



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO POR LA TÉCNICA MOCVD A PARTIR DE UN PRECURSOR LÍQUIDO METAL-ORGÁNICO”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:
IMT. JOSÉ JESÚS ESPÍNDOLA CANUTO

TUTOR:

Dr. Luis Miguel Apátiga Castro

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA (CFATA)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Miguel Ángel Ocampo Mortera

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA (CFATA)

Dr. Alejandro Manzano Ramírez

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS (CINVESTAV)

MÉXICO, D.F. MARZO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi vida, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Le doy gracias a mis padres Daniel y Petra por apoyarme en todo momento, porque me han enseñado el camino del bien y me han apoyado en todos mis proyectos. Sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

A mis hermanos May, Ana, Carlos, César, Bety y Dani por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar llenando mi vida de alegrías y amor cuando más lo he necesitado.

A todas las personas que me han enseñado y ayudado con sus conocimientos a entender mejor la manera de aplicar los conceptos descritos en este trabajo de investigación.

A mi tutor principal de tesis, el Dr. Luis Miguel Apátiga Castro y a los miembros del comité tutorial el Dr. Miguel Ángel Ocampo Mortera y el Dr. Alejandro Manzano Ramírez, a quienes agradezco infinitamente todo su apoyo, conocimientos, paciencia, consejos y por su amistad que me brindaron durante el desarrollo de esta tesis.

A mis maestros por tener la paciencia de enseñar y mostrarme la manera de aprender por mí mismo.

Agradezco a la comunidad del CFATA, creo que todos conforman un ambiente de trabajo óptimo y agradable en el que disfruté realizar mi Maestría. Especialmente quiero mencionar a mis amigos y compañeros; Iván Ruiz, Priscilla Vasthi, Natalia Rincon, Sandra Milena, Bárbara Moreno, Astrid Giraldo, Eric Gutiérrez, Carlos Ortiz, Diego Espinoza, Néstor Méndez, Denisse Rueda, Flor Rivas, Celene Méndez, José Antonio, Yoxkin Estévez, Luz Adriana, Luis Ida, Luis Perdomo, Erika Lozano, Miriam Garza, Daniela Wallander, Abigail Moreno, Susana Alonso, Luis Meza, Roberto Caballero, Luis Fernando, a los estudiantes de la embajada colombiana del CFATA. A Jesús Prado, Emilio Moran, Lucía Lázaro, Verónica Blanco, Rainer Schmidt, Tedy Stoyanova, Paola Ramos, Cesar Meza, Estela Fernández, Bakti Vigo, Daniel y Mahmoud Rabie que fueron mis compañeros de estancia en la Universidad Complutense de Madrid, gracias por su apoyo.

Por la asistencia dada en Difracción de rayos X a la Dr. Beatriz Millán del CFATA y al Q. A. Martín Hernández Landaverde del CINVESTAV. A la Mtra. Carmen Ledesma y al Ing. Diego Germán Espinosa por su apoyo en espectroscopia UV-Vis-NIR del CFATA. A la Mtra. en I. Q. Alicia del Real y la Ing. Susana Alonso por su apoyo en microscopía electrónica de barrido del CFATA. Al Auxiliar de Investigación Francisco Rodríguez por su dedicada asistencia en espectroscopia Raman del CINVESTAV. Al M.C. Edgar Jiménez Cervantes Amieva y M.C. María Dolores Manrique Juárez por su apoyo en Microscopia de Fuerza Atómica y al M.C. Guillermo Vázquez S. por el apoyo técnico computacional del CFATA.

Agradezco a CONACYT por otorgarme la beca que permitió dedicarme a obtener el grado de Maestría.

Jesús.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE SIGLAS	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABLAS	
	Pág.
RESUMEN	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>ii</i>
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	2
1. ANTECEDENTES	3
2. MARCO TEÓRICO	
2.1 Principios Básicos CVD	5
2.1.1 Secuencia de depósito	6
2.1.2 Cinética de reacción en la superficie	7
2.1.3 Estructura y Morfología de un material en CVD	8
2.2 Depósito Químico en fase Vapor a partir de un precursor Metal-Orgánico (MODQV)	9
2.3 Redes cristalinas	10
2.4 Simetría cristalina	11
2.5 Estructura Espinela, Co_3O_4	14
2.6 Formación de fases	17
2.7 Propiedades como semiconductor	18
2.8 Propiedades ópticas de un semiconductor	22
2.9 Métodos Ópticos de Análisis	
2.9.1 Difracción de Rayos X	24
2.9.2 Espectroscopia Raman	26
2.9.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible	28
2.9.4 Microscopía Electrónica de Barrido	32
3. HIPÓTESIS	34
4. OBJETIVOS	34
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
5.1 Descripción del equipo	35
5.2 Preparación de sustratos	37

5.3 Procedimiento experimental	38
5.4 Dosis de precursor	40
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1 Difracción de rayos X	42
6.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido	51
6.2.1 Rugosidad	55
6.3 Análisis de espectroscopia Ultravioleta-Visible	58
6.4 Espectroscopia Raman	65
7. Conclusiones	72
7.1 Perspectivas futuras	74
8. Bibliografía	75

ÍNDICE DE SIGLAS

CVD	Chemical Vapor Deposition.
DQV	Depósito Químico en Fase Vapor.
MODQV	Depósito en Fase Vapor a partir de un precursor líquido metal-orgánico.
DRX	Difracción de Rayos X.
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido.
UV-Vis-NIR	Espectroscopia Ultravioleta-Visible- Infrarrojo cercano.
EED	Espectroscopia de Energía Dispersiva.
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy.
PLD	Pulsed Laser Deposition .
DLP	Depósito por Laser pulsado.
AFM	Atomic Force Microscope
MFA	Microscopia de Fuerza Atómica

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág.
1	Esquema de un proceso en la técnica DQV.	6
2	Secuencia de eventos por la técnica de depósito químico en fase vapor.	6
3	Control de cinética de reacción en la superficie y control de difusión.	7
4	Esquema de los tipos de estructura obtenidas a partir de DQV.	8
5	Las 14 redes de Bravais.	10
6	Índices de Miller de los planos de un cristal con estructura cubica.	11
7	Estructura del acetilacetato de cobalto (II) o $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	14
8	a) Especies dentro de una estructura FCC que forman una estructura Espinela, b) Estructura Espinela, c) intersticio octaedro, d) intersticio tetraedro	15
9	Diagrama esquemático de niveles de energía a) ion Co^{3+} y b) ion Co^{2+}	16
10	Estructura del CoO .	17
11	Estructura de bandas de un semiconductor (a) cero absoluto (b) temperatura ambiente, en donde se muestran electrones y huecos térmicamente excitados.	18
12	Nivel de Fermi.	19
13	Bandas de energía de los materiales.	19
14	Variación de los diagramas de energía (E), densidad de electrones y huecos para un material tipo I (intrínseco) y un tipo P (Extrínseco).	20
15	Niveles de impureza para el silicio	21
16	Transiciones Directas 1) e Indirectas 2)	23
17	Distribución de Niveles de Energía del Co_3O_4	23
18	Deducción de la Ley de Bragg	25
19	Diagrama energético Raman. Las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia	27
20	Parte de un espectro Raman que muestra la intensidad de las líneas stoke y Anti-stoke	27
21	Diagrama de un instrumento para medir la Absorción en el rango UV- Vis de una muestra	29
22	Región de absorción de las diferentes transiciones electrónicas en UV-Vis	30
23	Transiciones electrónicas entre niveles de energía moleculares.	30
24	Señales obtenidas por MEB.	32

25	Arreglo utilizado para obtener una imagen en MEB.	33
26	Esquema del Sistema MODQV utilizado.	36
27	a) Precipitación del precursor, b) Contenedor en ultrasonido	38
28	Películas depositadas a diferentes temperaturas y diferentes flujos. A, B, C se obtuvieron con flujos de Ar: 0.2 L/min y O ₂ : 0.2 L/min, las muestras D, E, F con flujos de Ar: 0.4 L/min y O ₂ : 0.3 L/min y las muestras G, H, I con flujo de Ar: 0.8 L/min y O ₂ : 0.4 L/min	40
29	Muestras a flujo de Ar: 0.8 L/min y O ₂ : 4 L/min (muestras J y K utilizando como solvente; acetona. Muestra L utilizando Tolueno a 30 ml)	40
30	Modelo general de XRD obtenido de las películas sintetizadas sobre sustratos de vidrio, en donde se observan los planos correspondientes al Co ₃ O ₄	42
31	Difractogramas de las películas A, B y C a flujos de Ar: 0.2 L/min y O ₂ : 0.2 L/min	44
32	Difractogramas de las películas D, E y F a flujos de Ar: 0.4 L/min y O ₂ : 0.3 L/min	45
33	Difractogramas de las películas G, H e I a flujos de Ar: 0.8 L/min y O ₂ : 0.4 L/min	46
34	Difractogramas de las películas J (15 ml acetona), K (30 ml acetona) y L (30 ml de Tolueno) a flujos de Ar: 0.8 L/min y O ₂ : 0.4 L/min	47
35	Orientación preferencial (311) en películas únicamente con fase Co ₃ O ₄	48
36	Tamaño de grano como función de la temperatura de crecimiento	50
37	Depósito de Oro por evaporadora de metal	51
38	Imágenes MEB de las películas de óxido de cobalto obtenidas a diferentes temperaturas y flujos	52
39	Tamaños de aglomerados de las películas obtenidas por MEB	53
40	Análisis EED correspondiente a la película J contaminada con carbono	54
41	Película B; depositada sobre Vidrio (a), y depositada sobre Silicio (b)	54
42	Imágenes AFM (5X5 μm ²) de películas únicamente con fase Co ₃ O ₄ . A, D, G y B sobre sustratos de vidrio y DS sobre silicio (DS tiene las mismas condiciones de síntesis que D). Donde Ra es la rugosidad promedio.	55
43	Distribución de rugosidad (Ra) para películas de Co ₃ O ₄ .	56
44	Del lado izquierdo se muestran los espectros de absorción en UV-Vis-NIR y del lado derecho se muestra el ancho de la banda prohibida obtenido a partir de los espectros primarios	60
45	Espectros de UV-Vis-NIR para películas con fase Co ₃ O ₄	61
46	Transiciones electrónicas en la película G	63

47	Representación esquemática de la estructura de bandas para la película G con estructura Co_3O_4	64
48	Espectro Raman característico de todas las películas. En este caso se muestra el correspondiente a la película A	65
49	a) Bandas características del CoO a 20 ° K, b) Pérdida de intensidad en picos característicos del CoO de 0° a 200 ° K	66
50	Referencias a) [57] que muestra combinación de fases y b) [60] muestra la baja intensidad de las bandas Raman del CoO.	67
51	Los espectros Raman de las muestras sintetizadas de la A a la I muestran picos característicos únicamente de la estructura Co_3O_4	68
52	Espectros Raman de películas de Co_3O_4 con diferente grosor	69
53	Modos Vibracionales Activos de las moléculas octaédricas y tetraédricas de la estructura Espinela	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Pág.
1	Elementos y operaciones de Simetría	11
2	Información de una tabla de caracteres	12
3	Tabla de Caracteres para el O_h	13
4	Tabla de Caracteres para el T_d	13
5	Características del precursor acetilacetato de cobalto (II)	14
6	Propiedades físico-químicas del silicio	35
7	Condiciones de depósito fijas	38
8	Condiciones experimentales. En todos los casos utilizamos tolueno, excepto para la muestra J y K	39
9	Clasificación de parámetros de síntesis	41
10	Índices de Miller	43
11	Formación de fases por difracción de rayos X	48
12	Tamaño de grano obtenido a partir de la orientación (311)	49
13	Bandas de Absorción obtenidas en las películas de óxido de cobalto	58
14	Brechas Prohibidas (en eV) a partir de Graficar $(\alpha h \nu)^2$ vs $(h\nu)$	63
15	Modos vibracionales de las películas formadas por la fase Co_3O_4	70

Resumen

Se obtuvieron películas delgadas de óxido de cobalto mediante la técnica de depósito químico en fase vapor a partir de la inyección pulsada de un precursor metal-orgánico. El precursor utilizado es un β -dicetonato complejo, normalmente llamado acetilacetonato de cobalto (II) ($\text{Co}(\text{acac})_2$), se utilizó oxígeno como gas de reacción y argón como gas de arrastre. Las películas se depositaron sobre sustratos de Si (100) y sobre vidrio Corning a temperaturas que van desde 450 a 650 °C. Se encontró que al variar los flujos y la temperatura en la cámara de reacción, se afecta la composición de la fase, la cinética de crecimiento y la uniformidad en la superficie de las películas. El proceso de inyección fue aproximadamente de 17 min, sin embargo, un experimento completo desde el comienzo hasta el final tomó alrededor de 8 horas. De acuerdo a la caracterización por difracción de rayos X, espectroscopia ultravioleta-visible y espectroscopia Raman, las películas son policristalinas algunas formadas únicamente por la fase Co_3O_4 , sin embargo cinco mostraron esta fase coexistiendo con CoO. La morfología de las películas se estudió por microscopía electrónica de barrido y en general se observa un crecimiento uniforme en la mayoría de las películas con un tamaño de grano en promedio de 150 nm. La técnica de Microscopia de fuerza atómica es empleada para medir la rugosidad superficial de las películas y su dependencia en las condiciones de síntesis. Por otro lado, a partir de los espectros de absorción con espectroscopia ultravioleta-visible, se obtuvo el valor del ancho de banda prohibido de las películas con fase Co_3O_4 y se encontró un valor aproximado de entre 1.96 y 2.05 eV, que es muy parecido con el reportado en la literatura. Así mismo, los resultados sobre la composición y microestructura de las películas delgadas de la fase CoO se presentan y se discuten en este trabajo.

Abstract

Thin films of cobalt oxide were obtained using the chemical vapor deposition technique from the pulsed injection of a metal-organic precursor. The precursor was a β -diketonate complex, namely acetylacetonate of cobalt (II) ($\text{Co}(\text{acac})_2$), and reactant and carrier gases were oxygen and argon respectively. The films were deposited on Si substrates (100) and Corning glass substrates at temperatures ranging from 450 to 650. It was found that the substrate temperature and the gas flow rate into the reaction chamber are important issues that affect the phase composition, growth rate and uniformity of the deposited films. The inject process took about 17 minutes a complete experiment from the beginning to the end took about 8 hours. According to the characterization by X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy and Raman spectroscopy, the polycrystalline films were formed some by the Co_3O_4 phase, however five films showed this phase coexisting with CoO . The morphology of the films was studied by scanning electron microscopy and the micrographs show uniform films with a crystal size of 150 nm on the average. Atomic force microscopy (AFM) is employed to analyze the surface roughness of the films and its dependence on the synthesis conditions. On the other hand, the UV-Visible spectroscopy studies show a value for the band gap from 1.96 to 2.05 eV, which is very close to the reported in literature. In addition, of the composition and microstructure of the CoO films are presented and discussed as well.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, la preparación de materiales en forma de película delgada ha sido objeto de un gran número de investigaciones debido al enorme interés tecnológico de sus aplicaciones. Por ejemplo, en electrónica el desarrollo de nuevos dispositivos semiconductores y magnéticos permiten conseguir un aumento en la velocidad de los procesadores, en el sector automotriz el uso de recubrimientos aumenta la protección al desgaste por fricción y mejorar su rendimiento y funcionalidad, en el área de manufactura se emplean para recubrir partes de la maquinaria y protegerlos contra la corrosión, etc. Estos ejemplos confirman la importancia de la síntesis, caracterización y aplicación de las películas delgadas en general. Es evidente que a través de la investigación se puede contribuir a un conocimiento más profundo de los procesos involucrados en el crecimiento de las películas de diversos materiales. Estos procesos son importantes pues determinan su estructura, morfología y características en general. Dado que en la mayoría de los casos la síntesis de películas delgadas se realizan en función de una aplicación práctica, resulta necesario estudiar y analizar las propiedades de las películas antes de su una aplicación.

De igual manera, se han desarrollado un gran número de técnicas para depositar películas delgadas entre las que se encuentran, electrodeposición, depósito pulsado por láser, depósito químico en fase vapor y otras. Entre estas técnicas destaca el Depósito Químico en fase Vapor o DQV (en inglés Chemical Vapor Deposition o CVD) ya que es muy versátil, pues permite el depósito uniforme de metales, óxidos metálicos y otros. Permitiendo en forma sobresaliente el desarrollo de nuevos materiales. Este proceso se lleva a cabo mediante una reacción química, que se genera cuando se aplica una fuente de energía, tanto al precursor como al gas reactante bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura (Capítulo 2). A partir de esta reacción se pueden depositar películas sobre diferentes sustratos y dependiendo de las condiciones experimentales se pueden obtener diferentes morfologías, espesores y rugosidades¹.

El interés principal de este trabajo/investigación, es el de obtener películas de óxido de cobalto a partir de la inyección pulsada de un precursor metal-orgánico, mediante la técnica de depósito químico en fase vapor. El precursor utilizado es una mezcla de acetilacetonato de cobalto (II) y una solución de acetona o tolueno. Con el propósito de determinar las características de un material, es importante realizar la caracterización que permita conocer sus propiedades, a fin de conducirlo a una correcta aplicación. En el presente trabajo se realizaron diferentes caracterizaciones de las películas obtenidas, se hizo difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido,

espectroscopia ultravioleta-visible y espectroscopia Raman. Se obtuvieron películas de Co_3O_4 y en algunos casos películas en las que coexiste esta fase con CoO . Estas películas son cristalinas y homogéneas, con un ancho de banda prohibido en el rango de 1.96 a 2.05 eV, por lo que podrían tener aplicación en óptica y electrónica.

JUSTIFICACIÓN

La fuerte demanda de fuentes de energía necesarias para mantener el crecimiento constante socioeconómico de las naciones aumenta con el aumento de la población. La economía industrial de hoy se basa en el rápido consumo de combustibles fósiles, que son no renovables y finitos en su cantidad. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de encontrar nuevas fuentes de energía renovables y de bajo costo.

En la actualidad la investigación sobre energías alternativas se centra en diferentes áreas, por ejemplo, desarrollando varios tipos de celdas solares que convierten la luz en electricidad, en pilas de combustible diseñadas para un reabastecimiento continuo de reactivos (combustible y oxígeno) para producir electricidad, entre otros. La mayoría de estas formas de almacenamiento electroquímico o generación de energía implican el uso de semiconductores. Esto remarca la importancia del estudio de los semiconductores, especialmente, los semiconductores de óxido metálico, los cuales han mostrado características con potenciales aplicaciones en diversas áreas tecnológicas ².

Actualmente es muy importante el estudio de las distintas formas estructurales del óxido de cobalto, entre ellas, el Co_3O_4 que es un semiconductor que posee propiedades interesantes por lo que se aplica en diversos dispositivos, por ejemplo, en sistemas de almacenamiento de energía ³, en sensores para detección de gases ⁴, catalizadores en reacciones de oxidación ⁵ y en materiales magnéticos. Otras aplicaciones se basan en sus propiedades ópticas, debido a que tiene una elevada absorción en el intervalo del visible y por el contrario, baja absorción en el rango del infrarrojo, lo que permite su aplicación en dispositivos térmicos empleados en la conversión de energía solar y en materiales electrocrómicos, es decir materiales que pierden transparencia cuando se les aplica una carga eléctrica ^{6,7}.

1. ANTECEDENTES

Las películas delgadas se han utilizado con fines de decoración o de protección: para formar conductores, resistores, condensadores y otros tipos de películas en circuitos microelectrónicos; para formar dispositivos fotovoltaicos que convierten energía solar en electricidad; como recubrimientos ópticos en lentes para reducir la cantidad de luz reflejada en la superficie y para muchas otras aplicaciones. Las películas delgadas pueden hacerse con cualquier tipo de material, incluidos metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas.

El término película delgada no tiene una definición precisa; en general, se refiere a películas cuyo espesor va de 0.1 μm hasta unos 300 μm y normalmente no se aplica a recubrimientos como pinturas o barnices, que suelen ser mucho más gruesos.

Las películas delgadas se forman por diversas técnicas, que incluyen depósito al vacío, depósito electrónico y depósito químico en fase vapor⁸. En este trabajo/investigación se reporta el uso de la técnica de depósito químico en fase vapor (DQV), cuyo término es empleado para describir todos los procesos de los que se obtiene un recubrimiento a partir de la reacción química de un precursor en fase vapor⁹.

La técnica DQV fue desarrollada en los años 60's para la fabricación de semiconductores, sin embargo, se ha desarrollado muy rápidamente en los últimos años y las aplicaciones de este proceso de fabricación son ahora elementos clave en muchos productos industriales, tales como semiconductores, dispositivos optoelectrónicos, ópticos, herramientas de corte, fibras refractarias, filtros y muchos otros¹, ya que esta técnica ha sido utilizada para el depósito de una amplia variedad de materiales.

En los años 90s, la rápida expansión del depósito químico en fase vapor permite el uso de precursores metal-orgánicos (MODQV) para depósitos cerámicos y metálicos. En donde el término (MO) se utiliza cuando las moléculas de origen poseen una interacción directa en los enlaces metal-carbón cuya naturaleza es σ o π . (Capítulo 2.2). Las características de la técnica MODQV han contribuido a una rápida adaptación en la producción a gran escala, por ser sencilla y rentable: se pueden producir prácticamente todos los compuestos y aleaciones de semiconductores, se logran obtener recubrimientos ópticos de muchos metros cuadrados con un control riguroso de composición y espesor, características que se emplean en el diseño de dispositivos complejos que están disponibles comercialmente en la actualidad.

Las películas delgadas son una de las áreas de gran importancia en la ciencia de los materiales, hecho que se atribuye a las propiedades, aplicaciones y ventajas que

presentan. En especial el estudio de películas de óxido de cobalto, ha mostrado tener excelentes propiedades para ser usado en diferentes aplicaciones tecnológicas.

Ya se ha trabajado en la obtención de películas de óxido de cobalto mediante la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD), como lo reportan Barreca et al.¹⁰ y Koji¹¹ En la cual utiliza como precursor un β -dicetonato Cobalto (II). Los depósitos se obtienen a bajas temperaturas que van de 300 a 500 °C (dependiendo del precursor utilizado). En la atmosfera de reacción se utiliza oxígeno o N₂O como gas reactante¹². Con ello reportan películas de buena calidad y que no dispersan luz visible por sus estudios en espectroscopia UV-Vis. Características que en estos casos, les permitirá ser considerados como materiales adecuados para el desarrollo dispositivos electrocrómicos.

Otros estudios han reportado resultados acerca de la obtención de películas delgadas de óxido de cobalto, mediante otras técnicas como por ejemplo Drasovean et al.¹³ mediante el proceso sol-gel, Louardi et al.¹⁴ y Nkeng et al.¹⁵ mediante la técnica spray pirolisis, Fujil et al. mediante CVD asistido por plasma¹⁶, entre otros. Estos trabajos marcan la importancia de uso de las diferentes técnicas de caracterización, debido a la variación de las propiedades de los materiales con el método de preparación.

Por mencionar algunas aplicaciones:

El trabajo de Ying Wang et al.² obtiene películas delgadas de óxido de cobalto por la técnica Depósito por Láser Pulsado (por sus siglas en inglés, PLD), su estudio muestra resultados aplicables como electrodos en pilas recargables Li-Ion, las cuales se espera que sean utilizadas como ánodos de todo tipo de baterías en estado sólido¹⁷. Sin embargo, Takako Yoshino et al.¹⁸ mediante la técnica de electrodeposición sintetiza películas delgadas de óxido de cobalto, las cuales de acuerdo al cambio reversible de sus propiedades ópticas por la aplicación de un voltaje, permitirán su aplicación en la preparación de dispositivos electrocrómicos¹⁹. Por otro lado, se ha estudiado la actividad fotocatalítica del óxido de cobalto con la luz solar, la cual ha dado excelentes resultados permitiendo su aplicación por ejemplo en la fotocatalisis del agua para la generación de hidrogeno, en la reducción fotocatalítica de dióxido de carbono a metanol²⁰, tratamientos de agua²¹, etc. Lo anterior, genera un interés en el estudio de materiales semiconductores por diversos métodos físicos y químicos, para ser considerado como una opción atractiva en diversas aplicaciones ambientales²².

Por otro lado, los sistemas conformados por dos sistemas independientes, tal como lo es el caso de la obtención de la película y el sustrato, han sido caracterizados con el fin de conocer sus propiedades físico-químicas por medio de técnicas de difracción de rayos X, microscopía de luz, microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido y

microscopia electrónica de transmisión. Estas técnicas de caracterización y los resultados mostrados por los trabajos relacionados brindan un amplio panorama para el desarrollo de este trabajo de investigación.

2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se discutirán las bases teóricas relacionadas con la síntesis y caracterización de películas de óxido de cobalto mediante la técnica de depósito químico en fase vapor utilizando un precursor líquido metal-orgánico. Se presentarán algunos conceptos relevantes de la técnica de depósito químico en fase vapor, las características y propiedades del material a obtener (Co_3O_4) y finalmente los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas para caracterizar las películas de óxido de cobalto obtenidas en este trabajo de investigación.

2.1 Principios Básicos DQV

El Depósito Químico en Fase Vapor (DQV) es una técnica que utiliza precursores volátiles (que pueden ser sólidos, líquidos o gases dependiendo del material a depositar, por ejemplo silano, metano, amoníaco, oxígeno, etc.) para reaccionar al encontrarse en fase vapor cerca de un sustrato (cuyos sustratos son también de diferente naturaleza, como por ejemplo: obleas de silicio, probetas metálicas, discos porosos de alúmina, etc.) con temperatura controlada en donde se deposita el material en forma de película delgada (óxidos, nitruros de silicio, carbonitruros, carbono en forma de grafito o diamante, etc.). Esta técnica involucra varios fenómenos la mayoría de los cuales se dan en la cámara de reacción, como los termodinámicos, físico-químicos, etc.

La técnica DQV se ha convertido en un factor importante para la fabricación de materiales semiconductores y sus principales ventajas son:

- Tiene una amplia cobertura de depósito, ya que logra recubrir rugosidades, agujeros y otras imperfecciones de la superficie de un sustrato.
- La velocidad de crecimiento y espesor de la película dependen en general de la temperatura del sustrato y cantidad de precursor, los cuales se pueden controlar fácilmente (en algunos casos, hasta centímetros de recubrimiento).
- Otros parámetros como presión, flujo de gases y tipo de sustrato y otros, permiten la obtención de películas delgadas con características diferentes ¹.

2.1.1 Secuencia de depósito

En términos generales, el proceso DQV se lleva a cabo al vacío y a una temperatura controlada de tal manera que el precursor, ya sea sólido o líquido, se evapora antes de llegar a la cámara de reacción donde se encuentra el sustrato. En la cámara de reacción el precursor en fase gaseosa es expuesto a temperaturas elevadas (400-1000 °C) donde se rompe en fragmentos más pequeños, dentro de los que se encuentran algunas especies, radicales libres y los átomos del material que se quiere depositar (la figura 1).

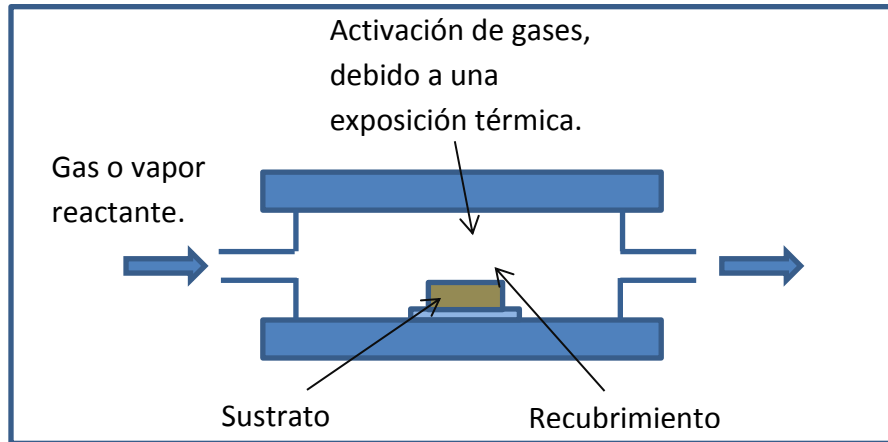


Figura 1. Esquema de un proceso en la técnica DQV ¹.

La secuencia de eventos que ocurren durante una reacción en DQV se ilustra en la figura 2. De acuerdo a esta figura, la secuencia de pasos en que ocurre la formación de una película es ²³:

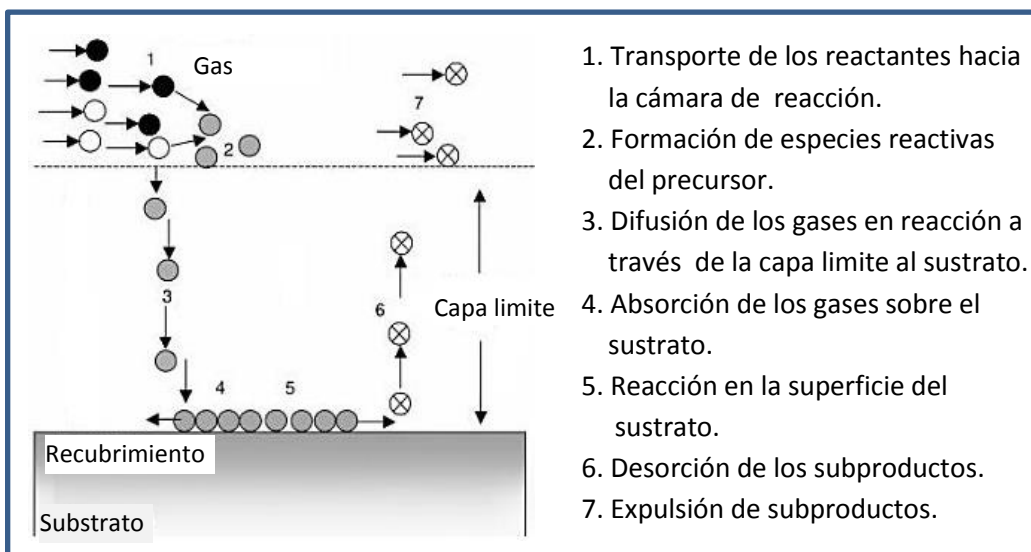


Figura 2. Secuencia de eventos por la técnica de depósito químico en fase vapor ²³.

