

UNIVERSIDAD DE SONORA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA



**CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE ZnO
IMPURIFICADAS CON ALUMINIO, FABRICADAS POR EL MÉTODO
DE SOL-GEL**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA

MANUEL ALFREDO HERNÁNDEZ OCHOA

DIRECTOR

DR. HUMBERTO ARIZPE CHÁVEZ

CODIRECTOR

DR. MARIO FLORES ACOSTA

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

Dedicatoria

A mi esposa Alejandra que siempre me ha apoyado antes y durante la elaboración de la tesis.

A mis hijos Max y Alicia.

A mis padres por todo.

Contenido

Capítulo 1. Antecedentes y objetivos.....	7
1.1.-Antecedentes.....	7
1.2.-Objetivos.....	8
Capítulo 2. Introducción.....	11
2.1.-Semiconductores.....	11
2.2.-El proceso de Sol-Gel.....	12
2.3.-El Óxido de Zinc (ZnO).....	13
2.4.-Películas delgadas.....	14
2.4.1.-Técnicas de fabricación.....	15
2.4.2.-Recubrimiento por inmersión (Dip Coating).....	15
2.4.3.-Recubrimiento por rotación (Spin Coating).....	16
2.5.-El Aluminio.....	18
Capítulo 3. Desarrollo experimental.....	20
3.1.-Materiales, concentraciones y procesos de fabricación.....	20
3.1.1.- Reactivos.....	20
3.1.2.- Análisis químico.....	20
3.1.3.- Preparación de la solución.....	22
3.1.4.- Fabricación de las películas.....	24
3.1.5.- Tratamiento térmico.....	26
3.2.- Equipos de medición. Descripción y elementos teóricos.....	27
3.2.1.-Difracción de Rayos X.....	27
3.2.2.-Espectroscopía de absorción óptica UV-Vis.....	29
3.2.3.-Espectroscopía por absorción en infrarrojo.....	31
3.2.4.-Fotoluminiscencia.....	33
3.2.5.-Espectroscopía de fotoelectrones dispersados (XPS).....	34
3.2.6.-Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	37
3.2.7.-Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	39
Capítulo 4. Resultados.....	43
4.1.- Difracción de rayos X.....	43
4.1.1.- Tamaño de grano.....	46

4.1.2.- Densidad de la celda.	48
4.1.3.- Tensión expansiva.	51
4.2.- Absorción óptica UV-Vis.	52
4.2.1.- Calculo del ancho de banda prohibida (Eg).	54
4.3.- Absorción óptica IR.	56
4.4.- Fotoluminiscencia.	59
4.5.- Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	60
4.6.- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	63
4.7.-Imágenes de Microscopio electrónico de Barrido (SEM) (Scanning Electron Microscope). .	64
Capítulo 5. Análisis y Discusión de Resultados.	68
5.1.-Difracción de RX.	68
5.2.-Procesos químicos.	69
5.2.1.-Películas sin aluminio.	69
5.2.2.- Películas con aluminio.	70
5.2.-Análisis de Absorción Óptica.	71
5.3.-Análisis de IR.	72
5.3.1.- Absorción de grupos -OH.	72
5.3.2.- Absorción de grupos Zn-C.	73
5.3.- Análisis de fotoluminiscencia.	75
5.4.- Análisis de Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).	81
5.4.2.- Análisis de la Energía de enlace del Oxígeno O 1s.	83
5.4.3.- Análisis de la Energía de enlace para el Aluminio Al 2p.	84
5.5.- Análisis de Imágenes de Microscopía.	87
5.5.1.-Imágenes de AFM.	87
5.5.2.- Imágenes de SEM.	88
5.6 Análisis de la Tensión.	89
5.6.1.- Muestras con Al = 0.2, fabricadas por SC.	90
5.6.1.- Muestras con Al = 0.2, fabricadas por DC.	91
Capítulo 6. Conclusiones y Perspectivas.	93
6.1.-Conlusiones.	93
6.2.-Perspectivas.	96

Índice de figuras.

Figura 2.1. Síntesis por el método de Sol-Gel.	12
Figura 2.2. Estructuras características del óxido de zinc. A) Sal de roca, b) Zincblenda y c)Wurtzita.	13
Figura 2.3. Esquema de una película delgada.....	14
Figura 2.4. Recubrimiento por inmersión.	16
Figura 2.5. Recubrimiento por rotación.....	17
Figura 3.1. Secuencia de preparación de la solución con aluminio.	23
Figura 3.2. Secuencia de preparación de la solución sin aluminio.	24
Figura 3.3. Fotografía de equipo de recubrimiento por inmersión.	25
Figura 3.4. Fotografía del equipo de recubrimiento por rotación.	25
Figura 3.5. Películas sobre sustrato Corning.....	26
Figura 3.6. Grafica del tratamiento térmico.	27
Figura 3.7. Esquema de difractómetro de Rayos X.	29
Figura 3.8. Esquema de un espectrómetro de doble haz.	30
Figura 3.9. Espectrofotómetro FTIR con análisis por ATR.....	32
Figura 3.10. Esquema de un fluorofotómetro.	34
Figura 3.11. Esquema de un equipo XPS.....	36
Figura 3.12. Notación de los picos en XPS.	37
Figura 3.13. Esquema del Microscopio de Fuerza Atómica.	38
Figura 3.14. Diagrama esquemático de un equipo SEM.	40
Figura 3.15. Interacción de los electrones con la muestra.	41
Figura 4.1. Películas depositadas por rotación. a) Al = 0.0 at. %, b) Al = 0.2 at. % y c) Al = 1.0 at. %.	44
Figura 4.2. Películas depositadas por inmersión. a) Al = 0.0 at. %, b) Al = 0.2 at. % y c) Al = 1.0 at. %.	45
Figura 4.3. Calculo del tamaño de grano. a) Al = 0.0 at. % y b) Al =0.2 at. % fabricadas por inmersión (DC). c) Al = 0.0 at. % y d) Al =0.2 at. %, fabricadas por rotación (SC)	47
Figura 4.4. Evolución de la densidad de la celda unitaria con la temperatura.	51
Figura 4.5. Estiramiento del eje a) a y el eje b) c	52
Figura 4.6. Absorción óptica de las muestras con Al = 0.0 at. %.....	53
Figura 4.7. Absorción óptica de las muestras con Al = 0.2 at. %.....	53

