

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES

**Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido de magnesio
(MgO) obtenidas por el método de deposición en baño químico**

**Que para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presenta:

GUILLERMO SUÁREZ CAMPOS

Hermosillo, Sonora

Septiembre de 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

A mi familia Margarita y Ana Sara:

Quienes me impulsaron a continuar con mis estudios y me apoyaron en cada paso que estuve dando durante estos dos años de maestría.

A mis papás, suegros y familia:

Quienes me han apoyado en las etapas más difíciles que he cursado.

A Mérida Sotelo:

Por ser una gran compañera y ser parte de mi formación inicial.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Mérida mi directora de tesis por haber confiado en mí para sacar este proyecto adelante, por sus asesorías, su apoyo y su disponibilidad para resolver dudas.

A la Dra Hailin por recibirme en su laboratorio durante mi estancia de investigación, por las retroalimentaciones después de las presentaciones de avances y por hacerme sentir como en casa.

Al Dr. Raúl Aceves por brindarme un poco de su tiempo guiándome profundizar en algunos de los temas principales del proyecto, además de las importantes correcciones de la tesis para obtener un mejor trabajo final.

A los miembros de mi comité, Dr. Manuel Q. y Dr. José Z. por sus correcciones y observaciones durante las presentaciones de avances.

A la Dra. Teresa del Castillo y Dra. Dora Rodríguez, quienes en último momento formaron parte de mi comité mejorando el trabajo de investigación y por sus aportaciones para nuevas ideas en trabajos futuros.

A mis compañeros, amigos casi hermanos de laboratorio Lorenzo, Miguel, Marcos, Israel, Diego, Rubén, Martín, Rudbel, German y Saúl, por crear un ambiente agradable en el laboratorio, por sus observaciones, consejos y chistes.

A mis compañeros de generación Lorenzo, El memo, Alfredo, Fernando, Iván, Mauricio, Gustavo, Annel, Darana y Aidé, por brindarme su amistad en el transcurso de estos cuatro semestres.

A mis compañeros de laboratorio del IER-UNAM Pepe, Asiel, Claudia, Alex, Jaime, Carlos, Paola, Araceli, Eve, Jhohar y Mateus, por su tiempo y paciencia para explicarme el uso de algunos equipos de depósito y utilización de software. Además de brindarme su amistad durante la estancia.

Al Dr. Omar Castelo por brindarme su amistad y por recibirme en su casa en Temixco para realizar mi estancia de investigación.

A la Universidad de Sonora por ser mi segunda casa.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por haberme admitido y darme la oportunidad de cursar su estricto programa de posgrado (maestría).

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por el préstamo y su apoyo técnico para realizar las caracterizaciones desarrolladas del material,

M.C. Ma. Luisa Ramón García por análisis de Rayos-X

Ing. Rogelio Morán Elvira por las caracterizaciones de SEM

M.C. Gildardo Casarrubias por las caracterizaciones de AFM

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca que me fue otorgada.

Al CONACyT por financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación, mediante el Proyecto SENER CeMIE_Sol 2013-02/N°27.

Al CONACyT por financiamiento otorgado para el desarrollo de esta investigación, mediante el Proyecto Problemas Nacionales 2015-01-1739.

VOTOS APROBATORIOS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Guillermo Suárez Campos, han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la universidad de Sonora.

Dra. Mérida Sotelo Lerma
Presidenta

Dr. Raúl Aceves Torres
Secretario

Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix
Sinodal

Dra. Teresa del Castillo Castro
Sinodal suplente

Dra. Hailin Zhao Hu
Sinodal externo

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
VOTOS APROBATORIOS	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
Lista de Tablas.....	ix
Lista de Abreviaturas.....	x
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos particulares.....	3
CAPITULO II.....	4
ANTECEDENTES Y ASPECTOS EXPERIMENTALES.....	4
2.1 Clasificación de materiales	4
2.2 MATERIALES DE ESTUDIO.....	5
2.2.1 Hidróxido de magnesio, Mg(OH) ₂ y óxido de magnesio, MgO.....	5
2.3 La Técnica de Deposición en baño químico.....	6
2.4 Técnicas de caracterización	8
2.4.1 Espectroscopia óptica.....	8
2.4.3 Difracción de Rayos-X (DRX).....	12
2.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	15
2.4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	17

2.4.6 Fotorrespuesta	20
2.4.7 Análisis Termogravimétrico, TGA	22
CAPÍTULO III	24
EXPERIMENTAL	24
3.1 EL MÉTODO DE SÍNTESIS	24
3.1.1 Materiales y Métodos	24
3.1.2 Evolución de la fórmula inicial para obtención de películas de Mg(OH) ₂	24
3.2 Desarrollo Experimental	26
3.2.1 Obtención de películas delgadas de MgO	26
CAPITULO IV	29
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1 Películas delgadas de Mg(OH) ₂	29
4.2 Caracterización películas delgadas de Mg(OH) ₂	29
4.2.1 Espectroscopia UV/Vis	29
4.2.2 Difracción de rayos-X	31
4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	32
4.2.4 Microscopia de fuerza atómica	33
4.2.5 Perfilometría	35
4.2.6 Fotorrespuesta	36
4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	37
4.4 Películas delgadas MgO	38
4.5 Caracterizaciones películas delgadas de MgO	39
4.5.1 Espectroscopia UV/Vis	39
4.5.2 Difracción de rayos-X	40
4.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	42

4.5.4 Microscopía de fuerza atómica	43
4.5.5 Perfilometría.....	44
4.5.6 Fotorrespuesta	45
4.6 Mecanismo propuesto para la síntesis de película de MgO por DBQ	47
CAPÍTULO V	51
CONCLUSIONES.....	51
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	52
BIBLIOGRAFIA	53
ANEXOS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema ilustrativo de un diagrama de bandas de materiales [17].	4
Figura 2 Estructuras cristalinas a) Mg(OH) ₂ , y b) MgO [18,20].	6
Figura 3 Esquema de un baño químico	8
Figura 4 Posibles fenómenos que ocurren cuando un material es irradiado con un haz de luz [24].	9
Figura 5 Esquema de un sistema de espectroscopía UV-Visible [25].	11
Figura 6 Diagrama esquemático de la Interacción de rayos X con los planos atómicos del material [27]	13
Figura 7 Esquema básico de un difractómetro de Rayos-X [28].	14
Figura 8 Difractograma obtenido al analizar una muestra	14
Figura 9 Diagrama Esquemático de los Componentes básicos de MEB [30].	16
Figura 10 Diagrama esquemático de la interacción del haz de electrones con la muestra, y sus productos [30].	17
Figura 11 Esquema básico de un microscopio de fuerza atómica [30].	18
Figura 12 Modos de operación AFM a) modo de contacto, b) modo de no contacto y c) modo oscilador [30].	19
Figura 13 Comportamiento de las bandas de energía del material a) en oscuridad, b) en iluminación.	20
Figura 14 Diagrama del principio de funcionamiento del medidor de fotorrespuesta.	21
Figura 15 Datos adquiridos por el software a) gráfica típica de fotorrespuesta tiempo vs fotocorriente y b) gráfica típica de tiempo vs fotoconductividad.	22
Figura 16 Áreas de la película delgada para la obtención de la conductividad.	22
Figura 17 Esquema básico de un instrumento para análisis termogravimétrico.	23
Figura 18 Películas delgadas de Mg(OH) ₂ con diferentes tiempos de depósito, a) 20 min, b)30 min, c) 40 min y d) 50 min.	29
Figura 19 Caracterización óptica de una película delgada de Mg(OH) ₂ con tiempo de depósito de 40 min sobre cuarzo a) longitud de onda contra $\alpha \text{ cm}^{-1}$ y b) grafico de Tauc para transiciones directas energía del fotón vs $(\alpha h\nu)^2 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}$	30

Figura 20 Difractograma típico de una película delgada de Mg(OH) ₂ con tiempo de depósito de 40 min.....	31
Figura 21 Imágenes de MEB de la superficie de una película delgada de Mg(OH) ₂ a diferentes magnificaciones a) 10000x, b)50000x y c) 120000x.....	32
Figura 22 Imagen topográfica de AFM en 3D de una película delgada de Mg(OH) ₂ con 40 min de depósito.....	33
Figura 23 Imagen topográfica de AFM en 2D de una película delgada de Mg(OH) ₂ con 40 min de depósito, la tabla y la gráfica muestran un análisis de tamaño de grano.....	34
Figura 24 Gráfica de espesor de películas delgadas de Mg(OH) ₂ vs tiempo de depósito. ...	35
Figura 25 Fotorrespuesta películas delgadas de Mg(OH) ₂ a diferentes tiempos de depósito a)20 min, b)30 min, c)40 min y d)50 min.	36
Figura 26 Análisis Termogravimétrico de muestra en polvo de Mg(OH) ₂	38
Figura 27 Películas delgadas después de tratamiento térmico a 500 °C por 2h.	38
Figura 28 Caracterización óptica de una película delgada de MgO con tiempo de depósito de 40 min sobre cuarzo a)longitud de onda contra α cm ⁻¹ y b) grafico de Tauc para transiciones directas energía del fotón vs $(\alpha h\nu)^2$ cm ⁻¹ eV.	39
Figura 29 Difractograma de la película con 40 min de depósito por baño químico con tratamiento térmico a 380, 430, y 500 °C.....	40
Figura 30 Imágenes de MEB de la superficie de una película delgada de Mg(OH) ₂ con tratamiento térmico a 500 °C por 2 h, la magnificación fue a diferentes distancias a) 10000x, b)50000x y c) 120000x.....	42
Figura 31 Imagen topográfica de AFM en 3D de una película delgada de MgO, obtenida por calcinación.....	43
Figura 32 Imagen topográfica de AFM en 2D de una película delgada de MgO obtenida por calcinación de Mg(OH) ₂ , con análisis de tamaño de grano.....	44
Figura 33 Gráfica de espesor de películas delgadas de MgO vs tiempo de depósito.	45
Figura 34 Tiempo vs fotoconductividad de películas delgadas de MgO.	46
Figura 35 Etapas del mecanismo de reacción del DBQ	48
Figura 36 Estructura básica de una celda solar basada en perovskita.	56

Lista de Tablas

Tabla 1 Comparación de conductividad de películas delgadas de Mg(OH)_2 al cambio de espesor.	37
Tabla 2 Tamaño de cristalito dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico a partir de las señales localizadas en 42.9 y 62.3 °	41
Tabla 3 Comparación de conductividad de películas delgadas de MgO al cambio de espesor.	47
Tabla 4 Comparación de película delgada de Mg(OH)_2 a 40 min de depósito con la película delgada de MgO obtenidas después de tratamiento térmico a 500 °C.	49

Lista de Abreviaturas

MgO	Óxido de magnesio
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnesio
TiO ₂	Dióxido de titanio
DBQ	Deposición en baño químico
FWHM	Anchura a media altura
D	Tamaño de grano
UV-Vis	Espectroscopía de ultravioleta-visible
E_g	Ancho de banda prohibida
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MFA	Microscopía de fuerza atómica (AFM, siglas en inglés)
TGA	Análisis termogravimétrico
TEA	Trietanolamina
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
NH ₄ Cl	Cloruro de amonio
nm	Nanómetros
a	Parámetro de red
d	Distancia interplanar
λ	Longitud de onda
α	Coefficiente de absorción

σ	Conductividad
ρ	Resistividad
T	Transmitancia
RE	Reflectancia especular
I	Corriente
V	Voltaje
R	Resistencia
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló un método para la síntesis de películas delgadas de óxido de Magnesio (MgO) a partir del procedimiento ampliamente conocido de deposición en baño químico. El método consistió de dos etapas, en la primera etapa se sintetizaron películas de hidróxido de magnesio; posteriormente, en una segunda etapa se realizó un tratamiento térmico, cuya temperatura de horneado se determinó por análisis termogravimétrico. Esta técnica permitió conocer a que temperatura el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presenta pérdida de masa y si esa pérdida de masa estaba relacionada con la conversión de hidróxido a óxido de magnesio, se discute un posible mecanismo para esa conversión. El resultado del tratamiento térmico de las películas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fue la obtención de películas de MgO con excelente homogeneidad y adherencia en el sustrato, ya sea vidrio o cuarzo.

Las características físicas y las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fueron a la vista traslúcidas de color blanco, mientras que los espectros de rayos X arrojaron una estructura cristalina hexagonal Brucita. La morfología se analizó por micrografías SEM y se observó que está formada por nanoparedes de ~10 nm de espesor, mientras que el ancho de banda prohibida (E_g) fue determinado con espectroscopia de absorción y se encontró un valor de $E_g = 4.78$ eV. La medición de las propiedades eléctricas arrojaron un valor para la conductividad de $10^{-8}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Después del tratamiento térmico, las películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se convirtieron en películas delgadas de MgO. Al igual que las películas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, las películas de MgO fueron traslúcidas de color blanco, pero ahora con estructura cristalina cúbica centrada en las caras Periclase. La morfología de ambas películas fue similar; a diferencia de las nanoparedes de las películas de MgO que son más porosas. Se determinó un valor de $E_g = 5.33$ eV y una conductividad de $10^{-8}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

ABSTRACT

In this investigation a method has been developed for the synthesis of thin films of Magnesium oxide (MgO), from the widely known method chemical bath deposition. The method consisted of two stages, synthesizing magnesium hydroxide films ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) in the first stage, then, in a second step, to perform a heat treatment whose baking temperature was determined by thermogravimetric analysis. This technique allowed to know at which temperature the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presents mass loss and if that loss of mass was related with the conversion of hydroxide to magnesium oxide, a possible mechanism for that conversion is discussed. The result of the heat treatment of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ films was the production of MgO films with excellent homogeneity and adhesion to the substrates glass or quartz.

The physical characteristics and structural, optical and electrical properties of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ films were visually white, whereas the X-ray spectra yield a hexagonal Brucita crystal structure. The morphology was analyzed by SEM micrographs and it was observed nanowalls of ~ 10 nm thickness, while the bandwidth prohibited (E_g) was determined with absorption spectroscopy and a value of $E_g = 4.78$ eV was found. The measurement of the electrical properties yielded a value for the conductivity of $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. After heat treatment, the thin films of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ were converted into thin films of MgO. Like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ films, these films are translucent white, but now a crystalline structure Periclase cubic centered on the faces. The morphology of both films was very similar, whereas in MgO the Nanowalls became porous. A value of $E_g = 5.33$ eV and a conductivity of $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ was determined.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La demanda energética del país va en aumento conforme el nivel de la calidad de vida de la población y el desarrollo tecnológico va en crecimiento. La mayor producción de energía proviene de fuentes finitas, lo que ha provocado una búsqueda de mayor eficiencia en la producción y el uso de las energías, de esta manera se busca aumentar el potencial del uso de energías no fósiles, es decir, aumentando el uso de fuentes de energía renovables como son: la energía solar fotovoltaica, energía eólica y biodiesel por mencionar algunas [1]. Al utilizar las fuentes de energías renovables se contribuye a la atenuación de emisión de gases de efecto invernadero y las terribles consecuencias del cambio climático provenientes del uso de combustibles fósiles [2].

Hoy en día, las energías renovables se encuentran incorporando a nivel mundial como unas de las fuentes de energía de gran importancia, gracias a su seguridad en generación energética y su amabilidad con el medio ambiente, dentro de las energías renovables eléctricas destacan la energía solar fotovoltaica y la energía eólica. La energía solar fotovoltaica ha aumentado 10 veces más su utilización que diez años atrás, pasando de 50 a 227 GW a nivel mundial [3].

Debido al impacto favorable que ha tenido la energía solar en los dispositivos fotovoltaicos como son las celdas solares, los investigadores se han dado la tarea de mejorar la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica [4]. Las celdas solares híbridas están formadas por uniones de materiales orgánicos e inorgánicos, como materiales orgánicos se utiliza la Perovskita y el P3HT, como materiales inorgánicos se utiliza el TiO_2 , SnO_2 , MgO entre otros. Las capas que forman las celdas solares híbridas son: capa absorbidora, capa transportadora de electrones o capa bloqueadora de huecos, capa transportadora de huecos y contactos (ver anexo). Investigaciones recientes demuestran que una capa de material dieléctrico en la celda solar mejora la eficiencia del dispositivo. Algunos dieléctricos utilizados son SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y MgO [5,6].

El interés en el MgO data del año de 1956 donde se obtuvieron películas delgadas de MgO sobre sustratos de plata para estudiar sus propiedades. Para la obtención del material se utilizó un proceso físico el cual implica la utilización de un tubo de vacío, atmósfera controlada, altos voltajes y altas temperaturas [7].

En el año de 1970 se obtuvo $Mg(OH)_2$ y su producto MgO utilizando un proceso químico, el cual consiste en la precipitación de una sal de magnesio soluble en agua, en un medio acuoso. El precipitado, al someterlo por un proceso de calcinación a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiene MgO, este trabajo de síntesis se utilizó para la obtención de una patente [8].

Otras técnicas por las cuales se puede obtener el MgO son: atomic layer deposition (ALD) [9], magnetron sputtering, Microwave [10], spray pirolisis, sol-gel [11], ruta hidrotérmica, entre otras. Cabe mencionar que las propiedades del material pueden variar dependiendo de la técnica que se utilice para su obtención.