En este proceso (figura 2) el comportamiento del gas a medida que fluye por el tubo, es de tipo laminar, es decir, que es un flujo lento, con trayectoria recta y uniforme. De esta manera, una partícula o una corriente de otro fluido inyectado se desplazarán en línea recta y no se mezclará con el volumen del fluido hasta que reaccione justo en la superficie del sustrato²⁴.

2.1.2 Cinética de reacción en la superficie.

Cuando el fluido entra en contacto con un sólido, en este caso el precursor en vapor y el sustrato, se produce una interacción entre ambos. Las capas del fluido próximas a la superficie del sólido adquieren una menor velocidad de desplazamiento que el resto, formando así lo que se conoce como **Capa Límite** (figura 3).

De acuerdo a lo anterior, la velocidad de difusión del gas reactante hacia el sustrato y la expulsión de los subproductos hacia el exterior, son afectados por el espesor de la capa límite, el cual se puede controlar mediante la presión y la temperatura de la siguiente forma:

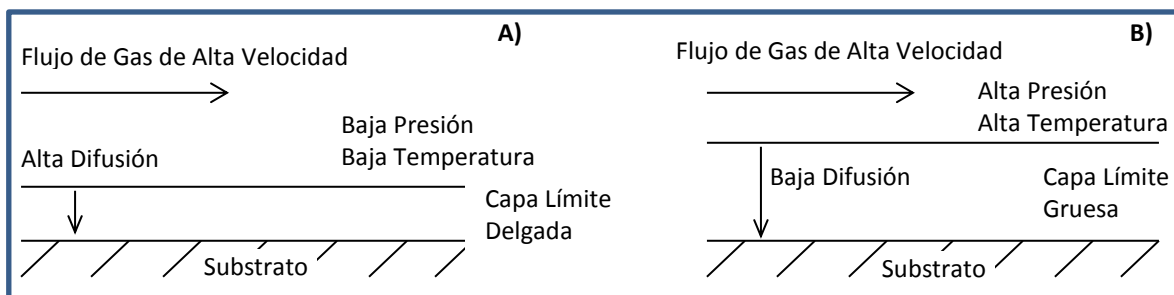


Figura 3. Control de cinética de reacción en la superficie y control de difusión¹.

En un proceso DQV la velocidad de reacción en la superficie es dependiente de la cantidad de gases reactantes disponibles. Por ejemplo, en un sistema donde la temperatura y la presión son bajas, la reacción ocurre muy lentamente ya que se produce un exceso de reactivos en la superficie, por lo tanto, la capa límite es delgada, por lo que permite que los reactantes lleguen con facilidad a la superficie del sustrato¹, tal y como se muestra en la figura 3a. Por otro lado, a alta presión y temperatura, la velocidad del gas disminuye y por lo tanto la capa límite es más gruesa, por lo que es más difícil para los reactantes llegar a la superficie de depósito. Por ello es importante que en las etapas del proceso DQV sea preciso tener en cuenta la difusión de los reactantes a través de la capa límite²⁵.

2.1.3 Estructura y morfología de un material en DQV.

En general, las propiedades de un material en DQV están directamente relacionadas con la naturaleza de su estructura, que depende de las condiciones de depósito. De acuerdo a Hugo O. Pierson en la referencia ¹, la estructura de un material por DQV se puede clasificar principalmente en tres tipos, como se muestran en la figura 4: A) estructura columnar con una terminación en forma de domo, B) estructura columnar pero con terminación en forma de facetas formando diferentes ángulos y C) estructura que consiste en finos granos distribuidos uniformemente.

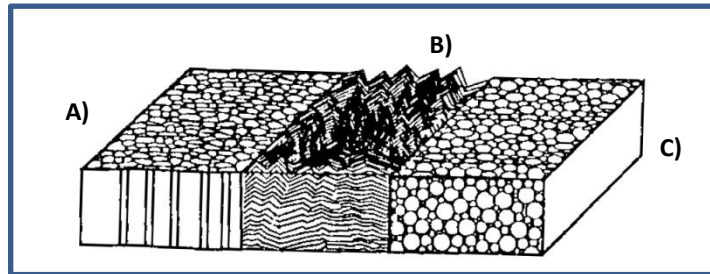


Figura 4. Esquema de los tipos de estructura obtenidas a partir de DQV ¹.

Hay tres factores importantes que controlan la naturaleza y las propiedades de un depósito y son:

1. **Epitaxia:** La naturaleza del depósito y la velocidad de nucleación son afectadas entre otros factores por el tipo de sustrato. La epitaxia puede ser definida como el crecimiento de una película cristalina sobre un sustrato cristalino con el cual, el sustrato actúa como un cristal iniciador de crecimiento permitiendo producir películas delgadas con alta cristalinidad.
2. **Precipitación en fase gaseosa:** Una reacción en DQV puede llevarse a cabo antes de llegar al sustrato, esto es posible, si la sobresaturación de los gases reactantes y la temperatura son lo suficientemente altas. Esto produce una falta de uniformidad en la estructura, rugosidad superficial y muy baja adhesión, por ello es muy importante la temperatura durante un depósito.
3. **Expansión Térmica:** La diferencia entre el coeficiente de expansión térmica de la película y el sustrato, produce grandes tensiones durante el proceso de enfriamiento. Estas tensiones pueden provocar grietas y desprendimientos del recubrimiento, por ello es muy importante considerar que el tiempo de enfriamiento de un depósito sea lento.

2.2 Depósito Químico en Fase Vapor a partir de un precursor Metal-orgánico (MODQV).

En este trabajo el depósito de las películas de óxido de cobalto se hará mediante la técnica depósito químico en fase vapor a partir de la inyección pulsada de un precursor líquido metal-orgánico ²⁶, que es una técnica cuyos principios de funcionamiento se basan en la técnica DQV.

La principal ventaja de la técnica MODQV respecto a la técnica DQV, consiste en que la fase vapor se puede obtener de manera más fácil, altamente controlable y reproducible, ya que en la técnica DQV los precursores en estado líquido o sólido suelen ser calentados por separado para obtener la fase vapor, que luego es transportada hasta la zona de reacción intentando evitar posibles condensaciones de vapor. He aquí la enorme ventaja de una inyección pulsada MODQV ²⁷. Otras ventajas son:

- Se alcanza un depósito uniforme con espesor determinado por la cantidad de precursor inyectado.
- Se puede escoger una región de depósito, la obtención de multicapas de compuestos complejos a partir de fuentes de inyección conectadas al mismo reactor y trabajando alternativamente ²⁸.
- Se puede obtener variantes en la composición, microestructura y morfología con una elección adecuada de sustrato, de precursor y de las condiciones de inyección.
- Se pueden producir prácticamente todos los compuestos y aleaciones de semiconductores, bajo un control riguroso de composición y espesor ⁹.

Por otro lado, en la técnica de inyección pulsada MODQV la solución que no está siendo inyectada, se puede mantener a temperatura ambiente, evitando así, la degradación de los precursores ²⁹. Las micro-gotas inyectadas se evaporan instantáneamente debido a la temperatura a la que se encuentra la zona de inyectores y son transportadas mediante el gas de arrastre hacia la zona de reacción donde se encuentra el sustrato, generando una serie de procesos físico-químicos que dan lugar a un depósito en forma de película delgada. La secuencia de pasos que ocurren durante el crecimiento de una película por MODQV es la misma que en DQV, la cual se mencionó en la sección 1.1.2.

Como ya se mencionó, la técnica de inyección pulsada MODQV emplea un compuesto metal-orgánico como precursor. Sin embargo, este fluido comúnmente tiene como característica un metal (por ejemplo Ga, In, Al, Co, etc.,) ligado a uno o más radicales orgánicos por medio de enlaces covalentes (grupos metílicos, etílicos, etc.,), que forman una molécula que en general, se encuentra en estado líquido en un rango de

temperaturas desde -20 a $+20$ °C. Asimismo, para que éste sea útil como precursor, debe de ser estable a temperatura ambiente y debe descomponerse con facilidad a bajas temperaturas (por debajo de 500 °C) ⁶.

2.3 Redes cristalinas.

Los materiales que se pueden considerar como sólidos se dividen en dos categorías: amorfos y cristalinos. Entre las sustancias amorfas, los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante firmeza entre sí, pero poseen poca o ninguna regularidad o periodicidad geométrica. Las sustancias cristalinas se caracterizan por una periodicidad casi perfecta en su estructura atómica, lo que facilita hacer los cálculos de sus propiedades físicas ya que se puede considerar una región de la estructura del material como celda unitaria, definida por tres vectores a , b y c , que al trasladarse en cualquier dirección, reproducirá una región similar a la del cristal.

En base a lo anterior, existen 14 formas de acomodar los átomos en un cristal con una dimensión a como constante de red y los diferentes tipos se muestran a continuación:

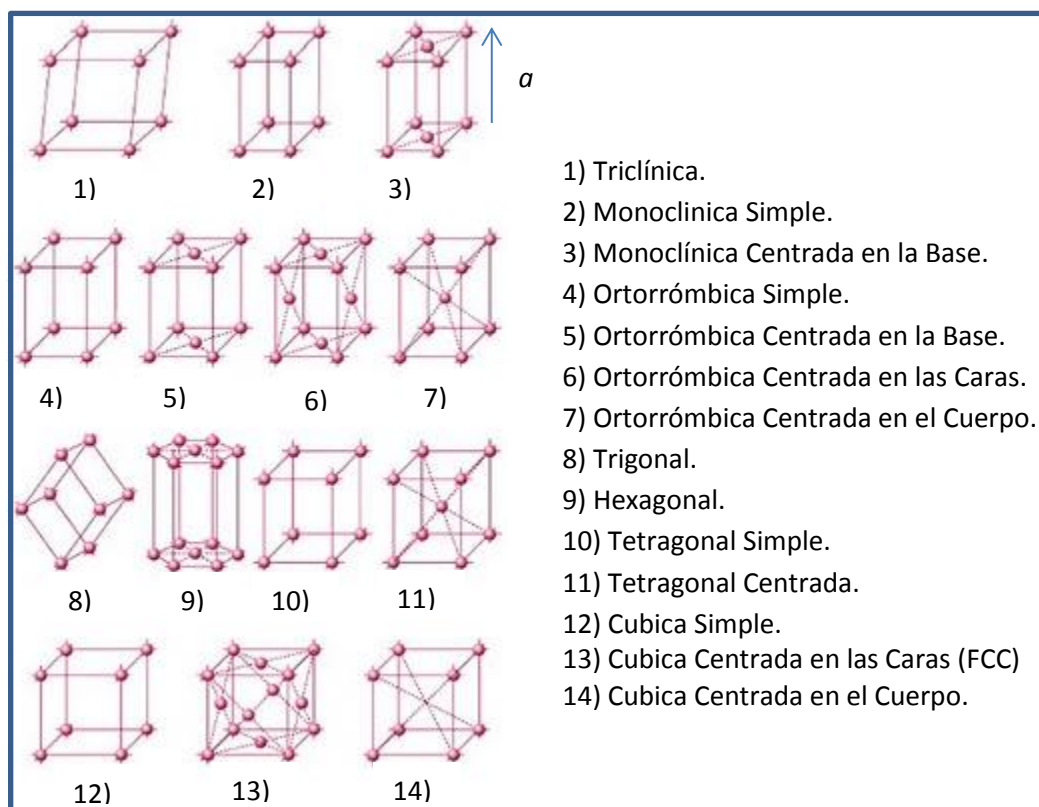


Figura 5. Las 14 redes de Bravais ³⁰.

La estructura del material que estudiaremos en este trabajo tiene una red muy similar a la FCC como la que se muestra en la estructura número 13 de la figura 5. Un

método conveniente de definir los diversos planos en un cristal es el uso de los índices de Miller, que se representa mediante números enteros y su notación es (hkl) indicando los diferentes planos y direcciones características de una red cristalina.

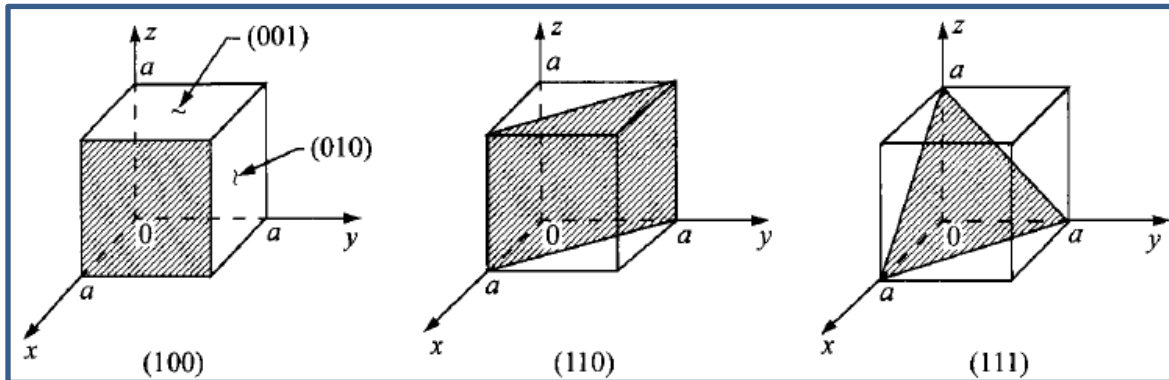


Figura 6. Índices de Miller de los planos de un cristal con estructura cúbica ³⁰.

La figura 6 muestra los índices de Miller de los principales planos en un cristal cúbico. Cuando las caras de los cristales se han indexado, es decir, cuando se le asignan los correspondientes índices de Miller y además se conocen los ángulos entre los planos, es posible obtener la relación y longitud de la celda unidad. Por consiguiente, la estructura cristalina se obtiene de la repetición de la celda unitaria ya que esta posee toda la información de la red ³¹.

2.4 Simetría Cristalina.

Los cristales se clasifican según las propiedades de simetría de la celda unidad (capítulo anterior) proporcionando información muy útil acerca del arreglo atómico interno. Aunque se han identificado una cantidad innumerable de iones y moléculas con diversas geometrías, todas pueden caracterizarse en términos de su simetría molecular mediante un número limitado de series o combinaciones de sus elementos (Tabla 1).

Tabla 1. Elementos y operaciones de Simetría ³².

Elementos de Simetría		Operaciones de Simetría
Símbolo	Descripción	
E	Identidad	Ninguna Variación
σ	Plano de Simetría	reflexión Sobre el Plano
i	Centro de Simetría	Inversión respecto al centro
C_p	Eje de Simetría	Rotación de $(360/p)$ alrededor del eje
S_p	Eje de Simetría de Rotación reflexión	Rotación de $(360/p)$ alrededor del eje, seguida de reflexión respecto al plano perpendicular al eje.

Cada una de estas combinaciones constituye a un grupo puntual que se describe mediante un símbolo indicando el tipo de simetría. Las características del grupo se registran en una tabla de caracteres que sistematiza la información fundamental y se muestran las simetrías posibles, como lo muestra la tabla 2) ³².

Tabla 2. Información de una tabla de caracteres ³²

I	II		
III	IV	V	VI

- I. Símbolo del grupo puntual
- II. Operaciones de simetría agrupadas por clase
- III. Comportamientos de la simetría del grupo
- IV. Los caracteres X de cada representación frente a las operaciones de simetría del grupo. (El comportamiento de una propiedad dada cuando se le aplica una operación determinada, así, si $x = 1$ si la propiedad no cambia, $x = -1$ si se invierte etc.
- V-VI. Estas columnas muestran funciones que tienen el comportamiento de simetría especificado.

En general, la estructura conocida como espinela (Co_3O_4), pertenece al grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, que contiene información completa de sus operaciones de simetría. Existen 230 grupos espaciales y sus principales propiedades están tabuladas en el International Tables for Crystallography ³³. Sin embargo, el poseer una simetría compleja hace que la determinación de los modos propios de vibración sea muy laboriosa. Por esta razón, este tipo de estructuras se estudia a través de la simetría de los modos internos de vibración de los grupos puntuales que la conforman en este caso octaédrico y tetraédrico. Por ejemplo, el grupo puntual O_h está formado por las moléculas que presentan los mismos elementos de simetría que un cubo y un octaedro regular, como se muestra en la siguiente tabla de caracteres.

Tabla 3. Tabla de Caracteres para el O_h ³⁴.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		H= 48
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$(x^2+y^2+z^2)$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	1	R_z, R_x, R_y	
F_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
F_{1u}	3	0	1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
F_{2u}	3	0	-1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Por otro lado, al grupo puntual T_d (que se representa como F_d , cuando tiene una molécula central), pertenecen las moléculas que presentan los mismos elementos de simetría que un tetraedro regular, como se muestra en la tabla 4³².

Tabla 4. Tabla de Caracteres para el T_d ³⁴.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		H= 48
A_1	1	1	1	1	1		$(x^2+y^2+z^2)$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	R_z, R_x, R_y	
F_2	3	0	-1	-1	1		(xy, xz, yz)

La tabla 3 y 4 utilizan las representaciones o símbolos de Mulliken, la cual asigna símbolos a las especies de simetría. Las representaciones unidimensionales se designan con A o B, las bidimensionales con E, las tridimensionales con T o F, las de cuatro con G y las de cinco con H. La representación totalmente simétrica con A_1 o A_{1g} , etc.

2.5 Estructura Espinela, Co_3O_4

Los materiales nanocrystalinos son materiales con tamaños de grano menores de 100 nm y también se llaman nanoestructurados. En esta tesis, para obtener las películas de óxido de cobalto nanoestructurados, se empleó como precursor el acetilacetonato de cobalto (II) pues proporciona las especies Co (+2) y Co (+3) al reaccionar con oxígeno ³⁵ para formar la estructura espinela (Co_3O_4). El precursor tiene la siguiente estructura:

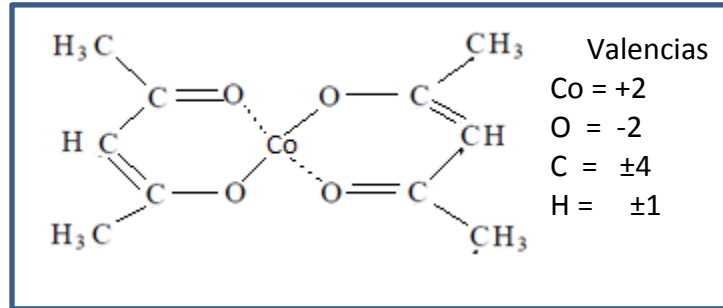


Figura 7. Estructura del acetilacetonato de cobalto (II) o $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ³⁶.

Los compuestos con acetilacetonato son estables en atmosfera abierta, son fácilmente solubles en disolventes orgánicos y tienen baja toxicidad, lo cual los hace fácilmente utilizables en laboratorio ³⁷. Algunas características del acetilacetonato de cobalto se mencionan en la tabla 5 ³⁶.

Tabla 5. Características del precursor acetilacetonato de cobalto (II) ³⁴.

Precursor	
Formula lineal(Fig. 8)	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Peso molecular	257.15 g/mol
Apariencia	Polvo color Violeta
Punto de Fusión	165-170 °C

En general, hay un problema asociado con los β -dicetonatos utilizados como precursor, y es que usualmente al depositarse dejan residuos de carbono ³⁸, por lo tanto, los parámetros experimentales que se utilizan se ajustan con el fin de minimizar el contenido de este elemento.

Por otro lado, la característica típica de los metales de transición (en este caso cobalto) es que tienen incompletas las subcapas *d* y con facilidad dan origen a iones que tienen incompletas estas subcapas ³⁹. Lo anterior, le permite entre otras cosas formar iones complejos con el oxígeno (figura 8c y 8d). Así, el Co_3O_4 es un sistema compuesto de mezcla de valencias, su fórmula se escribe como $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ⁴⁰ o $\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{+3}\text{Co}^{+3}]\text{O}_4$ porque comprende dos estados de oxidación formando dos cationes: Co^{2+} y Co^{3+} . Los mecanismos

redox de conexión de los dos estados son en gran parte responsables de su amplias aplicaciones ⁵. La estructura general de este compuesto es conocida como espinela $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente, los iones Co^{2+} ocupan los sitios tetraédricos 8a y el Co^{3+} ocupa los sitios octaédricos 16d ¹⁵, su empaquetamiento es casi FCC dentro del cual se encuentran 8 cubos más pequeños (figura 8). Debido a la gran electronegatividad del oxígeno el tipo de enlaces iónicos prevalece en casi todos los óxidos de espinela ⁴¹.

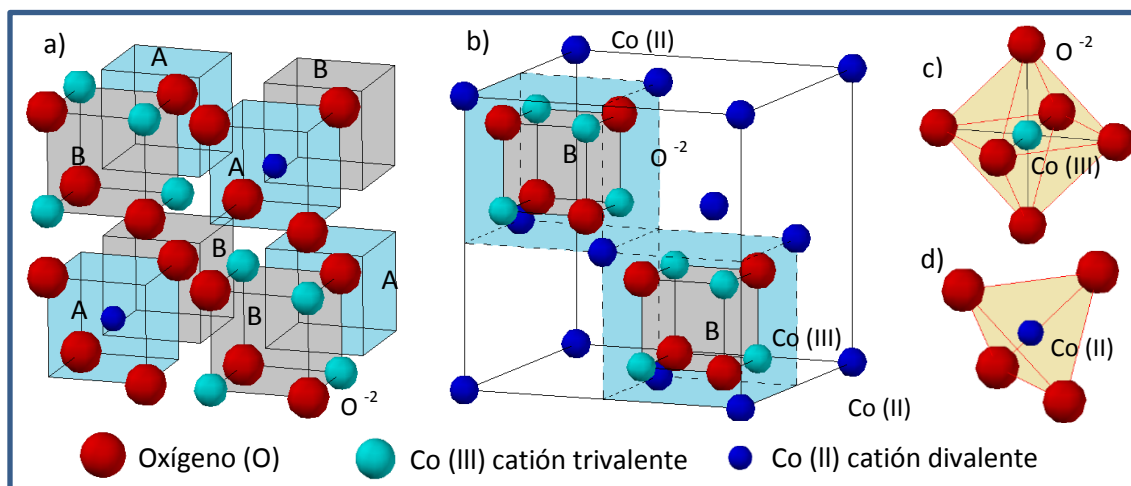


Figura 8. a) Especies dentro de una estructura FCC que forman una estructura Espinela, b) Estructura Espinela, c) intersticio octaedro, d) intersticio tetraedro ⁴².

De acuerdo a la figura 8, la estructura cristalina tipo espinela tiene $Z=8$ unidades de fórmula por celda unidad cubica ⁴², cada una de las cuales consiste de 56 iones (8a, 16b y 32 O) con 96 posiciones reticulares ⁴³;

- 64: huecos Tetraédricos: $(1/8)$: 8 h.t. : $A^{2+} : Co^{2+}$
- 32: huecos Octaédricos: $(1/2)$: 16 h.t. : $B^{3+} : Co^{3+}$

Como se muestra en la figura 8d), en una molécula tetraédrica el ion metal (Co +2) se localiza en el centro del tetraedro y los cuatro átomos de oxígeno están en los vértices. En la figura 8c), se muestra una molécula octaédrica en donde el ion metal (III) se localiza en el centro del octaedro y los átomos de oxígeno se encuentran en los 6 vértices. A las dos estructuras octaédrica y tetraédrica se les conoce como ion complejo y las moléculas o iones que rodean al metal en un ion complejo se les denomina ligando (en este caso, el oxígeno).

Por otro lado, la figura 9 muestra la distribución de electrones entre los orbitales *d* de un complejo tetraédrico y octaédrico, que dan lugar a un complejo de alto y bajo spin, respectivamente, y la distribución de los electrones se determina por la estabilidad del complejo. Como el ion Co^{2+} es un ligando de campo débil, los 7 electrones *d* (d^7) ocupan los 5 orbitales *d* con spines paralelos para generar un complejo de alto spin (figura 9b). Por otro lado, el Co^{3+} es un ligando de campo fuerte, donde los 6 electrones *d* (d^6) ocupan los orbitales inferiores, lo que da lugar a un complejo de bajo spin.

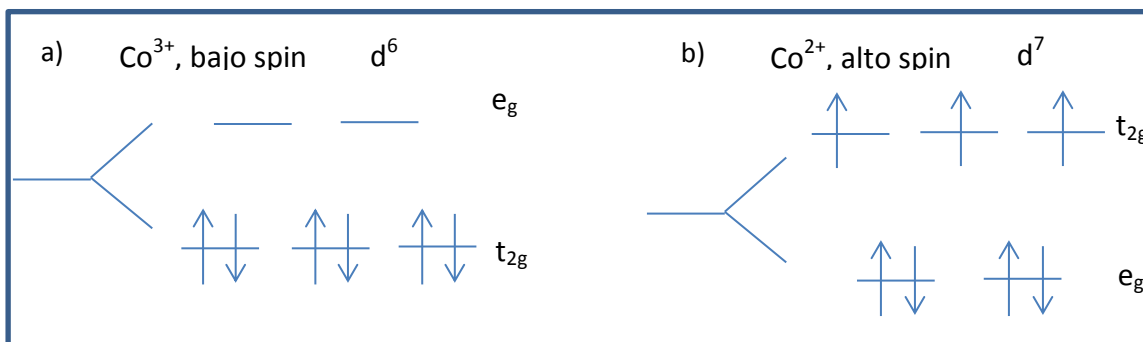
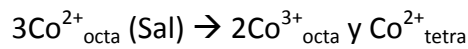


Figura 9. Diagrama esquemático de niveles de energía a) ion Co^{3+} y b) ion Co^{2+} ⁴⁴.

2.6 Formación de fases

Hay dos formas estables del óxido de cobalto, el CoO (óxido de cobalto (II)) y el Co₃O₄ (óxido de cobalto (II, III)), ambas contienen estructura cubica ⁴. Es importante remarcar que el estudio se enfoca en las películas de Co₃O₄, sin embargo, el uso de un complejo Co (II) permite la formación de depósitos de CoO y/o Co₃O₄ a partir del mismo precursor. Variando el contenido de oxígeno en la cámara de reacción se puede favorecer la formación de CoO o Co₃O₄, así, a menor concentración de O₂ la formación de CoO es mayor ³⁵. Otro parámetro que influye y que mencionamos más adelante es la temperatura. De acuerdo a Mehendjiev y Nikolova, la transición de CoO (estructura tipo NaCl (sal), fig. 10) a Co₃O₄, recurre al siguiente mecanismo;



El 1er estado de descomposición es la formación de iones Co³⁺ con coordinación octaedral. Sin embargo, al elevar la temperatura se produce una reducción de iones de Co³⁺_{octa} → Co²⁺_{octa}. La fase CoO es estable a 300 °C, por lo tanto, la fase Co₃O₄ es obtenida a bajas temperaturas y reducida a CoO a altas temperaturas. Por otro lado, esta reducción dependerá de la estequiometría inicial del Co₃O₄ y sus defectos estructurales ⁴⁵. Sabemos que el Co₃O₄ tiene 2 diferentes estados de oxidación normalmente +3 y +2 en relación 2:1, por otro lado, el CoO está compuesto solamente por el Co²⁺ que se forma con la ausencia de oxígeno ³⁵. Lo que significa que el Co₃O₄ requiere de un potente ambiente de oxidación, ya que su sistema se basa en la estabilidad termodinámica de encerrar los estados de oxidación Co²⁺/Co³⁺ con oxígenos, que interactúan en una variación relativamente moderada de oxidación-reducción en condiciones ambientales.

Por otro lado, desde el punto de vista estructural la más simple es el óxido de cobalto (CoO), que tiene Co²⁺ en coordinación octaedral con el oxígeno y tiene la forma de la estructura de la Sal (figura 10). Sin embargo el óxido de espinela (Co₃O₄), es la forma termodinámicamente más estable del óxido de cobalto debido a las interacciones de cobaltos en la estructura (Octaedros Co³⁺ en interacción con Tetraedros Co²⁺) ⁵.

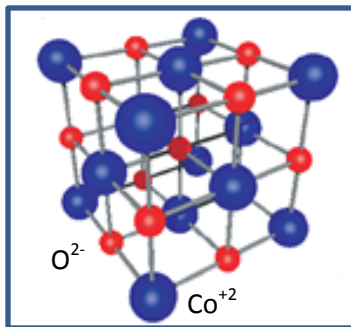


Figura 10. Estructura del CoO.

Como ya se mencionó, ambas estructuras son cúbicas (FCC), la longitud de la celda unidad del Co_3O_4 es de 8.08 \AA , tiene 56 iones que es considerablemente mayor que la del CoO que mide 4.267 \AA con 4 iones⁴⁶. Sin embargo ambas se relacionan fácilmente con el oxígeno en su subcelda. Todos los sitios octaédricos en el CoO se llenan aunque en el caso de la estructura espinela, solo la mitad. Los sitios tetraédricos están completamente desocupados en el CoO mientras que en la estructura espinela se llena un octavo de ocupación (figura 8b).

2.7 Propiedades como semiconductor

Un semiconductor es una sustancia que tiene una estructura de bandas de energía, en la que una banda de estados electrónicos completamente llena (banda de valencia) a la temperatura 0° K , se separa de otra que está totalmente vacía (banda de conducción), por medio de una región angosta de energías prohibidas, conocida como brecha prohibida o band gap = E_g ⁴⁷. Sin embargo, a temperaturas más altas algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica para excitarse a través de la banda prohibida y convertirse en electrones de conducción, ver figura 11 b).

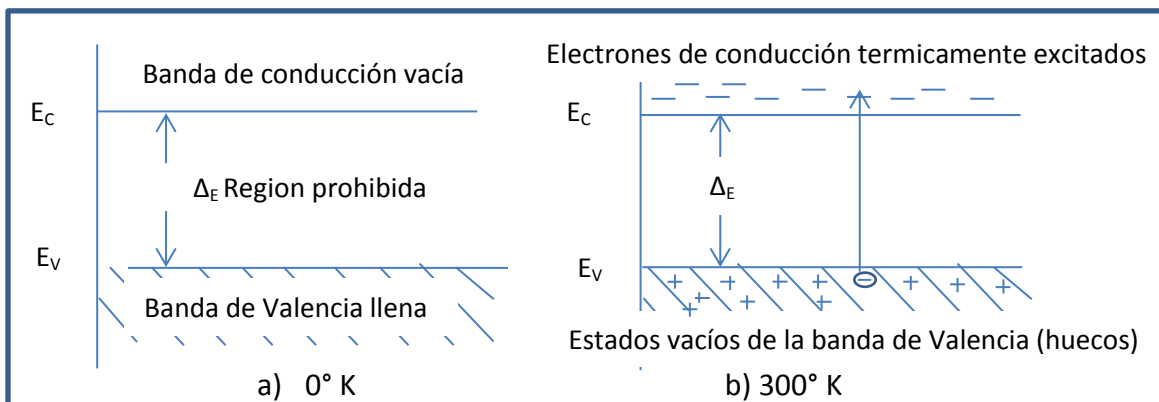


Figura 11. Estructura de bandas de un semiconductor (a) cero absoluto (b) temperatura ambiente, en donde se muestran electrones y huecos térmicamente excitados⁴⁸.

