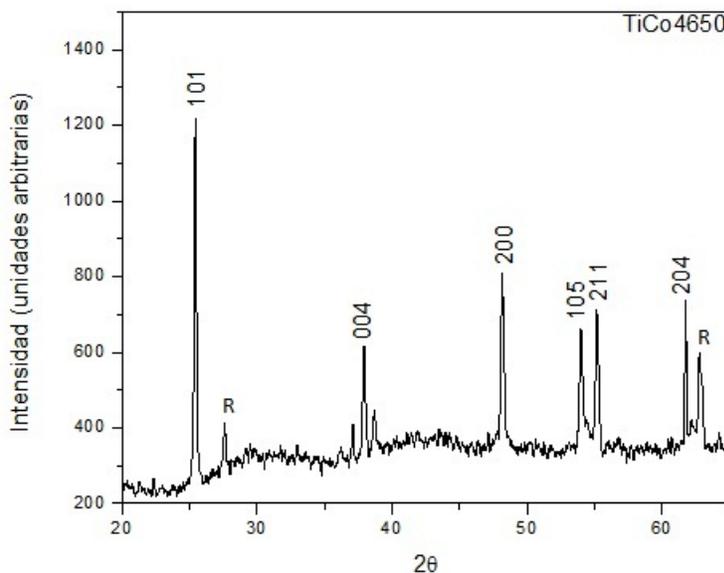


Figura 29: Difractograma obtenido para las películas de TiO_2 dopadas con 4% de impurezas de cobalto.

En esta gráfica se muestra la presencia de dos de las fases cristalinas del dióxido de titanio, ya que además de identificar la fase anatasa, se pudieron observar los picos marcados (R) que corresponden a la fase rutilo del TiO_2 .

Este fue el único experimento en el cual apareció la mezcla de las dos fases, lo cual se produjo debido a que nos encontramos en el límite de temperatura para la transformación de fase de anatasa a rutilo, uno de los factores importantes para llevar a cabo la transformación de fase es la incorporación de impurezas ya que los enlaces de TiO_2 se rompen por lo que la red cristalina se reacomoda formando la otra fase.

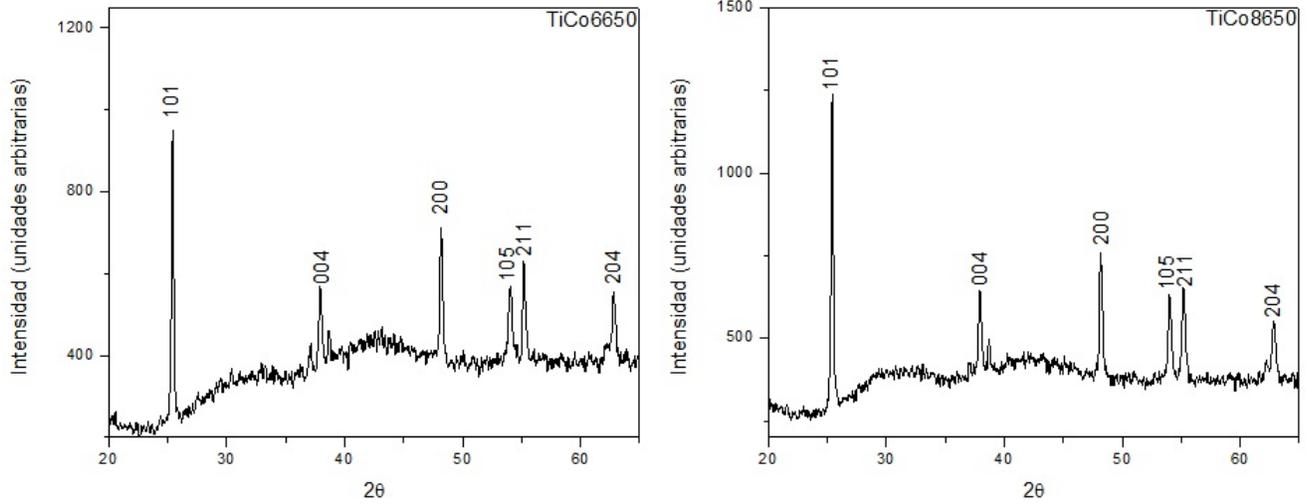


Figura 30: Difractogramas obtenidos para: 6 % Co:TiO_2 y 8 % Co:TiO_2

Estos últimos difractogramas obtenidos para las concentraciones de dopado de 6 y 8 % fueron los únicos en los que se presentó únicamente la fase anatasa del TiO_2 , con estos experimentos se demuestra que las impurezas del cobalto están entrando en la estructura cristalina del dióxido de titanio, ya que no se presentan picos relacionados al cobalto u óxidos de cobalto.

Para poder confirmar éstos resultados se requiere de técnicas complementarias como la espectroscopía Raman para poder observar los modos vibracionales del dióxido de titanio.

TAMAÑO DE CRISTALITO

De los difractogramas obtenidos de cada una de las muestras se estimó el tamaño de cristalito utilizando la ecuación #13 de Debye - Scherrer. En la siguiente tabla se muestran los resultados.

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Tabla 3.1 Valores del tamaño de cristalito para películas delgadas de Co:TiO_2

MUESTRA	TAMAÑO DE CRISTALITO (nm)
TiCo2-650	44
TiCo4-650	47
TiCo6-650	42
TiCo8-650	45
TiCo1-650	42

Los tamaños de cristalito obtenidos se deben principalmente a las condiciones experimentales con las que se realizaron todos los depósitos, éstas condiciones son las indicadas dentro de un rango de trabajo para el crecimiento de óxidos metálicos. Puede existir una variación y diferentes combinaciones en los parámetros experimentales para poder obtener otros tamaños de cristalito.