Es bien conocido que el MgO posee propiedades dieléctricas (material aislante) [12,13] y en consecuencia tiene potenciales aplicaciones que pueden ser utilizadas en sensores y dispositivos capacitores [13], transistores, piezoeléctricos [14], celdas solares basadas en perovskita, siendo este último uno de los motivos que impulsaron la investigación del MgO [15].

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de hidróxido de magnesio y óxido de magnesio obtenidas por el método de deposición en baño químico y tratamiento térmico, respectivamente.

1.2.2 Objetivos particulares

Manejar la técnica de deposición en baño químico y analizar el efecto de los diferentes parámetros de reacción.

Realizar variaciones en la formulación para lograr la síntesis de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en forma de película delgada con adherencia y homogeneidad.

Realizar caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgO .

CAPITULO II

ANTECEDENTES Y ASPECTOS EXPERIMENTALES

2.1 Clasificación de materiales

Los materiales sólidos pueden ser los conductores, semiconductores y aislantes, los cuales reciben una clasificación de acuerdo a la teoría de bandas. La estructura de bandas electrónica puede explicar la diferencia entre los metales, semiconductores y aislantes, como se puede observar en la figura 1.

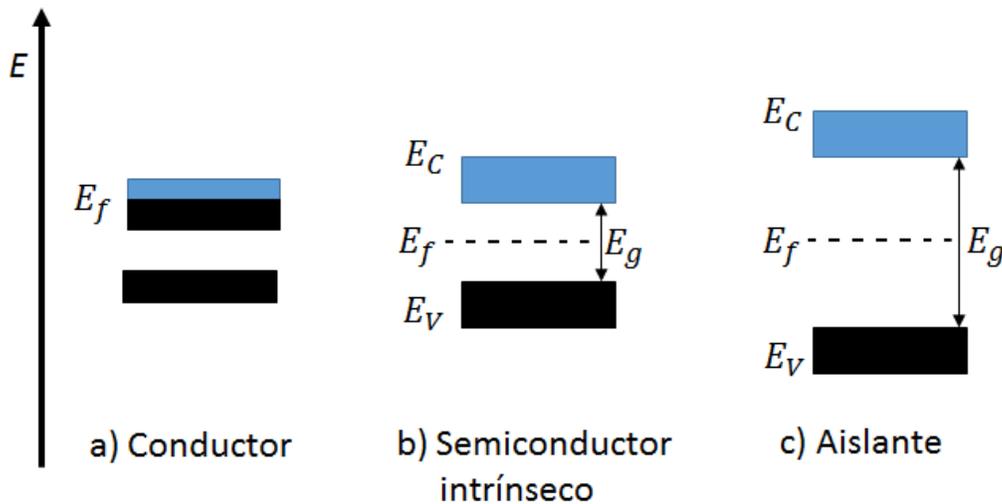


Figura 1 Esquema ilustrativo de un diagrama de bandas de materiales [16].

Los distintos materiales antes mencionados presentan bandas de energía, las cuales pueden estar vacías, llenas y parcialmente llenas. Las bandas de energía vacías no cuentan con electrones por lo tanto no hay aportación a la conductividad eléctrica del material, los portadores de las bandas de energía completamente llenas, son incapaces de ganar energía debido a que todos los niveles energéticos están ocupados, por lo tanto, no pueden contribuir a la conductividad eléctrica del material. Las bandas de energía parcialmente llenas, dan lugar a que los portadores de carga puedan ganar energía, en presencia de un campo eléctrico aplicado, por lo tanto, los materiales que sus portadores de carga puedan ganar energía pueden contribuir a la conductividad del material [16].

En el caso de los materiales metálicos, la estructura de banda electrónica resulta en un llenado incompleto en la banda de energía más alta ocupada. El comportamiento metálico se puede deber a la superposición de energía entre las bandas llenas y vacías.

La magnitud de la banda prohibida E_g que separa la banda de valencia de la banda de conducción distingue a un semiconductor de un aislante. Los semiconductores intrínsecos a temperatura ambiente suelen tener transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, el ancho de banda con el que cuentan los semiconductores es inferior a 4 eV. Los semiconductores pueden ser térmicamente excitados, mientras que a una temperatura baja $T = 0K$ no hay electrones en la capa de conducción.

Los aislantes cuentan con un ancho de banda superior a los 4 eV, debido a este amplio ancho de banda a temperatura ambiente la probabilidad de encontrar electrones en la banda de conducción por excitación térmica es muy baja. Debido al amplio ancho de banda de estos materiales cuentan con una baja conductividad, es decir, una alta resistencia lo que impide que un flujo de corriente atraviese el material.

2.2 MATERIALES DE ESTUDIO

2.2.1 Hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$ y óxido de magnesio, MgO

El $Mg(OH)_2$ y el MgO presentan un color blanco cuando se preparan en polvo y se muestran de un color blanco translúcido cuando se sintetizan en forma de película. Ambos materiales no son tóxicos y son abundantes en la corteza terrestre. El $Mg(OH)_2$ se utiliza como retardador de llama de acuerdo al trabajo de R.N. Rother. El MgO se utiliza en celdas solares basadas en Perovskita como una capa multifuncional reduciendo la degradación de la capa absorbidora y mejorando la eficiencia de la celda solar [16]. Ambos materiales son utilizados en electrónica como dieléctricos.

El $Mg(OH)_2$ tiene estructura hexagonal Brucita, como se puede apreciar en la figura 2a, con parámetros de red $a=0.324$ nm, $c=0.478$ nm. En este trabajo el $Mg(OH)_2$ se utiliza como material de partida para obtener MgO mediante un tratamiento térmico.

El MgO presenta estructura cúbica centrada en las caras Periclase figura 2b, el parámetro de red es $a=0.4211$ nm. El MgO presenta en bulto un amplio ancho de banda de 7.8 eV, sin embargo, se han reportado anchos en el intervalo de 2.87 eV a 3.21 eV [17,18].

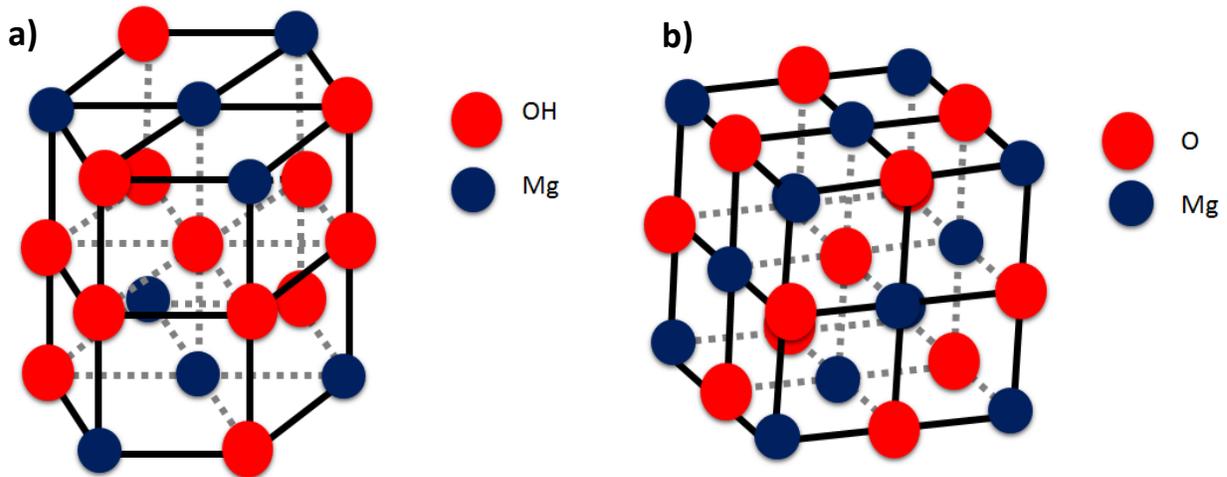


Figura 2 Estructuras cristalinas a) $Mg(OH)_2$, y b) MgO [17,19].

2.3 La Técnica de Deposición en baño químico

Deposición en baño químico también llamado depósito en baño químico (DBQ), es una técnica versátil, que es ampliamente utilizada para realizar el depósito de películas delgadas, de diferentes materiales insolubles en agua, entre los que destacan los semiconductores y aislantes [20].

La técnica de DBQ presenta ventajas y desventajas, como cualquier otra técnica que se utilice para depositar materiales. Dentro de las ventajas se tiene que es de bajo costo, se maneja a temperaturas menores a las del punto de ebullición del agua, no necesita equipo sofisticado, utiliza poca energía, el depósito de las películas se puede realizar en grandes superficies, en caso de escalarlo a nivel industrial. Una desventaja se puede considerar, el no poder aprovechar en su mayor parte los precursores, por otro lado, se encuentra la gran variedad de parámetros involucrados en la reacción.

El DBQ consiste en reacciones químicas producidas por los precursores utilizados para realizar el depósito del material sobre el soporte sólido (vidrio, cuarzo, FTO, ITO). Los precursores son: fuente de iones metálicos, agente acomplejante, y buffer (regulador de pH).

El agente acomplejante se encarga de atrapar el ion metálico y conforme transcurre el tiempo a temperatura constante, el ion es liberado lenta y gradualmente dando lugar al depósito de una manera suave del material sobre el sustrato. La ausencia del agente acomplejante daría lugar a iones metálicos libres, los que podrían reaccionar con iones no metálicos precipitando y no darían lugar a la formación de la película. El buffer es encargado de mantener el pH constante de la reacción.

El depósito en baño químico está dado por cuatro etapas, (1) equilibrio de especies, (2) nucleación, (3) crecimiento y (4) terminación, cada una de las cuales, se describen a continuación:

Etapa 1.- Equilibrio de especies

Esta etapa consiste en añadir la fuente de ion metálico, la fuente de anión, el acomplejante y la fuente reguladora de pH, cabe destacar que todas son soluciones acuosas.

Etapa 2.- Nucleación

En esta etapa se forman núcleos de hidróxido metálico en el sustrato, los centros de nucleación forman una capa delgada ($\sim 4 \text{ nm}$), los cuales dan pie al crecimiento de la película.

Etapa 3.- Crecimiento

En esta etapa ya va tiempo transcurrido que inició la reacción, por lo tanto, los iones complejos se van hidrolizando gradualmente y estas se van al centro de nucleación dando lugar al crecimiento de la película.

Etapa 4.- Finalización

Cuando se empieza a formar una capa polvosa sobre el sustrato significa que el crecimiento de la película ha terminado [21,22].

El DBQ se lleva a cabo en un termo-baño como se muestra en la figura 3. El equipo consiste en un controlador de temperatura, un termopar, una resistencia, un sistema de enfriamiento y un depósito para el líquido (agua en nuestro caso) el cual se utilizará como medio para calentar los vasos de precipitados (reactores) [22].

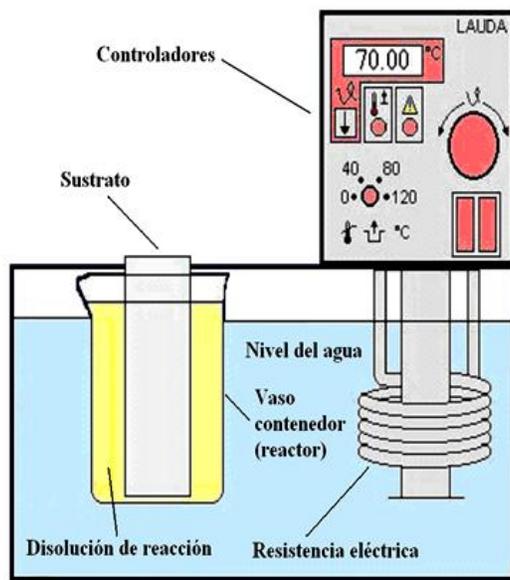


Figura 3 Esquema de un baño químico

En el reactor se colocan las soluciones acuosas precursoras, para realizar depósito del material. Con el transcurso del tiempo de reacción se realizará el depósito del material sobre el sustrato sólido.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Espectroscopia óptica

La espectroscopia óptica es un método físico, que estudia la interacción del material, con las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o de partículas de energía, conocidas como fotones. Los fotones viajan con cierta frecuencia, longitud de onda y energía. Los fotones pueden provenir de diversas fuentes, por ejemplo, las lámparas de descarga de

alta presión de gases nobles como Xe o también de D2 a baja presión que emiten en un amplio rango de longitudes de onda, abarcando desde el UV hasta el cercano IR.

Las características de los fotones son: su energía E , su longitud de onda λ , y su frecuencia ν , las que se relacionan en la ecuación 1:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Donde:

- c : es velocidad de la luz $3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$
- h : es la constante de Plank $4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$
- λ : es la longitud de onda $1.6 \times 10^{-19} \text{ nm}$

El espectro electromagnético se encuentra formado por ondas de distintas frecuencias y energías, entre estos se encuentran: los rayos gama, los rayos-X, la luz ultravioleta, la luz visible, la radiación infrarroja, las microondas y las ondas de radio. El espectro óptico utilizado para la medición del material, abarca el intervalo de los 200 a los 1100 nm, donde se cubren los espectros ultravioleta, visible e infrarrojo, de mayor energía a menor energía respectivamente [23].

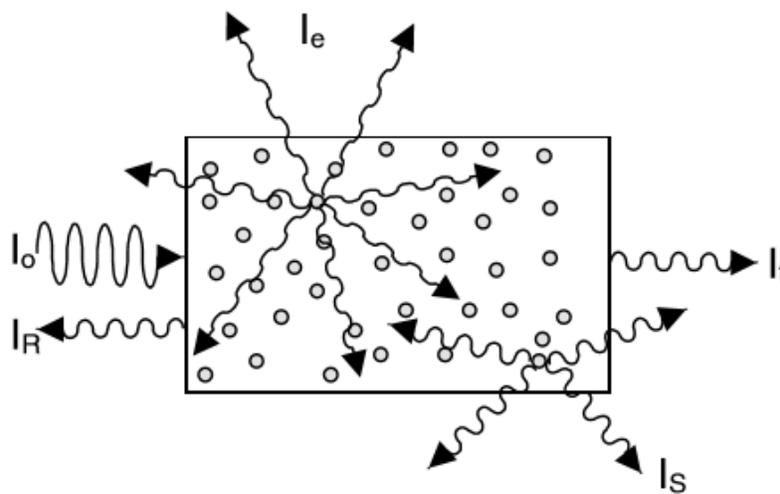


Figura 4 Posibles fenómenos que ocurren cuando un material es irradiado con un haz de luz [23].

Los fotones del espectro óptico pueden o no interactuar con los electrones de valencia, si interactúan y los logra excitar estos presentaran los fenómenos de absorción y reflexión óptica, si los fotones no interactúan con los electrones de valencia se obtendrá el fenómeno de transmisión óptica, como se puede apreciar en la figura 4.

Donde:

I_0 = Intensidad inicial del haz de luz incidente

I_R = Parte del haz de luz incidente reflejado

I_T = Parte del haz de luz incidente transmitido

I_e = Parte del haz de luz incidente absorbido

I_S = Parte del haz de luz incidente dispersada

Se dice que hay absorción si los fotones son capaces de ceder su energía al material. La dispersión se da cuando los fotones ceden su energía, pero de inmediato el material emite fotones de energía idéntica. Cuando los fotones no interactúan con la estructura cristalina del material ocurre el fenómeno de transmisión. La porción de los fotones que no se absorben, no se dispersan y no se transmiten, se pueden reflejar, a este fenómeno se le conoce como reflexión [23].

2.4.2 Espectroscopia de absorción óptica: principio de funcionamiento

La técnica que se utiliza para medir las propiedades ópticas de las películas delgadas es la espectroscopia de absorción y se realiza en un instrumento llamado espectrofotómetro de absorción óptica. La técnica consiste en dos fuentes de luz, una es para el espectro visible e infrarrojo y otra para el espectro ultravioleta, las lámparas están elaboradas de tungsteno y deuterio, respectivamente. Las lámparas son enfocadas con un monocromador el cual permite

seleccionar la longitud de onda de irradiación de la muestra. El equipo utiliza un portamuestras, un detector de luz para medir la transmitancia. Con un accesorio apropiado (esfera de integración) es posible medir la reflectancia especular y también la reflectancia difusa. Se utiliza un software para la adquisición de datos provenientes del equipo. En la figura 5 se puede apreciar un esquema básico de un espectrómetro [23].

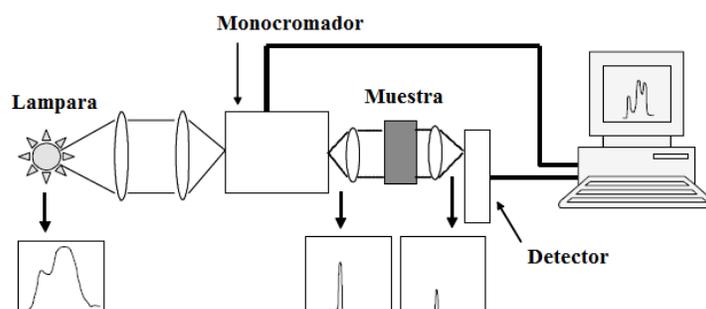


Figura 5 Esquema de un sistema de espectroscopía UV-Visible [23].

