



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2
IMPURIFICADAS CON NITRÓGENO CRECIDAS POR CVD MEDIANTE LA
INYECCIÓN PULSADA DE PRECURSORES LÍQUIDOS”

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

PRESENTA:
I.M. LUIS ALEJANDRO RUIZ IDA

TUTOR:
DR. LUIS MIGUEL APÁTIGA CASTRO
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

COMITÉ TUTOR
DR. JULIO G. MENDOZA ÁLVAREZ
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
DR. MIGUEL ÁNGEL OCAMPO MORTERA
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

QUERÉTARO, QRO.

NOVIEMBRE 2014



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

Han sido muchas las personas e instituciones que de alguna u otra manera estuvieron involucrados en el desarrollo de este trabajo, cualquier agradecimiento es mínimo respecto al significado que tuvo en mi persona. Soy sin duda afortunado de haber conocido y haberme involucrado con cada uno.

En primer lugar quiero agradecer a mi familia, por estar siempre, incondicionalmente. Soy lo que soy gracias a mis padres, a su ejemplo. Son ellos quienes me motivaron siempre. Esto es por ustedes.

A mi asesor, el Dr. Luis Miguel Apátiga Castro por estar siempre con la disponibilidad de ayudar, por sus comentarios y sugerencias durante todo el desarrollo de este proyecto.

A los miembros de mi comité tutorial por sus conocimientos, por estar siempre dispuestos a escucharme, por su invaluable tiempo y colaboración al Dr. Julio G. Mendoza Álvarez y al Dr. Miguel Ángel Ocampo Mortera.

A los miembros de mi jurado, por sus comentarios y correcciones, por tomarse el tiempo de revisar mi documento. Al Dr. Eric Rivera, al Dr. Alejandro Manzano, al Dr. Demetrio Mendoza y al Dr. Diego Germán Espinosa.

Especial agradecimiento para el Dr. Rafael Quintero Torres, a quien admiro y reconozco como uno de los mejores profesores que he tenido la oportunidad de conocer, no sólo por sus conocimientos, sino por su desinteresado interés por la pedagogía, por formar mejores alumnos. Le agradezco infinitamente su ayuda, sus comentarios, pláticas, su confianza.

A los maestros con quien tuve la oportunidad de convivir y compartir, de quienes recibí los conocimientos necesarios para este proyecto. A la Dra. Beatriz Millán, al Dr. Mario Rodríguez, al Dr. José Luis Aragón, al Dr. Maximiliano López, al Dr. Pedro Salas,

Agradecimiento especial al Dr. Paul Gannon, quien me abrió las puertas del Departamento de Ingeniería Química y Biológica en la Universidad del Estado de Montana y con quien tuve la oportunidad de vivir una de las mejores etapas de mi vida. Al Dr. Phil Himmer y a Preston White por su colaboración durante la estancia.

A todas las personas que colaboraron pacientemente en la caracterización de mi trabajo, la Dra. Beatriz Millán Malo, la Dra. Alicia del Real y la Dra. Genoveva Hernández. Al Dr. Recep Avci director del Laboratorio de Formación de Imágenes y Análisis Clínico en la Universidad de Montana (ICAL) por abrirme incondicionalmente las puertas del laboratorio. Especialmente a Laura Kellerman, instructora y amiga de este laboratorio.

A mis compañeros de CFATA, mis compañeros de vida en este proyecto. A Héctor, Pilar, Bárbara, Esteban, Erika, Erik, Perdomo, Toño, Celene, Laiz, Yoxkin, Maritere, Chucho, Néstor, Ivan, Miriam, Daniela. Gracias al grupo colombo-mexicano con quien viví esta experiencia, a mi familia durante este proyecto: Luza, Astrid, Cuñao, Lulú, Alex, Alfredo, Arxel y muy especial agradecimiento a Peñafiel, Diego Germán, Alex Villada y Carlos Andrés, por su loable ayuda siempre y en todo momento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haber financiado este proyecto en su totalidad, así como la estancia de investigación en Montana, USA. A CFATA-UNAM por la oportunidad de crecer personal y profesionalmente.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de la caracterización de películas semiconductoras de dióxido de titanio (TiO_2) impurificadas con nitrógeno crecidas sobre sustratos de vidrio Corning y de silicio, con el fin de disminuir el ancho de banda prohibida (bandgap). Las películas fueron crecidas por la técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition) mediante la inyección pulsada de precursores metal orgánicos (PLI MOCVD). Durante el crecimiento, se usaron diferentes flujos de nitrógeno como gas de arrastre para lograr la incorporación de dicho elemento en la red cristalina del TiO_2 así como temperaturas de crecimiento distintas. La difracción de rayos X (XRD) se utilizó para conocer la fase cristalina de las películas, así como la orientación preferencial de crecimiento. Se obtuvieron espectros de absorción mediante la técnica de foto acústica (PA) para encontrar el ancho de banda prohibida (bandgap). Micrografías tomadas con FE SEM y AFM sirvieron para estudiar la morfología de las películas, así como el espesor de las mismas. Se obtuvieron espectros de foto luminiscencia (PL) para encontrar las posibles transiciones creadas por la incorporación del nitrógeno en la red de la titania y por último se hicieron estudios de espectroscopia de foto emisión de rayos X (XPS), con el fin de encontrar el porcentaje atómico de nitrógeno contenido en las películas.

Este trabajo se centra entonces, particularmente en el rol del nitrógeno sustituyendo intersticial o substitutionalmente al oxígeno en la red del TiO_2 , en la creación o introducción de estados dentro del ancho de banda prohibida que puedan ser excitados con luz visible y así mejorar su actividad fotocatalítica bajo la radiación solar. De igual forma, analizamos el tipo de transición banda-banda que presenta nuestro material semiconductor (directa o indirecta, permitida o prohibida).

Abstract

Experimental results of the characterization of semiconductor nitrogen doped titanium dioxide (TiO_2) thin films grown on Corning glass and silicon are presented in order to decrease the band gap energy. A Chemical Vapor Deposition technique was used for the growth by the pulsed injection of metal organic precursors (MOCVD PLI). Different flows of nitrogen (as a carrier gas) and different growth temperatures were used during growth to achieve the incorporation of the nitrogen in the lattice of TiO_2 . X-ray Diffraction was used to determine the crystalline phases and the preferred crystallographic orientation of the films. In order to determine the optical bandgap, we obtained the absorption spectra using the Photoacoustic technique. FE SEM and AFM were used for the morphological study and for the thickness measurements. Photoluminescence spectra were obtained in order to find the possible transitions created by the incorporation of nitrogen in the titanium dioxide lattice. And finally, the X-ray Photoelectron Spectroscopy studies were made in order to find the nitrogen content of the films.

In conclusion, this paper focuses in the role of nitrogen replacing oxygen in the TiO_2 lattice, either interstitial or substitutional, and in the creation or introduction of states into the bandgap, which can be excited with visible light, improving its photocatalytic activity under solar radiation. We also analyze the band to band transition present in the semiconductor material (direct or indirect, allowed or forbidden).

Índice general

Resumen.....	iii
Abstract.....	iv
Índice general.....	v
Índice de figuras.....	vii
Índice de tablas	x
Capítulo 1.....	1
Introducción	1
1.1 Obejtivos	2
Capítulo 2.....	4
Marco teórico	4
2.1 Respuesta fotocatalítica	4
2.2 Fundamentos teóricos de semiconductores.....	5
2.2.1 Teoría de bandas	6
2.2.2 Conductores, semiconductores y aislantes.....	8
2.2.3 Semiconductores directos e indirectos.....	9
2.2.4 Semiconductores intrínsecos o puros.....	9
2.2.5 Semiconductores extrínsecos o impurificados.....	10
2.3 Dióxido de Titanio	11
2.4 MOCVD.....	13
2.4.1 Las técnicas de crecimiento de capas delgadas.....	14
2.4.2 Fundamentos de la técnica MOCVD	16
2.4.3 Condiciones cinéticas.....	19
2.4.4 Mecanismos limitadores del proceso de crecimiento	20
2.4.5 Gas portador.....	22
2.4.6 Precursores metalorgánicos	23
2.4.7 Substratos.....	25
2.4.8 Nuestro laboratorio PLI MOCVD	26

Capítulo 3.....	28
Desarrollo Experimental	28
3.1 Síntesis de las películas (depósito)	28
3.1.1 Preparación de los sustratos	29
3.1.2 Material precursor	29
3.1.3 Proceso de obtención de las películas (depósito).....	30
3.2 Caracterización de las películas	33
3.2.1 PA – Espectroscopía fotoacústica.....	33
3.2.2 XRD – Difracción de rayos X.....	35
3.2.3 FE SEM – Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	36
3.2.4 AFM – Microscopía de fuerza atómica	37
3.2.5 XPS – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	38
Capítulo 4.....	40
Resultados y discusión.....	40
4. 1 PA – Espectroscopía fotoacústica.....	40
4. 2 XRD – Difracción de rayos X.....	46
4. 3 FE SEM – Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	48
4. 4 EDX – Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía	52
4. 4 AFM – Microscopía de fuerza atómica	55
4. 5 XPS – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	56
4. 6 PL – Espectroscopía de fotoluminiscencia	57
Capítulo 5.....	58
Conclusiones y proyecciones.....	58
Bibliografía	60

Índice de figuras

Figura 1. Formación de Bandas de energía como función de la separación de los átomos [12]. ...	7
Figura 2. Bandas de energía en sólidos; a) 0 °K ; b) 300°K [11].	7
Figura 3. Semiconductores directos e indirectos.	9
Figura 4. Semiconductor tipo n y tipo p	10
Figura 5. Estructuras del rutilo y la anatasa [1].	13
Figura 6. Esquema de la secuencia de eventos en el crecimiento en fase gaseosa.	18
Figura 7. Representación esquemática la velocidad de un crecimiento MOCVD (línea continua) frente a la Tc. Nótese la escala logarítmica de la velocidad de crecimiento [15].	20
Figura 8. Equipo PLI MOCVD.....	27
Figura 9. Celda fotoacústica	33
Figura 10. Equipo Fotoacústica.	34
Figura 11. Equipo de difracción de Rayos X.	35
Figura 12. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo	36
Figura 13. Diagrama general del AFM.	37
Figura 14. Microscopio de Fuerza Atómica.	38
Figura 15. Equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	39
Figura 16. Transiciones ópticas: (a) transiciones directas permitidas y (b) prohibidas; (c) transiciones indirectas que involucran la emisión de un fotón (flecha superior) y la absorción de	

un fotón (flecha inferior).....	41
Figura 17. Análisis de la serie 2 contemplando transiciones directas permitidas.....	42
Figura 18. Análisis de la serie 2 contemplando transiciones directas prohibidas.....	43
Figura 19. Análisis de la serie 2 contemplando transiciones indirectas permitidas.....	44
Figura 20. Espectros de fotacústica de películas de TiO ₂ impurificadas con nitrógeno crecidas sobre vidrio Corning (serie 1).	45
Figura 21. Patrón de difracción de la película de titania crecida sobre vidrio Corning sin impurificaciones de nitrógeno.....	46
Figura 22. Patrones de difracción de las películas de titania impurificadas de la serie 1 crecidas sobre vidrio Corning.	47
Figura 23. Patrones de difracción de las películas de titania impurificadas de la serie 2 crecidas sobre vidrio Corning	48
Figura 24. Imágenes FE-SEM de la superficie de la muestra S2500-6, a) 500 aumentos, b) 1 000 aumentos, c) 5 000 aumentos, d) 20 000 aumentos, e) 40 000 aumentos y e) 60 000 aumentos.	49
Figura 25. Imágenes superficiales FE-SEM de las muestras a) S2500-6, b) S2500-10, c) S2500-15, d) S2500-20. Las imágenes fueron tomadas a 5000 aumentos.....	50
Figura 26. Imágenes superficiales FE-SEM de las muestras a) S2500-6, b) S2500-10, c) S2500-15, d) S2500-20. Las imágenes fueron tomadas a 40000 aumentos.....	51
Figura 27. Imágenes FE-SEM de sección transversal de las muestras S2500-20 y S2500-15.....	51
Figura 28. Imágenes de sección transversal FE-SEM de las muestras: S2500-15 (arriba) y S2500-20 (abajo).	52
Figura 29. Espectro EDS de la muestra S2500-20.....	53
Figura 30. espectro típico de EDX de una película delgada de TiO ₂	54

Figura 31. Mapeo de la muestra S2500-20.	54
Figura 32. Imágenes por AFM de películas delgadas de TiO ₂ impurificadas con nitrógeno crecidas a 500°C por PLI MOCVD variando el flujo de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento. a) 0.6 l/min; b) 2.0 l/min.	55
Figura 33. Patrones de XPS de las películas de titania impurificadas con nitrógeno con flujos de a) 0.6 y b)2.0 l/min.....	56
Figura 34. Espectro de fotoluminiscencia de una película delgada de TiO ₂ crecida por MOCVD en una atmósfera con flujo de nitrógeno de 2.0 l/min.....	57

Índice de tablas

Tabla 1. Longitudes de onda y energías de brecha prohibida para algunos compuestos semiconductores.....	6
Tabla 2. Valores de E_g a 25°C para varios semiconductores [12].	8
Tabla 3. Propiedades importantes de las diferentes fases cristalinas del TiO_2 [1].	12
Tabla 4. Ventajas y desventajas de las distintas técnicas de crecimiento epitaxial [5].	14
Tabla 5. Fuerza del enlace radical-hidrógeno, para varios tipos de radicales [5].....	24
Tabla 6. Volatilidades y Complejidades Moleculares, i.e.,	30
Tabla 7: Claves respectivas a cada muestra.....	31
Tabla 8 Claves respectivas a cada muestra	32
Tabla 9. Ancho de banda prohibida (gap) para cada transición.....	44
Tabla 10. Valores del ancho de banda prohibida de películas de TiO_2 impurificadas con nitrógeno crecidas sobre vidrio Corning (serie 1).	45
Tabla 11. Análisis de composición química por EDX en % at.....	53
Tabla 12. Raíz cuadrada media de la rugosidad de películas delgadas de TiO_2 impurificado con nitrógeno. Datos obtenidos por AFM.	55
Tabla 13. Cuantificación de Nitrógeno mediante XPS.....	57

Capítulo 1

Introducción

Gran parte de las expectativas de futuras tecnologías están centradas en la construcción de dispositivos basados en materiales semiconductores, de los cuáles, buena parte son sintetizados en forma de película delgada. Dentro de estas expectativas se puede destacar el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, fotovoltaicos y fotocatalíticos. Las limitaciones más preocupantes encontradas para este desarrollo, han sido sus costos de producción por métodos convencionales; el desarrollo de estos dispositivos con eficiencias adecuadas y con costos razonables donde se utiliza infraestructura muy costosa. Con el fin de alcanzar este desarrollo, la investigación interdisciplinaria entre ciencia y tecnología está bajo intenso desarrollo, intentando mejorar y producir nuevos materiales con propiedades funcionales adicionales.

Nuestro país ha tardado en ser partícipe de este proceso de desarrollo, o al menos no ha sido lo presuroso que todos nosotros deseáramos. Afortunadamente el desarrollo económico ha permitido un mayor acceso a la universidad, una preparación mayor y mejor planteada, y ha demostrado que la escasa producción científica de nuestro país comparada con la de países desarrollados, tiene su origen en los obsoletos planteamientos económicos y sociales, además de en una inadecuada política científica, y no en la falta de capacidad del personal investigador. La ciencia de vanguardia requiere, cada vez más, de costosos equipos para no detener su avance, equipos que eran, y en algunos casos siguen siendo de difícil acceso en nuestro país, pero, aunque más lentamente de lo que deseáramos, estas carencias se van parcialmente subsanando, y cada vez más se pierde el miedo a apostar por la ciencia hecha desde aquí. Esto sin duda plantea un coste económico que uno no sabe valorar, pero también unos beneficios que sí son mucho más imaginables. El desarrollo de tecnologías y ciencia propia producirá un doble beneficio económico, el propio de su rentabilización y el correspondiente al ahorro en tecnología foránea, además de un mayor grado de formación del personal investigador, siempre recomendable en este mundo cada vez más globalizado, y cabe esperar un beneficio social intrínseco a los avances tecnológicos y científicos.

Este panorama general comienza a ser tangible cuando entramos al camino del trabajo científico, con la fascinación del ser humano por conocer y explicar los fenómenos de la naturaleza; desde los miles de años que pasaron antes de que la ciencia lograra explicar el fenómeno del fuego, hasta el desarrollo científico que llevara en 1948 a la invención del transistor, el cual, en conjunto con el desarrollo de la base teórica, abrieron un amplio abanico de posibilidades que inmediatamente plantearon nuevos retos en el crecimiento de materiales semiconductores y que definitivamente darían el impulso definitivo de cara a la investigación en este campo.

Para perfeccionar los dispositivos existentes era necesaria una mayor calidad cristalina, un mayor control de las impurezas, que juegan un papel clave en los semiconductores, así como una mayor capacidad de integración. Estos retos requerían nuevas y más perfeccionadas técnicas de crecimiento cristalino. La fabricación de dispositivos complejos con dimensiones del orden de 10-1000 Å requiere de métodos de crecimiento epitaxial con un preciso control del crecimiento, incluyendo la habilidad de cambiar de composición en un periodo de unos pocos Å de capa delgada. Otro requisito a exigir a estas técnicas es la capacidad de crecer capas de alta pureza, así como poder introducir controladamente impurezas para obtener un comportamiento tipo n , tipo p o semiaislante, sin olvidar los requerimientos económicos [5].

Este es el caso de la técnica de crecimiento de capas delgadas mediante la pirolisis de compuestos metalorgánicos, a la que nos referiremos de ahora en adelante por su acrónimo en inglés MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). En la actualidad el MOCVD se ha convertido en una importante técnica en la manufactura de capas delgadas para su aplicación en dispositivos semiconductores [6]. En nuestro caso particular, la técnica cuenta con un sistema de inyección pulsada, por lo que nos referiremos al equipo como PLI MOCVD (Pulsed Liquid Injection MO CVD).

1.1 Objetivos

El reto principal para la aplicación del dióxido de titanio es incrementar su absorción en la región visible del espectro electromagnético, reduciendo el ancho de su brecha de energía prohibida (gap), que en la fase anatasa esta entre 3.2 – 3.3 eV [1], [4]. En la actualidad grandes esfuerzos se centran en lograr la modificación del TiO_2 para que este pueda ser activado con luz visible (longitudes de onda mayores), lo cual resultaría en mayores y más variadas aplicaciones. El TiO_2 impurificado con elementos como el Carbono y el Nitrógeno ha mostrado efectos fotocatalíticos en la región del visible, sin embargo, la eficiencia en estos fotocatalizadores aún es muy baja [2], [3].

El objetivo en este trabajo es entonces, sintetizar y caracterizar películas delgadas de dióxido de titanio impurificadas con nitrógeno capaces de absorber una parte significativa de la luz

visible, es decir, con un rendimiento cuántico superior, para en trabajos posteriores explorar y evaluar su reactividad fotocatalítica bajo la radiación de luz visible en algunas aplicaciones ambientales (degradación de contaminantes orgánicos por ejemplo). En otras palabras se busca encontrar la cantidad óptima de impurificante (nitrógeno) para lograr la mayor disminución en el ancho de banda prohibida de nuestras películas de TiO_2 para una mayor eficiencia en procesos de fotocatalisis. Para lograr esto se plantearon una serie de pasos u objetivos específicos:

- Sintetizar una primer serie de muestras por la técnica de depósito químico en fase vapor (MOCVD) introduciendo nitrógeno como gas de arrastre a diferentes flujos y temperaturas.
- Caracterizar y analizar la primer serie buscando el flujo mas adecuado y la temperatura ideal para realizar una segunda serie con dosis acercadas al valor con el mayor corrimiento.
- Crear esta segunda serie de muestras con los valores de flujo de nitrógeno alrededor de la muestra con el mayor corrimiento de la primer serie.
- Analizar la segunda serie de muestras por diferentes técnicas para encontrar cambios dependientes del flujo de nitrógeno.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Respuesta fotocatalítica

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato consistente en un material semiconductor. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción.

Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesaria la activación de un material semiconductor (TiO_2 en nuestro caso) mediante radiación ultravioleta a unas longitudes de onda adecuadas. De esta forma, por cada fotón con una energía determinada que incide sobre el material semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Mediante esta tecnología se generan oxidantes como el ión hidroxilo que, en medio acuoso, reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándolos a anhídrido carbónico y agua ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) más compuestos inorgánicos[8]. Además, se genera un importante efecto biocida con desinfecciones superiores al 99,9% de efectividad en eliminación de legionella, aerobios, bacterias, virus y todo tipo de organismos patógenos sin utilizar ningún agente químico.

Otra ventaja de la fotocatalisis es que actúa de forma instantánea, no siendo necesaria la instalación de depósitos de contacto y permitiendo instalaciones sencillas. Por otra parte, no produce ningún tipo de corrosión ni deterioro de las instalaciones ya que el sistema no emplea el uso de agentes químicos al tratarse de un sistema de tratamiento físico que no modifica las propiedades organolépticas del agua.

El tratamiento de fotocatalisis es, por tanto, adecuado para desinfección de agua residual o agua de proceso industrial y además, debido a su carácter oxidante y la facilidad para romper enlaces saturados, puede usarse como pre tratamiento a otro tipo de oxidación con el objetivo de reducir DQO (demanda química de oxígeno, utilizado para medir grado de contaminación en muestras líquidas) en aguas poco biodegradables y con dificultad para ser oxidadas con los métodos convencionales[9].

2.2 Fundamentos teóricos de semiconductores

Los semiconductores son materiales considerados los mas promisorios, ya que estos hacen parte activa en el desarrollo de dispositivos electrónicos y opto-electrónicos entre otros, los cuales son indispensables en el avance tecnológico universal como por ejemplo en el campo de las telecomunicaciones, la computación y en general en áreas donde se requieren de dispositivos de alto rendimiento.

Uno de los rasgos más distintivos de los semiconductores es su conductividad, la cual varía entre 10^4 y 10^{-10} $(\text{ohm cm})^{-1}$. Este rango es intermedio entre los buenos conductores ($10^4 - 10^6$) y los aislantes (menor que 10^{-10}). Otra importante propiedad es la posibilidad de que un mismo semiconductor se comporte como metal o como aislante, en dependencia de la temperatura a que se encuentre o el grado de impurificación a que se haya sometido. Por ejemplo, un cambio de temperatura en el Ge de seis veces (de 100 a 600 K) produce un incremento en la conductividad de cerca de 16 órdenes. Para tener una idea de la magnitud de esta variación, basta decir que ella corresponde aproximadamente a la relación entre el radio de la Tierra y el de un átomo. Estas propiedades de los semiconductores (única en todos los elementos sólidos) se basan en la distribución energética de los portadores de carga [11].

En la escala de clasificación de los materiales, los semiconductores se clasifican en aquellos que poseen una brecha de energía bien definida entre las bandas de valencia y conducción. Es decir, donde poseen la banda de valencia completamente llena y la banda de conducción completamente vacía a temperatura cercanas al cero absoluto, separados por una región angosta de energías prohibidas denominada brecha prohibida, Eg. Esta característica es determinante entre otras, para la longitud de onda de luz que puede ser emitida o absorbida por el semiconductor. Entre esta inmensa lista de compuestos podemos mencionar el TiO_2 el cual posee una brecha de energía que oscila alrededor de 3.2 eV a 25 °C [1]. Este valor de energía corresponde a longitudes de onda en la región violeta del espectro de radiación electromagnética.

La lista de valores de los anchos de las brechas de energía es inmensa, entre ellos podemos destacar: diodos emisores de luz y los láseres que pueden ser construidos con longitudes de onda en un amplio rango de la región infrarroja y visible del espectro (ver Tabla 1).

Tabla 1. Longitudes de onda y energías de brecha prohibida para algunos compuestos semiconductores.

REGION DEL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO	LONGITUDES DE ONDA (nm)	BANDA PROHIBIDA DE ENERGIAS (eV)	SEMICONDUCTOR
Negro	780	1.58	CdTe
Rojo	700	1.73	CdSe
Verde	540	2.25	ZnTe
Azul	500	2.42	CdS
Azul	450	2.70	ZnSe
Violeta	380	3.37	ZnO
ultravioleta	Rayos cósmicos	3.60	ZnS

Las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales semiconductores se pueden modificar con la incorporación de elementos en el compuesto denominadas impurezas, dopaje y/o impurificaciones. La cantidad de impurificantes agregados al semiconductor es controlable en un porcentaje aceptable, ya que en la actualidad se dispone técnicas con muy alta resolución en este campo.

2.2.1 Teoría de bandas

En una buena aproximación en torno a la teoría de bandas, podemos decir que cuando un átomo esta completamente aislado no hay interacción entre las funciones de onda de sus electrones, de tal manera que se conservan los niveles energéticos de cada átomo, según la teoría de los orbitales atómicos. Los sólidos semiconductores cristalinos están formados por un arreglo periódico de átomos, en donde los niveles de energía del sólido se agrupan en bandas de energía llamadas bandas de estados electrónicos.

Para un sistema de N átomos aislados en un cristal, los niveles atómicos $2s$ y $2p$ se amplían a bandas de energía; conforme el espaciamiento interatómico disminuye, estas bandas se hacen más anchas y terminan en superponerse conformando nuevos niveles de energía permitidos, la división en dos bandas, cada una de las cuales cuenta ahora precisamente con $4N$ estados. Del cumplimiento del principio de exclusión de Pauli (ver Figura 1) se encuentra que cada orbital molecular constituye un nivel de energía dentro de la banda de estados electrónicos.

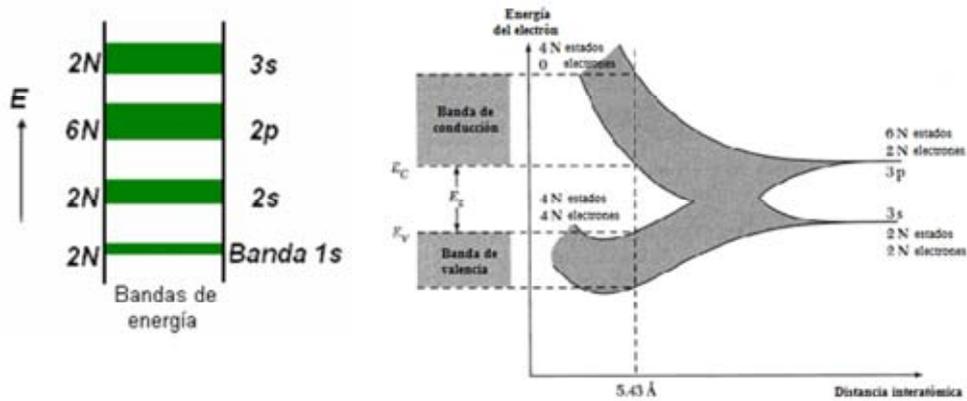


Figura 1. Formación de Bandas de energía como función de la separación de los átomos [12].

La banda de estados electrónicos se encuentra esquematizada en la Figura 2. El ancho de las bandas y su separación dependerá del tipo de átomos, el tipo de enlace entre ellos y de su estructura cristalina. El valor de la brecha prohibida se da en electronvolt (eV). En la Tabla 2 se observa la energía de brecha prohibida para ciertos materiales semiconductores.



Figura 2. Bandas de energía en sólidos; a) 0 °K ; b) 300°K [11].

Tabla 2. Valores de E_g a 25°C para varios semiconductores [12].

<i>SEMICONDUCTOR</i>	E_g (eV)	<i>SEMICONDUCTOR</i>	E_g (eV)
Si	1.11	InSb	0.18
Ge	0.67	ZnS	3.60
SiC	2.86	ZnO	3.37
AlP	2.45	ZnSe	2.70
AlAs	2.16	ZnTe	2.25
AlSb	1.60	CdS	2.42
GaP	2.26	CdSe	1.73
GaAs	1.43	CdTe	1.58
GaSb	0.70	PbS	0.37
InP	1.35	PbSe	0.27
InAs	0.36	PbTe	0.29

2.2.2 Conductores, semiconductores y aislantes

En el modelo de estructura de bandas, los materiales semiconductores poseen una energía E_g mucho menor que los aislantes, en estas circunstancias los semiconductores le permiten promocionar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción con una pequeña energía térmica. Por otro lado, las bandas de valencia y de conducción pueden estar superpuestas de tal manera, que los electrones se encuentran en una banda con gran cantidad de estados disponibles, por tanto, los electrones pueden moverse libremente bajo la influencia de un campo eléctrico, dando origen a la conducción eléctrica. Para el caso de un aislante o dieléctrico, E_g es bastante grande, de tal manera que se necesita una gran cantidad de energía para promover una transición electrónica, por ello no hay paso de electrones de una banda a la otra [11]. Como la banda de valencia se encuentra llena, no hay estados de energía disponibles para que se lleve a cabo el movimiento de los electrones y como la banda de conducción está vacía no hay transporte de carga.

2.2.3 Semiconductores directos e indirectos

Otra particularidad importante en los semiconductores es la posición relativa de los máximos y mínimos de las bandas de valencia y de conducción respectivamente con respecto al eje del vector de onda k . Por ejemplo, si la posición del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están localizados sobre el eje $k = 0$, el electrón puede efectuar un salto desde banda de conducción y caer a un estado vacío en la banda de valencia. En esta acción el electrón libera energía emitiendo un fotón de energía igual a la energía del ancho de la brecha. Los materiales que presentan este tipo de proceso se conocen como semiconductores directos. Un ejemplo de estos materiales, son: GaAs, ZnSe y ZnO, entre otros. También se puede dar para el caso cuando el mínimo de la banda de conducción no coincide con el eje $k = 0$, en estas circunstancias un electrón que esta localizado en el mínimo de esta banda, no cae directamente a la de valencia, lo cual implica un cambio en k . La diferencia de energía asociada a la diferencia de k , generalmente es liberada y absorbida por la red emitiendo un fonón. Este tipo de semiconductores son conocidos como semiconductores indirectos. Un ejemplo de estos, es el Si y Ge entre otros [13]. La representación geométrica de este modelo de bandas y proceso se puede ilustrar en la Figura 3.

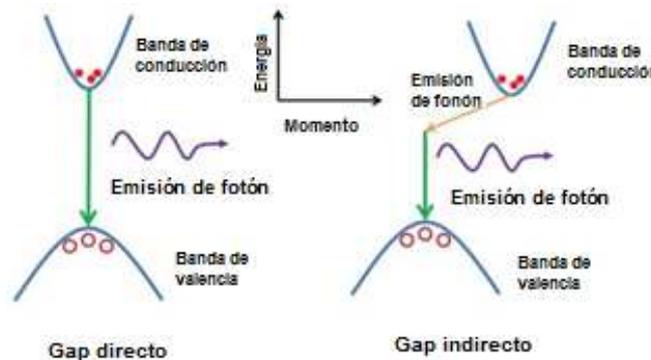


Figura 3. Semiconductores directos e indirectos.

2.2.4 Semiconductores intrínsecos o puros

En el cero absoluto, el semiconductor es un aislante ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. A temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden promocionarse a la banda de conducción a través de la brecha prohibida, quedando unos estados vacíos en la banda de valencia que contribuyen a la conducción y se comportan como partículas cargadas positivamente denominadas huecos. Los electrones en la banda de conducción son libres de moverse debido a los muchos estados de energía disponibles. Al aumentar la temperatura aumenta el paso de electrones a la banda de conducción y con ello aumenta también

la conductividad eléctrica del material. Cuando el electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia son creados por excitación se llaman par electrón-hueco. Un semiconductor intrínseco es aquel en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante excitación térmica a través de la brecha prohibida de energía. La concentración de electrones y huecos siempre debe ser la misma, ya que la excitación térmica de un electrón origina sólo un hueco, es decir todo el cristal es conformado por la distribución periódica de solo una especie química [13].

2.2.5 Semiconductores extrínsecos o impurificados

Un semiconductor extrínseco es un material cristalino con imperfecciones en la red ya sea por átomos impurificantes o por defectos. Al impurificar un material cristalino, los átomos que no pertenecen a la red cristalina entran de forma sustitucional en la red. De acuerdo al átomo impurificante el semiconductor se convierte en tipo n o tipo p . Por ejemplo si al Silicio (Si), el cual pertenece al grupo IV de la tabla periódica, lo impurificamos con átomos de Fósforo (P), el cual es un átomo donante de electrones a la banda de conducción del material puesto que pertenece al grupo V y tiene un electrón libre más que el Si, se dice entonces que el Si es un semiconductor extrínseco tipo n con un exceso de electrones en la banda de conducción. En cambio si el Si es impurificado con Boro (B), al pertenecer al grupo III este carece de un electrón menos que el Si en la capa de valencia [12], [13]. Esta ausencia de electrones se le denomina “huecos”, por lo tanto el Si se convierte en un semiconductor extrínseco tipo p con un exceso de huecos.

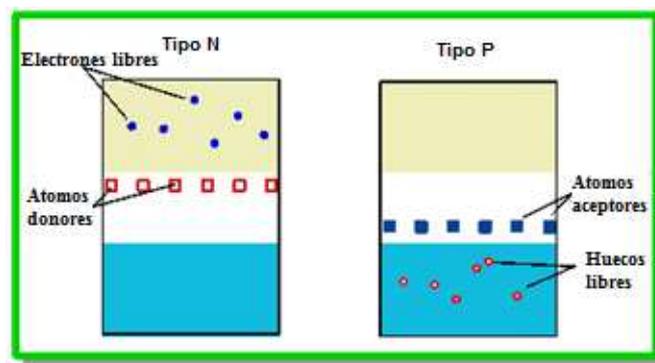


Figura 4. Semiconductor tipo n y tipo p

2.3 Dióxido de Titanio

En la actualidad, el desarrollo de materiales con aplicaciones en fotocatalisis y energías renovables está siendo muy estudiado, y entre todos ellos el dióxido de titanio (titania) es el material a elegir. Este material tiene diversas propiedades físico-químicas que lo hacen muy atractivo, versátil y apropiado para una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. Debido al alto índice de refracción el TiO_2 es el pigmento blanco más usado para las pinturas, alimentos y otros productos (bronceadores, crema dental) [10]. Tiene aplicaciones biomédicas (implantes dentales y ortopédicos) debido a la biocompatibilidad que presenta cuando pasiva la superficie del Ti. La fotoestabilidad del dióxido de titanio lo hace útil en fotocatalisis [8], foto clivaje de agua (para la producción de H_2), y en dispositivos fotovoltaicos [9]. Este material semiconductor (generalmente tipo n -exceso de portadores de carga negativa) es sensible a la luz que absorbe, precisamente radiación electromagnética cerca de la región UV (3.2 eV o el equivalente en longitud de onda 387.45nm). El TiO_2 es ampliamente usado en dispositivos como sensores de gas [10], debido principalmente a que las propiedades eléctricas y ópticas cambian durante la absorción de algunas moléculas específicas o con la temperatura. Es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos (condición deseada en las celdas fotoelectroquímicas) y en aplicaciones industriales en donde se requiere disminuir el proceso de corrosión en metales. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico.

El amplio intervalo de propiedades del dióxido de titanio (algunas de ellas únicas) ha generado un interés cada vez mayor en muchos campos de la ciencia básica y aplicada. Esto llevó a muchos grupos de investigación a inclinarse en su estudio, producción, manipulación y aplicación (que parece ser la solución a un sinnúmero de problemas); que se refleja en la cantidad de publicaciones recientes incluyendo las versiones nanoestructuradas.

El dióxido de titanio es tal vez uno de los óxidos mas estudiados, tanto en volumen como en película delgada. Existe principalmente en tres diferentes formas alotrópicas, cada una obviamente, con diferentes propiedades electrónicas, ópticas y estructurales. Las fases cristalinas del TiO_2 son rutilo, anatasa y broquita [1]. La estructura cristalina y algunas propiedades físicas de cada fase se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades importantes de las diferentes fases cristalinas del TiO_2 [1].

Fase	Índice de refracción	Densidad (g.cm^{-3})	Estructura cristalina	Constante dieléctrica	Gap (eV)
Anatasa	2.49	3.79	Tetragonal a = 3.7842 Å c = 9.5146 Å	31	3.2
Rutilo	2.903	4.26	Tetragonal a = 4.5845 Å c = 2.9533 Å	86	3
Broquita	2.58	4.23	Ortorrómico a = 9.184 Å b = 5.447 Å c = 5.145 Å	14	2.2

Existen también otras estructuras como la cotunnita TiO_2 , que ha sido sintetizada a altas presiones y que es uno de los materiales policristalinos más duros conocidos actualmente [1]. Sin embargo, sólo el rutilo y la anatasa tienen aplicaciones y han sido estudiados con técnicas de ciencia de superficies. Sus celdas unitarias se muestran en la Figura 5. En ambas estructuras el bloque principal consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica.

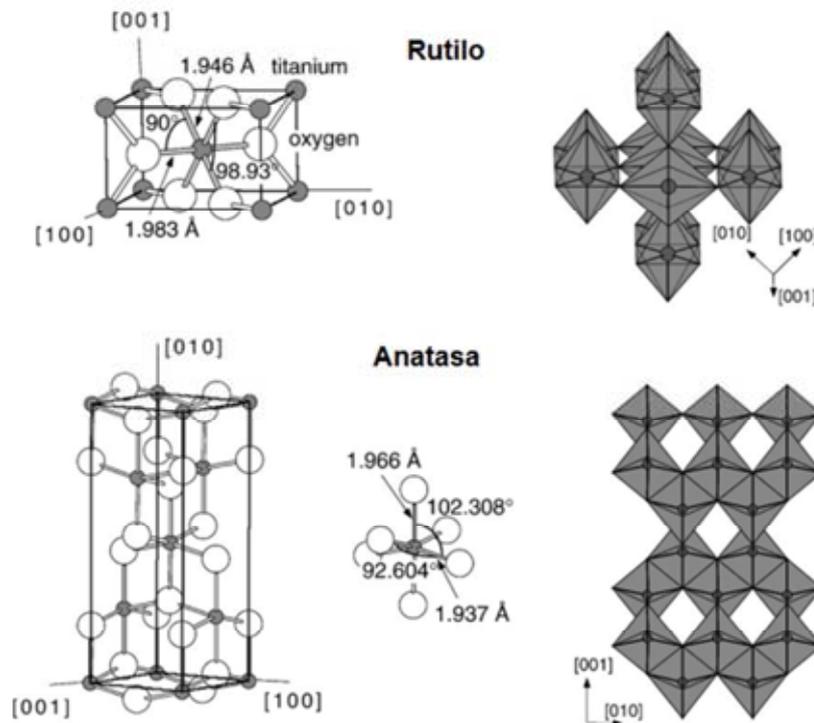


Figura 5. Estructuras del rutilo y la anatasa [1].

