

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES

**“Síntesis y caracterización de películas delgadas de Al_2O_3
obtenidas por deposición en solución química”**

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTA:

MARTÍN ALEJANDRO RUIZ MOLINA

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA

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 madre:

Qué me impulsó a seguir con mis estudios y estuvo a mi lado brindándome su apoyo a cada instante para culminar estos dos años de maestría.

A mi familia:

De donde he recibido todo el apoyo que me ayudo a seguir adelante en mi formación académica.

A Mérida Sotelo:

Por haberme guiado y ayudado poniendo su fe en mí, a lo largo de mi estancia en maestría.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por haberme dado la oportunidad de entrar al programa de maestría y seguir adelante con mis estudios.

A la Dra. Mérida quien es mi directora de tesis por haber confiado y puesto todas sus energías en mí, su disponibilidad, sus asesorías y su apoyo para sacar adelante este proyecto.

Al Dr. Raúl Aceves por apoyarme en asesorías explicándome puntos específicos de este proyecto y por sus importantes correcciones que hicieron de éste un mejor proyecto.

A los miembros de mi comité; Dra. Teresa, Dra. Hisila y el Dr. Wencel por sus observaciones y correcciones durante las presentaciones de avances.

Al Dr. Raúl Pérez por brindarme su apoyo y disponibilidad en cuestiones de asesoramiento.

A mis compañeros de generación por brindarme su amistad a lo largo de estos dos años de maestría.

A mis compañeros del laboratorio 6 de semiconductores que me ayudaron a seguir a delante recibiendo su apoyo.

Al Instituto de Energías Renovables (IER) por sus contribuciones al análisis de mi material.

Al Laboratorio de microscopía electrónica de transmisión de la Universidad de Sonora.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca que se me otorgó.

Al CONACyT por financiamiento económico otorgado para el desarrollo de esta investigación por medio del proyecto Laboratorio Nacional LIFyCS No. 315801.

Al CONACyT por financiamiento económico otorgado para el desarrollo de esta investigación por medio del proyecto Infraestructura No.316507.

Al Proyecto USO316007563. Control de defectos en óxidos funcionales en ruta química de soluciones.

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Martín Alejandro Ruiz Molina 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. Merida Sotelo Lerma
Presidenta



Dr. Raúl Aceves Torres
Secretario



Dra. Teresa del Castillo Castro
Sinodal



Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega
Sinodal



Dr. Wencil José de la Cruz Hernández
Sinodal Externo

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	i
VOTOS APROBATORIOS	ii
DECLARACIÓN INSTITUCIONAL.....	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 HIPÓTESIS.....	3
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
CAPÍTULO 2	4
ANTECEDENTES	4
2.1 MATERIALES EN ESTADO SÓLIDO	4
2.2 MATERIALES DIELECTRICOS	5
2.2.1 Introducción	5
2.2.2 Propiedades dieléctricas.....	6
2.3 MATERIAL DE ESTUDIO	9
2.3.1 Hidróxido de aluminio y óxido de aluminio	9
2.4 TÉCNICA DE DEPOSICIÓN POR BAÑO QUÍMICO	12
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	13
2.5.1 Perfilometría.....	13
2.5.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	14

2.5.3 Espectroscopía UV-Vis	15
2.5.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	18
2.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	21
2.5.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
2.5.7 Difracción de Rayos - X (XRD).....	26
CAPÍTULO 3	29
EXPERIMENTAL	29
3.1 METODOLOGÍA DE LA SÍNTESIS.....	29
3.1.1 Reactivos	29
3.1.2 Preparación de reactivos	29
3.1.3 Desarrollo de la síntesis de las películas delgadas de Al ₂ O ₃	29
3.1.4 Evolución del proceso de síntesis de las películas delgadas de Al ₂ O ₃	30
3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
3.2.1 Síntesis de películas delgadas de Al ₂ O ₃	33
CAPÍTULO 4	37
RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
4.1 Películas de Al(OH) ₃	37
4.2 Polvos de Al(OH) ₃	39
4.3 Caracterización de polvos	40
4.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)	40
4.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
4.4 Caracterización de películas.....	43
4.4.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS - SEM).....	43
4.4.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS - TEM)	44
4.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	45
4.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	47

4.4.5 Difracción de Rayos - X (XRD).....	48
4.4.6 Perfilometría.....	51
4.4.7 Espectroscopía UV-Vis	53
4.5 Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de películas de películas y polvos de Al(OH) ₃ y Al ₂ O ₃	57
CAPÍTULO 5	67
CONCLUSIONES	67
CAPÍTULO 6	68
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	68
BIBLIOGRAFÍA	69
ANEXOS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de diagrama de bandas de energía a temperatura de 0 K para Conductores, Semiconductores y Aislantes	4
Figura 2.2 a) Desplazamiento de cargas positivas y negativas de campo eléctrico externo y b) resultado de cargas de polarización en la superficie [10]	6
Figura 2.3 Arreglo de iones en un cristal iónico a) antes y b) después de la aplicación de un campo eléctrico [10]	7
Figura 2.4 Generación del campo de depolarización E_1 [13].....	8
Figura 2.5 Fases de la alumina; a) bohemita, b) gibbsita, c) $\gamma - Al_2O_3$, d) $\theta - Al_2O_3$ y e) $\alpha - Al_2O_3$ [15]	11
Figura 2.6 Esquematización de una curva de TGA para una muestra en una sola etapa [19]	15
Figura 2.7 Representación de una onda electromagnética [22]	15
Figura 2.8 Representación de las diferentes longitudes de onda de una onda electromagnética y la relación E/λ [23].....	16
Figura 2.9 Esquema general de la espectroscopía UV-Vis [23].....	16
Figura 2.10 Atenuación de la luz debido a la absorción de una muestra [23]	17
Figura 2.11 Representación de posibles efectos de un fotón interaccionando con los átomos de una muestra a una intensidad I_0 [24].....	18
Figura 2.12 Esquematización de un interferómetro de Michelson, a) recombinación del haz constructiva, b) recombinación del haz destructiva [25]	19
Figura 2.13 Representación de los tipos de vibraciones en una molécula, a) estiramiento y b) flexión [27]	20
Figura 2.14 Esquematización de los componentes; lentes y condensadores de un modelo tipo CM30 [30]	22
Figura 2.15 Representación de las interacciones más importantes electrón-materia [30]....	23

Figura 2.16 Esquematzación de los componentes de un microscopio electrónico de barrido [34]	25
Figura 2.17 a) Configuración de un tubo de rayos X y b) mecanismo de generación de rayos X [35].....	27
Figura 2.18 Representación gráfica de la Ley de Bragg [35].....	28
Figura 3.1 Esquematzación del proceso de obtención de películas de Al(OH) ₃ por la técnica de deposición en baño químico.....	34
Figura 3.2 Proceso de lavado de los polvos precipitados de la solución de reacción.....	35
Figura 3.3 Proceso de transformación de películas de Al(OH) ₃ a Al ₂ O ₃ por medio de tratamiento térmico.....	36
Figura 4.1 a) Depósito de películas de Al(OH) ₃ mediante la técnica DBQ y b) películas a tiempos de depósito de: 1) 30min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 180 min	37
Figura 4.2 Representación de a) precipitado al fondo del vaso de precipitado y b) polvos secos obtenidos por centrifugado de la solución de reacción	39
Figura 4.3 Análisis termogravimétrico de muestra de polvo de Al(OH) ₃	40
Figura 4.4 FTIR para polvos extraídos de la reacción a diferentes temperaturas de tratamientos térmicos	42
Figura 4.5 Espectro de EDS - SEM de la composición atómica elemental de las películas; a) Al(OH) ₃ y b) Al ₂ O ₃ a 1100°C sobre sustrato de cuarzo	43
Figura 4.6 Espectro de EDS - TEM de la composición atómica elemental de las películas; a) Al(OH) ₃ y b) Al ₂ O ₃ a 1100°C.....	44
Figura 4.7 Micrografía de la película de Al(OH) ₃ con magnificación 50,000X	46
Figura 4.8 Micrografía de la película Al ₂ O ₃ con tratamiento térmico de 1100°C con magnificación 50,000X	47
Figura 4.9 HRTEM de película de Al(OH) ₃	48
Figura 4.10 XRD de película de Al(OH) ₃ con un tiempo de depósito de 120 min.	49
Figura 4.11 XRD de película de Al ₂ O ₃ con tratamiento térmico de 500 °C por 2 horas.....	50

Figura 4.12 Gráfica de espesores de películas delgadas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ vs temperatura	52
Figura 4.13 Espectro de transmitancia de una película de $\text{Al}(\text{OH})_3$ con un tiempo de depósito de 120 min sobre cuarzo.....	53
Figura 4.14 Determinación del E_g en transiciones directas para la película de $\text{Al}(\text{OH})_3$	54
Figura 4.15 Espectro de transmitancia de una película de Al_2O_3 con tiempo de depósito de 2 horas y tratamiento térmico de 500 y 1100°C por 2 horas	55
Figura 4.16 Determinación del E_g en transiciones directas para las películas de Al_2O_3 a 500 y 1100 °C.....	56
Figura 4.17 Forma estructural del óxido de silicio (SiO_2)	59
Figura 4.18 Proceso de protonación de la molécula de TEA debido a la hidrólisis de la molécula de agua.....	60
Figura 4.19 Disociación de buffer en agua.....	61
Figura 4.20 Formación del sitio activo que permite el anclaje de los iones complejos [57].	62
Figura 4.21 Formación de los centros de nucleación debido a la hidrólisis de los iones complejo en la superficie del vidrio.....	63
Figura 4.22 Etapas del mecanismo de reacción para la formación de una película de hidróxido de aluminio.....	64
Figura 4.23 Formación de aglomerados debido al dominio de la precipitación homogénea en la reacción de solución	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Fases presentes en la síntesis en solución y tratamiento térmico [14].....	10
Tabla 3.1 Formulación de partida proporcionada por el laboratorio de Semiconductores 6.....	30
Tabla 3.2 Modificaciones empleadas para la obtención de la formulación final.....	32
Tabla 3.3 Formulación optimizada para la obtención de películas de Al(OH) ₃	32
Tabla 4.1 Tabla de temperaturas correspondientes a la disminución de masa.	41
Tabla 4.2 Composición atómica de la Figura 4.5 a)	45
Tabla 4.3 Composición atómica de la Figura 4.5 b)	45
Tabla 4.4 Volúmenes de las estructuras cúbica espinela y hexagonal compacta del material de Al ₂ O ₃	52
Tabla 4.5 Anchos de banda (E _g) de películas de alúmina e hidróxido de aluminio.....	57

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la obtención de películas delgadas de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) por la técnica de deposición en baño químico con un posterior tratamiento térmico para su transformación a óxido de aluminio (Al_2O_3). Se partió de una formulación ya establecida y se realizaron modificaciones en sus parámetros de síntesis para obtener una formulación ideal, además se analizó el comportamiento de la cinética en la síntesis del material. La justificación de este proyecto se fundamenta en que las películas pueden obtenerse de una manera optimizada y adquirir las propiedades y características necesarias para ser utilizadas en dispositivos electrónicos como capacitores y transistores.

De las diferentes temperaturas utilizadas, se analizaron los polvos (producto del precipitado de la reacción en la solución), para obtener información acerca del efecto del tratamiento térmico en el material. Por las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se determinó la transformación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 . Por TGA se observaron pérdidas de peso, que se deben a la extracción de las moléculas de agua en el material y por FTIR se hizo evidente la disminución de la intensidad de las bandas donde se presentan los enlaces O - H, haciendo referencia a la técnica TGA, donde a temperaturas altas, estos enlaces desaparecen.

Mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se observó la composición química elemental, confirmando la presencia de los elementos de interés. Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó la morfología superficial en las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 con tratamiento térmico de 1100°C , las cuales presentaron homogeneidad a lo largo del sustrato y poros asemejándose a nano-paredes. En cuanto al análisis estructural, mediante difracción de rayos X (XRD) se determinó el tipo de estructura cristalina y fase que presentan las películas, y por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observó formación de dominios cristalinos en las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ obteniendo distancias interplanares de 2.44 Å. Por perfilometría de contacto se obtuvieron espesores de 213 nm para películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, 202 nm para películas de Al_2O_3 con tratamiento térmico de 500°C y 343 nm para películas de Al_2O_3 con tratamiento térmico de 1100°C . Por espectroscopía UV - Vis se obtuvieron los anchos de banda prohibida ópticos de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 con tratamiento térmico de 500 y 1100°C , arrojando resultados de 6.62, 6.75 y 6.89 eV, respectivamente.

ABSTRACT

This dissertation describes the process of obtaining thin aluminum hydroxide films ($\text{Al}(\text{OH})_3$) by chemical bath deposition and heat treating in order to transform it into aluminum oxide (Al_2O_3). The starting point was an established formulation to which some modifications were made to its synthesis' parameters to obtain an ideal formulation, additionally, the behavior of the kinetic on the synthesis of the material was analyzed. This project is fundamented on the fact that the films can be obtained by optimized means and acquire the necessary properties and characteristics in order to be utilized in electronic devices such as capacitors and transistors.

From the different used temperatures, the powders (product from the precipitate of the reaction on the solution) were analyzed to obtain data on the impact of the heat treating on the material. The transition from $\text{Al}(\text{OH})_3$ to Al_2O_3 was observed employing the Thermogravimetric Analysis (TGA) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). By the Thermogravimetric Analysis, weight loss could be observed, which happened due to the extraction of the water molecules from the material. With the technique Fourier Transform Infrared Spectroscopy, it could be noticeable the decrease of the intensity of the wavenumbers from the O - H bonds, making reference to the TGA technique, where high temperatures dissolve bonds.

Through Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), the elemental chemical composition was observed, affirming the presence of the elements of interest. Using the Scanning Electron Microscope (SEM), the surface morphology on the $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 films with 1100°C heat treating were observed, both presenting homogeneity throughout the substrate and pores similar to nanowalls. As to the structural analysis, the type of crystal structure and phase that the films present were determined by X-Ray Diffraction (XRD); and through Transmission Electron Microscopy (TEM), it could be observed the formation of crystalline domains on the $\text{Al}(\text{OH})_3$ acquiring interplanar distances of 2.44\AA . The following thicknesses were obtained by contact profilometry: 213 nm on $\text{Al}(\text{OH})_3$ films, 202 nm on Al_2O_3 films with 500°C heat treating, and 343 nm on Al_2O_3 films with 1100°C heat treating. And, by UV - Vis Spectroscopy, optical forbidden band widths from $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 films with 500 and 1100°C heat treating were obtained, showing the results of 6.62, 6.75 and 6.89 eV, respectively.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico en materia de electrónica actualmente va en aumento, debido a la alta demanda de adquisición de dispositivos electrónicos. Su producción se origina principalmente para la seguridad y calidad de vida de los seres humanos. Es por eso que hoy en día se busca fabricar dispositivos electrónicos más eficientes y de menor costo de producción [1]. Además, se busca mantener un desarrollo sustentable en la minimización de generación de residuos que puedan afectar al medio que nos rodea.

Un dispositivo electrónico está constituido por diferentes componentes electrónicos, básicamente; capacitores, transistores, baterías, procesadores, memorias, entre otros, cada uno cumpliendo una función específica para su operación.

El progreso en el desarrollo de componentes microelectrónicos como sistemas de almacenamiento de energía, como son los capacitores ha despertado el interés científico en la modificación de un capacitor convencional a uno de película en estado sólido. Debido a que, presentan beneficios como alta resistencia a la tensión, excelentes características al cambio de frecuencia, baja pérdida dieléctrica y excelente rendimiento [2 - 3]. La conformación estructural básica de un capacitor de película es la de dos láminas metálicas separadas por un material aislante, conocido como dieléctrico. El material dieléctrico es el encargado de brindar todos los beneficios antes mencionados de un capacitor tanto convencional como de película. Algunos materiales dieléctricos en forma de película más utilizados como separadores son; SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO y TiO_2 [4].

El material sintetizado de óxido de aluminio tiene características similares a las del óxido de silicio, por ende, es utilizado en la industria como material cerámico. Sus excelentes propiedades como aislante eléctrico, anticorrosivo para una gran variedad de ácidos, y su estabilidad térmica y química, lo hacen objeto de estudio en investigación.

El método de obtención de los materiales dieléctricos en estado sólido como películas delgadas en laboratorio son elegidos determinando el tipo de material a sintetizar, debido a que no todos los materiales pueden llegar a cumplir con los parámetros o condiciones en

cada método. Algunos métodos de obtención de materiales dieléctricos en forma de película delgada son; Deposición por vapor químico (CVD), Magnetron Sputtering, Deposición de capa atómica (ALD), Spray pyrolysis (SP), haz iónico asistido (ion beam assisted), Deposición de pulsado laser (PLD), sol-gel, oxidación térmica (thermal oxidation), anodización, entre otros, pero en el que se centró este proyecto es deposición por baño químico (CBD) [5 - 8].

En el presente trabajo se sintetizaron películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ con un posterior tratamiento térmico para obtener Al_2O_3 , donde se estudió el efecto de las variaciones de los parámetros de síntesis de la reacción en solución, para que la elaboración de películas de óxido de aluminio fuese optimizada y sustentable. El propósito fue obtenerlas por un método químico como una manera de reducir los costos de su producción.

El capítulo 1 en el apartado del objetivo general, menciona el establecimiento de los parámetros de síntesis óptimos que permiten un crecimiento de una película uniforme. En los objetivos específicos, se muestran los pasos que ayudaron a cumplir con las metas planteadas para culminar con el objetivo general. El capítulo 2 contiene los fundamentos y principios que ayudaron a comprender la formación de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ por medio de una síntesis en solución y su transformación a Al_2O_3 por medio de tratamiento térmico. Por otra parte, ayudaron a comprender sus propiedades térmicas, químicas, ópticas y estructurales. El capítulo 3 exhibe la parte metodológica, que ayudó a la evolución y desarrollo de la formulación del presente trabajo. El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los materiales tanto de polvos como películas, al igual que sus respectivas discusiones que ayudaron a establecer las conclusiones del presente trabajo, terminando con perspectivas y recomendaciones, para así de alguna manera ayudar en las diferentes líneas de investigación en la obtención y aplicación del material de Al_2O_3 en forma de película.

1.1 HIPÓTESIS.

Las películas delgadas de óxido de aluminio sintetizadas por el método de baño químico son uniformes, compactas, homogéneas y con espesores reducidos, que permitan brindar las propiedades y características deseadas para su aplicación como capa dieléctrica.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar películas de óxido de aluminio obtenidas por la técnica de deposición en baño químico; partiendo de una formulación conocida variando los parámetros de reacción para obtener una formulación optimizada y sustentable.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Establecer los parámetros de reacción para la síntesis de películas de hidróxido de aluminio que permitan ser obtenidas de una manera optimizada.
2. Determinar la temperatura de conversión de hidróxido de aluminio a óxido de aluminio, mediante la caracterización de los polvos obtenidos del precipitado de la reacción en solución por análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
3. Caracterizar las películas de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y óxido de aluminio (Al_2O_3) para conocer su composición química mediante la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS); propiedades morfológicas por microscopía electrónica de barrido (SEM); propiedades estructurales por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos - X (XRD); y propiedades ópticas por espectroscopía UV-Vis.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 MATERIALES EN ESTADO SÓLIDO

Los materiales en estado sólido se clasifican según la teoría de bandas, que explica como es el comportamiento de estos ante un estímulo óptico, térmico o eléctrico. Los materiales se clasifican como conductores, semiconductores y aislantes o dieléctricos como se muestra en la Figura 2.1.

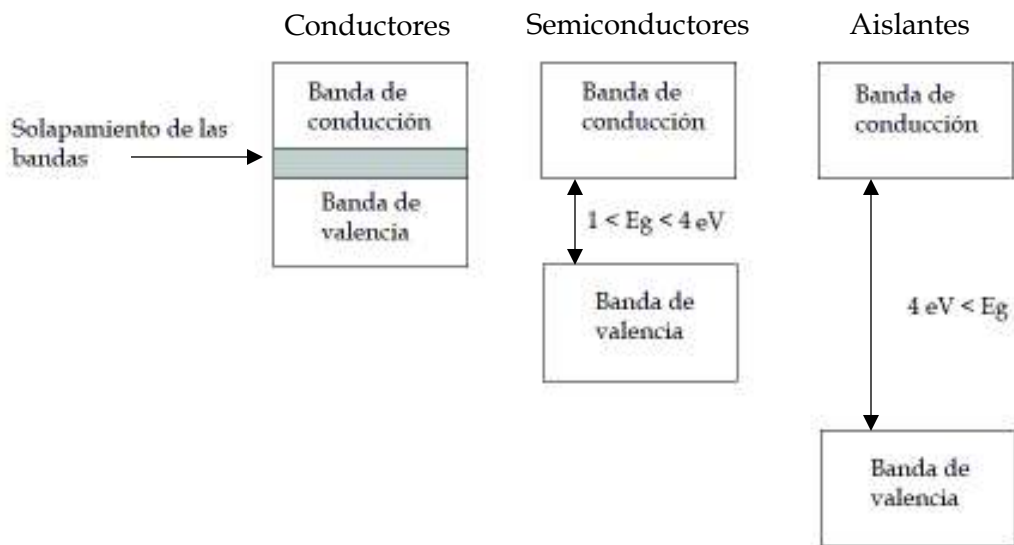


Figura 2.1 Esquema de diagrama de bandas de energía a temperatura de 0 K para Conductores, Semiconductores y Aislantes

La teoría de bandas modela el comportamiento que tienen los electrones en los materiales sólidos, describiendo la presencia de dos tipos de bandas; banda de valencia y banda de conducción, las cuales están siendo separadas por un ancho de banda prohibida. De esta manera, se pueden explicar algunas características y propiedades de los materiales en estado sólido [9].

Los conductores que, por lo general son metales, su estructura de bandas se encuentra en un solapamiento entre la banda de valencia y la de conducción, ocasionando que cierta

fracción de los electrones de la banda de valencia puedan moverse con libertad dentro del material; de esto se deriva su conducción eléctrica [9].

Para que un material sea considerado un semiconductor debe tener un ancho de banda prohibida entre los rangos de 1 eV y menor a 4 eV. Este ancho de banda cuando esta alrededor de 1 eV a temperatura ambiente es suficientemente pequeño, y se pueden excitar térmicamente a los electrones del tope de la banda valencia y llevarlos al punto más bajo de la banda de conducción, y así propiciar una conducción eléctrica en el material.

Por otra parte, los aislantes tienen un ancho de banda prohibida demasiado grande que para llevar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción térmicamente es imposible, ya que esto provocaría una carbonización del material y ocasionaría una pérdida de las propiedades del material.

2.2 MATERIALES DIELECTRICOS

2.2.1 Introducción

Cuando dos cargas eléctricas están separadas por una lámina de metal conectada a tierra, no hay fuerza entre las dos cargas eléctricas. De otra manera, cuando las cargas eléctricas están separadas por un papel o madera, aunque la fuerza pueda debilitarse ligeramente, esta no se reduce a cero. Esto muestra que el efecto de la carga eléctrica, es decir, el campo eléctrico, penetra al papel o la madera. Entonces este material es llamado un material dieléctrico o aislante [10].

Un material dieléctrico es un material aislante (con alta resistividad y con un ancho de banda prohibida de algunos eV por encima de un semiconductor). El dieléctrico tiene la propiedad de que es polarizable, es decir, en el cual existen dipolos electrostáticos o se forman bajo la influencia de un campo eléctrico. Como cualquier material, este está conformado por iones con cargas positivas y negativas en balance, para un sólido perfecto supuestamente, entonces así aseguramos una neutralidad eléctrica. La acción de un campo eléctrico al nivel de estos elementos constituyentes de los sólidos se manifiesta por los efectos de polarización dieléctrica [11].

2.2.2 Propiedades dieléctricas

Estudiar las propiedades dieléctricas para estos materiales, se debe al enfoque se ha buscado como el almacenamiento y disipación de la energía eléctrica.

- *Efecto de polarización:*

Cuando no hay un campo eléctrico aplicado en un material dieléctrico, las cargas eléctricas positivas y negativas están uniformemente distribuidas en una escala macroscópica, resultando en un estado eléctricamente neutro. Cuando un campo eléctrico es aplicado al material dieléctrico, los núcleos y electrones ligados por ellos son desplazados ligeramente en sentido opuesto cada uno. Como se muestra en la Figura 2.2a, e innumerables dipolos eléctricos aparecerán en el material dieléctrico. Como resultado, el estado eléctricamente neutro es mantenido dentro, pero las cargas eléctricas aparecerán en la superficie como se muestra en Figura 2.2b. Este fenómeno es llamado polarización eléctrica o polarización dieléctrica, y la carga eléctrica que aparece en la superficie es llamada carga de polarización. Aunque este fenómeno es similar a la inducción eléctrica en los conductores, la polarización de cargas no puede llevarse fuera. Esta es una verdadera diferencia de cargas en los conductores [10].