Del espectrofotómetro se obtiene la transmitancia (%T) y la reflectancia especular (%RE) de la película delgada, posteriormente se utiliza un software para el procesamiento de la información, primero los valores de la transmitancia y la reflectancia especular se expresan no porcentualmente, es decir como: $T = \%T/100$ y $RE = \%R/100$.

Posteriormente se utilizan la T y R en la fórmula de Lambert-Beer para obtener el coeficiente de absorción (α) del material, como se puede observar en la ecuación 2, también se necesita el espesor de la película delgada (d) en cm [26].

$$\alpha = -\ln\left(\frac{T}{1-R}\right)\left(\frac{1}{d}\right) \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

Una vez obtenido el coeficiente de absorción y teniendo en cuenta la energía del fotón se utiliza el método de Tauc [18], el cual es utilizado para determinar la brecha de banda óptica de los semiconductores y también es utilizado para medir algunas propiedades ópticas

de materiales amorfos. Una gráfica típica de Tauc muestra la energía de la luz ($h\nu$) en el eje x y la cantidad obtenida de $(\alpha h\nu)^n$ en el eje y, donde:

$n = 2$ transiciones directas

$n = 1/2$ transiciones indirectas

La gráfica resultante muestra un borde de absorción, después del borde se observa una parte lineal en la gráfica y se extrapola hacia el eje de las abscisas y ahí se obtiene el E_g del material.

En este caso solo se graficaron las transiciones directas, utilizando la ecuación 3, la manera de graficar las transiciones directas es $(\alpha h\nu)^2$ vs E (eV). Solamente se graficaron las transiciones directas ya que presentaban, un borde de absorción referente al rompimiento de enlaces covalentes de los materiales, en cambio las transiciones indirectas no presentaban el borde de rompimiento de enlaces y el E_g obtenido no se pudo asociar a los materiales de estudio.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \quad (3)$$

2.4.3 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los efectos de difracción se observan, cuando la radiación electromagnética incide en estructuras periódicas en la misma escala que la longitud de onda de la radiación. Las distancias interatómicas se encuentran en los intervalos de 0.15-0.40 nm, que al comparar la longitud de onda con el espectro electromagnético corresponde con la longitud de onda de los rayos-X con energías de fotones entre 3 y 8 KeV. Consecuente a lo anterior se pueden observar fenómenos como la interferencia destructiva y constructiva, estos deben ser observables cuando las estructuras cristalinas de los materiales son expuestas a los rayos-X [25].

La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersión generada en otros átomos (interferencia destructiva), sin embargo, los rayos-X que logran formar ángulos específicos en los planos cristalográficos, la radiación se refuerza en vez de

aniquilarse (interferencia constructiva). A este fenómeno se le conoce como efecto de interferencia figura 6.

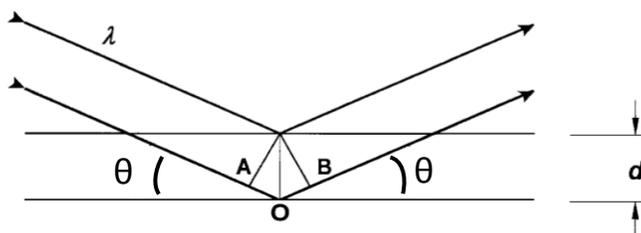


Figura 6 Diagrama esquemático de la Interacción de rayos X con los planos atómicos del material [25]

Los rayos X se difractan o se refuerzan cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg:

$$\text{Sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (4)$$

θ : Ángulo formado por el haz incidente y el plano de reflexión

λ : Longitud de onda de los rayos-X

d : Distancia interplanar que produce refuerzo constructivo del haz.

Operación básica de un DRX

Un difractómetro cuenta con una fuente de rayos-X móvil, un detector móvil que registra los rayos-X que forman un ángulo 2θ con los cuales se difracta el haz y arroja una figura característica de difracción. En la figura 7 se pueden observar los componentes principales de un difractómetro de rayos-X [26].

En la figura 8 se puede apreciar un difractograma de Mg(OH)_2 , ese difractograma sería una figura característica obtenida por el equipo, donde: la intensidad máxima del pico I_{max} , puede ser obtenido al integrar el área del pico I_{int} , la posición del pico es determinado por diferentes métodos como centro de gravedad, ajuste, funciones matemáticas, entre otras. El valor del ancho de la banda se determina como la anchura de su amplitud a la mitad de la máxima amplitud del pico (FWHM por sus siglas en inglés).

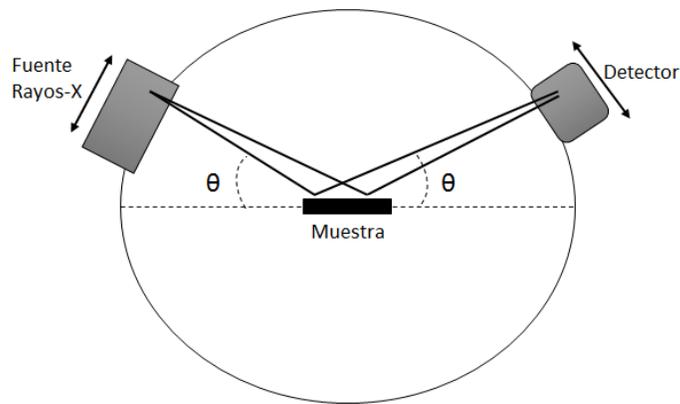


Figura 7 Esquema básico de un difractómetro de Rayos-X [26].

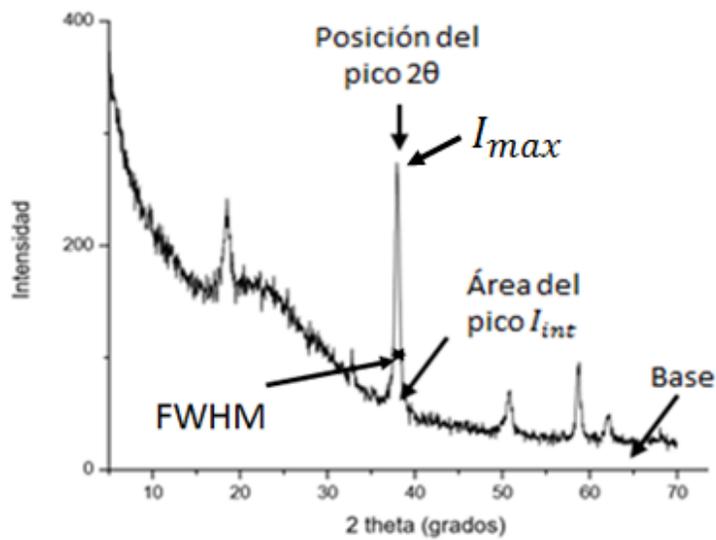


Figura 8 Diffractograma obtenido al analizar una muestra de $Mg(OH)_2$

La información obtenida del difractograma puede ser utilizada para obtener el tamaño del policristal, utilizando la fórmula de Scherrer [26]:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (5)$$

Donde:

D= Tamaño de cristalito

κ = Constante

λ = Longitud de onda de la fuente

β =FWHM/2

θ = Ángulo de Bragg

Para medir la distancia interatómica de una estructura cúbica se utiliza la siguiente fórmula [22]:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (6)$$

Donde:

a_0 = Parámetro de red

d= Distancia interplanar

h,k,l = Índices de Miller de los planos

La fórmula 6 solo es aplicable para calcular la distancia interplanar de estructuras cúbicas, para otro tipo de estructuras cristalinas se utilizan ecuaciones más complejas.

2.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento, que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, en una escala de nanómetros (nm) a

micrómetros (μm), también analiza la topografía superficial de un amplio rango de muestras en estado sólido, con una resolución nanométrica de 0.4 nm [27].

Operación básica del MEB

El equipo cuenta con una fuente de electrones, la cual es disparada con energías en el rango de 2-40 KV. Normalmente los equipos MEB utilizan fuente de electrones, el filamento en forma de horquilla de Tungsteno (W), el Hexaboruro de Lantano o las pistolas de emisión de campo. El MEB opera a bajas presiones, por lo que cuenta con una bomba para vacío. También cuenta con dos o tres lentes condensadoras que disminuyen la intensidad del haz de electrones, es decir, el haz de electrones se convierte en una punta fina la cual se utiliza para escanear la superficie de la muestra. El escaneo se da en una matriz de celdas, donde cada celda representa un valor correspondiente a la morfología del material. El haz de electrones, es desplazado sobre toda la matriz con las bobinas de barrido figura 9.

El haz de electrones penetra en la muestra en forma de lágrima, la profundidad de penetración del haz incrementa al aumentar la energía de los electrones y al cambiar el ángulo incidente.

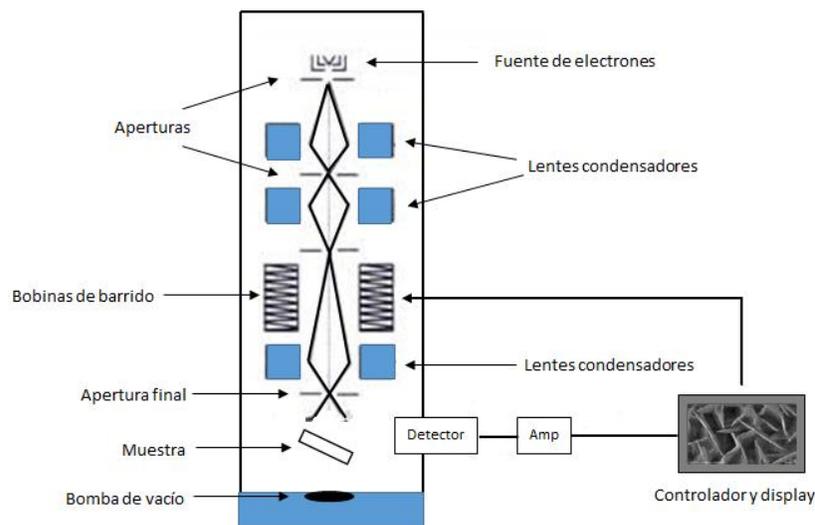


Figura 9 Diagrama Esquemático de los Componentes básicos de MEB [27]

La interacción del haz de electrones con la muestra produce electrones secundarios, dispersados y Auger, también se producen rayos-X, como se puede apreciar en la figura 10. Los electrones producidos por la interacción del haz con la muestra son colectados en la cámara de muestras por un detector de electrones secundarios y un detector de rayos-X. Posteriormente la señal detectada por cada detector puede ser vista a través de un monitor conectado al equipo de MEB [27].

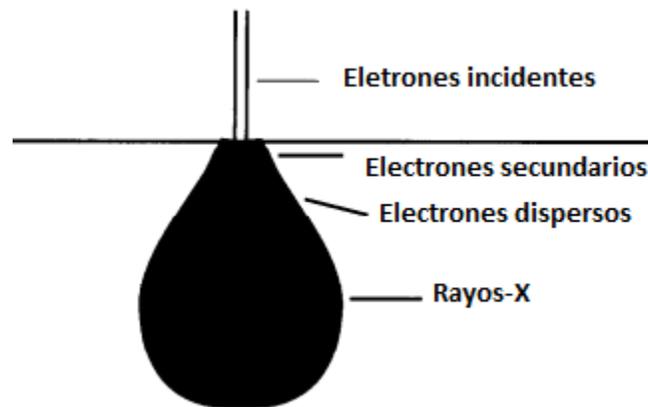


Figura 10 Diagrama esquemático de la interacción del haz de electrones con la muestra, y sus productos [27].

2.4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una herramienta que se utiliza para obtener imágenes de la superficie de un material. A diferencia de otras técnicas microscópicas, el AFM no forma una imagen, como lo hacen los microscopios ópticos y de electrones de barrido, al enfocar un haz de luz o electrones sobre la superficie de la muestra. La técnica AFM físicamente siente la superficie de la muestra con una punta afilada colocada sobre una pequeña barra volada, creando así una imagen sobre la altura y topografía de la muestra [30].

El AFM cuenta con una pequeña barra volada, con una punta afilada que escanea la superficie de la muestra. La barra volada sondea censando la fuerza de van der Waals de acuerdo a los diferentes modos de operación existe atracción o repulsión, entre la punta y la superficie. Mientras la punta recorre la superficie, la fuerza van der Waals entre la barra

volada y la superficie del material, atrae la barra hacia la superficie de la muestra, lo que hace que esta sufra una deflexión. Cuando la punta entra en contacto con la superficie, se desarrolla una fuerza de van der Waals repulsiva, que ocasiona una deflexión de la barra volada. Estas deflexiones son detectadas por un rayo láser, que se encuentra reflejándose constantemente en un reflector, que se encuentra en la barra volada y es detectado por un fotodetector. Cuando la barra sufre una deflexión, el rayo láser sufre un cambio en su trayectoria y el fotodetector percibe dicho cambio. El fotodetector graba los cambios en un software para su posterior procesamiento. En la figura 11 se puede observar el principio de funcionamiento de un AFM [28].

El AFM puede operar básicamente de 3 maneras en modo de contacto, en modo de no contacto y en modo oscilante.

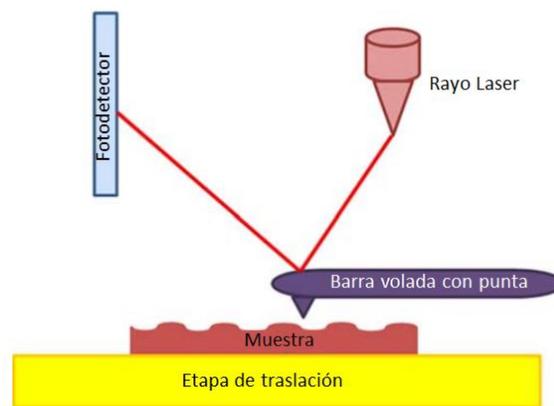


Figura 11 Esquema básico de un microscopio de fuerza atómica [28].

Los componentes básicos de un AFM son un diodo láser, un fotodetector que actúa como escáner, una pequeña barra volada con punta, una plataforma para muestra con movimiento en las direcciones x, y & z.

Modos de operación de un AFM

En el modo de contacto, la separación de la muestra con respecto al sondeo del AFM es de 0.5 nm. La barra volada deflexiona debido a una constante fuerza de repulsión de van der Waals, ejercida por la muestra, y así la imagen superficial de la muestra es obtenida. El equipo cuenta con una retroalimentación, que ayuda a mantener la barra volada a una misma distancia de la muestra, para mantener la misma fuerza entre la muestra y la punta en la barra volada. Un monitor detecta las deflexiones, posteriormente la fuerza resultante es calculada por la ley de Hooke. En la figura 12a se puede observar un esquema básico del modo de contacto de un AFM.

En el modo de no contacto, la barra volada cuenta con una separación con la muestra entre 0.5 a 10 nm. La barra volada vibra muy cerca de la superficie de la muestra a una frecuencia mayor a la frecuencia de resonancia. Cuando la barra volada se aleja de la superficie de la muestra, la fuerza de van der Waals reduce la frecuencia de resonancia y la amplitud de la vibración. En la figura 12b se puede observar el esquema básico del modo de no contacto de un AFM.



Figura 12 Modos de operación AFM a) modo de contacto, b) modo de no contacto y c) modo oscilador [28].

En el modo oscilante, la barra volada realiza ininterrumpidos contactos con la superficie de la muestra, a una frecuencia de resonancia en el intervalo de 300 a 400 KHz, esta oscila entre 10 a 100 nm de distancia de la muestra. La punta de la barra volada apenas toca la superficie de la muestra y el contacto que tienen es de corta duración. Este modo

proporciona mejores imágenes para materiales suaves o películas delgadas. En la figura 12c se puede observar el esquema básico del modo oscilante de un AFM [28].

2.4.6 Fotorrespuesta

La fotorrespuesta se presenta en materiales semiconductores, al formar parte estos de un circuito eléctrico. Si la energía de la luz (fotón), que incide en el material es capaz de excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, o se crea un hueco en la banda de valencia entonces el electrón o el hueco se convierten en transportadores de carga dentro del circuito, como se puede observar en la figura 13, de otra manera los electrones de valencia no son excitados. La longitud de onda del fotón de llegada necesaria para producir la fotorrespuesta está relacionada con la brecha de energía del material semiconductor [22, 29].

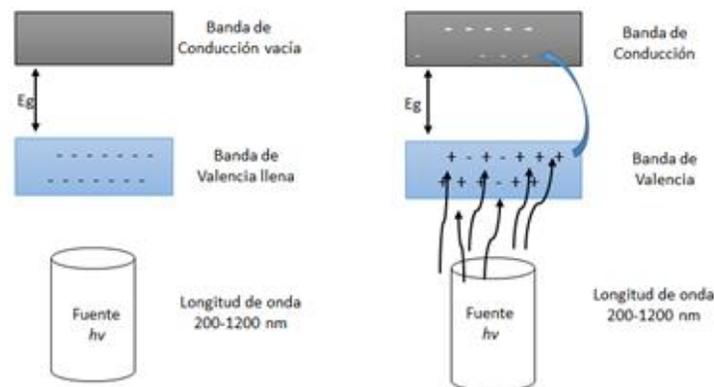


Figura 13 Comportamiento de las bandas de energía del material a) en oscuridad, b) en iluminación.