2.4 MOCVD

Este objetivo presentaba un interés adicional, debido a que, pese al uso extensivo de esta técnica a nivel internacional tanto en investigación como a nivel industrial [5], [6], el método MOCVD no ha sido particularmente desarrollado en nuestro país.

El apartado destinado a la descripción de la técnica MOCVD lo comenzaremos encuadrándola dentro de las distintas técnicas de crecimiento de capas delgadas, comparándola con estas y mostrando las ventajas y desventajas del MOCVD. Después explicaremos el fundamento del crecimiento MOCVD y describiremos tanto las condiciones hidrodinámicas como cinéticas en las que tiene lugar el depósito de la capa delgada, así como el régimen limitante del proceso de crecimiento. A continuación estudiaremos algunos de los elementos de especial interés a la hora de realizar un proceso MOCVD, como el gas portador, los precursores metalorgánicos y los sustratos sobre los que se deposita la capa. De este plano más general pasaremos a analizar nuestro caso, describiendo nuestro laboratorio y nuestro sistema MOCVD.

En el segundo apartado describiremos las características fundamentales de las diversas técnicas que hemos empleado en la caracterización estructural y morfológica de las muestras.

2.4.1 Las técnicas de crecimiento de capas delgadas.

Entre las diversas posibilidades disponibles para el crecimiento de materiales en capa delgada, podemos destacar cuatro grandes metodologías, si bien dentro de cada una de ellas existen múltiples variantes. Estas metodologías son: la epitaxia en fase líquida (LPE Liquid Phase Epitaxy), la epitaxia en fase vapor (VPE Vapour Phase Epitaxy), las técnicas físicas de deposición de capas delgadas, entre las que destaca la epitaxia de haces moleculares (MBE Molecular Beam Epitaxy) y el MOCVD. En esta última técnica, como ya hemos anunciado, centraremos el resto del apartado, de las otras pasamos a hacer una breve descripción comparativa. En la Tabla 4 aparecen resumidas las ventajas y desventajas de cada una de estas técnicas:

Tabla 4. Ventajas y desventajas de las distintas técnicas de crecimiento epitaxial [5].

Técnica	Ventajas	Desventajas
LPE	-Simple -Alta pureza	-Falta de flexibilidad -Falta de versatilidad -Dificultad para lograr uniones abruptas
VPE	-Simple -Producción en gran escala	-No permite crecer compuestos con Al y difícilmente de Sb -Dificultad en lograr uniones abruptas -Posibles fuentes peligrosas
MBE	-Uniformidad de las capas -Uniones abruptas -Monitorización del proceso <i>in situ</i> -Alta pureza	-Dificultad del crecimiento de compuestos de As/S/P -Cara -Baja producción
MOCVD	- Alta versatilidad -Uniones abruptas -Alta pureza	-Fuentes caras -Hay que controlar muchos parámetros cuidadosamente -Precursores potencialmente peligrosos

La epitaxia en fase líquida es una técnica que ha jugado un papel clave en las primeras investigaciones en semiconductores III-V y II-VI, así como en su producción. Es un método de crecimiento en equilibrio termodinámico. Básicamente la técnica consiste en una solución líquida, a relativamente alta temperatura, del material a crecer en un disolvente tal que el

material presente un buen coeficiente de difusión en el disolvente (por ejemplo, una solución de GaAs en Ga), al tiempo que se disminuye la temperatura de la transición de fase líquido/sólido. El objetivo es crecer a una temperatura más baja que el punto de fusión del material lo que se consigue con esta concentración del líquido no estequiométrica. Esta solución se encuentra sobresaturada de forma que al poner en contacto el baño líquido con el sustrato se deposita en este el material a crecer [14]. Se trabaja en una atmósfera de gas inerte, generalmente H_2 , con un flujo constante que va limpiando la atmósfera residual. Se trata de un sistema de crecimiento extremadamente simple que produce capas de excelente calidad y que alcanza unos niveles de pureza admirables, debido en parte a los materiales de alta pureza que se usan típicamente como disolventes y a la purificación inherente al proceso que sucede durante la transición de líquido a sólido para solutos con unos coeficientes de distribución menores a la unidad [5]. Pero también esta simplicidad, que la hace tan atractiva, limita en último término su flexibilidad, el crecimiento de estructuras multicapa con uniones extremadamente abruptas es difícil por LPE. Por otro lado la uniformidad en el grosor de las capas es pobre. También presenta dificultades en crecer ciertos materiales, como los compuestos que contienen Al e In, debido a su alto coeficiente de distribución. Pero, pese a sus limitaciones, la LPE, para algunos materiales y aplicaciones, es la técnica que da resultados más adecuados [5].

La epitaxia en fase vapor permite en algunos casos crecer a temperaturas más bajas que las empleadas en el crecimiento LPE lo que ayuda a evitar en mayor medida la contaminación por impurezas [15]. Dentro de esta categoría cabe incluir una gran variedad de técnicas basadas en la reacción química de diversos compuestos para producir un material en forma de capa delgada. De especial interés tecnológico es el uso de hidruros (HVPE Hydride Vapour Phase Epitaxy), donde los elementos del grupo V (para materiales III-V) y del grupo VI (para materiales II-VI) son transportados a la superficie de crecimiento usando hidruros, y el uso de cloruros (CIVPE Chloride Vapour Phase Epitaxy), donde el catión y el anión son transportados usando sus respectivos cloruros [5]. Aunque la versión más comercial es una técnica mixta donde el catión se transporta en forma de cloruro y el anión en forma de hidruro. Esta técnica ha jugado un papel determinante en el desarrollo de los compuestos III-V, siendo obtenido por ella el primer GaAs de alta pureza y produciéndose LEDs de GaAsP [15], a escala comercial. En esta técnica se hace necesario un adecuado control de los gases, con control de presión y de flujo que permita mantener condiciones constantes de reacción durante todo el proceso y aseguren la uniformidad y reproducibilidad. Pero el control de estructuras multicapa es difícil, y las capas alternadas se obtienen normalmente moviendo físicamente el sustrato entre varios reactores de un mismo sistema. La utilización como precursores de compuestos metalorgánicos da lugar al MOVPE (MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy) o como lo venimos llamando MOCVD, que por su importancia y sus características se estudia como una técnica independiente aunque tiene su fundamento en la VPE.

La epitaxia de haces moleculares (MBE, Molecular Beam Epitaxy) es la técnica más avanzada del conjunto de técnicas que emplean métodos físicos en la preparación de capas

delgadas. Dentro de este grupo de métodos encontramos la evaporación en vacío y la pulverización catódica (más conocida por su nombre en inglés sputtering) y dentro de cada una de ellas multitud de variantes. Centrándonos en el MBE, esta es la técnica principal responsable de la revolución en los dispositivos físicos debido a las posibilidades que presenta en la obtención de estructuras multicapa y superredes. En la MBE se forma un haz de moléculas o átomos neutros del material a depositar mediante calentamiento del material, en un recinto pequeño, denominado célula de efusión. El recinto está herméticamente cerrado a excepción de un pequeño orificio, consiguiéndose altas presiones, que hacen que el gas salga despedido por el orificio en forma de haz que se hace incidir sobre el sustrato. Controlando la apertura y corte de las diferentes células se consigue formar capas alternadas de distinta composición, con uniones abruptas [15]. Así, las fuentes elementales se evaporan a una velocidad controlada consiguiendo un depósito en el sustrato calentado, y a bajas velocidades de crecimiento una capa epitaxial. El crecimiento requiere de ultra alto vacío (UHV Ultra-High-Vacuum) para evitar que el haz de partículas sea absorbido o reaccione con el oxígeno del aire, además de prevenir el depósito de impurezas. En este ambiente de UHV el proceso de crecimiento puede ser monitorizado a medida que la película crece capa a capa [5]. Esta técnica ha permitido el desarrollo de una ingeniería de materiales siendo posible diseñar y fabricar a medida materiales que dan lugar a dispositivos con propiedades muy específicas.

Por otro lado la necesidad de UHV hace de ella una técnica cara y de costoso mantenimiento, además el diseño de los reactores limita parcialmente una producción a gran escala, siendo estos los principales inconvenientes de la técnica, que dificultan la introducción del MBE en la producción industrial. Su mayor problema de cara a su uso en el crecimiento de materiales es la dificultad en el crecimiento de compuestos que contengan fósforo ya que se deposita en las paredes contaminando el aparato para posteriores crecimientos. Además el crecimiento de compuestos que tengan arsénico es particularmente difícil [15]. Pero a pesar de estos inconvenientes el MBE es una técnica que produce heteroestructuras con uniones abruptas de magnífica calidad, de alta pureza y uniformidad, con el inconveniente económico como principal handicap.

2.4.2 Fundamentos de la técnica MOCVD

El MOCVD es una técnica de crecimiento epitaxial en fase vapor donde se utilizan precursores metalorgánicos como material fuente, de los elementos a depositar. Generalmente se considera que la investigación en esta técnica empezó con los trabajos de Manasevit y Simpson a final de los sesenta y principios de los setenta [16], aunque recientemente se han dado a conocer dos patentes que remontan su primer empleo a 1953, donde Scott y colaboradores utilizan TEIn y SbH₃ para formar InSb, y una posterior para el crecimiento de GaAs [15].

Las nuevas exigencias impuestas a los dispositivos electrónicos requieren de complejas estructuras de alta pureza que la mayoría de las veces necesitan heteroestructuras con uniones

abruptas. Como hemos visto la LPE y la VPE se encuentran con serias dificultades a la hora de llevar a cabo estos dispositivos, lo que llevó a la investigación de otros sistemas de crecimiento que cumplieran estos requisitos. El MOCVD y el MBE se han mostrado como dos técnicas capaces de producir dispositivos de estas características. El MBE es capaz de hacer uniones que consten de una única monocapa, y aunque el MOCVD no llega a este nivel de control se producen uniones prácticamente atómicas, haciendo que, en general, los dispositivos producidos por MBE y MOCVD presente características parecidas. Frente a la posibilidad de control del crecimiento capa a capa que ofrece el MBE, el mayor atractivo del MOCVD es su capacidad de producción a gran escala y su versatilidad. El MOCVD es la técnica más versátil, virtualmente se pueden crecer con ella todos los compuestos III-V y II-VI, mientras que las otras técnicas, como hemos visto en el apartado anterior, presentan dificultades para cierto tipo de elementos [5].

Por otro lado el MOCVD también presenta una serie de inconvenientes, como el elevado número de parámetros que es necesario controlar para asegurar la uniformidad y reproductibilidad del proceso. Además en muchos de los casos los precursores metalorgánicos son peligrosos y caros, aunque el coste de un sistema MOCVD es sensiblemente inferior al de un sistema MBE.

La fuente de material para el crecimiento MOCVD son los precursores metalorgánicos. En la epitaxia en fase vapor con un sistema de flujo abierto, el gas portador, en el caso del MOCVD generalmente H_2 , N_2 , He o Ar, que contiene las especies reactivas, se hace pasar sobre o hacia el sustrato caliente. La temperatura a la que se encuentra el sustrato hace que las moléculas metalorgánicas se pirolizen, produciéndose, en la superficie del sustrato, una serie de procesos químicos y físicos que dan lugar al depósito del material que forma la capa delgada, obteniéndose además otros productos que deben abandonar la capa para que el proceso de crecimiento se siga desarrollando [15]. Esta secuencia se muestra esquemáticamente en la Figura 6.

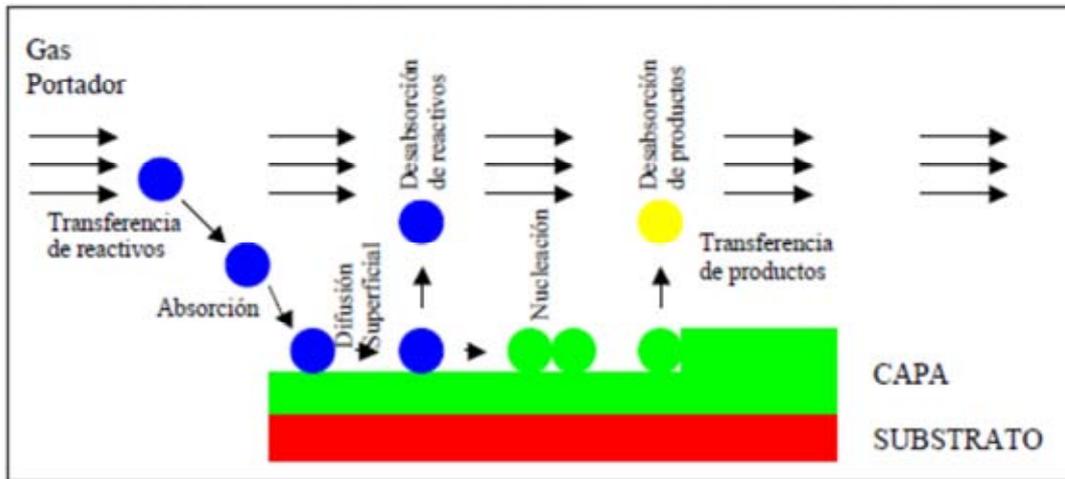


Figura 6. Esquema de la secuencia de eventos en el crecimiento en fase gaseosa.

La secuencia de pasos que, en general, ocurren durante el crecimiento MOCVD según el esquema señalado son:

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

Durante el paso 2 es recomendable que los reactivos se difundan hacia la superficie evitando reacciones en la fase gaseosa ya que pueden producir nucleación homogénea en el gas con el subsiguiente depósito microcristalino. En algunos casos, debido a la naturaleza de los precursores, estos pueden reaccionar en la fase gaseosa a una temperatura más baja que la temperatura del sustrato, para evitarlo, una posibilidad es hacer llegar a los diferentes reactivos hasta la zona de depósito por diferentes vías. Los pasos que hemos enumerado en la secuencia de crecimiento ocurren en serie, de manera que si uno de ellos es más lento que los otros, ese paso determinará la velocidad del proceso de deposición, a este paso se le llama paso limitante.

Los siete pasos de un proceso MOCVD podemos agruparlos en dos procesos principales que llevan al crecimiento de la capa delgada. Los pasos 1, 2, 6 y 7 están relacionados con el

transporte de material, son los pasos que suministran reactivos a la zona de crecimiento cristalino y que retiran los productos. Los pasos 2 y 6 representan la transferencia de especies entre el flujo principal de gas y la superficie de crecimiento, lo que ocurre mediante procesos físicos como la difusión o la convección. En ellos juega un papel determinante las condiciones hidrodinámicas en las que se efectúa el crecimiento. Aquellos procesos cuya velocidad este limitada por estos pasos se dice que están limitados por el transporte de masa o por difusión. Los pasos 3, 4 y 5 (absorción, reacciones superficiales, desabsorción) representan reacciones químicas y físicas que involucran la superficie del sustrato y que ocurren allí. La velocidad a la que acontecen estos pasos está determinada por la cinética de las reacciones. Los procesos limitados por estos pasos se dice que estan químicamente, superficialmente o cinéticamente limitados. Se puede distinguir otro caso y es el de procesos en los cuales la velocidad de transferencia entre el flujo principal del gas y el sustrato y la velocidad de las reacciones en el sustrato son mayores que la velocidad de entrada de reactivos (el paso limitante sería el 1), en este caso se dice que el proceso está limitado por la entrada de material. No consideraremos este último caso y vamos a considerar la limitación cinética y por difusión, para lo cual deberemos profundizar en las condiciones hidrodinámicas y cinéticas del proceso MOCVD.

2.4.3 Condiciones cinéticas

Uno de los procesos principales que puede limitar la velocidad del crecimiento es la velocidad de reacción en el sustrato. Este es un proceso complejo ya que a la absorción, reacción en la superficie, y desabsorción tenemos que añadir la difusión superficial de las especies, la incorporación a la capa de los reactivos, la desabsorción de reactivos de la capa, toda una serie de procesos que son difíciles de analizar por separado, por lo que en algunos casos todo este complejo proceso se modeliza mediante una única ecuación general, véase, entre otras, las referencias [17]:



Donde A y B serían los reactivos en fase gaseosa (indicado por el subíndice (g)), C el material sólido depositado en la capa (indicado por el subíndice (s)) y D los residuos, el resto de productos de la reacción. La velocidad de formación de la especie C, es decir de la capa, R_c seguirá un comportamiento exponencial con la inversa de la temperatura, y vendrá determinada por:

$$R_c = vMA_0 \prod_{j \text{ reactivos}} C_j \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Donde v es el coeficiente estequiométrico de C en la reacción, M es la masa molecular de C, C_j es la concentración molar de la especie j, R es la constante de los gases ideales, A_0 es el factor preexponencial que se puede entender como la frecuencia de reacción entre las moléculas de los precursores, a E_a es la energía de activación del proceso y T la temperatura en grados Kelvin. A_0 y E_a son conocidos como parámetros de Arrhenius.

2.4.4 Mecanismos limitadores del proceso de crecimiento

Como hemos visto en el apartado 2.4.2 Fundamentos de la técnica MOCVD los procesos de llegada de los precursores a la superficie, por convección y difusión, y de reacción en el sustrato se presentan de forma sucesiva en el crecimiento MOCVD, por lo que si uno de estos procesos es intrínsecamente más lento, será ese proceso el que gobierne la velocidad de crecimiento de la capa depositada. En el apartado anterior hemos estudiado la dependencia de la velocidad de crecimiento para cada uno de estos procesos, que en ambos casos depende de la temperatura, pero con una dependencia diferente en cada uno de ellos. Así, si representamos la velocidad de crecimiento (V_c) frente a la temperatura de crecimiento (T_c), podemos obtener una valiosa información sobre el proceso limitante de la velocidad de crecimiento, como se muestra esquemáticamente en la Figura 7.

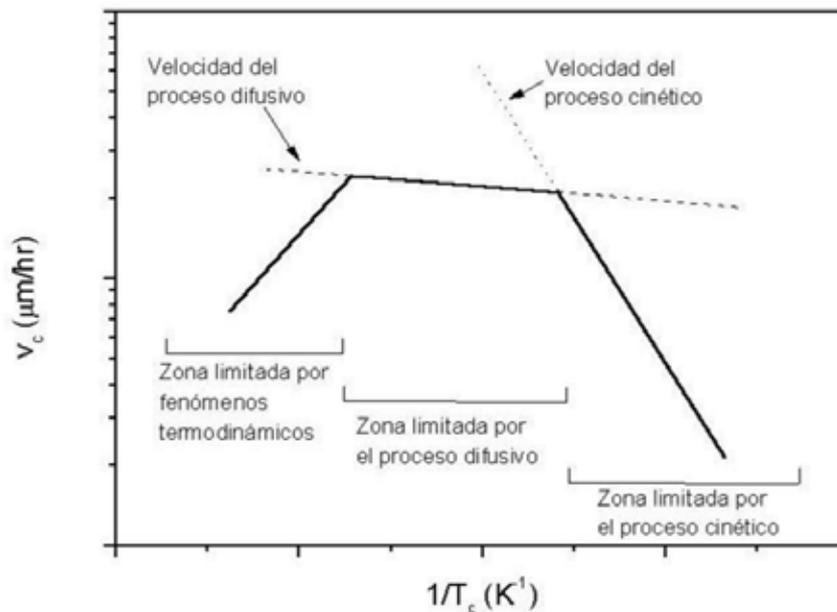


Figura 7. Representación esquemática la velocidad de un crecimiento MOCVD (línea continua) frente a la T_c . Nótese la escala logarítmica de la velocidad de crecimiento [15].