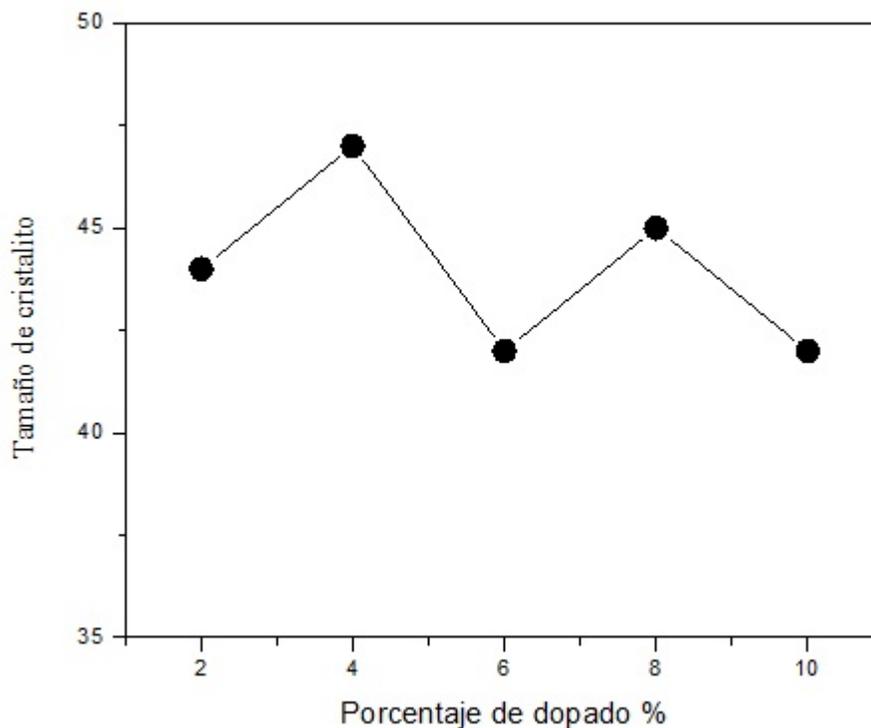


Figura 31: Distribución de los tamaños de cristalito con respecto al porcentaje de dopado.

El tamaño de cristalito calculado para nuestro material difiere en comparación con otros métodos para crecimiento de películas delgadas, por ejemplo, los tamaños de cristalito en películas de TiO_2 dopadas con cobalto preparadas por el método sol - gel, se encuentran en el rango de 8 a 25 nm [72], ésto se debe principalmente a las condiciones en las que se llevan a cabo los experimentos, ya que en el crecimiento por MOQDV existen muchas variables que modifican el tamaño y forma de nuestra película. Para efectos prácticos el tamaño de cristalito nos proporciona una mayor área superficial que es de gran importancia en aplicaciones de fotocatalisis.

Una vez calculado el tamaño de cristalito, se analizó la anchura del pico (101) para poder determinar la influencia de la concentración de cobalto dentro de la estructura de nuestro material.

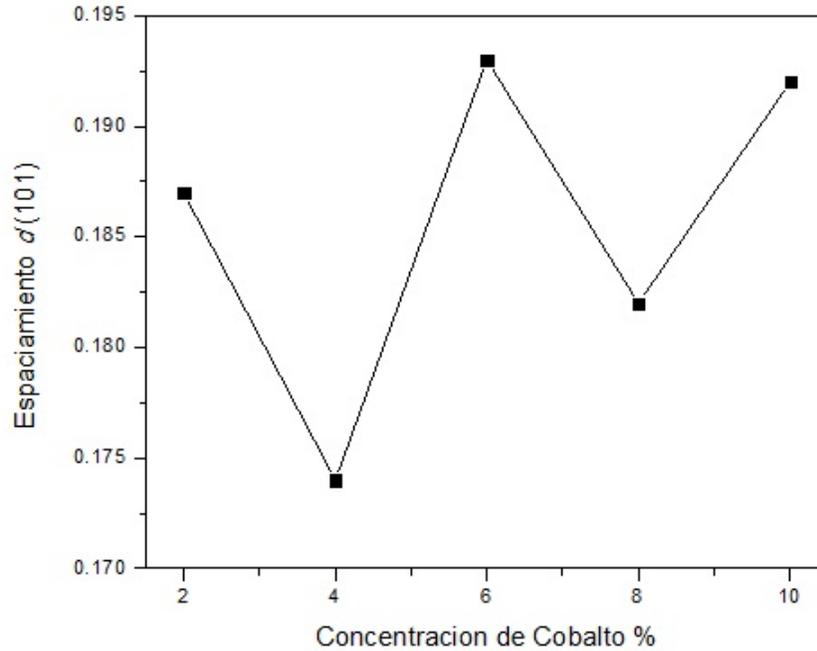


Figura 32: Variación de la anchura del pico 101 con la concentración de cobalto.

En la figura 30 se muestra como existe una variación en la anchura de pico conforme se incrementa la concentración de cobalto en la que se podría esperar un comportamiento lineal, sin embargo se observa que en la muestra de 4% la anchura del pico se reduce respecto a la del 2% esto se podría explicar debido a que en la muestra del 4% existe la presencia de rutilo lo que afecta la estructura debido a la mezcla de fases. Por lo tanto al comparar las muestras restantes se observa un incremento en la anchura del pico, excepto en la muestra del 8%, esto quiere decir que las muestras de 6% y 10% presentan una elongación de la celda unidad debido al reemplazo del ión de titanio Ti^{4+} , que tiene un tamaño de 74 pm, por el ión de cobalto Co^{2+} que tiene un tamaño de 81 pm [73].

Como se sabe la materia cristalina puede ser constituida de distintas formas. El crecimiento de nuestras películas cristalinas se debe principalmente a la evaporación de una sustancia (precursor) la cual al encontrarse en estado gaseoso las moléculas se encuentran separadas por distancias relativamente grandes y en un estado muy desordenado. El gas portador arrastra las moléculas para depositarlas y ordenarlas en una forma periódica para formar el cristal, las moléculas se mantienen en su posición debido a una o más fuerzas de enlace químico.

Con los estudios de rayos X podemos definir la estructura interna de nuestro material, que al ser cristalino sus elementos se encuentran de una manera ordenada y definida. Como se demostró en 1912 por Friedrich, Knipping y Laue, los rayos X son difractados por mallas cristalinas [66]. Con ésta definición se puede decir que nuestro material se encuentra formado por pequeñas unidades que están dispuestas según un modelo periódico definido y los espaciamientos son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X.

Con esto podemos concluir que nuestro material está caracterizado por la composición geométrica de las partículas que lo componen. El dióxido de titanio en su fase anatasa tiene una estructura cristalina perteneciente al sistema tetragonal el cual es un prisma de base cuadrada donde todos los ángulos son rectos y solo una de las aristas es diferente, por lo tanto los átomos de titanio y oxígeno están dispuestos de ésta forma.