El equipo utilizado para la medir la fotorrespuesta del material consta de una lámpara para irradiar el material, un Keithley para el voltaje de excitación del material, un software para la adquisición de datos, y un par de electrodos para colocarse en los contactos pintados en el material. En la figura 14 se puede observar el esquema básico del equipo utilizado.

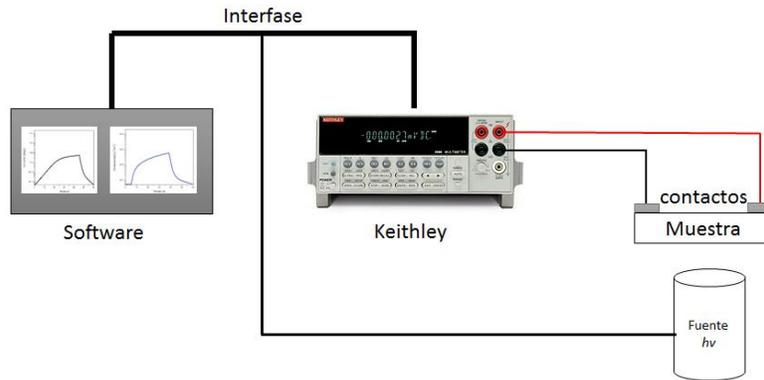


Figura 14 Diagrama del principio de funcionamiento del medidor de fotorrespuesta.

El resultado que se obtiene de la medición es una gráfica de tiempo (s.) contra corriente (Amps) figura 15a, en la figura 15b se puede observar la gráfica de conductividad contra tiempo.

Para graficar tiempo contra conductividad se utilizó la corriente y el voltaje de excitación utilizado durante la medición y con la Ley de Ohm se obtuvo la resistencia del material:

$$R = \frac{V}{I} \quad (7)$$

Donde:

- V=volts [V]
- I= corriente [A]
- R= resistencia [Ω]

La conductividad del material se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (8)$$

Donde:

- σ = conductividad [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
- l = distancia entre contactos [cm]
- A = área perpendicular al flujo de corriente [cm^2]

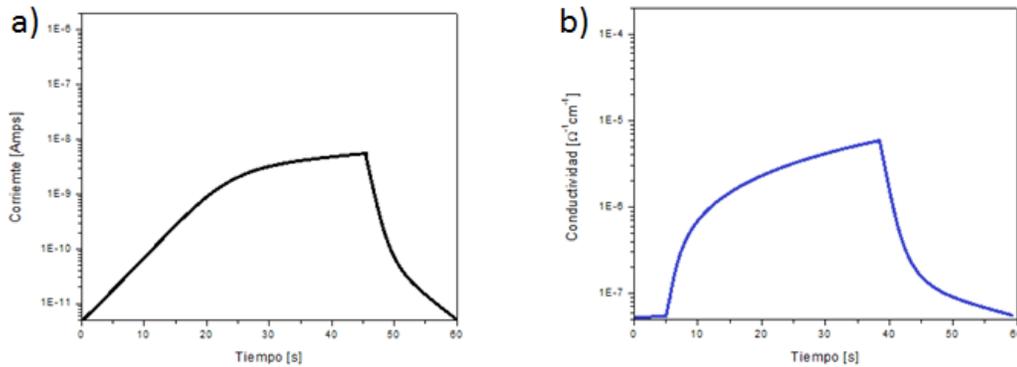


Figura 15 Datos adquiridos por el software a) gráfica típica de fotorrespuesta tiempo vs fotocorriente y b) gráfica típica de tiempo vs fotoconductividad.

La distancia entre contactos (l) y el área ($A=w \cdot d$) se obtuvieron de la película delgada de los contactos pintados, de la longitud de los contactos y el espesor de la película (d), como se puede observar en la figura 16.

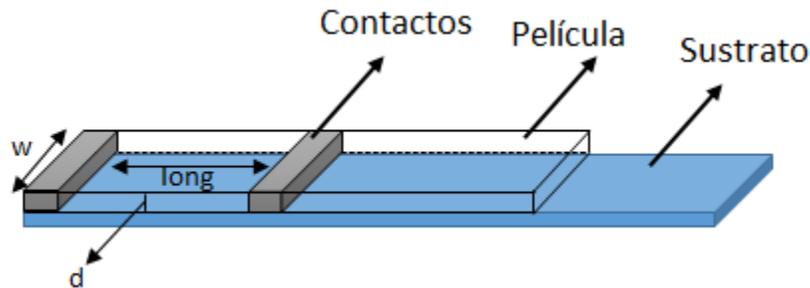


Figura 16 Áreas de la película delgada para la obtención de la conductividad

2.4.7 Análisis Termogravimétrico, TGA

El TGA es una técnica con un instrumento de alta sensibilidad en análisis térmicos, debido a que es muy sensible lo hace un equipo delicado. El instrumento está constituido por una micro-balanza de alta sensibilidad, un horno completamente aislado, sistema de rápido

enfriamiento, cambio de gas de manera eficiente (Oxígeno o Nitrógeno). La gráfica que se obtiene de este instrumento es de incremento de temperatura contra pérdida de peso.

La muestra en forma de polvo se coloca en la cámara, en la que se encuentra la micro-balanza, estos se encuentran dentro del horno con el sistema de enfriamiento, la cámara también es apta para cambiar la atmósfera en la cual se analizará el material.

El equipo aumenta la temperatura cada cierto intervalo de tiempo, el experimento dura hasta que se observa una pérdida de peso considerable del material. En la figura 17 se puede observar un esquema básico de un instrumento para el análisis termogravimétrico.

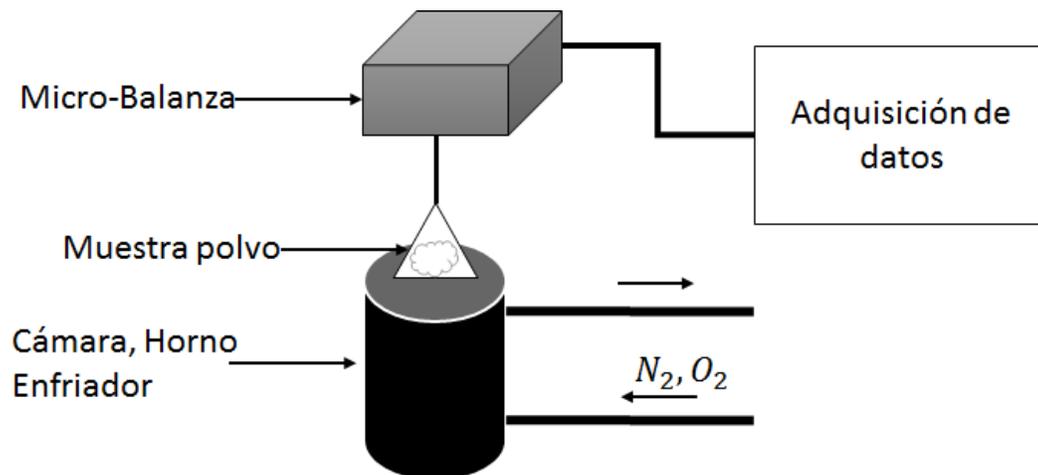


Figura 17 Esquema básico de un instrumento para análisis termogravimétrico.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

3.1 EL MÉTODO DE SÍNTESIS

En este capítulo se mencionan los materiales utilizados para realizar el depósito en baño químico de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, como son reactivos, preparación de las soluciones precursoras para el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y el tratamiento brindado para la obtención de películas delgadas de MgO .

3.1.1 Materiales y Métodos

3.1.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para el experimento fueron los siguientes:

Sulfato de magnesio (MgSO_4 , Sigma Aldrich 99.9% de pureza)

Trietanolamina ($(\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3\text{N}$, Fermont)

Cloruro de amonio (NH_4Cl , Fermont)

Hidróxido de amonio (NH_4OH , Fermont)

Agua destilada

3.1.1.3 Preparación de reactivos

Los vasos de precipitados de 100 mL se utilizaron para pesar 6.0189 g. de MgSO_4 y además como reactor donde se lleva a cabo el depósito del material, respectivamente. En un matraz de 50 mL, se colocó la fuente de iones metálicos y se aforó con H_2O destilada. Se usó un regulador de pH (buffer) de amoníaco pH 10.

3.1.2 Evolución de la fórmula inicial para obtención de películas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

La fórmula de partida fue proporcionada por el laboratorio de Semiconductores 6 del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. Originalmente se obtenían películas blancas opacas, las películas pasaban por dos depósitos en baño químico de dos horas cada uno, dando así 4 horas para obtener las películas precursoras de MgO . Con un depósito el material que no se adhería sobre el sustrato.

Inicialmente se utilizó la fórmula siguiente:

10 mL MgSO₄ 1 M

3 mL TEA

5 mL Buffer pH 11

78 mL H₂O

La reacción se realizó a 50 °C por 2h

Primero se realizaba un baño químico con cuatro sustratos sumergidos en la reacción por dos horas a 45 °C, al retirar los sustratos se observaba una película delgada, homogénea sobre el sustrato sin adherencia. Posteriormente, las películas delgadas sin recibir limpieza después del primer baño, se sumergían a una segunda reacción utilizando la misma fórmula del primer baño. El resultado de estos dos depósitos arrojaba películas delgadas con color blanco opaco, homogéneas bien adheridas al sustrato. Sin embargo, el objetivo era obtener películas delgadas translúcidas en un solo baño por lo que se procedió a realizar cambios en la fórmula.

Primer cambio a la fórmula original

Utilizando la fórmula inicial se obtuvieron las películas delgadas del primer baño, posteriormente se introdujeron en el segundo baño, pero en esta ocasión el tiempo de depósito fue de 15 min. Las películas después del segundo baño, presentaban homogeneidad y un color blanco translúcido y sin adherencia al sustrato.

Cambio final de la fórmula original

La formulación resultante del trabajo experimental quedó en un baño químico, esto se logró realizando una disminución en la temperatura del termo-baño y un aumento en la cantidad de TEA y del Buffer. La fórmula se puede observar a continuación:

La formulación final quedó de la siguiente manera:

10 mL MgSO₄,

8 mL Buffer,

5 mL de TEA

77 mL H₂O

La reacción se llevó a cabo a 40 °C por 20, 30, 40 y 50 min.

3.2 Desarrollo Experimental

3.2.1 Obtención de películas delgadas de MgO

Las películas delgadas de MgO se obtuvieron en dos pasos. En el primer paso, se obtuvieron películas delgadas de Mg(OH)₂ utilizando la técnica de depósito en baño químico, con la fórmula mostrada anteriormente. Posteriormente, el precipitado del depósito de las películas delgadas de Mg(OH)₂ se sometió a un análisis termogravimétrico donde se obtuvo la temperatura a la cual el material perdía la mayor cantidad de peso. En el segundo paso, las películas delgadas de Mg(OH)₂ se sometieron a tratamiento térmico para obtener las películas delgadas de MgO.

Primer paso: Obtención de películas de Mg(OH)₂:

Las películas delgadas de Mg(OH)₂ se sintetizaron por el método de depósito en baño químico, técnica que se aprendió en el laboratorio 6 de Semiconductores Inorgánicos, del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales.

Lavado de sustratos: marcar el sustrato y después se le da un lavado con detergente Alconox, una vez los sustratos limpios estos se sumergen en un vaso de precipitado con 100 mL de agua destilada, esto para evitar que los sustratos se contaminen de polvo lo menos posible.

Preparación de la solución de reacción: Con ayuda de las probetas se colocan los volúmenes de los precursores que se pueden observar en la fórmula. Los reactivos son vertidos uno a uno en un vaso de precipitado con capacidad para 100 mL. Primero se agrega

la fuente de iones metálicos Mg^{+2} ($MgSO_4$), después se agrega el agente acomplejante (TEA), seguido del buffer de amoníaco pH 10 y por último se agrega agua destilada hasta completar 100 mL.

Se colocan cuatro sustratos de vidrio dentro del vaso de precipitado que contiene la solución de reacción. Una vez hecho esto, se coloca el vaso de precipitado dentro del baño químico a una temperatura de 40 °C. Conforme transcurran los tiempos de reacción establecidos (20, 30, 40, 50 o 60 min), se van retirando los sustratos donde se ha formado la película del material de estudio. Las películas se limpian con agua destilada y algodón húmedo. Las películas se dejan secar a temperatura ambiente y se guardan para después analizarlas.

Obtención del polvo de $Mg(OH)_2$:

Por la técnica de DBQ siempre se obtienen películas delgadas y polvos del material. El polvo se recolectó al finalizar la reacción de películas delgadas de $Mg(OH)_2$ centrifugando a 3500 rpm por 10 min. El polvo se lavó repetidamente con agua destilada y por último con isopropanol. El precipitado se lavó 4 veces dos veces con agua destilada y 2 veces con isopropanol.

Segundo paso: Obtención de películas de MgO :

Se determinó que las películas delgadas $Mg(OH)_2$ debían someterse a un tratamiento térmico para transformarlas a películas delgadas de MgO . Para conocer que temperatura a la cual podría llevarse esta transformación, se decidió recoger el polvo formado durante la reacción y realizarle un análisis termogravimétrico. Se observó que en un intervalo de 350 a 500 °C se tenía una rampa considerable de la pérdida de peso del material. Se tomó 500 °C como la temperatura para obtener las películas de MgO . El tratamiento térmico constó de elevar el material a una temperatura de 500 °C para que perdiera el peso de 2 átomos de H y un átomo de O, y esto provocará cambios en la estructura del material [20,21].

Proceso de obtención de las películas de MgO .

Las películas delgadas de $Mg(OH)_2$ se colocaron en una base de aluminio donde se introdujeron en una mufla para brindar tratamiento térmico a las películas, provocando un cambio de fase en éstas.

La temperatura de la mufla con las películas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ adentro, fue en aumento de temperatura ambiente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en un lapso de 8 minutos, donde permanecieron a temperatura constante ($500\text{ }^\circ\text{C}$) por 1 h. Después de la hora se apagó la mufla y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y las muestras fueron retiradas de la mufla. Posteriormente, las películas se utilizaron para realizar sus respectivas caracterizaciones.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Películas delgadas de $Mg(OH)_2$

Las películas delgadas de $Mg(OH)_2$, obtenidas por el método de depósito en baño químico, se pueden observar en la figura 18. El depósito del material se realizó en sustratos de vidrio, las películas presentan homogeneidad y adherencia, presentan un color blanco translúcido. El depósito se realizó a diferentes tiempos de inmersión en la reacción 20, 30, 40 y 50 min.

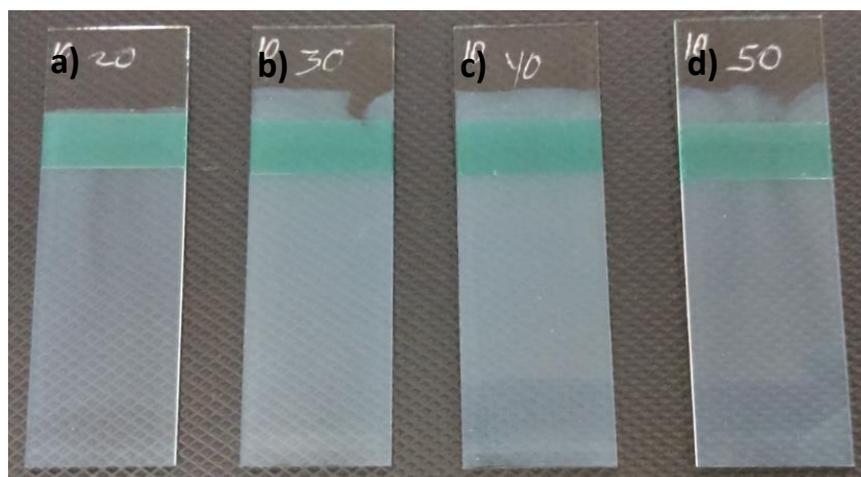


Figura 18 Películas delgadas de $Mg(OH)_2$ con diferentes tiempos de depósito, a) 20 min, b) 30 min, c) 40 min y d) 50 min

4.2 Caracterización películas delgadas de $Mg(OH)_2$

4.2.1 Espectroscopia UV/Vis

Para ésta caracterización, se realizó el depósito en baño químico de $Mg(OH)_2$ por 40 min, sobre un sustrato de cuarzo, se utilizó cuarzo por la alta transmitancia que presenta el sustrato en los espectros ultravioleta y visible. El espectro UV/Vis de la película delgada

presenta, una fuerte absorción en la región ultravioleta a los 300 nm y a menores longitudes de onda. Muestra una débil absorción para longitudes más largas, como se puede observar en la figura 19a.