A baja temperatura, la V_c depende exponencialmente de la T_c por lo que el proceso limitante será la cinética de la reacción como lo predice la ecuación (2), la energía de activación del proceso dependerá de los diferentes procesos enumerados en los pasos 3, 4 y 5, y es fácilmente calculable experimentalmente. Dentro de la región de control cinético la V_c disminuye al bajar T_c debido a que la reacción está menos favorecida como consecuencia de la menor descomposición de los precursores metalorgánicos. En esta zona cobra gran importancia el sustrato ya que, de su naturaleza y morfología, dependerán en gran medida los procesos superficiales que limitan la reacción.

A medida que aumenta la temperatura, la dependencia de V_c con T_c pasa de ser exponencial a ser del tipo $V_c \propto T_c^{3/2}$, pasando a la región limitada por la difusión, al aumentar T la velocidad de la reacción aumenta exponencialmente mientras que la velocidad del proceso difusivo lo hace más lentamente, hasta que el proceso difusivo pasa a ser el proceso limitante. Como veremos en los capítulos posteriores el cambio de una región a otra no es tan brusco como se muestra en el esquema de la Figura 7, sino que es más gradual. En esta región V_c , varía relativamente poco con T_c , dependiendo esencialmente de los fenómenos de transferencia de la fase gaseosa a la superficie del sustrato, que están relacionados con la concentración total de precursores en el gas portador y con el sistema de crecimiento (presión, geometría del reactor,...) que determinan el comportamiento del fluido en el reactor, en esta región las condiciones hidrodinámicas juegan un papel determinante en la velocidad de crecimiento [17], [18].

Además de estas dos zonas ya analizadas se observa una tercera región, si continuamos aumentando T_c , donde la velocidad de crecimiento disminuye [5]. Esta disminución puede ser atribuida a distintos fenómenos tales como la desabsorción de reactivos de la superficie, la reevaporación de material de la capa, la disminución de reactivos debido a su deposición en las paredes del reactor (proceso limitado por la entrada de reactivos), o razones de tipo termodinámico en procesos exotérmicos, por lo que normalmente recibe el nombre de zona limitada por los procesos termodinámicos [18]. Esta región generalmente presenta poco interés a la hora de realizar los crecimientos debido al escaso control que se tiene sobre los procesos que en ella intervienen y a que siempre es recomendable reducir la temperatura de crecimiento.

Como ya hemos mencionado, es conveniente realizar los crecimientos a baja temperatura. Sin embargo, si la temperatura de crecimiento se disminuye considerablemente, la velocidad de difusión superficial de los átomos es pequeña, con lo cual estos no podrán difundirse hasta las posiciones energéticamente más favorecidas (las de la red cristalina), lo que va en detrimento de la calidad de la capa, y tendremos la formación de una capa amorfa o microcristalina. Además, a baja temperatura la eficiencia de la pirólisis de los precursores metalorgánicos disminuye exponencialmente con T_c , lo que no es recomendable debido al elevado coste de éstos. En la zona limitada por el transporte de masa variaciones de T_c no entrañan cambios significativos en la velocidad de crecimiento, además en esta región al ser la T_c más elevada los átomos disponen de más energía para colocarse en los lugares energéticamente más favorables y formar así una

capa epitaxial. Por estos motivos el régimen limitado por la transferencia de masa es el que generalmente se utiliza en el crecimiento MOCVD [5], [15].

2.4.5 Gas portador

Una vez estudiados los fundamentos del método MOCVD vamos a centrarnos en algunos de los aspectos de especial interés a la hora de realizar los crecimientos mediante esta técnica. Comenzaremos este análisis estudiando el gas portador, que es el encargado de llevar los precursores metalorgánicos disueltos hasta el sustrato. El tipo de gas portador juega un papel importante en el crecimiento MOCVD, ya que de sus características dependerá el comportamiento hidrodinámico del proceso. La primera condición que ha de cumplir el gas portador es la de presentar un carácter inerte de forma que no se produzcan reacciones químicas entre él y los precursores metalorgánicos. Por este motivo los gases más utilizados como portadores suelen ser el H₂, el He, el N₂ y el Ar. En este sentido, también se debe tener en cuenta la reactividad del gas portador con el sustrato y con la capa a depositar, ya que este factor también puede limitar la elección del gas portador, como en el caso de los crecimientos MOCVD de óxidos II-VI, como el ZnO y el CdO donde no es recomendable el empleo de H₂ como gas portador, ya que, debido a su carácter reductor, afecta al crecimiento y propiedades de las capas.

Otra de las características que hemos de tener en cuenta a la hora de la elección del gas portador, es el tipo de flujo en el interior del reactor al que dará lugar. Para la reproductibilidad del proceso y para la homogeneidad de la capa depositada es preferible tener un flujo laminar libre de torbellinos. Así, es conveniente realizar una caracterización hidrodinámica general del sistema que nos permita decantarnos por un tipo u otro de gas portador. Una manera sencilla y práctica de realizar esta caracterización es mediante los números adimensionales de Reynolds (Re) y de Rayleigh (Ra) [19], que son el resultado de escalar las ecuaciones de transporte. Tanto para el número de Reynolds, como para el número de Rayleigh, se pueden definir unos valores críticos Re_{crit} y Ra_{crit} [20]. Si un sistema presenta un Re inferior al Re_{crit} el flujo será laminar, mientras que si presenta un $Ra < Ra_{crit}$ el flujo no presentará torbellinos debidos a la convección libre.

El número de Reynolds caracteriza el comportamiento dinámico del flujo dándonos la relación entre las fuerzas inerciales y las viscosas:

$$Re = \frac{\rho v h}{\mu} \quad (3)$$

donde ρ es la densidad del fluido, v es la velocidad media, h es la altura del reactor y μ la viscosidad dinámica del fluido. Para un Re bajo, el flujo es laminar y dominan las fuerzas viscosas, por el contrario si Re es grande, el flujo será turbulento y dominarán las fuerzas

inerciales. El valor crítico del número de Reynolds para el cual se produce la transición de flujo laminar a flujo turbulento en un tubo es $Re_{crit} \sim 2300$.

Por otro lado el hecho de tener un gradiente de temperaturas en el reactor puede introducir convección libre que da lugar a torbellinos longitudinales (eje de rotación paralelo a la dirección de desplazamiento del fluido), esto ocurrirá en un tubo cuando el valor del número de Rayleigh

$$Ra = \frac{g C_p \rho^2 h^3 \Delta T}{\mu \lambda T} \quad (4)$$

exceda el valor crítico $Ra_{crit} \sim 1707$. En la ecuación (4) g es la aceleración de la gravedad, C_p el calor específico y λ la conductividad térmica del fluido.

El análisis de los números de Re y Ra nos permite hacer una evaluación previa, comparando el tipo de régimen hidrodinámico que obtendremos en caso de usar un determinado gas portador u otro, ya que para unas mismas condiciones de flujo y temperatura, y para un mismo reactor, el valor de Re y Ra dependerá de parámetros propios del gas portador como λ , C_p , μ y ρ .

2.4.6 Precursores metalorgánicos

Las moléculas metalorgánicas usadas en el crecimiento MOCVD están generalmente formadas por un átomo de los grupos II, III, V o VI, ligado a uno o varios radicales orgánicos y/o hidrógeno. La notación más común empleada en los trabajos de MOCVD para nombrar a los precursores es M, E, NP, IP, NB, IB, TB y A para designar a los radicales metil, etil, n-propil, i-propil (o isopropil), n-butil, i-butil, t-butil y alil. La naturaleza química de estas moléculas permite su pirólisis a temperaturas relativamente bajas, liberando los átomos de interés y dando lugar al depósito de la capa, dejando como residuo diversas moléculas orgánicas.

Existen diferentes moléculas metalorgánicas de un mismo elemento, la elección de una u otra a la hora de realizar una determinada experiencia de crecimiento dependerá por un lado de las condiciones en las que se quiere realizar el crecimiento, como por ejemplo la temperatura, y por otro de las características específicas del precursor o precursores metalorgánico/s. Hay cuatro aspectos fundamentales que se han de tener en cuenta a la hora de elegir los precursores metalorgánicos de cara a realizar un determinado depósito, la pirólisis del precursor, su volatilidad, su estabilidad y su pureza.

Una consideración fundamental merece la pirólisis de los precursores en la que juega un papel relevante la energía del enlace metal-carbono, que es de especial importancia en la homólisis del radical libre. La energía del enlace metal-carbono depende del metal (electronegatividad) y del tamaño y configuración del radical. Por lo general una mayor electronegatividad implica una mayor energía del enlace y la energía del enlace disminuirá a

medida que el número de carbonos ligados al carbono central del radical aumente como se puede apreciar en la Tabla 5, donde el debilitamiento del enlace se asocia a la deslocalización del electrón libre, el que forma el enlace, del radical. Una mayor energía del enlace conlleva una temperatura de pirólisis superior.

Tabla 5. Fuerza del enlace radical-hidrógeno, para varios tipos de radicales [5].

Radical	M	E	NP	IP	TB	A
Energía (kcal/mol)	104	98	98	95	91	88

A la hora de diseñar el crecimiento de un material concreto es conveniente elegir los precursores de los diferentes elementos con unas temperaturas de pirólisis lo más parejas posibles para evitar problemas de uniformidad, manteniendo la relación entre las cantidades de los precursores lo más constante posible en un amplio rango de temperaturas y, así mismo, aprovechar en lo más posible los precursores. Por otro lado siempre es recomendable realizar el crecimiento a baja temperatura, siempre que esto no vaya en detrimento de la calidad cristalina del depósito, por las siguientes razones [15]:

- Para reducir la incorporación de impurezas.
- Para permitir cambios abruptos en los perfiles de impurificación, debido a los coeficientes de difusión relativamente altos de la mayoría de los impurificantes.
- Para permitir altas concentraciones de impurificación ya que esta no está limitada por la pirólisis en comparación con la incorporación de los elementos del material.
- Para permitir la obtención de uniones abruptas entre capas de distinta composición. La anchura de las uniones está principalmente determinada por la velocidad de difusión que depende fuertemente de la temperatura de crecimiento.
- Para obtener un crecimiento uniforme sobre áreas grandes.
- Para evitar la nucleación homogénea en la fase gaseosa que produce una disminución de reactivos y la formación de polvo.
- Para reducir o evitar el estrés producido en el proceso de enfriamiento postcrecimiento sobre un sustrato de distinto material que la capa crecida, aumenta al aumentar la temperatura de crecimiento.

El segundo aspecto importante, a considerar en el precursor, es su volatilidad, que por lo general será mayor cuanto más ligera sea la molécula [5]. Si un precursor es poco volátil, su presión de vapor será baja, por lo que para conseguir presiones relativamente altas en el reactor deberemos o bien aumentar el flujo de arrastre del gas portador, lo que afecta a las condiciones de crecimiento, o aumentar la presión de vapor aumentando la temperatura, lo que plantea el

inconveniente técnico de tener que calentar los conductos que llevan el precursor metalorgánico hasta el reactor para evitar el depósito en éstos.

La tercera característica importante a considerar, es la estabilidad del compuesto metalorgánico. Si el precursor no es estable, este se irá descomponiendo con el tiempo en su contenedor de almacenaje, lo que claramente va en detrimento de la eficiencia y la reproducibilidad del proceso.

El último aspecto a considerar son las condiciones de síntesis de las moléculas, no sólo por el encarecimiento del producto, si no por la posible incorporación de impurezas que el proceso pueda introducir, ya que el control de estas es clave en el diseño de cualquier dispositivo semiconductor, por lo que lógicamente sólo será recomendable el empleo de precursores que garanticen un grado elevado de pureza.

2.4.7 Substratos

En los procesos superficiales involucrados en el crecimiento de la capa delgada mediante MOCVD, absorción-desabsorción, difusión superficial, reacciones superficiales e incorporación a la capa, la naturaleza del sustrato juega un papel clave, debido a que en el proceso de nucleación de la capa el tipo de enlaces que ésta podrá realizar con el sustrato dependerá del tipo de átomos de éste y de cómo estén ordenados.

El papel básico del sustrato es actuar como soporte de la capa delgada, aunque también influye en la estructura y orientación de la capa, de forma que en algunas ocasiones la capa crece reproduciendo la orientación y estructura del sustrato. Cuando esto se produce se habla de epitaxia o de crecimiento epitaxial. La forma más obvia de realizar el crecimiento epitaxial de un material es utilizar un sustrato orientado del mismo material, con un adecuado control de las condiciones de crecimiento la capa crecerá con la misma orientación y estructura del sustrato, este tipo de epitaxia se conoce como homoepitaxia. Pero no siempre es posible encontrar sustratos del mismo material a crecer con la suficiente calidad cristalina, área o bajo coste, por lo que en numerosas ocasiones se opta por crecer sobre un sustrato alternativo que reúna las cualidades mencionadas. En estas condiciones el sustrato de material alternativo también puede influir en la estructura y orientación de la capa que se crece sobre él, cuando esto ocurre se habla de heteroepitaxia.

En la heteroepitaxia es de especial interés que los parámetros de malla del sustrato y de la capa sean lo más parejos posibles, ya que de no ser así, la capa, forzada a crecer con un parámetro de red, el del sustrato, crece tensionada. Esta tensión crece conforme aumenta el espesor de la capa, cuando la capa alcanza un cierto espesor crítico la tensión es tan grande que la capa se ve forzada a relajarse a su parámetro de red mediante la creación de defectos como dislocaciones. En este sentido también es conveniente que el coeficiente de expansión térmica del sustrato y capa también sean lo más cercanos posibles para evitar la introducción adicional

de defectos en el proceso de enfriamiento tras el crecimiento. Para determinados materiales tampoco es sencillo encontrar sustratos alternativos que reúnan todas estas cualidades por lo que se hace imprescindible optimizar y caracterizar el proceso de crecimiento para reducir al máximo estos defectos que van en detrimento de la calidad cristalina de la muestra.

Sin embargo, también se pueden obtener capas orientadas sobre sustratos con estructura cristalina distinta a la de la capa, ya que no sólo es la diferencia entre los parámetros de malla lo que es significativo a la hora de acoplar dos estructuras distintas, y aspectos como la reactividad del material en la interfase y formas de acople de los enlaces serán determinantes [15].

Por otro lado los sustratos cristalinos son caros y en determinadas aplicaciones tecnológicas su empleo eleva considerablemente el coste del dispositivo, un ejemplo lo tenemos en el estudio de nuevos dispositivos fotovoltaicos alternativos a las células monocristalinas de Si, basados en materiales amorfos o policristalinos crecidos habitualmente sobre vidrio, lo que reduce significativamente el coste de producción.

Todos estos motivos originan que sea conveniente caracterizar el crecimiento de un material sobre distintos tipos de sustrato para poder aprovechar al máximo las posibilidades de éste en todas sus posibles aplicaciones.

2.4.8 Nuestro laboratorio PLI MOCVD

Tras analizar los aspectos generales de la técnica MOCVD en los subapartados anteriores, en el presente subapartado pasaremos de este ámbito general a uno más concreto describiendo el caso particular de nuestro laboratorio y nuestro sistema MOCVD.

En la instalación de un laboratorio MOCVD se debe prestar especial atención a las medidas de seguridad a fin de evitar fugas, debido a que los precursores organometálicos, usados como material fuente en esta técnica, son generalmente peligrosos. Adicionalmente, como veremos en el siguiente capítulo, el gas portador empleado ha sido el hidrógeno, lo que también incide en el hecho de extremar los sistemas de seguridad, ya que el H₂ es un gas inodoro, altamente inflamable y que en alta concentración resulta explosivo en aire. En este sentido no es mala idea instar detectores de H₂, que emiten una alarma sonora cuando detecten concentraciones de H₂ en el aire de 40 p.p.m. Por otro lado, algunos sistemas MOCVD presentan una serie de detectores que hacen que este pase a funcionar en modo seguro cuando se detecta algún posible fallo en la seguridad.



Figura 8. Equipo PLI MOCVD

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen las técnicas experimentales empleadas, tanto en lo referente al crecimiento cristalino, como a la caracterización de las películas obtenidas. Una primera parte describe los parámetros y condiciones utilizados para y durante el proceso de crecimiento de las películas por la técnica basada en la reacción y depósito químico en fase gaseosa a partir de la pirolisis de compuestos metalorgánicos, en inglés MetalOrganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), y la otra parte es dedicada a las técnicas de caracterización estructural y morfológica de las muestras, mostrando las condiciones de cada uno de los equipos al momento de caracterizar las muestras y centrándonos básicamente en técnicas que nos ayudaron a relacionar las características de la muestra con las condiciones de crecimiento.

El objetivo principal es evidenciar un corrimiento en el borde de absorción de las películas de titania al impurificarlas inyectando nitrógeno en la atmósfera de crecimiento, y determinar las condiciones ideales para lograr un mayor corrimiento hacia el visible. Así mismo, evidenciar, de ser posible, cambios en la estructura y/o morfología debidos a las diferentes concentraciones de nitrógeno en las películas.

3.1 Síntesis de las películas (depósito)

La primer parte en el desarrollo experimental se refiere al crecimiento de las películas, para lo que se utilizó un equipo de CVD diseñado para crecer capas y/o multicapas de materiales cerámicos basándose en la reacción y depósito químico en fase gaseosa a partir de la pirolisis de compuestos metalorgánicos inyectados pulsadamente en microdosis en la atmósfera de crecimiento (PLI MOCVD) [22]el cual ya fue descrito en el capítulo anterior (Figura 8).

Se sintetizó primeramente una serie de muestras en las que se varió el flujo del gas de arrastre y reacción (nitrógeno), que fue desde 0 hasta 0.5 l/min con variaciones de 0.1 en 0.1. Además se realizó cada experimento por duplicado, variando la temperatura en la zona de reacción (500 y 600°C) lo que llevó a un total de 12 muestras. Tras caracterizar y analizar esta

primer serie [21] y después de encontrar resultados positivos, se prosiguió a correr una segunda serie de películas, con la intención de aumentar el flujo de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento y así lograr una mayor concentración de nitrógeno en las películas. Esta segunda serie se obtuvo solamente a una temperatura de crecimiento (500°C) y consistió en variar el flujo de nitrógeno durante el crecimiento de 0.6 a 2.0 l/min. Se obtuvieron 4 muestras (Tabla 8) las cuales son las analizadas mayormente en este trabajo.

3.1.1 Preparación de los substratos

Los substratos utilizados para la primer serie de muestras fueron Vidrios Corning 7059 y silicios (100), a los que se les realizó un tratamiento previo para garantizar su limpieza. El tratamiento consistió en sumergir los substratos en acetona durante diez minutos en ultra sonido, con el fin de quitar la mayor cantidad de impurezas. El tamaño de los substratos fue de 10 x 10 mm para los vidrios Corning y de 7 x 7 mm para los silicios. En cada proceso de esta primer serie se colocaron 4 substratos (2 vidrios Corning y 2 silicios) colocados de tal forma que tuvieron las mismas condiciones dentro de la cámara de crecimiento.

Para la segunda serie de películas, se excluyeron los silicios y se utilizaron solamente vidrios Corning 7059 tras haber encontrado que, para nuestros fines, no había diferencias entre las películas crecidas sobre uno y otro. El tratamiento previo, el tamaño y el acomodo de los substratos fue el mismo que en la primer serie, colocando obviamente solo dos substratos por experimento.

3.1.2 Material precursor

Los alcóxidos en general suelen ser excelentes candidatos como precursores en procesos CVD, sin embargo, los detalles a ser considerados a la hora de seleccionar uno de ellos como precursor, son principalmente la presión de vapor y su resistencia contra la auto-descomposición térmica.