Al hacer incidir rayos X sobre nuestro material comprobamos la existencia de picos perfectamente bien definidos lo que nos da la certeza de la cristalinidad de nuestro material el cual difracta en una dirección preferencial debido al acomodo de los átomos durante el crecimiento del cristal.

3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Una vez realizada la caracterización de las muestras por difracción de rayos X, las muestras fueron caracterizadas también por espectroscopía Raman para determinar el efecto que causo la presencia de las impurezas de cobalto sobre nuestro material. En la siguiente figura se muestran los espectros obtenidos para todas las muestras con las diferentes concentraciones de cobalto.

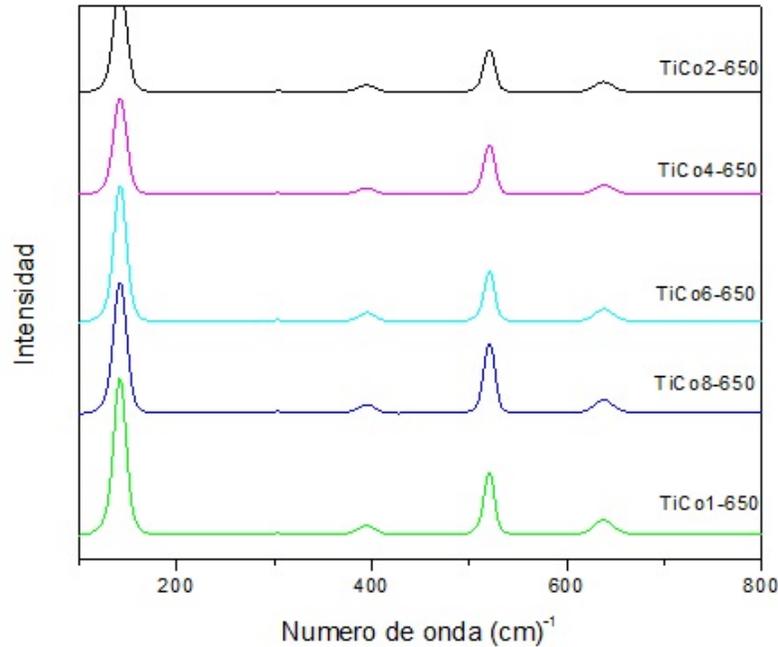


Figura 33: Espectros Raman obtenidos para cada una de las muestras de $Co:TiO_2$.

Los espectros Raman se barrieron en la región de frecuencias de $100 - 800 cm^{-1}$ que corresponden a los modos vibracionales de tensión simétrica y antisimétrica del TiO_2 con el efecto de estudiar los cambios estructurales de nuestras muestras por medio de las bandas asociadas a las distintas fases del material.

En esta gráfica se pudo observar claramente la presencia de la fase anatasa del dióxido de titanio ya que las bandas presentes se deben a los modos vibracionales característicos de dicha fase, éstos picos se encuentran a $141, 398$ y $637 cm^{-1}$. También se pudo observar la presencia de un pico a $520 cm^{-1}$ el cual es debido al modo vibracional del silicio (100) que es el sustrato de nuestras muestras.

En todas las muestras, independiente de la concentración de dopantes, se observaron las mismas bandas características, en ninguno de los espectros se pudo observar la presencia de modos vibracionales debidos a las impurezas de cobalto lo que sugiere que éstas impurezas pueden estar ocupando sitios sustitucionalmente en la estructura cristalina del TiO_2 . Esto corresponde a lo reportado por M. Subramanian y su colaboradores, quienes prepararon películas delgadas de dióxido de titanio dopadas con cobalto por el método de sol-gel.

3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En esta sección se presenta las caracterización morfológica y estructural de las muestras hecha mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Todas las muestras fueron tomadas a diferentes ampliaciones para poder observar el crecimiento de las películas sobre el sustrato.

En la siguiente figura se pueden observar las micrografías para todas las muestras de dióxido de titanio a 5000 ampliaciones.