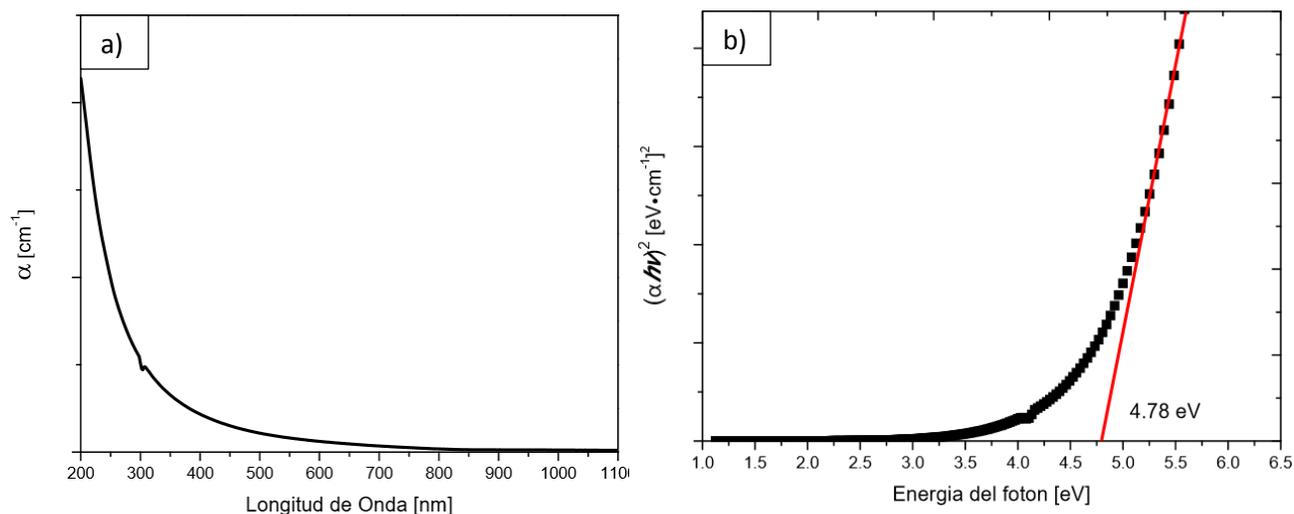


Figura 19 Caracterización óptica de una película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con tiempo de depósito de 40 min sobre cuarzo a) longitud de onda contra $\alpha \text{ cm}^{-1}$ y b) grafico de Tauc para transiciones directas energía del fotón vs $(\alpha h\nu)^2 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}$

El método de Tauc se utilizó para determinar, el ancho de banda para transiciones directas de la película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La figura 19b muestra la gráfica de la energía del fotón vs $(\alpha h\nu)^2 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}$, el ancho de banda prohibida que presentó el material es de 4.78 eV. De acuerdo al ancho de banda, se puede decir que el material tiene el comportamiento de un material aislante. Latha Kumari y colaboradores [30] reportan un ancho de banda de 5.7 eV para el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (en polvo). La diferencia en el ancho de banda con este trabajo se puede atribuir a la técnica por las que se obtuvieron los materiales y la morfología que estos presentaron.

4.2.2 Difracción de rayos-X

Con la técnica de difracción de rayos-X, se analizó la película delgada con un tiempo de depósito de 40 min. En el difractograma que se muestra en la figura 20, se observan los picos característicos del $Mg(OH)_2$ de estructura Brucita hexagonal. Los picos del material se encuentran en los siguientes ángulos 18.5° , 38° , 51° , 58° y 62° , con orientaciones en los planos (001), (101), (102), (110) y (111) respectivamente. De acuerdo a la fórmula de Scherrer el tamaño del policristalito para cada orientación es de 15.2, 17.3, 15.6, 18.6, y 19.4 nm, los valores obtenidos son similares a los reportados PDF #07-0239 Brucite, syn. El difractograma solo presenta picos correspondientes al $Mg(OH)_2$, lo que demuestra que se obtuvo un material con alta pureza.

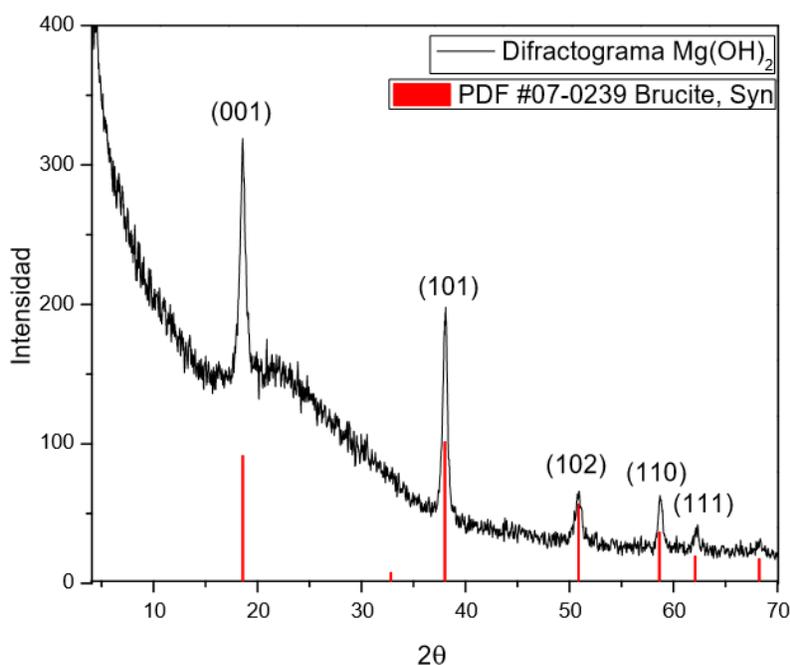


Figura 20 Difractograma típico de una película delgada de $Mg(OH)_2$ con tiempo de depósito de 40 min

Mohammad Amin Alavi y colaboradores utilizaron un método de ultrasonido para obtener polvo de $Mg(OH)_2$. Las nanopartículas no presentan buena cristalinidad, el tamaño del nanocrystal encontrado fue de 35.6 nm, Cabe destacar que el solvente etanol, se utilizó en esa síntesis [31]. En cambio, el $Mg(OH)_2$ obtenido por Latha Kumari y colaboradores,

obtuvieron el tamaño de nanocrystal entre 32.8 y 44.1 nm [30]. Al igual que este trabajo de tesis, la síntesis del material presenta alta pureza.

Dependiendo de la técnica utilizada para obtener $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se tendrán variaciones en las intensidades de los picos 2θ , así como el tamaño de nanocrystal. Esto se puede observar al comparar los tamaños de los nanocristales, obtenidos por las técnicas anteriores y este trabajo de tesis.

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Mediante la técnica MEB se obtuvieron imágenes, donde se puede observar la micrografía de una película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, con tiempo de depósito de 40 min sobre un sustrato de vidrio. En la figura 21 se puede observar que el sustrato de vidrio se encuentra cubierto totalmente por una película delgada de nanoestructuras alineadas.

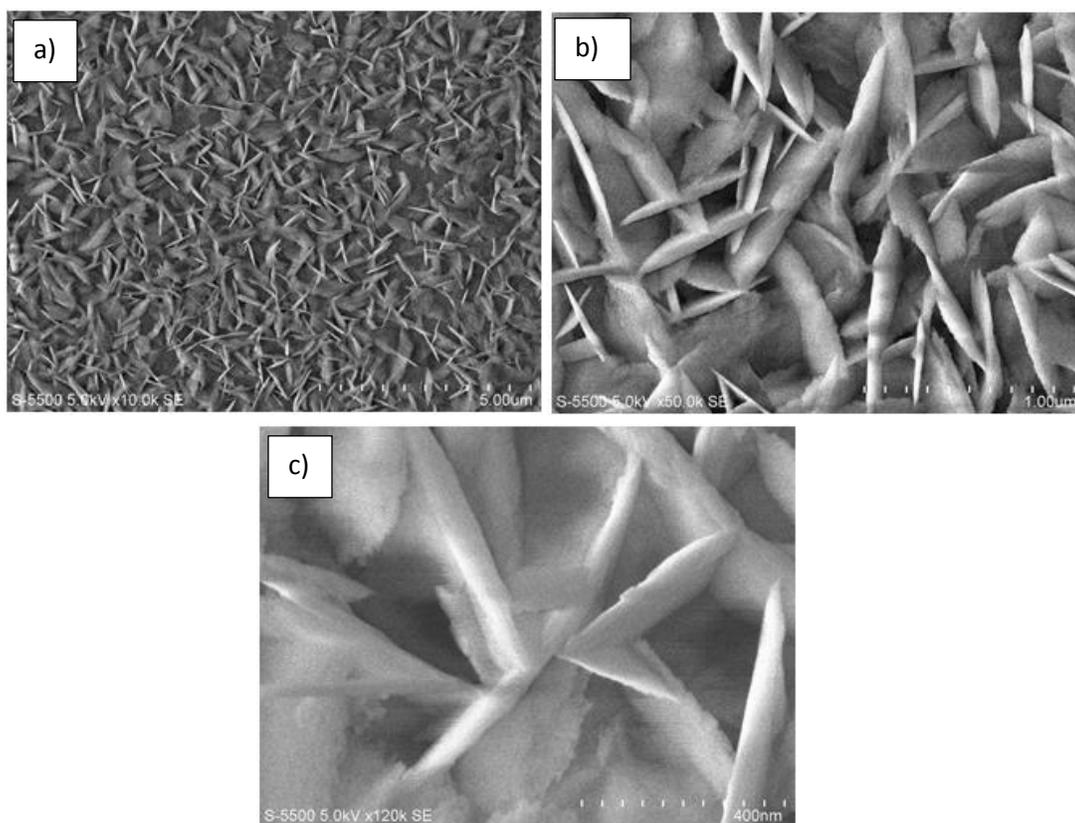


Figura 21 Imágenes de MEB de la superficie de una película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a diferentes magnificaciones a) 10000x, b) 50000x y c) 120000x

Las nanoestructuras con forma de nanoparedes crecidas sobre el sustrato se encuentran interconectadas entre ellas, las interconexiones dan lugar a la formación de una red extendida. Las longitudes de las nanoparedes van de 0.5 a 1 μm , con un ancho de ~ 10 nm, y la distancia entre las nanoparedes varía.

Este tipo de morfología se ha obtenido para varios materiales, por ejemplo: películas delgadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ utilizando un simple método hidrotérmico [32] y películas delgadas de MnO_2 utilizando los métodos potencioestático y SILAR [33,34].

4.2.4 Microscopia de fuerza atómica

Se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica, para analizar la morfología superficial de una película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtenida por depósito en baño químico con 40 min de depósito. En la figura 22 se presenta la imagen de AFM en tres dimensiones (3D) de la película delgada analizada, al lado derecho de la imagen se puede apreciar la línea de intensidad, donde se indica la profundidad y la altura en el eje z. En la figura 22 se muestra una imagen de AFM con un análisis topográfico de la muestra analizada. A partir de estas imágenes se calculó la rugosidad cuadrática media y el tamaño de grano utilizando las herramientas de análisis del software de distribución libre Nano Scope Analysis.

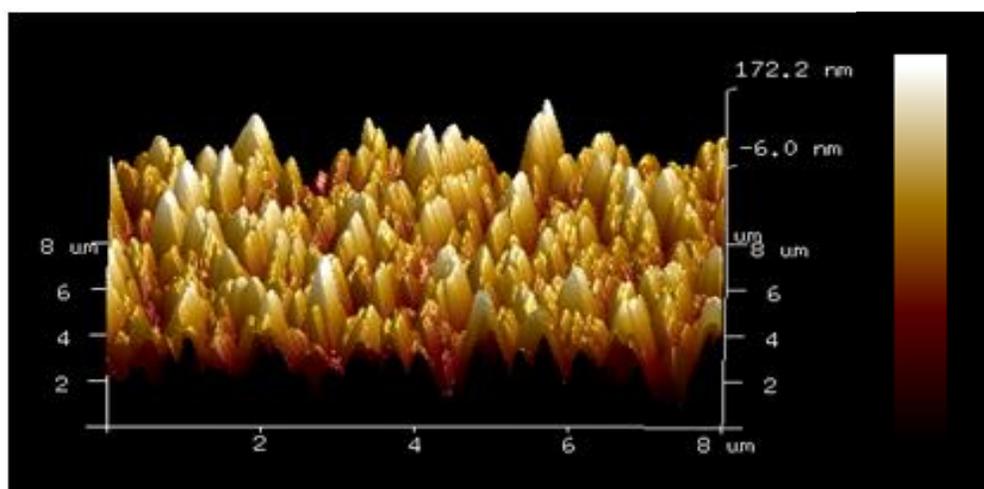


Figura 22 Imagen topográfica de AFM en 3D de una película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con 40 min de depósito.

En la imagen en 3D se pueden observar irregularidades en la topografía ya que se tienen picos y valles, el pico mas alto tiene una altura de 172.2 nm, los valles que presenta la película, dan una idea de que el material dejó cubierto al sustrato, donde fue depositado el material.

En la figura 23 se presenta una imagen en dos dimensiones (2D) de la película delgada de $Mg(OH)_2$, a la cual se le hizo el análisis de algunos tamaños de grano que se encuentra en la superficie, estos tamaños de grano varían entre 300 y 600 nm, los granos se encuentran compuestos por estructuras hexagonales de la Brucita.

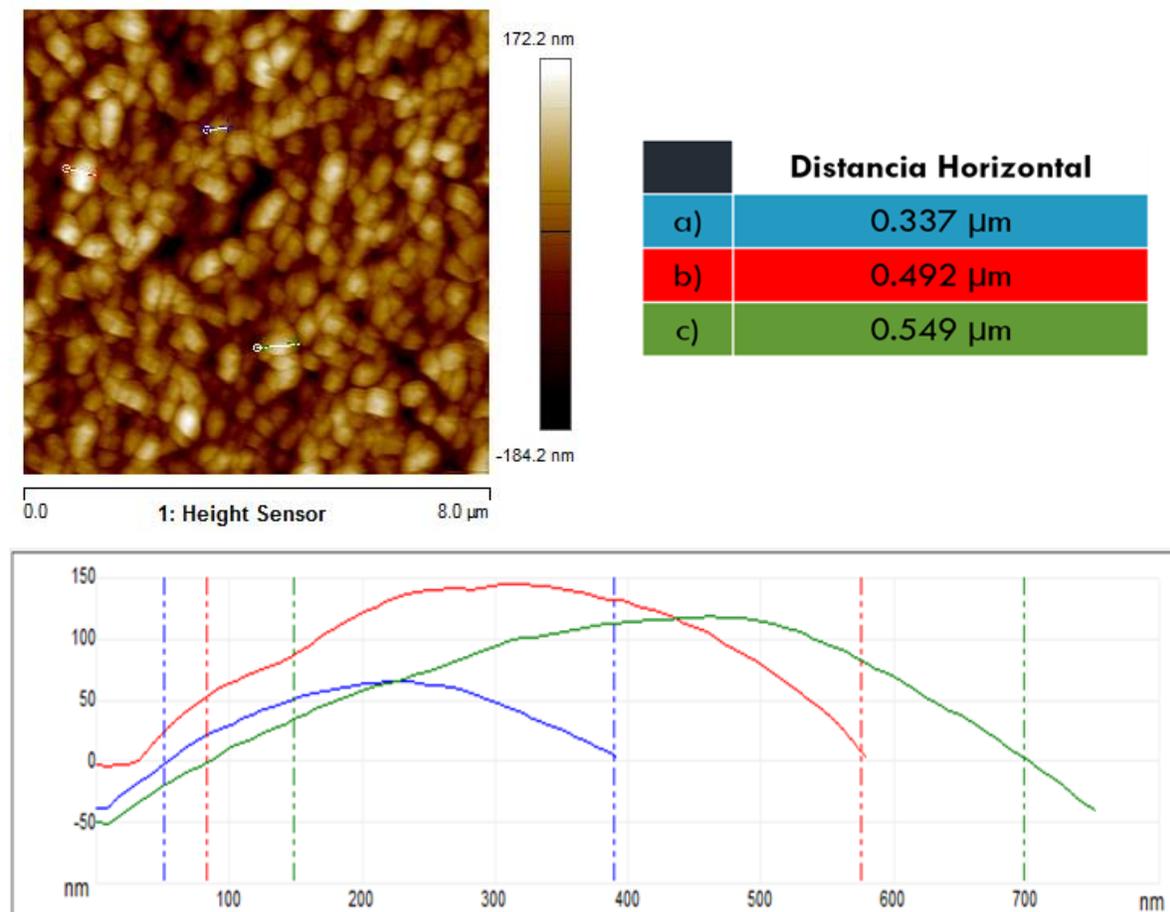


Figura 23 Imagen topográfica de AFM en 2D de una película delgada de $Mg(OH)_2$ con 40 min de depósito, la tabla y la gráfica muestran un análisis de tamaño de grano.

La rugosidad media cuadrática de un área de $8 \mu\text{m}^2$ que presenta la superficie del material es de 52 nm. Esta medida dice la textura superficial que muestra la película, la rugosidad está dada por la diferencia entre los picos y los valles [12].

4.2.5 Perfilometría

En la figura 24 se puede apreciar el espesor de las películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en función del tiempo de depósito, a los 10 min de depósito, el material aún sigue creando los centros de nucleación, ya que la pequeña película formada no presenta adherencia. A los 20 min se observa un espesor de 120 nm, para 30 min se observa un rápido crecimiento formando un espesor de 400 nm, para los 40 min las películas empiezan a disminuir de espesor teniendo 380 nm y para 50 min un espesor de 180 nm. La disminución de espesor se debe a la formación de aglomerados que se depositan sobre la película y estos al ser pesados precipitan eliminando parte de la película.