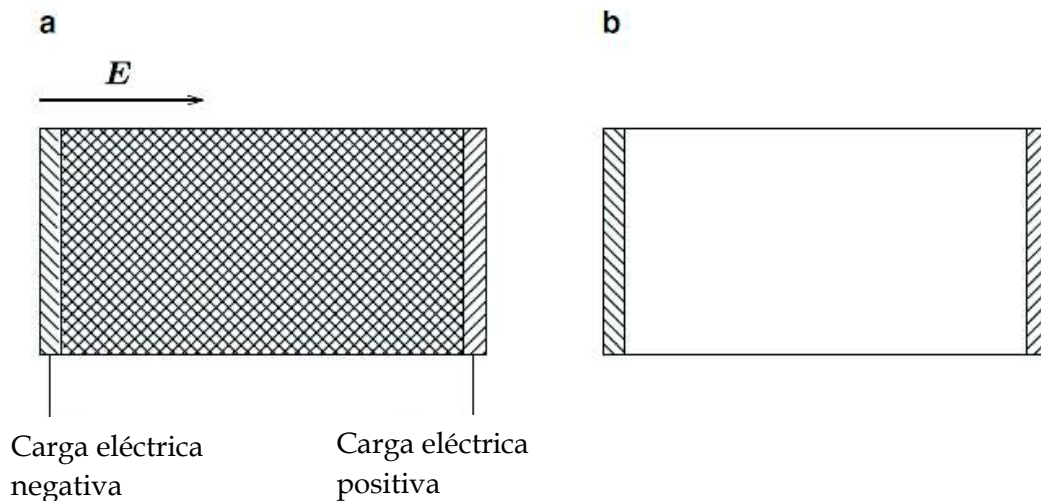


Figura 2.2 a) Desplazamiento de cargas positivas y negativas de campo eléctrico externo y b) resultado de cargas de polarización en la superficie [10]

Hay también otros tipos de polarización eléctrica. El ejemplo anterior es causado por el desplazamiento de electrones y núcleos bajo un campo eléctrico aplicado y es llamado

polarización eléctrica. En compuestos de cristales iónicos de cationes y aniones, el desplazamiento relativo de los iones positivos y negativos del campo eléctrico provocan a la polarización eléctrica llamada polarización iónica (ver Figura 2.3) [10].

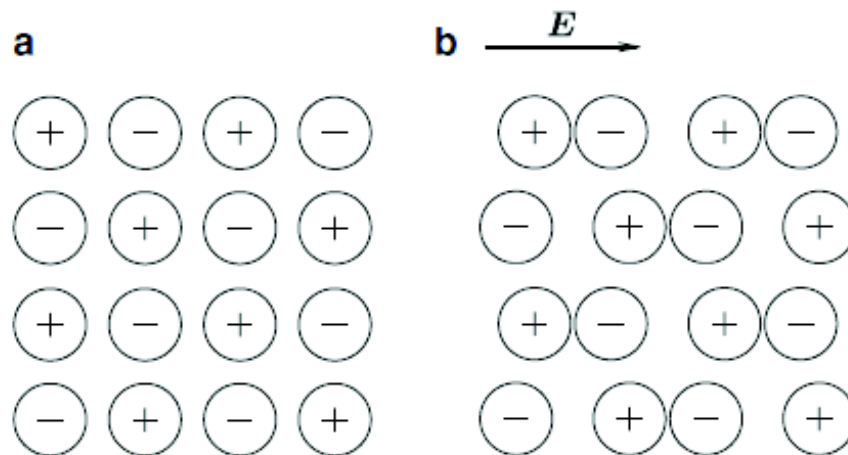


Figura 2.3 Arreglo de iones en un cristal iónico a) antes y b) después de la aplicación de un campo eléctrico [10]

En general la polarización dieléctrica en un sistema de un solo componente principalmente viene de polarización molecular, polarización atómica, polarización iónica, polarización de espacio de carga y polarización del electrón. La molécula está compuesta de cargas positivas y negativas, la cual tiene desplazamientos relativos bajo un campo eléctrico aplicado. La molécula aparecería deformada y ocurriría un momento dipolar inducido correspondiente. Diferentemente, la polarización molecular viene de los cambios de momentos dipolares. Entonces, la polarización molecular es también llamada polarización dipolar. De hecho, para la molécula compuesta de átomos, en esencia la polarización molecular es exactamente la polarización atómica. En compuestos iónicos, las nubes de electrones de iones positivos/negativos producen deformación en el campo eléctrico, el cual es llamado polarización iónica [12].

- *Permitividad relativa*

Al inducir un campo eléctrico en un material dieléctrico y al ser un campo fuerte, este orienta cada vez más y más dipolos en la dirección del campo, debido a esto, las moléculas sufren un pequeño desplazamiento dirigido hacia el campo. Como se observa en la Figura 2.4,

existe un exceso de carga negativa en un lado de la superficie y, por consiguiente, en la superficie opuesta queda cargada positivamente. Además, se genera dentro del material un campo E_1 opuesto a E_0 [13].

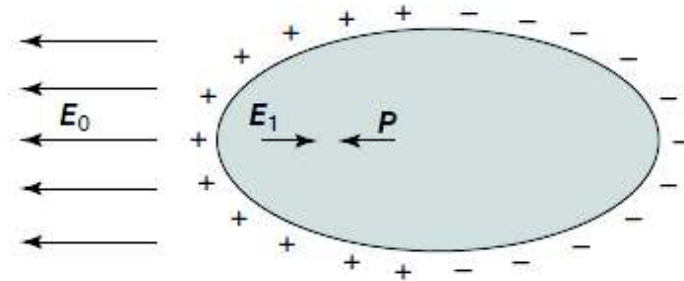


Figura 2.4 Generación del campo de depolarización E_1 [13]

El campo resultante E se describe con la ecuación (2.1).

$$E = E_0 + E_1 \quad (2.1)$$

Por lo tanto, la razón que existe entre el campo aplicado y el resultante es la permitividad (ϵ_r), ecuación (2.2).

$$\frac{E_0}{E} = \epsilon_r \quad (2.2)$$

- *Capacitancia de un capacitor de placas paralelas*

Directamente como se define la capacitancia (C), ecuación (2.3)

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.3)$$

De lo que se desprende de la ecuación (2.3), es la capacitancia debido a un dieléctrico. Por otra parte, Q , se encuentra relacionada con la densidad de carga $\sigma = \frac{Q}{A}$, además, la densidad está relacionada con el campo que se genera entre las placas, $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$.

Ahora, la diferencia de potencial que se aplica en ambas placas genera cargas en las mismas, y dependen del espaciamiento que tengan las placas una de la otra,

$$V = Ed \quad (2.4)$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación (2.4) se obtiene,

$$V = \frac{\sigma}{\epsilon_0} d = \frac{Qd}{\epsilon_0 A} \quad (2.5)$$

Volviendo a la ecuación (2.3), se puede integrar el resultado de la ecuación (2.5),

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.6)$$

De esta manera al estar presente ϵ_0 en la ecuación (2.6), la capacitancia será la del vacío C_0 , pero, la capacitancia aumenta por un factor $K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r$ cuando se encuentra un material de por medio [13].

$$C = K \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.7)$$

De esta manera, la capacitancia se ve modificada ahora no solo por el voltaje y la carga generada en las placas, si no, que ahora depende de las dimensiones de las placas, la distancia entre ambas y el material que se aloja entre ambas placas.

- Rigidez dieléctrica

Se le conoce como el límite de campo eléctrico al cual un dieléctrico es sometido perdiendo así sus propiedades aislantes e induciendo la conducción eléctrica del material. Por otra parte, un material dieléctrico al llegar a su límite este puede llegar a su destrucción o fundirse, debido a la alta concentración de densidad de corriente.

2.3 MATERIAL DE ESTUDIO

2.3.1 Hidróxido de aluminio y óxido de aluminio

El $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el Al_2O_3 se encuentran en la naturaleza en forma de gibbsita y alúmina, respectivamente. Sintetizados en laboratorio en forma de película delgada ambos son transparentes y de un color lila tenue, y el precipitado que se obtiene de la síntesis es un polvo de color blanco.

El $\text{Al}(\text{OH})_3$ viene de un proceso de precipitado, ya que este no existe en la naturaleza con el grado de pureza como reactivo de laboratorio. Obtenido como materia prima, se utiliza para procesar otros compuestos como sulfato de aluminio, cloruro de aluminio y la misma alúmina. Por otra parte, el Al_2O_3 se utiliza como material refractario, abrasivo, cerámico resistente a la corrosión, entre otras. Pero lo interesante es que ambos materiales se utilizan en la industria electrónica como materiales dieléctricos.

Al sintetizar $\text{Al}(\text{OH})_3$ en forma de precipitado o película, y brindarle un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, estas pasarán por modificaciones en su estructura molecular, presentando así diferentes tipos de fases en el material como las que se presentan en la Tabla 2.1. Por métodos en solución se obtienen varios tipos de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Tabla 2.1 Fases presentes en la síntesis en solución y tratamiento térmico [14].

Fase	Nombre
$\alpha\text{-AlOOH}$	Diáspora
$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ - $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	Gibbsita - Bayerita
$\gamma\text{-AlOOH}$	Boehmita
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	-
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alúmina - Corindón

Las diferentes fases que puede llegar a tener la alúmina dependen del tipo de síntesis por la cual se lleva a cabo.

Las fases que pueden aparecer por el método de precipitación van desde $\gamma\text{-AlOOH}$ / $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$. Para las primeras dos fases lo que las identifica es la presencia de los átomos de oxígeno que se encuentran enlazados con átomos de hidrógeno, y para las últimas tres fases, es la eliminación de los átomos de hidrógeno y la formación de tetraedros

y octaedros, AlO_4 y AlO_6 , respectivamente. Las formaciones de las estructuras cristalinas se deben a las formas tetraédricas y octaédricas en posiciones intersticiales dentro de la estructura. Como se puede apreciar en la Figura 2.5 a) y b) como se da el cambio de los tetraedros y octaedros y la forma en que se ordenan para generar planos, en cambio en la Figura 2.5 c), d) y e) como se ordenan los octaedros sin la presencia de los átomos de hidrógeno, formando una red.

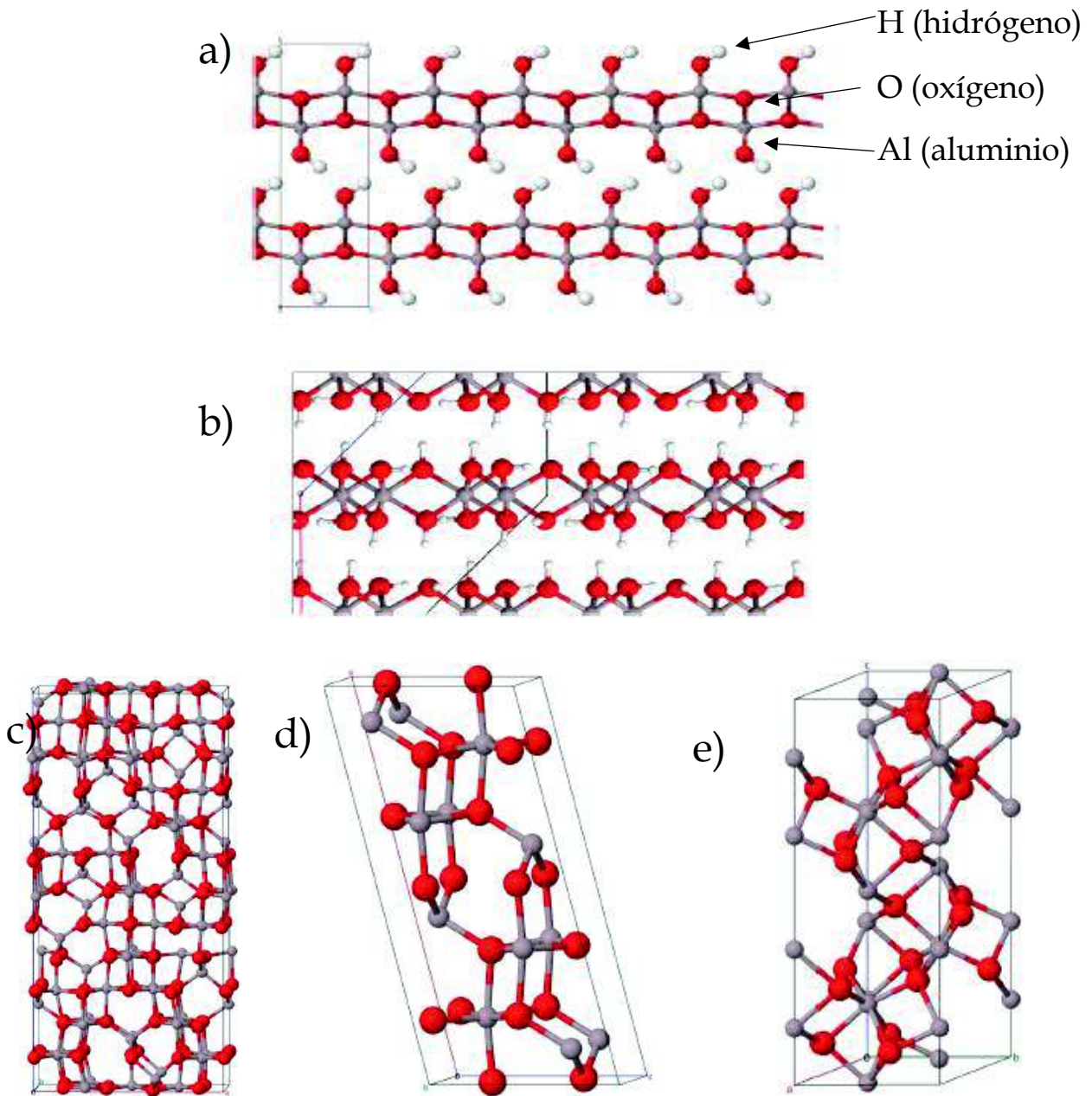


Figura 2.5 Fases de la alumina; a) bohemita, b) gibbsita, c) $\gamma - Al_2O_3$, d) $\theta - Al_2O_3$ y e) $\alpha - Al_2O_3$

Las fases que se muestran en la Figura 2.4, tomadas de la literatura [15], menciona que;

- a) La fase bohemita puede tomar una estructura ortorrómbica y de una manera estructurada de doble capa.
- b) La fase gibbsita según los patrones de difracción por DRX toma una estructura monoclinica y los hidrógenos están enlazados a un oxígeno a lo largo del plano intermedio.
- c) La fase γ - Al_2O_3 su determinación estructural es muy complicada. Por lo que se propone el modelado de una estructura cúbica espinela.
- d) θ - Al_2O_3 esta fase está relacionada con la fase δ , y se consigue una estructura monoclinica debido a las formas tetraédrica y octaédrica localizadas intersticialmente en la red del óxido.
- e) α - Al_2O_3 , fase más estable, y se consigue a temperaturas mayores de 1100°C , cristaliza en forma trigonal, y la describen en una estructura hexagonal compacta.

2.4 TÉCNICA DE DEPOSICIÓN POR BAÑO QUÍMICO

Existen una gran variedad de métodos para depositar un material sólido en un sustrato en forma de película o hacer crecer un sólido bajo determinadas condiciones. La técnica de DBQ tiene parámetros de trabajo, como; el control de la temperatura, pH, agitación, tiempo de depósito, y concentración de los precursores en la solución, que generalmente sin un tratamiento térmico subsecuente induce un sólido y una formación de película en un sustrato [16, 17].

La DBQ se compone de cuatro etapas; 1) Incubación, 2) Nucleación, 3) Crecimiento y 4) Finalización [16]. Cada etapa es crucial para la formación de las películas.

1) Incubación:

Esta etapa da lugar a la coexistencia de todos los precursores utilizados en la solución como; fuentes de iones metálicos, fuente de aniones, fuente que brindara un pH deseado en la reacción y a complejante.

2) Nucleación:

Esta etapa lleva el proceso de crear centros de anclaje en el sustrato, para dar lugar al crecimiento de la película.

3) Crecimiento:

Esta etapa está en función del tiempo, debido a que la reacción va teniendo lugar al transcurrir dicho tiempo, aquí la formación del sólido en la solución se va depositando en los centros de nucleación y da pie al crecimiento.

4) Finalización:

Esta etapa indica el proceso final del depósito. Aquí se aprecia la formación de residuos sobre la película ya formada, los residuos son una capa polvosa de material que no contribuye a las propiedades deseables de la película.

En la aplicación de esta técnica todas las fuentes utilizadas llamadas precursores, están en solución, lo que la hace una técnica sencilla de utilizar.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.5.1 Perfilometría

Una característica importante que se debe controlar en un material sólido de tipo película delgada es el espesor. Determinar el espesor de una película conlleva a conocer las propiedades de éste y es un parámetro que está en función de determinadas variables experimentales tales como; tiempo de depósito, concentraciones de precursores, temperatura de reacción, entre otros [18].

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, el barrido se realiza en las direcciones x y y , asimismo midiendo las alturas en dirección z , basada en una aguja estilete. La técnica se basa en un tipo de desplazamiento. Este desplazamiento es vertical y se produce mediante el barrido lineal de la aguja estilete, a medida que se realiza el barrido se debe dejar una fuerza constante que hace presión sobre el área superficial de

la muestra a lo largo del recorrido. Las mediciones realizadas en paralelo y sucesivos nos permite obtener información tridimensional y con una resolución nanométrica sobre el eje vertical. La técnica de perfilometría de aguja o dicho de otra manera perfilometría de contacto da uso de una punta de estilete y se utiliza con frecuencia para medir tanto alturas como tamaños de patrones grabados en muestras.

2.5.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés, TGA) es una técnica muy utilizada para recopilar información física y química, que en principio mide la masa de un compuesto en función de la temperatura o tiempo, donde la muestra está sujeta a una temperatura y atmosfera controladas. El intervalo de temperatura va desde 25°C hasta 1000°C o más. Por otro lado, la atmosfera puede ser aire, nitrógeno, argón o helio, y la elección de estas se debe al compuesto a analizar. En este tipo de análisis no siempre se presentan cambios en la masa de la muestra, por ejemplo, la fusión, la cristalización y la transición vítrea, pero en ocasiones se presentan cambios como desorción, absorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción y descomposición. La técnica se utiliza para caracterizar los compuestos en descomposición y estabilidad térmica. Las gráficas (curvas) que presenta el método de caracterización normalmente el eje de las ordenadas se grafica el cambio de masa y en el eje de las abscisas la temperatura o el tiempo. En el proceso de calentamiento existen dos temperaturas que rigen a la prueba, la primera (T_i), es cuando la muestra comienza un proceso de descomposición y la segunda (T_f), es cuando la muestra se mantiene constante en su masa, la Figura 2.6 muestra una esquematización de una muestra en un proceso de análisis termogravimétrico [19 - 21].

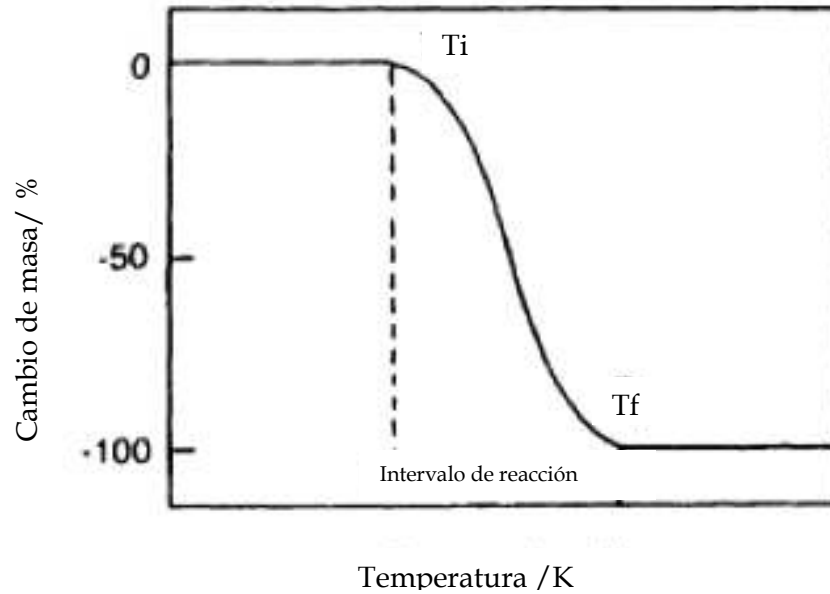


Figura 2.6 Esquemización de una curva de TGA para una muestra en una sola etapa [19]

2.5.3 Espectroscopía UV-Vis

El espectro de radiación electromagnética se divide en varias secciones las cuales son: ondas de radio, ondas de microondas, infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos X y rayos gamma. Una onda electromagnética es representada como dos campos que actúan perpendicularmente el uno del otro, ambos entran en fase y se comportan como una onda que se propaga en el espacio, la Figura 2.7 ilustra el comportamiento, dirección y magnitud de los vectores de los campos eléctrico y magnético representados como E y B, respectivamente [22].

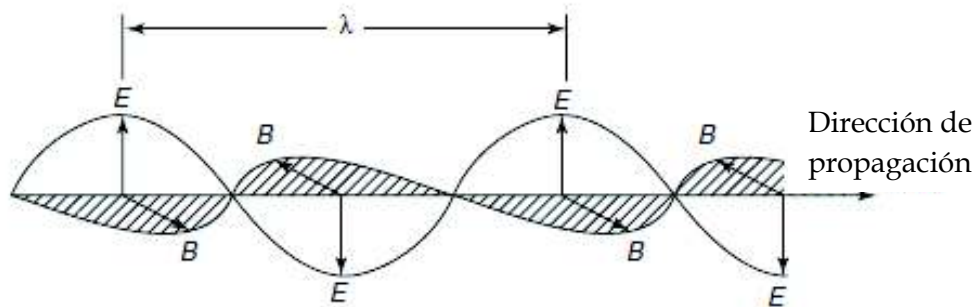


Figura 2.7 Representación de una onda electromagnética [22]

De la Figura 2.7 se aprecian crestas y valles en la oscilación de una onda electromagnética, la letra griega λ (lambda) es la longitud de onda que puede determinar qué tan energética es la onda que se genera. La Figura 2.8 muestra que para longitudes de onda más cortas la energía aumenta y para longitudes de onda más largas la energía decrece.

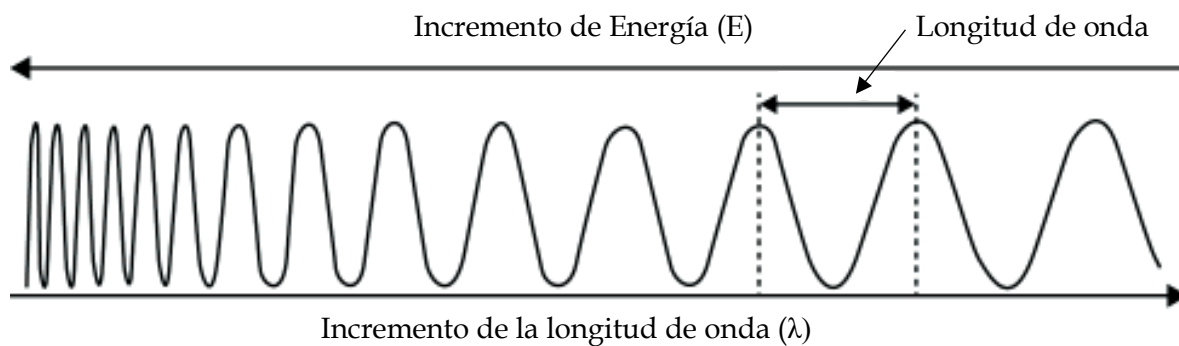


Figura 2.8 Representación de las diferentes longitudes de onda de una onda electromagnética y la relación E/λ [23]

El principio fundamental de esta técnica se basa en detectar a qué longitudes de onda el compuesto lleva a una determinada absorción de luz ultravioleta o de luz visible. En esta técnica la interacción se lleva a cabo luz y materia, la Figura 2.9 representa la función básica de una espectroscopía de UV-Vis.

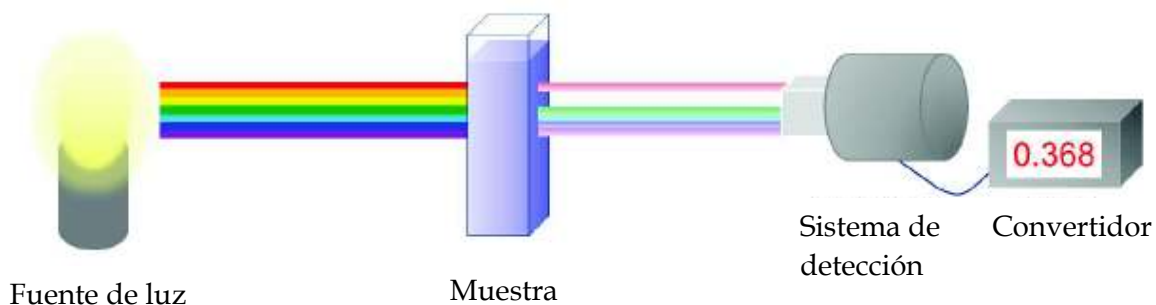


Figura 2.9 Esquema general de la espectroscopía UV-Vis [23]

Transmitancia y absorbancia

El detector de un espectrofotómetro realiza el cálculo de la transmitancia mediante la medición de la intensidad de la luz que atraviesa la muestra, esa fracción que logra pasar se le conoce como intensidad transmitida. Por lo tanto, la luz que incide no tiene la misma intensidad que con la que sale, a través de la muestra, debido a una atenuación, la Figura 2.10 esquematiza una atenuación de la intensidad incidente en una muestra. Este fenómeno está relacionado con el coeficiente de absorción de la muestra, longitud de onda específica de absorción del material y el espesor de la muestra [23].