Dentro de una banda permitida existe un gran número de estados que pueden ser ocupados por electrones, el estado de mayor energía ocupado por un electrón en el estado base se llama nivel k de Fermi y la energía asociada con ese estado se llama energía de Fermi (E), ver figura 12.

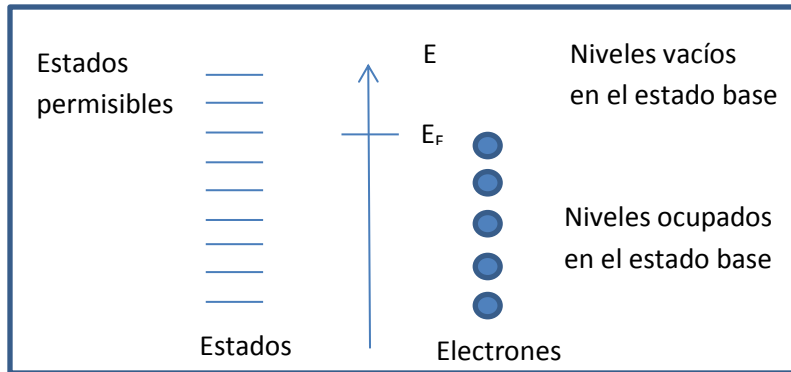


Figura 12. Energía de Fermi ⁴⁸.

No todos los valores de energía de los electrones (E) corresponden a estados permitidos del sistema. Dependiendo del valor de la brecha prohibida (E_g) y de las condiciones de uso del material, este se comportará como aislante o como semiconductor (figura 13) y el nivel de Fermi estará determinado por la facilidad de mover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción ⁴⁸.

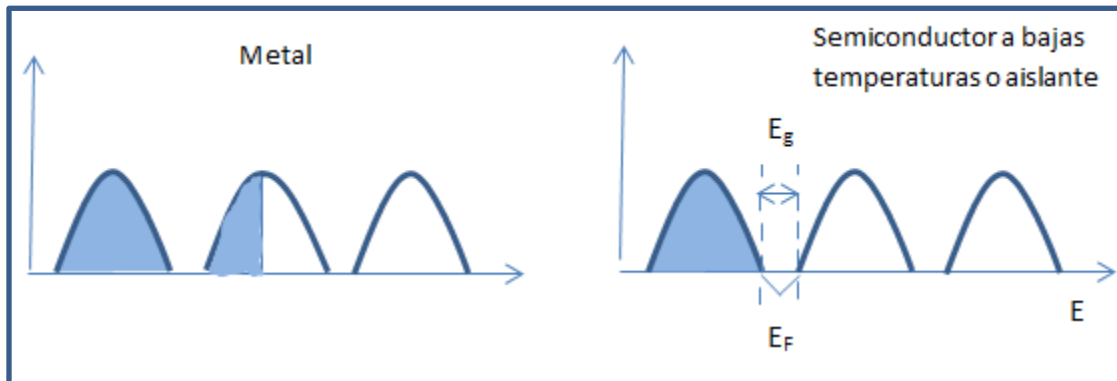


Figura 13. Bandas de energía de los materiales ⁴⁸.

Los semiconductores se clasifican en base al tipo de impurezas. Un material que contiene impurezas se les denomina extrínseco y un material libre de impurezas se denomina intrínseco. Este trabajo se enfoca en explicar los semiconductores extrínsecos por ser el Co_3O_4 un material tipo p ^{45,49}, propiedad que se debe a la deficiencia de O_2 en la celda del Co_3O_4 . En un material extrínseco las impurezas influyen en la concentración de portadores. Si el átomo de impurezas tiene uno o más electrones o huecos que el átomo remplazado, este estado tendrá un electrón o un hueco extra para moverse a través del semiconductor causando un cambio en la conductividad ⁵⁰.

En base a lo anterior, hay dos tipos de semiconductores extrínsecos. Cuando introducimos un átomo de impureza y sus electrones son empleados en los enlaces de la red, de tal forma que existe un electrón sobrante que se mantiene ligado solo a la

impureza por fuerzas de atracción coulombiana. Esta fuerza es muy débil y al aumentar la temperatura se desprende el electrón de impureza y queda libre, aumentando la conducción. Un semiconductor con este tipo de impurezas se llama semiconductor tipo n y la impureza se llama donadora. Por otro lado, si introducimos una impureza a la cual le hacen falta electrones para enlazarse a la red, esta carecerá de un electrón, favoreciendo la formación de huecos. Cuando la temperatura aumenta, fácilmente son capturados los electrones que se están formando térmicamente en la red, provocando movimiento de los electrones en la banda de valencia. A este material se le conoce como semiconductor tipo p y a la impureza se le llama aceptora.

Por otro lado, un material intrínseco no tiene impurezas y el número de electrones (n), en la banda de conducción coincide exactamente con el número de huecos (p), en la banda de valencia, $n=p=n_i$, donde n_i es la concentración de los electrones que pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción en equilibrio. El nivel de Fermi está aproximadamente a la mitad del intervalo de energía prohibido por lo que su densidad de electrones intrínsecos se define únicamente por la mitad del ancho de energía, como se muestra en la figura 14.

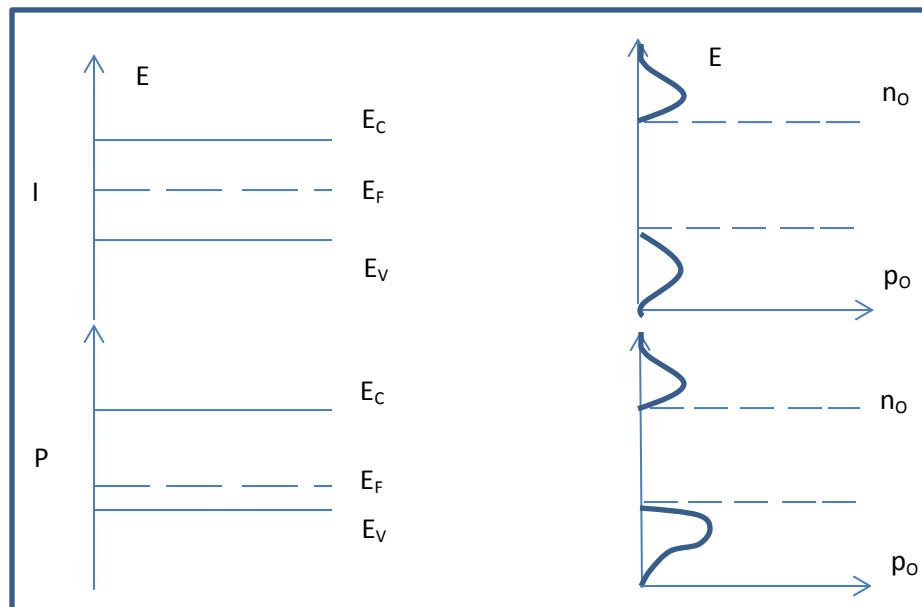


Figura 14. Variación de los diagramas de energía (E), densidad de electrones y huecos para un material tipo I (intrínseco) y un tipo P (Extrínseco) ⁴⁹.

En base a lo anterior, se considera que los electrones cedidos por los átomos donadores y recibidos por los aceptores, se originan en estados localizados entre las bandas E_c y E_v , como se muestra en la figura 15 en donde se presentan los niveles de las impurezas más representativas del silicio.

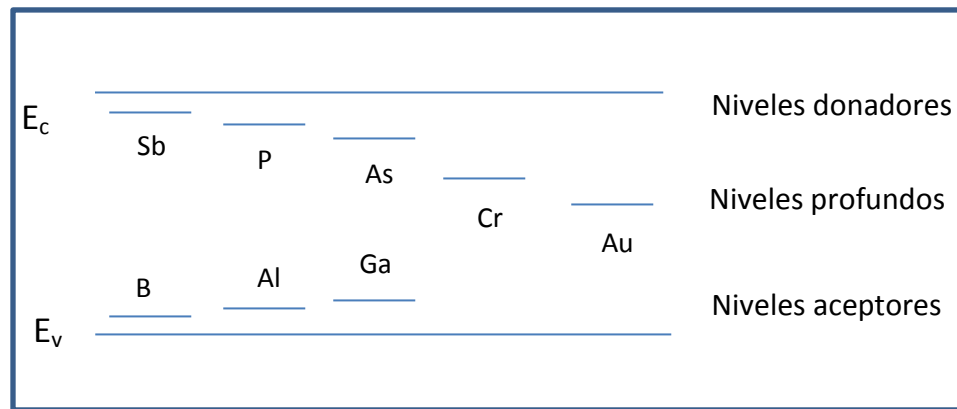


Figura 15. Niveles de impureza para el silicio ⁴⁸.

La posición del nivel de Fermi es una función del contenido de impurezas en el material y de la temperatura y en el caso de los materiales extrínsecos el nivel de Fermi dependerá del estado de ionización de las impurezas, considerando que en el cero absoluto de temperatura no hay electrones ni huecos para la conducción. Conforme la temperatura aumenta se produce movimiento de los electrones debido a la ionización de impurezas. Por lo tanto, para un material tipo n, el nivel de Fermi se encontrará muy próximo al mínimo de la banda de conducción y para un tipo p el nivel de Fermi estará muy próximo al máximo de la banda de valencia debido a la cantidad de huecos ⁴⁸, como se muestra en la figura 14.

Propiedades de los semiconductores:

- La corriente eléctrica puede deberse por electrones o huecos, dependiendo del tipo de semiconductor.
- Uno de los rangos más distintivos de los semiconductores es su conductividad, la cual varía entre $10^4(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ y $10^{-10}(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$. Este rango es intermedio entre los materiales conductores ($10^4(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ - $10^6(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$) y los aislantes (menor que $10^{-10}(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$).
- Los materiales semiconductores tienen la posibilidad de obtener conductividad positiva y negativa, lo que permite la existencia de campos eléctricos intensos permitiendo la fabricación de dispositivos de alta tecnología ⁵⁰.

2.8 Propiedades ópticas de un semiconductor.

Las mediciones ópticas constituyen uno de los medios más importantes para determinar la estructura de bandas de un material semiconductor. Al variar la longitud de onda de los fotones incidentes sobre un semiconductor, diferentes transiciones electrónicas pueden ocurrir entre las diferentes bandas que ayudan a determinar el ancho de banda prohibido.

En general se pueden nombrar los siguientes mecanismos:

Las propiedades ópticas de un semiconductor se caracterizan por el índice de refracción complejo, el cual se calcula de la siguiente manera:

$$\hat{n} = n_r - ik_e \quad (1)$$

La parte real del índice de refracción n_r determina la velocidad de propagación (v y longitud de onda λ) en el medio (asumiendo un ambiente de vacío con una longitud de onda λ_0) y se expresa como;

$$n_r = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (2)$$

La parte imaginaria k_e llamado el coeficiente de extinción determina el coeficiente de absorción,

$$\alpha = \frac{4\pi k_e}{\lambda} \quad (3)$$

En semiconductores, el coeficiente de absorción depende de la longitud de onda o de la energía del fotón y se expresa como;

$$\alpha \approx (hv - E_g)^\gamma \quad (4)$$

Donde hv es la energía del fotón, γ es una constante que es igual a 1/2 y 3/2 para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente.

Existen dos tipos de transiciones;

- a) Las que ocurren si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden para un mismo valor de k . (figura 16-1).
- b) Las que ocurren si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción en el espacio recíproco no coinciden (figura 16-2) ⁵⁰.

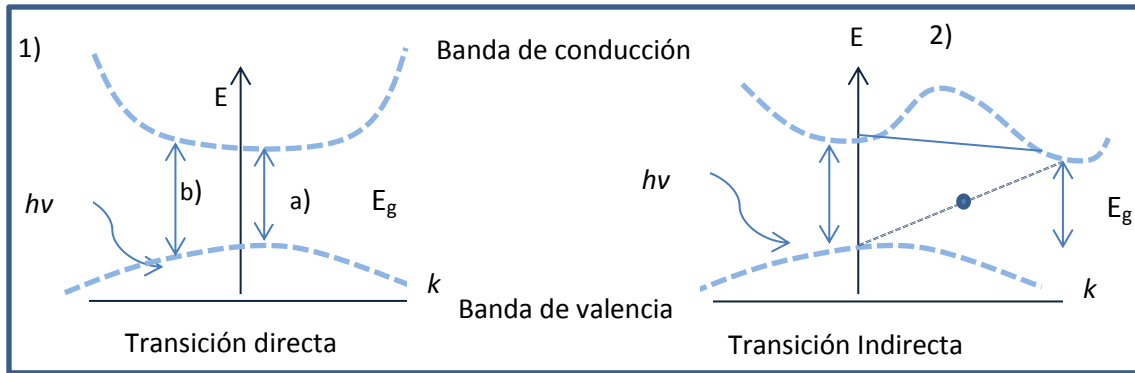


Figura 16. Transiciones Directas 1) e Indirectas 2) ⁵⁰.

En el caso de impurezas, estas se pueden considerar que se originan en estados localizados dentro de la banda prohibida, dando lugar a diferentes mecanismos de transición ⁴⁹.

Por otro lado, las bandas de absorción generadas al variar la longitud de onda del haz incidente, permite obtener un espectro característico del material. Es por ello, que emplearemos la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible-Infrarrojo cercano (espectroscopia UV-Vis-NIR), para identificar las bandas características de la fase de Co_3O_4 , generadas por las transiciones que provoca el haz incidente sobre los iones $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{III})$ interactuando con el oxígeno (Capítulo 6.3).

De acuerdo con los espectros de absorción en espectroscopia UV-Vis-NIR, el Co_3O_4 absorbe más fuerte en la región del visible e infrarrojo, dichas bandas son asignadas a las transiciones de electrones en el nivel 3d de los iones Co^{2+} y Co^{3+} . Los valores del ancho de la banda prohibida del Co_3O_4 descritos en la literatura varían desde 1.5 (valor que se encuentra dentro la banda prohibida) a 2.07 eV (tamaño de la brecha prohibida) como se muestra en la figura 17. El ancho de banda prohibido en películas delgadas de Co_3O_4 va de 1.5 eV a valores de 2.06 - 2.2 eV, en bulto cerca de 1.6 eV y 3.37 eV. En tamaños nanométricos, la brecha de energía depende en gran parte, del tamaño y de la forma del cristal ⁵¹.

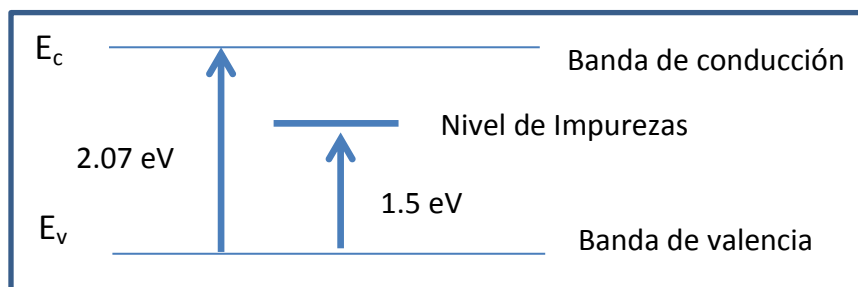


Figura 17. Distribución de niveles de energía del Co_3O_4 ¹⁰.

2.9 Métodos ópticos de análisis

Los métodos ópticos de análisis son aquellos que miden la radiación electromagnética que proviene de la materia o que interactúa con ella, incluyendo la emisión, la absorción, la dispersión, la refracción, la reflexión y la polarización.

Por lo tanto, los métodos utilizados en este trabajo de investigación se clasifican en:

Espectros de Absorción: Espectroscopia Ultravioleta-Visible, Espectroscopia Infrarroja.

Espectros de Emisión: Espectroscopia de emisión de Rayos X.

Espectros Raman: Espectroscopia Raman ⁵².

2.9.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) nos da la información más adecuada que podemos tener para la determinación de la estructura cristalina de un material, ya que cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación (con la ayuda de patrones estándar). La difracción de rayos X se puede emplear como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los compuestos cristalinos constituyentes de una sustancia. A su vez por DRX se puede determinar del tamaño promedio del cristal y en algunos casos determinar si la muestra posee alguna orientación cristalina preferencial.

A continuación se describe brevemente el fenómeno de difracción de rayos X.

Ocurre difracción cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que (1) son capaces de dispersar la onda y (2) están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda (figura 18). Además, la difracción es la consecuencia de relaciones entre fases específicas, establecidas entre dos o más ondas dispersadas por los obstáculos.

En la figura 18, se consideran dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' que tienen los índices de Miller h , k , l separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Se hace incidir sobre los dos planos, un haz monocromático de rayos X de longitud de onda λ con un ángulo θ .

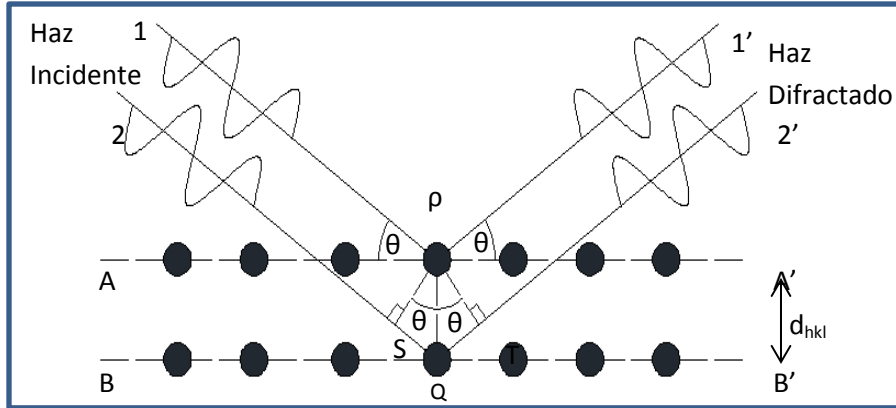


Figura 18. Deducción de la Ley de Bragg ⁵³.

Dos rayos de este haz, marcados como 1 y 2 son dispersados por los átomos P y Q, ocurriendo una interferencia constructiva de rayos dispersos 1' y 2' siempre que las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' (p. ej. SQ + QT) equivalgan a un número entero n de longitud de onda, por lo tanto, la condición para que exista difracción es:

$$n\lambda = SQ + QT \quad (5)$$

$$\text{ó} \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6)$$

La ecuación 6 es conocida como **ley de Bragg**, donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3...) siempre que $\sin \theta$ no exceda la unidad. Así, se obtiene una simple expresión que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (obtenido por una interferencia constructiva). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La técnica de difracción más común utiliza una muestra pulverizada o poli cristalina. Como cada partícula de polvo es un cristal, teniendo gran cantidad de ellos libremente orientados se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones de difracción.

En el espectro de difracción obtenido de una muestra, aparecerán picos de alta intensidad cuando algún conjunto de planos cristalográficos cumplen la ley de Bragg (interferencia constructiva). De este modo, los patrones de difracción se relacionan con los parámetros de la celda unitaria o celda unidad, mientras que intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad. El tamaño y la geometría de la celda unidad se deducen de las posiciones angulares de los picos de difracción, y la posición de los átomos en la celda se deduce de la intensidad relativa de estos picos ⁵⁴.

Tamaño de grano

La información del tamaño de grano de un material policristalino es muy importante pues forma parte de las características de una película ya que influye en sus propiedades ópticas, electrónicas, etc. En base a lo anterior, se puede medir el ancho de los picos de Bragg del barrido de rayos X para obtener información sobre el tamaño promedio del grano de una muestra y se calcula mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Este cálculo se aplica a un pico de difracción característico de la muestra.

La ecuación es la siguiente:

$$d = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (7)$$

Donde, d es el tamaño promedio del grano, k es el factor de forma del cristal. Para una celda cubica $k= 0.94$, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada = 1.5406 \AA , β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra por sus siglas en ingles FWHM (full width at half maximum) y θ es la posición del pico de difracción.

La técnica de difracción de rayos X se emplea en este trabajo, para la identificación de la fase cristalina Co_3O_4 (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico) ya que de acuerdo a nuestro precursor, se pueden obtener las fases Co_3O_4 y el CoO . Esta técnica a su vez, nos permite conocer el tamaño de grano de cada muestra, lo cual, como ya se mencionó influye de forma significativa en las propiedades de las películas.

2.9.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se basan en los fenómenos de dispersión inelástica o dispersión Raman, los cuales se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática, generalmente en el rango del ultravioleta-visible. Esta espectroscopia permite el estudio de modos de baja frecuencia, como rotaciones y vibraciones moleculares resultantes de la interacción de la luz con la materia. La luz dispersada se compone de dos tipos: uno, llamado dispersión Rayleigh y el otro, llamado dispersión Raman, como se puede observar en la figura 19.

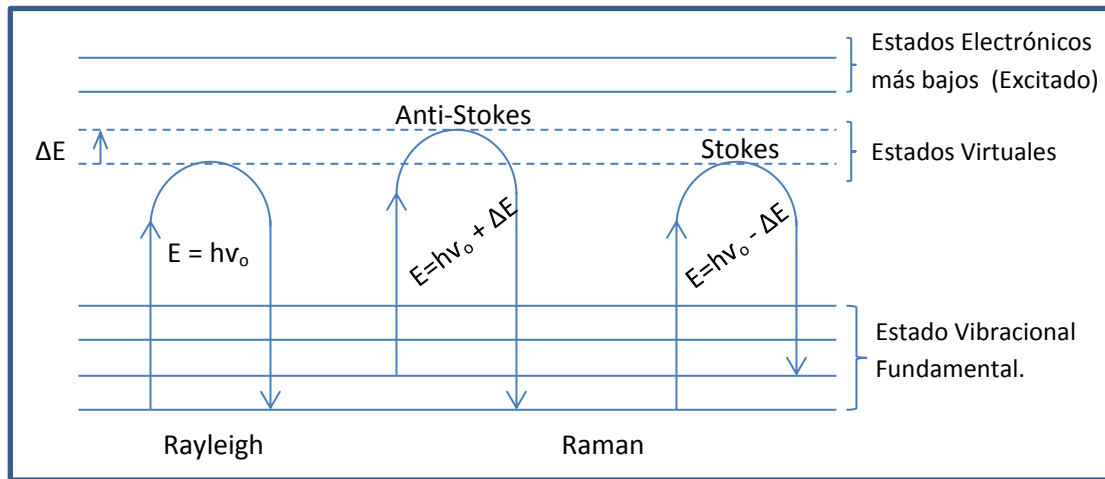


Figura 19. Diagrama energético Raman. Las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia ³⁴.

De acuerdo a la figura 19 estos dos tipos de radiación tienen las siguientes características;

1) Dispersión Rayleigh: cuando el haz dispersado tiene la misma frecuencia que el haz incidente, por lo que no da información característica del material.

2) Dispersión Raman: el resultado de la interacción es un haz dispersado a una frecuencia distinta del haz incidente y puede darse de dos formas:

- Dispersión Raman Stokes: son líneas de dispersión que se encuentran en números de onda inferiores al del pico Rayleigh. Como se muestra en la figura 20 las líneas Stokes son más intensas, por lo que se utilizan en la interpretación de un espectro.
- Dispersión Raman Anti-Stokes: presentan picos con números de onda superiores al de la fuente, sin embargo, estos son de baja intensidad y no se utilizan en la interpretación de espectros, ver figura 20 ⁵⁵.

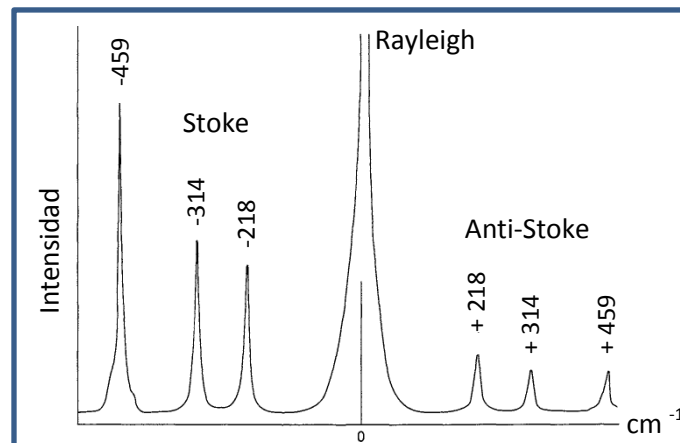


Figura 20. Parte de un espectro Raman ³⁴.

En base a lo anterior, el fenómeno de dispersión implica una distorsión momentánea de los electrones de enlace de una molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula está temporalmente polarizada: es decir, desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que desaparece cuando se produce relajación y reemisión. Por ello, se obtiene una banda característica del material en el espectro Raman cuya frecuencia corresponde al modo de vibración de una molécula ³⁴ y su intensidad o potencia dependerá de la forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo.

En este trabajo se emplea la espectroscopia Raman para determinar los modos vibracionales, cuya información es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas que conforman las películas de óxido de cobalto y a partir de ello identificar las fases que intervienen.

2.9.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

En la espectroscopia de absorción UV- Vis intervienen transiciones electrónicas del material a estudiar, esto quiere decir, que cuando el sistema recibe energía a través de la luz en las regiones visible (Vis) cercano al ultravioleta (UV) y cercano al infrarrojo (en inglés NIR) se produce una excitación provocando transiciones electrónicas que son cuantizadas.

La absorción de radiación UV-Vis por una especie atómica o molecular M se puede considerar como un proceso de dos etapas:



En la primera etapa el producto de la reacción entre M y la energía del fotón $h\nu$ es una especie excitada, cuyo símbolo se identifica como M^* . La segunda etapa se efectúa cuando la molécula regresa a su forma original por alguno de los distintos procesos de relajación y su energía se transfiere mediante colisiones a otras especies vecinas (proceso de Absorción). La pérdida de energía tiene lugar en forma de calor, la cual se distribuye por todo el medio.

La espectroscopia de absorción molecular para materiales transparentes depende de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) y se calcula mediante la ecuación:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (8)$$

Donde c es la concentración del material medido en (mol/L), b es el camino óptico de la radiación medido en cm, ε se denomina absorptividad molar o coeficiente de extinción ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) y cuya magnitud depende de b y c , P_0 es la radiación de referencia que incide en el detector medida en ergios por cm^2 y P es la potencia radiante que atraviesa la muestra (figura 21).

La ecuación 8 representa la ley de Beer que es fundamental en los métodos ópticos de análisis, ya que nos permite calcular la concentración de una sustancia a partir de la radiación absorbida de la misma. En la figura 21 se muestra un esquema de un instrumento de haz sencillo para medidas de absorción. Consta de una fuente de radiación, un filtro para la selección de la longitud de onda, un portamuestra, un fotodetector, amplificador y un dispositivo de lectura que puede medir longitudes de onda en el rango de $300-1900\text{ cm}^{-1}$.

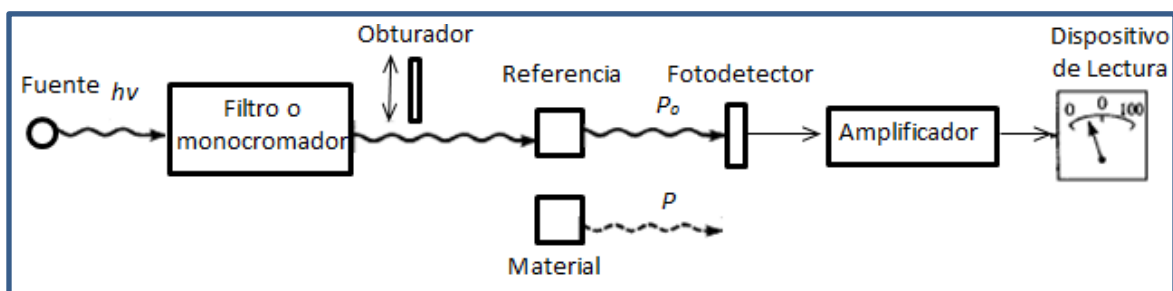


Figura 21. Diagrama de un instrumento para medir la Absorción en el rango UV- Vis de una muestra ⁴⁰.

La absorción de radiación UV-Vis depende de la excitación de los electrones de enlace, como consecuencia los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace de las especies a estudiar, por lo tanto, esta técnica es válida para identificar grupos funcionales en una molécula. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia UV-Vis para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.

Existen 3 tipos de transiciones electrónicas que permiten clasificar las especies absorbentes, ver figura 22.

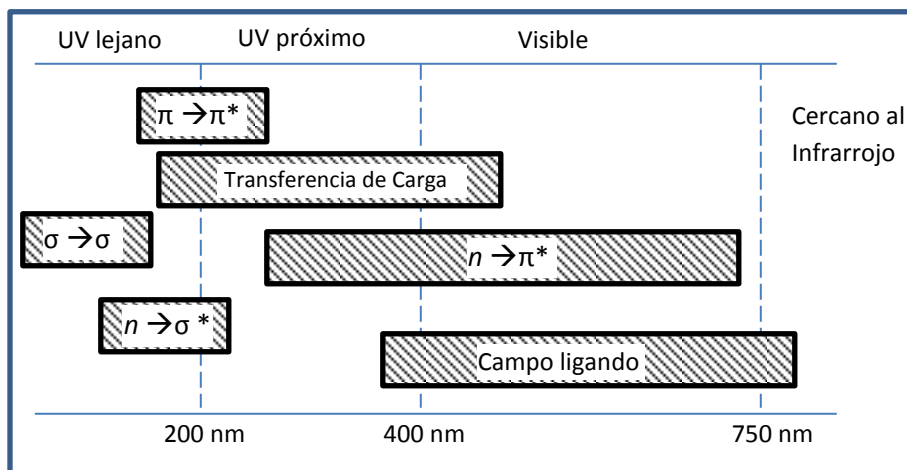


Figura 22. Región de absorción de las diferentes transiciones electrónicas en UV-Vis ⁵⁶.