Figura 4.8. Absorción óptica de las muestras con Al = 1.0 at. %.....	53
Figura 4.9. Calculo de E_g para la película con Al = 0.2 at. % , con tratamiento	55
Figura 4.10. Evolución de E_g contra temperatura.	56
Figura 4.11. Espectro de IR de películas depositadas por inmersión con tratamiento térmico a: 200 °C, 300 °C, 400 °C y 500 °C	57
Figura 4.12. Espectro de IR de películas depositadas por rotación con tratamiento térmico a: a) 200 °C, b) 300 °C y c) 500 °C.....	58
Figura 4.13. Espectro de IR de películas depositadas por inmersión con tratamiento térmico a: a) 200 °C, b) 300 °C y c) 500 °C.....	58
Figura 4.14. Espectro de IR de películas depositadas por inmersión con contenidos de aluminio Al = 0.0, 0.2 y 1.0 % at	59
Figura 4.15. Espectro de IR de películas depositadas por inmersión con Contenidos de aluminio Al = 0.0, 0.2 y 1.0 % at	59
Figura 4.16. Espectros de XPS de películas depositadas por inmersión (DC) y rotación (SC)	60
Figura 4.17. Energía de enlace de los picos Zn $2p_{3/2}$ y Zn $2p_{1/2}$ de películas depositadas por inmersión (DC) y rotación (SC) con contenidos de aluminio 0.2 % at. tratadas a 300, 400 y 500 °C	61
Figura 4.18. Energía de enlace de los picos O 1s de películas depositadas por inmersión (DC) y rotación (SC) con contenidos de aluminio 0.2 % at. tratadas a 300, 400 y 500 °C	61
Figura 4.19. Energía de enlace de los picos Al 2p de películas depositadas por inmersión (DC) y rotación (SC) con contenidos de aluminio 0.2 % at. tratadas a 300, 400 y 500 °C	62
Figura 4.20 Imágenes de AFM con Al = 0.0 at. % depositadas por rotación.....	63
Figura 4.21 Imágenes de AFM con Al = 0.2 at. % depositadas por inmersión (arriba) y por rotación (abajo).	63
Figura 4.22 Imágenes de AFM con Al = 1.0 at. % depositadas por inmersión (arriba) y por rotación (abajo).	64
Figura 4.23. Imágenes de SEM para muestras con Al = 0.2, tratadas a 500 °C, fabricadas por inmersión.	65
Figura 5.1. Espectros de Difracción de Rx en donde aparece ZnO amorfo.....	68
Figura 5.2. Diagrama de flujo de fabricación de películas sin aluminio.....	69
Figura 5.3. Diagrama de flujo de fabricación de películas agregando aluminio.	70
Figura 5.4. Comparación de los espectros de absorción IR en las regiones 1200-1500 y 3000-3600 cm^{-1}	72
Figura 5.5. Comparación de los espectros de absorción IR en la región de vibración de grupos Zn-C, con los espectros de difracción de RX, para las muestras fabricadas por Rotación (SC).....	73

Figura 5.6. Comparación de los espectros de absorción IR en la región de vibración de grupos Zn-C, con los espectros de difracción de RX, para las muestras fabricadas por inmersión (DC).	74
Figura 5.7. Espectros de fotoluminiscencia para las muestras con Al = 0.2 % at. fabricadas por inmersión (DC) y Rotación (SC).	75
Figura 5.8. Aproximación lineal a $B\cos\theta/\lambda$ vs $\sin\theta/\lambda$ para las muestras con Al = 0.2 %, fabricadas por inmersión (a) y rotación (SC) (b)	76
Figura 5.9. Descomposición gaussiana de las curvas de emisión para las muestras fabricadas por inmersión (DC) de la figura 5.7.....	77
Figura 5.10. Descomposición gaussiana de las curvas de emisión para el vidrio (substrato).	78
Figura 5.11. Descomposición gaussiana de las curvas de emisión para las muestras fabricadas por rotación (SC) con Al = 1.0 %, tratadas (a) 400° C (amorfa) y (b) 500° C (cristalina).	79
Figura 5.12. Comparación de Espectros de fotoluminiscencia para las muestras con Al = 0.2 % at. fabricadas por Inmersión (DC) (a) y Rotación (SC) (b), tratadas a 300° C.....	80
Figura 5.14. Picos asignados al Zn 2p _{3/2} y Zn 2p _{1/2,8} para películas con Al = 1.0 at. %	81
Figura 5.15. Energía del pico Zn 2p _{3/2} para películas con Al = 1.0 at. %. amorfas y cristalinas, fabricadas por DC.....	82
Figura 5.16. Energía del pico Zn 2p _{3/2} para películas con Al = 1.0 at. %. fabricadas por DC tratadas a 300° C (a) y 500° C (b).....	82
Figura 5.17. Energía del pico Zn 2p _{3/2} para películas sin aluminio fabricadas por DC tratadas a 500° C.	83
Figura 5.18. Energía del pico O 1s para películas con Al = 0.2 at. %. Fabricadas por SC y DC	84
Figura 5.19. Energía del pico Al 2p para películas con Al = 0.2 at. %. fabricadas por SC y DC.....	85
Figura 5.20. Energía del pico Al 2p para películas con Al = 1.0 %. DC, tratadas a 300° C (amorfas) 400° C (amorfas) y 500° C (cristalinas)	85
Figura 5.21. Energía del pico Al 2p para películas con Al = 0.2 % tratadas a 300° C.....	86
Figura 5.22 Imágenes de Microscopía AFM para muestras Fabricadas por SC	87
Figura 5.23 Difracción de RX para muestras preparadas por SC tratadas a 200° C, 300° C y 400° C en donde se advierte una dirección de crecimiento preferencial en dirección (101)	87
Figura 5.24 Configuración geométrica del crecimiento de películas por SC.....	88
Figura 5.25 Imagen de SEM de la muestra con Al = 0.2 %, crecida por SC, tratada a 300° C.	88
Figura 5.26 Imagen de SEM de las fracturas generadas en la superficie de la muestra de la figura 5.25. La imagen de la derecha tiene una escala de 1 μm.	89
Figura 6.1.-Ajuste gaussiano en la región $2\theta = 34^\circ$, que permite apreciar una componente de difracción asociada a Hidrocincita.	95

Índice de tablas.