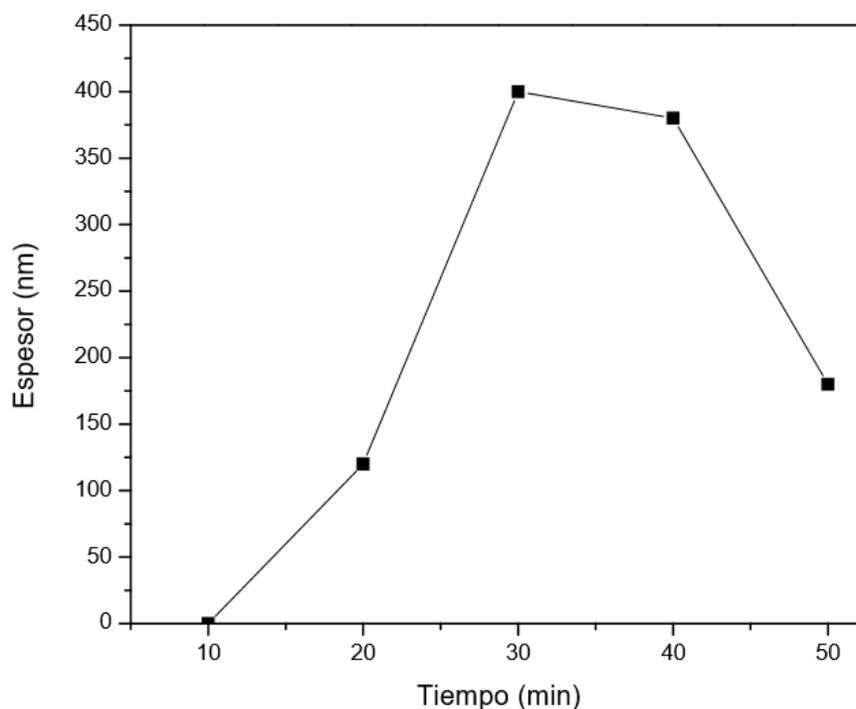


Figura 24 Gráfica de espesor de películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vs tiempo de depósito.

4.2.6 Fotorrespuesta

Se midió la fotocorriente a las películas delgadas de $Mg(OH)_2$, se colocaron contactos con pintura de plata con dimensiones de ~ 0.5 cm con una distancia entre contactos de ~ 0.4 cm. Las muestras se analizaron utilizando los tiempos de exposición a la oscuridad e iluminación siguientes: 5 s oscuridad, 35 s iluminación y 20 s oscuridad, el análisis fue de 1 minuto para cada muestra. El voltaje de polarización del material fue de 30 V.

Al procesar la información obtenida por el equipo de medición, se obtuvieron los resultados que se presentan en la figura 25. Se puede observar que, al colocar iluminación a las películas presenta un incremento en la conductividad (intervalo de tiempo de 5-40 s), al quitar la iluminación la conductividad disminuye [36].

En la tabla 1 se puede observar la conductividad de las películas en oscuridad y en iluminación. Se tiene que las películas de menor espesor presentan mayor conductividad, mientras que las películas de mayor espesor presentan menor conductividad.

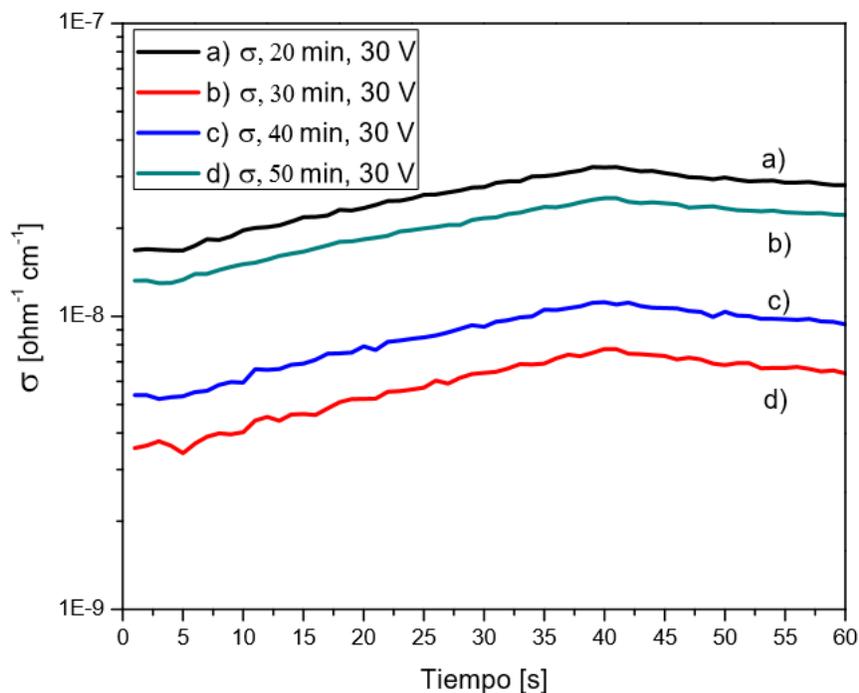


Figura 25 Fotorrespuesta películas delgadas de $Mg(OH)_2$ a diferentes tiempos de depósito a) 20 min, b) 30 min, c) 40 min y d) 50 min.

El incremento en la conductividad de las películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ al estar bajo iluminación, es aproximadamente del doble de la conductividad que presentan en obscuridad, como se puede observar en la tabla 1 al dividir $\sigma_{luz}/\sigma_{obs}$.

Tabla 1 Comparación de conductividad de películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ al cambio de espesor.

Tiempo de depósito (min)	Espesor (nm)	Conductividad ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)		$\sigma_{luz}/\sigma_{obs}$
		σ_{obs}	σ_{luz}	
20	120	1.68 E^{-8}	3.22 E^{-8}	1.9
30	400	3.55 E^{-9}	7.73 E^{-9}	2.17
40	380	5.38 E^{-9}	1.11 E^{-8}	2.06
50	180	1.32 E^{-8}	2.53 E^{-8}	1.9

4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para obtener la temperatura de conversión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO se utilizó la técnica TGA, donde se utilizaron 8.7 mg del polvo de la reacción para la obtención de películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El polvo después de pasar por un proceso de limpieza se introdujo en el equipo para el análisis, un TA Instruments, modelo Q500, operado en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperaturas de 25 a 800 °C. El equipo utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El flujo de gas de nitrógeno se mantuvo en 60 ml/min para mantener la atmósfera correspondiente, en la figura 26 se puede observar una curva de pérdida de peso (degradación) del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

En la figura se puede observar que a 350°C el material empieza a perder peso, a los 380°C el material se empieza a estabilizar perdiendo menos peso y a los 500 °C se puede decir, que el material deja de perder peso significativo, es decir de los 380 a 500 °C existe una descomposición del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con una pérdida de peso del 28 %. La pérdida de peso se atribuye a los átomos de H y de O en forma de agua.

Al obtener $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mediante las técnicas de ruta hidrotérmica [30] y por un método ultrasónico [10], en ambos casos se observó una pérdida de peso de un 30%, en el intervalo de temperatura de 300 a 450 °C, lo que es similar a lo obtenido por DBQ.

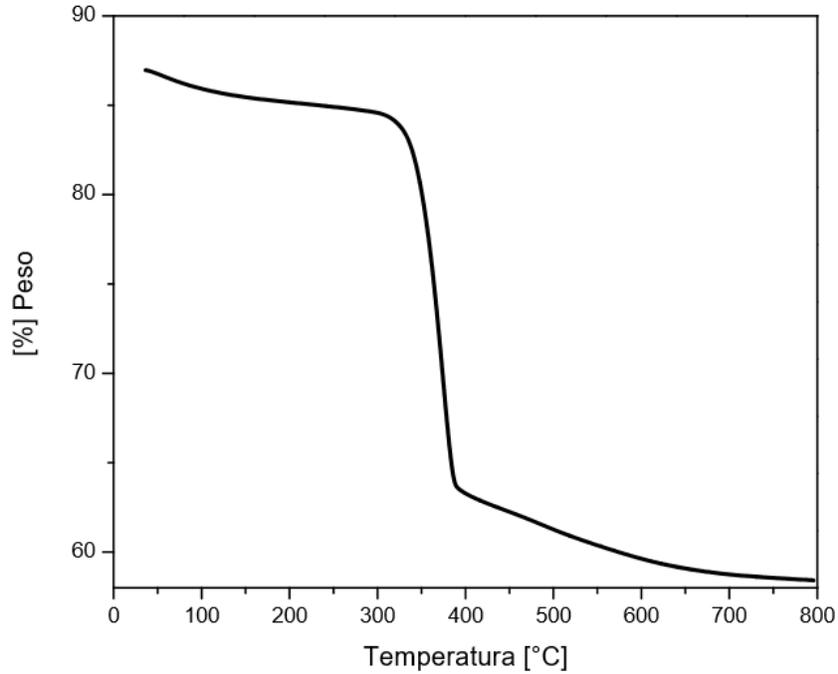


Figura 26 Análisis Termogravimétrico de muestra en polvo de Mg(OH)₂.

4.4 Películas delgadas MgO

Las películas delgadas de Mg(OH)₂ se introdujeron a tratamiento térmico a 500 °C por 2 h, y como resultado se obtuvieron películas delgadas que se pueden apreciar en la figura 27. La adherencia y la homogeneidad de las películas se mantuvieron, al igual que el color blanco, la transparencia aumentó.

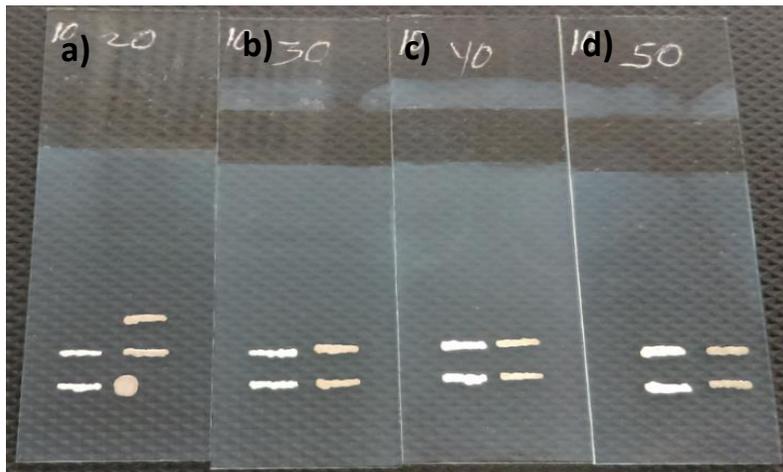


Figura 27 Películas delgadas después de tratamiento térmico a 500 °C por 2 h.

4.5 Caracterizaciones películas delgadas de MgO

4.5.1 Espectroscopia UV/Vis

Las películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ depositadas sobre cuarzo, con ancho de banda de 4.78 eV fueron calcinadas a 500 °C por 2 h, obteniéndose una película que a la vista se mostraba más transparente, aunque con un ligero color blanco. Por el momento esta película será asumida como MgO, suposición que será comprobada en las secciones posteriores. El espectro de absorción de la película de MgO se presenta en la región ultravioleta, mientras más pequeñas son las longitudes de onda de excitación, la absorción va aumentando, como se puede observar en la gráfica de longitud de onda vs α [cm^{-1}] de la figura 28a.

Se utilizó el método de Tauc para determinar el ancho de banda para transiciones directas de las películas delgadas. La figura 28b muestra la gráfica de la energía del fotón vs $(\alpha h\nu)^2$ $\text{eV}\cdot\text{cm}^{-1}$, el ancho de banda prohibida para el material es de 5.33 eV. El cambio en el ancho de banda que presenta el material después de ser calcinado, se puede atribuir a un cambio en la morfología y a la estructura cristalina del material.

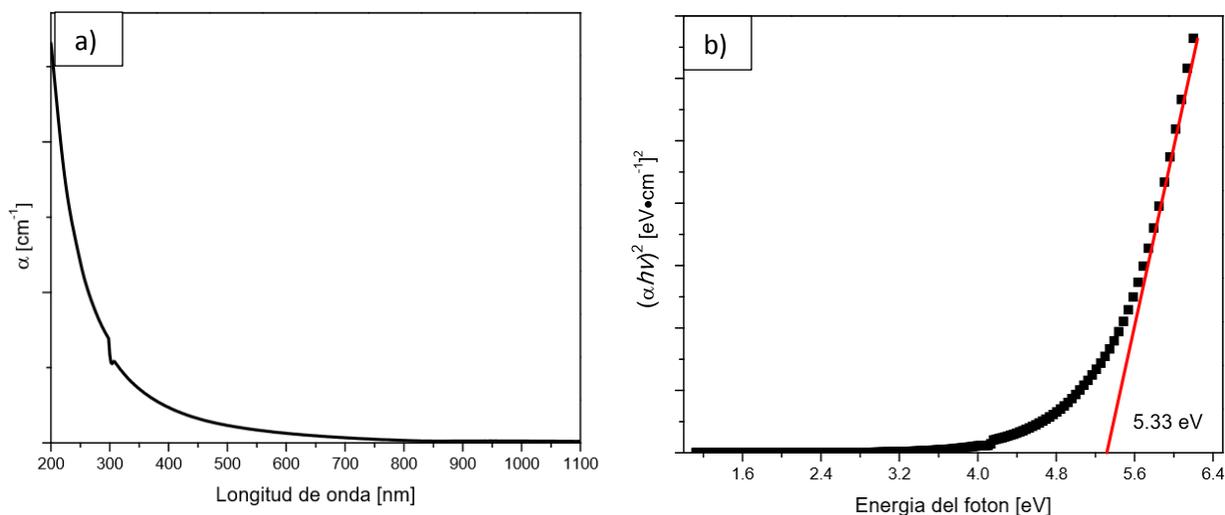


Figura 28 Caracterización óptica de una película delgada de MgO con tiempo de depósito de 40 min sobre cuarzo a) longitud de onda contra α cm^{-1} y b) gráfico de Tauc para transiciones directas energía del fotón vs $(\alpha h\nu)^2$ $\text{eV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

El MgO obtenido por el método de oxidación térmica asistida por microondas y después depositadas por spin-coating muestra un ancho de banda entre 5.73 y 6.02 eV [17],

las películas preparadas por oxidación térmica por evaporación en vacío y después tratamiento térmico, presentan un E_g de 2.91 a 3.21 eV, la diferencia entre los anchos de banda se atribuye a las diferentes estequiometrias de los material depositados, esto se puede deber a los diferentes tipos de red asociados al fenómenos de interacción atómica [35]. En nuestro caso obtuvimos un valor de 5.33 eV que es un poco menor al reportado para MgO sintetizado por el método de oxidación térmica.

4.5.2 Difracción de rayos-X

Con el análisis termogravimétrico se obtuvo la temperatura en la cual el $Mg(OH)_2$ comienza a perder peso, esto se puede atribuir a un cambio de fase del material. Se analizaron por medio de la técnica de difracción de rayos-X tres muestras de películas delgadas de $Mg(OH)_2$ calcinadas a 380, 430 y 500 °C. El difractograma que se observa en la figura 29, corresponde a las tres muestras de $Mg(OH)_2$ calcinadas, donde se pueden observar los picos característicos del MgO de estructura cúbica centrada en las caras Periclase.

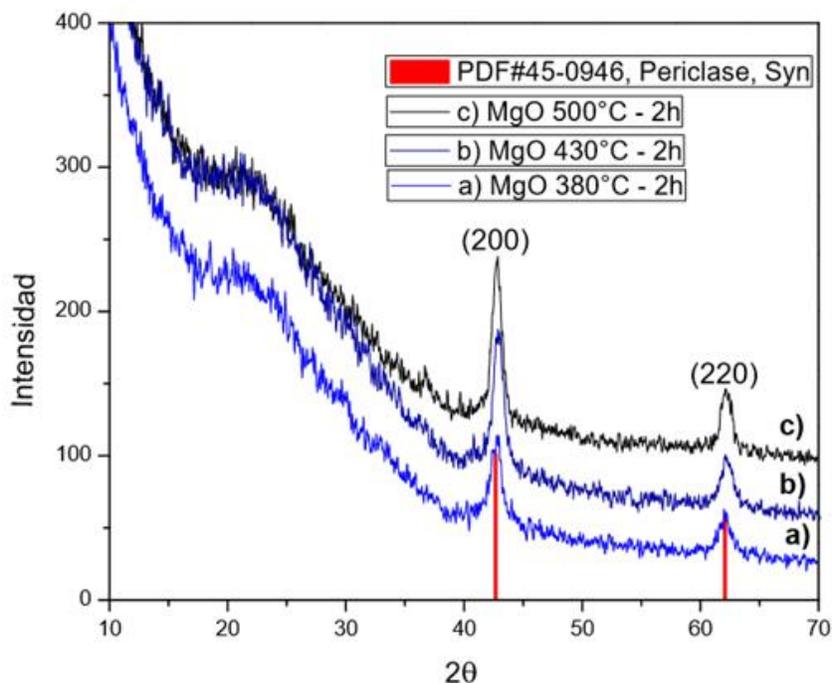


Figura 29 Difractograma de la película con 40 min de depósito por baño químico con tratamiento térmico a 380, 430, y 500 °C.