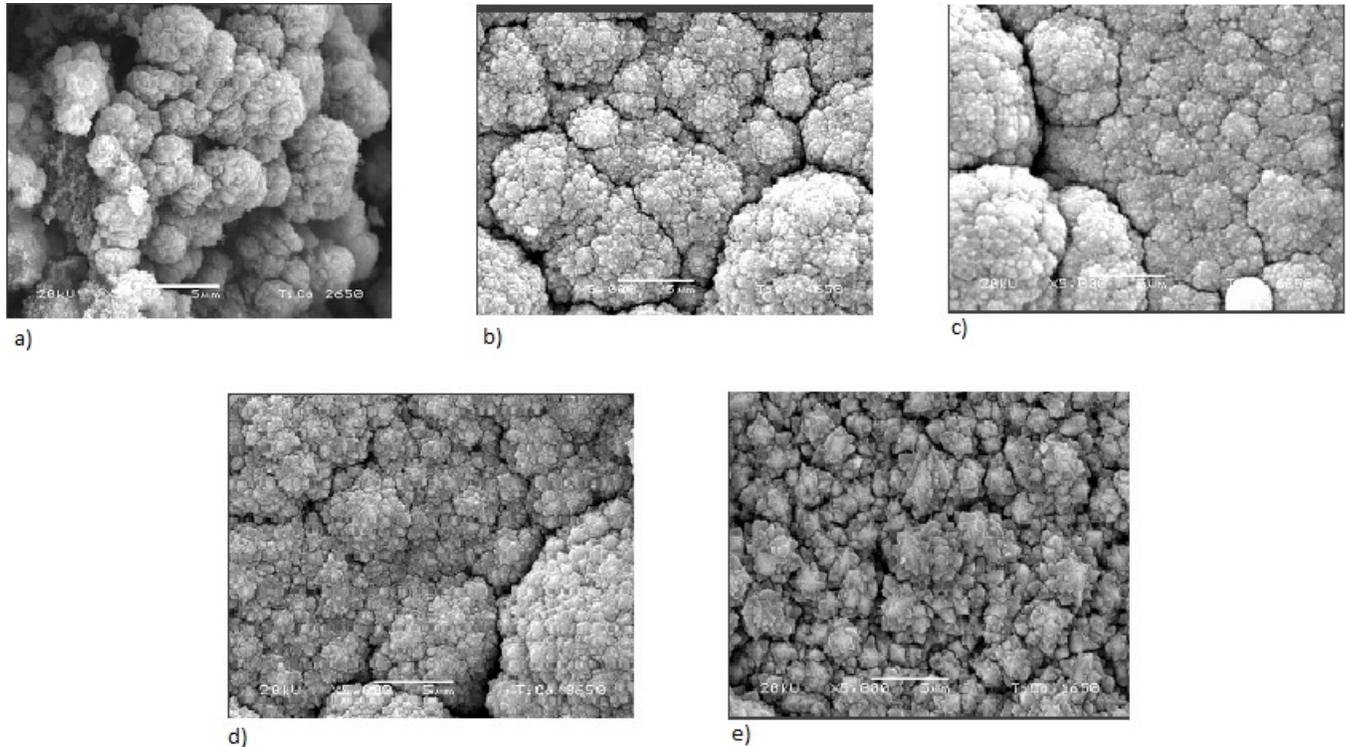


Figura 34: Micrografías para cada una de las películas preparadas de TiO_2 : (a) 2% $Co:TiO_2$, (b) 4% $Co:TiO_2$, (c) 6% $Co:TiO_2$, (d) 8% $Co:TiO_2$, (e) 10% $Co:TiO_2$

En todas las imágenes se puede observar una vista general de la morfología de las películas ya que ésta fue la mas baja ampliación. Aquí se pudo observar como existe un crecimiento bastante irregular de la estructura y muchos aglomerados de material sobre la superficie, esto se debe principalmente a la cantidad de precursor que se esta utilizando para el crecimiento de las películas así como a las condiciones experimentales con las que se trabajó. En las imágenes se pudo observar que a menor concentración de cobalto las películas poseen un alto número de poros y conforme incrementa la concentración de cobalto la densidad de poros decrece; asimismo se puede observar que conforme incrementamos la concentración de cobalto los granos van siendo más equidistantes con fronteras de grano continuas.

Para poder observar con mas detalle la morfología de las películas se tomaron imágenes a mas ampliaciones, en la siguiente figura se muestran las micrografías para todas las muestras a 20000 ampliaciones.

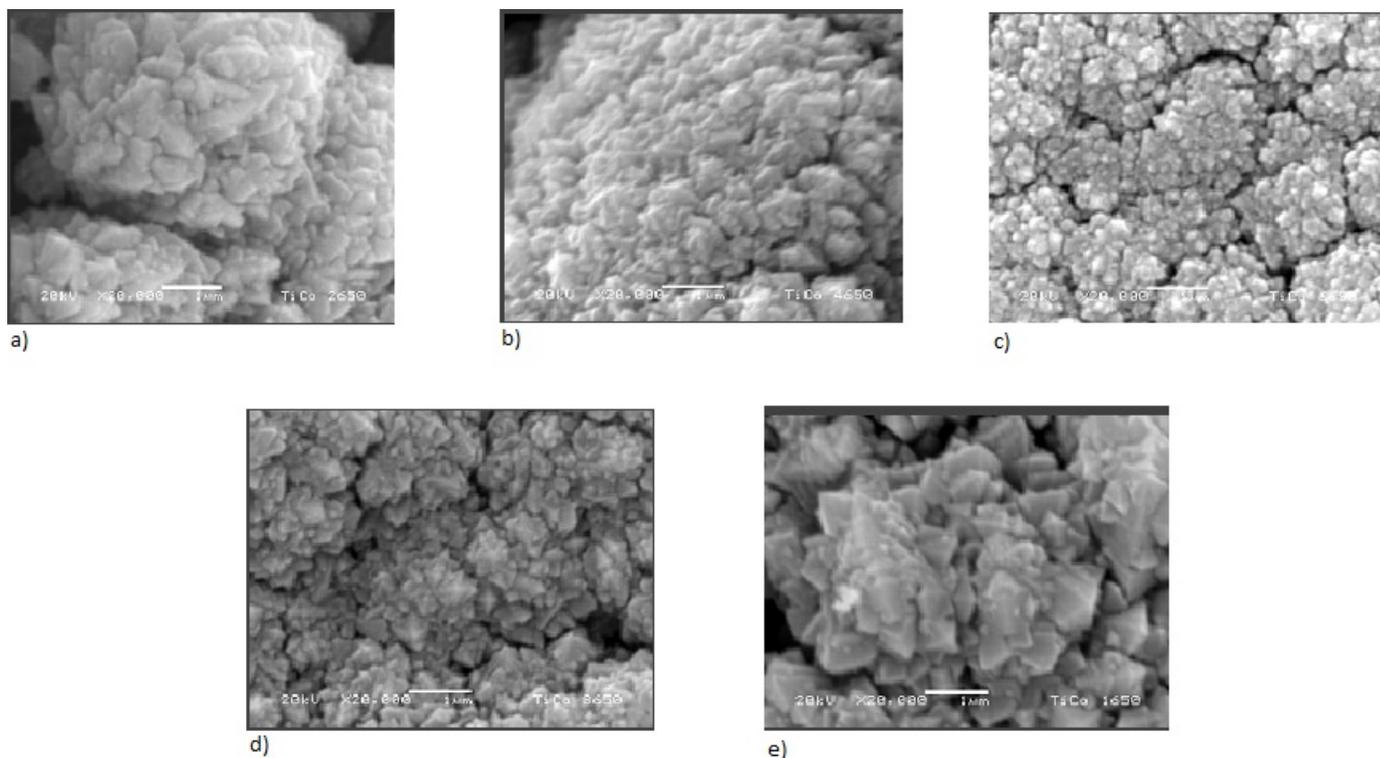


Figura 35: Micrografías para cada una de las películas preparadas de TiO_2 : (a)2% Co: TiO_2 , (b)4% Co: TiO_2 , (c)6% Co: TiO_2 , (d)8% Co: TiO_2 , (e)10% Co: TiO_2

En éstas imágenes a una mayor ampliación se puede observar más claramente el crecimiento tipo flor de las estructuras [62], el cual se encuentra relacionado principalmente con el tipo de sustrato donde se hizo el crecimiento. En cada una de las muestras se pudo observar el mismo tipo de estructura lo cual está de acuerdo con las caracterizaciones hechas por difracción de rayos x y espectroscopía raman ya que se observa el crecimiento tipo flor del cristal, el cual de acuerdo a los estudios de rayos X crece en todas las direcciones.