Tabla 2.1. Conductividad de los diferentes materiales.....	11
Tabla 2.2. Clasificación de los sólidos de acuerdo al gap de energía.....	11
Tabla 3.1. Reactivos utilizados.	20
Tabla 3.2. Cantidad de reactivos usada para las diferentes relaciones Al/Zn.	22
Tabla 4.1. Planos de red, ángulo de difracción y distancia interplanar del ZnO tipo wurtzita.	43
Tabla 4.2. Tamaños de grano.	48
Tabla 4.3. Propiedades físicas de las películas con relación Al/Zn = 0.0.....	50
Tabla 4.4. Propiedades físicas de las películas con relación Al/Zn = 0.2.....	50
Tabla 4.5. Propiedades físicas de las películas con relación Al/Zn = 1.0.....	50
Tabla 4.6. Valores máximos de absorción y transmisión.	54
Tabla 4.7. Valores del ancho de banda prohibida.....	55
Tabla 5.1.-Valores de banda prohibida para todas las muestras. Se indican los casos en que estas muestras son amorfas (A).	71

Capítulo 1. Antecedentes y objetivos.

1.1.-Antecedentes.

En los últimos años, las películas delgadas de óxido de zinc han recibido una considerable atención y sido ampliamente estudiadas debido a sus posibles aplicaciones.

El óxido de zinc es un semiconductor tipo *n* de estructura hexagonal tipo wurtzita, con ancho de banda prohibida directa de $E_{g_d} = 3.3$ eV y muy pequeña energía de excitón (60 meV) comparada con la banda prohibida, a temperatura ambiente. Estas características hacen del ZnO un material ideal para la fabricación de dispositivos emisores de luz de longitud de onda corta, tales como láseres ultravioleta, díodos emisores en el ultravioleta y foto-detectores en el ultravioleta [1, 2, 3].

Las propiedades eléctricas de estas películas se pueden controlar, impurificándolas con otros elementos y obtenerse materiales conductores, aislantes o semiconductores, conservando al mismo tiempo alta transparencia óptica, lo que les da una aplicación importante en la construcción de dispositivos emisores de luz, sensores de gas, pantallas planas y celdas solares [4-8]. Por otro lado, el amplio ancho de banda prohibido, así como el alto coeficiente de transmisión en el visible, contribuyen eficientemente a esta amplia gama de aplicaciones [6, 9, 10].

Las películas delgadas de óxido de zinc se pueden preparar por varios métodos, tales como: sputtering, deposición por vapor químico, spray pyrolysis, deposición por laser pulsado, oxidación de películas metálicas, Sol-Gel, etc. [5, 9, 11-14]

El método de Sol-Gel presenta cierta ventaja frente a los otros, debido al fácil control de los componentes químicos utilizados, deposición de películas sobre grandes áreas a muy bajo costo, fácil de impurificar, y sencillez del equipo necesario para depositar las películas mucho menos complicado y costoso que otros.

Las películas de Óxido de Zinc, cuando son impurificadas con Aluminio, presentan elevados valores de conductividad, sin disminuir notoriamente la transparencia, por lo que ofrecen una alternativa para aplicaciones como conductores transparentes, siendo una de sus principales usos el recubrimientos en celdas solares y pueden ser una alternativa a las películas de Óxido de Indio y Estaño (ITO) [15,16]. El aluminio es barato, no es tóxico y es abundante, por eso es un buen candidato para reemplazar al Indio.

1.2.-Objetivos.

1.2.1.- Objetivo general.

“Fabricar y caracterizar óptica y estructuralmente películas de Óxido de Zinc, impurificadas con Aluminio, por el método de Sol-Gel”.

1.2.2.- Objetivos particulares.

1. Obtener las concentraciones en masa de Aluminio para fabricar películas con las relaciones Al/Zn = 0.0 at. %, Al/Zn = 0.2 at. %, Al/Zn = 0.4 at. %, Al/Zn = 0.8 at. %, Al/Zn = 1.0 at. %.
2. Diseñar la secuencia de fabricación de soluciones que produzcan películas de calidad.
3. Estudiar la evolución de las propiedades de las películas al someterlas a tratamientos térmicos a 200, 300, 400, 500⁰ C.
4. Hacer mediciones de Transmitancia UV-VIS, Difracción de RX, SEM, AFM, XPS, IR y Fotoluminiscencia.
5. Interpretar los resultados en términos de las concentraciones de aluminio.

Referencias.

- [1] X. Ma, P. Chen, D. Li, Y. Zhang, D. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 251109.
- [2] W.S. Han, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.K. Cho, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5106.
- [3] K.W. Liu, J.G. Ma, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Y. Jiang, B.H. Li, D.X. Zhao, Z.Z. Zhang, B. Yao, D.Z. Shen, *Solid State Electron.* 51 (2007) 757.
- [4] H.L.Hartnagel, A.L.Dawar, A.K.Jain, C.Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995
- [5] R.Bhargava (Ed.), *Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors*, Inspectron, London, 1997
- [6] G.Harbeke (Ed), *Polycrystalline Semiconductors: Physical Properties and Applications*, Springer Verlag, Berlin, 1985
- [7] K.L.Chopra, S.R.Das, *Thin-Film Solar Cells*, Plenum Press, New York, 1983
- [8] P.Baranschi, V.Klotchkov, I.Potykevich, *Electronique des Semiconducteurs*, Moscow, 1978
- [9] F.C.M.Van Pol, F.R. Blom, Th.J. Popma, “RF planar magnetron sputtered ZnO films: Structural properties”, *Thin Solid Films*, 204, 1991, p. 349
- [10] L.L.Kazmerski (Ed), *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Academic Press, New York, 1980.
- [11] K.Ellmer, “Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit”, *J.Phys.D Appl.Phys.* 34, 2001, p. 3097
- [12] M.Smirnov, C.Baban, G.I.Rusu, Structural and optical characteristics of spin-coated ZnO thin films, *Appl.Surf.Sci.* 256, 2010, p. 2405
- [13] G.G.Rusu, A.P.Rambu, M.Rusu, “On the optical properties of heat-treated multilayered Zn/In thin films”, *J.Optoelectron.Adv.Mater.*, 10(2), 2008, p. 339

[14] S.Y.Kuo, W.C.Chen, C.P.Cheng, “Investigation of annealing-treatment on the optical and electrical properties of sol–gel-derived zinc oxide thin films”, *Supperlattices Microst.* 39 (2006) 162

[15]. Guille'n, C.; Herrero, J. *Thin Solid Films* **2006**, 515, 640.

[16]. Lin, K.; Tsai, P. *Mater. Sci. and Engin. B* **2007**, 139, 81.

Capítulo 2. Introducción.

2.1.-Semiconductores.

Hay varias maneras de definir a un semiconductor, históricamente se les llamaba semiconductor a los materiales con mucha mayor conductividad que un aislante, pero con menor conductividad que un metal. Actualmente hay dos tipos más de conductores: superconductores y semimetales [1]. La clasificación de los materiales debido a su conductividad se muestra en la tabla 2.1.