Los picos del material se encuentran en los siguientes ángulos 42 y 62°, con orientaciones en los planos (200) y (220) respectivamente, el tamaño del policristal se puede observar en la tabla 1, donde se observa una disminución del cristalito al aumentar la temperatura para el tratamiento térmico. Los valores obtenidos coinciden con los reportados (PDF #45-0946 Periclase, Syn).

Trabajos como Lei Zheng y colaboradores, obtienen MgO utilizando la técnica Sol-Gel, después un tratamiento térmico a 400 °C a diferentes atmosferas [13], el trabajo de Latha Kumari, obtiene Mg(OH)₂ por una ruta hidrotérmica, al aplicar tratamiento térmico a 450 °C obtiene MgO [31]. Por diferentes técnicas a partir de los 400°C se puede obtener MgO de su precursor Mg(OH)₂.

Mohammad Amin Alavi y colaboradores obtuvieron MgO al brindar tratamiento térmico a 400 °C al Mg(OH)₂, se obtuvieron nanopartículas con buena cristalinidad, el tamaño del nanocristal aumentó de tamaño después del tratamiento térmico de 35.6 a 72.4 nm [31].

Cabe destacar que dependiendo de la morfología que presenta el material como puede ser nanoflores, nanofibras, entre otras, el nanocristal al recibir tratamiento térmico puede aumentar o disminuir de tamaño, en nuestro caso presentó una ligera disminución.

Tabla 2 Tamaño de nanocristal dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico a partir de las señales localizadas en 42.9 y 62.3 °

Temperatura (°C)	Tamaño de nanocristal (nm)	
	42.9°	62.3°
380	12	-
430	11.1	11.4
500	10.5	11.1

4.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó una película delgada con tiempo de depósito de 40 min ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), posteriormente la película se calcinó por 2 h a 500 °C. De acuerdo al análisis DRX a esa temperatura se obtiene MgO, por lo que se analizó la morfología del producto final.

En la figura 30 se puede observar una imagen de MEB, donde la arquitectura de red extendida interconectada de nanoparedes, no presenta cambios después de haber pasado por un proceso de calcinado a alta temperatura, sin embargo, se puede observar que las nanoparedes presentan pequeños poros lo que se puede atribuir al cambio de estructura debido a la pérdida del H_2O .

Nanoparedes porosas fueron obtenidas en el trabajo de Jianhui Zhu, al brindar tratamiento térmico a 500 °C en N_2 por 2 h a las películas de $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [32]. En este trabajo de tesis se obtuvieron las nanoparedes porosas brindando tratamiento en aire.

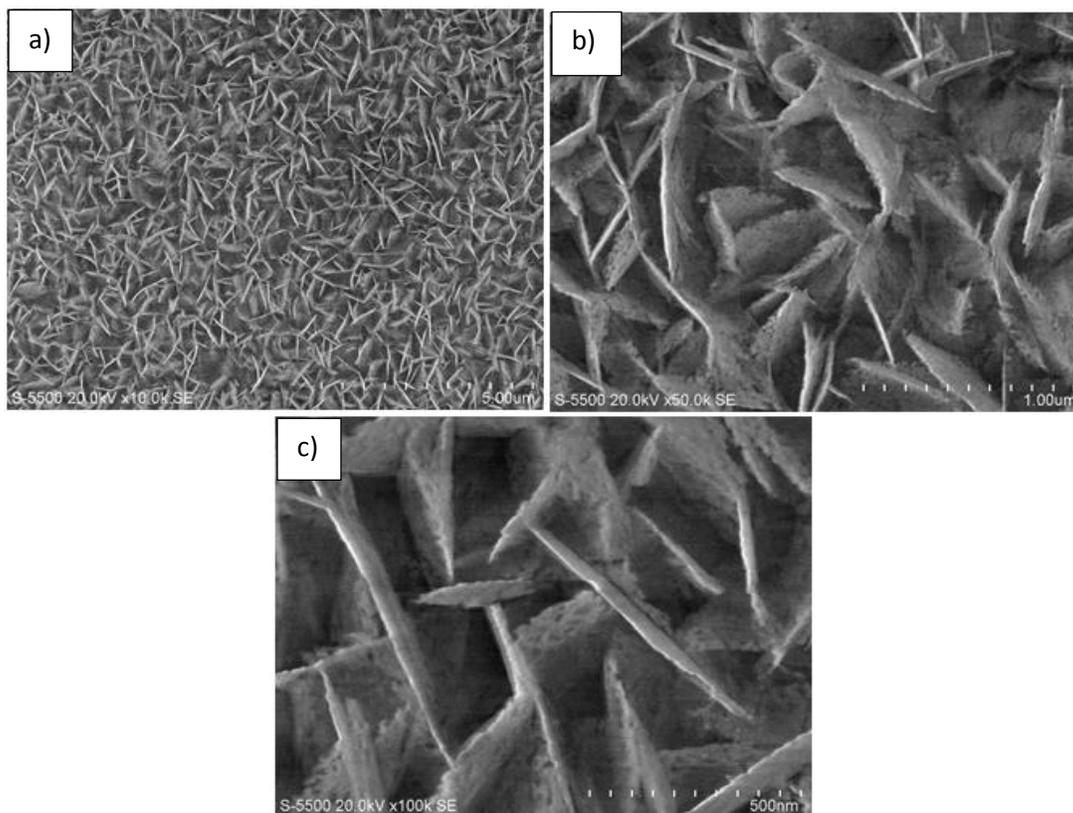


Figura 30 Imágenes de MEB de la superficie de una película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con tratamiento térmico a 500 °C por 2 h, la magnificación fue a diferentes distancias a) 10000x, b) 50000x y c) 120000x

4.5.4 Microscopía de fuerza atómica

Después de analizar la superficie de la película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, depositada por el método de baño químico con 40 min de tiempo de depósito, esta fue calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, la superficie de la película así obtenida se analizó por la técnica de microscopía de fuerza atómica para observar si presentaba algún cambio. En la figura 31 se presenta la imagen en 3D de la superficie de esta película delgada.

En la imagen en 3D se pueden observar las irregularidades no diferentes a las de la película delgada antes del tratamiento, de igual manera tienen picos y valles, donde el pico mas alto tiene una altura de aproximadamente 185 nm.

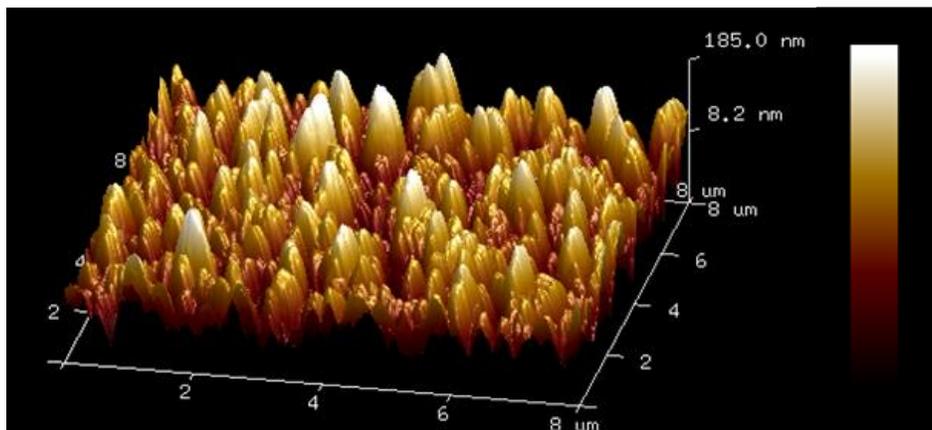


Figura 31 Imagen topográfica de AFM en 3D de una película delgada de MgO , obtenida por calcinación.

En la figura 32 se presenta una imagen en dos dimensiones (2D) de la película delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, después de ser calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$, a la cual se le hizo el análisis de algunos tamaños de grano que se encuentra en la superficie, estos tamaños de grano varían entre 400 y 800 nm, los granos se encuentran compuestos por estructuras cúbicas centradas en la cara de Periclasa.

La rugosidad media cuadrática de un área de $8 \mu\text{m}^2$ que presenta la superficie del material es de 52 nm.

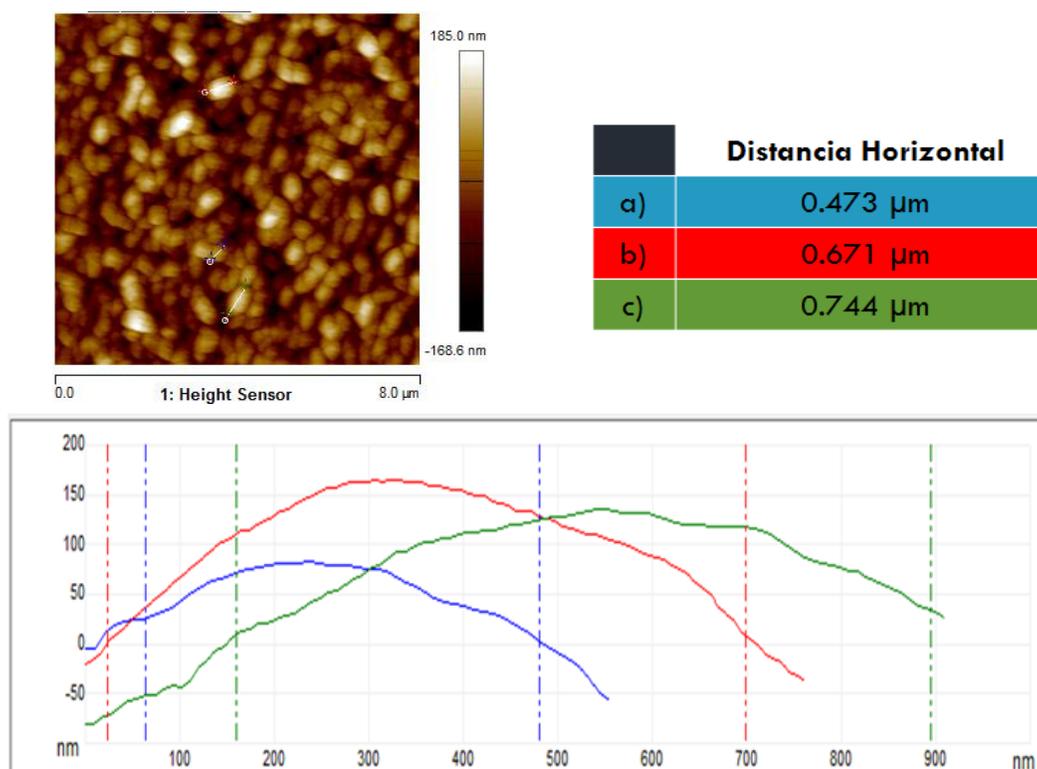


Figura 32 Imagen topográfica de AFM en 2D de una película delgada de MgO obtenida por calcinación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, con análisis de tamaño de grano.

4.5.5 Perfilometría

Se midió el espesor de las películas delgadas después de haberlas calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, donde el espesor fue diferente a cuando las películas eran de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la figura 33 se pueden observar los espesores de las películas delgadas de MgO en comparación a las de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, al tiempo de depósito de 20 min el espesor se mantiene a 120 nm, a 30 min de depósito el espesor disminuye a 240 nm, a 40 min de depósito 214 nm y a los 50 min de depósito 172 nm. La mayor disminución en el espesor se puede observar para los tiempos de depósito de 30 y 40 min.

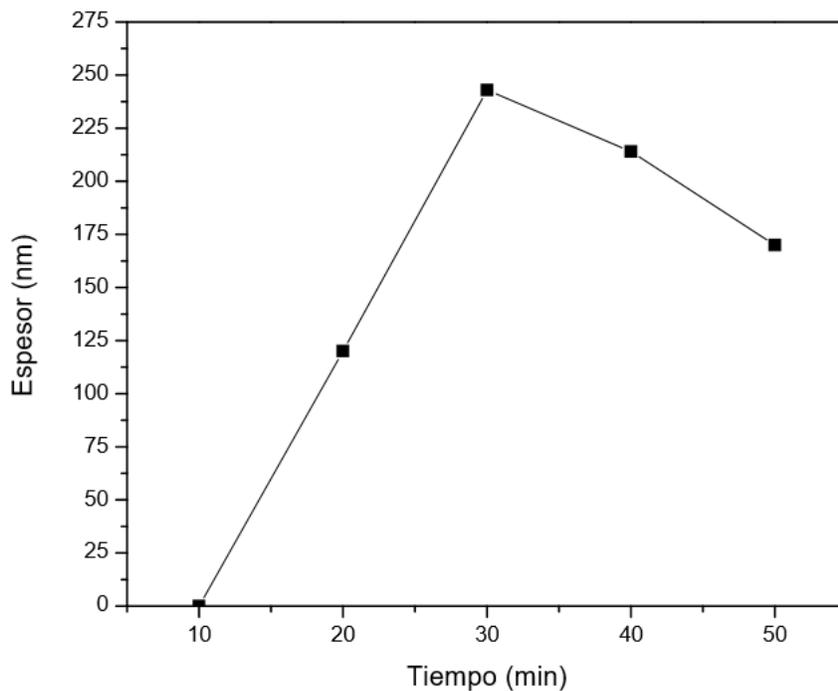


Figura 33 Gráfica de espesor de películas delgadas de MgO vs tiempo de depósito.

4.5.6 Fotorrespuesta

Una vez que se obtuvo la fotorrespuesta de las películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, estas fueron calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, obteniendo películas delgadas de MgO.

Para realizar las mediciones de las películas de MgO se utilizaron las mismas condiciones que las películas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, como son contactos, voltaje de excitación y tiempos en oscuridad y en iluminación.

En la figura 34 se presenta la gráfica de tiempo contra fotoconductividad, se observa que a partir de los 5 s a los 40 s se presenta un ligero aumento en la conductividad y una disminución no tan pronunciada de los 40 s a los 60 s.

En la tabla 3 se puede observar la conductividad de las películas en oscuridad y en iluminación. Se tiene que las películas de menor espesor presentan mayor conductividad, mientras que las películas de mayor espesor presentan menor conductividad. Los valores de

conductividad de este trabajo son bajos comparados con los trabajos de Z. Habiba et al. [12,36].

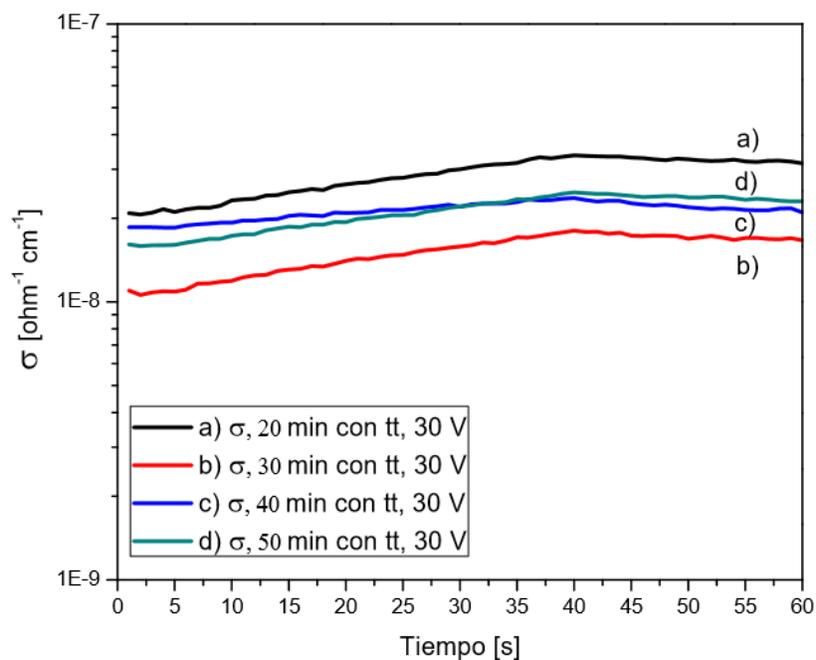


Figura 34 Tiempo vs fotoconductividad de películas delgadas de MgO.

El incremento en la conductividad que presentan las películas delgadas de MgO al estar bajo iluminación, es aproximadamente 0.2 veces más de la conductividad inicial, esto se puede observar en la tabla 3 al dividir $\sigma_{luz}/\sigma_{obs}$.

Tabla 3 Comparación de conductividad de películas delgadas de MgO al cambio de espesor.

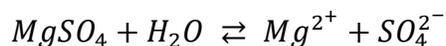
Tiempo de depósito (min)	Espesor (nm)	Conductividad (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)		$\sigma_{luz}/\sigma_{obs}$
		σ_{obs}	σ_{luz}	
20	120	2.79 E ⁻⁸	3.37 E ⁻⁸	1.2
30	240	1.47 E ⁻⁸	1.80 E ⁻⁸	1.22
40	214	2.14 E ⁻⁸	2.36 E ⁻⁸	1.1
50	172	2.05 E ⁻⁸	2.47 E ⁻⁸	1.2

Se tiene que las películas delgadas de Mg(OH)₂ cuentan con el doble de la conductividad inicial, esto se debe a las cargas iónicas (OH⁻) presentes en el material mientras que las películas de MgO presentan un incremento de 0.2 ya que las cargas iónicas se han eliminado por el tratamiento térmico, además el haz de luz tiene menor interacción con las películas de MgO debido a las nanoparedes porosas.