Con la ayuda de ésta técnica de caracterización se pudo observar claramente el crecimiento que proviene de una densidad de nucleación relativamente uniforme que se llevó a cabo durante el crecimiento de las películas, partiendo de la definición donde la nucleación son los procesos térmicos y cinéticos en donde se inicia con una fase estructuralmente desordenada para después formar una fase sólida estable con una ordenación geométrica regular [74], el crecimiento de las películas se debió principalmente a este fenómeno, ya que durante el proceso se inició con una fase en estado gaseoso en la cual las moléculas se encuentran desordenadas y a partir de fenómenos térmicos y cinéticos se lleva a cabo el ordenamiento y cristalización de las películas. Durante el proceso para el crecimiento de los cristales un factor importante es la velocidad de crecimiento, de éste factor depende la forma y tamaño de los cristales, en las imágenes observadas por MEB se deduce que durante el proceso de nucleación la velocidad de crecimiento es considerablemente rápida por lo que se observa la formación de cristales irregulares lo que forma una superficie con zonas donde la nucleación es mas evidente.

Aunque existen varios factores que se deben considerar en el proceso de crecimiento y nucleación de películas de dióxido de titanio, uno de los factores más importantes para la formación de un material sólido en forma de película delgada, es el principio de operación de la técnica que utilizamos para el crecimiento de las películas, el cual está basado en la evaporación instantánea de un precursor líquido y su rápido transporte en fase vapor hacia la zona de depósito.

En todas las imágenes de microscopía electrónica de barrido se pudo observar el crecimiento tipo flor en la morfología de las muestras, este crecimiento se da por el hecho de que las partículas de titania se empiezan a depositar sobre el sustrato y van incrementando su tamaño hasta llegar a cubrir toda la superficie, este proceso se repite durante todo el depósito por lo que los cristales van creciendo en forma de flor unos sobre otros. Por lo tanto el uso de un precursor molecular simple junto con todas las condiciones experimentales genera condiciones termodinámicamente favorables para producir un crecimiento de este tipo de la fase anatasa en las películas.

3.4. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización óptica de las muestras hecha mediante espectroscopía UV-Visible. En la siguiente gráfica podemos observar los espectros obtenidos por reflectancia difusa para todas las concentraciones de dopado, con este análisis se pretendió estudiar en el efecto de las impurezas de cobalto en las propiedades ópticas de las películas de dióxido de titanio y en particular su efecto sobre el ancho de banda prohibido del TiO_2

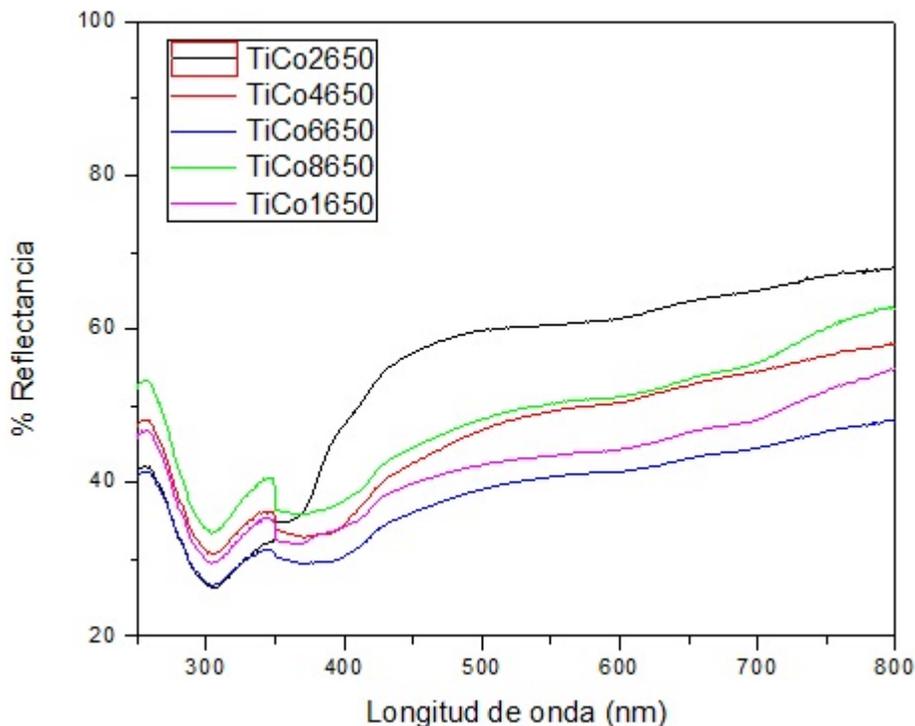


Figura 36: Espectros UV-Vis para cada una de las películas depositadas de TiO_2 dopadas con cobalto

En los espectros obtenidos se pudo observar un corrimiento de las bandas de absorción hacia longitudes de onda mas grandes, lo que nos indica que existen transiciones del tipo $d-d$ ya que el ambiente de coordinación de la red cristalina genera este tipo de transiciones. Estos resultados nos ayudaron a entender la presencia de las impurezas de cobalto dentro de la red cristalina.

A partir de la gráfica anterior, donde se muestran los espectros de todas las muestras con las diferentes concentraciones de cobalto, se obtuvo la correspondiente absorbancia de cada muestra a través de la ecuación de Kubelka-Munk la cual dice que $F(R) = (1 - R)^2/2R$ donde R es la reflectancia de cada muestra y F(R) es la absorbancia [75].