Las volatilidades de alcóxidos con grupos alquilo inferiores son efectuados por la oligomerización, es decir, la formación de especies poliméricas $(Ti(OR)_4)_n$. La oligomerización es impulsado por la tendencia del metal para saturar su número de coordinación y facilitada por la propiedad del grupo de alcóxido para actuar. La oligomerización disminuye la volatilidad relativa del monómero ya sea porque se necesita más energía para romper enlaces de puente o, si estos enlaces puente se conservan en la fase de gaseosa, las fuerzas intermoleculares son más fuertes debido al mayor tamaño del oligómero en comparación con el monómero. La oligomerización se impide estéricamente por grupos alquilo voluminosos. Sin embargo, conforme aumenta la cadena de carbono del ligando, las fuerzas intermoleculares entre los grupos alquilo aumentan, reduciendo la volatilidad [23]. Como consecuencia, el isopropóxido de titanio $(Ti(OCH(CH_3)_2)_4)$ tiene la presión de vapor más alta dentro de los alcóxidos de titanio

(Tabla 6), lo cual es la razón por la que es hasta la fecha, el precursor mayormente usado en el crecimiento de TiO₂ mediante cualquier técnica de CVD.

Tabla 6. Volatilidades y Complejidades Moleculares, i.e., Grado de Oligomerización (n en (Ti(OR)₄)_n), de algunos Alcóxidos de Titanio [23].

R en Ti(OR) ₄	Punto de ebullición (°C/mmHg)	n en (Ti(OR) ₄) _n
C ₂ H ₅	103/0.1	2.4
(CH ₃) ₂ CH	138.3/5.0	
	49/0.1	1.4
	91.3/5.0	
(CH ₃) ₃ C	93.8/5.0	1.0
(C ₂ H ₅)(CH ₃) ₂ C	142.7/5.0	1.0
(C ₂ H ₅) ₂ CH	112/0.1	1.0

3.1.3 Proceso de obtención de las películas (depósito)

El proceso de crecimiento fue exactamente el mismo en las dos series de películas, variando únicamente el flujo del gas de reacción (nitrógeno), y el hecho que la primer serie de películas se realizó por duplicado manejando dos temperaturas diferentes en la zona de reacción (500 y 600 °C), con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de crecimiento para la formación de titania. Sin embargo la principal variante como ya se comentó, fue el flujo de gas de reacción introducido en la cámara, el cual varió de 0 a 0.5 l/min con variaciones de 0.1 en 0.1 l/min en la primer serie. Esto hizo para la etapa inicial las siguientes muestras:

Tabla 7: Claves respectivas a cada muestra

Serie 1	T = 500 °C	T = 600 °C
0 l/min	S1500-0	S1600-0
0.1 l/min	S1500-1	S1600-1
0.2 l/min	S1500-2	S1600-2
0.3 l/min	S1500-3	S1600-3
0.4 l/min	S1500-4	S1600-4
0.5 l/min	S1500-5	S1600-5

Las películas se crecieron en una atmósfera de Ar + N₂, el primero de estos llamado gas de arrastre, encargado de llevar el precursor hasta la zona de reacción y el segundo utilizado básicamente como reactivo, aunque también colabora en acarrear el precursor a la zona de reacción.

El flujo del gas de arrastre se mantuvo siempre en 0.8 l/min en la zona de arrastre y 0.1 l/min en la zona de arrastre y reacción. La presión base se mantuvo entre los 0.14 y 0.22 Torr en los 12 experimentos y entre 2.84 y 4.24 Torr al introducir los gases de arrastre y reacción (o argón + nitrógeno). En promedio se depositaron 1880 pulsos por experimento. La frecuencia de inyección fue en todos los experimentos de 500 milisegundos, con una longitud de pulso de 4 milisegundos. La presión de gas en los inyectores se mantuvo siempre en 4 psi y siempre se mantuvo el flujo de agua para evitar sobrecalentar los inyectores. Las presiones de trabajo variaron en intervalos constantes sin ninguna anomalía, aumentando obviamente cuando mayor era el flujo de nitrógeno introducido como reactante. En general las variaciones a lo largo de cada experimento (inicio – final) variaron entre 0.1 y 0.5 Torr. Los tiempos de depósito se pueden obtener también a partir del número de pulsos en cada experimento, dividiendo el número de pulsos entre 120, dichos tiempos varían alrededor de los 15 minutos y medio ± 60 segundos.

El procedimiento para el crecimiento se puede resumir en los siguientes pasos:

- Preparación y limpieza de los substratos.
- Limpieza del equipo con el fin evitar posibles contaminaciones de depósitos anteriores.

- Montaje de los substratos previamente limpiados (sección 3.1.1 Preparación de los substratos) en el porta muestras.
- Precalentamiento de la bomba de vacío.
- Colocación del porta muestras.
- Obtención de vacío base.
- Calentamiento del substrato.
- Configuración de los parámetros del experimento (temperaturas en el equipo, presiones de trabajo, frecuencia de pulsos, etc.)
- Crecimiento de la película.
- Se deja enfriar el equipo manteniendo el vacío hasta los 100 °C.
- Vento de la cámara y extracción de las muestras.

Para la segunda serie de películas se obtuvieron las siguientes muestras:

Tabla 8 Claves respectivas a cada muestra

Serie 2	T = 500 °C
0.6 l/min	S2500-6
1.0 l/min	S2500-10
1.5 l/min	S2500-15
2.0 l/min	S2500-20

En esta ocasión se realizaron 4 diferentes deposiciones, variando ahora únicamente la cantidad de Nitrógeno en la cámara de reacción, y trabajando a una temperatura constante de 500°C en todas las deposiciones. Las variaciones en la concentración de Nitrógeno fueron 0.6, 1.0, 1.5 y 2.0 l/min.

Las temperaturas en la zona de transporte y en la zona de evaporación se mantuvieron constantes como en los experimentos anteriores (280°C), al igual que la presión en los inyectores (4 psi) y la longitud en los pulsos (4 ms).

Se usó argón como gas de arrastre con flujos de 0.8 l/min en la zona de arrastre y 0.1 l/min en la zona de reacción. La presión base se mantuvo entre los 0.24 y 0.39 Torr en los 8 experimentos y entre 4.79 y 7.89 Torr al introducir argón. En promedio se depositaron 1800 pulsos por experimento. El precursor fue el mismo y como substratos se utilizaron ahora solo vidrios Corning.

3.2 Caracterización de las películas

3.2.1 PA - Espectroscopía fotoacústica

En 1880 Alexander Graham Bell [24] descubrió que cuando un haz luminoso periódicamente interrumpido se hace incidir sobre la superficie de un sólido colocado en el interior de un recipiente herméticamente cerrado, se detecta una respuesta audible, mediante un tubo de audición acoplado al recipiente. Este fenómeno se denominó efecto fotoacústico en materiales sólidos.

En sus inicios Bell detectó las fluctuaciones de presión del gas mediante un tubo auditivo; hoy en día se utilizan micrófonos sensibles para realizar esta detección. En sus inicios, este efecto se denominaba “opto-acústico”, sin embargo, fue cambiado por “fotoacústico” para evitar confusiones con el efecto acústico-óptico.

La primera descripción teórica del efecto fotoacústico en sólidos sobre el concepto de las ondas térmicas fue dada en el año de 1976 por Rosencwaig y Gersho [25]. Esta se basa en la siguiente consideración. Suponiendo que la muestra se coloca en una celda cerrada en la cual también hay un micrófono (Figura 9).

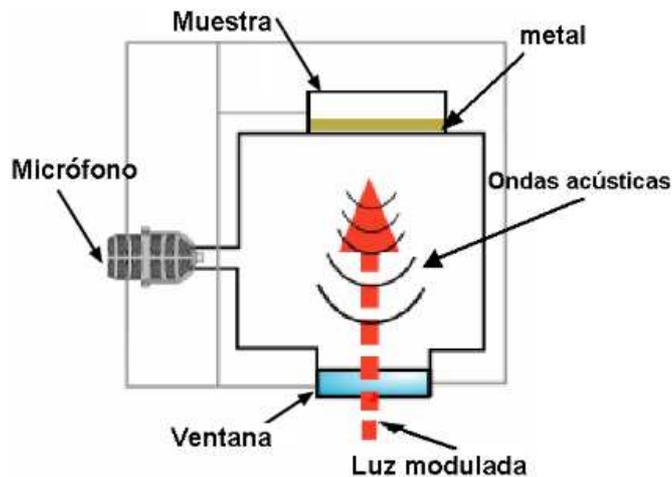


Figura 9. Celda fotoacústica

Como consecuencia de la absorción de radiación modulada periódicamente en intensidad la muestra se calienta y se enfría siguiendo la frecuencia de modulación. El calor generado difunde a través de ella hacia una capa de aire (de espesor igual a una longitud de onda de la onda térmica) adyacente a la superficie iluminada, que se expande y se contrae periódicamente en la interfase gas-sólido, por lo que actúa como un pistón vibratorio sobre la parte restante del volumen del gas, el cual obedece a un proceso adiabático, generando una onda acústica detectable con el micrófono. Por tanto, en el modelo teórico de Rosencwaig y Gersho se considera como principal mecanismo de generación de la señal fotoacústica al de difusión del calor generado en la muestra hacia el gas en el interior de la celda.

Los espectros de fotoacústica, utilizados para encontrar el ancho de banda prohibida (gap) se obtuvieron usando un equipo convencional en el rango de los 300 a los 700 nm. El montaje experimental se muestra en la Figura 10; la iluminación consistió en una lámpara de Xenon de 1000 W.

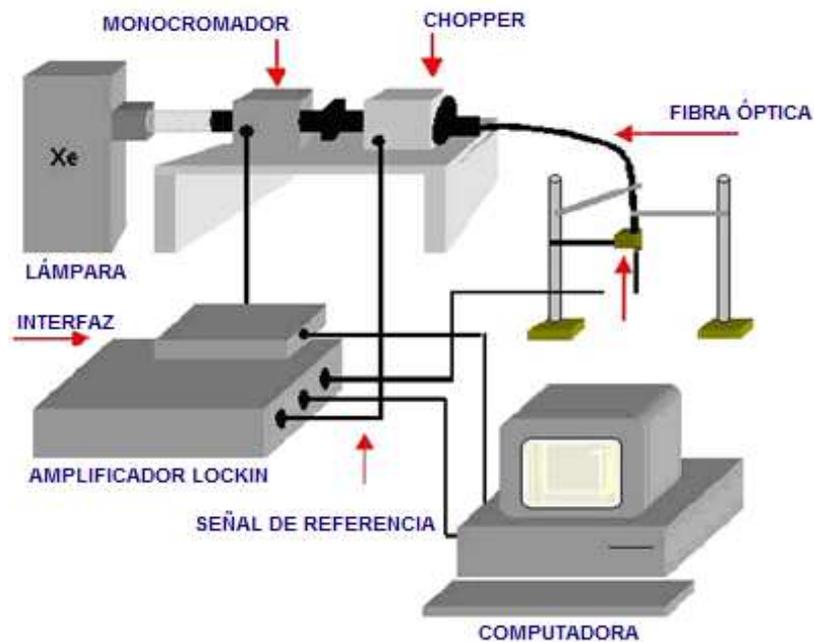


Figura 10. Equipo Fotoacústica.

3.2.2 XRD – Difracción de rayos X

Cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X. Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Los elementos básicos de este tipo de tubos son: un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío.

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en el laboratorio de difracción de rayos X del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM. El laboratorio dispone de un difractómetro marca Rigaku, modelo MiniFlex+ (Figura 11), que cuenta con un tubo de Rayos X con blanco de cobre, con lo cual se obtiene una radiación cuya longitud de onda tiene un valor de 1.54 \AA y que corresponde a la radiación $K\alpha$ del Cu. Dicho difractómetro es manejado de forma automática mediante una computadora personal.

Mediante un programa de cómputo “Materials Data Jade” se pueden analizar uno o varios difractogramas con el fin de determinar las posibles fases cristalinas presentes en las muestras estudiadas.



Figura 11. Equipo de difracción de Rayos X.

3.2.3 FE SEM – Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido ha ganado mucha aceptación por permitir una fácil observación de la topografía superficial de las muestras y con amplificaciones que superan en mucho los límites ópticos. Además, tienen la ventaja de tener una gran distancia de trabajo. El análisis de la composición por EDS o por WDS permite una rápida cuantificación de la composición. Lo que define un equipo realmente versátil, el problema principal es la accesibilidad del equipo ya que el costo para alcanzar alta resolución limita el que este equipo sea muy común.

El funcionamiento es bien conocido, lo importante de remarcar es la resolución espacial para la topografía y la espacial para la composición. La estabilidad del haz de electrones y la región donde alcanzan la muestra debe ser tan estable y pequeña como se desee amplificar. Las fuentes de electrones fríos (efecto de campo) a diferencia de efecto termoiónico son las que permiten mejores resoluciones.

Los análisis de microscopía se realizaron en laboratorio de análisis químico y de imágenes (ICAL) de la Universidad del Estado de Montana (MSU) en EE.UU. Un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo “Zeiss Supra 55VP” (Figura 12) que permite examinar la superficie a escalas nanométricas, ya sea en alto vacío o a presión variable. Cuenta con un espectrómetro de energía dispersa de rayos X (EDS) para análisis elemental y mapeo, sistema de difracción de electrones retro dispersados (EBSD) y sistema de generación de patrones nanométrico (NPGS) para hacer litografía por haz de electrones [26].



Figura 12. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo

3.2.4 AFM – Microscopía de fuerza atómica

Desde su aparición en los 80's, el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra (Figura 13), proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase [26] para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 10 a 20 nm que se localiza al final de un cantiléver (Figura 13). Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals [27].

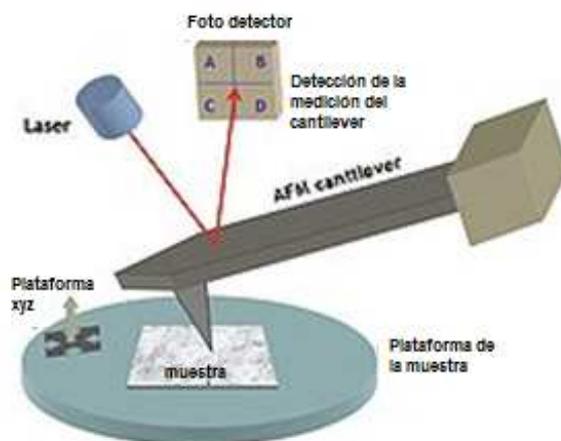


Figura 13. Diagrama general del AFM.

Al igual que los análisis de FE-SEM, la microscopía de fuerza atómica se llevó a cabo en la Universidad del Estado de Montana en EE.UU. Un microscopio VEECO MultiMode V and Dimension 3100 (Figura 14) fue utilizado para obtener las micrografías. Para el análisis se utilizó el modo Tapping y se obtuvieron micrografías de $2 \times 2 \mu\text{m}$ y de $10 \times 10 \mu\text{m}$ para cada una de las muestras analizadas.

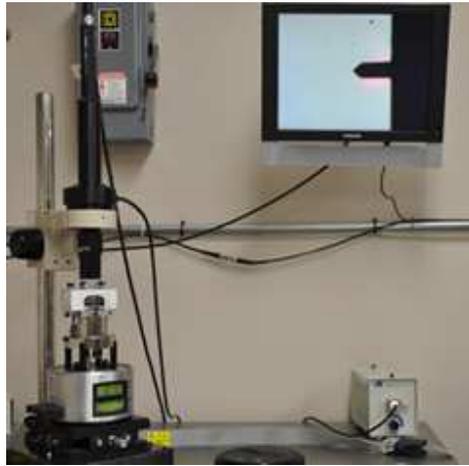


Figura 14. Microscopio de Fuerza Atómica.

3.2.5 XPS – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, también conocida como espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA) es una técnica no destructiva que proporciona información sobre los elementos presentes en la superficie, así como sobre su estado de oxidación y/o situaciones del entorno (coordinación) [26]. Se pueden llevar a cabo también estudios de distribución de elementos en función de la profundidad de la muestra, de manera destructiva (depth profile, que alcanza mayor profundidad) o no destructiva (XPS con resolución angular). Esta técnica, basada en el efecto fotoeléctrico consiste básicamente en que la incidencia de rayos X (fotón de energía $h\nu$) sobre la muestra, provoque por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura, EB :

$$EB = h\nu - EK - W \quad (5)$$

en donde:

- $h\nu$: energía de los fotones
- EK : energía cinética del fotoelectrón producido
- W : función de trabajo del espectrómetro
- EB : energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico).

El análisis de XPS se realizó en laboratorio de análisis químico y de imágenes (ICAL) de la Universidad del Estado de Montana (MSU) en EE.UU. en un espectrómetro Physical Electronics 5600 (Figura 15).



Figura 15. Equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos de las películas crecidas, así como la metodología utilizada para su obtención. Se comentan y discuten en función de resultados recientemente publicados.

4.1 PA - Espectroscopía fotoacústica

La interacción de los semiconductores con la luz es de primordial importancia en la caracterización de las propiedades del semiconductor. Cuando la luz golpea un semiconductor, la reflexión, la transmisión y la absorción son consideradas. La respuesta del semiconductor depende considerablemente de la energía (o longitud de onda) del fotón de luz. La energía y la longitud de onda de un fotón están relacionadas por $E = hv = hc/\lambda$ [29].

$$E = \frac{1240 \text{ nm}}{\lambda} \quad (6)$$

El coeficiente de absorción (α) esta en función de la longitud de onda o de la energía del fotón. Cerca del borde de absorción, el coeficiente puede ser expresado como:

$$\alpha(hv) = A(hv - E_g)^\gamma \quad (7)$$

donde hv es la energía del fotón, A es una constante, E_g es el gap y γ toma valores de acuerdo al tipo de transición que se presenta en el material semiconductor [30]. Existen dos tipos de transiciones banda a banda: permitidas y prohibidas. Las transiciones prohibidas toman en cuenta un momento pequeño pero finito de los fotones y son mucho menos probables. Para materiales con gap directo, las transiciones ocurren mayormente entre dos bandas con el mismo valor de k , como las transiciones (a) y (b) de la Figura 16. Mientras transiciones permitidas directas pueden ocurrir en todos los valores de k , transiciones directas prohibidas solo ocurren con $k \neq 0$. En una aproximación de un electron, $\gamma = 1/2$ y $3/2$ para transiciones directas permitidas y prohibidas

respectivamente. Note que para $k = 0$, donde se define el gap, solo ocurren transiciones permitidas ($\gamma = 1/2$) y así se usa en la determinación experimental del gap [31].

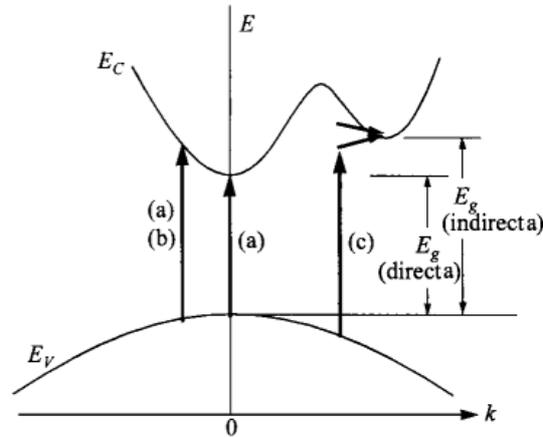


Figura 16. Transiciones ópticas: (a) transiciones directas permitidas y (b) prohibidas; (c) transiciones indirectas que involucran la emisión de un fotón (flecha superior) y la absorción de un fotón (flecha inferior).