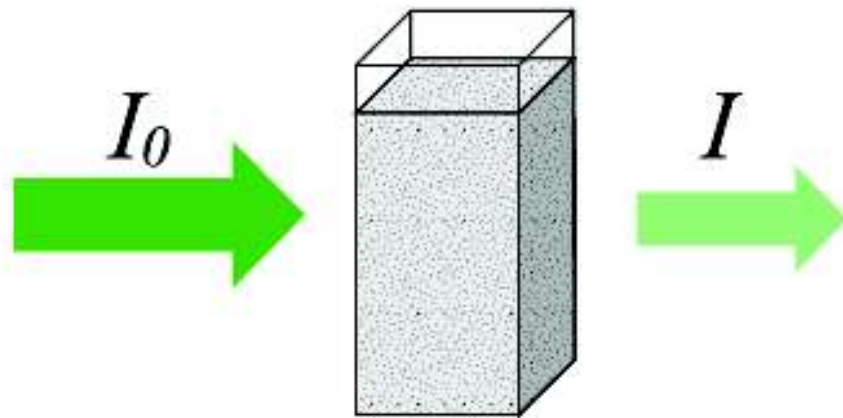


Figura 2.10 Atenuación de la luz debido a la absorción de una muestra [23]

Transmitancia está definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.9)$$

Absorbancia está definida como:

$$A = -\text{Log}(T) \quad (2.10)$$

No siempre los fotones emitidos por el equipo interactúan con los átomos de la muestra, debido a esto se generan diferentes tipos de fenómenos tanto superficiales como internos, como se muestra en la Figura 2.11. Cuando un fotón no interactúa con la muestra, este genera transmitancia, pero cuando si interactúa presenta absorción, reflexión y atenuación en la intensidad de la transmitancia.

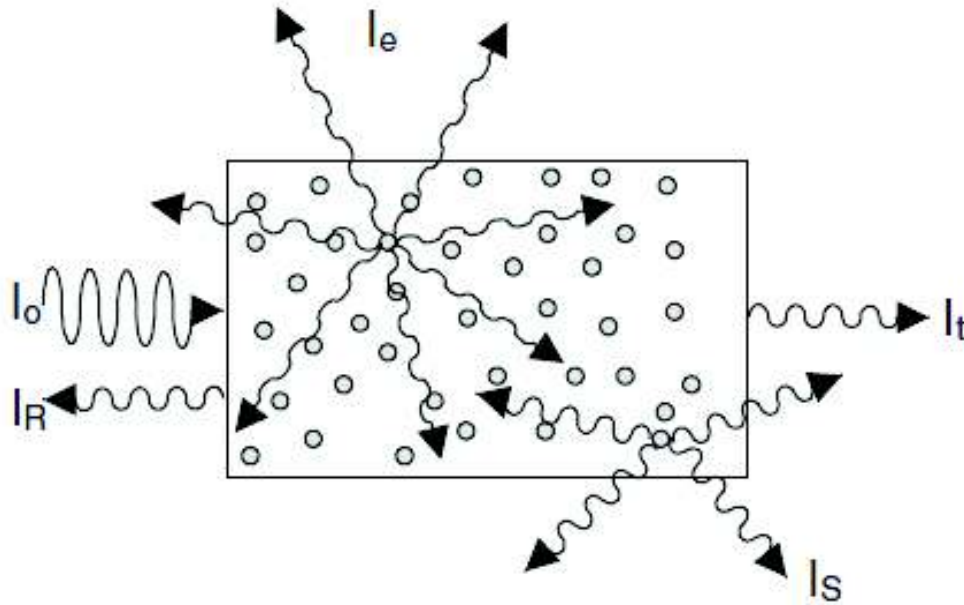


Figura 2.11 Representación de posibles efectos de un fotón interaccionando con los átomos de una muestra a una intensidad I_0 [24]

Donde:

I_0 : Intensidad del haz incidente

I_e : Fracción del haz absorbido

I_R : Fracción del haz reflejado

I_s : Fracción del haz dispersado

I_t : Fracción del haz transmitido

2.5.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La regla de selección en espectroscopía infrarroja para que exista una absorción debe ocurrir un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración.

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (por sus siglas en inglés, FTIR) se basa en la interferencia de la radiación de dos haces divididos de un mismo haz por un interferómetro de Michelson, que éstos al momento de volver a incidir, ocurrirían

dos escenarios, en el primero los haces se destruirían, no entrarían en fase y en el segundo, los haces entrarían en fase construyendo la onda electromagnética, como se observa en la Figura 2.12.

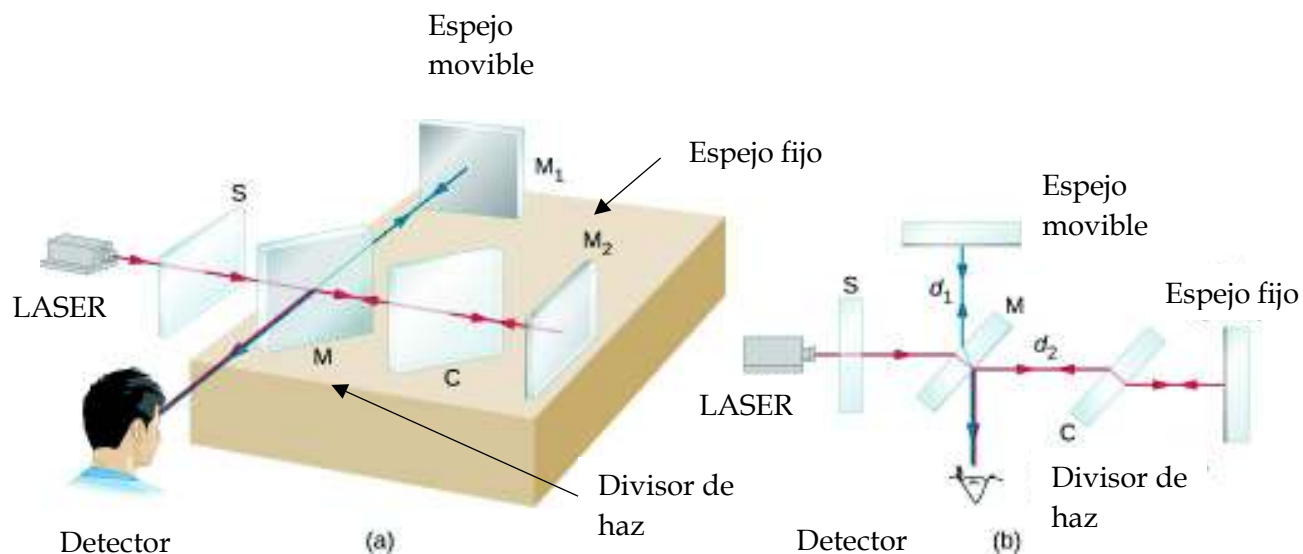


Figura 2.12 Esquematización de un interferómetro de Michelson, a) recombina el haz constructiva, b) recombina el haz destructiva [25]

Dentro del espectro electromagnético del infrarrojo existen tres regiones las cuales se dividen en infrarrojo lejano ($<400\text{ cm}^{-1}$), medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) y cercano ($13,000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). El infrarrojo medio localiza a los grupos funcionales presentes en el sistema en cuestión y abarca de los 4000 a 1500 cm^{-1} , y de los 1500 a 400 cm^{-1} es la huella digital del sistema, y es única para cada compuesto. Por otro lado, el infrarrojo lejano está definido por la región de 400 a 100 cm^{-1} , aquí se provee información vibracional de las moléculas que contienen átomos pesados, vibraciones moleculares del esqueleto, torsiones moleculares y vibraciones en la red cristalina. Esta región del infrarrojo ayuda a caracterizar compuestos que contengan halogenuros, compuestos organometálicos y compuestos inorgánicos [22, 26]. Dicha información vibracional viene acuñada de los diferentes tipos de vibraciones presentes en la Figura 2.13.

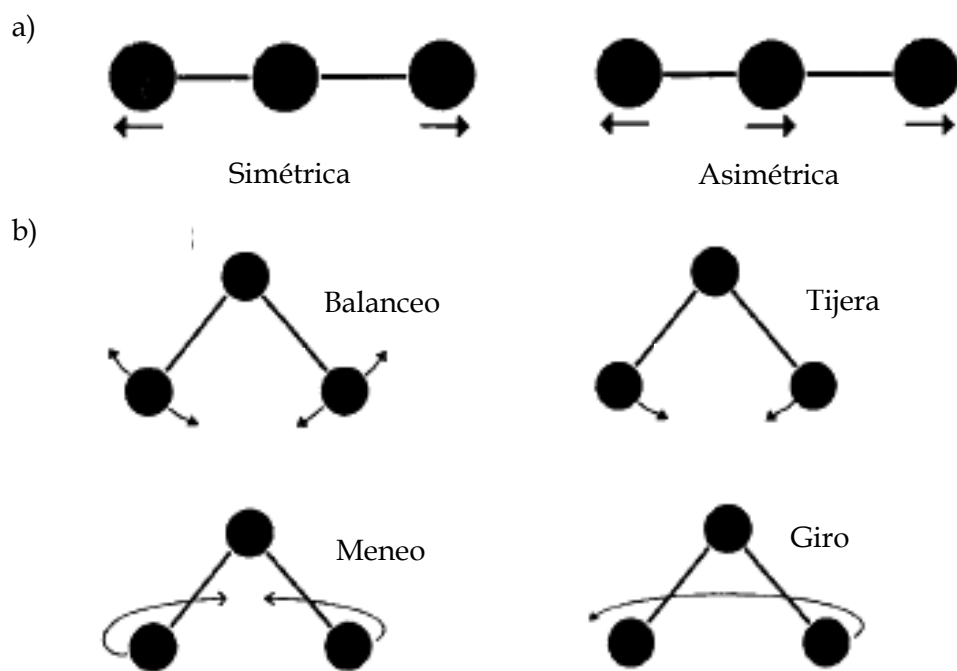


Figura 2.13 Representación de los tipos de vibraciones en una molécula, a) estiramiento y b) flexión [27]

2.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés, TEM) es un instrumento que utiliza un haz de electrones para observar y caracterizar una muestra. El hecho de utilizar electrones en un dispositivo como éste, conlleva a la alta resolución que presentan sus micrografías. Debido a que, un microscopio óptico se ve limitado a la luz visible.

El principio de la técnica es proyectar un haz de electrones hacia un objetivo y atravesarlo, para así formar una imagen en una pantalla fluorescente. Los electrones son desprendidos por un filamento que generalmente es de tungsteno, debido al alto voltaje generado por los electrodos, el voltaje aplicado en el filamento puede llegar hasta 100 kV, estos electrones no pueden viajar por el cañón hacia la muestra, hasta generar un ultra vacío dentro del mismo, usualmente se utilizan dos bombas de vacío, una para succionar las partículas suspendidas en el medio, y la segunda para despejar el trayecto libre de los electrones, debido a las partículas ionizadas restantes. Existen dentro del cañón dos tipos de lentes, el primer lente se encarga en modular la visualización de la imagen proyectada con forme se aumente o disminuya el potencial de corriente, y la segunda lente se encarga de enfocar la imagen real que se proyecta en la pantalla fluorescente. Además, dentro del cañón existen condensadores que amplían o disminuyen la intensidad del haz de electrones que inciden en la muestra. Como parte final del TEM, se tienen dos cámaras, la de observación y la fotográfica, la primera está situada en la parte final del cañón, y hace posible la observación de una imagen que se genera en la pantalla fluorescente, esta cámara está protegida por un vidrio generalmente fabricado con plomo, la segunda cámara está en el fondo del cañón, y es la que hace posible la visualización de la imagen en digital [28, 29]. La Figura 2.14 hace referencia a los componentes que conforman a un TEM.

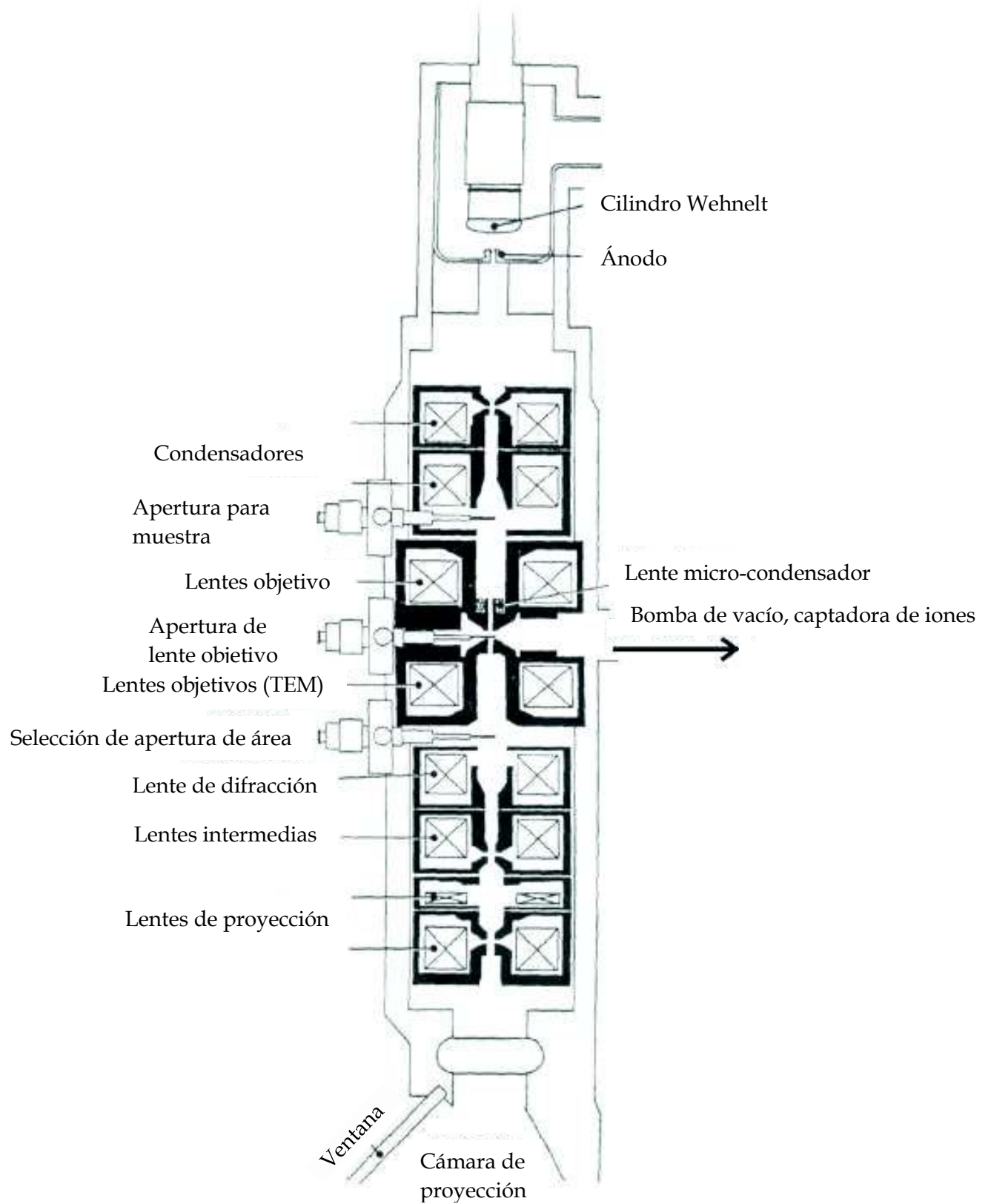


Figura 2.14 Esquematzación de los componentes; lentes y condensadores de un modelo tipo CM30 [30]

Existen diferentes tipos de interacciones ocasionadas por los electrones sobre la materia. Estas interacciones nos brindan una infinidad de información como; características estructurales de la materia, topología, morfología y la composición. La Figura 2.15 muestra como son las interacciones electrones-materia.

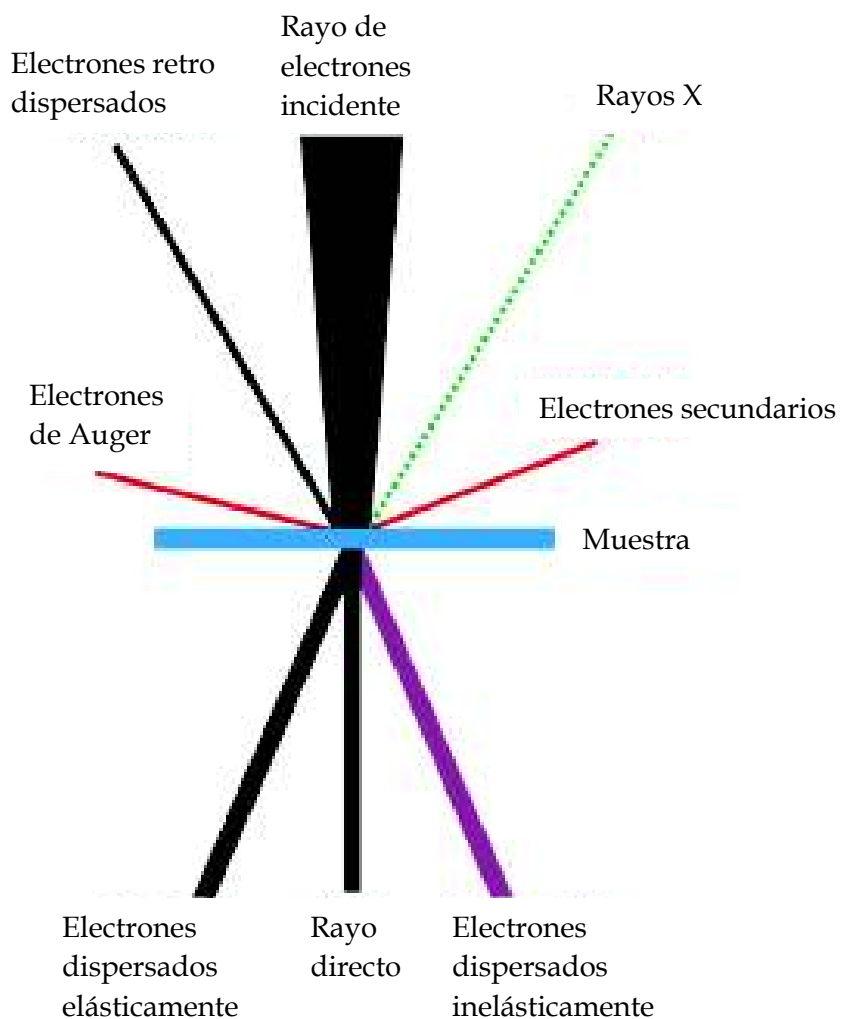


Figura 2.15 Representación de las interacciones más importantes electrón-materia [30]

2.5.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés, SEM) brinda información acerca de la morfología superficial y la composición elemental del material analizado. La técnica utiliza un cañón de electrones que opera en vacío, y estos son expulsados debido a una diferencia de potencial que oscila de 1 a 40 keV haciéndolos incidir en la muestra. Los componentes fundamentales que se incluyen en un microscopio electrónico de barrido son [31 – 33];

1. Cañón de electrones y ánodo
2. Bomba de vacío
3. Columna; lentes condensadores, bobinas deflectoras, lente objetivo, estigmador, porta muestra y detector.

El principio que utiliza la técnica es emitir un haz de electrones por el cañón, que éstos una vez iniciado el viaje a través de la columna, pasan por campos electromagnéticos y lentes. El haz es dirigido hacia la muestra por el lente objetivo. De esta manera enfocado el haz, este escanea la superficie de la muestra con la ayuda de la bobina de deflectora. Cuando el haz de electrones choca con la muestra, estos golpes producen señales, electrones ionizados y rayos x son emitidos por la muestra. Estas señales son detectadas y convertidas a imágenes por el detector. La señal originada por la interacción del electrón con la muestra brinda información detallada acerca de la morfología, composición química y dependiendo del material su cristalinidad. La Figura 2.16 muestra la configuración de los componentes de un microscopio electrónico de barrido convencional.

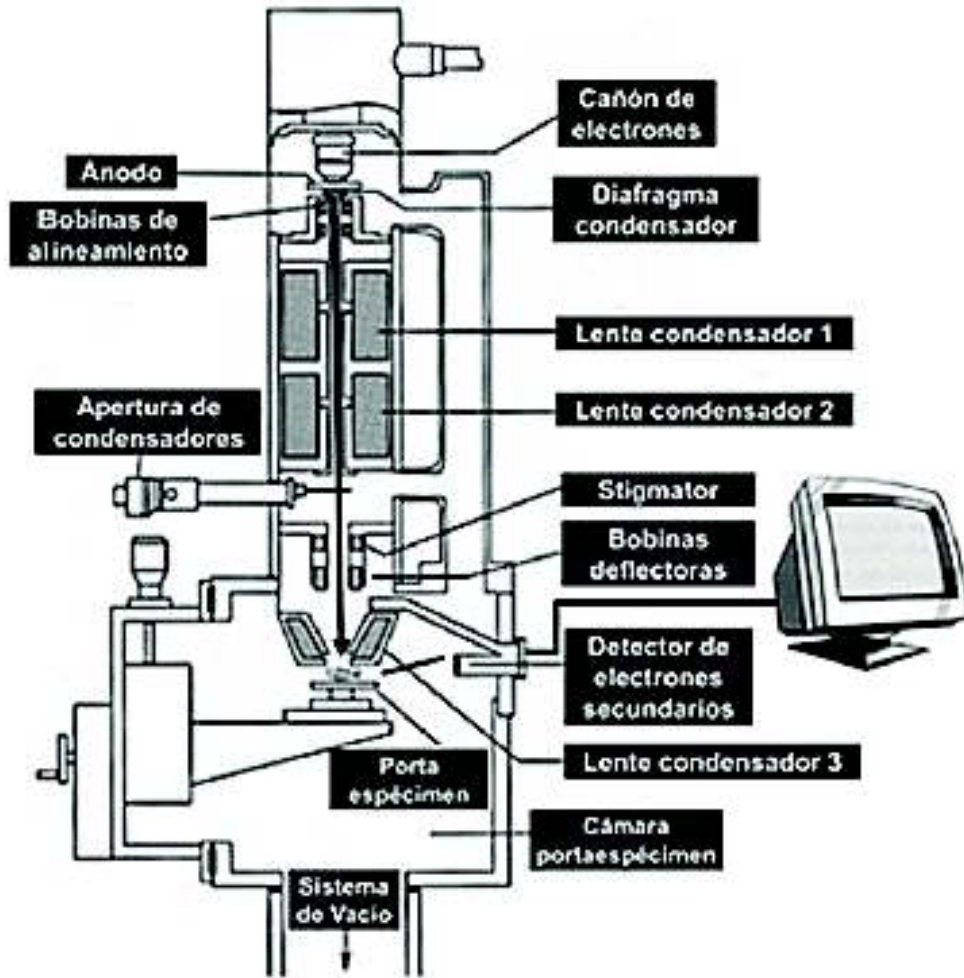


Figura 2.16 Esquematación de los componentes de un microscopio electrónico de barrido

[34]

Las muestras para poder ser leídas en un SEM deben ser conductoras, de otra manera, el área a observar podría cargarse debido a la intensidad del haz con la que llegan los electrones y podría verse afectada de manera destructiva. Por lo que se opta, para materiales que no son conductores como algunos polímeros, cerámicos, entre otros, recubrirlos con materiales conductores, como capas delgadas de pintura carbón, plata, oro o alguna cinta conductora, que permita el movimiento de los electrones a través del material.

2.5.7 Difracción de Rayos - X (XRD)

Dentro de la técnica de difracción de rayos - X (por sus siglas en inglés, XRD) existe información relevante que sirve para clasificar si los de materiales son cristalinos o amorfos. Esta técnica presenta dos tipos de aspectos importantes: una es la posición de los picos en el difractograma, que están relacionados con el tamaño y forma de la celda unitaria del cristal formado en el material, y la intensidad de los rayos que inciden al material objetivo, esta intensidad se ve relacionada con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina [35].

Una de las técnicas para producir rayos X, es proyectar electrones a alta velocidad sobre un blanco metálico (ánodo) como se observa en la Figura 2.17 a). La alta velocidad de los electrones se debe a un alto voltaje que se genera en el ánodo y cátodo, esta proyección de electrones a alta velocidad sobre los átomos del cátodo hace que desprenda electrones de los niveles más internos como se ilustra en la Figura 2.17 b), y durante el proceso los electrones de los niveles superiores brincan para tomar lugar en los niveles bajos. Al momento de que un electrón tome el lugar del que se desprendió este emite un fotón de rayos X [35].

Debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los dos niveles, también son llamados radiación característica. Los rayos X generados, se utilizan para bombardear una muestra para obtener su patrón de difracción de rayos X [35].

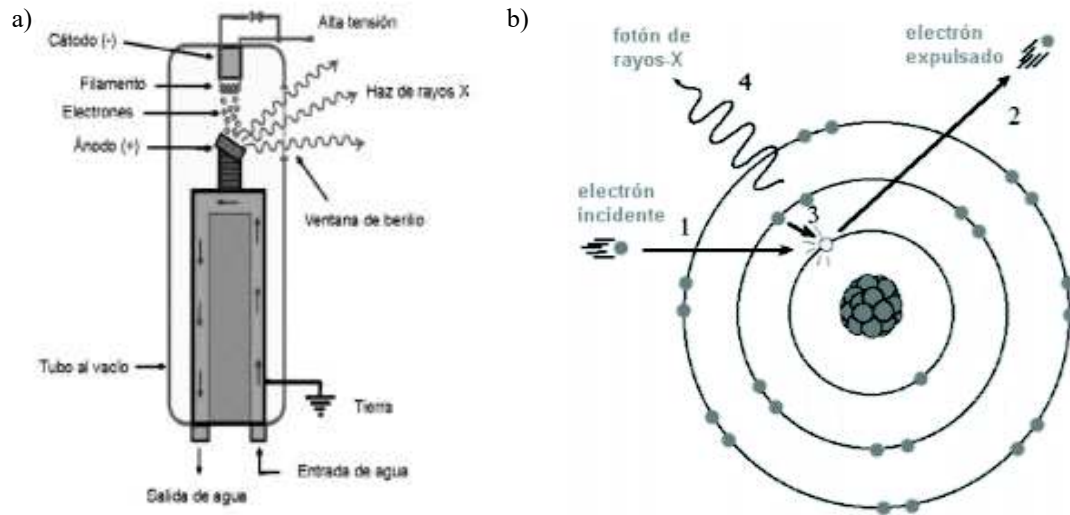


Figura 2.17 a) Configuración de un tubo de rayos X y b) mecanismo de generación de rayos X [35]

Los rayos X incidentes en una muestra cristalina, cuyos átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, son dispersados en todas direcciones como se ilustra en la Figura 2.18, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones crean interferencias de tipo destructivo, cancelándose entre sí. Sin embargo, en determinadas condiciones, debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “ d ”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente. Esto se traduce matemáticamente como la ley de Bragg [35].