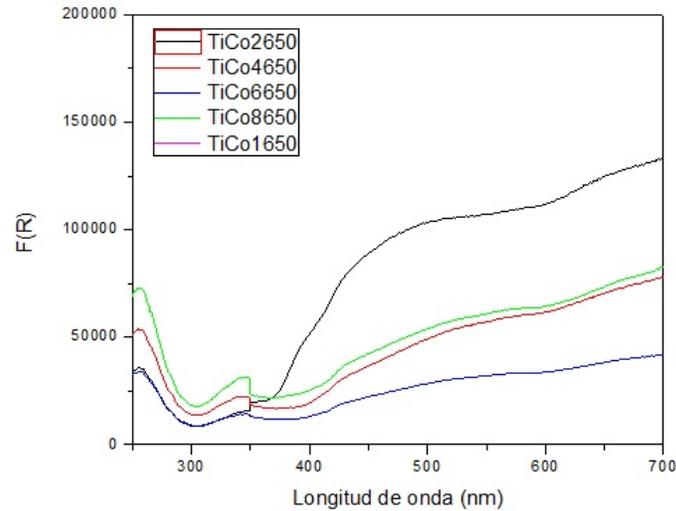
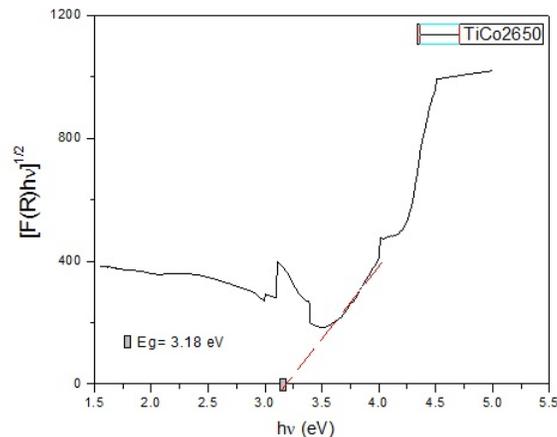


Figura 37: Espectros de absorción para cada una de las películas depositadas de TiO_2 dopadas con cobalto

Con estos resultados se procedió a comprobar el efecto de sustitución de las impurezas dentro de la red del material observando si existió una reducción del ancho de banda prohibido en las películas. Para calcular el ancho de banda prohibido de nuestras películas depositadas se obtuvieron gráficas hechas a partir de los datos de UV-Vis, en las siguientes gráficas se muestran los resultados de $(F(R)h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ de las cuales se pudo obtener el ancho de banda prohibido de todas nuestras muestras. Esta relación fue utilizada ya que el dióxido de titanio es un semiconductor de gap indirecto.



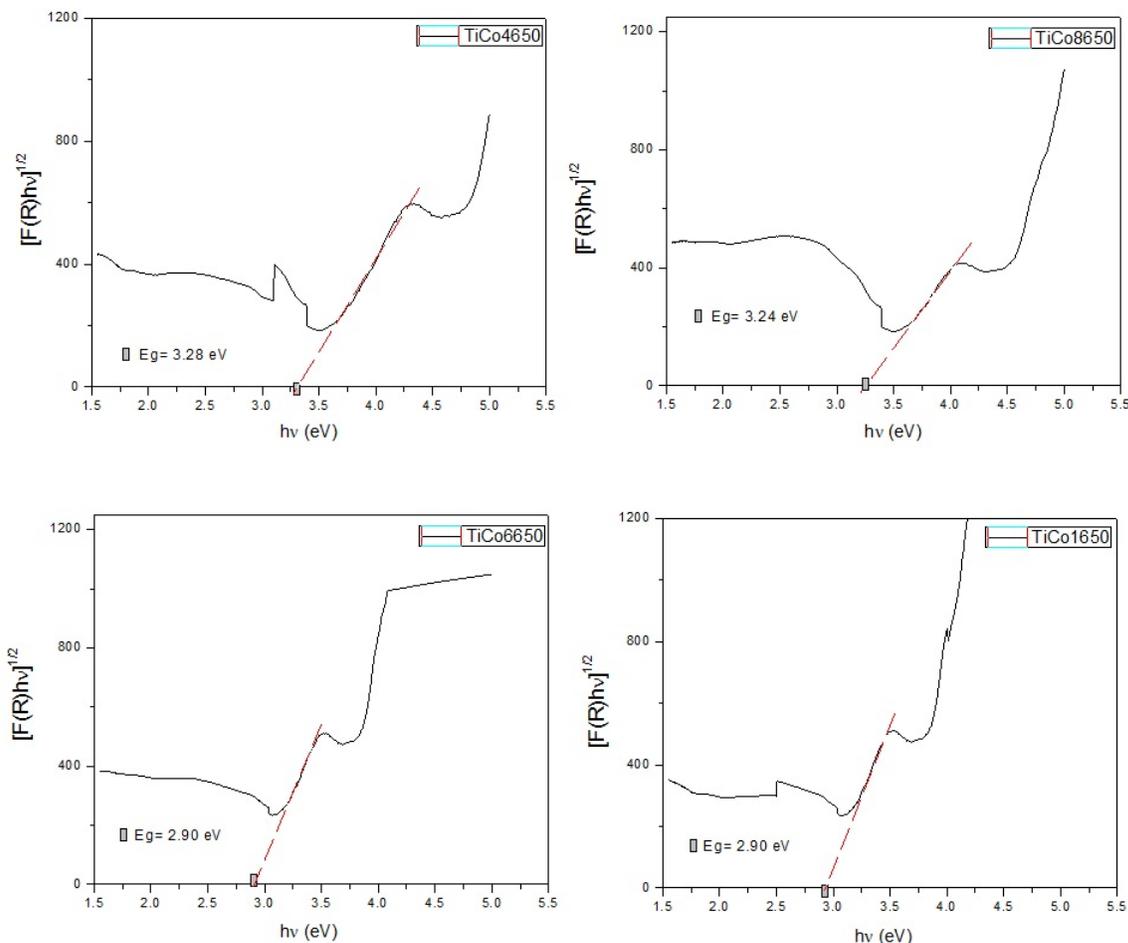


Figura 38: Gaps calculados para cada una de las películas depositadas de TiO_2 dopadas con cobalto.