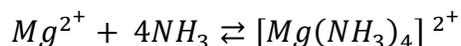
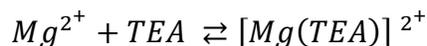
4.6 Mecanismo propuesto para la síntesis de película de MgO por DBQ

Etapa 1.- Equilibrio de especies

Esta etapa se da al añadir la fuente de ion metálico, la fuente de anión, el acomplejante y la fuente reguladora de pH, cabe destacar que todas son soluciones acuosas, la primera etapa está dada por la hidrólisis de:

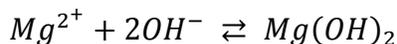


Formación del ion complejo



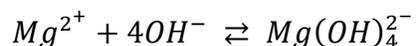
Etapa 2.- Nucleación

En esta etapa se forman núcleos en el sustrato los cuales dan pie al crecimiento de la película. Los centros de nucleación forman una capa delgada ($\sim 4nm$).



Etapa 3.- Crecimiento

En esta etapa ya va tiempo transcurrido que inició la reacción, por lo tanto los iones complejos se van rompiendo gradualmente, los Mg^{2+} con los OH^{-} presentes van a formar el ion hidróxido.



El ion hidróxido se irá depositando sobre los centros de nucleación, donde se hidroliza de la siguiente manera:



Etapa 4.- Finalización

Cuando se empieza a formar una capa polvosa sobre el sustrato, significa que la reacción ya terminó.

En la figura 35 se pueden apreciar las etapas del mecanismo de reacción. Cabe destacar que la reacción se encuentra en un medio acuoso por lo que las películas principalmente son de $Mg(OH)_2$ pero no se descarta la formación de MgO [22,23].

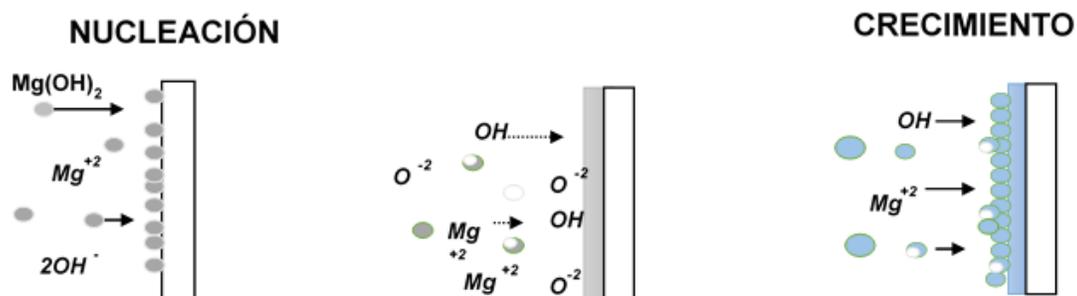
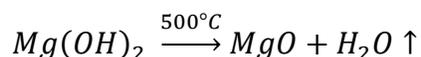


Figura 35 Etapas del mecanismo de reacción del DBQ

Etapa final.- Obtención de MgO

Al haber finalizado la reacción se obtuvieron películas de hidróxido de magnesio, por lo que fue necesario brindar un tratamiento térmico a las películas delgadas, la ecuación quedó de la siguiente manera.



Se obtuvieron películas delgadas de MgO en dos pasos, el primer paso con la técnica de depósito en baño químico, se obtuvieron películas delgadas de Mg(OH)₂, en el segundo paso con tratamiento térmico a 500°C se transformaron las películas delgadas a MgO. Las propiedades del Mg(OH)₂ y del MgO sufrieron diferencias por la conversión de estos materiales. En la tabla 4 se puede apreciar las diferencias entre una película delgada de Mg(OH)₂ con 40 min de depósito y una película delgada de MgO después de tratamiento térmico a 500°C por 2h.

Las diferencias que presentan ambos materiales debido al tratamiento térmico, se encuentra un cambio en el ancho de banda, las películas delgadas de Mg(OH)₂ presentan un E_g de 4.78 eV mientras que las películas delgadas de MgO un E_g de 5.33 eV. La estructura hexagonal del Mg(OH)₂ Brucita cambió a cúbica centrada en las caras MgO Periclase, el tamaño de cristalito tuvo una ligera disminución de tamaño debido al cambio estructural. En la morfología, las nanoparedes del Mg(OH)₂ al ser convertido a MgO las nanoparedes presentaron pequeños poros. El espesor de las películas de Mg(OH)₂ disminuyó al convertirse en MgO, esto se debe a la pérdida de H₂O. En la fotorrespuesta, ambos materiales se mantuvieron en el mismo orden de conductividad $\text{E}^{-8} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$, la diferencia que se observa entre las películas de Mg(OH)₂ y las películas de MgO es su incremento en la conductividad al ser iluminados ya que el MgO presenta menor fotorrespuesta.

Tabla 4 Comparación de película delgada de Mg(OH)₂ a 40 min de depósito con la película delgada de MgO obtenidas después de tratamiento térmico a 500 °C.

Caracterizaciones	Películas delgadas de Mg(OH) ₂		Películas delgadas de MgO	
DRX	Estructura hexagonal		Estructura cúbica centrada en las caras	
MEB	Nanoparedes		Nanoparedes porosas	
E_g	4.78 eV		5.33 eV	
Perfilometría	380 nm		214 nm	
Fotorrespuesta	$\sigma_{obs} = 5.38 \text{ E}^{-9}$	$\sigma_{luz} = 1.11 \text{ E}^{-8}$	$\sigma_{obs} = 2.05 \text{ E}^{-8}$	$\sigma_{luz} = 2.47 \text{ E}^{-8}$

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Se obtuvieron satisfactoriamente las películas delgadas de MgO, mediante el tratamiento térmico a 500 °C de las películas de Mg(OH)₂ sintetizadas por el depósito en baño químico. El ancho de banda de energía prohibida que presentó el MgO fue de 5.33 eV, con una estructura cúbica centrada en las caras Periclase, espesor de 214 nm, una morfología de nanoparedes porosas y baja fotorrespuesta.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

El propósito de este proyecto es de obtener películas delgadas de MgO como un primer paso, el segundo paso es realizar bicapas o dopar las películas de MgO para mejorar su conductividad. Los posibles materiales para realizar el dopado son los trivalentes, uno de los principales a utilizar es el aluminio. Como tercer paso se planea utilizar la película delgada de MgO con la conductividad mejorada en una celda solar basada en perovskita. La técnica principal para realizar la síntesis de los materiales será depósito en baño químico.

BIBLIOGRAFIA

1. Painuly J.P., *Barriers To Renewable Energy Penetration; A Framework For Analysis*, Renewable Energy, september 2000.
2. Jordy H. Herrera Flores, Secretaria de Energía, *Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026*, Gobierno Federal Energía, 2012.
3. REN21, *Energías Renovables 2016 Reporte de la Situación Mundial*, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2016.
4. Trupke T., *Improving solar cells efficiencies by down conversión of high-energy photons*, Journal of applied physics, 2002.
5. Gill S. H., Hyun S. C., Byeong Jo K., Dong H. K., Jin W. L., Bhabani S. S., Khalid M., Jin Sun Y., Nam-Gyu P., Jung Heon L. & Hyun S. J., *Retarding charge recombination in perovskite solar cells using ultrathin MgO-coated TiO₂ nanoparticulate films*, Journal of materials chemistry A, 2014.
6. Miguel A., Wei Z., Bruno C. H., Yuelong Li, Francisco Fabregat-Santiago, Mauricio E. C., J. Snaith, Hernán M. & Iván Mora-Seró, *Electron Injection and scaffold effects in perovskite solar cells*, Journal of Materials Chemistry C, vol. 5: p. 634-644, 2017.
7. P. Wargo, B. V. Haxby & W.G. Shepherd, et al. *Preparation and properties of thin film MgO Secondary Emitters*, Journal of Applied Physics, vol. 6: num 11, 1956.
8. Robert J. Shoaff, L. J. & Tex, *Novel Crystalline Mg(OH)₂ and MgO and Methods of preparation*, United States Patent Office, Ser No. 591987, 1970.
9. Moses A., M. Jayachandran & C. Sanjeeviraja, *Fabrication techniques and material propierties of dielectric MgO thin films- A status review*, CIRP Journal of Manufacturing Science and Tecnology, vol. 2: p. 92-113, 2010.
10. Sanpet N., Meechai T., Niyom H., Pipat R., Surachet P. & Supab C., *Synthesis and characterization of MgO by Microwave assisted Thermal oxidation for Dye-sensitized Solar Cell*, Trans Tech Publications, Vols. 675-676: p. 158-162, 2016.
11. Lei Z., Zhichao Y., Kangkang Y., Xiaotong J., Cong F., Xuejun L., Xianqiang W., Luyi Z., Guanghui Z. & Dong X., *Fabrication, heat-treatment and formation mechanism of MgO fiber using propionic acid as ligand*, Ceramics International, vol. 46: p. 2004-2011, 2017.

12. Habibah, Z., A. N. Arshad, L. N. Ismail, R. A. Bakar, M. Rusop, *Chemical Solution Deposited Magnesium Oxide Films: Influence of Deposition Time on Electrical and Structural Properties*. Procedia Engineering, vol. 56: p. 737-742, 2013.
13. Habibah Z., *Study of dielectric and Electrical Propierties of Nanostructured ZnO/MgO Films Via Chemical Bath Deposition Techniques*, *Advanced Materials Research*, p. 522-526, 2015
14. Xinqin L., Xiaoqin Y., Pei L., Shengnan L., Yuan T. & Yue Z., *Enhanced performance of ZnO Piezotronic Pressure Sensor Through Electron-Tunneling Modulation of MgO Nanolayer*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7: p. 1602-1607, 2015.
15. Guo X., Haopeng D., Wenzhe L., Nan L. & Liduo W., *Multifunctional MgO Layer in Perovskite Solar Cells*. *ChemPhysChem*, vol. 16(8): p. 1727-1732, 2015.
16. Yacobi B.G., *Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic Publishers, cap. 3: p 55-57, 2004.
17. Sikanda H. Tamboli, Patil R.B., Kamat S.V., Vijaya P. & Puri R.K., *Modification of optical propierties of MgO thin films by vapour chopping*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 477: 855-859, 2009.
18. Jian S. W., Juan D.U. & Yi-Min G., *Crystal Growth Morphology of magnesium hydroxide*, *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 38: 402-412, 2014.
19. Hodes G. *Chemical solution deposition of semiconductor films*. New York: Marcel Dekker. Capitulo 1, 2003.
20. Shinde V.R., Lokhande C. D., Mane R.S. & Sung-Hwan Han, *Hydrophobic and texture ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect*, *Applied Surface Science*, vol. 245: p 407-413, 2004.
21. Gujar T.P., Shinde V.R., Lokhande C. D., Mane R.S. & Sung-Hwan H. , *Bismuth oxide thin films prepared by chemical bath deposition method: annealing effect*, *Applied Surface Science*, vol. 250: p 161-167, 2005
22. Donald R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, cuarta edición, International Thomson Editors, 2004.
23. García, S. J., Bausá, L. E., & Jaque, D., *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. Hoboken, NJ: J. Wiley, p. 1-8, 2005.

24. Yahuitl O. M., Noushin N., Thomas P. W., Antonio T. & Kylie R. C., *Flame made ultra-porous TiO₂ layers for perovskite solar cells*, IOP Publishing Ltd Nanotechnology, vol. 27, 2016.
25. Goldstein J.I., *Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis*, Springer Science, LLC 2003.
26. In Hübschen, G., *Materials characterization using nondestructive evaluation methods*. pp. 81-90, 2016.
27. Vernon Parry K.D., *Scanning Electron Microscopy: an Introduction*, Centre For Electronic Material, UMIST, 2000.
28. Eaton P., West P., 2010, *Atomic Force Microscopy*, New York United States, Oxford University Press.
29. McKelvey, J P. *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. s.l.: Limusa, 1980.
30. Latha K., *Synthesis and Characterization and optical properties of Mg(OH)₂ micro/nanostructure and its conversion to MgO*, Elsevier, 2009.
31. Mohammad A. A., *Synthesis and characterization of Mg(OH)₂ and MgO nanostructures by ultrasonic method*, Elsevier, 2009.
32. Jianhui Z., Jian J., Jiangping L., Ruimin D., Yamin F., Guangming W. & Xintang H., *Direct synthesis of porous NiO nanowall arrays on conductive substrates for supercapacitor application*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 184: p. 578-583, 2011.
33. Dawei L., Betzaida B. G., Qifeng Z., Qing G., Yunhuai Z., Saghar S. & Guozhong C., *Mesoporous Hydrous Manganese Dioxide Nanowall Arrays with Large Lithium Ion Energy Storage Capacities*, Advanced Functional Materials, vol. 19: p. 1015-1023, 2009.
34. Dubal D.P., Dhawale D.S., Salunkhe R.R. & Lokhande C.D., *A novel chemical synthesis of Mn₃O₄ thin film and its stepwise conversion into birnessite MnO₂ during super capacitive studies*, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 647: p. 60-65 2010.
35. Sikanda H. T., *Modification of optical properties of MgO thin films by vapour chopping*, Elsevier, 2008.
36. Cheng-Hua L., *High photocurrent gain in SnO₂ nanowires*, Applied Physics Letters, 2008.
37. Habibah Z., Mohammad S. R., Firdaus C. M., Lyly N. I., Raudah A. B. & Mohamad Rusop, *Study of dielectric and electrical properties of nanostructured ZnO/MgO films via chemical bath deposition techniques*, Advanced materials research, vol. 832: p 522-526, 2014.

ANEXOS

El principio de funcionamiento de una celda solar basada en perovskita se explicará a continuación. La celda solar se forma de varias capas, como es la capa del material conductor, la capa transportadora de electrones, la capa activa, la capa transportadora de huecos y contactos. En la imagen 36 se puede apreciar la estructura básica y algunos materiales que forman las distintas capas.

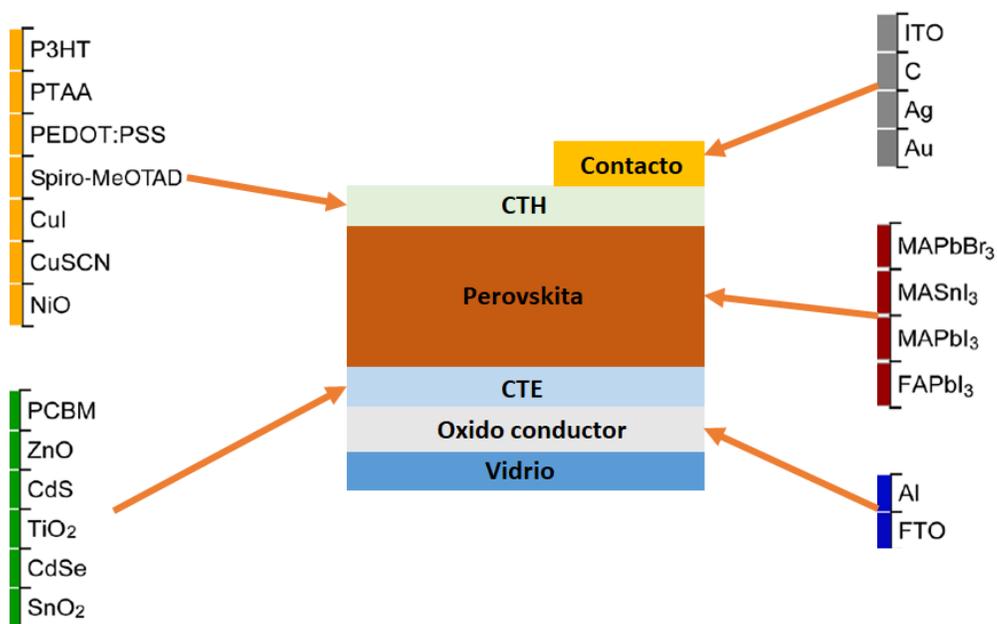


Figura 36 Estructura básica de una celda solar basada en perovskita.

El fenómeno que ocurre dentro de la celda solar, está basado en la incidencia de la luz solar del lado del vidrio, provocando una fotoexcitación de la capa absorbidora, provocando la producción de electrones y huecos. Los electrones se difunden sobre la capa transportadora de electrones y los huecos se trasladan a la capa transportadora de huecos. Los portadores de carga fotogenerados posteriormente se colectan como fotocorriente en los contactos situados en la parte delantera y trasera de la celda solar [36].

Se participó en la XXI Reunión Universitaria de Investigación en materiales el 30 de noviembre de 2016, con el tema “Películas delgadas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenidas por el depósito en baño químico”.

Se realizó una estancia en el Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), en el laboratorio de Polímeros Conductores y Celdas Solares Poliméricas, bajo la supervisión de la Dra. Hailin Zhao Hu. El periodo comprendido de la estancia fue del 16 de enero al 16 de mayo del 2017.