Transiciones electrónicas entre electrones π , σ y n

Las moléculas orgánicas y una gran cantidad de aniones inorgánicos, contienen electrones en orbitales moleculares σ y π , así como en orbitales no enlazantes n , por lo que cuando estas especies absorben fotones se pueden producir transiciones a los correspondientes orbitales moleculares antienlazantes, σ^* y π^* , tal y como se muestra en la figura 23, donde se muestra la estructura de Lewis para una molécula sencilla y las transiciones electrónicas correspondientes.

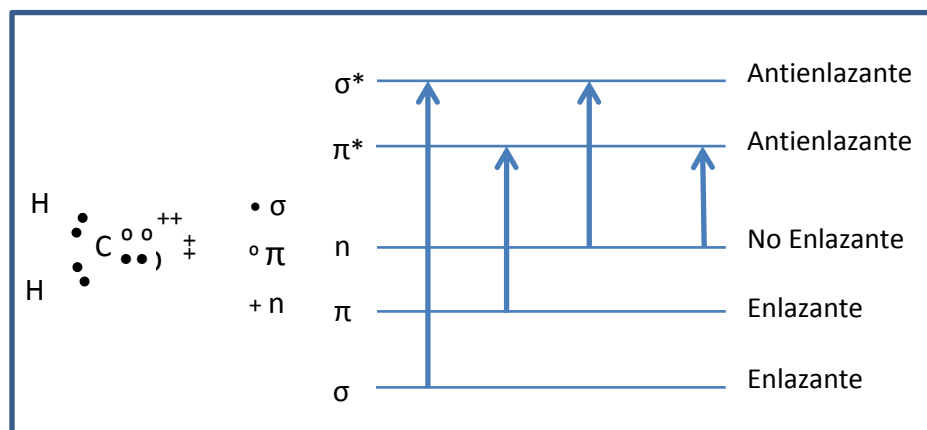


Figura 23. Transiciones electrónicas entre niveles de energía moleculares ⁵⁵.

Como se representa en la figura 23 pueden tener lugar 4 transiciones que absorben fuertemente de 125 a 750 nm aproximadamente.

Transiciones electrónicas por transferencia de carga.

Estas bandas se originan cuando se produce transferencia de electrones de una parte a otra de un sistema. Para ello es necesario que uno de los componentes tenga características de dador de electrones y el otro de aceptor. Como consecuencia de esta transferencia de electrones se origina un estado excitado que es el resultado de un proceso de oxidación-reducción interna.

Transiciones electrónicas de campo ligando.

Las transiciones en el material que se estudiara en este trabajo corresponden a los del tipo de campo ligando y las bandas obtenidas en su espectro pueden explicarse en términos de la absorción de los orbitales *d* de un átomo o de un ion en un elemento de transición. Estas absorciones suelen ser de baja intensidad y aparecen en la región del visible, llegando en ocasiones hasta el ultravioleta próximo y cercano al infrarrojo.

En base a lo anterior, el cobalto es un metal de transición que forma complejos, tetraédricos y octaédricos con el oxígeno (como se mencionó con anterioridad en la figura 8c y 8d, Capítulo 2.5). En el ion metálico, la carga y el número cuántico principal del orbital *d* juegan un papel importante, mientras que en el ligando son importantes la distribución de su densidad de carga y polarizabilidad. Ambas características determinan en qué grado los complejos tendrán una absorción característica ⁵⁶.

Por lo tanto, la técnica UV-Vis se emplea en este trabajo para obtener el espectro característico de absorción de los complejos tetraédricos y octaédricos que forman la estructura espinela del Co_3O_4 . A partir de este espectro se calculó el valor óptico de la brecha prohibida para cada muestra con su posterior análisis. Con estos espectros característicos podemos comparar la intensidad de las bandas de absorción para identificar el espesor de las muestras, como se menciona en el Capítulo 6.3 De acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk, hay un límite de detección para el espesor, que es alrededor de 50 nm ¹⁵.

2.9.4 Microscopía electrónica de barrido

El estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Estas señales están directamente relacionadas con la estructura atómica del material. En la figura 24 se muestra el haz de electrones incidente así como los electrones retrodispersos, los electrones secundarios, los Rayos X, la catodoluminiscencia y los electrones de Auger.

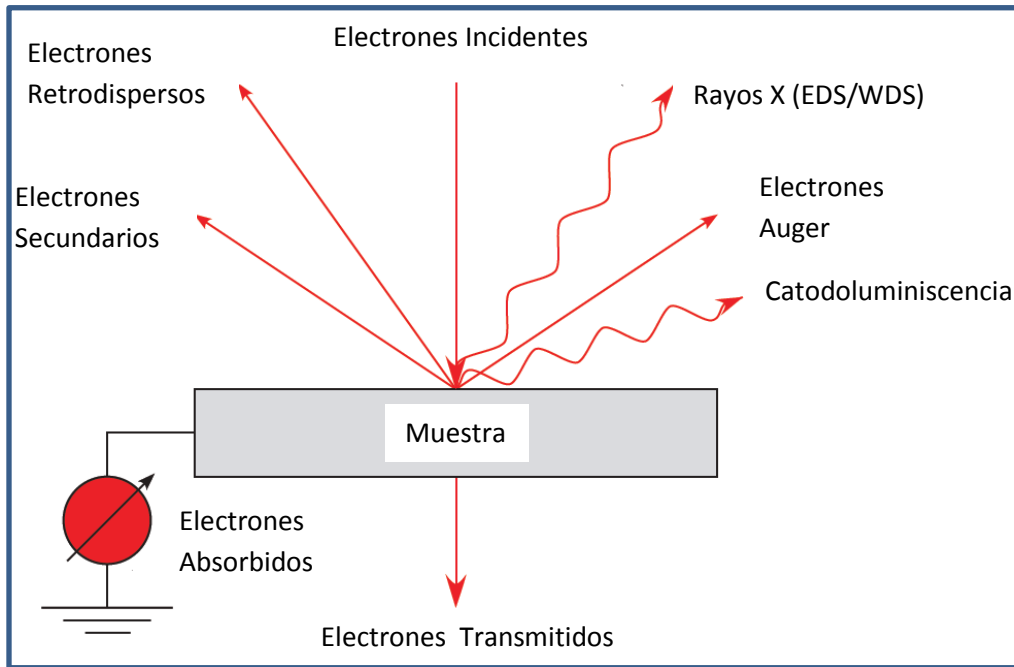


Figura 24. Señales obtenidas por MEB ⁵⁷.

Las señales que se detectan revelan información acerca de la muestra, incluyendo morfología externa (textura), composición química, estructura cristalina, y la orientación de los materiales que componen la muestra. Como se muestra en la figura 24 los electrones de alta energía (retrodispersos) son usados para la obtención de imágenes que revelan la distribución de los elementos químicos de la muestra, mientras que los electrones de baja energía (secundarios) son utilizados para formar las imágenes superficiales de las muestras. La espectroscopia de energía dispersiva o EED (en inglés Energy-dispersive spectroscopy o *EDS*) se efectúa cuando los fotones excitados se detectan en función de su energía y las intensidades generadas son analizadas para determinar la composición química de una región que esta excitada bajo un haz de electrones en la muestra. Otras señales que se pueden detectar aunque no en todos los equipos de microscopía son la espectroscopia de longitud de onda dispersiva (por sus siglas en ingles *WDS*), relaciona la intensidad debida a la excitación por la radiación

producida en función de longitud de onda, la cual da una alta resolución espectral. Otra es la Catodoluminiscencia (luz visible) se utiliza para materiales luminiscentes.

Las muestras que son conductoras son las más fáciles de estudiar, ya que la circulación de los electrones provenientes del haz permite minimizar los problemas asociados con la generación de carga. Además, las muestras que son buenas conductoras de la electricidad son también buenas conductoras de calor, lo que minimiza la probabilidad de su degradación térmica. Para las muestras que son no conductoras, se han desarrollado una gran variedad de técnicas; de entre ellas, las más comunes implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada obtenida por el método conocido como “sputtering” o por evaporación al vacío (Capítulo 6.2). El fin de utilizar un recubrimiento es para facilitar en tránsito los electrones provenientes del haz y evitar que queden atrapados en aquellas regiones de la superficie que son menos conductoras, la acumulación de carga ocasionará que los electrones del haz se desvíen, causando una distorsión en la imagen. Generalmente como recubrimiento se utiliza oro ya que no reacciona superficialmente con la película, por lo que no hay un cambio en su composición ⁵⁷. La figura 25 muestra el arreglo utilizado en la Microscopía Electrónica de Barrido para el estudio de las películas.

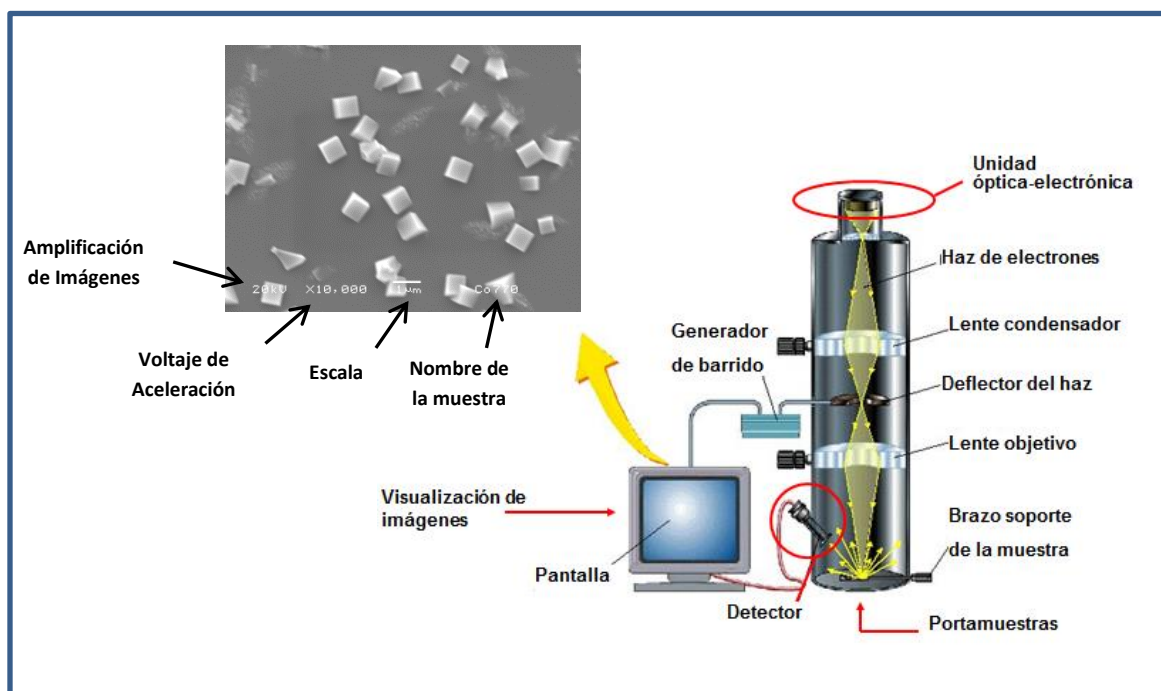


Figura 25. Arreglo utilizado para obtener una imagen en MEB ⁵⁷.

En este trabajo se utilizó MEB para obtener imágenes que nos permitan la observación y caracterización de los materiales analizados, entregando información morfológica, lo cual ayuda a evaluar muchas de sus características.

3. Hipótesis

La hipótesis de este proyecto se basa en aplicar un método alternativo para obtener películas de óxido de cobalto, mediante la técnica de depósito químico en fase vapor a partir de la inyección pulsada de un precursor líquido metal-orgánico (MODQV). La técnica MODQV (Capítulo 2.2) es muy versátil, pues permite obtener recubrimientos bajo condiciones experimentales cuidadosamente contraladas, por lo que se puede variar con buena precisión ciertos parámetros como temperatura del sustrato, el flujo del gas de arrastre, la dosis del precursor, etc.

4. Objetivos del Trabajo de Tesis

Objetivo General

Obtener películas delgadas de óxido de cobalto (específicamente la fase Co_3O_4) empleando la técnica de depósito químico en fase vapor a partir de la inyección pulsada de un precursor líquido metal-orgánico.

Objetivos Específicos

- Sintetizar películas de óxido de cobalto utilizando como precursor acetilacetonato de cobalto (II), variando algunos parámetros como flujo de gas reactante, de arrastre y temperatura del sustrato.
- Caracterizar las películas obtenidas usando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y espectroscopia Raman.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Descripción del equipo

La figura 26 muestra un esquema del equipo MODQV utilizado en este trabajo. El reactor consiste básicamente de un tubo de cuarzo que permite la entrada y el bombeo de los gases para trabajar a la presión deseada. En el extremo superior del cual se fija el porta-muestra, y en su parte inferior se acopla al evaporador donde se sitúan los inyectores (No. 17, figura 26). La posición vertical del tubo permite la llegada del precursor en forma de vapor a la superficie del sustrato. En el extremo del evaporador y en los inyectores se introduce el gas de arrastre, mientras que en la parte superior e inferior del equipo se introducen los gases reactantes (No. 12, figura 26)⁵⁸. Los flujos de gas de reacción y de arrastre son regulados por controladores electrónicos de flujo (No 2, figura 26). La zona de reacción se calienta por radiación utilizando un horno de resistencia el cual puede calentar sustratos hasta 900 °C. Los sustratos pueden medir hasta 2 pulgadas de diámetro y son fáciles de sujetar en el porta-muestras. Sin embargo, los sustratos utilizados en este trabajo, son Silicio y vidrio tipo Corning³⁷, cuyas características influyen en la orientación y propiedades de los planos superficiales de las películas.

Las principales características de los sustratos son:

Silicio:

- Se utiliza regularmente en una gran variedad de procesos tecnológicos y no sufre cambio alguno en su estructura a temperaturas relativamente altas⁴⁸.

Tabla 6. Propiedades físico-químicas del silicio⁵⁹.

Especificaciones (Obleas de Silicio)	
Diámetro	50.8 mm (2")
Espesor	275 μm
Tipo de conductividad	P
Dopante	Boro
Orientación y estructura cristalina	(100), Cuarzo
Punto de fusión	1713 °C
Resistividad	2.26 a 2.3 Ω/cm

- | | | |
|---|--|--|
| 1. Controlador de Temperatura (3) | 8. Adaptador para conexión (3) | 15. Extensión de cable para termopar |
| 1a. Relevador (3) | 9. Adaptador para conexión (T)(2) | para termopar |
| 2. Controladores de flujo de gas (3) | 10. Adaptador KF (DN25)(~15) | 16. Termopar (3) |
| 3. Válvula de 3 vías (2) | 11. Trampa de Fría (1) | 17. Inyectores (3) |
| 4. Válvula de 3 vías (1) | 12. Fuentes de Gas (2) | 18. Transformador 220V/110V (1) |
| 5. Válvula de regulación de presión (1) | 13. Línea de compresión para los contenedores. | 19. Soporte para la cámara de reacción (3) |
| 6. Válvula de Admisión (1) | 14. Línea de agua para enfriamiento de inyectores. | |
| 7. Manómetro (1) | | |

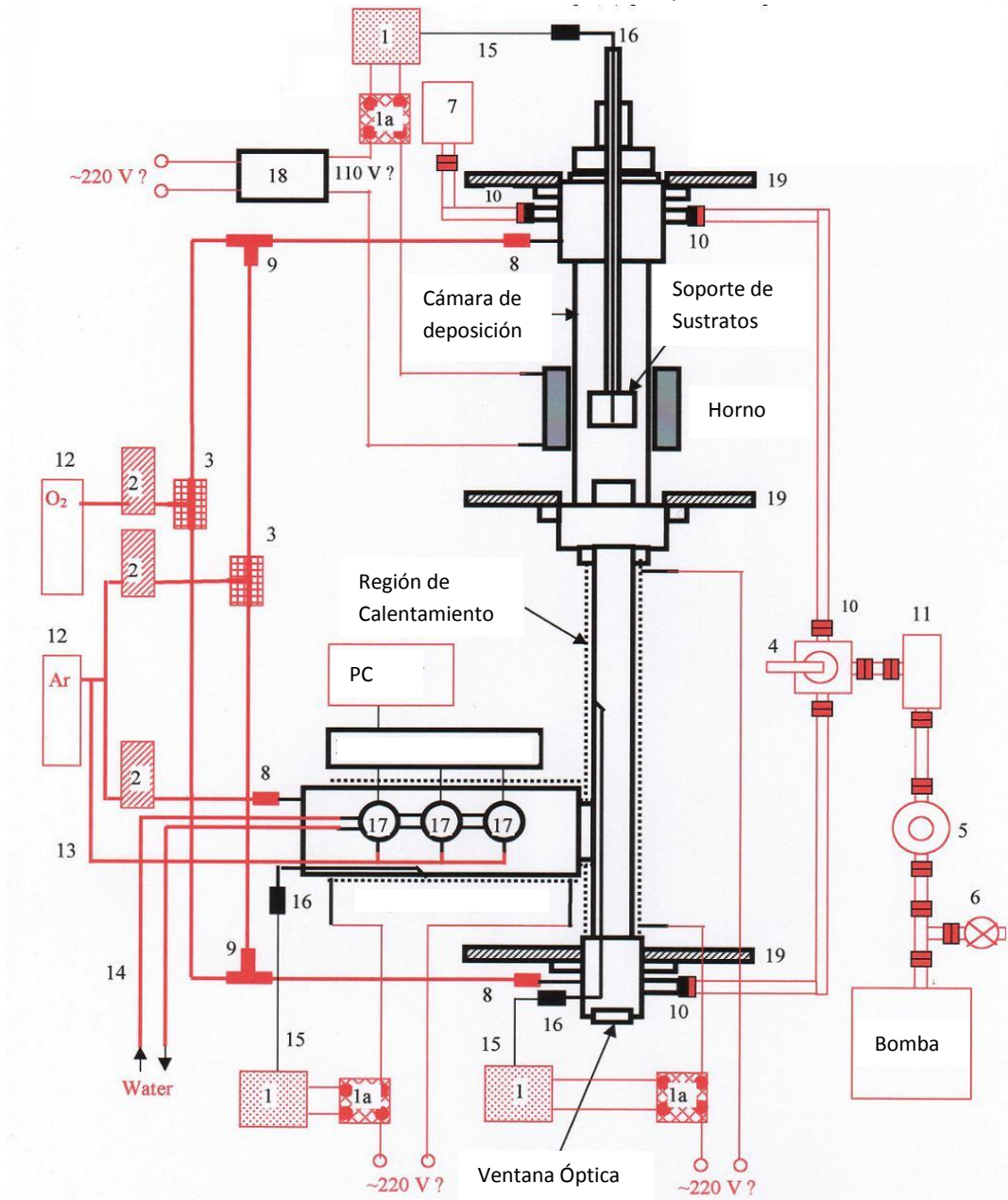


Figura 26. Esquema del Sistema MODQV utilizado.

Vidrio Corning:

- Su composición contiene principalmente SiO₂ en un 74 %, Na₂O en un 13 % y CaO en un 10 %, pero también contiene óxidos de otros elementos como B, Mg, K, Fe, Al, o S. La concentración de estos óxidos se puede cambiar para influir en sus propiedades mecánicas. La composición cerca de la superficie del vidrio tiende a tener una alta concentración de cationes metálicos e hidroxilos Si-OH formados por la reacción de SiO₂ con el agua de la atmosfera. Para evitar esto usualmente se aplica una capa de Si sobre la superficie del vidrio ⁶.

Por otro lado, para controlar la temperatura del sustrato, del evaporador y de la zona media del equipo se utilizan tres termopares (No. 16 figura 26). La presión de trabajo se ajusta utilizando una válvula de regulación y se controla mediante una sonda capacitiva (No. 5 figura 26). Dos válvulas mecánicas permiten ajustar la dirección del bombeo, por la parte superior durante el depósito, y por la parte inferior antes y después del depósito (No. 3 y 4 figura 26). Para atrapar vapores generados por la bomba de vacío y los restos de la reacción, se utiliza una trampa fría que emplea nitrógeno líquido (No. 11 figura 26). Con este equipo se pueden utilizar hasta 3 inyectores de forma independiente para la formación de multicapas ²⁸. Los inyectores trabajan de manera pulsada y su frecuencia, tiempo de apertura, y número de pulsos se pueden controlar con la ayuda de una PC ^{29,38}.

5.2 Preparación de sustratos

El proceso experimental está constituido en una primera parte en la preparación de los sustratos sobre el cual se realizará el depósito de las películas. Se utilizaron como sustratos, seis pequeños pedazos para cada condición de síntesis (Tabla 6) de los cuales 4 eran de una oblea de silicio pulido acabado espejo (100) y 2 de vidrio tipo Corning. Los sustratos de vidrio son previamente limpiados en agua destilada en ultrasonido durante 2 min para eliminar impurezas, después son secados con gasas y posteriormente, los 6 pedazos tanto el vidrio como el silicio se colocaron durante media hora en un vaso de precipitado con acetona y finalmente son limpiados nuevamente con gasas ³⁷. Una vez limpios los sustratos son fijados al porta-muestra usando una pasta conductora (pintura de plata) DUPONT 4929.

Posteriormente el portamuestras se fija correctamente en su posición (figura 26) para poder colocar el termopar el cual será el sensor para determinar la temperatura de operación. El siguiente paso consiste en encender el equipo y con ello se necesita el uso de una campana extractora de laboratorio para evacuar gases peligrosos que pudiesen formarse durante el experimento. Una vez hecho esto se prende la bomba de vacío para

lo cual es necesario colocar nitrógeno líquido (aprox. 2 L) para evitar la contaminación de gases y vapores provenientes de la bomba.

5.3 Procedimiento experimental

Cuando la presión en el sistema se encuentra por debajo de 1 torr se calienta la zona de evaporación a una temperatura de 280 °C. Para evitar que los inyectores se sobrecalienten se hace circular agua de manera continua. Una vez alcanzada la temperatura en la zona de transporte, se inicia el calentamiento de la cámara de reacción, como se muestra en la tabla 8. Estas temperaturas favorecen en mayor o menor grado la formación de la fase Co_3O_4 . Durante el proceso de calentamiento de la cámara de reacción se prepara el precursor de la siguiente manera; el acetilacetonato de cobalto es una sal por lo que debe diluirse con algún solvente²⁶, en este caso se empleó tolueno y acetona.

Las condiciones de preparación se muestran en la tabla 7, en donde se utilizaron 0.1068 g de acetilacetonato de Cobalto II³⁶, para una solución de 15 ml y 0.2136 g para una solución de 30 ml de tolueno y acetona.

Tabla 7. Condiciones de depósito fijas.

Precursor	Acetilacetonato de Cobalto(II)
Cantidad del Precursor para 15 ml de solución.	0.1068 g
Cantidad del Precursor para 30 ml de solución.	0.2136 g
Sustrato	Silicio, Vidrio
Presión en Inyectores	4.5 psi

Debido a la precipitación del precursor (figura 27a), el contenedor se expuso a ultrasonido durante el proceso de inyección (figura 27b), lo que produjo un aumento de la temperatura del precursor a 29 °C.

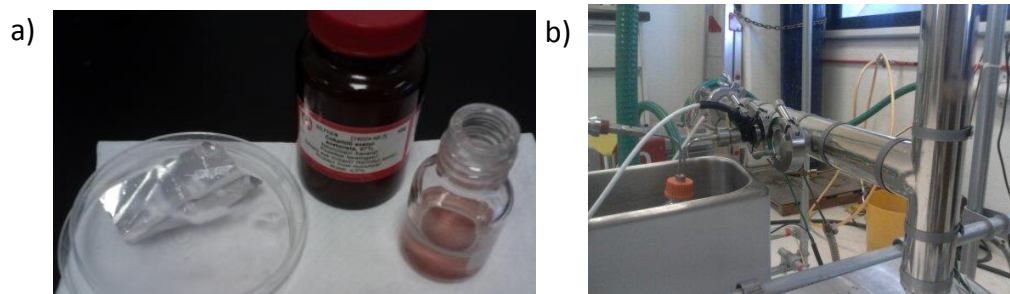


Figura 27. a) Precipitación del precursor, b) Contenedor en ultrasonido.

Una vez que la cámara de reacción alcanza la temperatura programada (450, 550 o 650 °C), se procede a abrir las válvulas que ajustan los flujos de los gases tanto de arrastre ⁷ (argón) como el de reacción que es el oxígeno ¹⁶. (El argón va de la zona de inyectores hacia la cámara de reacción en donde se incorpora el oxígeno como gas reactante). Los flujos de argón y oxígeno están previamente determinados y se ajustaron de acuerdo a los valores mostrados en la tabla 8. El siguiente paso es realizar el proceso de inyección, esto es; suministrar la dosis del precursor de manera controlada. El ajuste de los parámetros de inyección se hace con la ayuda de una computadora, la cual se encuentra conectada al sistema de inyección mediante una interfaz. La frecuencia de inyección se mantuvo constante a 2 pulsos por segundo, al igual que la apertura del inyector a 4 ms.

La tabla 8 nos muestra la temperatura y los flujos de síntesis. Las muestras fueron etiquetadas usando las letras de la A a la L.

Tabla 8. Condiciones experimentales. En todos los casos utilizamos tolueno, excepto para la muestra J y K.

Muestra	T (°C)	Solvente	Cantidad de solvente (ml)	Flujo de Ar (L/min)	Flujo de O ₂ (L/min)	Pulsos de Inyección	Tiempo de inyección (min)	Dosis (ml/pulso)
A	450	Tolueno	15	0.2	0.2	2025	16.875	7.4 X10 ⁻³
B	550	Tolueno	15	0.2	0.2	2216	18.46	6.7 X10 ⁻³
C	650	Tolueno	15	0.2	0.2	2179	18.15	6.8 X10 ⁻³
D	450	Tolueno	15	0.4	0.3	2165	18.04	6.9 X10 ⁻³
E	550	Tolueno	15	0.4	0.3	2165	18.04	6.9 X10 ⁻³
F	650	Tolueno	15	0.4	0.3	2122	17.68	7.0 X10 ⁻³
G	450	Tolueno	15	0.8	0.4	1960	16.33	7.6 X10 ⁻³
H	550	Tolueno	15	0.8	0.4	1958	16.31	7.6 X10 ⁻³
I	650	Tolueno	15	0.8	0.4	1954	16.28	7.6 X10 ⁻³
J	650	Acetona	15	0.8	0.4	2161	18.00	6.9 X10 ⁻³
K	650	Acetona	30	0.8	0.4	3615	30.12	8.2 X10 ⁻³
L	650	Tolueno	30	0.8	0.4	4016	33.46	7.4 X10 ⁻³

Una vez que finalizo el proceso de inyección del precursor, se apagó el equipo y se deja enfriar a partir de la temperatura de síntesis hasta temperatura ambiente.

5.4 Dosis de precursor.

En la mayoría de las pruebas se utilizó 15 ml de solución y en algunos casos 30 ml. Por ejemplo, para una cantidad de 15 ml de precursor lo que significa una duración del experimento aproximada de 17 min obtenemos una dosis de:

$$\frac{15 \text{ ml}}{2082 \text{ pulsos}} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ ml/pulso}$$

En base al cálculo anterior, la tabla 4 muestra la dosis utilizada en cada experimento. La figura 28 muestra las películas de óxido de cobalto depositadas sobre vidrio y silicio, utilizando tolueno como solvente orgánico. La temperatura de depósito varía de 450 a 650 °C y los flujos de Ar y O₂ de 0.2 a 0.8 L/min y 0.2 L/min a 0.4 L/min, respectivamente. En cada caso la muestra grande es vidrio tipo Corning de aproximadamente 1 cm² y la pequeña es silicio de aproximadamente 20 mm².

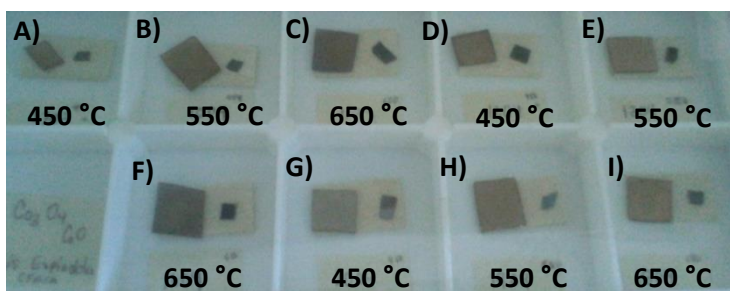


Figura 28. Películas depositadas a diferentes temperaturas y diferentes flujos. A, B, C se obtuvieron con flujos de Ar y O₂: 0.2 L/min, las muestras D, E, F con flujos de Ar: 0.4 L/min y O₂: 0.3 L/min, y las muestras G, H, I con flujo de Ar: 0.8 L/min y O₂: 0.4 L/min.

La figura 29 muestra películas de óxido de cobalto depositadas sobre silicio (J y K) utilizando acetona como solvente. La muestra L se depositó sobre vidrio, utilizando tolueno como solvente.

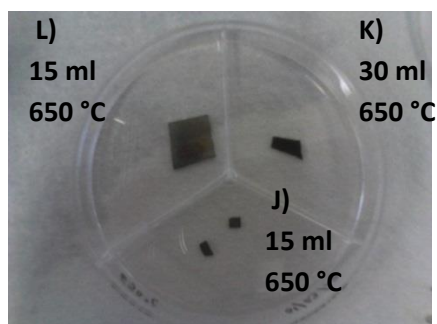


Figura 29. Muestras a flujo de Ar: 0.8 L/min y O₂: 4 L/min (muestras J y K utilizando como solvente; acetona. Muestra L utilizando Tolueno a 30 ml).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para facilitar la forma en que se presenta, analiza y discuten los resultados obtenidos, la tabla 9 muestra una clasificación de acuerdo al flujo de los gases de argón y reactantes, así como la temperatura de síntesis.

Tabla 9. Clasificación de parámetros de síntesis.