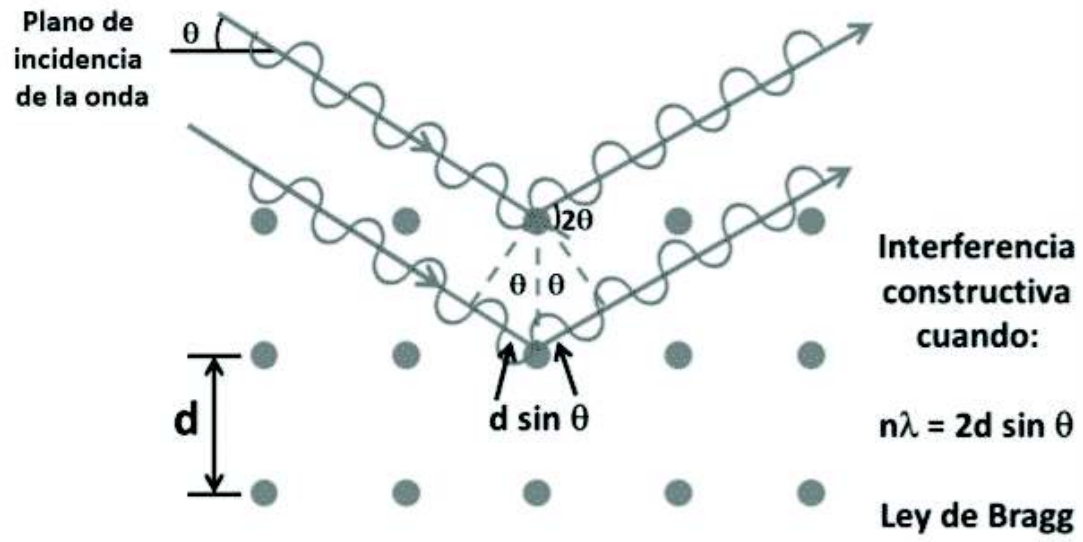


Figura 2.18 Representación gráfica de la Ley de Bragg [35]

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGÍA DE LA SÍNTESIS

3.1.1 Reactivos

Los precursores utilizados para la síntesis de películas de hidróxido de aluminio se presentan a continuación;

1. Sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, FAGALAB 99.9% pureza)
2. Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, Fermont 99.9% pureza)
3. Cloruro de amonio (NH_4Cl , Fermont 99.8% pureza)
4. Hidróxido de amonio (NH_4OH , Fermont 30% de amonio)
5. Agua destilada

3.1.2 Preparación de reactivos

Se pesaron 33.321g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. En un matraz volumétrico de 100 mL, se colocó el polvo y se aforó con agua destilada.

La trietanolamina se diluyó en una concentración en volumen al 50%; con 50 mL de TEA y 50 mL de agua destilada.

La fuente de hidroxilos (regulador de pH) se preparó de la siguiente manera, en un matraz volumétrico de 250 mL se adicionan 142 mL de NH_4OH y 17.5 g de NH_4Cl , aforando con agua destilada, para obtener un pH de 10.

3.1.3 Desarrollo de la síntesis de las películas delgadas de Al_2O_3

La formulación de partida se presenta en la Tabla 3.1 y fue proporcionada por el laboratorio de Semiconductores 6 del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. Como

resultado de la síntesis, se obtuvieron películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en un tiempo de 30 min, seguido de un tratamiento térmico de 2 horas a 500°C para lograr la transformación a Al_2O_3 [36].

Tabla 3.1 Formulación de partida proporcionada por el laboratorio de Semiconductores 6

Precursores	Concentraciones (mL)
Sulfato de aluminio (0.5M) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5
Buffer pH 10 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	20
Trietanolamina 50% $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	10
Agua destilada	65

3.1.4 Evolución del proceso de síntesis de las películas delgadas de Al_2O_3

Primeramente se realizó la síntesis de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ con tiempo de depósito de 30 min y tratamiento térmico. Las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fueron de color lila transparentes y con el tratamiento térmico posterior el color que presentaban anteriormente desapareció.

Se planteó la modificación de los parámetros de reacción para la reducción de residuos generados por la formulación de partida, buscando una optimización en el aprovechamiento de los materiales involucrados, además de buscar mejorar sus propiedades como dieléctrico.

Primeramente, la reducción en concentración de volumen de la fuente de iones Al^{3+} . Se observó como fue el comportamiento en la integración de los precursores, la cantidad de precipitado homogéneo de la reacción y el tiempo de depósito de las películas, dando pie a la siguiente modificación.

La concentración molar, fue la siguiente variación debido al aglomeramiento generado por la fuente de iones al introducirse sin agitación en la solución, al bajar la concentración se estudió la cantidad de precipitado homogéneo y el tiempo de depósito.

El siguiente punto modificado de los precursores fue el buffer, este cambió en gran medida la precipitación homogénea de la reacción, él estudió determinó que este precursor, es imprescindible y que pequeñas concentraciones en volumen son suficientes para la formación de una película.

La trietanolamina jugó un papel muy importante en la reacción de solución, su estudio en primera instancia fue para la formación de la película en el baño químico, ya que este se encarga de llevar un control en la reacción, sus modificaciones en concentración de volumen no tuvieron cambios significativos, por lo que, este parámetro regresó a su concentración inicial.

Finalmente, se estudió la influencia en la disminución y aumento de la temperatura de reacción, que ocasiona un cambio en el comportamiento de la cinética en la solución del proceso de depósito, y que consecuentemente también influye en el tiempo de depósito. De tal manera que, al igual que con la trietanolamina este parámetro regresó a su temperatura inicial.

Las modificaciones de los parámetros de reacción están presentadas en la Tabla 3.2, donde estas se analizaron para comprender la cinética de la reacción en la solución.

Tabla 3.2 Modificaciones empleadas para la obtención de la formulación final.

Precusores		Rangos de Concentración (mL)
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5 M	5 - 1
	0.3 M	10 - 1
	0.1 M	20 - 5
	0.05 M	50 - 10
	0.025 M	50 - 10
	0.005 M	50 - 10
Buffer pH10 NH ₄ OH / NH ₄ Cl		20 - 0
TEA 50%		10 - 8
Agua destilada		91 - 20
Temperatura de reacción (°C)		
50, 60, 70, 80 y 90		
Tiempos de deposito (min)		
30, 60, 120 y 180		

Estudiados los efectos de las variaciones en los parámetros de síntesis se concluyó con una formulación, la cual se presenta en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Formulación optimizada para la obtención de películas de Al(OH)₃.

Precusores	Concentraciones (mL)
Sulfato de aluminio (0.05M) Al ₂ (SO ₄) ₃	30
Buffer pH 10 NH ₄ OH/NH ₄ Cl	5
Trietanolamina 50% C ₆ H ₁₅ NO ₃	10
Agua destilada	55

El tiempo de depósito establecido fue de 2 horas, sin agitación y con temperatura de reacción de 70°C.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1 Síntesis de películas delgadas de Al_2O_3

Las películas delgadas de Al_2O_3 se obtuvieron en dos etapas. La primera etapa fue la síntesis de la película y precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ por deposición en baño químico y la segunda etapa fue la obtención de la película de Al_2O_3 mediante tratamiento térmico a la película de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Etapas 1: Síntesis de películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Preparación de sustratos: Se limpiaron los sustratos (porta objetos de vidrio rectangulares de dimensiones 26 x 76 mm) con detergente Alconox para remover la suciedad presente, una vez limpios se colocan en un vaso de precipitado de 100 mL con agua destilada para evitar una contaminación o adherencia de suciedad.

Preparación de la solución de reacción: Se utilizaron las probetas para verter los volúmenes de precursores mostrados en la Tabla 3.3 en un vaso de precipitado de capacidad de 100 mL. Se agregaron simultáneamente el buffer de amónico de pH 10 y la TEA, después la fuente de iones metálicos de Al^{+3} y subsecuentemente el agua destilada.

Una vez que se tiene la solución de reacción, se sumergen los sustratos limpios. Después, se coloca el vaso de precipitado en un termo baño marca Lauda a una temperatura de 70°C. Transcurrido un tiempo de depósito de 30, 60, 120 y 180 min, se retiran los sustratos y se limpian con agua destilada y algodón humedecido, se secan y se guardan. En la Figura 3.1 se muestra de manera esquematizada el proceso de depósito de las películas de hidróxido de aluminio.

Colocado de reactor en el termo baño a temperatura programada a 70°C con tiempos de depósito de 30, 60, 120 y 180 min.

Mezcla de los precursores:

- Sulfato de aluminio
- Trietanolamina
- Buffer pH10
- Agua destilada



Limpieza de sustratos con jabón Alconox.

Lavado de sustrato y obtención películas de hidróxido de aluminio.

Figura 3.1 Esquematización del proceso de obtención de películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ por la técnica de deposición en baño químico

En la síntesis de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ también se obtiene un polvo precipitado, el cual se recoge al finalizar la reacción. El proceso de lavado se lleva a cabo centrifugando lo que resta de la solución de reacción a 6000 rpm por 15min. El precipitado se lavó cuatro veces con agua destilada y se colocó en un vial dentro de un horno a temperatura constante de 60°C por un día para eliminar el exceso de agua. La Figura 3.2 muestra como es el proceso de lavado de los polvos precipitados de la reacción en solución.

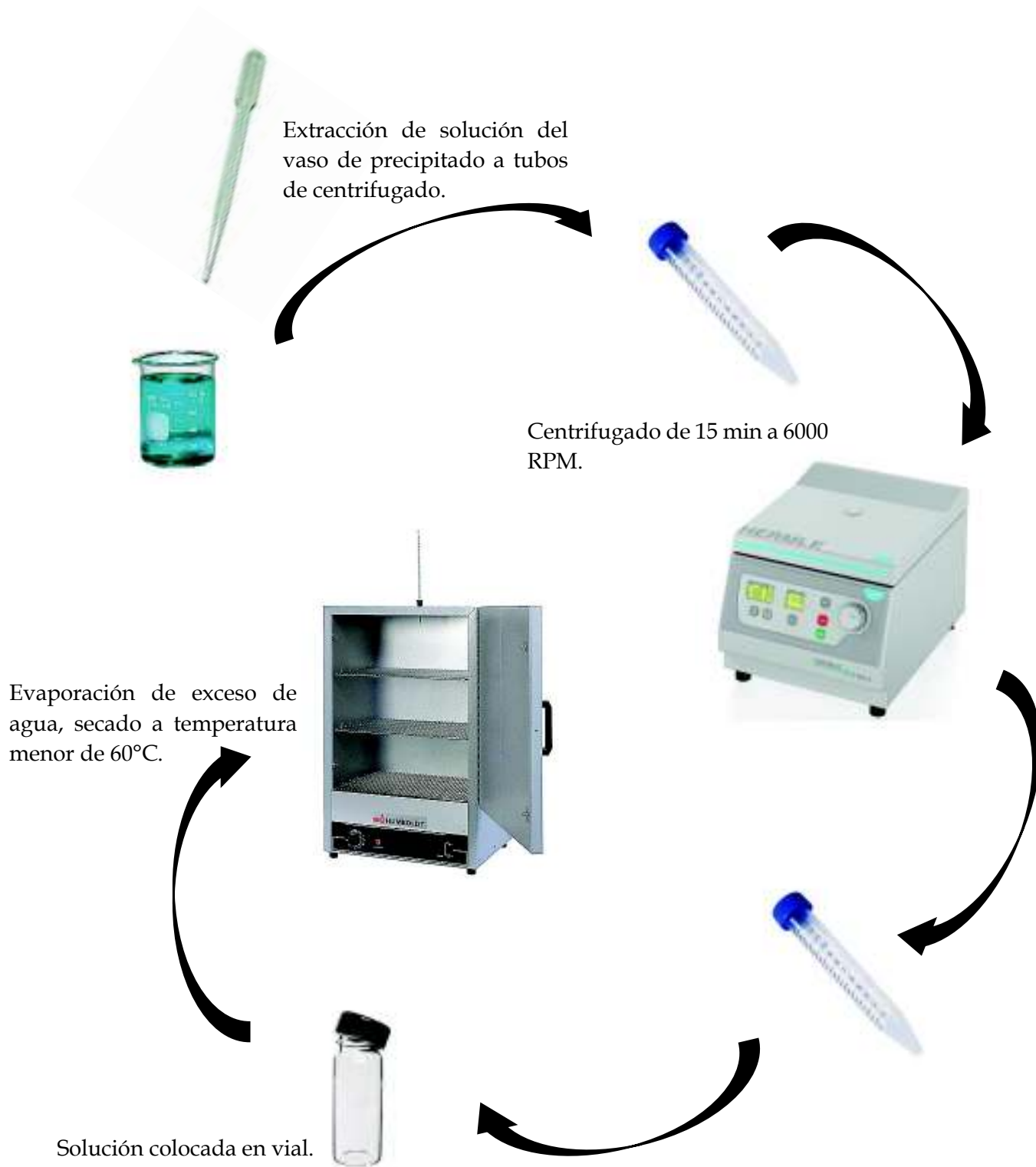


Figura 3.2 Proceso de lavado de los polvos precipitados de la solución de reacción

Etapa 2: Obtención de películas de Al_2O_3

Las temperaturas de tratamiento térmico que se le aplicaron a las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ para su conversión a Al_2O_3 se determinaron mediante el análisis de TGA realizado a los polvos obtenidos de la reacción en solución y lo que se encuentra reportado en la literatura a manera de comparación. Por lo que en una mufla se llevaron a tratamiento térmico las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 500°C y 1100°C por 2 horas, la Figura 3.3 muestra la etapa de tratamiento de las películas. Transcurrido este tiempo, se apagó la mufla y se dejó enfriar a temperatura ambiente, para así realizar las caracterizaciones pertinentes a dichas películas.

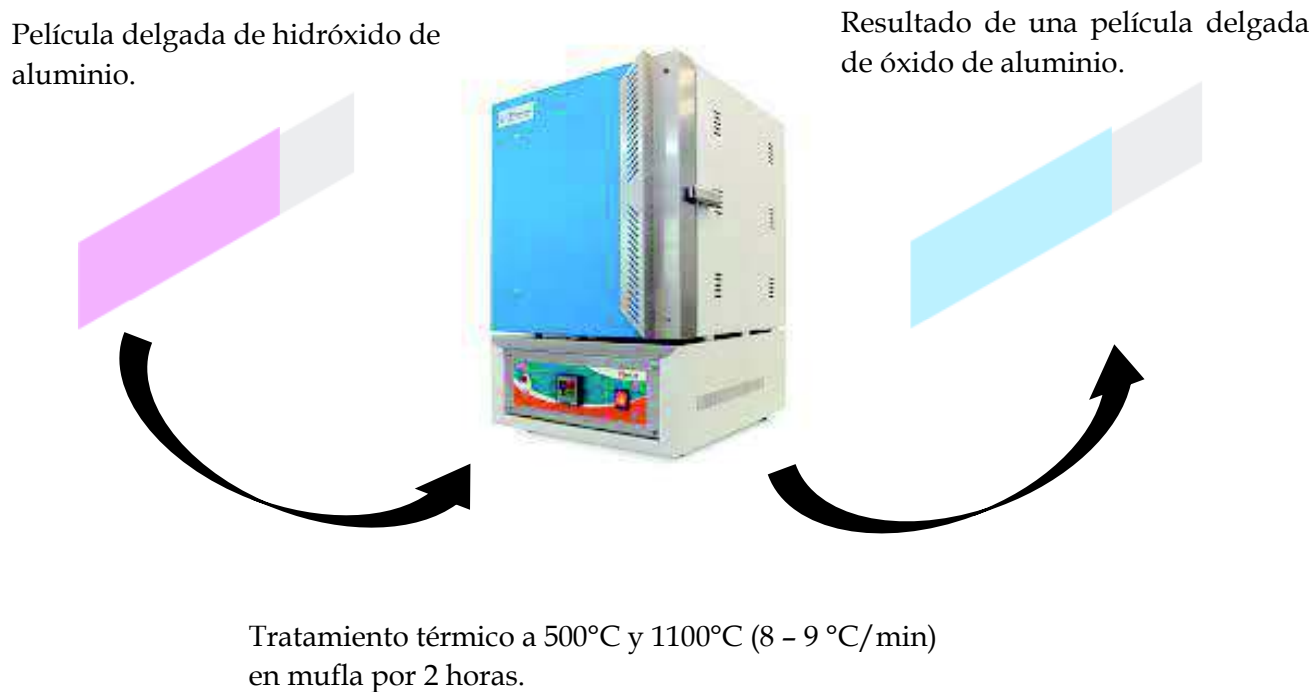


Figura 3.3 Proceso de transformación de películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a Al_2O_3 por medio de tratamiento térmico

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$

En la Figura 4.1 a) se muestra la técnica implementada para el depósito de películas de hidróxido de aluminio mediante DBQ. La Figura 4.1 b) muestra las películas obtenidas con la formulación de la Tabla 3.3.

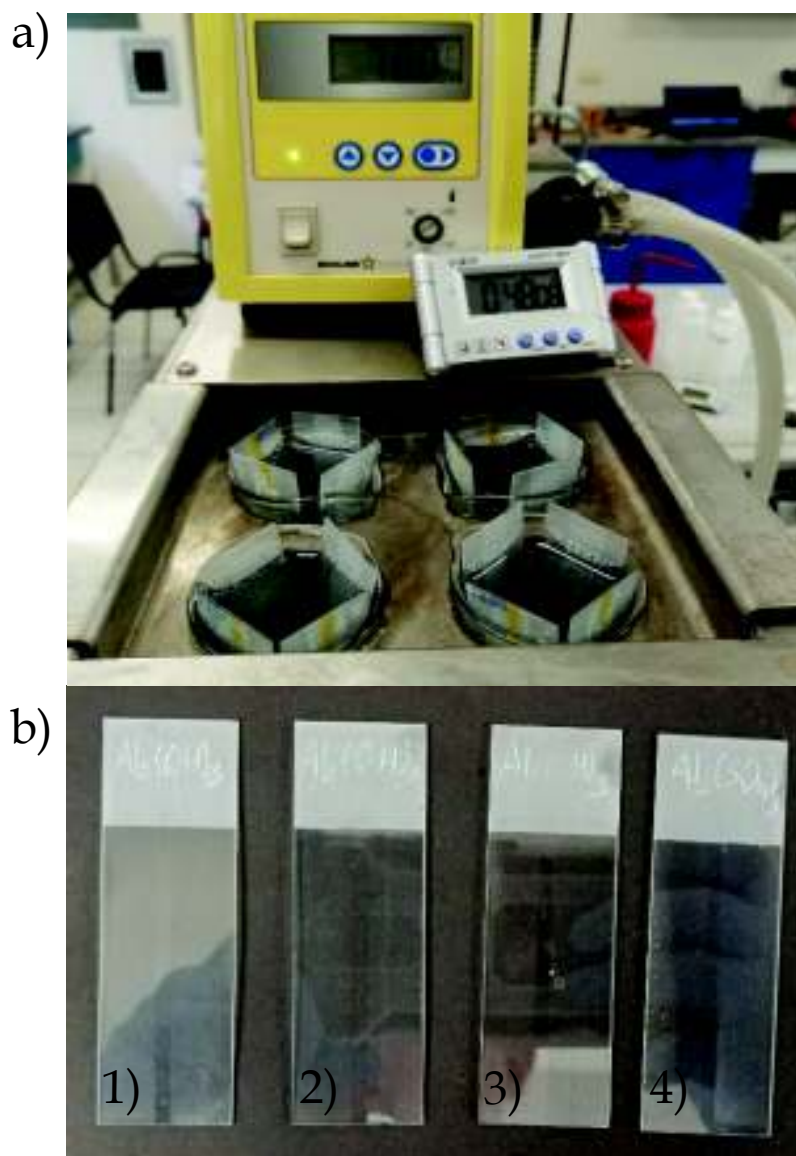


Figura 4.1 a) Depósito de películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ mediante la técnica DBQ y b) películas a tiempos de depósito de: 1) 30min, 2) 60 min, 3) 120 min y 4) 180 min

La formulación de la Tabla 3.3 fue seleccionada, debido a que presentó mejor adherencia y homogeneidad de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a lo largo del sustrato.

Primera modificación. Cuando se modificó la formulación a menores concentraciones del reactivo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se observó una reacción similar hasta los 3 mL a 0.5M equivalente a 30mL a 0.05M, a partir de esta cantidad hacia concentraciones menores, se formaban manchas, ocasionadas por la falta de iones libres de aluminio en la reacción, la cual no generaba un proceso de nucleación eficiente. Por esta razón las películas tenían un aspecto visible no uniforme sobre el sustrato.

Segunda modificación. De lo que se observó en la primera parte, se optó por disminuir la concentración de buffer. El resultado de la variación de este parámetro fue que el precipitado de la reacción disminuyó en el rango de 10 a 5 mL, ocasionando un mayor control en el depósito de las películas, llevándose a cabo en gran medida la precipitación heterogénea. Por otra parte, se estudió el comportamiento de la cinética de la reacción en ausencia de este reactivo, donde, se hizo evidente la falta de iones hidroxilo necesarios para la reacción.

Tercera modificación. Se modificó la concentración de TEA, lo que se observó fue un resultado similar en la síntesis a la segunda modificación, pero el resultado de las películas fue desfavorable a partir de los 8 mL hacia concentraciones menores, debido a que las películas no presentaban uniformidad en el sustrato y si se llegaban a adherir completamente, presentaban rugosidad superficial al tacto.

Cuarta modificación. La temperatura de reacción era un punto clave en la síntesis del material, porque este al incrementarse a partir de 75 °C en adelante, aceleraba la síntesis de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ocasionando mayor precipitado al fondo del vaso, y al disminuirse a partir de 65°C hacia temperaturas menores, la reacción se ralentizaba, por lo que se optó dejar establecida la temperatura de reacción en 70°C.

También se estudió el tiempo de depósito, por la razón de tener menores concentraciones de los reactivos, el tiempo de depósito aumento, tomándose como parámetro 2h.

4.2 Polvos de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Además de películas, también se obtuvieron polvos de la reacción en solución, la Figura 4.2 a) muestra de polvo en la parte inferior de un vaso de precipitado al final de una reacción de 2 horas y la Figura 4.2 b) el polvo obtenido por centrifugado y seco en un vial, según se explica en la parte metodológica.

Los polvos recuperados de la reacción en solución fueron utilizados para determinar las temperaturas de conversión del material de hidróxido de aluminio a óxido de aluminio, debido a la facilidad de muestreo para la caracterización de los análisis térmicos.

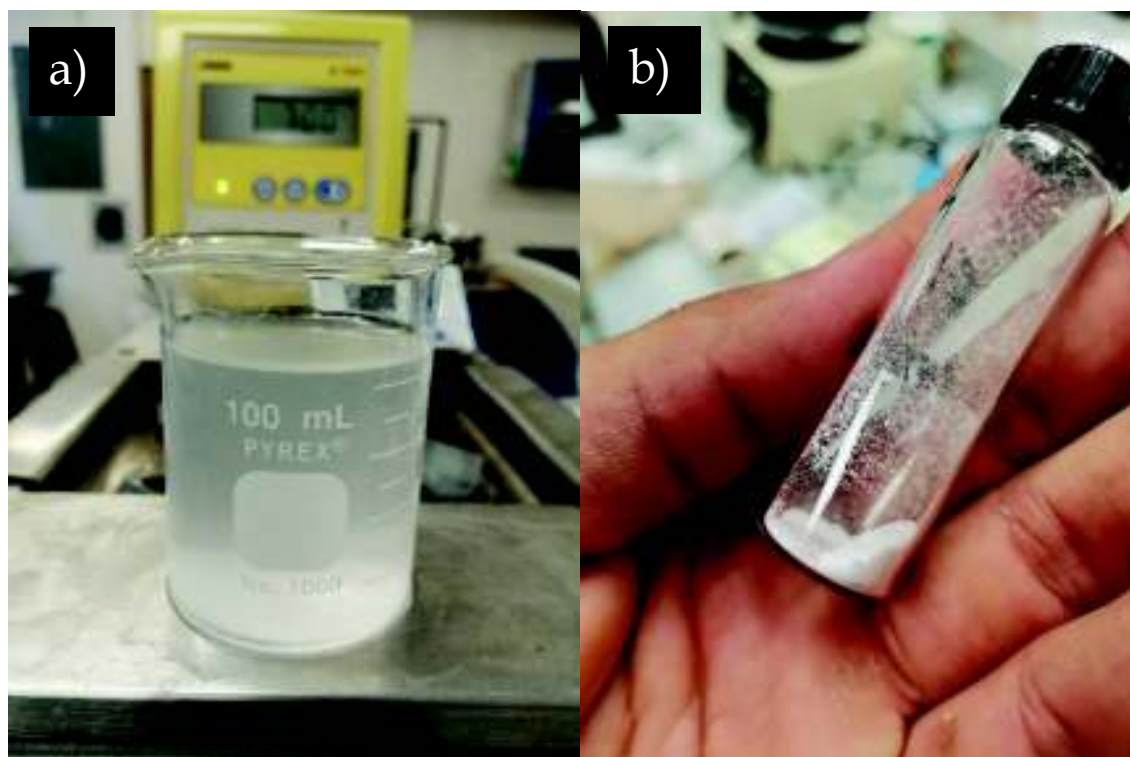


Figura 4.2 Representación de a) precipitado al fondo del vaso de precipitado y b) polvos secos obtenidos por centrifugado de la solución de reacción

4.3 Caracterización de polvos

4.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se analizaron los polvos obtenidos de la reacción en solución por la técnica de TGA mediante el equipo Perkin Elmer Pyris 1, para observar a que temperatura el material en su estado hidratado como $\text{Al}(\text{OH})_3$ pasa a Al_2O_3 . El barrido de temperatura se realizó en un intervalo de 25 a 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en aire.