Para transiciones indirectas ((c) en la Figura 16), se involucran fonones para conservar el momento. En estas transiciones, los fonones (con energía E_p) son absorbidos o emitidos, y el coeficiente de absorción cambia a:

$$\alpha = (h\nu - E_g \pm E_p)^\gamma \quad (8)$$

Aquí, la constante γ es 2 y 3 para transiciones indirectas permitidas y prohibidas respectivamente [31].

No obstante, numerosas investigaciones [34] [35], [36], [37] utilizan los distintos valores posibles de γ para encontrar el ancho de banda prohibido de cada material, realizando los cálculos de cada uno y tomando como el valor el que mejor se adecúa a valores cercanos razonables, encontrando así también el tipo de transición del semiconductor en estudio.

De acuerdo a lo anterior y con el objetivo de encontrar el tipo de transición banda-banda que se está llevando a cabo en nuestro material semiconductor se realizaron distintos análisis.

En el primero (Figura 17), contemplando una transición directa permitida, se elevaron ambos lados de la ecuación (7) al cuadrado y se graficó $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$. Ajustando la parte lineal de la recta y encontrando el intercepto con el eje x encontramos el valor del ancho de banda prohibida de energía suponiendo transiciones directas permitidas.

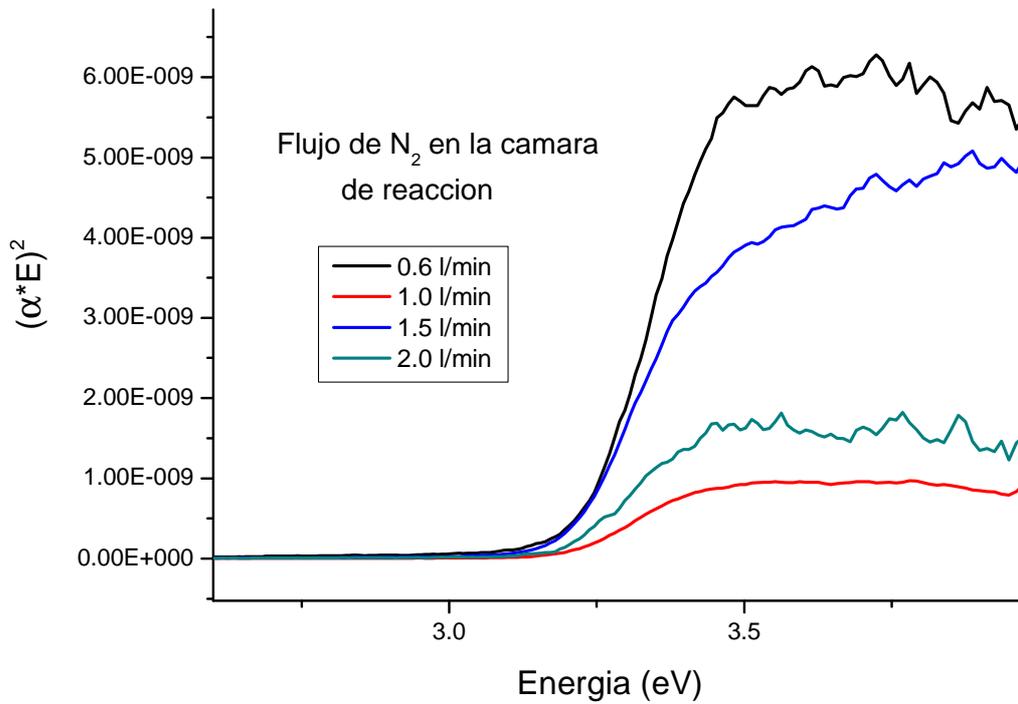


Figura 17. Análisis de la serie 2 contemplando transiciones directas permitidas.

Los resultados, mostrados en la Tabla 9, nos muestran valores del gap mayores a 3.19 eV, lo que nos hace intuir que no es una buena aproximación. Además, los valores no son congruentes con el incremento de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento, ya que no siguen el patrón esperado.

El mismo análisis se realizó elevando a la 2/3 ambos lados de la ecuación (7) y graficando de igual manera, los resultados (Figura 18) nos muestran ahora el valor del gap suponiendo transiciones directas prohibidas.

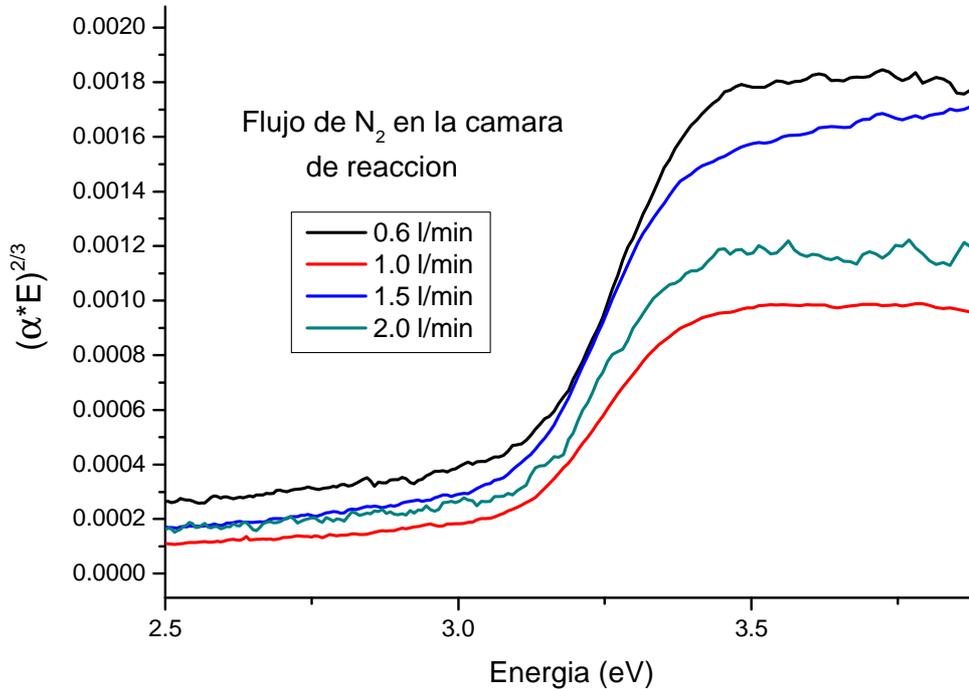


Figura 18. Análisis de la serie 2 contemplando transiciones directas prohibidas.

En la misma Tabla 9 podemos ver nuevamente los valores de la brecha de energía prohibida para este segundo análisis. Dichos valores van de 3.045 eV a 3.048 eV, lo cual es un valor realista que se acerca bastante al esperado. Al igual que Chinedu, et al [34] suponemos la existencia de un gap con transiciones directas prohibidas.

Por último, siguiendo el procedimiento usado por K. Madhusudan Reddy, et al [36] en donde se utiliza nuevamente la ecuación (7) sacando la raíz cuadrada a ambos lados de la ecuación y graficando $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en función de $h\nu$ (Figura 19) encontramos el gap suponiendo transiciones indirectas permitidas.

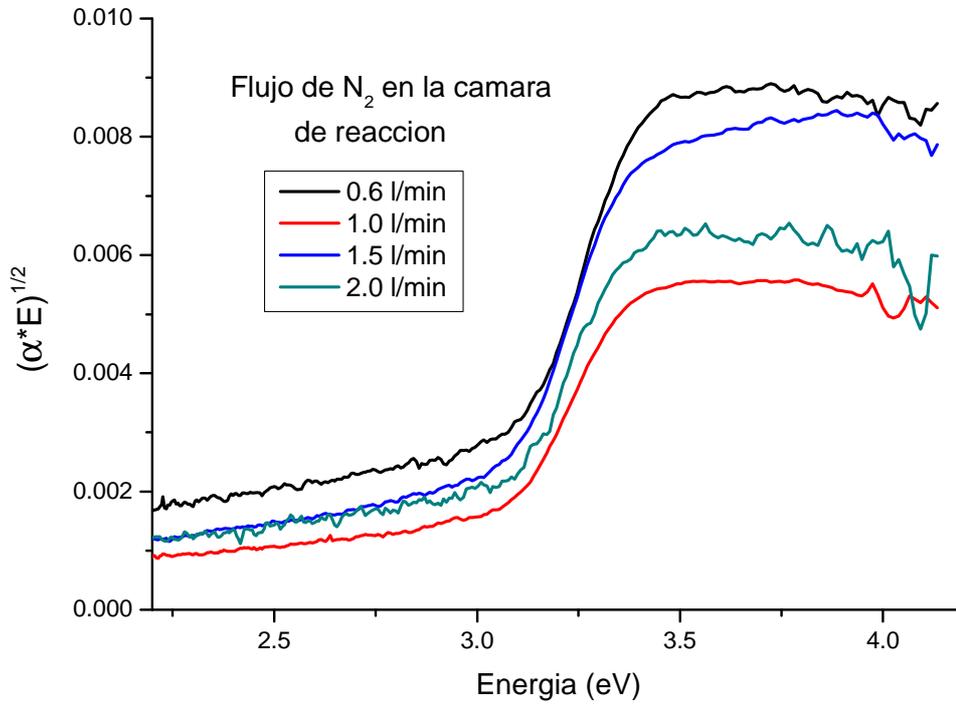


Figura 19. Análisis de la serie 2 contemplando transiciones indirectas permitidas.

Los resultados, mostrados en la Tabla 9, al igual que K. Madhusudan Reddy, et al., nos muestran la existencia de transiciones indirectas permitidas. Los valores en el ancho de banda prohibida van de 3.0 a 2.97 eV. Estos valores, además de hacernos saber la existencia de una transición indirecta permitida, nos deja la incertidumbre de saber si estamos llegando a una posible saturación de hidrógeno en la red cristalina del TiO₂, pues los cambios en el valor del gap se hacen casi imperceptibles en este punto.

Tabla 9. Ancho de banda prohibida (gap) para cada transición

l/min N ₂	Directa permitida	Directa prohibida	Indirecta permitida
0.6	3.22	3.047	3.00
1.0	3.203	3.048	2.99
1.5	3.316	3.045	2.97
2.0	3.19	3.048	2.97

La Figura 20 muestra, a manera de complemento, los espectros de fotoacústica obtenidos para las muestras impurificadas de la primer serie de películas. En la Tabla 10 se muestran los valores del ancho de banda prohibida obtenidos para esta serie de películas. El corrimiento en el borde de absorción, al igual que en la serie 2, es resultado de la inclusión de átomos de nitrógeno en la red del dióxido de titanio de manera intersticial [1][21].

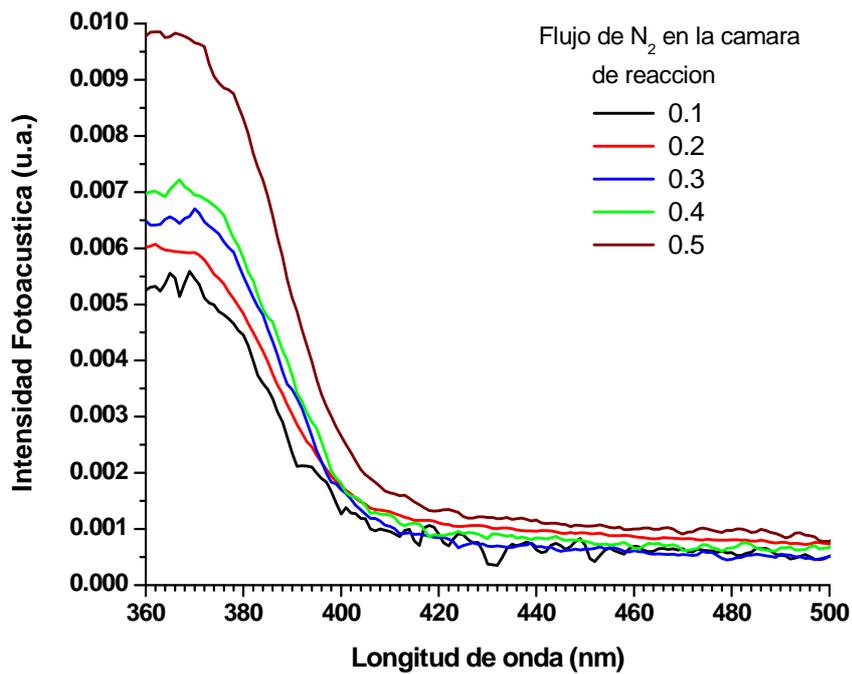


Figura 20. Espectros de fotoacústica de películas de TiO₂ impurificadas con nitrógeno crecidas sobre vidrio Corning (serie 1).

Tabla 10. Valores del ancho de banda prohibida de películas de TiO₂ impurificadas con nitrógeno crecidas sobre vidrio Corning (serie 1).

Muestra	Gap (eV)
S1500-1	3.084
S1500-2	3.061
S1500-3	3.053
S1500-4	3.039
S1500-5	3.024

De acuerdo a la tabla anterior, las películas crecidas en atmósferas con mayor contenido de nitrógeno, muestran un ancho de brecha prohibida menor. Si bien fueron corrimientos muy ligeros, nos dieron pie a intentar con mayores flujos de nitrógeno en la atmosfera de crecimiento y ver de esta manera si se pueden o no lograr mayores impurificaciones, y por ende, disminuir el gap de las películas.

4. 2 XRD – Difracción de rayos X

Uno de los primordiales objetivos en este trabajo es la síntesis de películas delgadas cristalinas, por lo que la técnica de difracción de rayos x se realizó con el principal objetivo de demostrar que efectivamente se creció el material deseado. Además, para identificar la fase cristalina del mismo.

La Figura 21 muestra un difractograma de una muestra de TiO_2 crecida sin impurificación de nitrógeno. El difractograma muestra una combinación de estructuras cristalinas entre rutilo y anatasa. Por el contrario, cuando los átomos de nitrógeno entran en la red y comienzan a sustituir átomos de oxígeno, los difractogramas muestran un crecimiento preferencial de la anatasa, específicamente en el plano (211), eliminando por completo la presencia de la fase rutilo como se observa en la Figura 22.

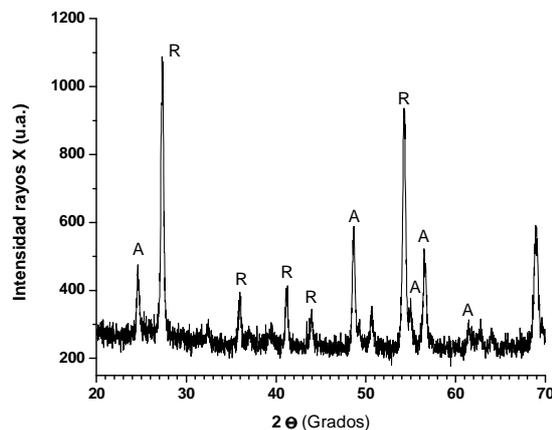


Figura 21. Patrón de difracción de la película de titania crecida sobre vidrio Corning sin impurificaciones de nitrógeno.

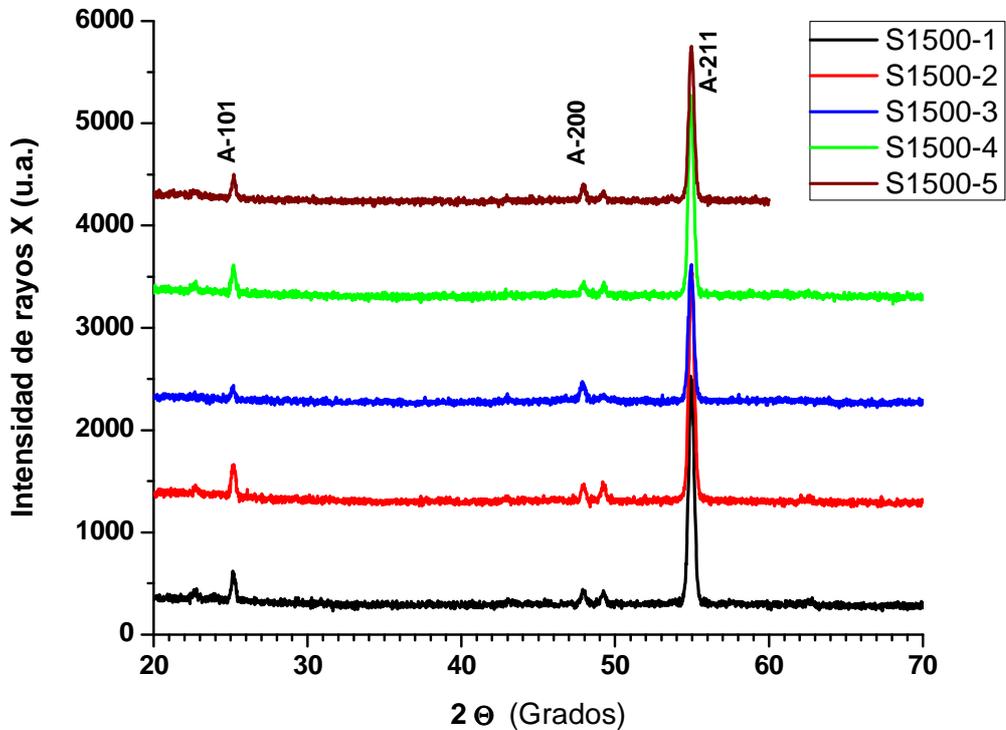


Figura 22. Patrones de difracción de las películas de titania impurificadas de la serie 1 crecidas sobre vidrio Corning.

Como se mencionó anteriormente, la desaparición de los picos de la fase rutilo se atribuye a la incorporación de átomos de nitrógeno sustituyendo átomos de oxígeno en la red cristalina. Tanto los difractogramas de la serie 1 como los de la serie 2, muestran el crecimiento de la anatasa en la dirección preferencial (211). La Figura 23 muestra los patrones de difracción de las películas de la serie 2, corroborando la existencia de la anatasa.

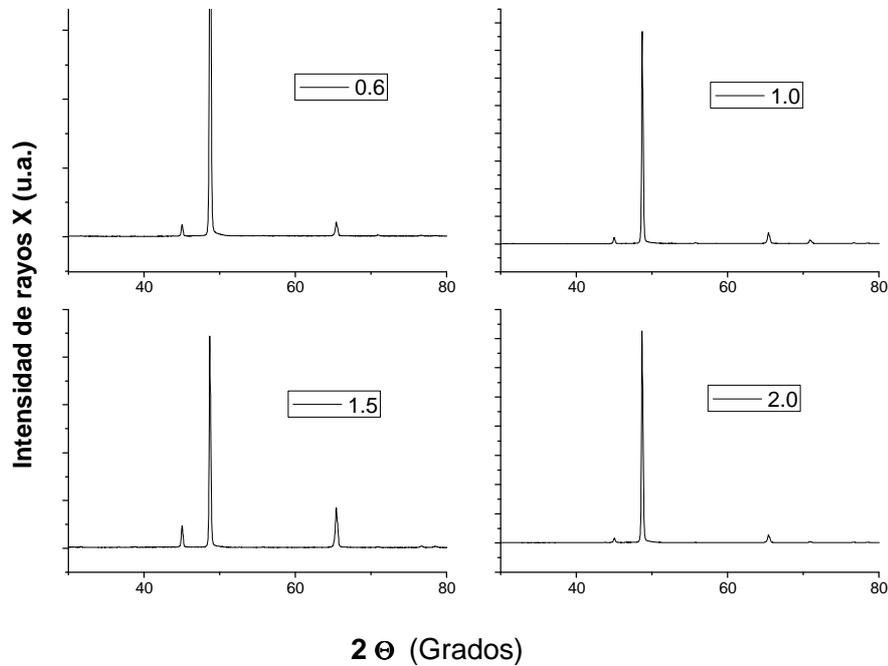


Figura 23. Patrones de difracción de las películas de titania impurificadas de la serie 2 crecidas sobre vidrio Corning

4.3 FE SEM – Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La microscopía electrónica se realizó para estudiar tanto la morfología superficial como de corte transversal, y ver si ocurría algún cambio significativo en estas conforme aumentábamos el flujo de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento (grado de impurificación en las películas). Cabe aclarar que al igual que otros de los estudios de este trabajo, esta técnica se le realizó solamente a la segunda serie de muestras (flujos de 0.6 l/min a 2.0 l/min a 500°C).