Ar: 0.2 L/min O ₂ : 0.2 L/min	Ar: 0.4 L/min O ₂ : 0.3 L/min	Ar: 0.8 L/min O ₂ : 0.4 L/min
Muestra A: 450 °C	Muestra D: 450 °C	Muestra G: 450 °C
Muestra B: 550 °C	Muestra E: 550 °C	Muestra H: 550 °C
Muestra C: 650 °C	Muestra F: 650 °C	Muestras I, J, K, L: 650 °C

Las películas depositadas sobre vidrio se caracterizaron por;

- Difracción de rayos X
- Espectroscopia Vis-NIR
- Espectroscopia Raman

Mientras que las muestras sobre Silicio fueron caracterizadas únicamente con:

- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

6.1 Difracción de rayos X

El análisis de rayos X se hizo utilizando un difractómetro marca Rigaku Modelo IV (Tubo de Cu radiación $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA). En todos los casos se empleó la ecuación de Debye-Scherrer para determinar el tamaño de grano.

Todas las películas son cristalinas de acuerdo con los difractogramas obtenidos. Las muestras presentaron picos característicos de difracción que concuerdan con la fase cristalográfica del Co_3O_4 (tarjeta de identificación JCPDS 42-1467⁶⁰), mientras que algunas de ellas presentaron ambas fases Co_3O_4 y CoO (tarjeta de identificación JCPDS 43-1004 para el CoO ⁶¹).

La figura 30 muestra el 1er difractograma obtenido de una película sintetizada sobre vidrio en el rango de 20° a 80° en 2θ .

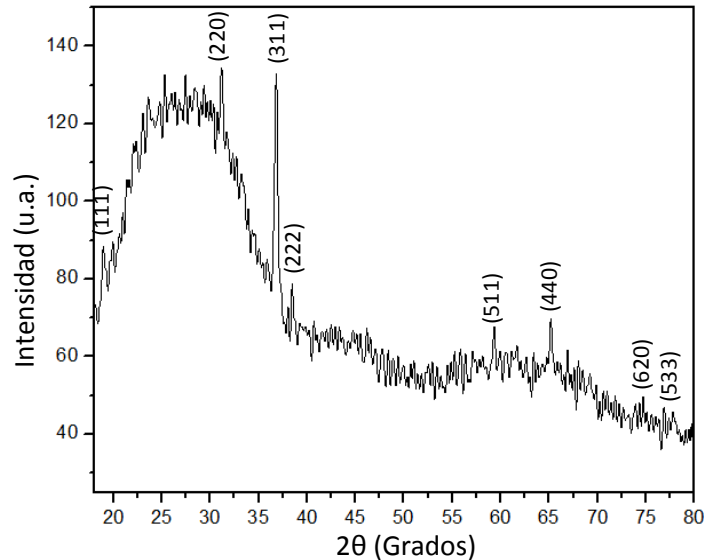


Figura 30. Modelo general de XRD obtenido de las películas sintetizadas sobre sustrato de vidrio, en donde se observan los planos correspondientes al Co_3O_4 .

En este 1er difractograma se obtuvo una señal correspondiente al sustrato de vidrio, en el rango de $15\text{-}35^\circ$ en 2θ , la cual se traslapa con el pico característico a la orientación (111) localizada a 19° en el Co_3O_4 cuyo empaquetado es el más denso que corresponde a iones oxígeno en la estructura tipo espinela¹³ y que es 5 veces menor en intensidad que el pico de difracción característico de la orientación (311) y como se muestra en la figura 30 se obtuvo un crecimiento preferencial en esta orientación⁶². Debido a que el ensanchamiento en el difractograma en el intervalo de $15\text{-}35^\circ$ se presenta continuamente, en lo sucesivo se muestran las gráficas en el intervalo de 30 a 80° . De acuerdo a las fases obtenidas las películas se clasifican según el tipo de estructura que presentan ya sea; Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$ o como las que presentan impurezas de carbono.

Fase Co₃O₄: Las muestras que presentan únicamente la estructura Co₃O₄ son A, B, D y G (figuras 31, 32 y 33) ya que presentan picos de difracción característicos a esta fase con una clara orientación preferencial en (311) reportada como la reflexión más fuerte en películas policristalinas de Co₃O₄^{13,63}, tal y como se aparece en la hoja de datos ICDD archivo No. 43-1004. También aparecen las reflexiones correspondientes a los planos (220), (400), (511) y (440), características de esta estructura y cuyas posiciones en el eje 2θ se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Índices de Miller.

a)	Estructura	Co ₃ O ₄	b)	Estructura	CoO
	Índices de Miller	2θ		Índices de Miller	2θ
	(111)	19		(111)	36.5
	(220)	31.2		▪ (200)	42.3
	(311)	36.85		(220)	61.5
	(222)	38.54		(311)	73.69
	(400)	44.8		▪ (222)	77.5
	(422)	55.65		(400)	92.6
	(511)	59.35		(331)	104
	(440)	65.23		(420)	107.9
	(531)	68.62		(422)	124.68
	(620)	74.11		(511)	139.93
	(533)	77.33			
	(622)	78.40			

Fase Co₃O₄ + CoO: Las muestras que presentan picos característicos de ambas fases son: C, E, F, H, L (figuras 31, 32, 33 y 34) ya que se observa en los difractogramas un pico de difracción en 2θ ≈ 42.3° (▪) perteneciente a la orientación (200), que es característico de la estructura CoO⁶¹. Al parecer no se presentan claramente otras orientaciones del CoO, sin embargo podemos establecer que en estas muestras hay una mezcla de fases Co₃O₄ y CoO ya que aparecen también picos de difracción del Co₃O₄ con orientación preferencial en (311) y orientaciones aleatorias en (400) (511), (440). Por otro lado, en la película marcada como I (figura 35I) los picos de difracción son de muy baja intensidad, esto se debe a que la película es de muy bajo espesor y con ello hay una cantidad muy pequeña de muestra interactuando con los rayos X, por lo tanto, los picos de difractados son de baja intensidad, lo cual evita identificar claramente si existe una combinación de fases. Sin embargo, los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis (Capítulo 6.3) permiten justificar la existencia de Co₃O₄ y CoO en la muestra denotada como I.

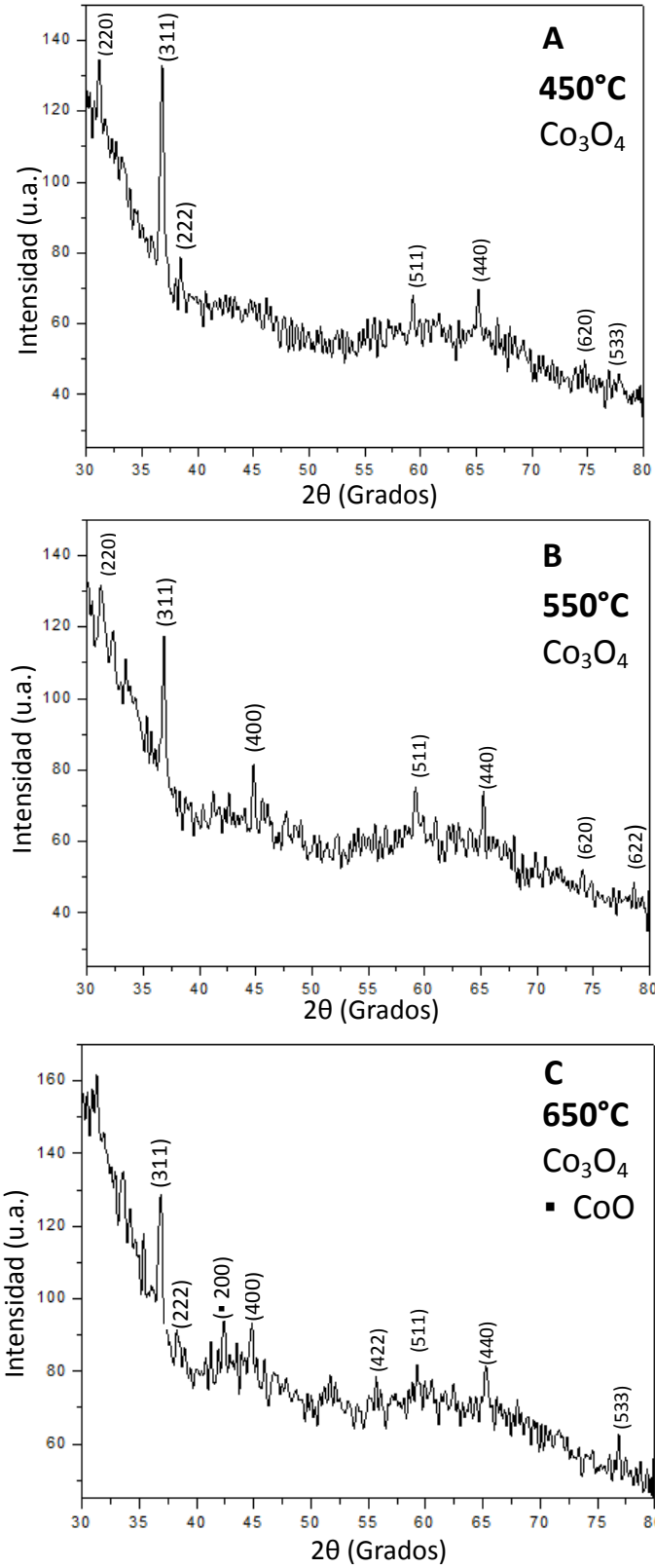


Figura 31. Difractogramas de las películas A, B y C sobre sustratos de vidrio a flujos de Ar: 0.2 L/min y O₂: 0.2 L/min.

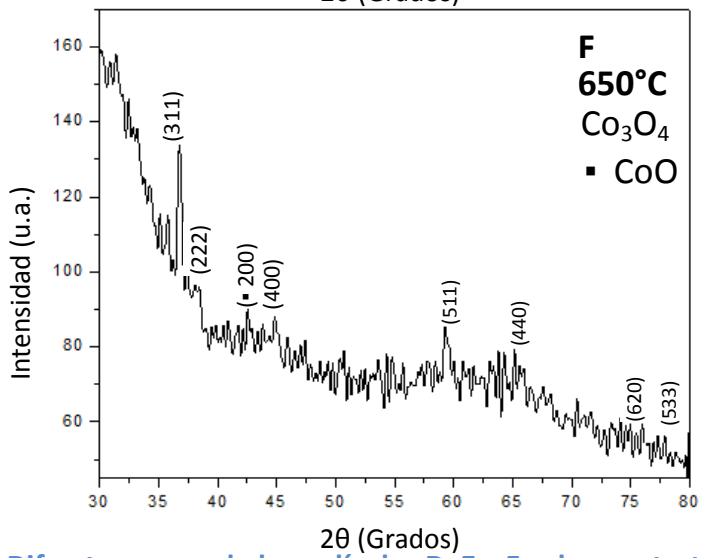
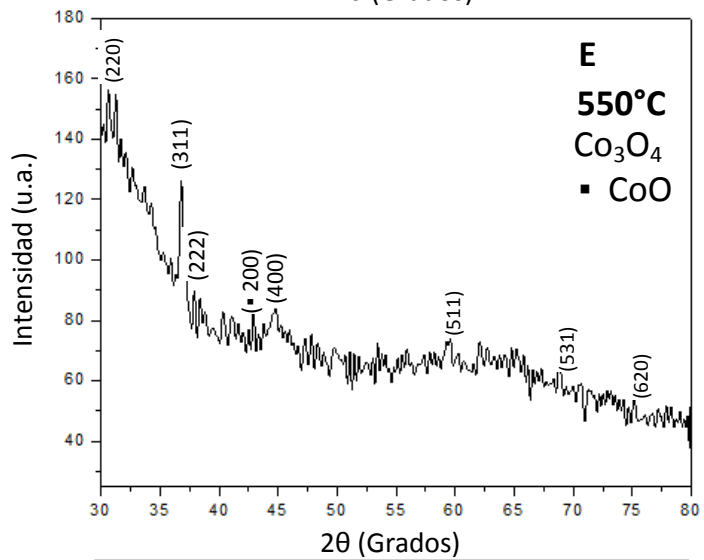
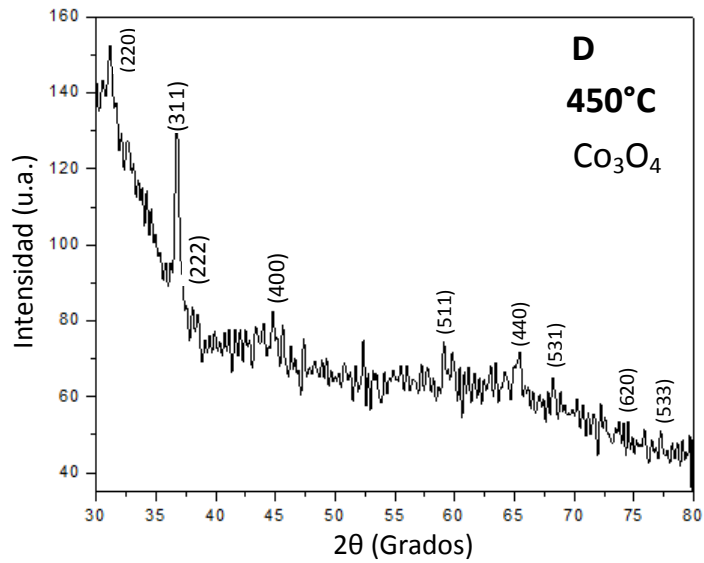


Figura 32. Difractogramas de las películas D, E y F sobre sustratos de vidrio a flujos de Ar: 0.4 L/min y O₂: 0.3 L/min.

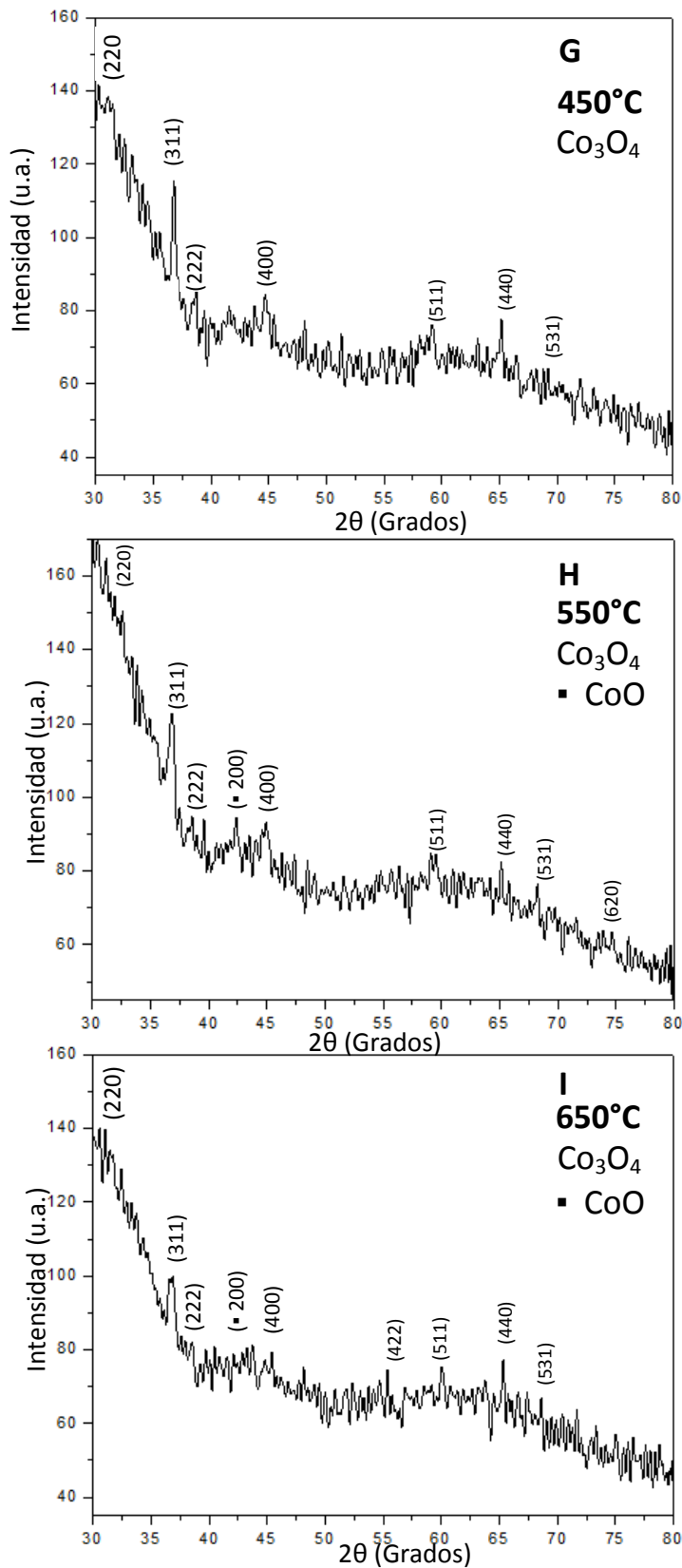


Figura 33. Difractogramas de las películas G, H e I sobre sustratos de vidrio a flujos de Ar: 0.8 L/min y O_2 : 0.4 L/min.

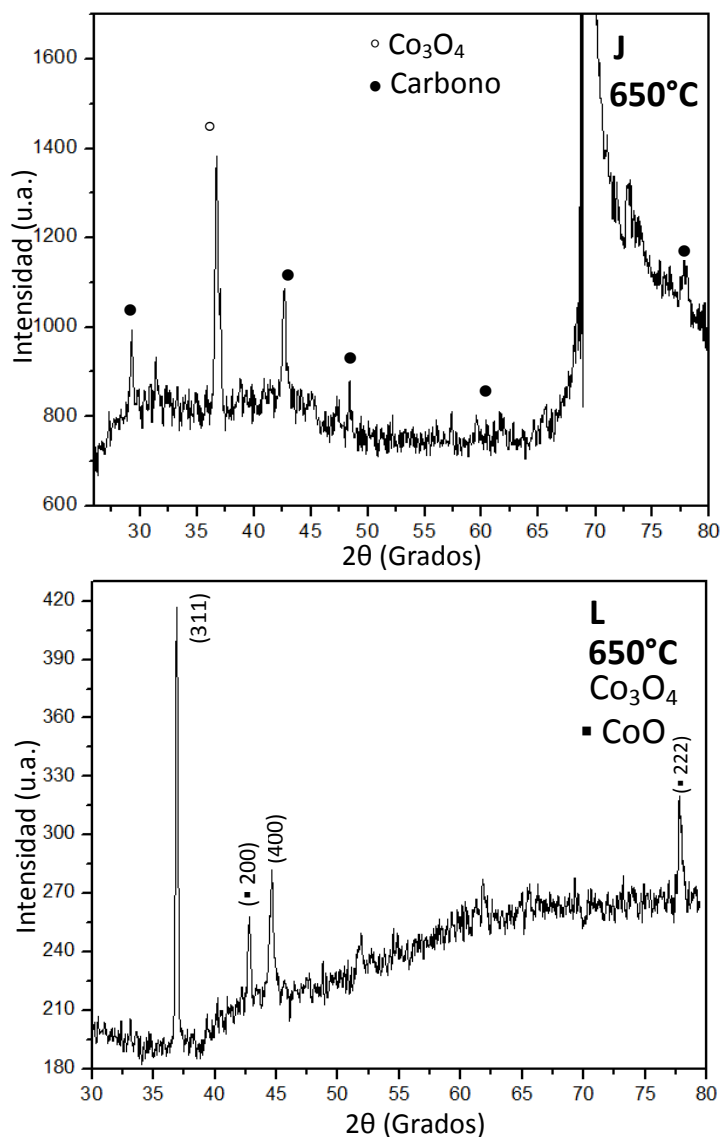


Figura 34. Difractogramas de las películas J (15 ml acetona) y L (30 ml de Tolueno) sobre sustratos de silicio a flujos de Ar: 0.8 L/min y O₂: 0.4 L/min.

Muestras contaminadas con carbono: La muestra J (figura 34j) presenta un pico en la orientación (311) en $2\theta \approx 36.85^\circ$ difracción que se atribuye a la fase de Cobalto (Co₃O₄, marcado con ◦) y picos de difracción característicos del carbono⁶⁴ en 29.2°, 42.87°, 48.58°, 61.77° y 77.87° (marcada como •) información confirmada por las imágenes de MEB y por los estudios EDS (Capítulo 6.2). Por otro lado, en el difractograma de la muestra K, no se aprecian los picos característicos del cobalto y el carbono, lo cual se puede deber a que la muestra es muy delgada, sin embargo, el estudio elemental por EDS demostró un exceso de carbono. De acuerdo con el objetivo inicial de esta tesis estas muestras quedan descartadas ya que el interés es obtener y caracterizar películas de óxido de cobalto. A continuación se muestran los difractogramas obtenidos de todas las películas.

La tabla 11 muestra en resumen las fases obtenidas en cada prueba. De acuerdo a estos resultados las fases Co_3O_4 se presentan en películas sintetizadas a bajas temperaturas 450 y 550 °C. En ningún caso esta fase se presenta a 650 °C.

Tabla 11. Formación de fases por difracción de rayos x.

T	Flujos					
	Ar: 0.2 L/min O ₂ : 0.2 L/min		Ar: 0.4 L/min O ₂ : 0.3 L/min		Ar: 0.8 L/min O ₂ : 0.4 L/min	
450°C	A	Co_3O_4	D	Co_3O_4	G	Co_3O_4
550°C	B	Co_3O_4	E	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$	H	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$
650°C	C	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$	F	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$	I, L	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$

En base a los difractogramas y de acuerdo con R. Drasovean en la referencia 49, conforme aumentamos la temperatura de depósito y el contenido de oxígeno en la atmosfera de reacción ⁶⁰, la intensidad del pico (311) se incrementa con el aumento del grosor de la película depositada. Esta tendencia se muestra en la figura 35, en donde se observa que de las muestras que contienen únicamente Co_3O_4 la película más delgada sería G, la cual a su vez disminuye su cristalinidad en parte porque estas películas serían más delgadas.

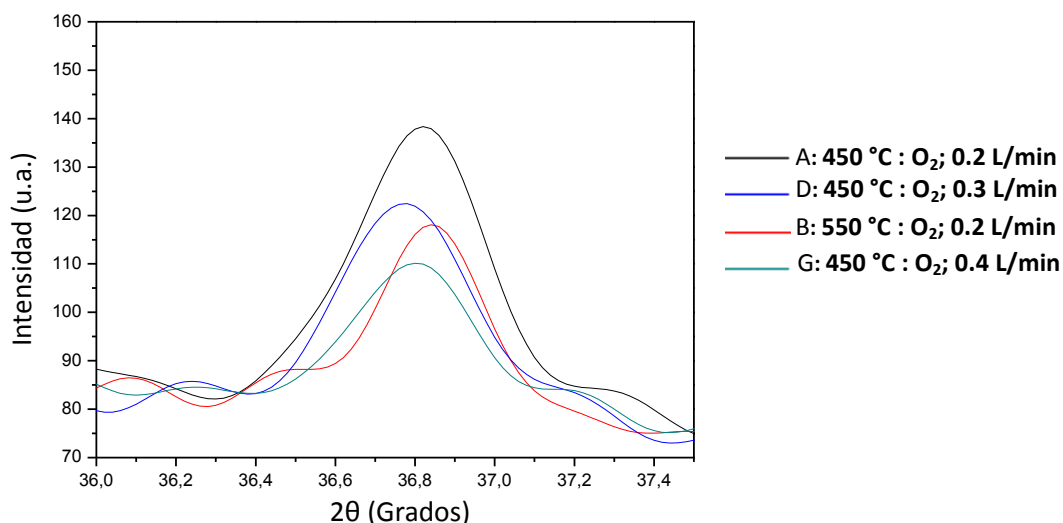


Figura 35. Orientación preferencial (311) en películas únicamente con fase Co_3O_4 .

Por otro lado, como se puede apreciar en la figura 35 hay pequeñas diferencias en el ángulo $2\theta \approx 36.85$ para la orientación (311) lo cual probablemente se deben a las diferencias de altura de la muestra en el difractómetro. La orientación preferencial de las películas obtenidas por MODQV depende fuertemente de las características del sustrato. Así, un depósito sobre sustratos amorfos como el vidrio, permiten crecimientos con orientaciones preferenciales de tal manera que la mayoría de los planos densamente

empaquetados son paralelos al sustrato, salvo por esto, el acomodo de las partículas se va dando sin ninguna restricción, conforme se depositan las especies sobre el sustrato para formar la película ³⁷. En el caso de un sustrato cristalino, aunque la temperatura del sustrato fue lo suficientemente alta como para producir movilidad, no hay un crecimiento epitaxial, esto se debe en gran medida a la diferencia en la constante de red del silicio (0.543 nm) y del Co_3O_4 (0.808 nm). En particular, conforme la película se hace más gruesa, la influencia del sustrato disminuye dando lugar a una relajación en la tensión de nucleación, que a su vez facilita el depósito de un recubrimiento homogéneo.

En general, la formación de orientaciones preferenciales en películas delgadas de óxido crecidas por MODQV está dada por un proceso complejo, en el cual se dan diferentes reacciones fisicoquímicas en la superficie del sustrato, y en donde el uso de β -dicetonatos complejos como precursores y el oxígeno como fuente de oxidación juegan un papel importante a nivel molecular ³⁸.

De acuerdo a lo mencionado en el capítulo 2.9.1, el tamaño del grano se calcula aplicando la ecuación de Debye-Scherrer ⁶⁵ (ecuación 7) a un pico del espectro, en este caso a la reflexión (311) que se encuentra en $2\theta \approx 36.81^\circ$.

En la tabla 12 se reporta el tamaño del grano (XS) medido en nm, en donde se observa que cuando el valor del ancho del pico medido a la mitad de la intensidad (FWHM) aumenta, el tamaño del cristal disminuye y viceversa, por lo que el tamaño de grano se relaciona directamente con esta medida.

Tabla 12. Tamaño de grano obtenido a partir de la orientación (311)

Tamaño de cristal según las fases												
T (°C)	Velocidad de Flujo Ar: 0.2 L/min O ₂ : 0.2 L/min				Velocidad de Flujo Ar: 0.4 L/min O ₂ : 0.3 L/min				Velocidad de Flujo Ar: 0.8 L/min O ₂ : 0.4 L/min			
	Muestra	Fases	FWHM	XS (nm)	Muestra	Fases	FWHM	XS (nm)	Muestra	Fases	FWHM	XS (nm)
450	A	Co_3O_4	0.372	26.4	D	Co_3O_4	0.368	26.9	G	Co_3O_4	0.314	32.8
550	B	Co_3O_4	0.223	53.6	E	Co_3O_4 + CoO	0.291	36.4	H	Co_3O_4 + CoO	0.507	18.3
650	C	Co_3O_4 + CoO	0.39	25	F	Co_3O_4 + CoO	0.333	30.4	I	Co_3O_4 + CoO	0.518	17.9

De acuerdo a la tabla las películas que contienen solo la fase Co_3O_4 muestran tamaños de grano en el rango de 26-53 nm. La figura 38 muestra el tamaño de grano en función de la temperatura.

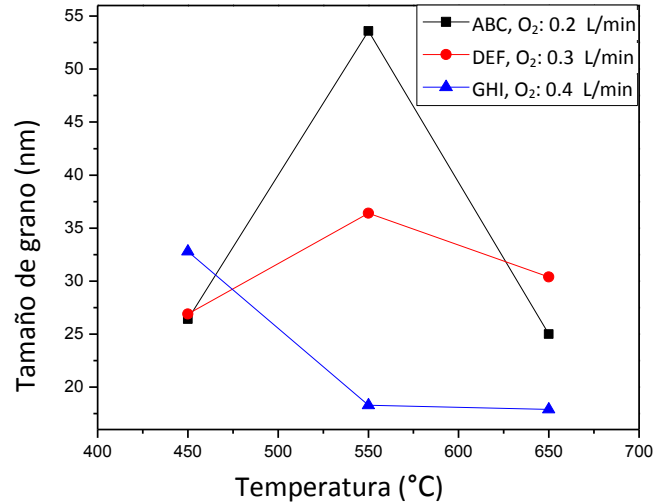


Figura 36. Tamaño de grano como función de la temperatura de crecimiento.

De acuerdo a la tabla 12, las películas A (450 °C) y B (550 °C) depositadas con flujo de gas reactante de 0.2 L/min (▪) tienen la misma estructura, por lo que se puede afirmar que el aumento de la temperatura produce un aumento en el tamaño de grano (figura 36). Sin embargo, el tamaño se reduce si la temperatura de depósito aumenta a 650 °C (muestra C) lo que aparece asociado con la presencia de la fase CoO. Por otro lado, las películas obtenidas a un flujo de gas reactante de 0.3 L/min (●) y que solo presentan la fase Co₃O₄ tienen el tamaño de grano más grande ya que las muestras E y F presentan las 2 fases. Para el caso de las películas obtenidas a un flujo de gas reactante de 0.4 L/min (▲) solo una está formada únicamente por la fase Co₃O₄ y muestra el tamaño de grano más grande, ya que las películas H e I están formadas por las 2 fases y su tamaño de grano es menor.

Con el análisis anterior se determinó que los más pequeños tamaños de grano son para las películas que contienen CoO, observación que es explicada por las diferencias de la cinética de crecimiento del CoO y el Co₃O₄ en la superficie del sustrato. La hipótesis es que su formación en fase vapor del CoO es más lenta que la de Co₃O₄, limitando el crecimiento de grano después de la primera etapa de nucleación. Como resultado se obtiene que el tamaño de cristal es menor para las películas que contienen la fase CoO, tal y como lo reporta la referencia 37.

Finalmente, los análisis de rayos X no muestran contaminación de carbón, en la superficie de las películas de óxido de cobalto en las muestras A, B, C, D, F, G, H, I y L (problema mencionado en el capítulo 2.5), lo que sugiere que la contaminación de carbono en las películas, si lo hay es menor al 4%, que es el límite de detección por rayos X

6.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de la morfología de las películas se obtuvieron de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6060 LV. El equipo trabajó con un voltaje de aceleración de 28 Kv con un tamaño de apertura de 50 en modo de alto vacío. Las ampliaciones son 5 000, 10 000 y 20 000x.

Preparación de muestras:

Las películas obtenidas sobre sustratos de silicio se pegaron utilizando cinta de grafito doble cara a un portamuestras de cobre, posteriormente se les hizo un recubrimiento de oro utilizando una evaporadora de metal (Sputter Coater EMS 550) durante 4 min (figura 37), con el fin de obtener imágenes más claras de las muestras ^{57,66} (Capítulo 2.9.4).