Tipo de sólido	$\sigma(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Superconductor	$> 10^{10}$
Metal	$10^5 - 10^{10}$
Semimetal	$10^2 - 10^5$
Semiconductor	$10^{-9} - 10^2$
Aislante	$< 10^{-9}$

Tabla 2.1. Conductividad de los diferentes materiales.

Esta definición no es del todo completa, ya que existe una dependencia de la conductividad respecto a la temperatura. Mientras los metales y semimetales mantienen su conductividad a bajas temperaturas, los semiconductores se vuelven aislantes. En estas condiciones los semiconductores y aislantes son una misma clase de materiales, lo cual difiere para semimetales y metales. Esta clasificación está directamente conectada a la existencia de una brecha (gap) entre estados ocupados y vacíos. En la tabla 2.2 se muestra la clasificación de los sólidos de acuerdo a su gap de energía.

Tipo de sólido	E_g (eV)
Metal	no tiene
Semimetal	$E_g \leq 0$
Semiconductor	$0 < E_g < 4$
Aislante	$E_g \geq 4$

Tabla 2.2. Clasificación de los sólidos de acuerdo al gap de energía.

El valor frontera para el gap de energía entre semiconductores y aislantes es tomado de forma arbitraria.

Los electrones en un cristal están organizados en bandas de energía separadas por regiones en las cuales no existen orbitales electrónicos, a estas regiones prohibidas se les llama bandas prohibidas (band gap o energy gap).

El cristal se comporta como aislante si las bandas de energía permitida están llenas o vacías y de esta manera los electrones no se pueden mover bajo la influencia de un campo eléctrico. Se le llama metal si una o más bandas están parcialmente llenas, entre 10 y 90 por ciento. El cristal será semiconductor o semimetal si una o dos bandas están ligeramente vacías o ligeramente llenas [2].

2.2.-El proceso de Sol-Gel.

El proceso de Sol-Gel ha sido ampliamente utilizado para la elaboración de materiales sólidos a partir de una solución líquida, mediante el uso de un Sol o un Gel como paso intermedio, a este proceso también se le conoce como “química suave”.

Este proceso permite la elaboración de materiales con una gran variedad de formas, tales como: películas delgadas, materiales porosos, monolitos, fibras, etc. En la figura 2.1, se muestra las posibles rutas a seguir para la elaboración de distintos productos.

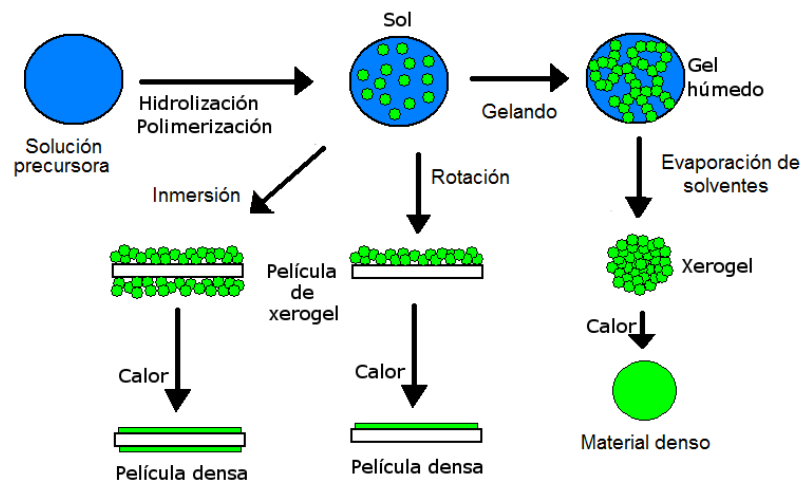


Figura 2.1. Síntesis por el método de Sol-Gel.

En este proceso un precursor molecular en una solución homogénea que pasa a través de una serie de transformaciones. Primero la hidrólisis de los precursores, la polimerización, condensación por deshidratación y crecimiento.

2.3.-El Óxido de Zinc (ZnO).

La mayoría de los compuestos binarios del grupo II-VI forman semiconductores cristalinos con estructura cubica zinc-blenda o hexagonal tipo wurtzita donde cada anión está rodeado por cuatro cationes colocados en las esquinas de un tetraedro. Las estructuras cristalinas características del ZnO son: wurtzita, zinc-blenda y sal de roca como se muestran sus estructuras en la figura 2.2.

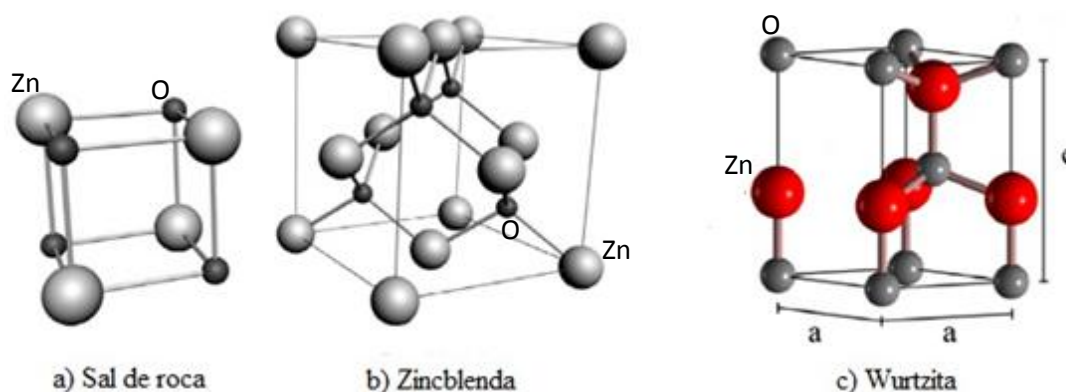


Figura 2.2. Estructuras características del óxido de zinc. A) Sal de roca, b) Zincblenda y c)Wurtzita.

La estructura zinc-blenda puede ser estabilizada solo por crecimiento en sustratos cúbicos, la sal de roca puede ser obtenida a altas presiones y la wurtzita es la estructura termodinámicamente más estable a temperatura ambiente. La wurtzita puede ser descrita como una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c el parámetro de red en la dirección vertical.

El óxido de zinc es un semiconductor de banda directa que, en bulto, generalmente adopta la estructura hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red a y c , en relación $c/a = 1.633$, con valores $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ [3]. Cada átomo de zinc se encuentra enlazado tetraédricamente con cuatro átomos de oxígeno.

2.4.-Películas delgadas.

Una película es una capa muy fina de un material sólido, depositada sobre la superficie de otro material llamado sustrato (figura 2.3). Estos recubrimientos se caracterizan por: su espesor, que va desde fracciones de nanómetros hasta micras.