En la Figura 4.3 se pueden observar los porcentajes de pérdidas de peso con respecto a la temperatura y la Tabla 4.1 muestra la pérdida de masa en porcentaje en los diferentes intervalos de temperatura a los cuales el material fue tratado. La pérdida hace referente a la liberación de los átomos de hidrógeno y oxígeno en forma de moléculas de agua, debido a la descomposición del $\text{Al}(\text{OH})_3$, y por consiguiente la evaporación de agua en el material. De 25 a 200°C se aprecia una pérdida de peso de aproximadamente 15%, por la desorción de las moléculas de agua fisisorbidas, que se extraen por el rompimiento de las interacciones débiles entre las moléculas. Una pérdida de peso del 41% de agua quimisorbida, a temperaturas de 200 a 900 °C, por el rompimiento de los enlaces Al - OH. A partir de los 900°C se debe a la cristalización del material [37].

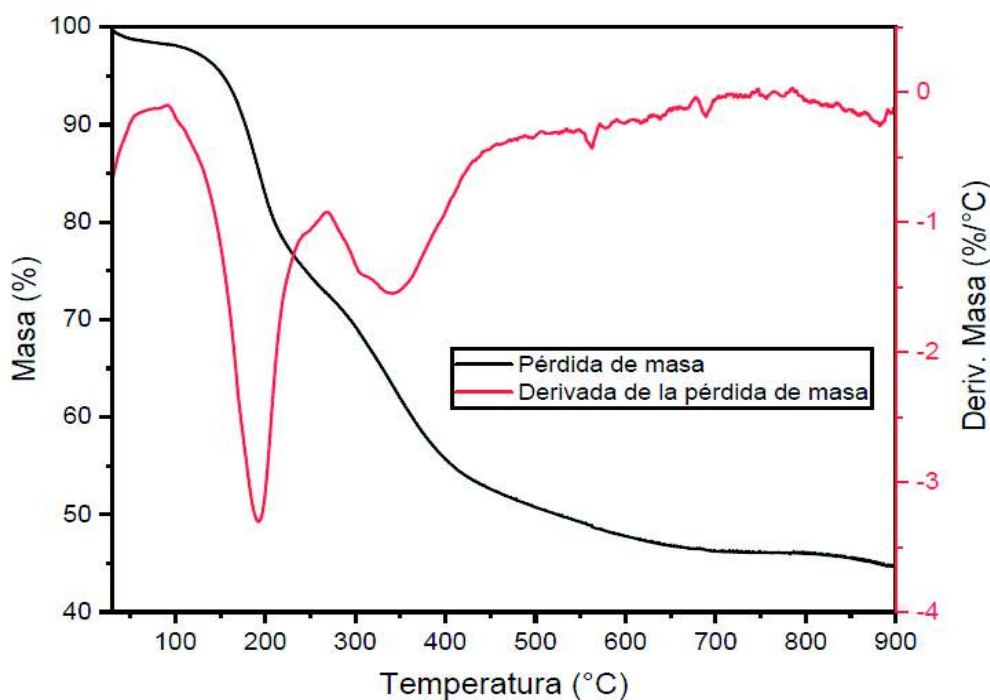


Figura 4.3 Análisis termogravimétrico de muestra de polvo de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Tabla 4.1 Tabla de temperaturas correspondientes a la disminución de masa.

Intervalos de Temperatura (°C)	Pérdida de peso en %
25 - 100	3
100 - 200	12
200 - 252	12
252 - 348	9
348 - 559	15
559 - 698	3
800 - 900	2

4.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis se realizó mediante el equipo Perkin Elmer FT-IR/FIR Spectrometer Frontier, en la zona del infrarrojo medio.

El análisis por la técnica de FTIR de la Figura 4.4 muestra la concordancia con la técnica de TGA, al mostrar una disminución en las intensidades de las bandas donde se hacen presentes los enlaces de grupos O - H alrededor de 3500 y 1600 cm^{-1} . A medida que se aumentaron las temperaturas se observó una disminución de la banda a 1600 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de moléculas de agua de hidratación, y que por encima de 850°C estas desaparecen.

Las dos bandas presentes a 830 y 560 cm^{-1} en las temperaturas de 500, 850 y 1100 °C muestran intensidad en su frecuencia debido a las estructuras tetraédrica (AlO_4) y octaédrica (AlO_6), respectivamente. La banda alrededor de 750 cm^{-1} se debe a las vibraciones de los enlaces Al - O y en 1070 cm^{-1} a los enlaces Al - O - Al [15, 37 - 40].

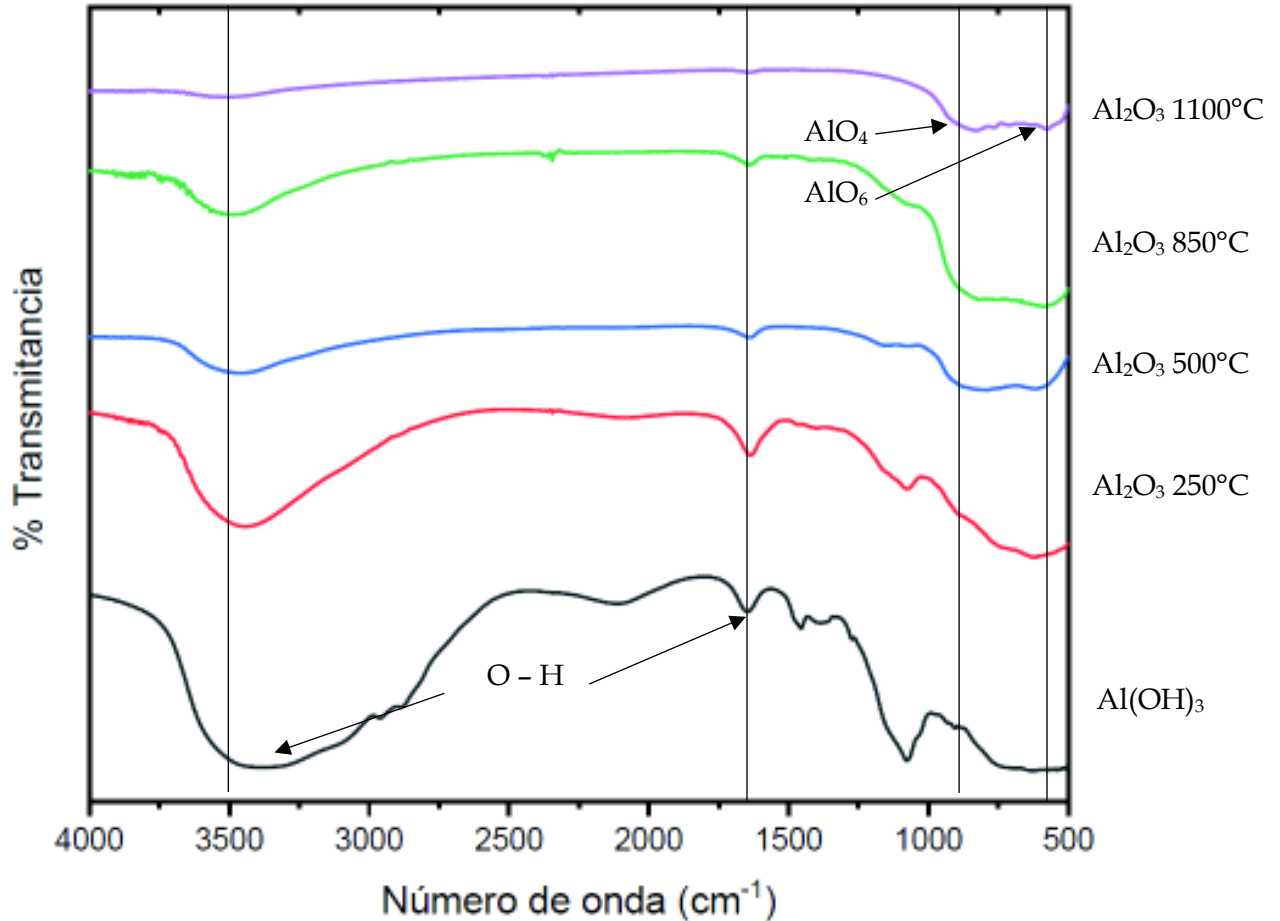


Figura 4.4 FTIR para polvos extraídos de la reacción a diferentes temperaturas de tratamientos térmicos

Con el espectro de FTIR se puede constatar una transformación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a Al_2O_3 , de acuerdo con lo reportado en la literatura, los autores Ahmed y Caiut [40,41], mencionan que existe una deshidratación en el material de $\text{Al}(\text{OH})_3$, y que a temperaturas elevadas exhibe una desorción de agua fisisorbida y quimisorbida, ocasionando formación de tetraedros y octaedros en el material.

La información de TGA y de FTIR que se obtuvo de analizar las muestras de polvos, fue de gran utilidad para seleccionar las temperaturas a las cuales se les llevó a un tratamiento térmico a las películas, para analizar sus propiedades morfológica superficial, estructural y óptica.

4.4 Caracterización de películas

4.4.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS - SEM)

En el transcurso de obtención de la formulación final del presente trabajo para la síntesis de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 , se decidió caracterizar la superficie de los sustratos para comprobar la presencia de ambas películas.

La Figura 4.5 a) muestra el espectro de la composición de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y en la Figura 4.5 b) la composición de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ convertidas a Al_2O_3 por tratamiento térmico a 1100°C , las cuales se encuentran depositadas sobre sustratos de cuarzo.

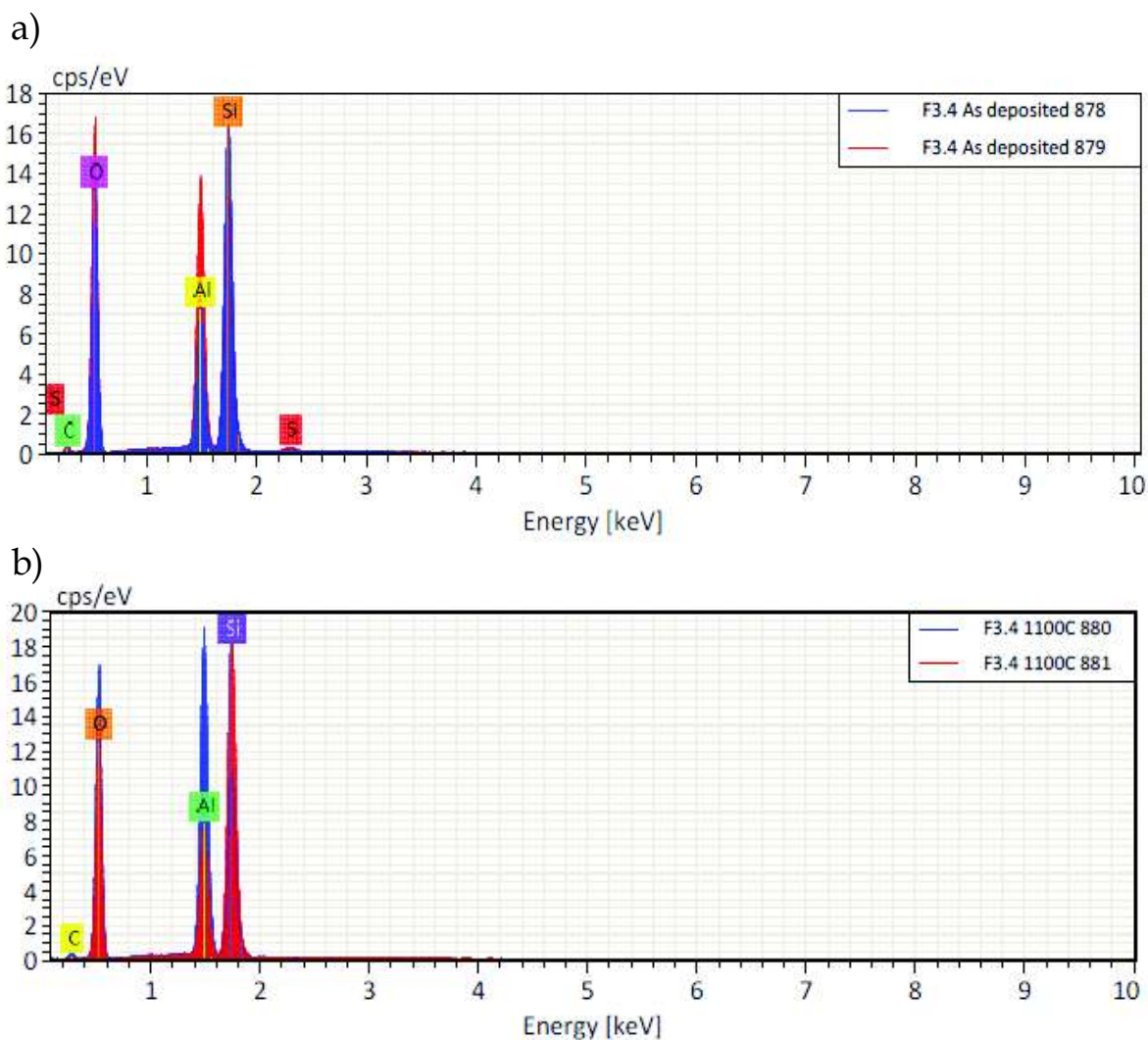


Figura 4.5 Espectro de EDS - SEM de la composición atómica elemental de las películas; a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ y b) Al_2O_3 a 1100°C sobre sustrato de cuarzo

Se puede hacer una comparación entre ambos espectros, debido a la presencia de elementos que no conforman al compuesto sintetizado, por lo que, al tener un tratamiento térmico a temperaturas elevadas, estos elementos se volatilizan y como resultado el Al_2O_3 se aprecia con un alto grado de pureza. Lo que denotan estos espectros es que al utilizar sustratos de cuarzo se elimina la incertidumbre de la presencia de otros elementos que no conforman al material sintetizado. De otra manera, al utilizar sustratos de vidrio, los espectros EDS mostrarían contribución de otros elementos de los cuales esta compuesto el sustrato.

La estequiometría de los materiales $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 en forma de película no pueden ser calculados por este método, debido a la contribución de los átomos oxígeno provenientes del sustrato de cuarzo (SiO_2).

4.4.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS - TEM)

La caracterización superficial de las películas mostró presencia de material sobre sustratos de cuarzo, por lo que se realizó una comparación de espectros EDS de SEM y TEM, arrojando los siguientes resultados la técnica TEM; de la Figura 4.6 a) se muestra el espectro EDS de la película de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Figura 4.6 b) se muestra el espectro EDS de la película de Al_2O_3 a 1100°C .

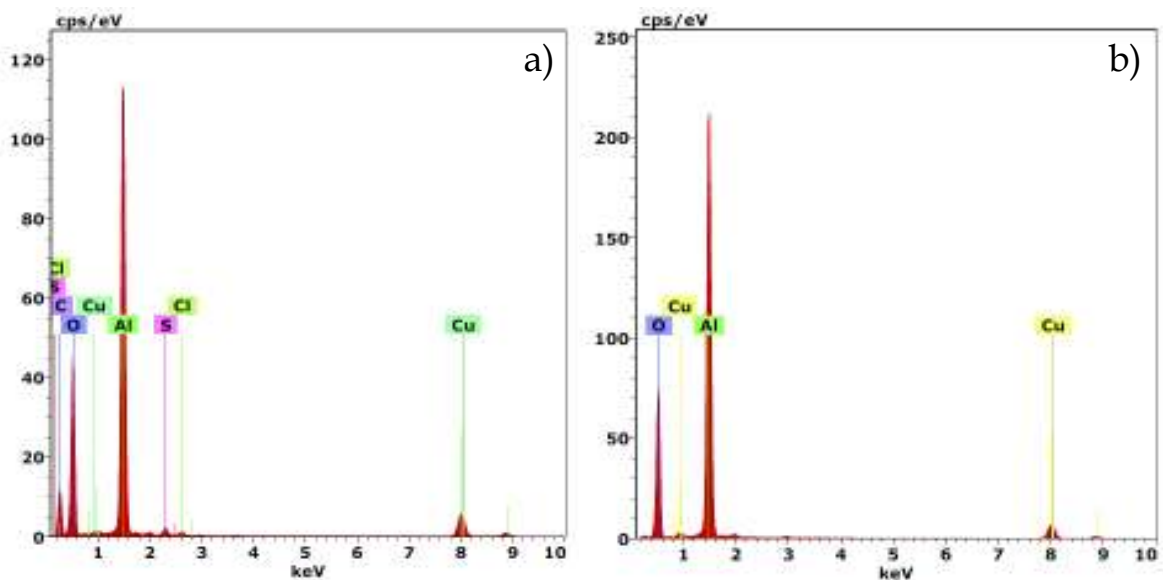


Figura 4.6 Espectro de EDS - TEM de la composición atómica elemental de las películas; a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ y b) Al_2O_3 a 1100°C

De la espectroscopía EDS se pueden destacar dos puntos importantes; el primero es que los elementos que persisten en ambos espectros son cobre (Cu), aluminio (Al) y oxígeno (O); de los cuales el cobre se debe al portaobjeto (rejilla) en el cual esta soportada la muestra, y los elementos aluminio y oxígeno del material analizado, y segundo es que la relación O/Al es aproximadamente 2.327 para $\text{Al}(\text{OH})_3$ y 1.351 para Al_2O_3 en comparación a lo reportado por Paul Bowen [42] que reporta una relación de 2.40 y 1.40 para $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 , respectivamente. En las Tablas 4.2 y 4.3 se muestran las composiciones químicas con relación a la Figura 4.6.

Tabla 4.2 Composición atómica de la Figura 4.5 a)

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
O	8	K-series	461.86	57.98	69.94	49.09
Al	13	K-series	334.75	42.02	30.06	20.09
		Total:	796.60	100.00	100.00	

Tabla 4.3 Composición atómica de la Figura 4.5 b)

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
O	8	K-series	66.19	69.50	57.47	3.99
Al	13	K-series	29.04	30.50	42.53	3.14
		Total:	95.23	100.00	100.00	

4.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se estudió la morfología superficial mediante la técnica SEM de equipo Bruker de las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, y Al_2O_3 con tratamiento térmico de 1100°C , depositadas sobre cuarzo.

La Figura 4.7 muestra la micrografía de la película de $\text{Al}(\text{OH})_3$, donde se observa una morfología superficial porosa y homogénea a lo largo del sustrato de una película de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

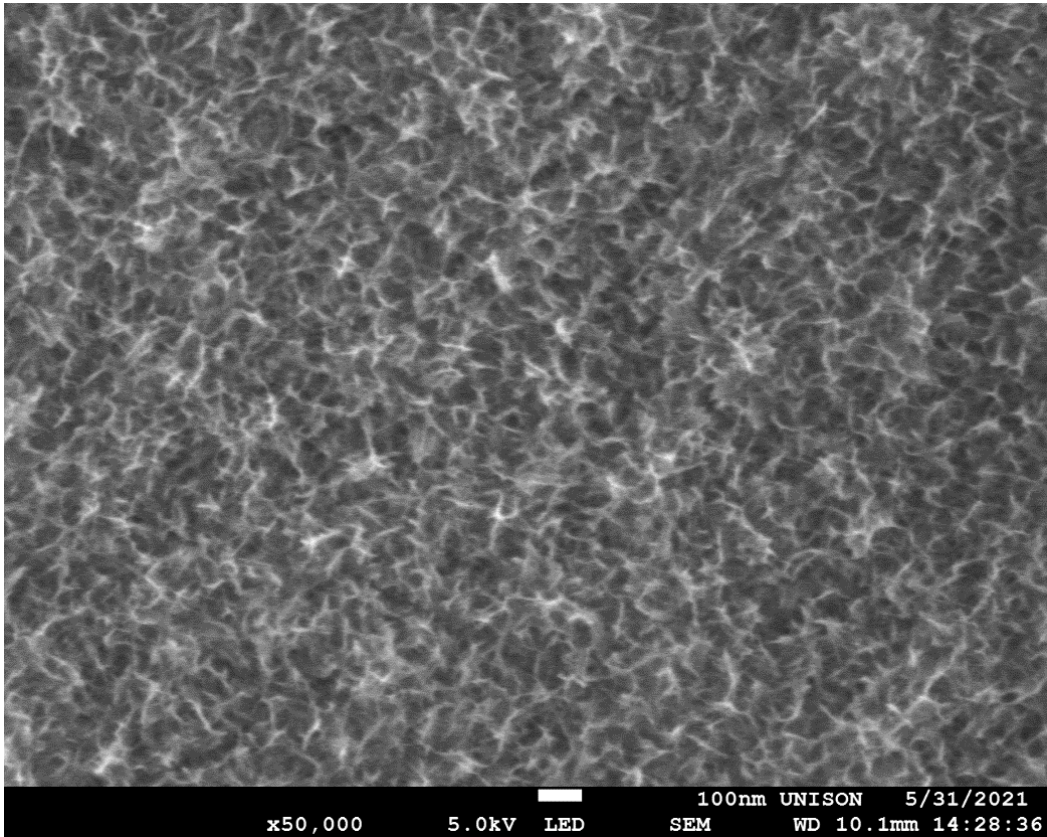


Figura 4.7 Micrografía de la película de $\text{Al}(\text{OH})_3$ con magnificación 50,000X

La morfología porosa que muestra la Figura 4.6 tiene fundamento en el crecimiento de la formación de la película, debido a la competencia que existe en la solución y la precipitación. Cuando existe una precipitación ya sea heterogénea u homogénea, estas serán de tal manera hidratadas, por lo que, al tener enlaces O - H en la estructura molecular estos expandirán a los enlaces donde se unen los tetraedros y octaedros generando poros en una microestructura que podrían formar nano paredes [43].

En la Figura 4.8 se muestra la micrografía de la película de Al_2O_3 con tratamiento térmico a 1100°C semejante a la anterior mostrada en la Figura 4.7, donde esta se puede apreciar más porosa, debido a la extracción del agua encapsulada en la muestra, donde esta genera vacancias de esa molécula faltante. Esto puede deberse al tratamiento térmico a temperaturas elevadas.

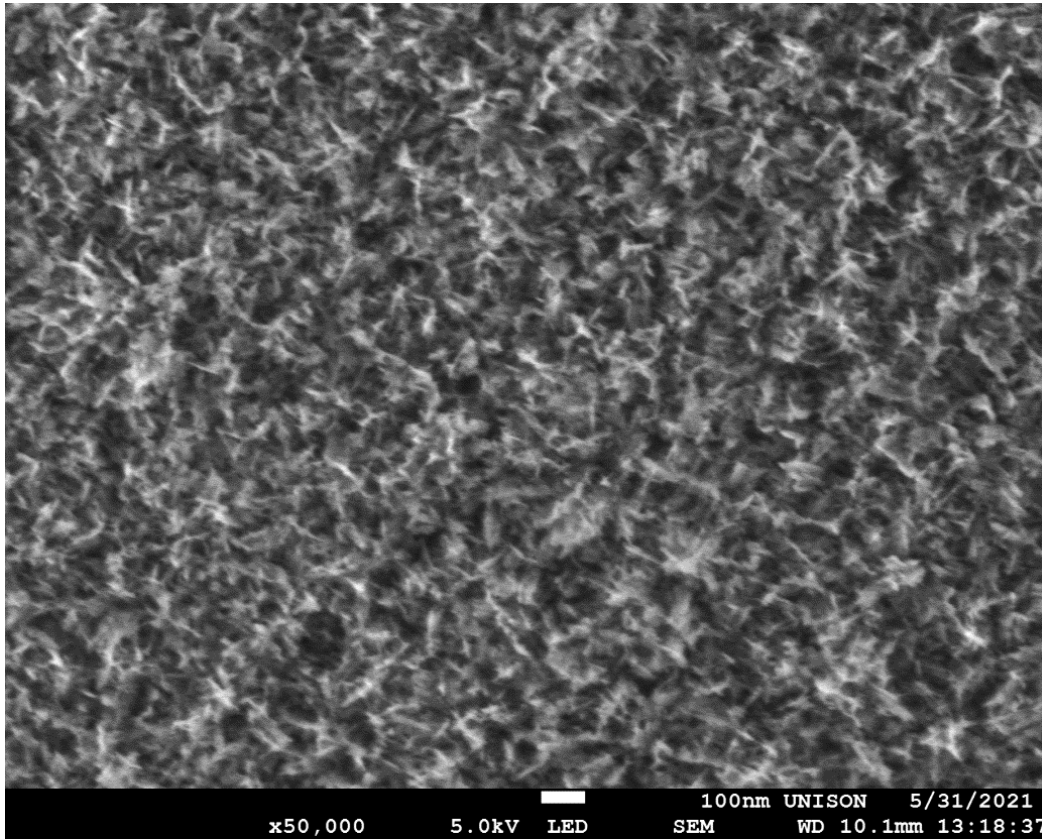


Figura 4.8 Micrografía de la película Al₂O₃ con tratamiento térmico de 1100°C con magnificación 50,000X

4.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se realizó el análisis de la morfología estructural para películas de Al(OH)₃ por medio de la técnica de TEM, utilizando el equipo JEOL JEM-2010F Field Emission Electron Microscope.