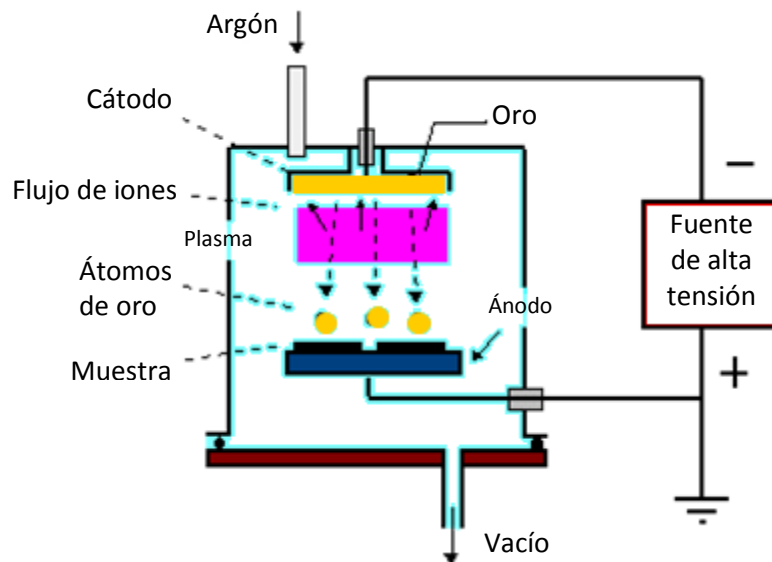


Figura 37. Depósito de Oro por evaporadora de metal.

Resultados

Las películas presentan un color marrón para el caso de las etiquetadas con A, B, D y G con estructura únicamente de Co_3O_4 , en el caso de las muestras que presentan mezcla de fases como las E, H y L su coloración es amarillo-marrón mientras que las muestras a 650 °C (C,F,I) presentaron una tonalidad gris-amarillo referente al CoO como se reporta en la referencia 37.

Las imágenes presentadas de las películas depositadas sobre obleas de silicio nos indican que las películas son densas en las muestras A, B, D, E, G, H, J, K y L) mientras que algunas otras no muestran un recubrimiento continuo (muestras C, F e I) como se muestra en la figura 38:

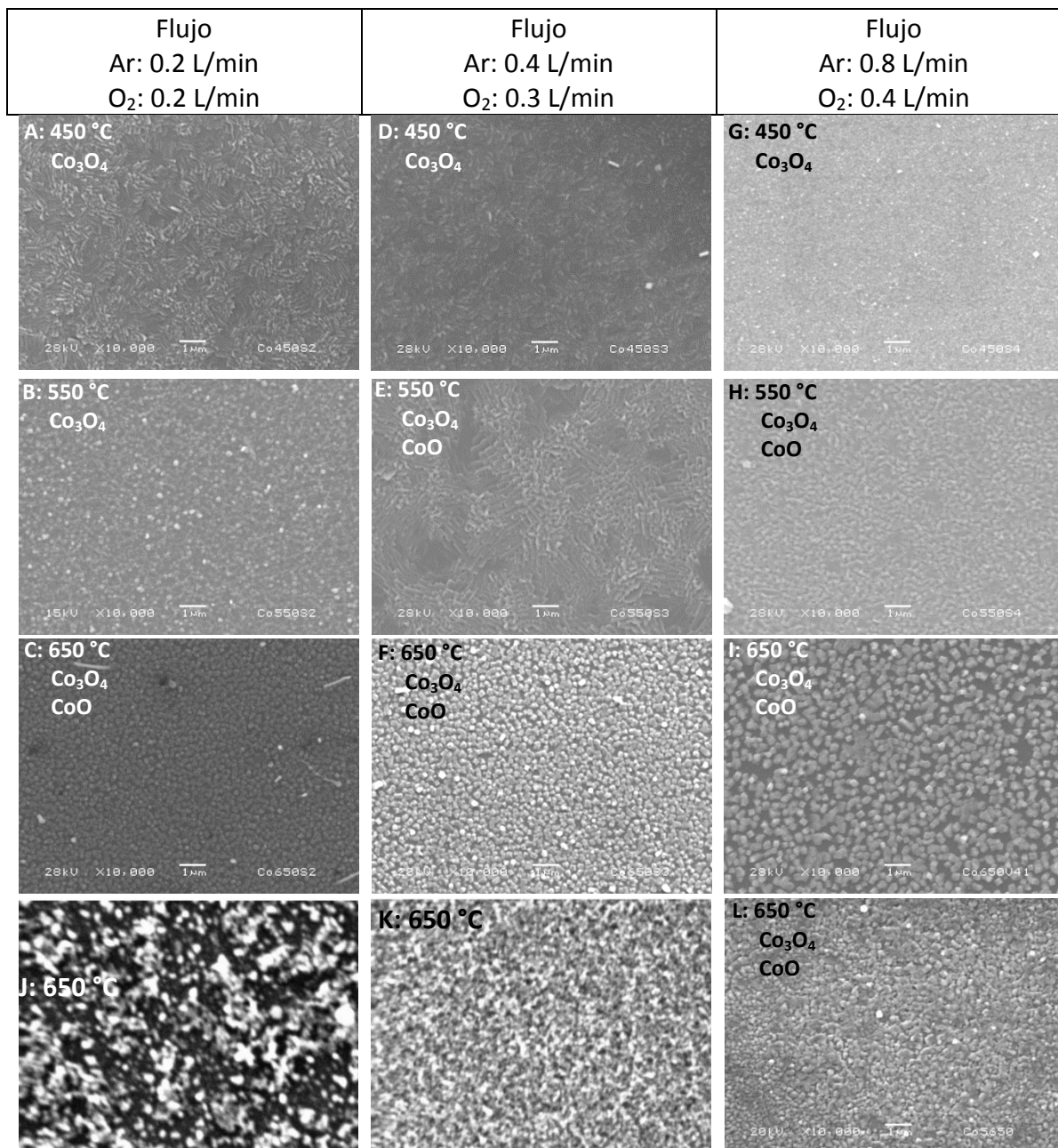


Figura 38. Imágenes MEB de las películas de óxido de cobalto obtenidas a diferentes temperaturas y flujos.

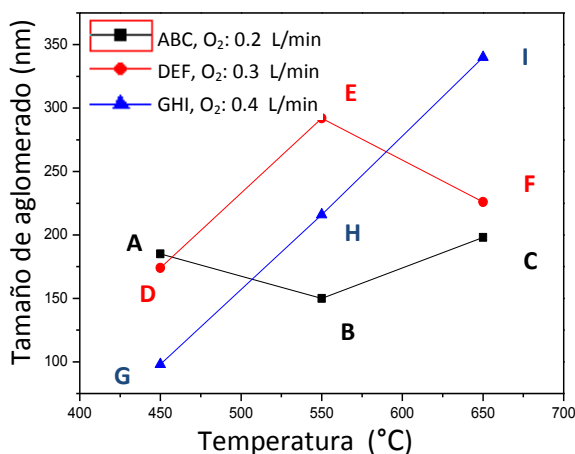
De acuerdo a la figura 38, se observan cambios en la morfología de las películas según los parámetros experimentales ⁶⁷, por ejemplo:

Se observa que las películas están formadas por varios tipos de “clusters” y su tamaño varía para cada muestra; en el caso de las películas A, D, E, se presentan en forma de facetas con diferentes orientaciones y con tamaños aproximadamente de 185 nm, 174 nm y 292 nm (figura 39), respectivamente. La película B está formada por granos casi esféricos ⁴⁶, cuyo tamaño de “cluster” es de 150 nm, aproximadamente. La película G no

presenta una estructura definida, aunque se alcanzan a apreciar “clusters” de forma casi esférica con un tamaño de 98 nm, aprox. La película H está formada por granos en forma similar a los vértices de un cubo, y el tamaño del “cluster” es de aproximadamente 216 nm.

Por otro lado, las muestras C, F e I no son películas continuas, lo cual de acuerdo con A. Louardi en la referencia 56 se debe al efecto de la temperatura (650 °C), donde las moléculas reaccionan antes de llegar al sustrato, por lo que no participarán en la formación de un recubrimiento uniforme final, sin embargo, la figura 38 permite observar el tipo de “cluster” que forman los granos los cuales son en forma cubica ⁶⁸ (con tamaños de C≈ 198 nm, F≈ 226 nm y I≈ 340 nm). En este caso, para obtener una película continua se tendría que inyectar más precursor, tal es el caso de la muestra L (con 30 ml de solución de tolueno) que es una extensión de la muestra I (hecha con 15 ml de solución). Aquí se observó que la mezcla de fases prevalece independientemente de la cantidad de precursor utilizado, esto se debe a que se utilizaron las mismas condiciones de temperatura (650 °C) y flujo de gas reactante (0.4 L/min) durante la síntesis de ambas muestras (L e I).

En general, se puede decir que el aumento de la temperatura y el flujo del gas reactante, intervienen en la morfología de las películas ⁶⁹, por ejemplo: Las películas A, D y G se obtuvieron a la misma temperatura (450 °C), sin embargo, conforme se incrementa el flujo cambia la morfología en A y D facetas y en G casi esferas. Por otro lado; las películas A, B, C se obtuvieron al mismo flujo de gas reactante (O₂= 0.2 L/min), sin embargo, conforme se aumenta la temperatura cambia la morfología a A: facetas, B: casi esferas y C: cubos. De la misma manera se ve afectado el tamaño del “cluster” que forman la película, como se muestra en la siguiente figura;



Tamaño de “clusters”					
Muestra	(nm)	Muestra	(nm)	Muestra	(nm)
A	185	D	174	G	98
B	150	E	292	H	216
C	198	F	226	I	130

Figura 39. Tamaños de clusters de las películas obtenidas por MEB.

De acuerdo a la figura 39, en las películas únicamente con fase Co_3O_4 depositadas bajo diferentes flujos de oxígeno, se observa que el tamaño de cluster disminuye cuando la relación de oxígeno aumenta (a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$). Este hecho se debe al incremento de la densidad de nucleaciones de crecimiento producido por un aumento de saturación sobre el sustrato, lo cual tiende a producir una variación y distribución de tamaños de clusters⁶⁹.

Por otro lado debido a que las películas J y K muestran una coloración oscura (casi negras) se decidió hacer un análisis por EED y se comprobó que estas películas presentan un contenido significativo de carbono (figura 40). Para la muestra J el análisis por EED mostró que su composición es de carbono en un 60%.

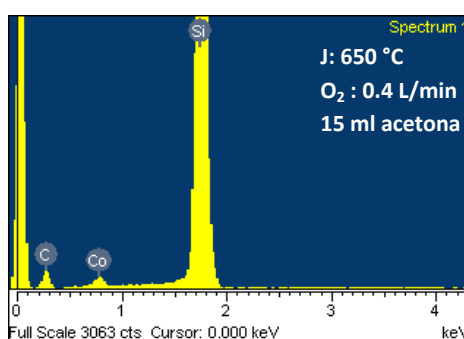


Figura. 40 Análisis EED correspondiente a la película J contaminada con carbono.

La figura 41 muestra 2 imágenes obtenidas bajo las mismas condiciones y en el mismo experimento, cambiando únicamente el tipo de sustrato. La muestra que se depositó sobre silicio (inciso b) se forma a través de clusters casi esféricos, mientras que sobre vidrio (inciso a) el depósito es más denso formando una superficie más lisa y brillante a simple vista lo cual muestra diferencias notables en la morfología, lo cual se atribuye al tipo de sustrato³⁷.

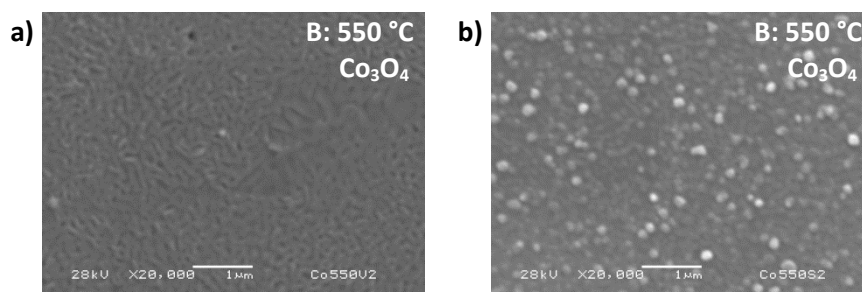


Figura 41. Película B (a $550\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{O}_2=0.2\text{ L/min}$ y en solución de 15 ml de tolueno) depositada sobre Vidrio (a), y depositada sobre Silicio (b).

6.2.1 Rugosidad

La técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés, Atomic Force Microscopy) es empleada, entre otros, para medir la rugosidad superficial de las películas y poder obtener información de su relación con las condiciones experimentales.

Las imágenes (figura 42) fueron obtenidas usando un instrumento Park Autoprobe CP operando en modo contacto en aire. El procesamiento de las imágenes se hizo a través del programa CSPM Imager 4.62 reportando una sección de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ como se muestra a continuación:

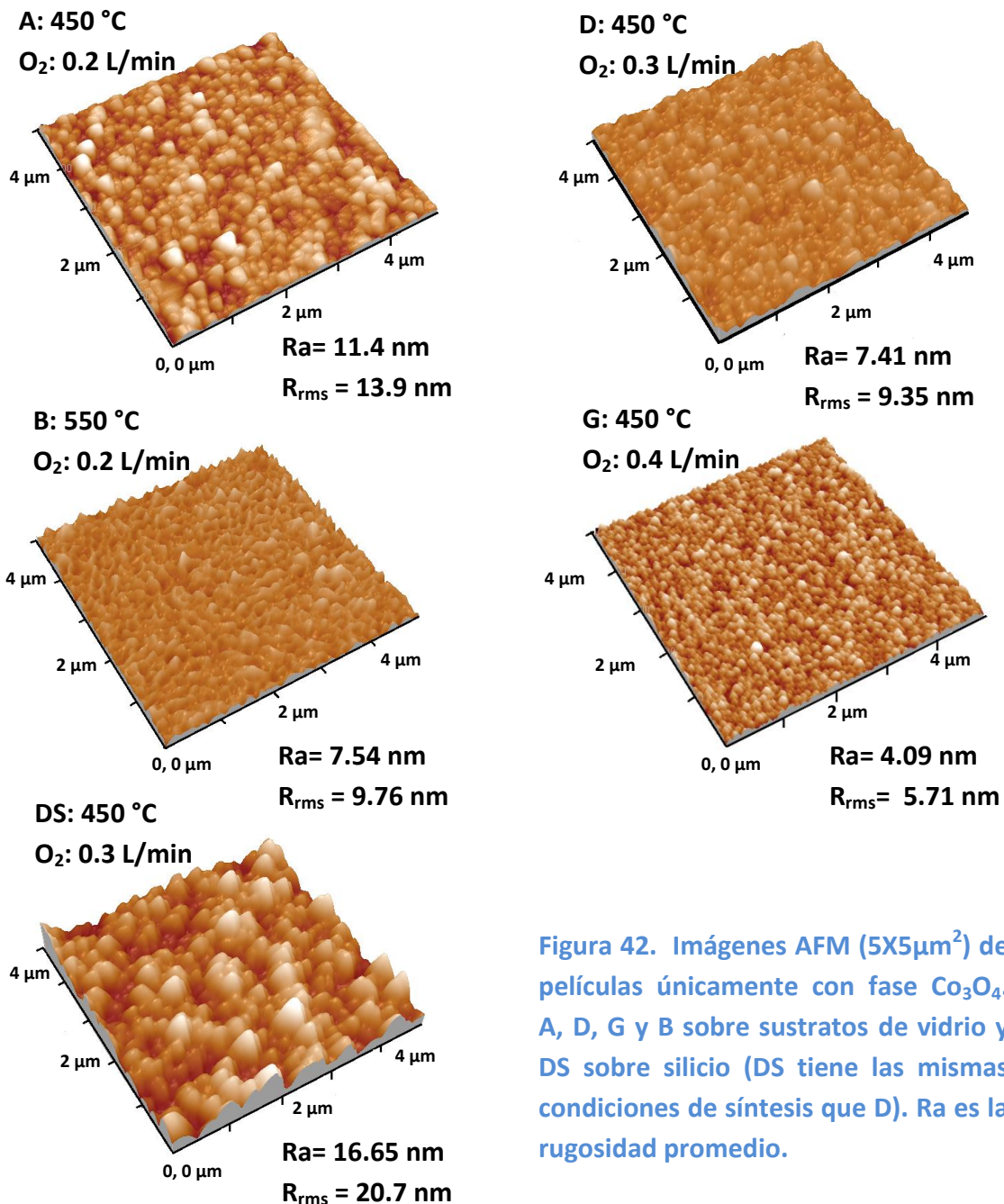
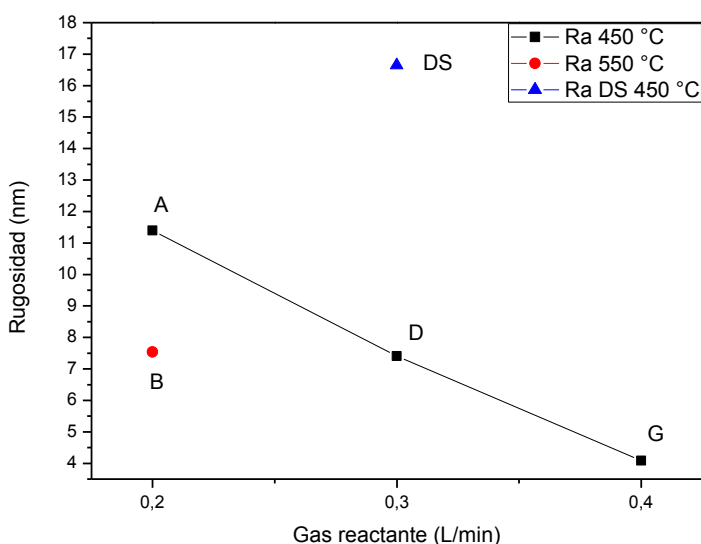


Figura 42. Imágenes AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de películas únicamente con fase Co_3O_4 . A, D, G y B sobre sustratos de vidrio y DS sobre silicio (DS tiene las mismas condiciones de síntesis que D). R_a es la rugosidad promedio.

La rugosidad promedio (Ra) se obtuvo de las películas que contienen únicamente la fase Co_3O_4 como se muestra en la figura 42. Las muestras estudiadas fueron cinco, de las cuales cuatro están sobre sustratos de vidrio (A, D, G y B) y una sobre silicio. Como se puede observar hay una dependencia en la rugosidad, ya que al aumentar el flujo de gas reactante (O_2) disminuye la rugosidad de las películas como lo muestra la Figura 43, en donde las condiciones experimentales fueron, para **A**: $T=450\text{ }^\circ\text{C}$, flujo $\text{O}_2=0.2\text{ L/min}$ y se obtuvo $R_a \approx 11.4\text{ nm}$, para **D**: $T=450\text{ }^\circ\text{C}$, flujo $\text{O}_2=0.3\text{ L/min}$ y se obtuvo $R_a \approx 7.41\text{ nm}$ y para **G**: $T=450\text{ }^\circ\text{C}$, flujo $\text{O}_2=0.4\text{ L/min}$ y se obtuvo $R_a \approx 4.09\text{ nm}$. De la misma forma al aumentar la temperatura se produce una disminución de rugosidad, es decir, muestras obtenidas con flujo constante de $\text{O}_2: 0.2\text{ L/min}$, **A**: $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ y **B**: $T=550\text{ }^\circ\text{C}$, contrario a lo reportado por D. Barreca et. al ¹⁰. Lo anterior significa que la alta temperatura y el alto flujo de gas reactante origina una formación inicial de varios sitios de nucleación, por lo tanto, la formación de la película se da por una mezcla de modos de crecimiento que tienden a unirse formando una superficie más lisa ²⁷.



Rugosidad (Ra)					
Muestra	(nm)	Muestra	(nm)	Muestra	(nm)
A	11.4	D	7.41	G	4.09
B	7.54	DS	16.65		

Figura 43. Distribución de Rugosidad (Ra) para películas de Co_3O_4 .

Como se puede apreciar en la figura 43, en las películas obtenidas no se aprecian huecos ni grietas. Por otro lado, la morfología de las películas depositadas en Vidrio como la muestra D ($R_{rms} \approx 9.35\text{ nm}$), es diferente a la muestra DS ($R_{rms} \approx 20.7\text{ nm}$) sintetizada sobre silicio, en donde se obtiene una mayor rugosidad para la película sobre sustrato de silicio, lo cual se debe a las diferentes características de cada sustrato, el vidrio es amorfo y el silicio (100). Las imágenes de microscopía de fuerza atómica sugieren un modo de crecimiento continuo con una orientación preferencial 311 (de acuerdo a DRX) con cierto grado de rugosidad. Estas sugerencias se basan solamente en las imágenes de AFM

obtenidas, sin embargo, consideraciones más detalladas necesitarían un estudio especial adicional de las distintas etapas de crecimiento de la película ¹¹.

La rugosidad obtenida en este trabajo es semejante a la reportada por Barreca et al. ³⁷ cuya rugosidad promedio (Ra) varía de 5 a 30 nm para películas obtenidas también por CVD ^{11, 21} y cuyas características cambian con los parámetros de síntesis, tipo de sustrato y precursor, entre otros, como en este caso. Por otro lado, respecto a otras publicaciones Mangrulkar et al. ⁸¹, Yusuf et al. ⁸⁰, Youcun Chen ⁷⁹, reportan que el Co_3O_4 muestra una alta actividad fotocatalítica bajo la luz visible. Esta característica permite emplear el óxido de cobalto en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos de aguas residuales, por ejemplo. Sin embargo, para ello consideran varios parámetros que involucran la eficiencia de su aplicación, entre ellos, el tamaño de partícula, fases presentes, morfología, alta absorción de la muestra en la región del visible y principalmente su fotoactivación para poder aprovechar la luz solar.

Dentro de la morfología una parte importante es la rugosidad ya que a mayor área superficial, un gran número de átomos activos participan de forma favorable en la reacción catalítica. Barreca et al ⁸² obtienen rugosidades R_{rms} (rugosidad media cuadrática, en la literatura se suele designar como RMS por sus siglas en inglés Root Mean Square) de 28 nm a 62 nm en películas de óxido de cobalto para su aplicación fotocatalítica en la producción de H_2 . Estas rugosidades son mayores comparadas con las obtenidas sobre sustratos de vidrio reportadas en este trabajo. Sin embargo, los resultados obtenidos en esta tesis son satisfactorios, ya que variando los parámetros de flujo y temperatura en nuestro proceso de síntesis, se puede cambiar la rugosidad de las películas (Figura 43). Esta comparación se basa solamente en la rugosidad obtenida por el trabajo de Barreca, sin embargo, consideraciones más detalladas en aplicaciones fotocatalíticas necesitarían un estudio más detallado como lo hacen Lou et al ⁸³, Warang et al. ^{84, 85}, al medir la actividad catalítica de películas de Co_3O_4 con su eficacia en la degradación de material orgánico. Este tema, por supuesto, queda fuera del alcance de este trabajo. Por ello la importancia de reportar en este trabajo la dependencia de la morfología con las condiciones de síntesis.

6.3 Análisis de espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro de doble haz marca Cary modelo 5E. Todas las muestras absorben en la región del espectro electromagnético en el rango del visible al infrarrojo cercano al (Vis-NIR). Los espectros de absorción se obtuvieron en un intervalo de longitudes de onda (λ) de 400- 1900 nm.

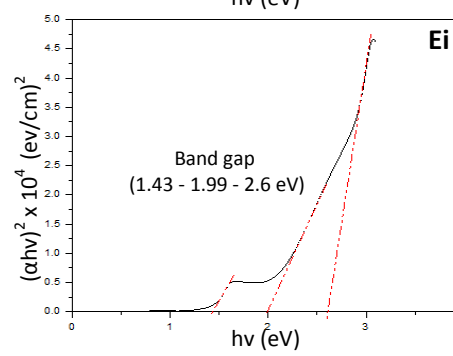
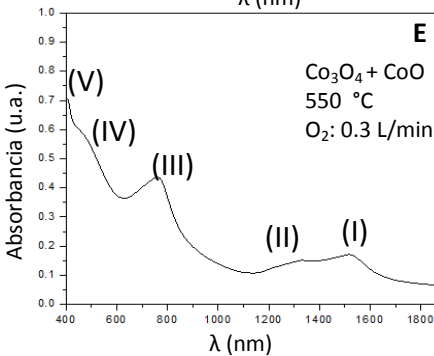
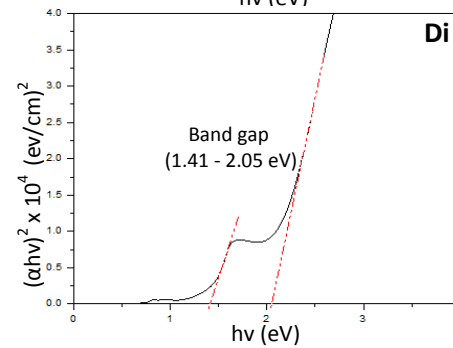
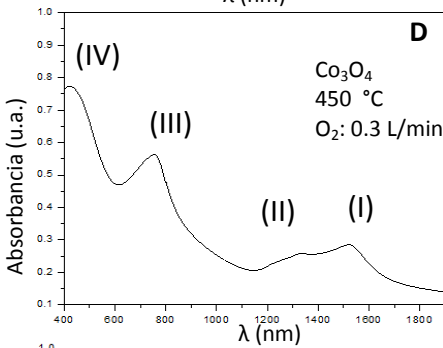
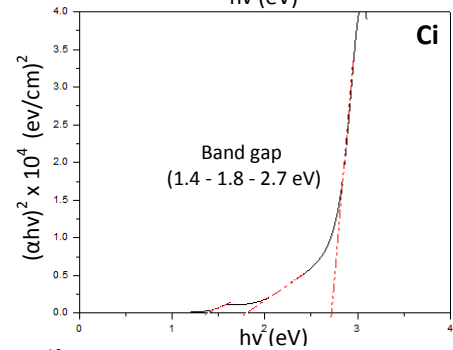
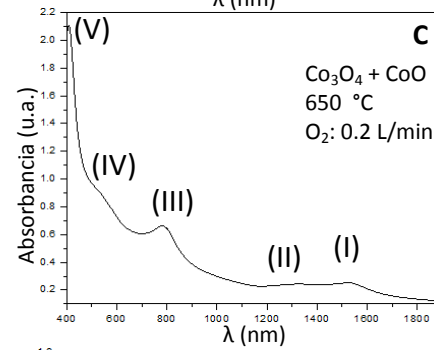
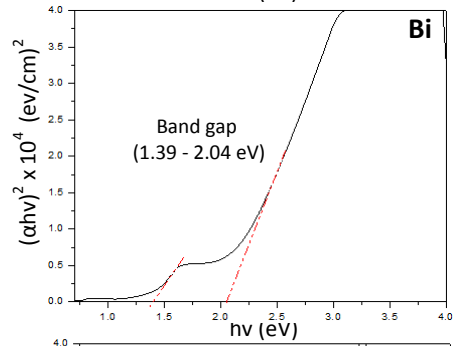
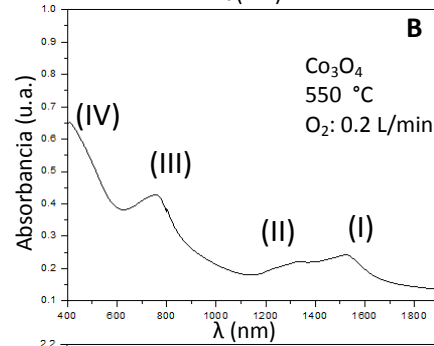
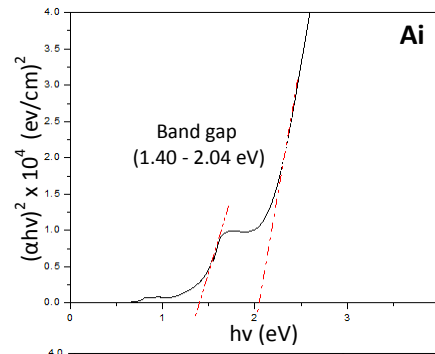
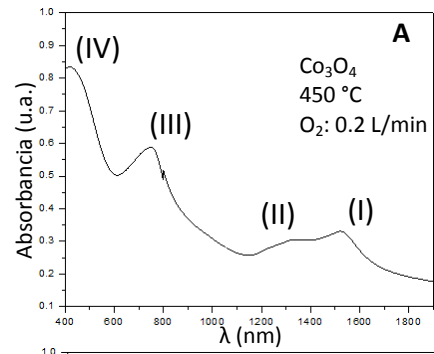
Las películas analizadas son las depositadas sobre sustratos de vidrio reportadas en la tabla 13 (A, B, C, D, E, F, G, H e I). Inicialmente se tomó el espectro del vidrio sin película y se usó como referencia, en todos los casos se restó de lo obtenido en cada película, para así obtener el espectro final reportado en la figura 44.

Tabla 13. Bandas de absorción obtenidas en las películas de óxido de cobalto.

Muestra	Fases	Espectroscopia Vis-NIR									
		Banda I		Banda II		Banda III		Banda IV		Banda V	
		λ (cm)	Int. (u.a)	λ (cm)	Int. (u.a)	λ (cm)	Int. (u.a)	λ (cm)	Int. (u.a)	λ (cm)	Int. (u.a)
A	Co ₃ O ₄	1525	0.33	1277	0.29	749	0.58	421	0.83	--	--
B	Co ₃ O ₄	1523	0.24	1269	0.21	755	0.42	409	0.65	--	--
C	Co ₃ O ₄ + CoO	1539	0.24	1294	0.24	784	0.66	555	0.84	406	2.1
D	Co ₃ O ₄	1522	0.28	1277	0.24	755	0.56	424	0.77	--	--
E	Co ₃ O ₄ + CoO	1520	0.17	1268	0.14	760	0.43	520	0.49	403	0.77
F	Co ₃ O ₄ +CoO	1528	0.13	1268	0.14	781	0.42	567	0.51	408	1.43
G	Co ₃ O ₄	1514	0.14	1263	0.11	763	0.41	443	0.54	--	--
H	Co ₃ O ₄ + CoO	1520	0.15	1263	0.12	760	0.43	535	0.54	405	1.4
I	Co ₃ O ₄ + CoO	1514	0.11	1280	0.11	778	0.33	553	0.44	408	1.15

De acuerdo a la tabla 13, el espectro óptico de las películas da evidencia de como disminuye gradualmente el proceso de absorción, mientras aumenta la longitud de onda, del visible al cercano al Infrarrojo (600-1000 nm aprox.)⁷. La principal característica en películas de óxido de cobalto es la de una mayor absorción en el azul que se puede atribuir a un efecto cuántico en la estructura⁶⁷.