En cuanto al análisis superficial, para cada muestra se tomaron micrografías de FE SEM a 500, 1 000, 5 000, 20 000, 40 000 y 60 000 aumentos. En el presente trabajo se muestran todas las ampliaciones en la muestra S2500-6 (Figura 24) y solo las de 5 000 y 40 000 para las demás muestras, con el fin de comparar las diferentes morfologías entre cada una de las muestras. De igual manera se tienen micrografías de SEM que tampoco son incluidas en el presente trabajo.

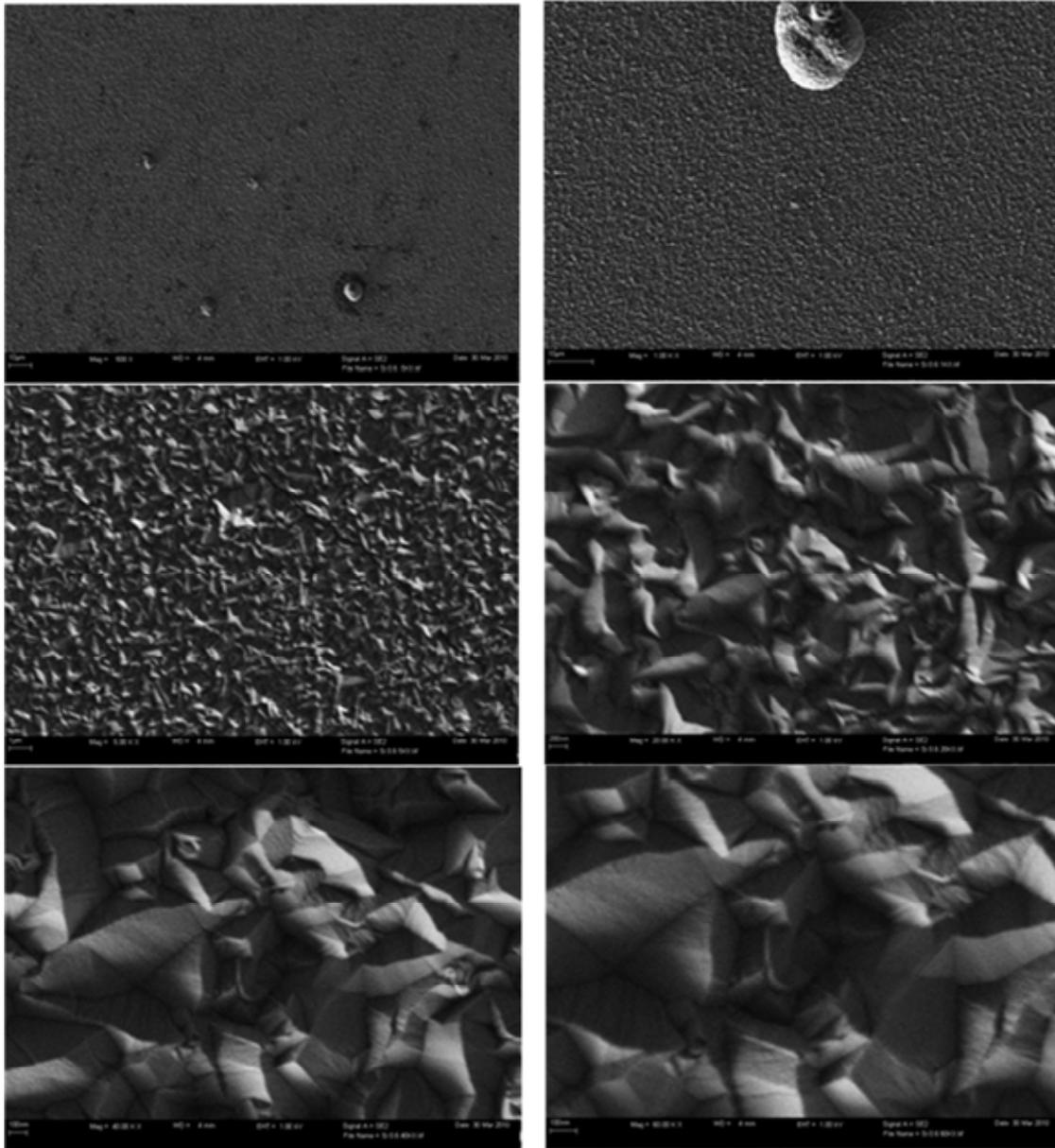


Figura 24. Imágenes FE-SEM de la superficie de la muestra S2500-6, a) 500 aumentos, b) 1 000 aumentos, c) 5 000 aumentos, d) 20 000 aumentos, e) 40 000 aumentos y e) 60 000 aumentos.

En la Figura 25 y Figura 26, se muestran las micrografías de la superficie de las muestras de la serie 2 a 5 000 y 40 000 aumentos respectivamente. Si bien pareciera que en algunas de estas se suaviza un poco la textura en la superficie e incluso que cambiara ligeramente el tamaño promedio de los agregados, en realidad no se encontró que fuera un cambio significativo al realizar medidas en varios puntos de la muestra.

Por otro lado, las imágenes de sección transversal, mostradas en la Figura 28 muestran de igual manera que el crecimiento columnar no cambió en función del flujo de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento de las películas.

Se presentan también micrografías de las muestras S2500-15 y S2500-20, en las que se midió el grosor de las películas para corroborarlo con los datos obtenidos anteriormente en el interferómetro (Figura 27 y Figura 28).

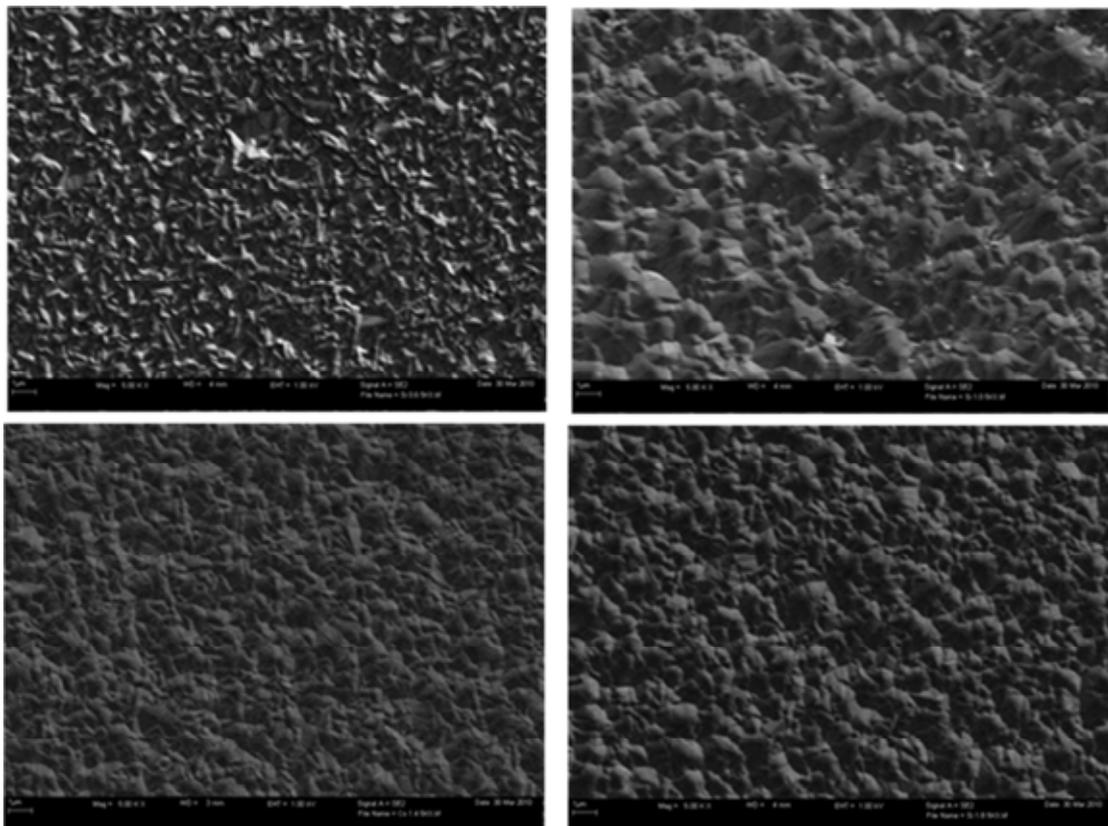


Figura 25. Imágenes superficiales FE-SEM de las muestras a) S2500-6, b) S2500-10, c) S2500-15, d) S2500-20. Las imágenes fueron tomadas a 5000 aumentos.

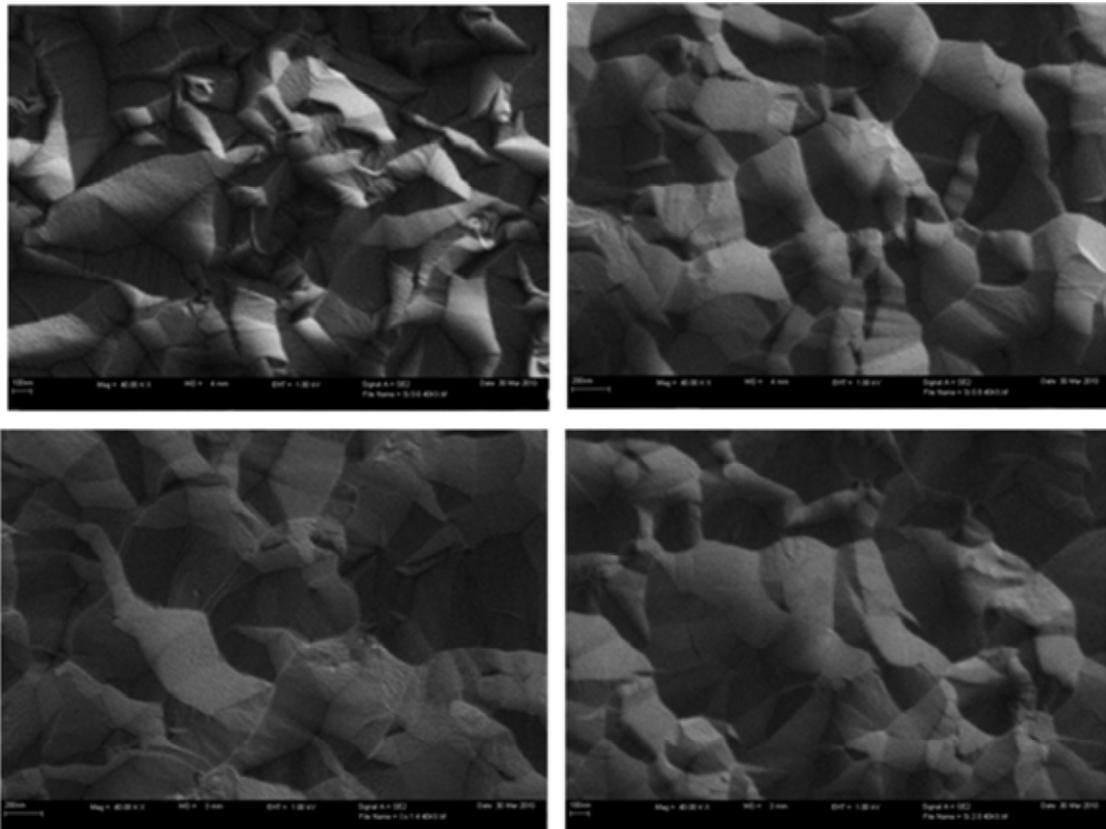


Figura 26. Imágenes superficiales FE-SEM de las muestras a) S2500-6, b) S2500-10, c) S2500-15, d) S2500-20. Las imágenes fueron tomadas a 40000 aumentos.

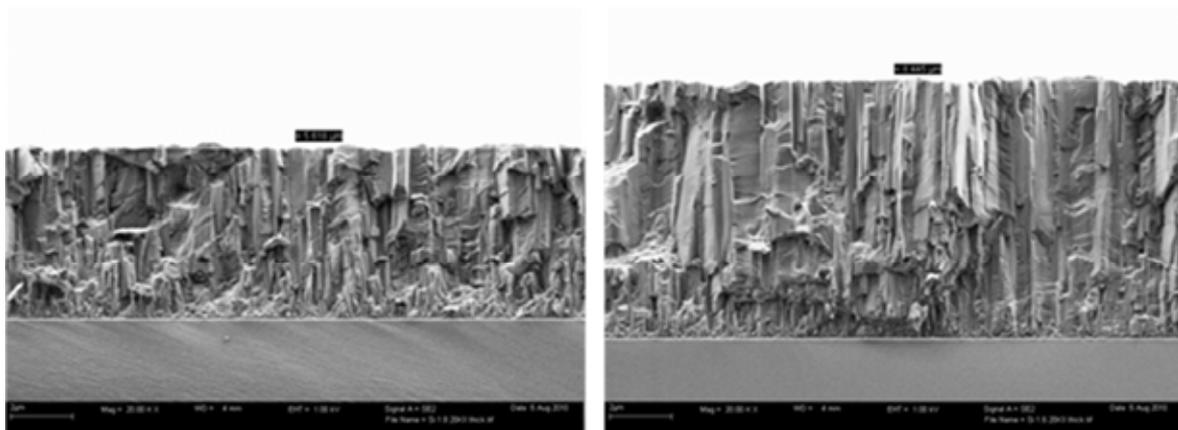


Figura 27. Imágenes FE-SEM de sección transversal de las muestras S2500-20 y S2500-15.

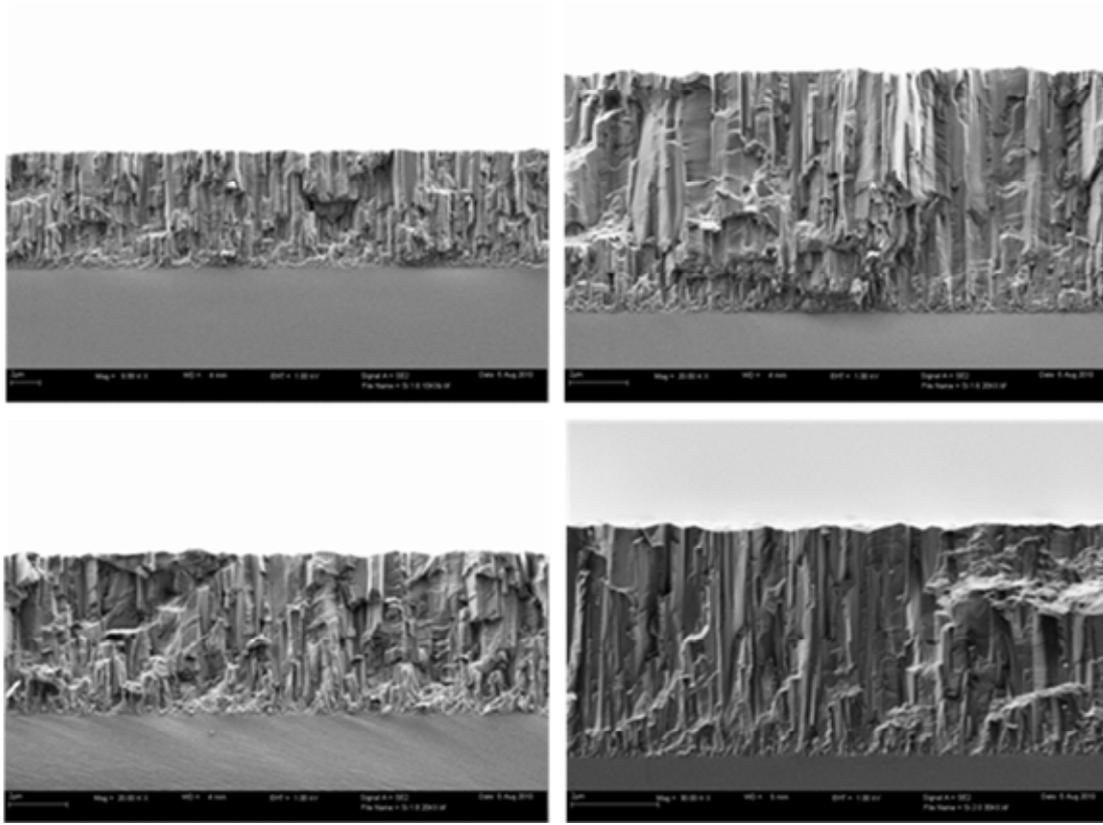


Figura 28. Imágenes de sección transversal FE-SEM de las muestras: S2500-15 (arriba) y S2500-20 (abajo).

4. 4 EDX - Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

Uno de los objetivos principales de este trabajo reside en cuantificar la cantidad de nitrógeno de las películas crecidas. Con este fin y aprovechando el uso del FE-SEM, se realizó un análisis de composición química por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía, buscando encontrar variaciones en el contenido de nitrógeno de las películas. La Tabla 11 muestra el porcentaje atómico de nitrógeno, oxígeno y titanio de las muestras S2500-6 y S2500-20 (las de mayor diferencia en cuanto a contenido de nitrógeno esperado).

Tabla 11. Análisis de composición química por EDX en % at.

Elemento	S2500-6	S2500-20
N	3.35	2.99
O	76.44	73.70
Ti	20.17	23.31

Al ser EDX una técnica semi-cuantitativa, y teniendo tan bajos contenidos de nitrógeno en las películas, era de esperarse que los resultados no fueran tan buenos o precisos como se hubiera deseado. Como se observa en la Figura 29, el pico del nitrógeno se encuentra muy cercano a los del titanio y el oxígeno, que lo traslapan y hacen que la medición no sea del todo precisa. Esto en conjunto con la poca cantidad de nitrógeno en las películas, hizo que la técnica no haya resultado idónea para la cuantificación del nitrógeno. Un espectro típico de EDX de una película delgada de TiO₂ se muestra en la Figura 30 [1].

La Figura 31 muestra un mapeo de la muestra S2500-20 realizado para mostrar la presencia y homogeneidad de nitrógeno en las películas.

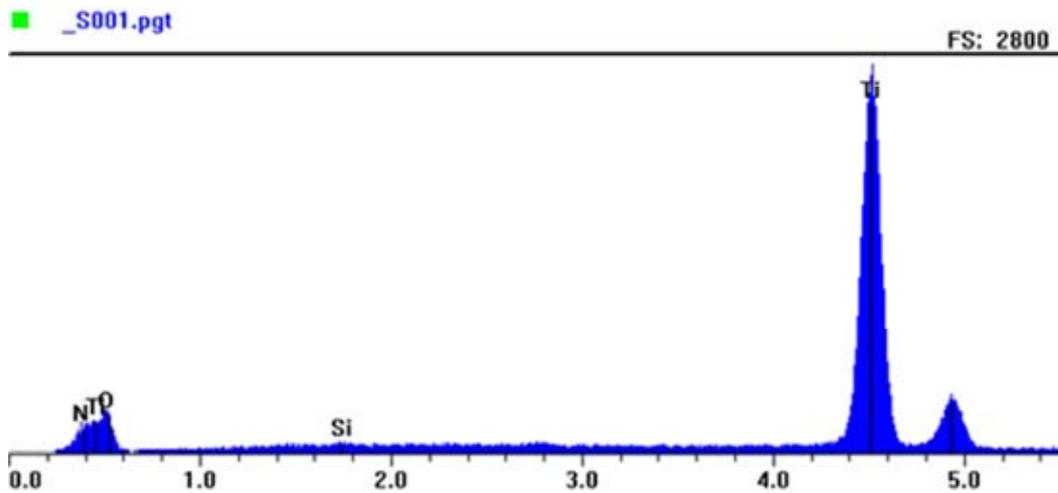


Figura 29. Espectro EDS de la muestra S2500-20.