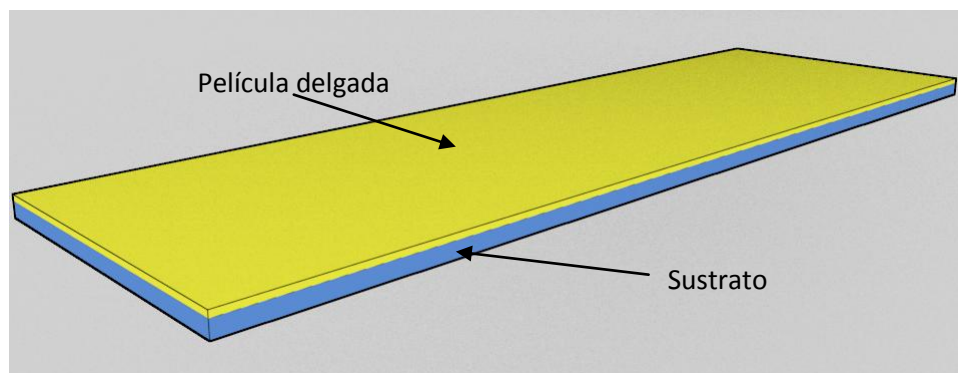


Figura 2.3. Esquema de una película delgada.

La finalidad de las películas delgadas es otorgarle o mejorar alguna de las propiedades de los sustratos, que pueden ser: control o la transmisión de la luz, volverlas compatibles con algún medio, dotar al sustrato de alguna propiedad química, dotar al sustrato de alguna propiedad eléctrica, o simplemente como apariencia estética.

Algunas de las propiedades de estudio por su aplicación son:

- Propiedades eléctricas, si es conductor, aislante o semiconductor.
- Propiedades ópticas, como espectros de absorción, transmisión y reflexión.
- Propiedades magnéticas, si es ferromagnética, paramagnética, etc.

- Propiedades mecánicas, si es blando, duro, frágil, flexible, etc.
- Propiedades químicas, si es reactiva, inerte, incompatible, catalítico, etc.

2.4.1.-Técnicas de fabricación.

En este trabajo utilizaremos la técnica de Sol-Gel, que consiste en obtener un material sólido (película) a partir de soluciones acuosas. En estas soluciones acuosas (precursores) se encuentran disueltas las sustancias que nos interesa tener dentro de los recubrimientos (películas) depositadas sobre el vidrio. En nuestro caso, Si, Zn y Al.

2.4.2.-Recubrimiento por inmersión (Dip Coating).

Esta técnica, que llamaremos DC, puede ser descrita como en proceso en el cual es sustrato a ser recubierto es inmerso en un líquido. El espesor del recubrimiento tiene dependencia, entre otros parámetros, con la velocidad de extracción del sustrato. Este espesor puede ser calculado por la ecuación de Landau-Levich [4] (ec.1)

$$h = 0.94 \frac{(\eta v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (1)$$

donde :

h = espesor del recubrimiento.

γ_{LV} = tensión de superficie liquido-vapor.

ρ = densidad.

g = gravedad.

v = velocidad de extracción del sustrato del liquido.

η = viscosidad.

El esquema del proceso de recubrimiento por inmersión se muestra en la figura 2.4, el cual consiste en introducir el sustrato dentro del líquido con el cual se hará el recubrimiento, para posteriormente extraerlo con una velocidad constante, cuyo valor define el espesor del recubrimiento. Finalmente el sustrato se deja secar dejando evaporar el líquido por evaporación de los solventes.

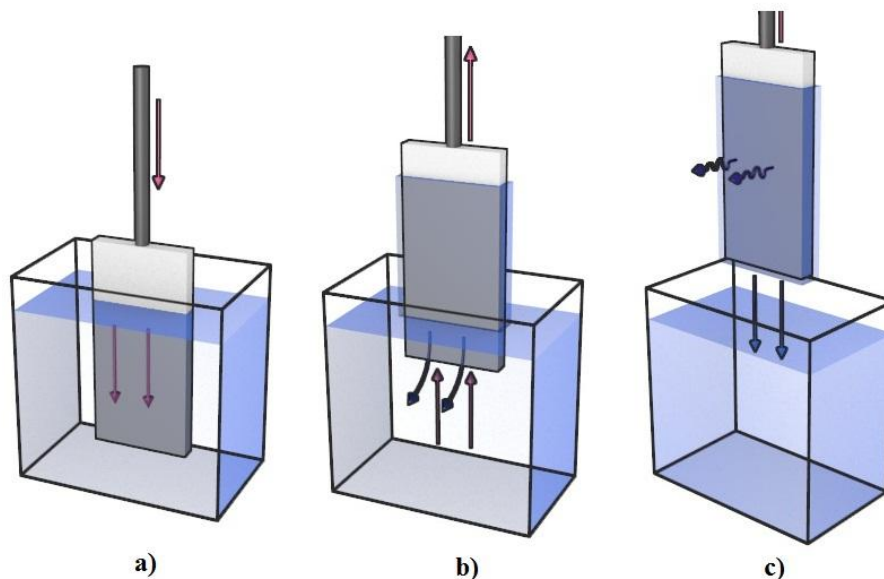


Figura 2.4. Recubrimiento por inmersión.

2.4.3.-Recubrimiento por rotación (Spin Coating).

En el proceso de recubrimiento por rotación, que llamaremos SC, el sustrato gira sobre un eje perpendicular a la superficie que se recubrirá. El esquema del proceso se muestra en la figura 2.5. El líquido con el cual se hará el recubrimiento es colocado en la superficie con un gotero, mientras la fuerza centrífuga generada por la rotación del sustrato distribuye el líquido sobre la superficie. Finalmente el líquido se solidifica por la evaporación de los solventes.