Por medio de las micrografías de la técnica TEM, se puede observar que las películas presentan regiones pequeñas de dominios cristalinos, pero estos se ven opacados por la enorme presencia de material amorfo. La Figura 4.9 presenta una micrografía de alta resolución de la película de Al(OH)₃.

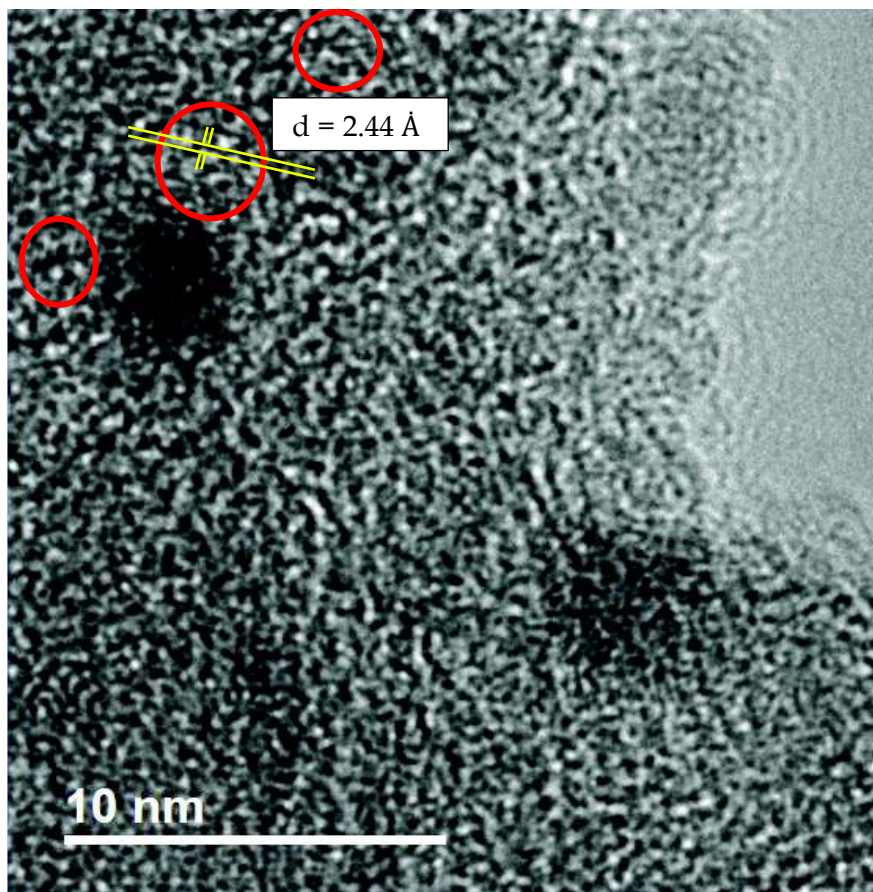


Figura 4.9 HRTEM de película de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Esta micrografía presenta en una región muy pequeña, dominios cristalinos, a la cual se le pudo determinar una distancia interplanar de 2.44 Å. El plano relacionado a esta distancia interplanar es (101) que coincide con lo reportado por Komatsu Kasuki y colaboradores para una estructura de AlOOH [44].

4.4.5 Difracción de Rayos - X (XRD)

El análisis se realizó mediante el equipo de difracción Rigaku DMAX - 2200 equipado con ánodo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

De la información que se obtuvo por TEM de la película de $\text{Al}(\text{OH})_3$ se decidió realizar un análisis por la técnica de XRD a dicha película obtenida a un tiempo de depósito de 120 min. El difractograma presentado en la Figura 4.10 muestra patrones de difracción con bastante ruido, pero se aprecian de cierto modo picos del material, estos se atenúan debido al

material amorfo presente, los picos podrían encontrarse en los siguientes ángulos 2θ ; 38° , 48° y 65° en el difractograma en línea sólida para la película de $\text{Al}(\text{OH})_3$, y además se aprecia en líneas punteadas los ángulos 2θ de la carta cristalográfica #21-1307-JCPDS del $\text{Al}(\text{OH})_3$ en la fase bohemita tomada como referencia para su comparación. Por otra parte, según Milligan con McAtee [41], y Zhang y colaboradores [45], describen que la bohemita (γ - AlOOH) es ortorrómbica, con orientación en los planos (001), (110) y (100) en los ángulos 2θ ; 38° , 48° y 65° , respectivamente.

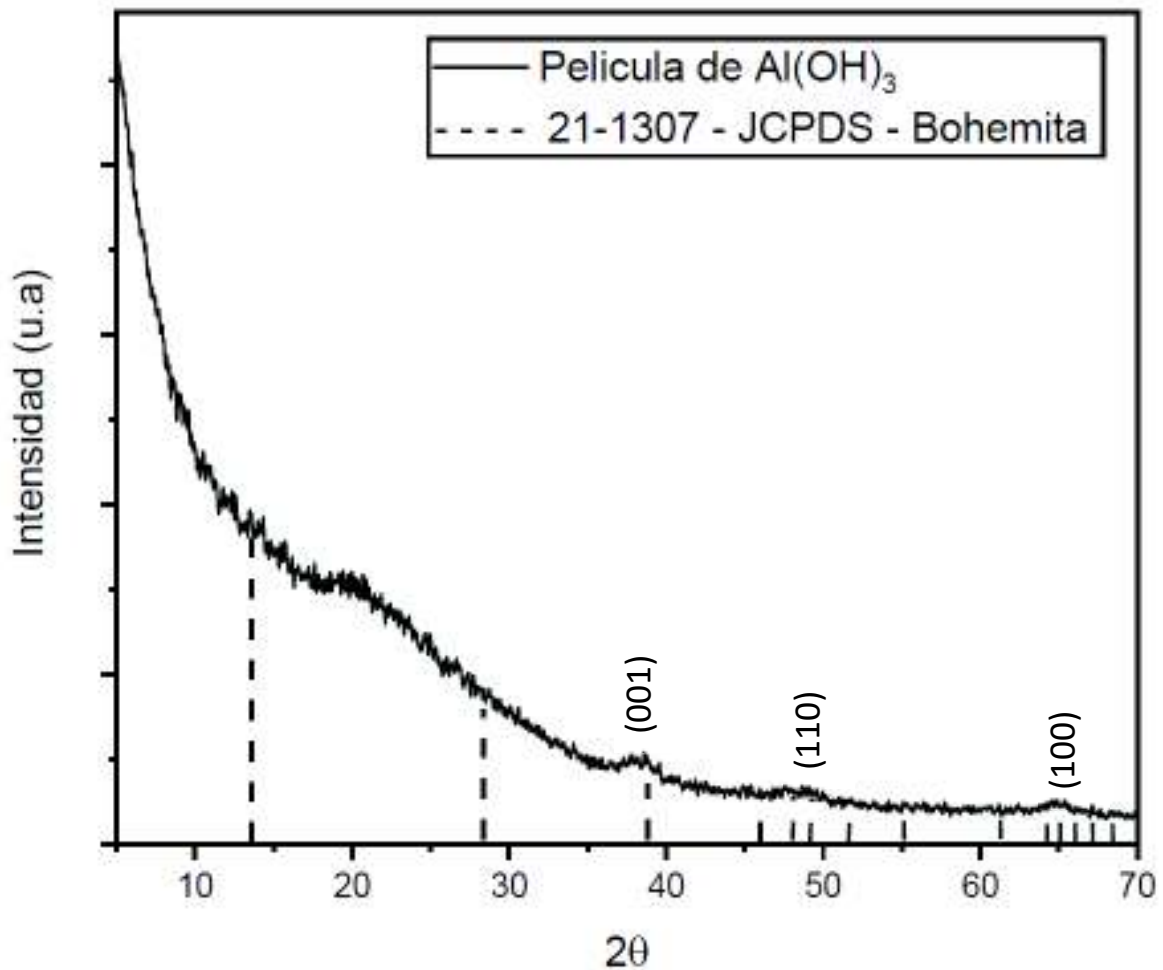


Figura 4.10 XRD de película de $\text{Al}(\text{OH})_3$ con un tiempo de depósito de 120 min.

De acuerdo con la literatura citada no se descarta la presencia de ambas fases de hidróxido de aluminio, tales como; $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita) y AlOOH (bohemita).

Se le realizó además un análisis de difracción por rayos X a la película de Al_2O_3 con tratamiento térmico de 500°C por 2 horas como se muestra en la Figura 4.11, donde se puede

apreciar contribución de solo dos picos en los ángulos 2θ ; 46° y 67° , a los cuales se le asocia según la literatura a los planos (400) y (440), de igual manera tomando como referencia los patrones de difracción de la carta cristalográfica #10-0425-JCPDS para la fase $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, lo que puede indicar una transformación de hidróxido de aluminio a óxido de aluminio, de tal manera que cambiaría a una fase $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, donde esta fase presenta una estructura tipo cúbica espinela [46].

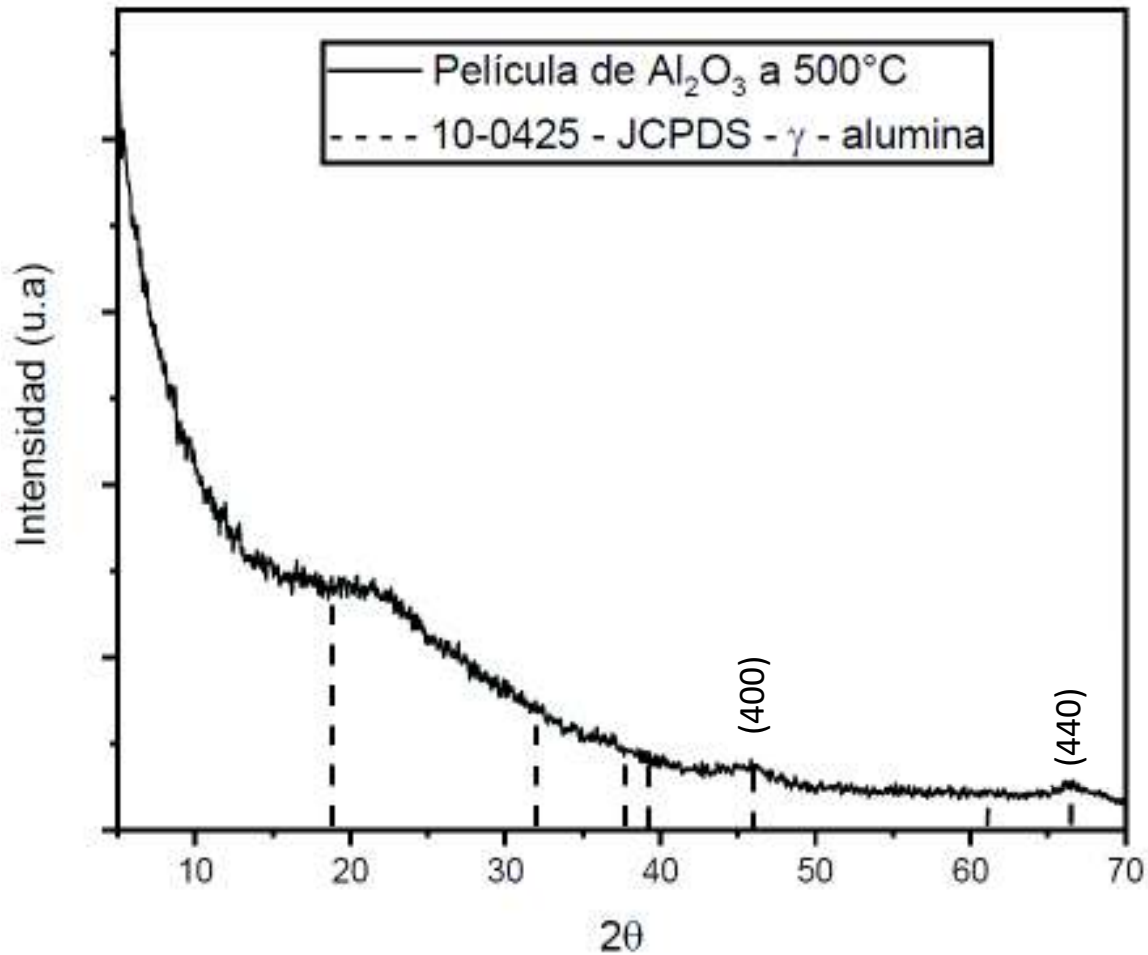


Figura 4.11 XRD de película de Al_2O_3 con tratamiento térmico de 500°C por 2 horas
Con la ayuda de Ayoola y colaboradores, podemos constatar la formación de las estructuras AlOOH y $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ [47], donde la fase γ se hace presente por la deshidratación del material debido a procesos térmicos

4.4.6 Perfilometría

Se realizó la medición del espesor de las películas de Al(OH)_3 y Al_2O_3 con tratamiento térmico de 500 y 1100°C, para conocer el grosor de estas. En la Figura 4.12 se muestra cómo cambia el espesor de la película de Al(OH)_3 al convertirse en Al_2O_3 por medio de los tratamientos térmicos. En la película de Al(OH)_3 con tiempo de depósito de 120 min se observó un espesor de 213 nm, con tratamiento térmico de 500°C se encontró un espesor de 202 nm, que puede atribuirse a la evaporación de las moléculas de agua que están fisisorbidas y quimisorbidas en el material, y con tratamiento térmico de 1100°C se observa un espesor de 343 nm, donde ahora exhibe un engrosamiento de la película, que puede deberse al cambio en la fase cristalina del material, de una fase γ a una α . Según explica Cava y colaboradores, esto es debido a que los huecos en las cadenas y defectos del cristal en la fase γ desaparecen a temperaturas elevadas, y a una formación de la fase α [48].

Por otra parte, se puede intuir una hipótesis para el aumento del espesor de las películas, basado en los parámetros de red de las estructuras de las fases del material, de tal manera que, para la fase γ según lo reportado en la literatura se tienen los siguientes parámetros de red; $a = b = c = 7.95 \text{ \AA}$ reportado por Cava [48] y $a = b = c = 7.938 \text{ \AA}$ reportado por Ayoola [47], y para una fase α se tiene; $a = b = 4.76 \text{ \AA}$ y $c = 12.99 \text{ \AA}$ reportado por Cava [48] y $a = b = 4.76 \text{ \AA}$ y $c = 13.0 \text{ \AA}$ reportado por Martinetti y colaboradores en el libro Third Euro-Ceramics [49]. De estas medidas de los parámetros de red se puede determinar que la estructura hexagonal que se forma en la fase α abarca un volumen mayor que la cúbica espinela de la fase γ , por lo que, al brindar un tratamiento térmico se estaría modificando el arreglo de los átomos generándose en su mayoría estructuras octaédricas (AlO_6) [50].

La Tabla 4.4 muestra el volumen que ocupa cada celda unitaria de cada fase, respectivamente, con el fin de relacionar el espacio que ocupa la estructura que da lugar a una expansión del material, en las temperaturas de tratamiento térmico a 500 y 1100°C.

Tabla 4.4 Volúmenes de las estructuras cúbica espinela y hexagonal compacta del material de Al_2O_3 .

Fases	Fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbica espinela		Fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hexagonal compacta	
	Cava [48]	Ayoola [47]	Cava [48]	Martinetti [49]
Volumen de la celda unitaria (nm^3)	0.502	0.500	0.765	0.765

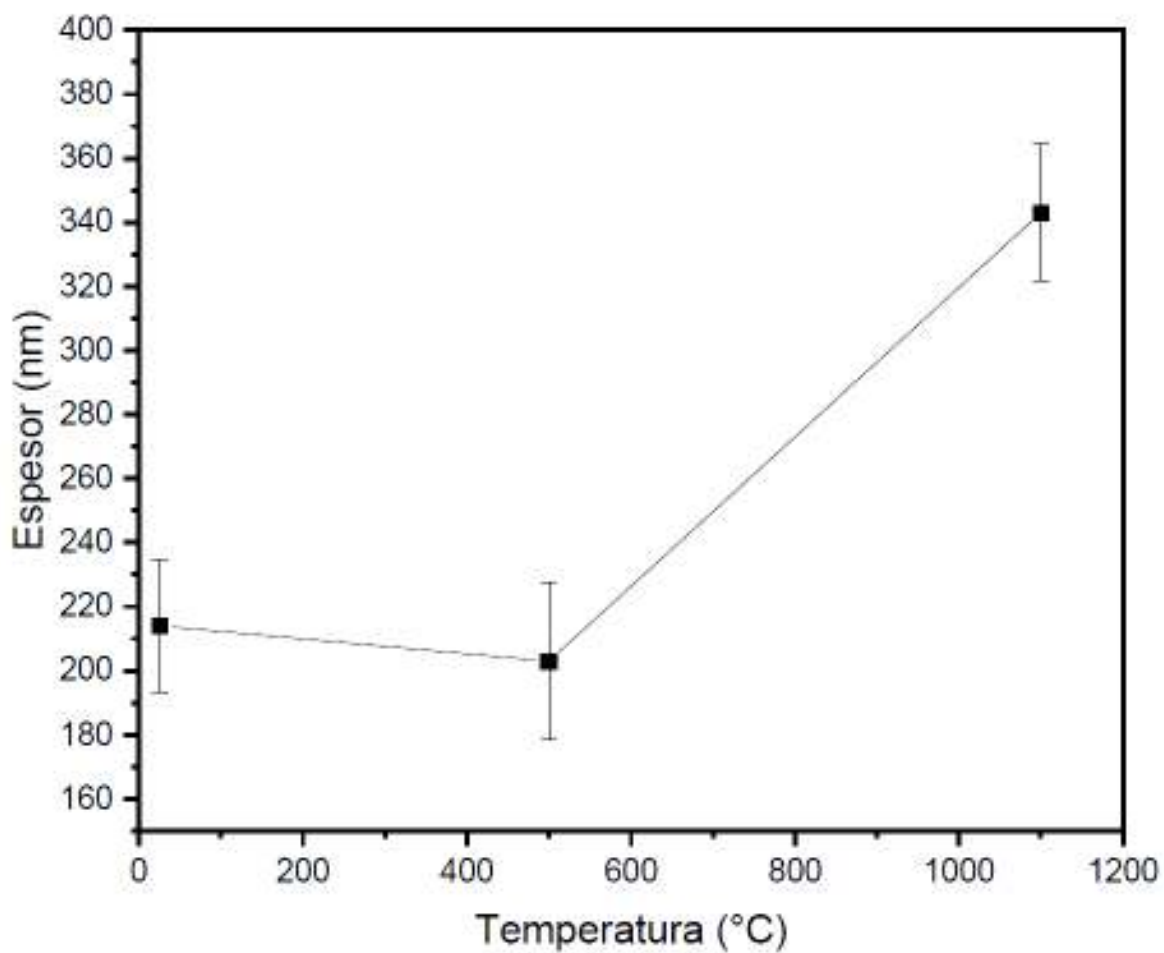


Figura 4.12 Gráfica de espesores de películas delgadas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ vs temperatura

4.4.7 Espectroscopía UV-Vis

Se decidió obtener las propiedades ópticas de los dos materiales $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 , para determinar la energía del ancho de banda prohibida óptica. El análisis por Espectroscopía UV-Vis se realizó mediante el equipo PERKIN ELMER Lambda 20.

Para esta caracterización, se utilizaron sustratos de cuarzo, debido a que presenta un amplio rango de transmitancia. Lo que permitió ampliar el rango espectro hasta el límite del equipo.

La muestra que se analizó fue de una película de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a un tiempo de depósito de 120 minutos, y se puede observar en la Figura 4.13 que la película presenta una transmitancia alta.

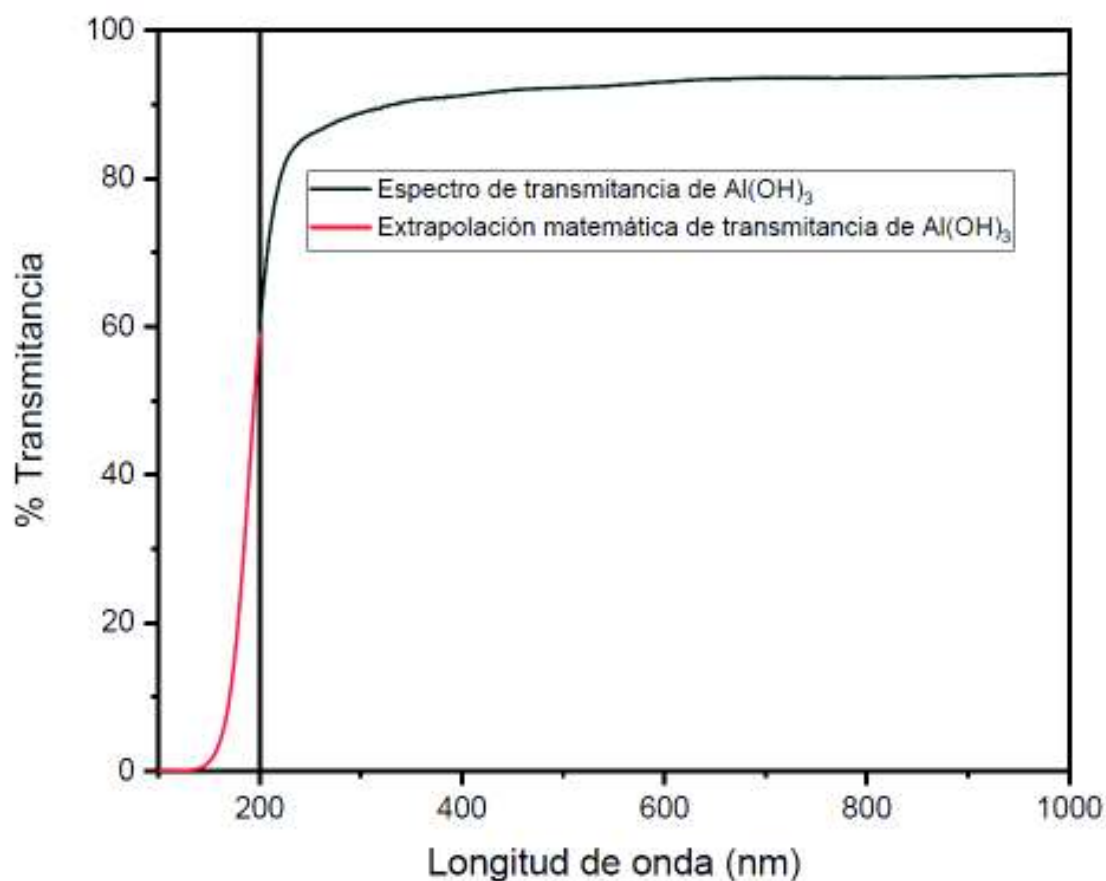


Figura 4.13 Espectro de transmitancia de una película de $\text{Al}(\text{OH})_3$ con un tiempo de depósito de 120 min sobre cuarzo

El equipo tiene un límite en cuanto a su rango de emisión de radiación, y es a 200 nm. A partir de los 200 nm se tuvo que realizar una extrapolación matemática para simular una absorción total de la radiación en el material.

Una vez obtenido el espectro se hizo uso del método de Tauc para determinar el ancho de banda para transiciones directas en el material. La Figura 4.14 muestra la implementación del método antes mencionado, arrojando un ancho de banda de aproximadamente 6.62 eV, por lo que, se concluye que este material debido a su gran ancho de banda se comporta como un material aislante.

*Método de Tauc presentado en la sección de Anexos.

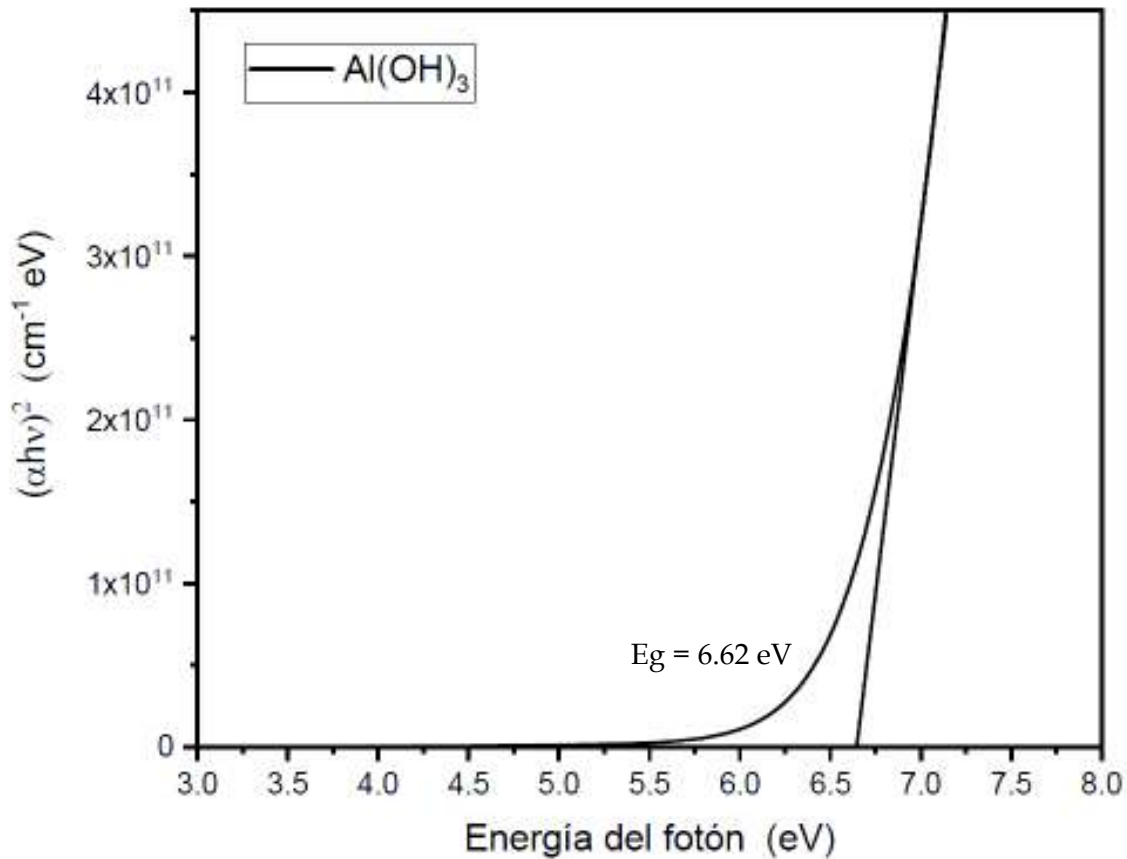


Figura 4.14 Determinación del E_g en transiciones directas para la película de Al(OH)_3

Las películas de Al(OH)_3 depositadas sobre cuarzo que presentaban un tono de color lila, se llevaron a un tratamiento térmico de 500 y 1100 °C por 2 horas respectivamente. Con este

tratamiento térmico se obtuvieron las películas de Al_2O_3 . Las películas se tornaron transparentes y el color lila desapareció.