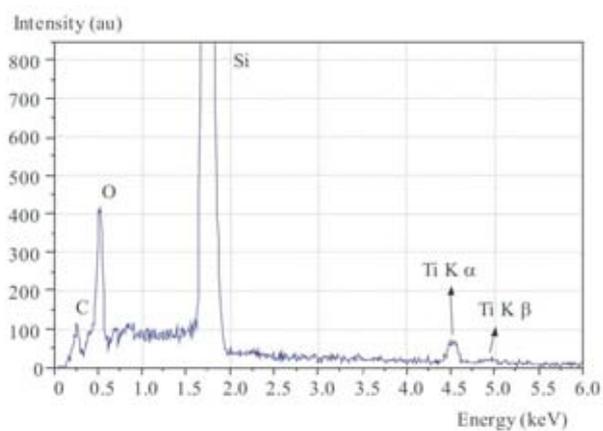


Figura 30. espectro típico de EDX de una película delgada de TiO_2 .

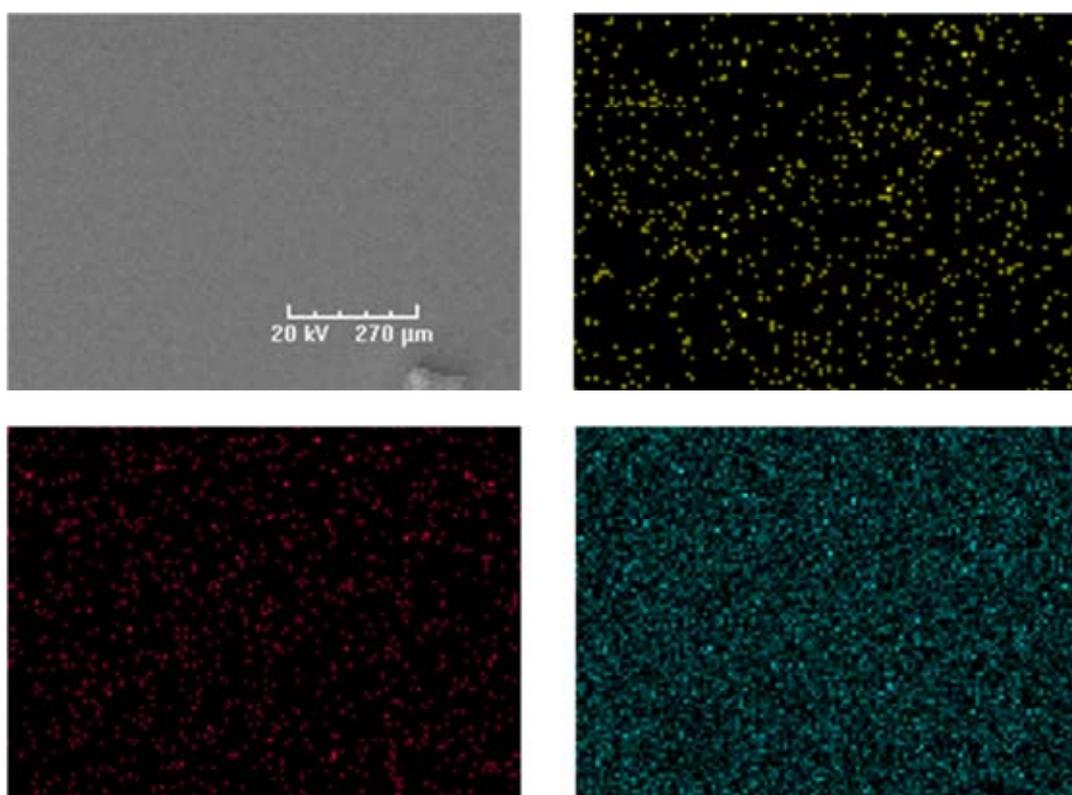


Figura 31. Mapeo de la muestra S2500-20.

4. 4 AFM – Microscopía de fuerza atómica

Con esta técnica se buscó determinar el impacto de la impurificación en la rugosidad de las muestras. La Figura 32 muestra imágenes de AFM de las películas S2500-6 y S2500-20.

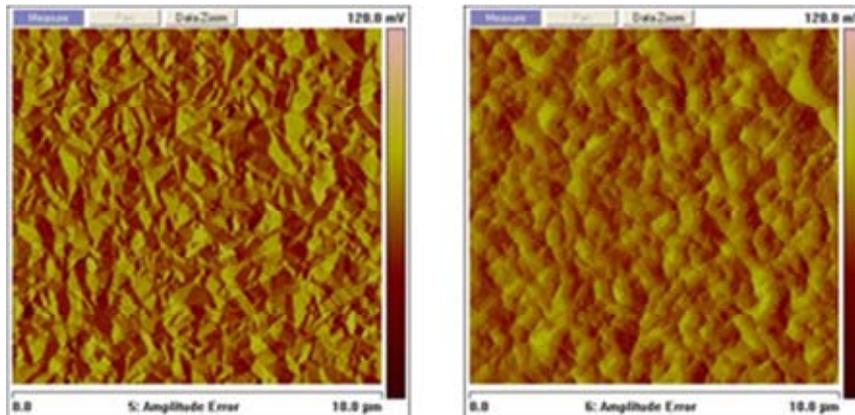


Figura 32. Imágenes por AFM de películas delgadas de TiO_2 impurificadas con nitrógeno crecidas a $500^\circ C$ por PLI MOCVD variando el flujo de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento. a) 0.6 l/min; b) 2.0 l/min.

En la Tabla 12 se muestran los valores calculados de la raíz cuadrada media de la rugosidad para las muestras que se midieron usando esta técnica. Los resultados no muestran una idea clara de que el flujo de nitrógeno en la cámara de reacción provoque un cambio en la rugosidad de las películas.

Tabla 12. Raíz cuadrada media de la rugosidad de películas delgadas de TiO_2 impurificado con nitrógeno. Datos obtenidos por AFM.

Muestra	RMS (nm)
S2500-6	43.5
S2500-10	43.1
S2500-15	41.6
S2500-20	40

En conclusión, los resultados mostrados con esta técnica concuerdan con las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido y con los datos obtenidos con el interferómetro.

4.5 XPS – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Como ya se mencionó anteriormente, uno de los objetivos esenciales en este trabajo es cuantificar la cantidad de nitrógeno en las películas. Después de intentar con una técnica semi-cuantitativa como EDX y al ver que no nos arrojaba resultados favorables, se intentó con la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La Figura 33 compara dos de las muestras de la segunda serie y la Tabla 13 muestra los resultados de la cuantificación de nitrógeno de todas las muestras de la serie. La técnica de XPS es bastante puntual por lo que se analizó cada muestra en tres diferentes zonas y al final se obtuvo un promedio de estas mediciones.

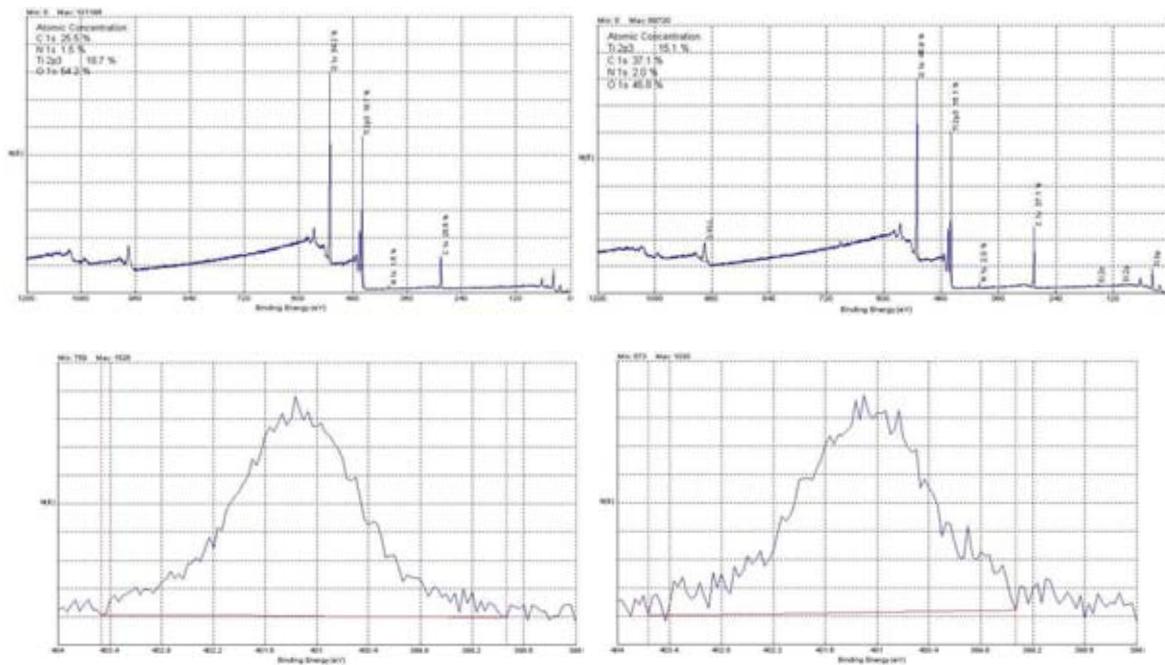


Figura 33. Patrones de XPS de las películas de titania impurificadas con nitrógeno con flujos de a) 0.6 y b) 2.0 l/min.

Tabla 13. Cuantificación de Nitrógeno mediante XPS.

Muestra	% at N
S2500-6	1.5
S2500-10	1.6
S2500-15	1.8
S2500-20	1.8

4.6 PL - Espectroscopía de fotoluminiscencia

Con el propósito de investigar los posibles estados electrónicos en el interior de la banda prohibida se realizaron medidas de fotoluminiscencia utilizando energías de excitación por debajo de la banda prohibida. La Figura 34 muestra los resultados de una de las muestras de la serie 2 (S2500-20). No hubo diferencia alguna entre los espectros de las distintas muestras de la serie 2, pero en todas ellas se realizó el ajuste mostrado en la Figura 34, en donde podemos ver una muy buena aproximación (línea roja) al insertar tres gaussianas (verdes) representando posibles transiciones creadas por la sustitución de los átomos de nitrógeno en la red de TiO_2 .

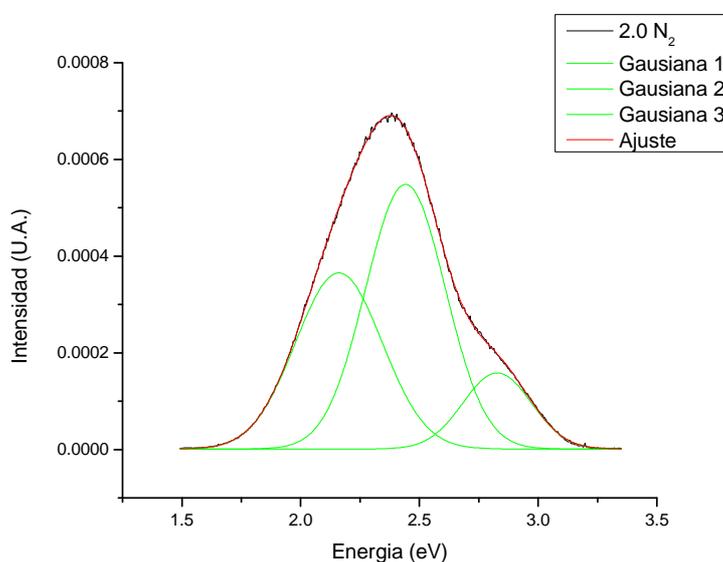


Figura 34. Espectro de fotoluminiscencia de una película delgada de TiO_2 crecida por MOCVD en una atmósfera con flujo de nitrógeno de 2.0 l/min.

Capítulo 5

Conclusiones y proyecciones

Además de lograr crecer y caracterizar películas de TiO_2 con alta calidad cristalina, el impacto y el desarrollo que deja este trabajo en el autor es considerable. La incursión en el campo de la investigación tras buscar las hipótesis planteadas, el estudio y conocimiento tanto de técnicas de deposición de películas delgadas como de los sistemas y equipos para su análisis y caracterización y el desarrollo no sólo académico sino social y personal logrado a través de la realización del trabajo fue bastante rescatable.

Durante el trabajo se estudió el crecimiento de películas delgadas semiconductoras, en especial de TiO_2 mediante una técnica particular de MO CVD (la inyección pulsada de precursores líquidos), así como su impurificación y caracterización.

La revisión bibliográfica en conjunto con la práctica en el crecimiento de las películas, permitió detectar las condiciones óptimas para el crecimiento de películas altamente cristalinas. Apreciamos como las muestras crecidas en atmosferas de nitrógeno tomaron un crecimiento preferencial orientado en el plano (211), debido a la sustitución de átomos de nitrógeno en los lugares del oxígeno.

Tras la impurificación de las películas de TiO_2 se logró correr el borde absorción hacia menores energías, logrando anchos de banda por debajo de los a los 3 eV en fase anatasa, la cual tiene un gap reportado de 3.2 - 3.3 eV. Además, pudimos detectar que son transiciones indirectas permitidas las que están ocurriendo en nuestro material, pues fueron estos análisis los más realistas y los que más se acercaron a los valores proyectados. En concordancia con alguna bibliografía, los resultados para transiciones directas prohibidas no son completamente descartables y se contempla la posibilidad de que igualmente existan estas transiciones en nuestro semiconductor.

El análisis de XPS nos muestra concentraciones de nitrógeno asignadas de alrededor del 2% at. Vimos que hay dos picos para el nitrógeno en las películas impurificadas de TiO_2 y que ambas contribuyen en la absorción de luz visible, sin embargo nuestras películas muestran solo

uno de estos dos picos. La intensidad del pico a 396 eV, que no aparece en nuestras películas, es asignado al Ti-N, este se da por la sustitución de un átomo de N en un sitio del O en la red y se relaciona con la actividad fotocatalítica con luz visible. Por otro lado, la intensidad del pico cercano a 400 eV, que si aparece en nuestras muestras, es asignado a N-O y según la bibliografía, este tiene una relación negativa con la actividad fotocatalítica con luz visible. Lejos de desanimarnos, esto nos abre la posibilidad para continuar con esta investigación haciendo pruebas para evaluar la actividad fotocatalítica con luz visible de las muestras crecidas en nuestro laboratorio.

Los espectros de fotoluminiscencia nos mostraron una forma de ver y entender las transiciones creadas por los átomos de nitrógeno en la red de TiO₂ al lograr aproximaciones muy cercanas agregando 3 gaussianas a los espectros de las películas.

En las micrografías de FE SEM y de AFM podemos ver el crecimiento columnar de las películas, el cual no es dependiente del nitrógeno, ya que no hubo diferencias notorias entre las diferentes muestras. De igual forma, no hubo un cambio en la morfología superficial con la variación de nitrógeno en la atmosfera de crecimiento.

Dentro de las posibles investigaciones futuras hay un sinnúmero de planes por realizar tanto en la parte del crecimiento como en la caracterización de las películas. Como ya se mencionó, tal vez uno de los más importantes a corto plazo, es realizar pruebas de degradación de azul de metileno para probar la actividad fotocatalítica de nuestras películas. Por otro lado, el seguir “jugando” con las distintas variables que un sistema tan versátil como éste (PLI MOCVD) nos permite, es y será siempre una ventaja y un abanico de posibilidades en distintas investigaciones; continuar variando no sólo el flujo de nitrógeno, sino variables como el gas de arrastre, el tiempo de deposición, la concentración de precursor, etc. es algo que aún sigue bajo investigación.

Bibliografía

- [1] Ulrike Diebold, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229.
- [2] Adriana Zaleska, *Recent Patents on Engineering*, 2 (2008) 157-164.
- [3] Kazuhito Hashimoto, Hirsohi Irie, Akira Fujishima, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 12 (2005) 8269-8285.
- [4] Qingsen Meng, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 9549.
- [5] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*, Academic Press Inc. Boston (1989).
- [6] R.L. Moon, *J. Crystal Growth* 170, (1997) 1-10.
- [7] S.W. Lam, W.Y. Gan, K. Chiang, R. Amal, *Journal of the Australian Ceramic Society* Volume 44[2], (2008) 6-11.
- [8] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, John T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
- [9] A. Zhang et al., *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1374–1383.
- [10] R. Asahi et al., *Science*, 293 (2001) 269.
- [11] K.V. Shalímová, *Física de los Semiconductores*, Editorial Mir (1975).
- [12] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Prentice Hall (1969).
- [13] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4a ed.
- [14] J.C. Brice, *Crystal Growth Processes*, John Wiley and Sons, (1986).
- [15] Mora S. Iván, Tesis Doctoral “*Crecimiento de los Compuestos II-VI mediante MOCVD: Aplicación al crecimiento de CdTe, HgTe y Hg_{1-x}Cd_xTe*”, (2004).

-
- [16] H.M. Manasevit, W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* 116, (1969) 1725.
- [17] R. Tena-Zaera, et al., *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 5 (2003) 97-108.
- [18] D.W. Shaw, *Mechanisms in Vapour Epitaxy of Semiconductors*, edited by C.H.L. Goodman in “*Crystal Growth. Theory and Techniques*” Vol. 1 (1974).
- [19] L.J. Giling, *Principles of flow behavior: application to CVD-reactors*, “*Crystal Growth of Electronic Materials*”, Editado por E. Kaldis (1985).
- [20] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, Editorial Reverté, (1964).
- [21] J.G. Mendoza Alvarez, L.M. Apatiga, L.A. Ruiz Ida, et al., *15th Int. Conf. on Phothermal and Photoacoustic Phenomena*, Leuven, Belgium, (2009).
- [22] L. M. Apátiga, E. Rivera, V. M. Castaño, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 932–935.
- [23] Mikko Ritala, Markku Leskelä, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 1174-1181.
- [24] Bell A. G., *J. Am. Sci.*, 20 (1880) 305.
- [25] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, 47, 64 (1976).
- [26] <http://www.physics.montana.edu/ical/home/index.asp>
- [27] M. C. Reséndiz González, J. Castrellón-Uribe, *Enc. de Invest. en IE*, 2005.
- [28] Takeshi Morikawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L561
- [29] Grundmann Marius, *The Physics of Semiconductors*, Second edition, (2010).
- [30] Pankove Jacques I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover edition (1971).
- [31] Sze S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, Third edition, (2007).
- [32] Sergio Valencia, Juan Miguel Marín and Gloria Restrepo, *The Open Materials Science Journal*, 4 (2010) 9-14.
- [33] J.Senthilnathan, Ligy Philip, *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 280-283.

-
- [34] C. E. Ekuma, D. Bagayoko, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 101103.
- [35] M Landmann, E Rauls and W G Schmidt, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 195503.
- [36] K. Madhusudan Reddy, Sunkara V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 239–245.
- [37] D Reyes-Coronado, G Rodríguez-Gattorno, M E Espinosa-Pesqueira, C Cab, R de Coss and G Oskam, *Nanotechnology* 19 (2008) 145605.
- [38] Wan-Jian Yin, et al., *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 221901.