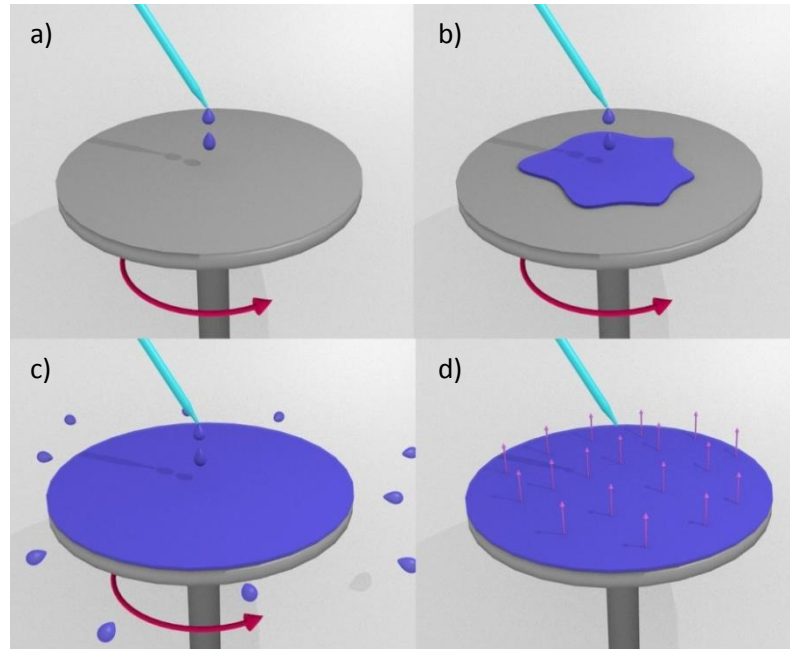


Figura 2.5. Recubrimiento por rotación.

Con esta técnica es posible obtener recubrimientos entre algunos cientos de nanómetros hasta 10 micrómetros. Es posible obtener recubrimientos muy homogéneos incluso en sustratos que carecen de una superficie plana.

Meyerhofer [5] describe la dependencia del espesor del recubrimiento en función de parámetros como velocidad angular, viscosidad y la razón de evaporación del solvente por la fórmula semi-empírica mostrada en la ecuación 2.

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \left(\frac{3\eta m}{2\rho_{A0}\omega^2}\right)^{1/3} \quad (2)$$

donde:

h = espesor del recubrimiento.

ρ_A = densidad del solvente volátil.

ρ_{A0} = valor inicial de ρ_A .

η = viscosidad.

m = razón de evaporación del solvente.

ω = velocidad angular.

Donde m debe ser determinada empíricamente. La ecuación 2 puede ser reescrita de manera compacta como:

$$h = A\omega^B \quad (3)$$

donde A y B son constantes a ser determinadas empíricamente.

2.5.-El Aluminio.

El aluminio es un metal de color gris claro, suave al tacto y muy resistente a la corrosión debido a la formación de una capa de óxido en su superficie. Su símbolo químico es Al, número atómico 13, peso atómico de 26.98 y configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. El aluminio muestra una valencia de 3^+ en todos sus compuestos, exceptuando algunas especies monovalentes y divalentes gaseosas a altas temperaturas. Ya que el Zinc tiene una valencia de enlace químico 2^+ , la sustitución del zinc por aluminio dentro de la celda de ZnO, deja un electrón libre, que teóricamente debe contribuir a la conductividad de la película de ZnO. El aluminio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, pero no se encuentra en forma libre ya que siempre está formando parte de algún compuesto. La bauxita es un mineral abundante en la naturaleza, compuesto por alúmina y óxidos de aluminio. De este mineral se extrae el aluminio en forma metálica, partiendo de la cristalización de la alúmina, y posteriormente por hidrólisis se obtiene el aluminio.

Referencias.

- [1] Holger T. Grahn, Introduction to Semiconductor Physics, p. 2 ,3.
- [2] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, Eighth edition, p. 163.
- [3] O. Madelung, "Semiconductors-Basic Data", Springer (1996).
- [4] L.D. Landau, B.G. Levich, Acta Physiochim, U.R.S.S., 17(1942) 42-54.
- [5] M. Mennig, A. Kalleder, T. Koch, S. Mohr, C. Fink-Straube, S. Heusing, B. Munro, P. Zapp, H. Schmidt, proc. 2nd ICCG, Saarbrücken 06. - 10. 09. 98, to be published in Thin Solid Films.

Capítulo 3. Desarrollo experimental.

3.1.-Materiales, concentraciones y procesos de fabricación.

Los precursores utilizados en el proceso sol-gel son de varias clases, y tienen el propósito de reunir las propiedades químicas que se requieren para obtener el material esperado. En nuestro caso, hemos utilizado un acetato de Zinc y un nitrato de Aluminio. Asimismo como solventes hemos utilizado Etanol, y hemos evitado la presencia de agua en las soluciones. Ha sido necesario introducir Dietanolamina como un compuesto estabilizador, que evita la precipitación de materiales sólidos antes de la gelación.

3.1.1.- Reactivos.

Los reactivos utilizados para la elaboración de las películas se muestran en la siguiente tabla.

Nombre	Fórmula	MW [gr/Mol]	CAS	marca
Acetato de Zinc	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	219.5	5970-45-6	Mallinkrodt
Nitrato de Aluminio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.13	7784-27-2	J.T. Baker
Dietanolamina	$C_4H_{11}NO_2$	105.14	111-42-2	Sigma-Aldrich
Etanol	CH_3CH_2OH	46.07	64-17-5	Química Meyer

Tabla 3.1. Reactivos utilizados.

3.1.2.- Cálculo de Masas.

Se desea fabricar películas usando una solución con una concentración molar de Zinc de 0.5 M. dopadas con Aluminio con una relación atómica Al/Zn de: 0.0 at. %, 0.2 at. %, 0.4 at. %, 0.8 at. % y 1.0 at. %. Se obtendrá un volumen de 50 ml. de cada solución.

La molaridad se define como la cantidad de soluto n , expresada en moles contenida en un cierto volumen de disolución V , expresado en litros.

$$M = \frac{n}{V} \quad (1)$$

La expresión anterior se puede reescribir como:

$$M = \frac{m}{MW} \frac{1}{V} \quad (2)$$

Donde **m** es la masa del soluto en gramos, **MW** es la masa molar de la molécula de soluto y **V** es el volumen de disolución.

Zinc: De acuerdo a la ecuación (2) necesitamos 5.5 gr de Acetato de Zinc disueltos en 50 ml. de Etanol para obtener una solución 0.5 M de Acetato de Zinc.

Dietanolamina: Para disolver el Acetato de Zinc en el Etanol agregamos DEA con una razón molar DEA/Zn = 1.0, por lo que debemos tener una solución de DEA 0.5 M. Igualmente usando la ecuación (2), necesitamos 2.628 gr. de DEA, y ya que su densidad es de 1.09 g/cm³, su equivalente en volumen será 2.4 cm³.

Aluminio: Para obtener las razones atómicas entre Al y Zn, es necesario encontrar la cantidad de átomos de Zn en la solución. Como la cantidad de átomos o moléculas en un mol de un compuesto es igual al número de Avogadro, podemos deducir la siguiente ecuación.

$$N_m = \frac{X}{MW} (6.02 \times 10^{23} \text{ at/M}) \quad (3)$$

Donde **N_m** es el número de moléculas con peso molecular **MW** presentes en **X** cantidad de gramos.