De la misma manera se determinó su espectro de transmitancia como se muestra en la Figura 4.15, haciendo una extrapolación matemática sigmoïdal a partir de los 200 nm, el límite del equipo.

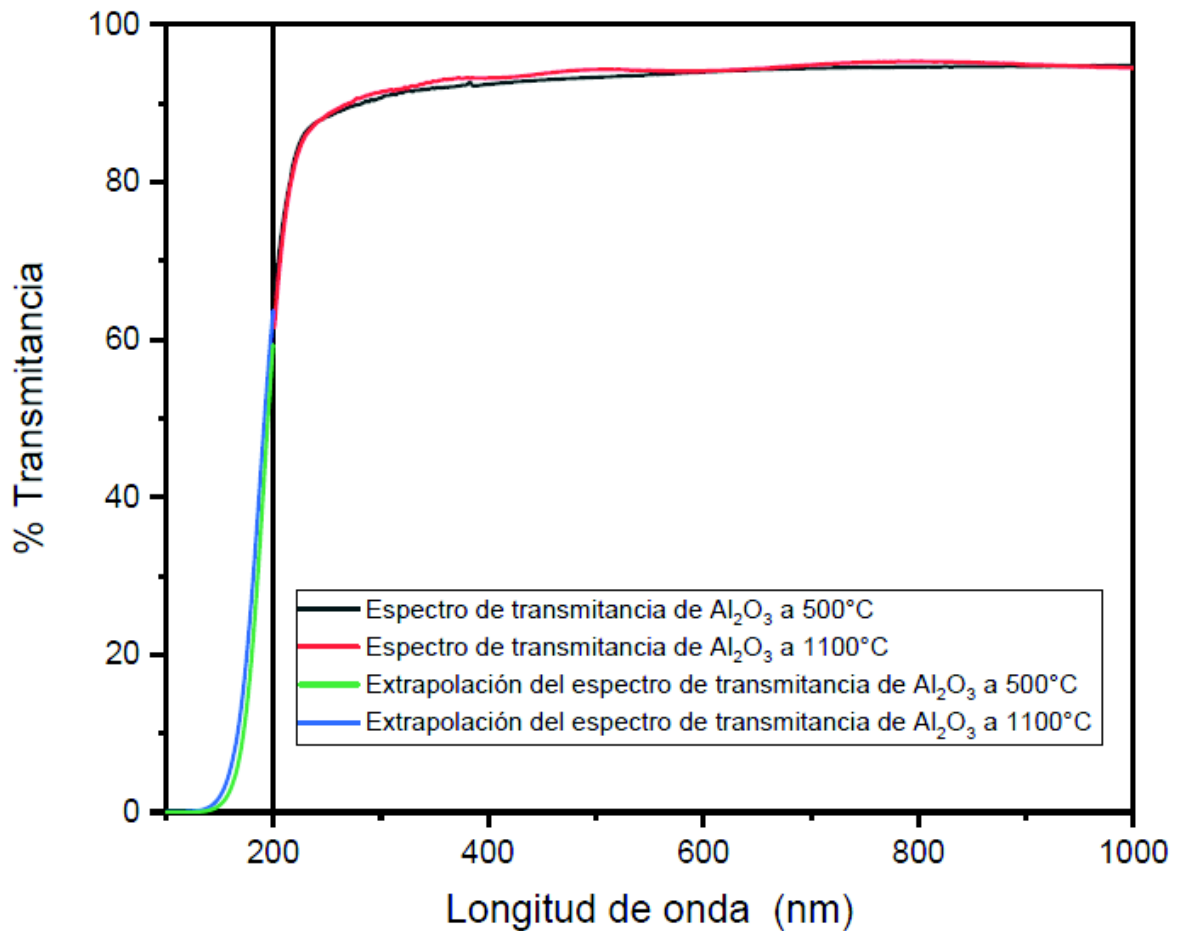


Figura 4.15 Espectro de transmitancia de una película de Al_2O_3 con tiempo de depósito de 2 horas y tratamiento térmico de 500 y 1100°C por 2 horas

De la misma manera se determinó el ancho de banda por el método de Tauc como se muestra en la Figura 4.16, para las películas antes mencionadas, obteniéndose un ancho de banda de 6.75 y 6.89 eV.

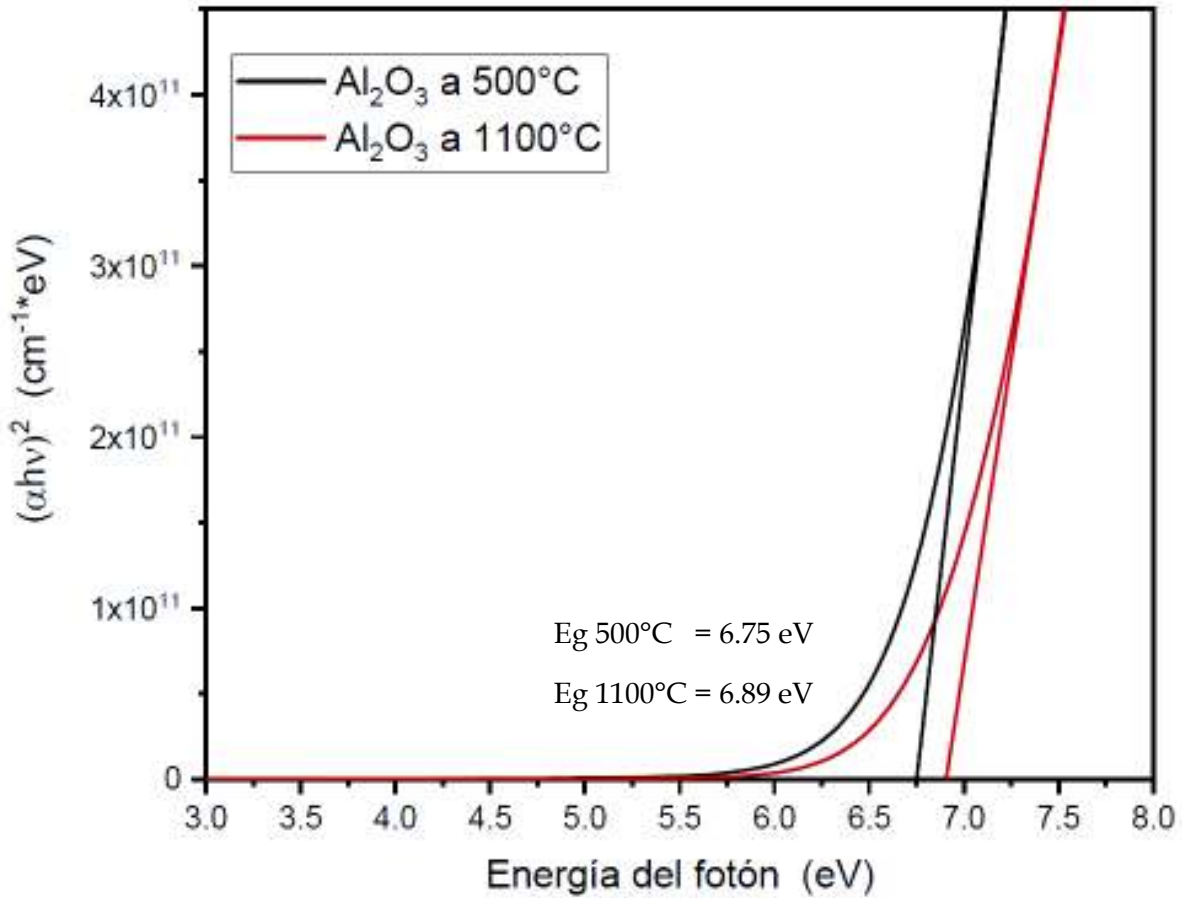


Figura 4.16 Determinación del E_g en transiciones directas para las películas de Al_2O_3 a 500 y 1100 °C

El incremento del ancho de banda que presenta el material de $\text{Al}(\text{OH})_3$ después de los tratamientos térmicos para transformarse en Al_2O_3 , se puede atribuir a un cambio en el espesor de la película, la morfología y al cambio de la estructura cristalina.

Filatova y colaboradores mencionan que el ancho de banda creciente en los tratamientos térmicos se debe a la formación de octaedros que propician la cristalinidad en el material, obtenido por la técnica de depósito por pulsado láser [51].

En la Tabla 4.5 se hace una recopilación a manera de comparación de los diferentes anchos de banda obtenidos para películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 por diferentes técnicas de síntesis y anchos de banda obtenidos por diferentes métodos.

Tabla 4.5 Anchos de banda (E_g) de películas de alúmina e hidróxido de aluminio

Material (película)	Ancho de banda (eV)	Referencia
am - Al_2O_3 y γ - Al_2O_3 por ALD 12 nm	7.0 am - Al_2O_3 7.6 γ - Al_2O_3	[51]
Al_2O_3 anodizado 130 nm	7.3	[52]
Al_2O_3 por ALD de una capa 15Å	5.99 Al_2O_3 monocapa 8.6 α - Al_2O_3	[53]
γ - Al_2O_3 por MOCVD 180 nm	5.56 - 5.79	[46]
CBD, hidróxido de aluminio 209 nm y óxido de aluminio 255 nm	6.37 hidróxido de aluminio 6.54 óxido de aluminio a 500°C	[36]

Esta tabla ayudó a parametrizar un intervalo mínimo y máximo, para hacer uso del método de Tauc con una extrapolación matemática y poder obtener los tres tipos de ancho de banda en transiciones directas.

4.5 Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de películas de películas y polvos de $Al(OH)_3$ y Al_2O_3 .

Se sabe que la reacción se lleva a cabo en un medio acuoso, donde los tres precursores utilizados coexisten en una solución. Por medio de un mecanismo de reacción propuesto basado en la deposición de películas semiconductoras por Gary Hodes [16], se pretende explicar cómo es el depósito de un sólido como película desde una solución de reacción acuosa.

Primera etapa. Incubación

Equilibrio de especies:

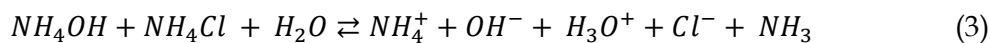
Disociación del sulfato de aluminio en agua (1)



Hidrólisis del agua debido a la TEA (2) [54] (ver Figura 4.18)



Disociación del buffer en agua (3) (ver Figura 4.19)



Generación del ion complejo [55, 56]:



Segunda etapa. Nucleación

En esta etapa se pretende explicar cómo es la formación del centro activo. Las hipótesis se formulan tomando en cuenta la composición del sustrato que se introduce en la solución. El vidrio como es un sustrato comúnmente utilizado para este tipo de deposiciones se conoce que su composición en mayor cantidad es óxido de silicio (SiO_2) con una concentración menor de otros óxidos metálicos. La estructura del SiO_2 es en forma de tetraedro, como se muestra en la Figura 4.17, y debido a esto, los vértices formados por oxígenos están cargados negativamente por los pares de electrones no compartidos e incluso al tener el sustrato en solución algunos de los enlaces $\text{Si} - \text{O}$ pueden romperse para formar $\text{Si} - \text{OH}$, esta explicación sucede en la superficie del sustrato de vidrio y es hincapié para las siguientes hipótesis.

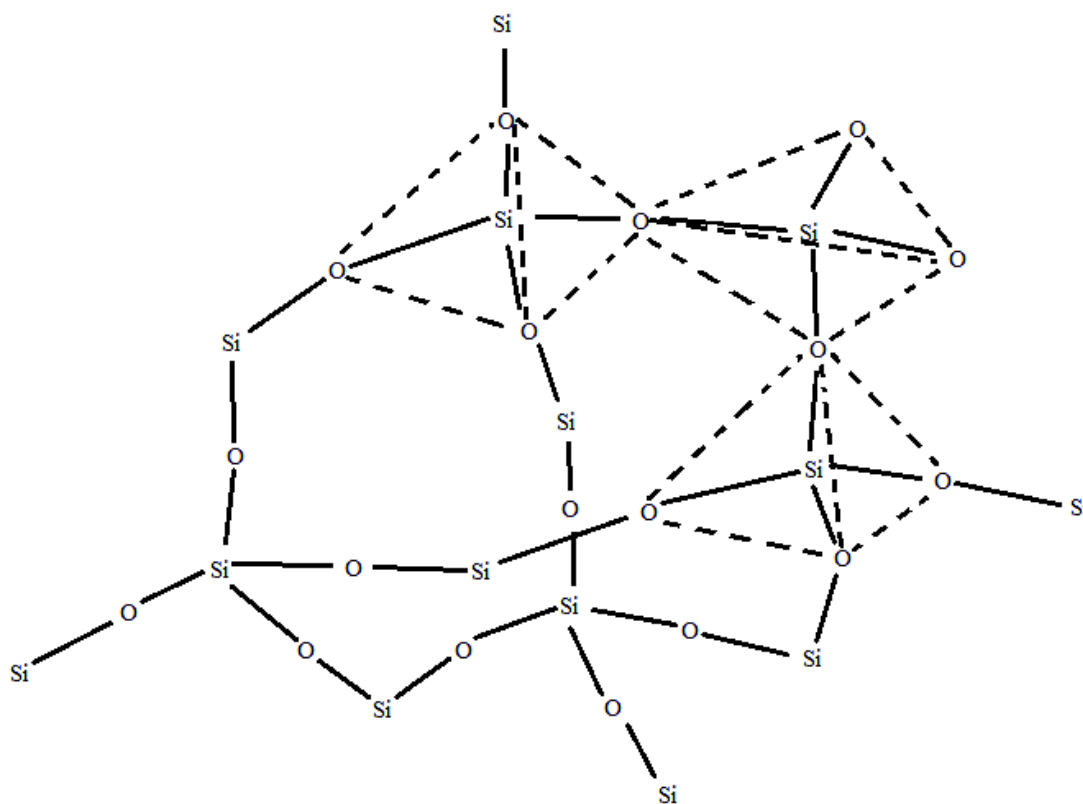


Figura 4.17 Forma estructural del óxido de silicio (SiO_2)

Hipótesis 1.

El ion metálico de aluminio (Al^{3+}) está siendo acomplejado por la TEA (4) y NH_3 (5), debido a esto, en la solución existe una pequeña cantidad de iones libres de Al^{3+} que se verán atraídos por la superficie del vidrio que está cargada negativamente por los electrones no compartidos de los átomos de oxígeno y por consiguiente, los iones libres OH^- que están siendo generados por la hidrólisis del agua debido a la TEA y la disociación del buffer como se observa en la Figura 4.18 y 4.19, respectivamente, se enlazarán con el ion Al^{3+} que se adhiere a la superficie, propiciando así la formación del centro activo como se aprecia en la Figura 4.20.

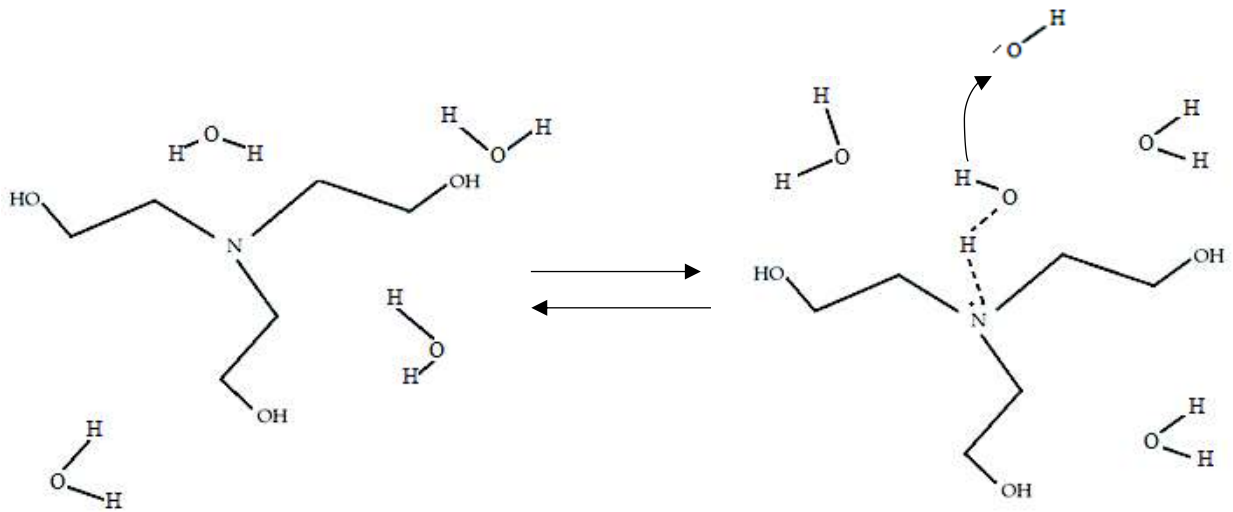
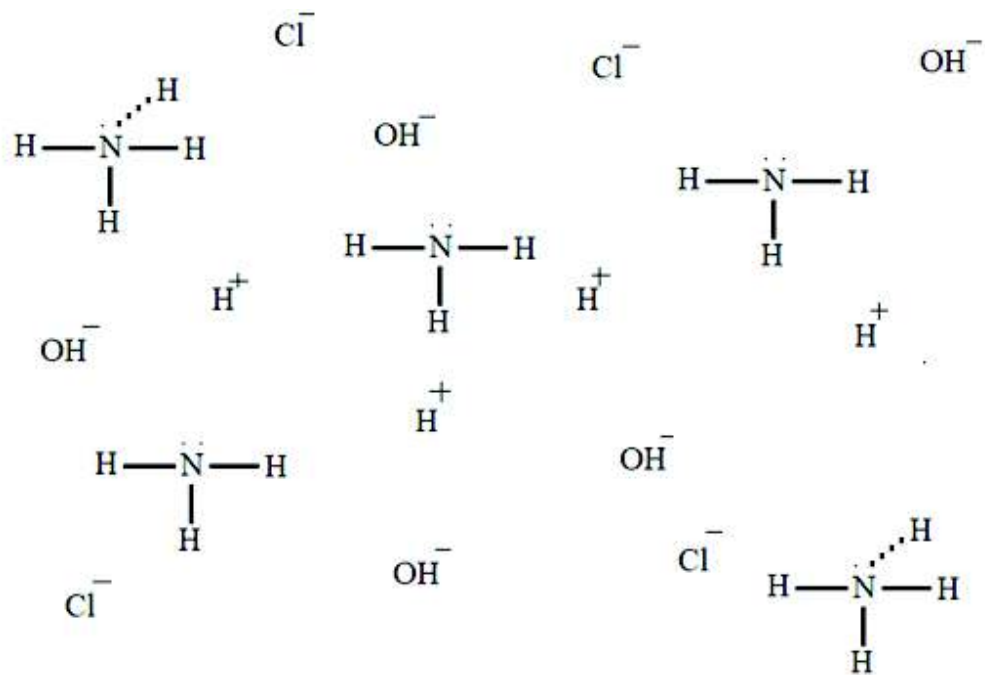
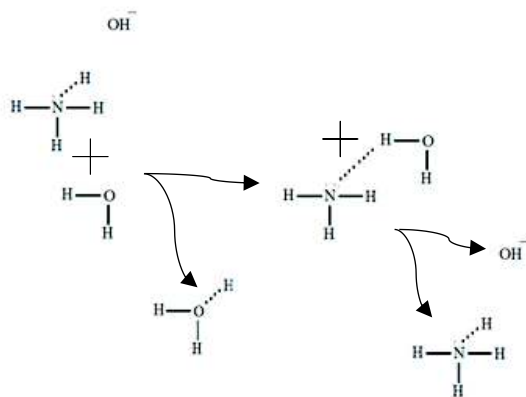


Figura 4.18 Proceso de protonación de la molécula de TEA debido a la hidrólisis de la molécula de agua



NH_4OH (3a)



NH_4Cl (3b)

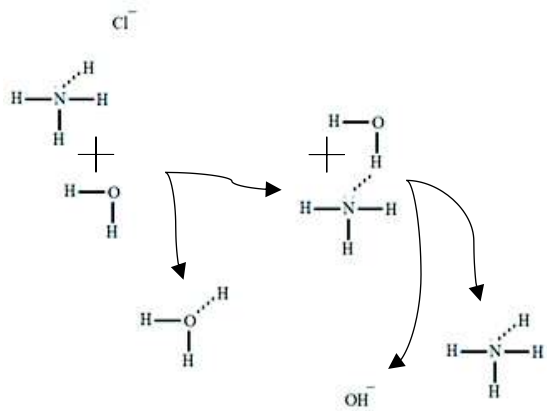


Figura 4.19 Disociación de buffer en agua

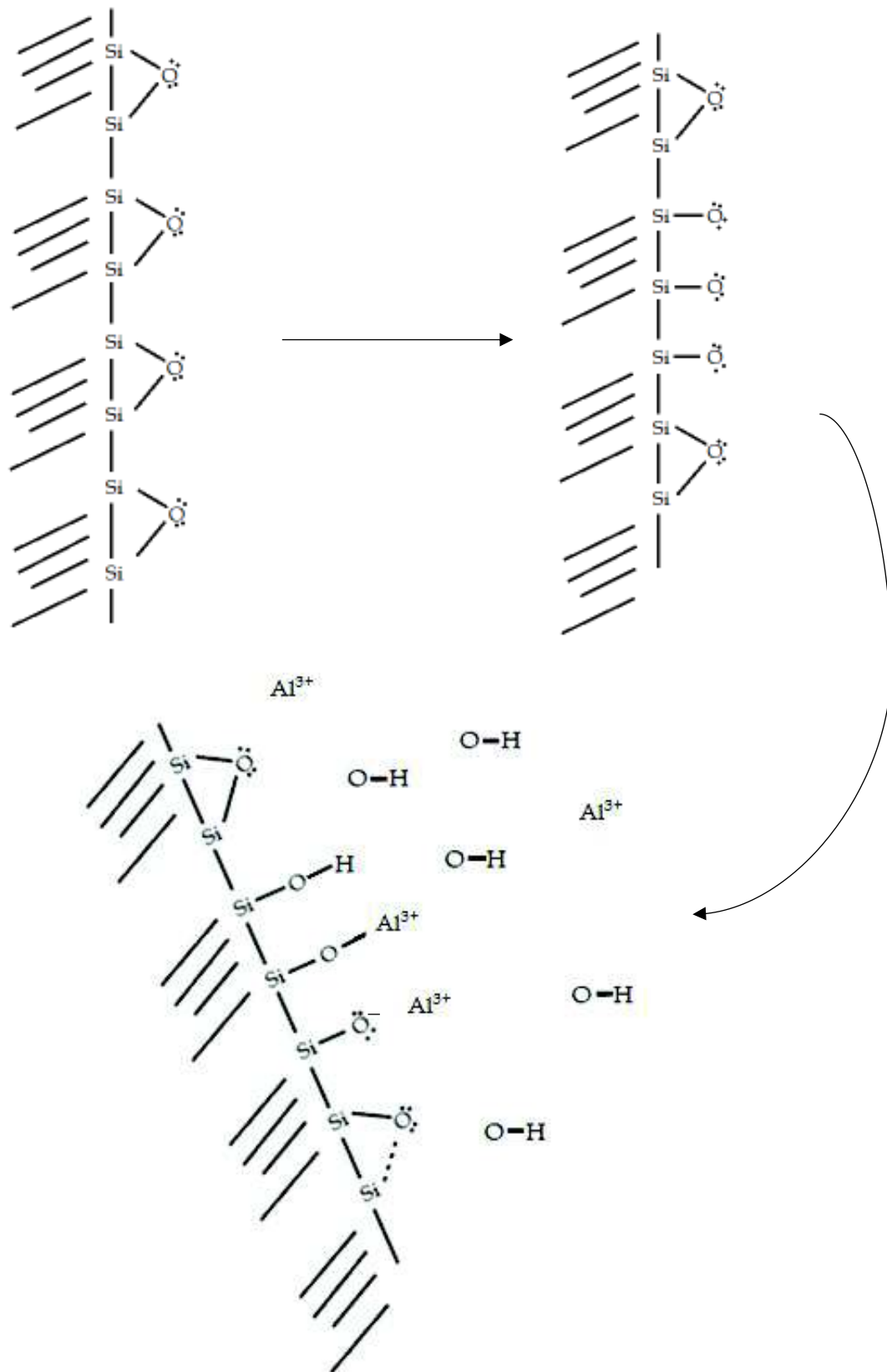


Figura 4.20 Formación del sitio activo que permite el anclaje de los iones complejos [57]

Hipótesis 2.

Los iones complejos formados (6), (7), (8) y (9), que estén en contacto con el vidrio se hidrolizan para formar los centros de nucleación como se presenta de forma gráfica en la Figura 4.21.