En las gráficas presentadas se pudo determinar claramente el ancho de banda prohibido de todas las películas depositadas. Se puede observar en la primer gráfica de la muestra con el menor porcentaje de impurezas que el ancho de banda prohibido se mantiene en el valor establecido para el dióxido de titanio (3.1 eV). En las siguientes dos gráficas para las concentraciones de 4% y 8% se obtuvo un ancho de banda prohibido mas alto, estas muestras son las que presentaron una tendencia diferente en los estudios previos de rayos X lo que puede explicar la variación en el gap. Por último en las siguientes dos gráficas para las concentraciones de 6% y 10% se observó una reducción del ancho de banda prohibido, estas dos muestras de acuerdo a los estudios de rayos X fueron las que mas impurezas incorporaron dentro de la red por lo que se explica una reducción del gap. Esta reducción en el ancho de banda prohibido, en comparación con otros resultados obtenidos para películas de TiO_2 dopadas con cobalto mediante otra técnica de síntesis, es menor y se debe principalmente a las condiciones experimentales y al porcentaje de impurezas con que fueron dopadas todas las películas. La reducción en el ancho de banda prohibida de la películas puede ser debido a la introducción de estados electrónicos de electrones 3d por las impurezas de cobalto [76]. Estos resultados están de acuerdo con las caracterizaciones hechas anteriormente por difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

Con las caracterizaciones realizadas a cada una de las muestras se puede concluir que:

La técnica de depósito químico en fase vapor así como la metodología propuesta para la síntesis de nuestro material resultó adecuada para el crecimiento de las películas con las características especificadas en nuestros objetivos. En todas las películas sintetizadas a 650°C se pudo observar la presencia de la fase anatasa donde los resultados obtenidos por Rayos X muestran un alto grado de orientación y cristalinidad de las muestras. En dichos difractogramas no se observaron picos relacionados al cobalto lo que permite inferir que los átomos de cobalto entraron sustitucionalmente en la red cristalina. En algunos de los difractogramas obtenidos, la cantidad de impurezas generó la presencia de otra de las fases del dióxido de titanio que es el rutilo aunado también a la temperatura de síntesis a la que se trabajó. De los estudios de Rayos X se puede concluir que no existió una modificación significativa del tamaño de grano al dopar las películas ya que éste se mantuvo constante en todas las concentraciones de dopado. Al mismo tiempo se con estos estudios se pudo apreciar el efecto de las impurezas de cobalto dentro de la red cristalina ya que conforme se incrementó la cantidad de impurezas el ancho de los picos se hizo más grande y su intensidad disminuyó.

Los resultados obtenidos por espectroscopia Raman fueron complementarios a los Rayos X y muestran los modos vibracionales característicos de la fase anatasa y al no haber modos vibracionales relativos al cobalto se concluye que este tipo de impureza es del tipo sustitucional.

Con microscopía electrónica de barrido se obtuvieron imágenes de la superficie de las películas en donde se puede observar una morfología tipo flor de la fase anatasa, este tipo de crecimiento se debió principalmente al uso de un precursor metal-orgánico el cual es estable en fase vapor por lo que es un factor importante para este tipo de crecimiento. En la morfología de las muestras se observa un área superficial bien definida.

La caracterización óptica de nuestras películas nos mostró resultados coherentes con las caracterizaciones hechas anteriormente, los datos obtenidos por espectroscopía UV-Vis mostraron una reducción en el ancho de banda prohibido de 3.1 eV a 2.9 eV y esta reducción solo se presentó en las muestras que mostraron un comportamiento coherente en las caracterizaciones anteriores. La reducción en el ancho de banda prohibida de nuestras películas se debió a la incorporación de impurezas de cobalto, ya que como se mencionó éstas introducen estados electrónicos dentro del ancho de banda prohibida lo que genera una reducción en su valor.

Bibliografía

- [1] H. Jang, S. Kim, J. Nanopart. Res. 2001;3:141-147.
- [2] G.H. Jain, L.A. Patil, V.B. Gaikwad. Sensors and Actuators B 122 (2007) 605-612.
- [3] W. Chen, Electrochemistry Communications 9 (2007) 382-385.
- [4] L. Ge, M. Xu, Materials Research Bulletin 41 (2006) 1596-1603.
- [5] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: "*TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*": NKC Tokyo;1999.
- [6] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 2003; 48:53-229.
- [7] H. Zhang, J. Banfield, J. Phys. Chem. 2000; B 104: 3481-3487.
- [8] Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)/ by O. Hugh. Pierson, 2nd ed.
- [9] C. Shifu, L. Xuqiang, L. Yunzhang, C. Genyu. The preparation of nitrogen-doped $TiO_{2-x}N_x$ photocatalyst coated on hollow glass microbeads, App. Surf. Sci. 253 (2007) 3077-3082.
- [10] H. Kim, W. Choi, Effects of surface fluorination of TiO_2 on photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde, App. Catal. B: Environ. 69 (2007) 127-132.
- [11] S. Mathur, P. Kuhn, CVD of titanium oxide coatings: comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 807-8014.
- [12] V. Meille, Review and methods to deposit catalyst on structured surfaces, App. Catal. A: Gen. 315 (2006) 1-17.
- [13] F.D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 9304.
- [14] W. Zhang, Y. Chen, S. Yu, S. Chen, Y. Yin, Thin Solid Films 516 (2008) 4690.
- [15] L. Bugyi, A. Berko, L. Ovari, A.M. Kiss, Surf. Sci. 602 (2008) 1650.
- [16] A. Sherman, Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: Principles, Technology and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1987.
- [17] L. Lei, H.P. Chu, X. Hu, P.L. Yue, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 3381.
- [18] R.L. Pozzo, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, Catal. Today 39 (1997) 219.
- [19] J. Xu, X. Zhao, J. Du, W. Chen, "Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of porous TiO_2 anatase Coating by the Sol-Gel processing", Science and Technol. 17, (2000) 163-176.