La cantidad de moléculas presentes en 5.5 gr de Acetato de Zinc es de 0.15084 x 10²³, como la molécula de Acetato de Zinc solo posee un átomo de Zn entonces tendremos igual cantidad de átomos de Zn = 0.15084 x 10²³.

Para las diferentes relaciones entre Al y Zinc, tendremos.

$$\text{Al/Zn} = 0.0 \Rightarrow \text{Al} = 0.15084 \times 10^{23} \times 0.0 = 0.0 \text{ at.}$$

$$\text{Al/Zn} = 0.2 \Rightarrow \text{Al} = 0.15084 \times 10^{23} \times 0.2 = 0.030215 \times 10^{23} \text{ at.}$$

$$\text{Al/Zn} = 0.4 \Rightarrow \text{Al} = 0.15084 \times 10^{23} \times 0.4 = 0.060336 \times 10^{23} \text{ at.}$$

$$\text{Al/Zn} = 0.8 \Rightarrow \text{Al} = 0.15084 \times 10^{23} \times 0.8 = 0.120672 \times 10^{23} \text{ at.}$$

$$\text{Al/Zn} = 1.0 \Rightarrow \text{Al} = 0.15084 \times 10^{23} \times 1.0 = 0.15084 \times 10^{23} \text{ at.}$$

Usando la ecuación 3 para encontrar la cantidad en gramos correspondiente para las diferentes razones Al/Zn y sabiendo que en la molécula de Nitrato de Aluminio también hay solo un átomo de Al.

$$\text{Al/Zn} = 0.0 \Rightarrow \text{gr de Al} = 0.0 \text{ gr.}$$

$$\text{Al/Zn} = 0.2 \Rightarrow \text{gr de Al} = 1.855 \text{ gr.}$$

$$\text{Al/Zn} = 0.4 \Rightarrow \text{gr de Al} = 3.75 \text{ gr.}$$

$$\text{Al/Zn} = 0.8 \Rightarrow \text{gr de Al} = 7.5 \text{ gr.}$$

$$\text{Al/Zn} = 0.1 \Rightarrow \text{gr de Al} = 9.4 \text{ gr.}$$

En la tabla siguiente se resumen las cantidades de cada reactivo usada para la elaboración de la solución.

Al/Zn	0.0	0.2	0.4	0.8	1.0
Acetato de Zinc (gr)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Nitrato de Aluminio (gr)	0	1.875	3.75	7.5	9.4
Etanol (ml)	50	50	50	50	50
DEA (cm ³)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4

Tabla 3.2. Cantidad de reactivos usada para las diferentes relaciones Al/Zn.

3.1.3.- Preparación de la solución.

El proceso inicia disolviendo nitrato de aluminio en 25 ml. de etanol, la mezcla se agita alrededor de 30 minutos suficientes para que se haya disuelto perfectamente el nitrato de aluminio y es reserva para su posterior uso. A continuación se prepara la mezcla con acetato de zinc, para ello se disuelve este acetato en 25 ml. de etanol y se agita durante 30 minutos, de manera que se haya disuelto perfectamente. Mientras la mezcla continúa en agitación, se agrega la dietanolamina gota a gota y se continúa agitando durante 30 minutos más. Para finalizar mezclamos la solución de nitrato de aluminio que obtuvimos anteriormente con la de acetato de zinc, y agitamos hasta que se hayan incorporado

perfectamente, de tal manera que tendremos 50 ml. de solución final, todo el proceso se realizó manteniendo las soluciones a una temperatura constante de 60 °C. La solución resultante se almacena y se deja envejecer por 24 horas antes de empezar a fabricar las películas. En la figura 3.1 se exhibe el diagrama del proceso que se describió anteriormente para preparar la solución.

Todas las películas que contienen nitrato de aluminio y acetato de zinc fueron preparadas siguiendo el procedimiento anterior. En el caso de las películas que no contienen nitrato de aluminio el procedimiento es muy semejante al anterior. El acetato de zinc, el etanol y la dietanolamina se mezclan de la misma manera descrita anteriormente, y una vez que se obtiene la solución solo falta agregar 25 ml. de etanol para finalmente obtener una solución de 50 ml. únicamente de acetato de zinc. Este proceso se exhibe en el diagrama mostrado en la figura 3.2.

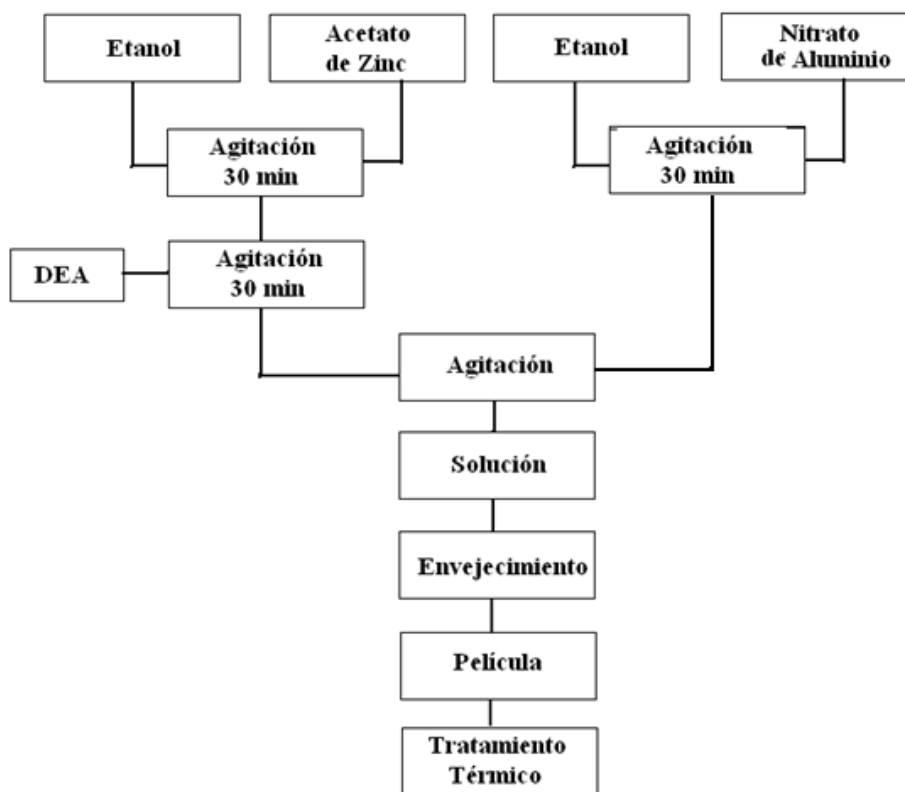


Figura 3.1. Secuencia de preparación de la solución con aluminio.