La espectroscopia UV-Vis nos permite medir las bandas de absorción a fin de determinar las transiciones características del Co₃O₄. La figura 44 muestra el espectro de las películas para la identificación de las fases que se presentan. En la celda unidad de la estructura espinela los iones Co (+2) y Co (+3) comparten ligandos aniónicos con el oxígeno y los procesos de transferencia de carga son muy fáciles. Estos procesos ocurren entre los iones metálicos Co (+2) y Co (+3) y a su vez entre los iones metálicos con el óxido, los cuales les corresponden a bandas de absorción características⁷⁴ como se muestra en la siguiente figura:



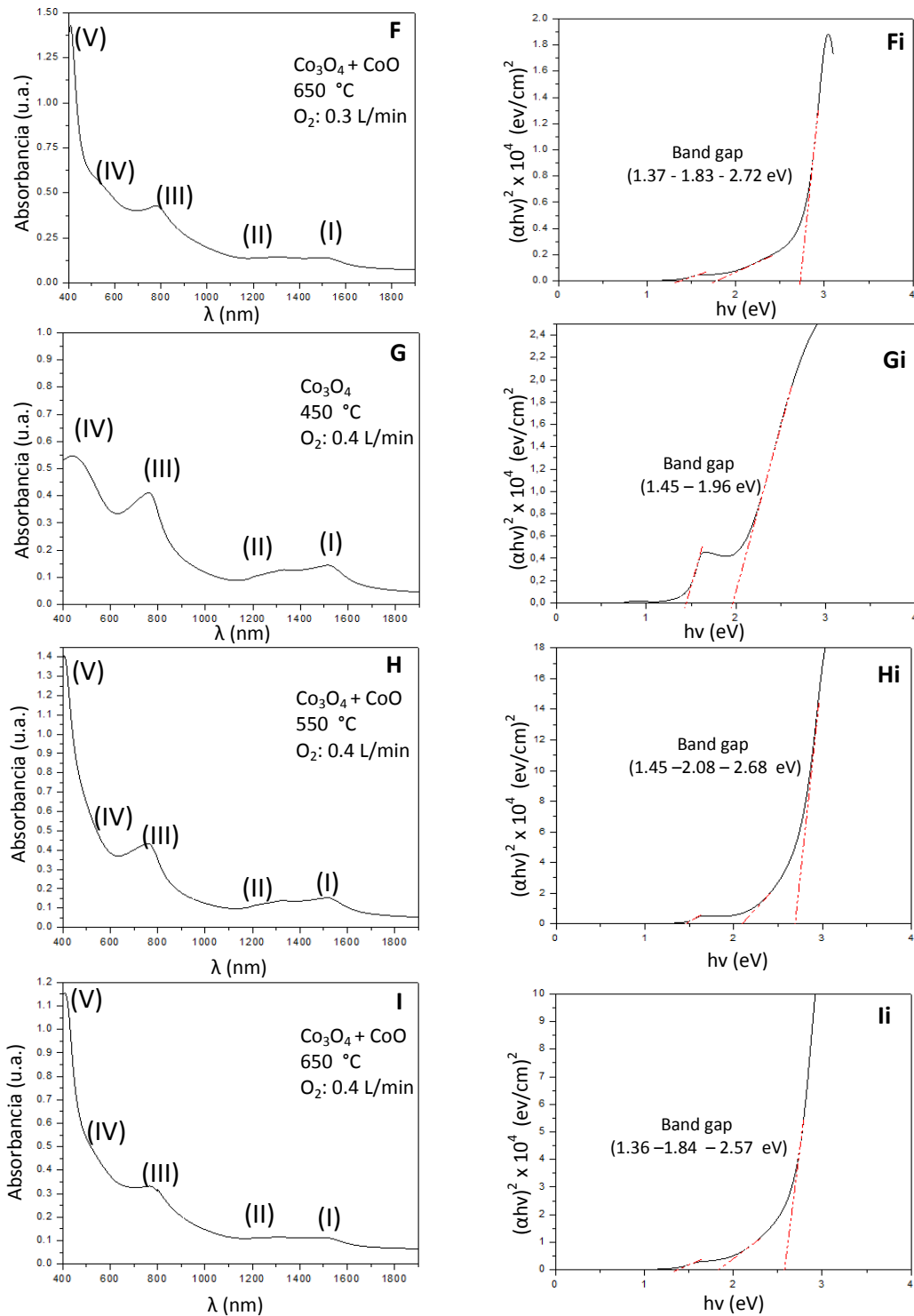


Figura 44. Del lado izquierdo se muestran los espectros de absorción en UV-Vis-NIR y del lado derecho se muestra el ancho de la banda prohibida obtenido a partir de los espectros primarios.

Siguiendo con el análisis de espectroscopia UV-Vis, en la figura 44 los espectros de absorción de las películas A, B, D y G presentan una banda que corresponde a una longitud de onda de 1523 nm atribuida a la transferencia de carga metal-metal (TCMM) entre los iones Co (II), $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ⁶⁶ con una energía de aproximadamente 0.81 eV, calculada con la ecuación 14 a partir de este espectro de absorción). La segunda señal (II) corresponde a una λ de aproximadamente 1250 nm asignada a la transferencia de carga metal-metal Co (II) \leftrightarrow Co (III) ⁶⁷ que podría considerarse como una par de transiciones $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ y $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ con una energía de aproximadamente 1 eV, que corresponde a un proceso interno de oxidación-reducción. Por otro lado, la absorción (III) que corresponde a una λ de aproximadamente 755 nm, se atribuye a la transferencia de carga metal-ligando del $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ con una energía de aproximadamente 1.64 eV ¹⁰. Finalmente la banda (IV) que se presenta a una λ de aproximadamente 424 nm corresponde a la transferencia de carga del metal-ligando (TCML) en la transición $\text{O}^{-2} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ ⁷⁵ con una energía de aproximadamente 2.8 eV. Estos datos se resumen en la tabla 9 y muestran finalmente que las películas A, B, D y G están formadas por la fase Co_3O_4 . Para estas películas la intensidad relativa de absorción entre las bandas (I) y (II) que corresponden a 1500 y 1200 nm respectivamente es dependiente del espesor ya que si aumenta el espesor se incrementa la absorción ¹⁵. De acuerdo con la y considerando que la absorbancia de una muestra aumenta exponencialmente con el espesor, se puede observar en las muestras que contienen únicamente la fase Co_3O_4 que la muestra A es la de mayor espesor, posteriormente la D, le sigue B y la más delgada la muestra G, ya que esta presenta la menor intensidad en las bandas de absorción.

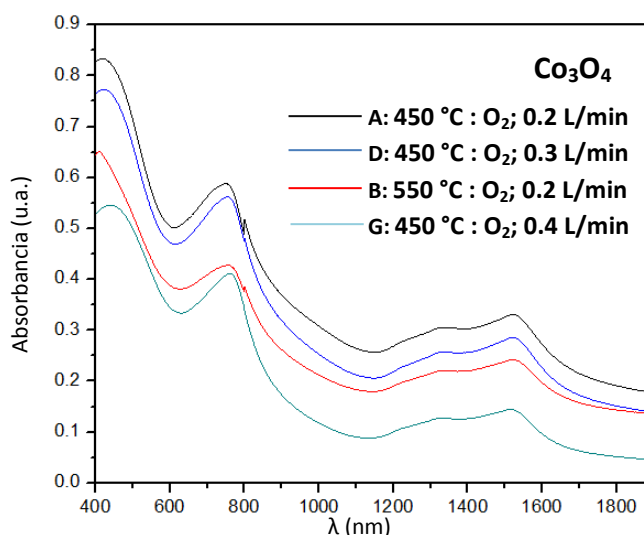


Figura 45. Espectros de UV-Vis-NIR para películas con fase Co_3O_4 .

En base a la figura 44, la diferencia en las bandas de absorción implica cambios en la composición química de las películas crecidas a diferentes condiciones experimentales, que se relaciona con la formación de fases. En el caso de las películas de Co_3O_4 , las muestras A y B cuya diferencia es que se depositan a diferentes temperaturas, se observa que a mayor temperatura la película es más delgada (película B). En el caso de las muestras A, D y G que se sintetizaron a la misma temperatura pero a diferente flujo, se observa que, el aumento del flujo reduce el espesor de las películas. Así mismo, las películas C, E, F, H e I; presentan características espectrales muy similares a las muestras que contienen solo la fase Co_3O_4 , sin embargo, hay un triplete de bandas en el rango de 400 – 800 nm, es decir, hay una banda adicional a una λ de 550 nm aproximadamente, que indica la formación de la fase CoO ³⁵.

Debido a que el Co_3O_4 es un semiconductor tipo p con un ancho de banda prohibida de transición directa, tiene como ventaja que a partir de su espectro de bandas de absorción, se calcula el ancho de banda prohibida utilizando el modelo de Tauc, que establece la siguiente relación:

$$\alpha h \nu = K(h \nu - E_G)^n \quad (14)$$

Donde:

α es el coeficiente de adsorción (cm^{-1})

K es una constante de proporcionalidad.

E_G es el valor del ancho de la brecha prohibida (eV = electrón volts)

$n=1/2$ debido a que el Co_3O_4 es de transición directa [Capítulo 2.8].

En general, se ha establecido para un amplio número de semiconductores la dependencia del coeficiente de absorción α con la energía de un fotón $h\nu$, para una transición electrónica ópticamente inducida⁷, que se muestra en la ecuación 14, en donde E_G representa el tamaño de la brecha prohibida y $h\nu$ es la energía del fotón. En donde, el valor de n puede tomar varios valores $1/2$, $3/2$, 2 y 3 , para el caso del Co_3O_4 que es de transición directa, (Capítulo 2.8), $n=1/2$ ⁴. Así, graficando $(\alpha h \nu)^2$ vs $h\nu$ del modelo de Tauc, se obtiene el valor de la brecha prohibida que se puede estimar extrapolando una porción lineal a partir de los valores de absorción hasta cero⁴⁰, como se muestra en la columna derecha de la figura 44, donde las películas han sido etiquetadas como Ai, Bi, Ci, Di, Ei, Fi, Gi, Hi e Ii. Estos resultados se resumen en la tabla 14.

Tabla 14. Brechas prohibidas (en eV) a partir de graficar $(\alpha h \nu)^2$ vs $(h\nu)$

Muestra	Estructura	Tamaño de Brecha	Muestra	Estructura	Tamaño de Brecha
A	Co ₃ O ₄	1.40 - 2.04 eV	C	Co ₃ O ₄ + CoO	1.40 - 1.80 - 2.70 eV
B	Co ₃ O ₄	1.39 - 2.04 eV	E	Co ₃ O ₄ + CoO	1.43 - 1.99 - 2.60 eV
D	Co ₃ O ₄	1.41 - 2.05 eV	F	Co ₃ O ₄ + CoO	1.37 - 1.83 - 2.70 eV
G	Co ₃ O ₄	1.45 - 1.96 eV	H	Co ₃ O ₄ + CoO	1.45 - 2.08 - 2.68 eV
			I	Co ₃ O ₄ + CoO	1.36 - 1.84 - 2.57 eV

Para el caso de las películas de Co₃O₄, la tabla 14 muestra dos tamaños de brechas prohibidas E_{opt1} en un intervalo de 1.39-1.45 eV aproximadamente, para el lado de baja energía y E_{opt2} en un rango de 1.96-2.05 eV aproximadamente, para el de mayor energía. Estos datos son próximos a los reportados por D. Barreca en la referencia 37. El cálculo del tamaño de brecha prohibida (E_{opt2}) es indicativo de una transferencia de carga del O²⁻ → Co²⁺ (proceso de excitación de la banda de valencia a la banda de conducción) que es el tamaño de la banda prohibida (Figura 45), mientras que la banda prohibida de baja energía (E_{opt1}) se atribuye al proceso de transferencia de carga del O²⁻ → Co³⁺ (el Co³⁺ se encuentra por debajo de la banda de conducción) ⁴. La película G tiene la brecha prohibida de menor tamaño.

Por otro lado, las películas C, B, E, F, H e I presentan 3 bandas que describen el tamaño de la brecha prohibida y son características de una combinación de fases. Por ejemplo para la película H calculando su ancho de banda prohibido, obtenemos los siguientes valores 1.45 y 2.08 eV que corresponden al Co₃O₄ y 2.68 eV que pertenece al CoO ³⁷ (Tabla 13 y figura 46, película H). Este procedimiento para calcular el valor de la brecha prohibida, permite inferir en que muestras se dio la formación de fases y cuales presentan únicamente la estructura Co₃O₄. Para el caso de películas de Co₃O₄ se analizó la muestra G, en la cual mediante el espectro de absorción obtenemos el tamaño de la brecha prohibida y sus transiciones electrónicas, como se muestra en la figura 46.

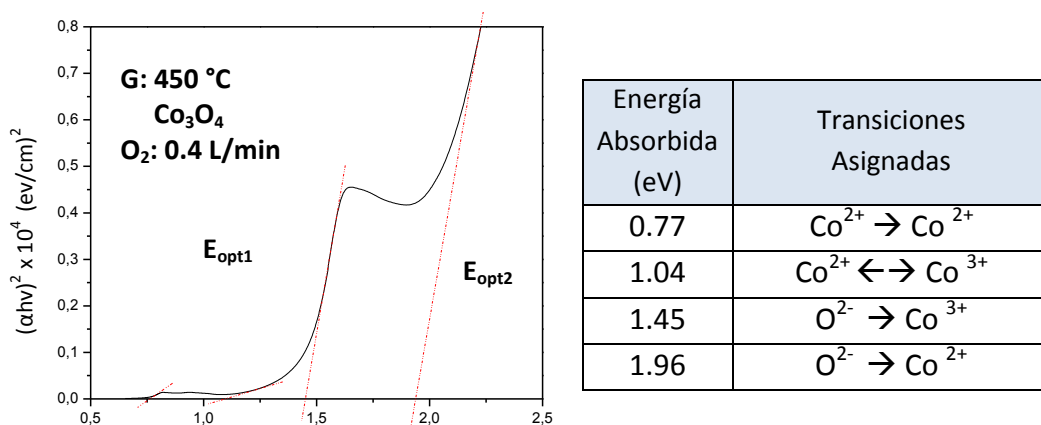


Figura 46. Transiciones electrónicas en la película G.

De acuerdo con los datos obtenidos en la figura 46 se puede dibujar la estructura de bandas de la película G ($E_{\text{opt1}} = 1.45 \text{ eV}$ y $E_{\text{opt2}} = 1.96 \text{ eV}$), como se muestra en la figura 47.

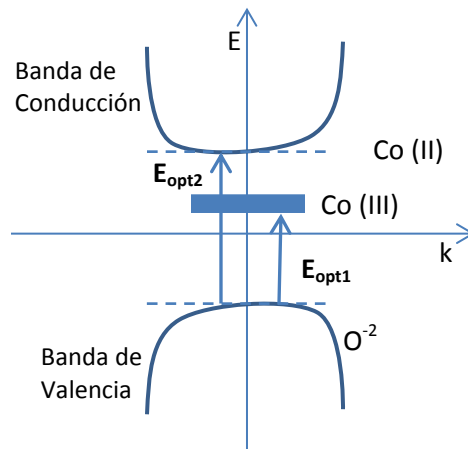


Figura 47. Representación esquemática de la estructura de bandas para la película G con estructura Co_3O_4 ¹⁰.

En la banda de valencia el orbital molecular 2p del oxígeno predomina, mientras que la principal contribución a la banda de conducción viene dada por los orbitales 3d del Co (II) en la estructura de bandas del Co_3O_4 ¹⁰.

Estos cálculos sugieren que las propiedades ópticas de las películas con una fase Co_3O_4 y con dos como las que presentan $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$, cambian en función de los parámetros experimentales utilizados⁷⁶.

6.4 Espectroscopia Raman

Las mediciones por espectroscopia Raman se obtienen usando un espectrómetro de dispersión Raman marca Nicolet modelo Almega XR. Las películas se analizan usando un láser de 488 nm a 30 mW. Los espectros se obtienen dentro de un intervalo de 50 hasta 1900 cm^{-1} en condiciones ambientales ⁵¹.

La celda unidad del Co_3O_4 tiene 56 átomos pero la celda primitiva contiene 14 átomos (Capítulo 2.5). Como resultado se esperarían 42 modos vibracionales ⁷⁶. Sin embargo, por argumentos de simetría la teoría de grupos predice los siguientes modos de una estructura espinela:

$$\Gamma(\text{opt}) = A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + F_{1g}(\text{in}) + 3F_{2g}(\text{R}) + 2A_{2u}(\text{in}) + 2E_u(\text{in}) + 4F_{1u}(\text{IR}) + 2F_{2u}(\text{in})$$

Donde $\Gamma(\text{opt})$ es la respuesta del material ante un estímulo óptico y que está constituido por (R), (IR) y (in) que representan vibraciones activas en Raman, vibraciones activas en Infrarrojo y modos inactivos, respectivamente ⁷⁷.

Este estudio se enfoca únicamente a los modos activos en Raman que son 5 (con simetría, $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$, Capítulo 2.4) y regularmente se observan a temperatura ambiente ⁴⁶. Se obtuvo espectro Raman de todas las muestras de la A a la I. Sin embargo, todas las películas independientemente de que tuvieran una o dos fases presentaron el siguiente espectro:

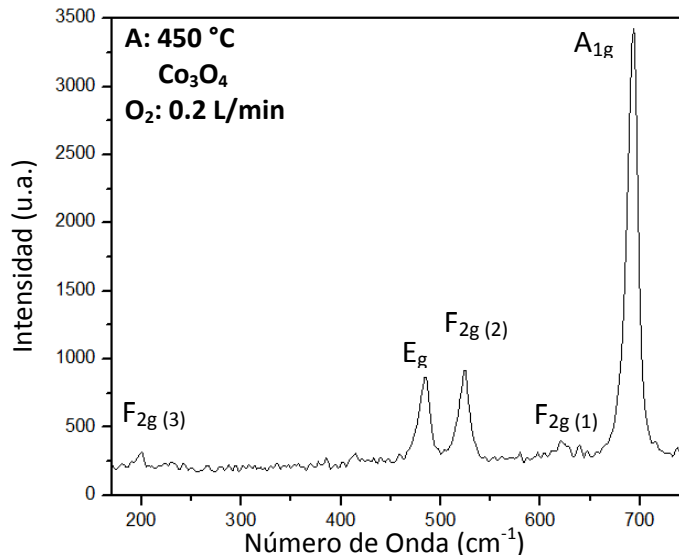


Figura 48. Espectro Raman característico de todas las películas. En este caso se muestra el correspondiente a la película A.

La figura 48 nos muestra 5 modos activos característicos de la estructura espinela, localizados en 199 cm^{-1} para la banda I ⁷⁸, en 483 cm^{-1} para la banda II ⁵¹, en 523 cm^{-1} para la banda III ⁷⁹, en 620 cm^{-1} para la banda IV ⁸⁰ y 692 cm^{-1} para la banda V. La primera banda es característica de los sitios tetraédricos CoO_4 , atribuida a la simetría $F_{2g(3)}$. Las bandas III y IV corresponden a los modos del fonón con simetría $F_{2g(2)}$ y $F_{2g(1)}$ respectivamente, mientras que la segunda banda se atribuye al modo del fonón con simetría E_g . Finalmente la banda V se atribuye a los sitios octaédricos CoO_6 ⁷⁹, que corresponde a la especie A_{1g} ⁸¹ con simetría O_h^7 (Capítulo 2.4). Este análisis muestra la existencia de la fase Co_3O_4 en todas las muestras (Figura 48).

En general la estructura espinela tiene la característica de presentar un grupo de bandas en el intervalo de 500 a 700 cm^{-1} acompañada de bandas de muy baja intensidad por debajo de 250 cm^{-1} , como se verá más adelante.

Por otro lado, las bandas del CoO reportadas en la literatura a 143 , 221 , y 296 cm^{-1} no se observan en ningún caso (películas C, E, F, H, I) ⁴¹, ya que estas solo se observan a bajas temperaturas. En efecto, H. Chou en la referencia 67, obtiene espectros Raman de la estructura CoO con bandas muy bien definidos a una temperatura de 10°K (figura 49a) y explica, que conforme se incrementa la temperatura, la intensidad de las bandas decrece rápidamente, en un rango de 0 a 400°K . En este intervalo no pueden ser observadas a partir de 200°K aproximadamente, como se muestra en la figura 49b.

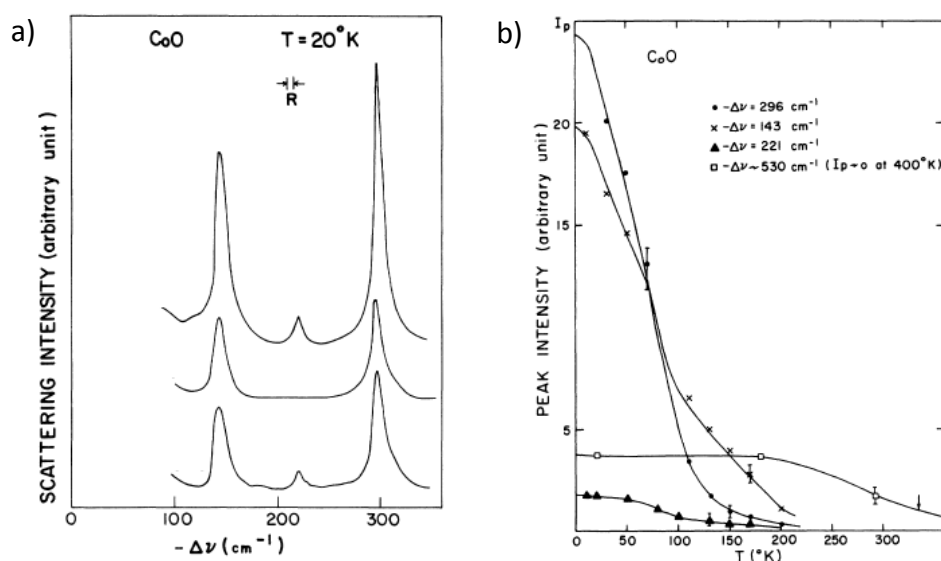


Figura 49. a) Bandas características del CoO a 20°K , b) pérdida de intensidad en picos característicos del CoO de 0° a 200°K ⁸².

Otras mediciones realizadas por A. Koji en la referencia 68, muestra espectros Raman de películas obtenidas a temperatura ambiente. Donde se observa una combinación de fases (sintetizadas a 500 °C por CVD y medidos a temperatura ambiente), que marcan un pico de muy baja intensidad a 600 cm⁻¹ asignado al CoO y otro pico muy intenso a 670 cm⁻¹ asignado a una combinación de las fases CoO y Co₃O₄. Como se muestra en la figura 50a. Otra investigación la hace C. Wei en la referencia 65, marcando bandas características del CoO a 455 cm⁻¹ y 675 cm⁻¹ (sintetizado por proceso de precipitación en una solución acuosa a 950 °C y medido en Raman a temperatura ambiente), sin embargo, estos tienen muy baja intensidad (figura 50b). En general, la mayoría de estas mediciones hacen referencia a bandas del CoO de baja intensidad, como se muestra en la figura 50b los cuales son muy débiles frente a los picos del Co₃O₄, por lo que no son muy fáciles de distinguir en las muestras preparadas, debido a que se traslapan con los bandas características del Co₃O₄.

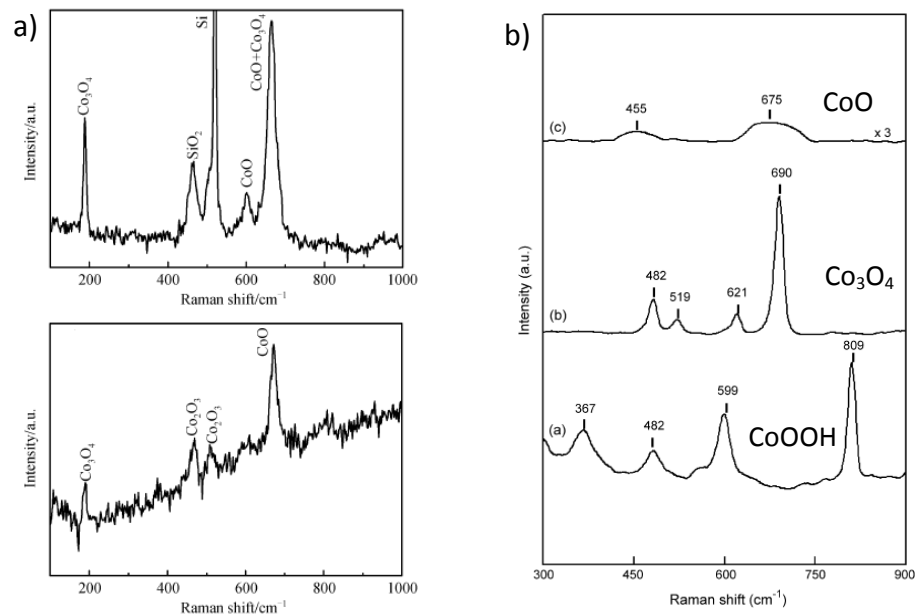


Figura 50. Referencias a) 68 que muestra combinación de fases y b) 65 muestra la baja intensidad de las bandas Raman del CoO.

En la figura 51, se compara los resultados obtenidos de todas las películas, se observa que no se presentan diferencias significativas, en la posición de las bandas Raman. Por lo que el estudio se basará en los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis y difracción de rayos X, en las muestras que contienen solo la fase Co₃O₄.

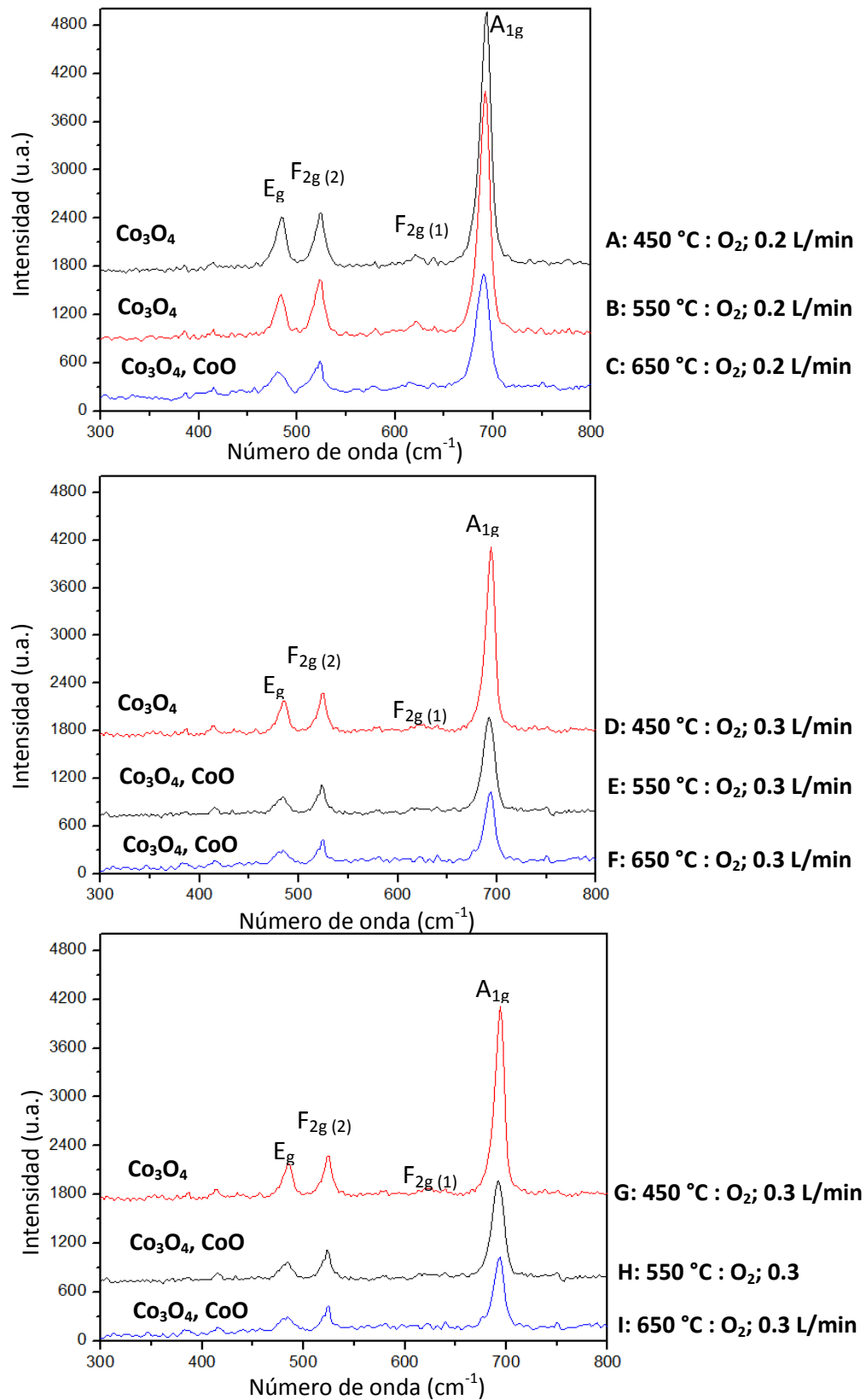


Figura 51. Los Espectros Raman de las películas sintetizadas de la A a la I muestran picos característicos únicamente de la estructura Co_3O_4 .

Las diferencias en la morfología, tamaño de partícula y la estequiometría de las películas afectan los espectros Raman de las muestras, causando cambios en la posición o ensanchamientos de las bandas ⁶⁷. Aspectos que podemos ver en la figura 51 donde se muestran los espectros de todas las películas obtenidas y figura 52 donde solo se muestran las películas que contienen únicamente la fase Co_3O_4 (A, B, D y G) en donde se puede observar una disminución en la intensidad y en el ensanchamiento de las bandas, en cuyo caso la intensidad da información del espesor debido a la cantidad de material que interviene. Un espectro Raman con las bandas más intensas y más estrechas, pueden ser indicativos de una muestra con la mayor cristalinidad. Teniendo el mayor tamaño del cristal, la muestra presentará la menor tensión en la red y por lo tanto el espectro Raman se vuelve más definido.