- [20] M. López Muñoz, R. Van Grieken, J. Aguado, J. Marugan. Role of de support on the activity of silica - supported TiO_2 photocatalyst: Structure of the TiO_2 /SBA-15 photocatalysitÇatalysis Today, 101 (2005) 307-314.
- [21] A. Mills, G. Hill, M. Crow and S. Hodgen, "Thick Titania films for semiconductor photocatalysis", Journal of Applied Electrochemistry, 35 (2005) 641-653.
- [22] M. Okuya, N. Prokudina, K. Musica, S. Kaneko. "TiO₂ thin films synthesized by the spray pyrolysis deposition (SPD) technique" Journal of the European Ceramic Society, vol 19. pp. 903-906, Jun 1999.
- [23] A. Fijishima, X. Zhang. "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approachesÇ. R. Chimie, vol 9, pp 750-760, May - Jun 2006
- [24] Q. Fan, B. McQuillin, A.K. Ray, M.L. Turner, A.B. Seddon, J. Phys, D, Appl. Phys. 33 (2000) 2683.
- [25] T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, G. Decher, Chem. Commun. (2000) 2163.
- [26] D.H. Kim, J.S. Yang, K.W. Lee, S.D. Bu, D.W. Kim, T.W. Noh, J. Appl. Phys. 93 (2003) 6125.
- [27] P.J. Olliver, N. Kovtyukhova, S. Chizhik, A. Dubravin, E. Buzaneva, A. Gorchinsky, A. Marchenko, N. Smirnova, Thin Solid Films 337 (1999) 166.
- [28] R. Raj, S. Krumdieck, Surf. Coat. Technol. 141 (2001) 7.
- [29] M.L. Hitchman, S.E. Alexandrov, Electrochem. Soc. Interface (2001) 40.
- [30] A.B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G.C. Lisensky y W.R. Robinson, *General Chemistry, A Materials Science Companion*; American Chemical Society, Washington DC, 1993.
- [31] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces*, VCH Publishers, 1988.
- [32] L. Smart y E. Moore Addison *Química del estado Sólido: Una introducción*, Wesley, Iberoamericana, Wilmingto, USA, 1995.
- [33] P.A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids* Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- [34] N.S. Lewis, M.L. Rosenbluth, *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*; N. Serpone, E. Pelizzetti, Caps. 3 y 4, Eds.; John Wiley, New York, 1989.
- [35] A. Teikichi, Y.B. Sasaki and H. Yamamoto, *Surf. Interf. Anal.*, 20, 682,(1993).
- [36] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, F. Hofer, *J. Phys:Condens. Matter*, 4, 3429, (1992).
- [37] K. Mishra, K. Johnson, P.Schmidt, *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 237, (1993).
- [38] K. Glassford and J. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, 47, 12550, (1993).
- [39] Springer- Verlag, *Photoinduced Charge Transfer Processes at Semiconductor Electrodes and Particles*, R. Memming, Topics in Current Chemistry, 169, (1994).
- [40] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108, 1-35 (1997).
- [41] N. Serpone, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38, 369-379, (1995).
- [42] A. Linsebigier, G. Lu and J. T: Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces*, *Chemical Reviews*, 95, 735-758, (1995).

- [43] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, (1995).
- [44] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, 2a edición, Cap. 3, Dover, New York, 1975.
- [45] C. K. Seeger, *Semiconductor Physics*, 6a edición, Cap. 11, Springer-Verlag, Berlín, 1997.
- [46] J. Rodríguez, M. Gómez, J. Edher, G. A. Niklasson y C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 365, 120 (2000).
- [47] W.C. Dunlap, *An Introduction to Semiconductors*, Wiley, New York, 1957.
- [48] O. Madelung, *Physics of III-V Compounds*, Wiley, New York, 1964.
- [49] J.L. Moll, *Physics of semiconductors*, McGraw Hill, New York, 1964
- [50] T.S. Moss, Ed., *Handbook of semiconductors*, Vols. 1-4, North Holland, Amsterdam, 1980.
- [51] R.A. Smith, *Semiconductors*, 2nd Ed., Cambridge University Press, London, 1979.
- [52] K.W. Boer, *Survey of semiconductor physics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990-
- [53] S. Wang, *Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.
- [54] R.K. Willardson and A.C. Beer, Eds., *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 2, Physics of III-V Compounds, Academic, New York, 1966.
- [55] L. Escobar Alarcon, E. Haro Poniatowski, M.A. Camacho López, M. Fernández Guasti, J. Jiménez Jarquín, y A. Sánchez Pineda, *Surface Engineering*, 15, 411-414(1999).
- [56] G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers and J.M. Seakins, *J. Raman Spectroscopy*, Vol 26, 57-62(1995).
- [57] *Solid state chemistry, An introduction*, L. Smart and E. Moore, Chapman and Hall London(1992).
- [58] S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro and R. Rodríguez, *J. Mater Res.*, Vol. 14, No 10, Oct(1999).
- [59] R. E. Dickerson, H. B. Gray and G. P. Haight, *Chemical principles*, second edition (1974).
- [60] C.F. Powell, "Chemical Vapor Deposition", pp. 249-276, John Wiley & Sons, New York (1966).
- [61] tl., L.L., et al., *J. Electrochemical Soc.*, 110:456 (1963) and 111:120 (1964).
- [62] W. Kern and W.S. Ban, "Chemical Vapor Deposition of Inorganic Thin Films", *Thin Film Processes*, pp. 257-331, Academic Press, New York (1997).
- [63] J.O. Carlsson, "Chemical Vapor Deposition", *Handbook of Deposition Technologies For Films and Coatings*, Noyes Publications, Westwood, NJ (1994).
- [64] A. Sherman, *Chemical Vapor Deposition for Electronics*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1982).
- [65] W. Ralph, G. Wyckoff *The Structure of Crystals*, 2nd Ed., Chemical Catalog Company, New York 1931.
- [66] B.D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Publishing Company.
- [67] M. Hayat, (1981) *Fixation for electron microscopy*, Academic Press.

- [68] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Priemra Edición, Academic Press 1994.
- [69] B. Chase, *Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared*, Jhon Wiley & Sons 1990.
- [70] F.C. Jentolf, *Diffuse Reflectance IR and UV-Vis Spectroscopy* Fritz Haber Intitut der Max Planck Gesellschaft. 2004.
- [71] J. Xu, S. Shi, Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Chen, J. Wang, L. Lv, F. Zhang, W. Zhong, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 053910.
- [72] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj and R. Jayavel, Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO_2 films prepared by sol gel process.
- [73] K.M. Reddy, A. Punnose, *J. Mater. Sci.:* Mater. Electron. 18(2007)1137
- [74] J.K. Jakovljevic, M. Radoicic, T. Radetic, Z. Konstantinovic, Z.V. Saponjic, J. Nedeljkovic, *J. Phys.Chem. C* 113 (2009) 21029.
- [75] X. Huang, G. Li, L. Duan, L. Li, X. Dou, L. Zhang, *Scr. Mater.* 60 (2009) 984.
- [76] W. Li, Y. Wang, H. Lin, S. Ismat Shah, C.P. Huang, D.J. Doren, Sergey A. Rykov, J.G. Chen, M.A. Barteau, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4123.