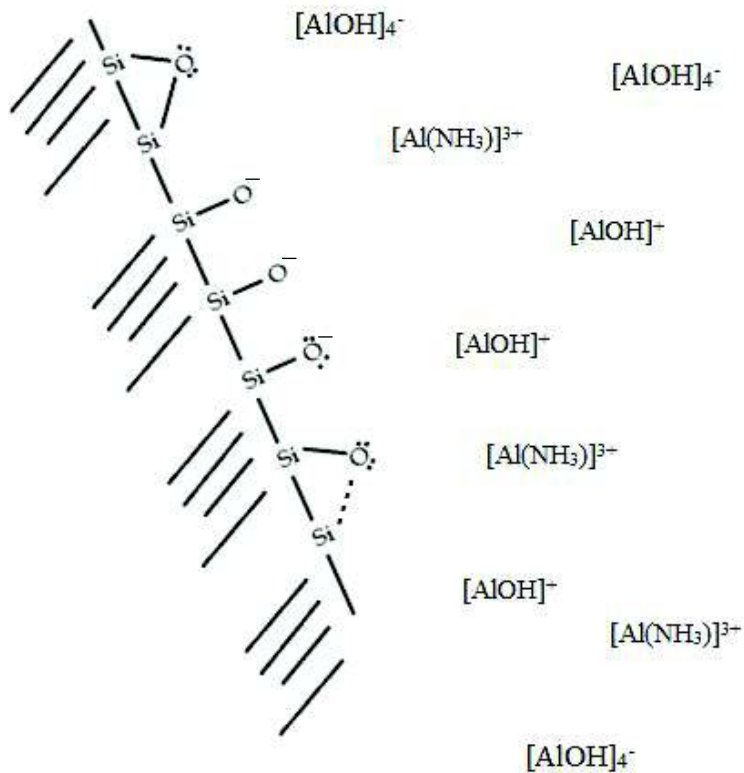


Figura 4.21 Formación de los centros de nucleación debido a la hidrólisis de los iones complejo en la superficie del vidrio

Tercera Etapa. Crecimiento

En esta etapa se lleva a cabo el crecimiento heterogéneo y precipitado homogéneo.

Una vez formados los centros de nucleación, estos propiciarán el crecimiento de la película, que se irá dando gradualmente a medida que los iones complejos (4) y (5) se rompan, se

dará una formación controlada del sólido $\text{Al}(\text{OH})_3$, como se muestra en la Figura 4.22. De esta manera tanto los iones libres como los complejos (6), (7), (8) y (9) formaran la película.

En esta etapa si domina la precipitación heterogénea, se formará la película. Sin embargo, a medida que transcurre la reacción se formarán aglomerados en la solución que precipitan tanto en la película como en el reactor.

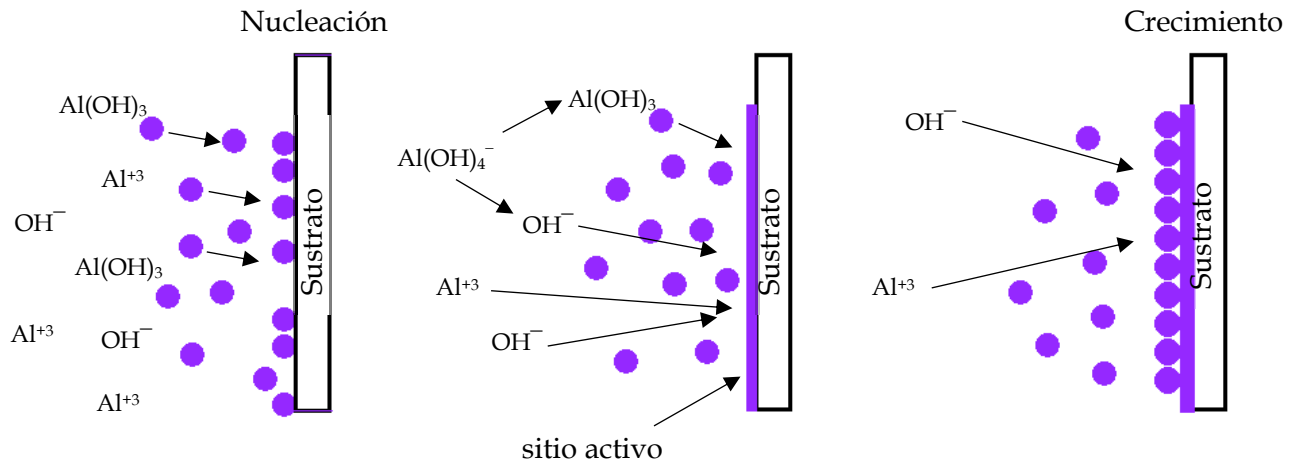


Figura 4.22 Etapas del mecanismo de reacción para la formación de una película de hidróxido de aluminio

Cuarta etapa. Finalización.

En la reacción hay una competencia entre la precipitación homogénea y heterogénea (10 y 11) durante el crecimiento de la película. Se dice que ha terminado la reacción cuando se ha formado una capa de material polvoso sobre la película, que está en vez de formar parte de ésta, la daña, debido a que este precipitado forma aglomerados sobre la película como se muestra en la Figura 4.23.

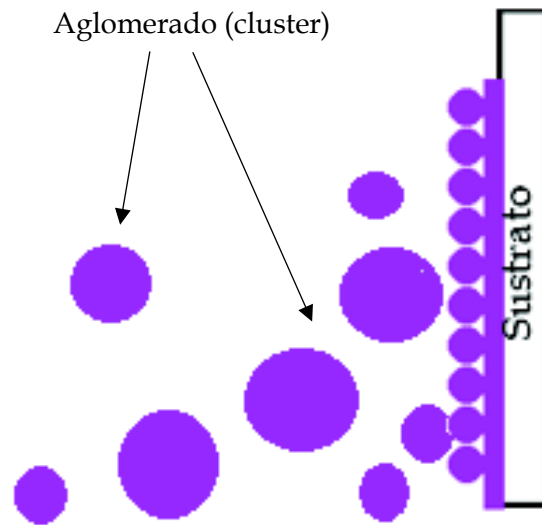
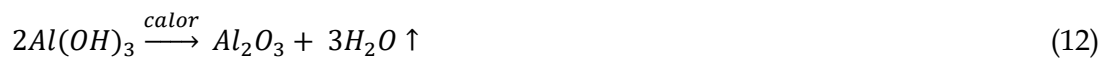


Figura 4.23 Formación de aglomerados debido al dominio de la precipitación homogénea en la reacción de solución

La generación de aluminato (9) se debe al pH de la reacción (pH 9 - 10) [36, 58 - 59].

Obtención de óxido de aluminio a partir de hidróxido de aluminio

La aplicación de un tratamiento térmico a películas y polvos tiene como función la conversión del hidróxido de aluminio a óxido de aluminio mediante la reacción de descomposición presentada en la ecuación (12).



Se llegó a una formulación optimizada a lo largo del desarrollo experimental donde se obtuvieron películas de Al_2O_3 en dos pasos, el primer paso consistió en la técnica de deposición en baño químico, donde se obtuvieron películas de $Al(OH)_3$, el segundo paso

fue el tratamiento térmico de 500 y 1100°C brindado a las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ para transformarlas en Al_2O_3 .

Las diferencias observadas en las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y Al_2O_3 se encuentran el tratamiento térmico, donde el material $\text{Al}(\text{OH})_3$ presenta fases como bohemita con una estructura ortorrómbica, pasando por Al_2O_3 con tratamiento térmico a 500°C que presento una fase γ - Al_2O_3 con estructura tipo espinela, y en base a la literatura citada se encuentra que a temperaturas elevadas la fase γ - Al_2O_3 se transforma en α - Al_2O_3 a temperaturas de 1100°C presentando una estructura hexagonal [15]. Los espesores también se vieron modificados, primeramente, en la pérdida de las moléculas de agua donde exhibió una disminución en el espesor, y un aumento en el espesor a temperaturas elevadas debido a la formación de estructuras tetraédricas y octaédricas que ensanchan la estructura cristalina. Además, el ancho de banda también se vio modificado, para películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ el ancho de banda fue de 6.62 eV, para películas de Al_2O_3 con tratamiento térmico de 500°C fue de 6.75 eV y para películas de Al_2O_3 con tratamiento térmico de 1100°C fue de 6.89eV.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Por la técnica de deposición por baño químico se logró establecer una formulación optimizada que permite sintetizar películas delgadas de Al_2O_3 . Obteniendo espesores reducidos de 214 nm para películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, 202 nm para películas de Al_2O_3 con tratamiento térmico de 500°C y 343 nm para películas de Al_2O_3 con tratamiento térmico de 1100°C .

En las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ se observaron regiones pequeñas de dominios cristalinos en los tiempos de depósito prolongados, propiciando un mejor acomodo de los átomos. Se obtuvieron anchos de banda amplios como; 6.62 eV para películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$, 6.75 eV y 6.89 eV para películas de Al_2O_3 con tratamiento térmico a 500 y 1100°C , respectivamente.

Las propiedades y características que presentan las películas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ como Al_2O_3 en este trabajo, como son el ancho de banda y la homogeneidad de los materiales de acuerdo a la bibliografía, son materiales clasificados como aislantes, los cuales son candidatos para ser utilizados en dispositivos electrónicos como capacitores tipo MIM.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Dopar del material de Al_2O_3 con diferentes iones para mejorar sus propiedades de conductividad eléctrica, conductividad iónica, mecánicas, térmicas, entre otras.

A manera de recomendación, se necesita de caracterizaciones eléctricas, para determinar la rigidez dieléctrica y la permitividad del material, propiedades que son necesarias para el funcionamiento adecuado de un dispositivo electrónico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mellis, D. A. (2014). Do-it-yourself fabrication of electronic devices. *IEEE Pervasive Computing*, 13(3), 22–29. <https://doi.org/10.1109/MPRV.2014.45>
- [2] Michalas, L., Koutsourelis, M., Papandreou, E., Gantis, A., & Papaioannou, G. (2015). A MIM capacitor study of dielectric charging for RF MEMS capacitive switches. *Facta Universitatis - Series: Electronics and Energetics*, 28(1), 113–122. <https://doi.org/10.2298/fuee1501113m>
- [3] Jain, P., & Rymaszewski, E. J. (2002). Embedded thin film capacitors - Theoretical limits. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 25(3), 454–458. <https://doi.org/10.1109/TADVP.2002.806800>
- [4] Harrop, P. J., & Campbell, D. S. (1968). *Selection of thin film capacitor dielectric sp. j. harrop* and d. s. campbell*. 2*, 273–292.
- [5] Raveh, A., Tsameret, Z. K., & Grossman, E. (1997). Surface characterization of thin layers of aluminium oxide. *Surface and Coatings Technology*, 88(1–3), 103–111. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(95\)02757-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(95)02757-2)
- [6] Koski, K., Hölsä, J., & Juliet, P. (1998). Voltage controlled reactive sputtering process for aluminium oxide thin films. *Thin Solid Films*, 326(1–2), 189–193. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00546-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00546-X)
- [7] Ahmad, S., Faizan, M., Ahmad, S., & Ikram, M. (2018). Synthesis and characterization of Y₂O₃ nanomaterial: An experimental and theoretical study. *AIP Conference Proceedings*, 1942. <https://doi.org/10.1063/1.5028644>
- [8] Al-Jawad, S. M. H. (2017). Comparative study between CBD and SILAR methods for deposited TiO₂, CdS, and TiO₂/CdS core-shell structure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67(May), 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.05.014>
- [9] Yacobi, B. G. (2003). *Semiconductor Materials: an Introduction to Basic Principles*. 228.

[10] Matsushita, T. (2014). *Electricity and Magnetism*. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-54526-2>

[11] Martinez-Vega, J. (2010). *Dielectric materials for electrical engineering*. ISTE.

[12] Reichardt, C., Hebbink, G., & Drive, C. (2002). *An Introduction to Basic Principles*.

[13] Bain, A. K., & Chand, P. (2017). Dielectric Properties of Materials. *Ferroelectrics*, 1–18. <https://doi.org/10.1002/9783527805310.CH1>

[14] Levin, I., & Brandon, D. (1998). Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8), 1995–2012. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>

[15] Peintinger, M. F., Kratz, M. J., & Bredow, T. (2014). Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 13143–13158. <https://doi.org/10.1039/c4ta02663b>

[16] Hodes, G. (2003). *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Marcel Dekker.

[17] Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D. (2013). Chemical solution deposition of functional oxide thin films. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, 9783211993, 1–796. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8>

[18] De Investigación, A., & Oliva. (2010). ¿Podemos conocer el espesor real de las capas delgadas metálicas? In *Ingeniería* (Vol. 14).

[19] Hemminger, W. (1995). Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science. In *Thermochimica Acta* (Vol. 256). [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)91503-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)91503-6)

[20] Xu, W., Li, S., Whitely, N., & Pan, W.-P. (2005). *Fundamentals of TGA and SDT*.

- [21] Berger, K. G., Brown, D. J., Davies, W. B., Smith, D. A., Youren, J. W., Still, R. H., Mansell, A. L. (1969). Thermal analysis of organic materials. *Proceedings of the Society for Analytical Chemistry*, 6(3), 48–51. <https://doi.org/10.1039/SA9690600048>
- [22] Maiti, & Bidinger. (1981). In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53).
- [23] A. De Caro, C. (2015). UV / VIS Spectrophotometry. *Mettler-Toledo International*, (September 2015), 4–14.
- [24] Solé, J. G., Bausá, L. E., & Jaque, D. (2005). An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. In *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Vol. 6). <https://doi.org/10.1002/0470016043>
- [25] Ling, S. J., Sanny, J., & Moebs, W. (2016, September 1). *The Michelson Interferometer*.
- [26] Ismail, A. A., van de Voort, F. R., & Sedman, J. (1997). Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 18(C), 93–139. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3)
- [27] Ismail, A. A., van de Voort, F. R., & Sedman, J. (1997). Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 18(C), 93–139. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3)
- [28] Naik Kardile, A. (1975). *Fundamentos de la microscopía electrónica y su aplicación en la investigación textil*.
- [29] Lin, R., Zheng, J., & Ma, J. X. (2011). Transmission electron microscopy. In *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.mfadr7.t91110461>
- [30] Frank Krumeich. (2018). *Introduction into Transmission and Scanning Electron Microcopy*. (May).
- [31] Meredith, W. J. (1961). X-ray microscopy and x-ray microanalysis. In *International Journal of Radiation Biology* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1080/09553006114550601>

- [32] Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In *Handbook of Materials Characterization*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- [33] Ipohorski, M., & Bozzano, P. B. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3), 43–53.
- [34] Barbosa, D., & Claudia, M. *Microscopio electrónico de barrido (MEB) "Partes y función."* (186).
- [35] Horacio Flores Zúñiga. (2020). *Manual de Operación del difractor de rayos X D8 ADVANCE, BRUKER AXS*. Mundo nano vol.9 no.17. Ciudad de México. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. <http://www.linan-ipcicyt.mx/Manual%20XRD.pdf>
- [36] Suárez-Campos, G., Cabrera-German, D., Castelo-González, A. O., Avila-Avendano, C., Fuentes Ríos, J. L., Quevedo-López, M. A., Sotelo-Lerma, M. (2020). Characterization of aluminum oxide thin films obtained by chemical solution deposition and annealing for metal-insulator-metal dielectric capacitor applications. *Applied Surface Science*, 513. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145879>
- [37] Dey, S. (2014). *Synthesis and application of γ -alumina nanopowders*.
- [38] Parida, K. M., Pradhan, A. C., Das, J., & Sahu, N. (2009). Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), 244–248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076>
- [39] Riesgraf, D. A., & May, M. L. (1978). Infrared Spectra of Aluminum Hydroxide Chlorides. *Applied Spectroscopy*, 32(4), 362–366. <https://doi.org/10.1366/000370278774331233>
- [40] El-Amir, A. A. M., Ewais, E. M. M., Abdel-Aziem, A. R., Ahmed, A., & El-Anadouli, B. E. H. (2016). Nano-alumina powders/ceramics derived from aluminum foil waste at low temperature for various industrial applications. *Journal of Environmental Management*, 183, 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.072>

- [41] Caiut, J. M. A., Ribeiro, S. J. L., Messaddeq, Y., Dexpert-Ghys, J., Verelst, M., & Dexpert, H. (2007). Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu³⁺-doped
- [42] Bowen, P., Highfield, J. G., Mocellin, A., & Ring, T. A. (1990). Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environmet. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(3), 724–728. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1990.TB06579.X>
- [43] Underhill, P. R., & Rider, A. N. (2005). Hydrated oxide film growth on aluminium alloys immersed in warm water. *Surface and Coatings Technology*, 192(2–3), 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.011>
- [44] Kazuki, K., Takahiro, K., Asami, S., Eiji, O., & Yasuhiro, K. (2006). Entry # 96-221-1227 *Crystal structure Diffraction data*.
- [45] Zhang, X., Huestis, P. L., Pearce, C. I., Hu, J. Z., Page, K., Anovitz, L. M., ... Rosso, K. M. (2018). Boehmite and Gibbsite Nanoplates for the Synthesis of Advanced Alumina Products. *ACS Applied Nano Materials*, 1(12), 7115–7128. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01969>
- [46] Li, Z., Xin, Y., Liu, Y., Liu, H., Yu, D., & Xiu, J. (2021). Study of the annealing effect on the γ -phase aluminum oxide films prepared by the high-vacuum mocvd system. *Coatings*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/coatings11040389>
- [47] Ayoola, H. O., House, S. D., Bonifacio, C. S., Kisslinger, K., Saidi, W. A., & Yang, J. C. (2020). Evaluating the accuracy of common γ -Al₂O₃ structure models by selected area electron diffraction from high-quality crystalline γ -Al₂O₃. *Acta Materialia*, 182, 257–266. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2019.10.027>
- [48] Cava, S., Tebcherani, S. M., Souza, I. A., Pianaro, S. A., Paskocimas, C. A., Longo, E., & Varela, J. A. (2007). Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, 103(2–3), 394–399. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.046>

- [49] Martinetti, R., Martinengo, P. C., Ravaglioli, A., Krajewski, A., Roncari, E., Proceedings of Third Euro-Ceramics, vol. 3, Faenza, Editrice Iberica S. L., 1993, p 7.
- [50] Chandran, C. V., Kirschhock, C. E. A., Radhakrishnan, S., Taulelle, F., Martens, J. A., & Breynaert, E. (2019). Alumina: discriminative analysis using 3D correlation of solid-state NMR parameters. *Chemical Society Reviews*, 48(1), 134–156. <https://doi.org/10.1039/C8CS00321A>
- [51] Filatova, E. O., & Konashuk, A. S. (2015). Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(35), 20755–20761. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>
- [52] Canulescu, S., Rechendorff, K., Borca, C. N., Jones, N. C., Bordo, K., Schou, J., ... Ambat, R. (2014). Band gap structure modification of amorphous anodic Al oxide film by Ti-alloying. *Applied Physics Letters*, 104(12). <https://doi.org/10.1063/1.4866901>
- [53] Song, T. T., Yang, M., Chai, J. W., Callsen, M., Zhou, J., Yang, T., ... Wang, S. J. (2016). The stability of aluminium oxide monolayer and its interface with two-dimensional materials. *Scientific Reports*, 6(March), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep29221>
- [54] Bain, A. K., & Chand, P. (2017). Dielectric Properties of Materials. *Ferroelectrics*, 1–18. <https://doi.org/10.1002/9783527805310.CH1>
- [55] Smith, R. M., & Martell, A. E. (1975). *Critical Stability Constants : Volume 2: Amines*.
- [56] Pantias, D., Asimidis, P., & Paspaliaris, I. (2001). Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: Model development and assessment. *Hydrometallurgy*, 59(1), 15–29. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00146-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00146-8)
- [57] Chartier, P. (2014). Cerámica y Vidrio. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 53(2), 475–484.

- [58] Martínez-Gil, M., Cabrera-German, D., Pintor-Monroy, M. I., García-Valenzuela, J. A., Cota-Leal, M., De la Cruz, W., ... Sotelo-Lerma, M. (2020). Effect of annealing temperature on the thermal transformation to cobalt oxide of thin films obtained via chemical solution deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107(August 2019). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104825>
- [59] Sun, J., & Sun, Y.-C. (2004). Chemical liquid phase deposition of thin aluminum oxide films. *Chinese Journal of Chemistry*, 22(7), 661-667. <https://doi.org/10.1002/CJOC.20040220710>

ANEXOS

La determinación del ancho de banda óptico se llevó a cabo mediante el método gráfico de Tauc. Este método toma en cuenta la absorción del material en las diferentes longitudes de onda, la transición fundamental del electrón y el espesor del material.

La ecuación que utiliza el método es la siguiente:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = A(h\nu - E_g)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T)$$

Donde:

α = coeficiente de absorción

$h\nu$ = energía del fotón

A = constante

E_g = Ancho de banda

γ = transición fundamental del electrón

Las transiciones que pueden tomar lugar son:

$\gamma = \frac{1}{2}$ transición directa

$\gamma = \frac{3}{2}$ transición indirecta

d = espesor de la película

T = transmitancia

A continuación, se describe el procedimiento para el análisis:

1. Se transforma la longitud de onda en energía, con la siguiente ecuación.

$$E = \frac{1240nm}{\lambda} [eV]$$

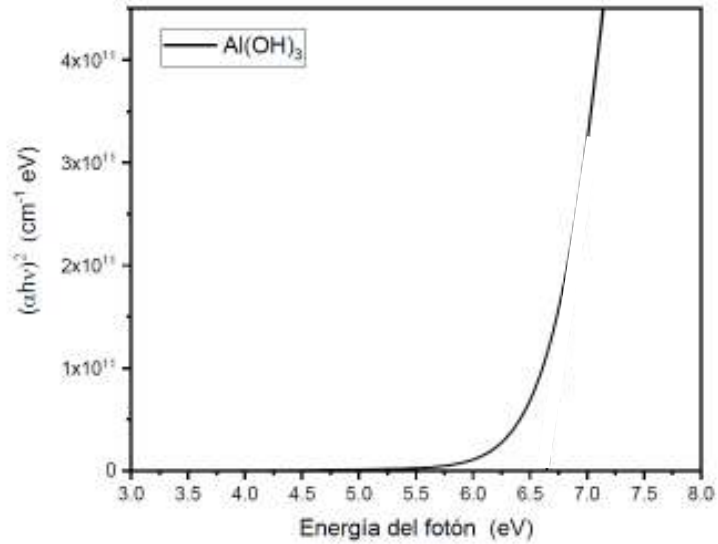
	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)
2		
3	1000	=1240/λ
4	999	1.24
5	998	1.24
6	997	1.24
7	996	1.24
8	995	1.25
9	994	1.25
10	993	1.25
11	992	1.25
12	991	1.25
13	990	1.25
14	989	1.25
15	988	1.26
16	987	1.26

2. Se utiliza la transmitancia experimental obtenida mediante la técnica UV-Vis y la conversión del espesor de las películas en “nm” a “cm”, para producir los diferentes coeficientes de absorción con su respectiva longitud de onda.

3. Una vez determinado el coeficiente de absorción posteriormente se determina la transición fundamental a utilizar, en este caso utilizar $1/2$, según lo reportado en la literatura para este material de Al_2O_3 y utilizarlo en la ecuación $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}}$.

	A	B	C	D
1	Thickness=	213	nm	2.13E+06
2	h=	4.13567E-15	eV*s	
3	Al(OH)3			$(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$
4	Wave lenght	Transmittance	$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T$	$\gamma = 1/2$
5	nm	T%		
6	1000.00000	94.15800	2826.101582	1.23E+07
7	999.00000	94.15450	2827.846759	1.23E+07
8	998.00000	94.14550	2832.334652	1.24E+07
9	997.00000	94.14900	2830.589559	1.24E+07
10	996.00000	94.15700	2826.600197	1.24E+07
11	995.00000	94.14750	2831.337306	1.25E+07
12	994.00000	94.14050	2834.828112	1.25E+07
13	993.00000	94.13450	2837.820688	1.26E+07
14	992.00000	94.12500	2842.558679	1.26E+07
15	991.00000	94.12150	2844.304467	1.27E+07
16	990.00000	94.13250	2838.817923	1.26E+07
17	989.00000	94.12650	2841.810504	1.27E+07
18	988.00000	94.11400	2848.04591	1.28E+07
19	987.00000	94.10800	2851.039079	1.28E+07
20	986.00000	94.10750	2851.288269	1.29E+07
21	985.00000	94.10350	2853.283832	1.29E+07
22	984.00000	94.10800	2851.039079	1.29E+07
23	983.00000	94.11700	2846.549147	1.29E+07
24	982.00000	94.08900	2860.518707	1.30E+07
25	981.00000	94.07300	2868.503286	1.31E+07
26	980.00000	94.09800	2856.027869	1.31E+07
27	979.00000	94.08000	2865.009975	1.32E+07
28	978.00000	94.05450	2877.736361	1.33E+07
29	977.00000	94.05800	2875.98933	1.33E+07

4. Determinada la energía por el paso 1 y la obtención de los resultados por $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ del paso 3, se grafica en las abscisas la energía en eV y en las ordenadas los resultados de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en $(\text{cm}^{-1} \text{ eV})^2$. Como resultado la siguiente figura.



5. El método gráfico de Tauc utiliza la parte más recta de la curva para trazar una pendiente tangente a esta, extrapolando hasta cortar las abscisas, esto significa que el coeficiente de absorción es igual a 0. Quiere decir que es la parte de la gráfica donde se comporta de manera lineal, físicamente se debe a los electrones que han pasado de la banda de valencia a la banda de conducción