En base a los resultados previos por espectroscopia UV-Vis y por difracción de rayos X en los que se confirma que las películas A, B, D y G contienen únicamente la fase Co_3O_4 . La figura 52 muestra los espectros Raman ordenados según el grosor de cada película, de la más gruesa a la más delgada (G).

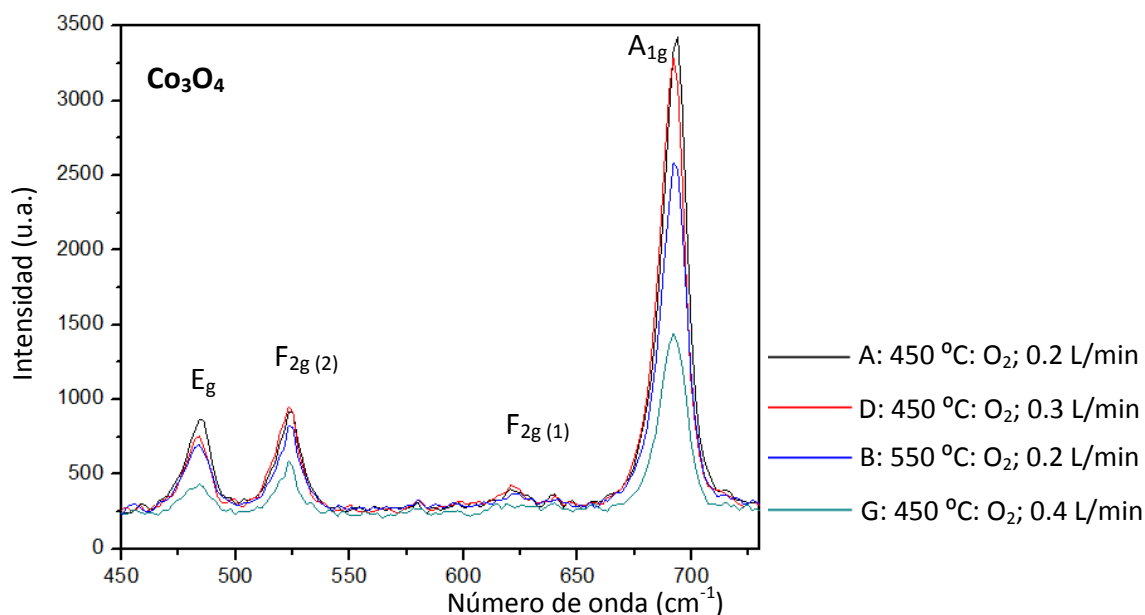


Figura 52. Espectros Raman de películas de Co_3O_4 con diferente grosor.

El análisis del espectro vibracional (Espectros Raman) de las películas obtenidas se puede efectuar usando la teoría de factor de grupo en base a las vibraciones internas que son la vibración tetraedral CoO_4 (Co^{+2}O_4 Capítulo 2.5) y octaedral CoO_6 (Co^{3+}O_6). De acuerdo con Z. Marinkovic en la referencia 61 y C. Ramana en la referencia 28 los espectros Raman de una estructural espinela son muy similares entre sí. Por lo tanto, para la estructura Co_3O_4 con coordinación Octaedral del tipo CoO_6 posee sólo tres modos

activos en Raman (A_{1g}) + (E_g) + ($3F_{2g}$) y se asignan de la siguiente manera: las bandas dentro del intervalo de 600 a 700 cm^{-1} son vibraciones características que implican el movimiento de los átomos de oxígeno en un sitio Octaédrico CoO_6 ⁴³. Es decir, en el caso de la banda localizada cerca de 690 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento simétrico del grupo CoO_6 . Esta banda de fuerte intensidad se atribuye a la especie A_{1g} y su amplitud se relaciona al enlace anión-cation y a la distorsión poliédrica que ocurre en el Co_3O_4 ⁸³. Así mismo, los modos F_{2g} y E_g combinan las vibraciones de sitios tetraedrales y octaedrales (CoO_4 y CoO_6) como se indica en la figura 53.

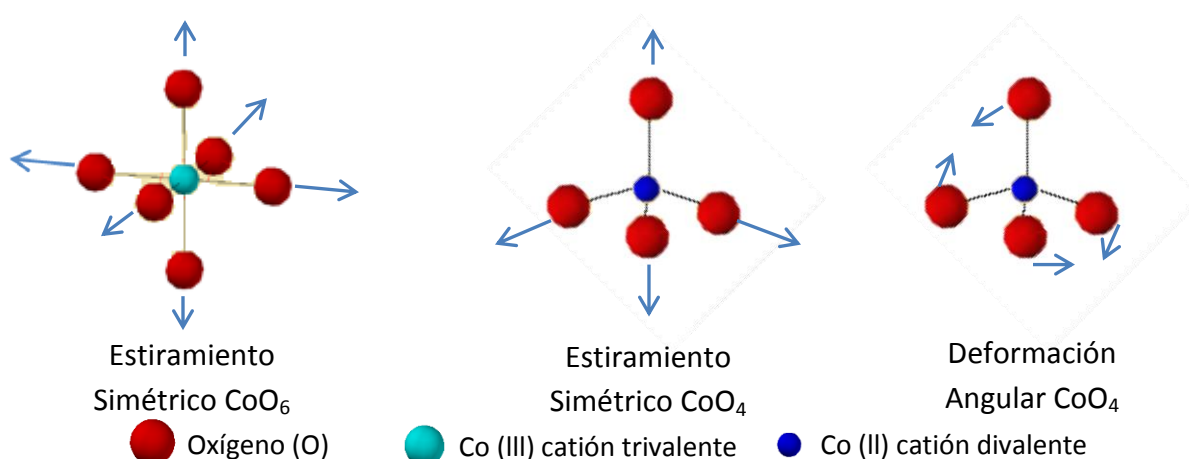


Figura 53. Modos vibracionales activos de las moléculas octaédricas y tetraédricas de la estructura Espinela.

Las bandas alrededor de 620 cm^{-1} y 523 cm^{-1} de simetría $F_{2g(1)}$ y $F_{2g(2)}$ respectivamente, corresponden a la vibración de estiramiento del CoO_6 . Mientras que, la banda a 490 cm^{-1} es asignada a la vibración de estiramiento simétrico perteneciente a las especies CoO_6 y CoO_4 . Finalmente, la banda a 199 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación angular de los átomos que pertenecen al tipo tetraedral (CoO_4)⁷⁸ y que se encuentra en la figura 53⁶⁸. La tabla 15 resume los modos activos Raman y los modos vibracionales para las películas que contienen sólo la fase Co_3O_4 . Estos modos concuerdan o se basan en modelos de diferentes tipos de estructuras tipo espinela (II- III)⁸⁴.

Tabla 15. Modos vibracionales de las películas formadas por la fase Co_3O_4 .

Raman (cm^{-1})	Simetría	Modos Activos
199	$F_{2g(3)}$	$\delta(\text{Co}^{+2}\text{-O})$
490	E_g	$\nu_s(\text{Co}^{+3}\text{-O}) + \nu_s(\text{Co}^{+2}\text{-O})$
523	$F_{2g(2)}$	$\nu(\text{Co}^{+3}\text{-O})$
620	$F_{2g(1)}$	$\nu_s(\text{Co}^{+3}\text{-O})$
692	A_{1g}	$\nu_s(\text{Co}^{+3}\text{-O})$

Los resultados de la tabla 15 permiten identificar los modos vibracionales internos que conforman la estructura espinela (forma octaedral y tetraedral), que se identifican claramente, a pesar de sus interacciones entre ellas. Además, como ya se mencionó los modos vibracionales de los cationes octaédricos están asociados a bandas con longitud de onda grandes (para una espinela de 300 a 900 cm^{-1})⁴³, mientras que, los modos de vibración a baja longitud de onda ($<300\text{ cm}^{-1}$) corresponden a la vibración del catión Co^{+2} con los aniones más próximos al oxígeno que forman una estructura tetraedral⁸⁵.

Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos, el análisis de espectroscopia Raman a temperatura ambiente no aportó información sobre las fases presentes en las películas, por ello, se utilizó información obtenida de espectroscopia UV-Vis y de difracción de rayos X para analizar las películas que contienen únicamente la fase Co_3O_4 . Metodología que marca la importancia de saber que el proceso de caracterización, implica actividades complementarias que nos permiten conocer las características de nuestro material a investigar.

7. CONCLUSIONES

La técnica de Depósito Químico en fase Vapor utilizando un precursor líquido metalorgánico, así como la metodología propuesta para la síntesis de óxidos de cobalto, resulta adecuada para el crecimiento de películas delgadas con fase Co_3O_4 . Los resultados obtenidos en esta tesis muestran que la microestructura, la morfología, composición química y grosor de las películas cambian con el incremento de la temperatura y el flujo de gas reactante. Se obtuvieron películas de óxido de cobalto (Co_3O_4) en todos los casos propuestos a 450 °C y solo en un caso a 550 °C, donde los resultados con rayos X muestran un crecimiento sobre sustratos de vidrio con una orientación preferencial en (311) correspondiente al Co_3O_4 . De los difractogramas obtenidos de las películas a 650 °C, todas presentaron la fase CoO, debido al efecto de la temperatura. Para muestras que contienen únicamente Co_3O_4 conforme se incrementa la temperatura y el flujo de gas reactante decrece la intensidad del pico característico (311), el cual como se mencionó está relacionado con el espesor de las películas. El incremento de la temperatura y el flujo de gas reactante afectan el tamaño de grano, en donde los datos obtenidos por rayos X muestran a través de la ecuación de Debye-Scherrer que los tamaños de grano más pequeños corresponden a las películas que contienen ambas fases (Co_3O_4 y CoO) con un tamaño dentro del intervalo de 17.9 - 36.4 nm. Sin embargo, para las muestras que contienen únicamente Co_3O_4 se obtiene un incremento del tamaño de grano proporcional al incremento de los parámetros de síntesis, cuyo tamaño oscila entre 26 y 53 nm.

Los resultados obtenidos por Espectroscopia UV-Vis-NIR confirmaron la formación de las fases sugeridas por la caracterización estructural mediante el estudio de difracción de rayos X, dichos resultados son importantes porque el nivel de ruido asociado con el reducido espesor de las películas depositadas dificulta la identificación precisa de las fases presentes. El cálculo del ancho de banda prohibida de los espectros de absorción se obtuvo mediante un análisis gráfico de la relación entre $(\alpha h\nu)^2$ y $h\nu$, confirmando la presencia de ambas especies el Co_3O_4 y en algunas películas el CoO. Se obtuvieron dos anchos de banda prohibida, una en el intervalo de 1.96 a 2.04 eV cuyo intervalo es el tamaño real de la brecha del semiconductor y otro de 1.39 a 1.45 eV marcada por el Co^{3+} ubicado dentro de la banda prohibida, es decir, se localiza entre la banda de conducción y la de valencia para las películas que contienen únicamente la fase Co_3O_4 .

La caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido mostró que la morfología cambia conforme se modifica algún parámetro de síntesis, en este caso, la temperatura y el flujo del gas reactante, lo que dio origen a granos con facetas, granos semiesferas y granos con forma similar a los vértices de un cubo. Por otro lado, las muestras obtenidas a 650 °C con 15 ml de solución no presentaron un depósito en forma de película continua, por lo que se necesitó una mayor cantidad de precursor, sin embargo, se observó para estas muestras que la mezcla de fases prevalece independientemente de la cantidad de precursor utilizado. El tamaño de aglomerados de granos es de aproximadamente de 98 a 185 nm para muestras que contienen únicamente Co_3O_4 sobre sustratos de silicio. El estudio obtenido por microscopía de fuerza atómica muestra que a partir de la temperatura de síntesis y flujo de gas reactante se puede reducir/incrementar la rugosidad de películas de óxido de cobalto, en cuyo caso el incremento de la rugosidad permitiría una mayor eficiencia para su aplicación en dispositivos fotocatalíticos.

Por otro lado, los espectros obtenidos con espectroscopia Raman a temperatura ambiente no contribuyeron a la identificación de fases, sin embargo, esta técnica aporta información sobre cristalinidad y espesor. Es por ello que el uso de varias técnicas de caracterización nos permite hacer un trabajo complementario y de gran importancia en la Investigación Científica. Sin embargo, con los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia UV-Vis, el análisis por espectroscopia Raman nos permitió enfocarnos en las películas que presentaron únicamente la fase Co_3O_4 y con ello identificar los modos internos de vibración (octaedral y tetraedral) correspondientes a las bandas características de los difractogramas obtenidos. Como información adicional, al comparar los espectros Raman obtenidos, se identificó y comprobó que muestra es la película de mayor (A: 450°C: O_2 : 0.2 L/min) y menor (G: 450°C: O_2 : 0.4 L/min) espesor.

De acuerdo a las técnicas de caracterización empleadas en esta tesis y comparando los resultados obtenidos, la muestra G fue la película más delgada y con el menor ancho de banda prohibido (1.96 eV aproximadamente). La cual fue sintetizada a 450 °C que fue la temperatura más baja y a un flujo de gas de arrastre (argón) de 0.8 L/min y de gas reactante (oxígeno) de 0.4 L/min, cuyos flujos fueron los más altos durante el proceso de síntesis. Estos resultados podrían dar origen a otro trabajo de investigación para un mayor entendimiento en las propiedades de estos compuestos y poder desde su síntesis obtener propiedades con aplicaciones especiales como dispositivos ópticos, electrónicos, etc.

7.1 Perspectivas futuras

A partir de los estudios y discusiones presentados en esta tesis, las perspectivas futuras se orientan en las siguientes direcciones.

En un primer plano estarían los trabajos destinados a completar los aspectos de caracterización mostrados sobre las películas obtenidas sobre sustratos de silicio.

En un segundo plano, sería interesante realizar un estudio del comportamiento electroquímico de las películas de Co_3O_4 (liberación de iones de las muestras) con el estudio de los iones de láminas de Litio, para su aplicación en baterías recargables Li-ion.

En concreto, se podría medir la actividad fotocatalítica de las películas a través de la fotodegradación de una solución, utilizando una lámpara con radiación en el rango del visible. Resultados que orientarían aplicaciones en tratamientos de agua, por ejemplo.

Otro punto que sería interesante un estudio eléctrico y electroquímico para desarrollar un dispositivo electrocrómico (el dispositivo se aclara o se colorea) a partir del Co_3O_4 para simular en lo posible su aplicación en ventanas inteligentes, retrovisores de coches, etc.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Handbook of chemical vapor deposition (CVD), Principles, Technology, and Applications, Second edition, Hugh O. Pirson. (1999) p25-65.
- [2] Co_3O_4 Thin films: Sol-Gel Synthesis, Electrocatalytic Properties & Photoelectrochemistry, Tesis, presented in partial fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in the Graduate School of the Ohio State University by Tushar S Kabre. 2011 p1-10.
- [3] Synthesis of Diphenylalanine/Cobalt Oxide Hybrid Nanowires and their Application to energy storage. Jungki Ryu, Sung-Wook Kim, Kisuk Kang and Chan Beum Park. American Chemical Society (2010). Vol. 4, No.1, p159-164.
- [4] Synthesis and optical properties of Two cobalt oxides (CoO and Co_3O_4) Nanofibers produced by Electrospinning process. Nasser A. M. Barakat, Myung Seob Khil, Faheem A. Sheikh, and Hak Yong Kim. J. Phys. Chem. C. (2008), 112, 12225-12233.
- [5] Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO (100), Co_3O_4 (110) and Co_3O_4 (111) with oxygen and water. Sarah C. Petitto, Erin M. Marsh, Gregory A. Carson, Marjorie A. Langell. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 281(2008) p49-58.
- [6] Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications, Anthony C. Jones, Michael L. Litchman (2008) p451-460.
- [7] A novel Self-generating Liquid MOCVD Precursor for Co_3O_4 thin Films. Antonino Gulino, Paolo Dapporto, Patrizia Rossi and Ignacio Fragala. Chem. Mater: (2003), 15, 3748-3752.
- [8] Chemistry central science live, Ninth Edition, Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr. Bruce E. Bursten, Julia R. Burdge. (2003) p473-476.
- [9] CVD of Nonmetals, Edited by William S. Rees – Weinheim; (1996). P 4-
- [10] Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt (II) Precursor by Chemical Vapor Deposition, D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao and E. Tondello Chem. Mater. (2001) 13, 588-593.

- [11] Synthesis temperature dependence of morphologies and properties of cobalt oxide and silicon nanocrystals. Akimasa KOJI, Javed IQBAL, Rong-Hai YU and Zheng-Jun ZHANG. *Front. Mater. Sci* (2011) 5(3): 311-321.
- [12] MOCVD of cobalt oxide using co-acetylacetonate as precursor: thin film deposition and study of physical properties. S. M. Jogade, P. S. Joshi, B. N. Jamadar, D. S. Sutrave. *J. Nano-Electron. Phys.* 3 (2011) No.1, p.203-211.
- [13] Optical properties of cobalt oxide films by a dipping sol-gel process. Romana Drasovean, Regina Monteiro, Elvira Fortunato, Viorica Musat. *Journal of Non crystalline Solids* 352 (2006) 1479-1485.
- [14] Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer. A. Louardi, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, H. Erguig. *Journal of Alloys and Compounds* 509(2011) 9138-9189.
- [15] Characterization of spinel-Type Cobalt and Nickel Oxide thin films by X-Ray near grazing diffraction, transmission and reflectance spectroscopies, and cyclic voltammetry, P. Nkeng, G. Poillerat, J.F. Koenig. *J. Electrochem. Soc.* (1995) 142, 1777.
- [16] Preparation of cobalt oxide films by plasma-enhanced metalorganic chemical vapour deposition. Eiji Fujil, Hideo Torii, Atsushi Tomozawa, Ryoichi Takayama, Takashi Hirao. *Journal of Materials Science* 30 (1995) 6013-6018.
- [17] A nanocrystalline Co_3O_4 thin film electrode for Li-ion batteries. Ying Wang, Zheng-Wen Fu, Qi-Zong Qin. *Thin Films* 441(2003) 19-24.
- [18] Characterization and properties of electrochromic cobalt oxide thin film prepared by electrodeposition. Takako Yoshino, Nobuyoshi Baba. *Solar Energy Materials and solar Cells* 39 (1995) 391-397.
- [19] Step potential analysis of cobalt oxide-based electrochromic devices. L.D. Kadam, P.S. Patil. *Solar energy Materials- Solar Cells* 70 (2001) 15-23.
- [20] Effect of the support on the photocatalytic water oxidation activity of cobalt oxide nanoclusters. *ACS Catal.* 2012, 2, 2753- 2760.
- [21] Self-assembled Co_3O_4 porous nanostructures and their photocatalytic activity. Youcun Chen, Lin Hu, Min Wang, Yulin Min, Yuanguang Zhang. *Colloids and surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects* 336 (2009) 64-68.

- [22] Nano cobalt oxides for photocatalytic hydrogen production. Priti A. Mangrulkar, Meenal M. Joshi, Saumitra N. Tijare, Vivek Polshettiwar, Nitin K. Labhsetwar, Sadhana S. Rayalu. International Journal of hydrogen energy 37(2012) 10 462- 10 466.
- [23] Chemical Vapor Deposition, Jung-Hee Park, T.S. Sudarshan (2001) p23-41.
- [24] Mecánica de Fluidos. Merle C. Potter, David C. Viggert (2002) p219- 221.
- [25] Laminas Delgadas y Recubrimientos; Preparación, propiedades y aplicaciones, José M. Albella (2003) p239-247
- [26] Chemical Vapor Deposition (CVD) by Bhikhu A. Unvala, London, united Kingdom Patent Number (1989) Volumen 1123, 4,993,361.
- [27] Cobalt (II) β -diketonate adducts as new precursor for the growth of cobalt oxide films by liquid injection MOCVD, S. Pasko, A. Abrutis, L.G. Huber, V. Kubilius, Journal of Crystal Growth 262 (2004) 653-657.
- [28] Pulsed injection MOCVD of functional electronic oxides, J. Sénateur, C. Dubourdieu, F. Weiss, M. Rosina, A. Abrutis, Advanced Functional Materials, (2000) p155-161.
- [29] Crecimiento de Películas Delgadas de Membranas de Conducción Iónica mediante la técnica PIMOCVD, G. García, J. Caro, J. Santiso, J.Á. Pardo, A. Figueras, A. Abrutis. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43 [2] 448-451 (2004).
- [30] The materials science of thin films. Milton Ohring. (1992) Academic Press. p 3-5.
- [31] Crystal Structure Analysis a Primer, Jenny Pickworth Glusker and Kenneth N. Trueblood. (2010) p15-20.
- [32] Conceptos y modelos de Química Inorgánica. B.E. Douglas, D. H. McDaniel, J.J. Alexander, (1987) p96-121.
- [33] www.cryst.ehu.es, International Tables for Crystallography.
- [34] Introductory Raman Spectroscopy, John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown. (2003) p13-30.
- [35] XPS and EPR study of high and low surface area CoO-MgO solid solution: Surface composition and Co²⁺ ion dispersion, J. Chem. Soc., Faraday Trans., (1996), Vol. 92.

- [36] Sigma- Aldrich, 22712-9, Cobalt (II) acetylacetonate 97%.
- [37] MOCVD of cobalt oxide thin films: dependence of growth, microstructure, and optical properties on the source of oxidation. Anil U. Mane, S. A. Shivashankar. Journal of crystal Growth 254 (2003) 368-377.
- [38] Magnetic behavior of cobalt oxide films prepared by pulsed liquid injection chemical vapor deposition from a metal-organic precursor. L.M. Apátiga, V.M. Castaño. Thin Solid Films Vol. 496, (2006) p576-579.
- [39] Química, Raymond Chang y Williams College Séptima Edición (2002) p878.
- [40] Principles of Instrumental Analysis. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. Sixth edition, (2007) p336-359.
- [41] Raman spectroscopy and magnetic properties of bulk ZnO:Co single crystal. M. Millot, J. Gonzalez, I. Molina, B. Salas, Z. Golacki, J.M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran. Journal of Alloys and Compounds 423 (2006) 224-227.
- [42] Structure of Spinel. Kurt E. Sickafus, John M. Wills, Norman W. Grimes. J. Am. Ceram. Soc., 82 [12], 3279-92 (1999).
- [43] SPX and Raman spectroscopic characterization of LiMn2O4 spinels. C.V. Ramana, M.Massot and C. M. Julien. Surf. Interface Anal. (2005) 37: 412- 416.
- [44] Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. Jia chen, Xifan Wu, Annabella Selloni. Science Temple University, Philadelphia, PA (1922), USA.
- [45] Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films, P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, Thin Solid Films Vol. 72, (1996) p29-32.
- [46] Synthesis of sphere-like Co3O4 nanocrystals via a simple polyol route. Jing Jiang, Liang chao Li. Materials Letters 61 (2007) 4894-4896.
- [47] Física del estado sólido y de semiconductores, John P. Mckelvey (1989)p282-284.
- [48] Electrónica física, principios físicos, materiales y dispositivos. Rafael Quintero Torres. p27-46.
- [49] Physics of semiconductor devices, S.M. SZE, Kwok K. Gg Third Edition. (2007) p51,52.

- [50] Física de semiconductores, Osvaldo Vigil, Andrés Martel, Michel Picquart (2008) p119-138.
- [51] Synthesis and physical properties of Co₃O₄ Nanowires, Zhao Dong, Yunyi Fu, Qin Han, Yingying Xu, and Han Zhang. J. Phys. Chem. C. (2007) 111, 18475-18478.
- [52] Métodos Ópticos de Análisis, Eugene D. Olsen. (1990) p1-12.
- [53] Fundamentals of materials science and engineering. William D. Callister, Jr. 5ta Edition p31-64, (2001) 297-300.
- [54] Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, William d. Callister, Jr (1996) p55-59.
- [55] Principios de Análisis Instrumental, Skoog, Holler, Nieman (2001) p463-469
- [56] Introducción al análisis Instrumental, Lucas Hernández y Claudio González (2002) p33-61.
- [57] Microstructural Characterization of Materials, David Brandon and Wayne D. Kaplan 79. (2008) p261-290.
- [58] Pulsed Injection MOCVD of YSZ thin films onto Dense and porous substrate. Chem. Vap. Deposition (2003) 9 No. 5. Gemma Garcia. Jaume Caro, José A. Pardo, Albert Figuras, and Adulfus Abrutis.
- [59] www.semiwafer.com/products/silicon , Semiconductor Wafer Inc.
- [60] Pattern No. 42-1467 ,JCPDS-ICDD, 1992.
- [61] Pattern No. 43- 1004, JCPDS-ICDD, 1992.
- [62] Synthesis and characterization of Co₃O₄ hollow spheres. Youcun Chen, Yuanguang Zhang, Shengquan Fu. Materials Letters 61 (2007) 701-705.
- [63] Rapid synthesis of nanocrystalline Co₃O₄ by a microwave-assisted combustion method. Lun-Hong Ai, J. Jiang. Power Technology 195 (2009) 11-14.
- [64] Pattern No. 26-1076 y No. 54- 0501, JCPDS-ICDD.
- [65] Preparation of CeO₂ by a simple microwave-hydrothermal method, C.S. Riccardi, R.C. Lima, M.L. dos Santos, P.R. Bueno, Solid State Ionics 180(2009) 288-291.

- [66] Synthesis and Characterization of Co₃O₄ Nanoparticles by thermal treatment Process. Afsaneh Khansari, Masoud Salavati, Ali Kazemi Babaheydari. *J. Clust Sci* (2012) 23:557-565.
- [67] Sub-ambient CO oxidation over mesoporous Co₃O₄: Effect of morphology on its reduction behavior and catalytic performance. A. Alvarez, S. Ivanova. M.A. Centeno, J.A. Odriozola. *Volumen* 431-432, 26 July (2012) p9-17.
- [68] Atkins Química Física 8a edición (2006). Peter Atkins y Julio de Paula. p460-476.
- [69] Growth Kinetics, Composition, and Morphology of Co₃O₄ thin films prepared by pulsed Liquid-Injection MOCVD. Mónica Burriel, Gemma García, Josep Santiso, Adulfas Abrutis, Zita Saltyte and Albert Figueras. *Chem. Vap. Deposition* (2005), 11, N. 2.
- [70] CVD Co₃O₄ Nanopyramids: Nano-Platform for Photo-Assisted H₂ Production. Davide Barreca, Paolo Fornasiero, Alberto Gasparotto, Valentina Gombac, Chiara Maccato, Andrea Pozza and Eugenio Tondello. *Chem. Vap. Deposition* 2010, 16, 296-300.
- [71] Synthesis and photocatalytic property of Co₃O₄ nanorods. Xiangdong Lou, Jun Han, Wenfei Chu, Xuefeng Wang, Qingtang Cheng. *Materials Science and Engineering B* 137 (2007) 268-271.
- [72] Co₃O₄ nanoparticles assembled coating synthesized by different techniques for photo-degradation of methylene blue dye. T. Warang, N. Patel, R. Fernandes, N. Bazzanella, A. Miotello. *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133 (2013) 204-211.
- [73] Pulsed Laser deposition of Co₃O₄ nanoparticles assembled coating: Role of substrate temperature to tailor disordered to crystalline phase and related photocatalytic activity in degradation of methylene blue. T. Warang, N. Patel, A. Santini, N. Bazzanella, A. Kale, A. Miotello. *Applied Catalysis A: General* 423-424 (2012) 21-27.
- [74] Solubility-Controlled Synthesis of High-Quality Co₃O₄ Nanocrystals. Tao He, Dairong Chen, Xiuling Jiao, Yingling Wang and Yongzhend Duan. *Chem. Mater.* (2005) , 17, 4023-4030.
- [75] Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates. R. Vijaya Kumar, Y. Diamant, And Gedanken. *Chem. Mater.*; (2000) 12, 2301-2305.

- [76] Spectroscopic study of spinel ZnCr₂O₄ obtained from mechanically activated ZnO Cr₂O₃ mixtures. Z.V. Marinkovic, N. Romcevic, B. Stojanovic. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 903-907.
- [77] Infrared and Raman Spectra and Lattice Vibrations of some Oxide Spinel. Hiroshi Shirai, Yoshiyuki Morioka and Ichiro Nakagawa. Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 51, No. 2, February (1982), p592-597.
- [78] Growth Kinetics of nanograins in Co₃O₄ fibers, Sun-Woo Choi, Jae Young Park, Sang Sub Kim. Ceramics. Chem. Vap. Deposition (2005) 11, No. 2.
- [79] Preferential oxidation of carbón monoxide on Co/CeO₂ nanoparticles. Matthew P. Woods, Preshit Gawade, Bing Tan, Umit S. Ozkan. M.P. Woods et al. Applied Catalysis B: Environmental 97 (2010) 28-35.
- [80] Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. Chih Wei Tang, Chen –Bin Wang, Shu-hua Chien. Thermochimica Acta 473 (2008) 68-73.
- [81] Simple and low-temperature preparation of Co₃O₄ sphere-like nanoparticles via solid-state thermolysis of the [Co(NH₃)₆] (NO₃)₃ complex. Saeid Farhadi, Kolsoum Pourzare. Materials Research Bulletin 47 (2012) 1550-1556.
- [82] Light scattering by magnons in CoO, MnO, and α-MnS. H-h. Chou and H. Y. Fan. Physical Review B. Volume 13, Number 9, 1 May. (1976).
- [83] Novel hierarchical Co₃O₄/ZnO mixtures by dry nanodispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol. F. Rubio-Marcos, V. Calvino-Casilda, M.A. Bañares, J. F. Fernandez. Journal of Catalysis 275 (2010) 288-293.
- [84] Infrared studies of spinels- III: The normal II-III spinels. J. Preudhomme, P. Tarte. Volume 27, Issue 9, September (1971), p1817-1835.
- [85] Study of physical properties of cobalt oxide (Co₃O₄) nanocrystals. Jagriti Pal, Patrima Chauhan. Materials Characterization 61(2010) 575-579.