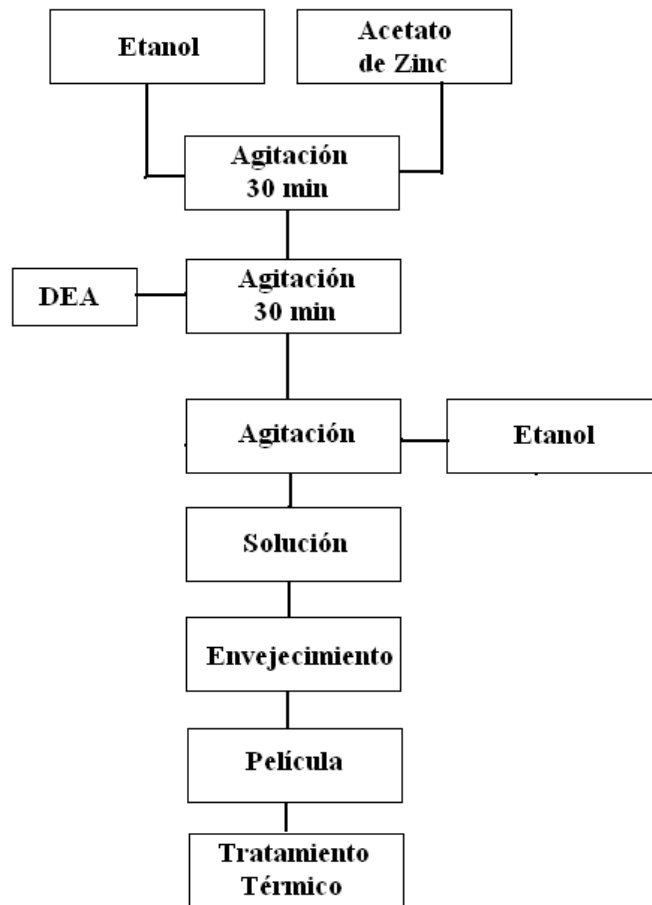


Figura 3.2. Secuencia de preparación de la solución sin aluminio.

3.1.4.- Fabricación de las películas.

Las películas delgadas se fabricaron siguiendo dos técnicas: por inmersión (Dip coating) y por rotación (Spin coating), el sustrato que se uso para fabricas las películas fue vidrio Corning. El vidrio fue limpiado usando una solución jabonosa en una bandeja ultrasónica por 15 minutos.

Como se mencionó en el capítulo 1, la técnica por inmersión consiste en sumergir el sustrato en la solución con la cual se hará el recubrimiento y el espesor de la película depositada dependerá de la velocidad de extracción del sustrato, entre otros parámetros. Todas las películas fueron realizadas con una velocidad de extracción de 8.67 cm/min. El sustrato fue colocado en posición vertical y se cubrió con cinta adhesiva una de las caras, de modo que solo una cara quedo con recubrimiento. En la figura 3.3 se muestra el equipo utilizado.

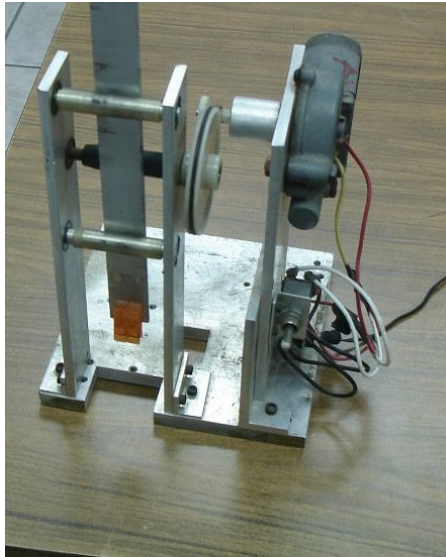


Figura 3.3. Fotografía de equipo de recubrimiento por inmersión.

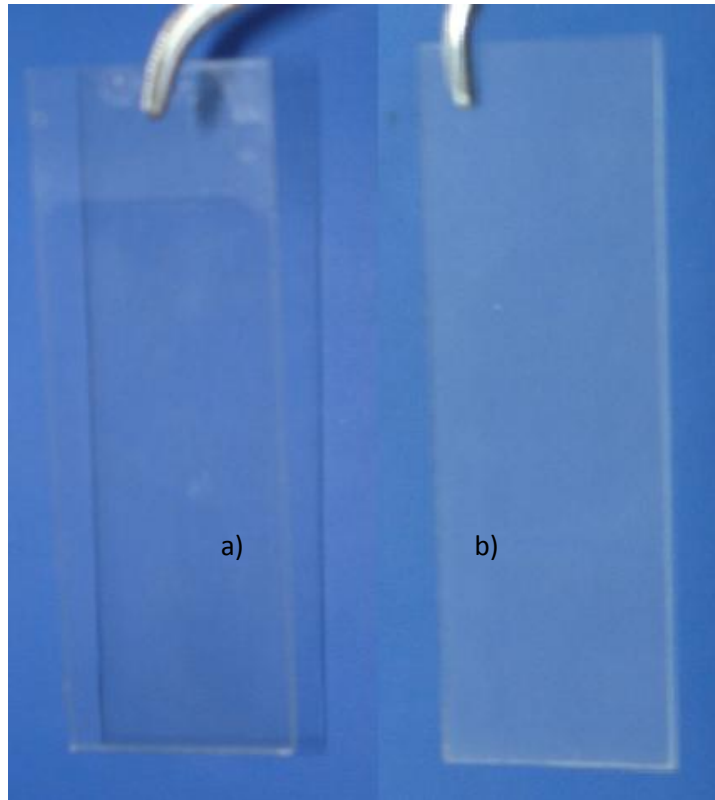
El procedimiento para fabricar las películas por rotación consiste en depositar gota a gota la solución con la cual se hará el recubrimiento, sobre la superficie del sustrato mientras éste está girando. En la etapa de deposición el sustrato se hizo girar a una velocidad de 440 RPM durante un tiempo de 15 segundos, y durante este tiempo fueron depositadas 10 gotas sobre la superficie. Inmediatamente después se aumenta la velocidad de rotación a 2400 RPM durante 30 segundos, para tener una capa homogénea de los materiales.

En la figura 3.4 se muestra el equipo utilizado para la elaboración de estas películas.



Figura 3.4. Fotografía del equipo de recubrimiento por rotación.

Una vez que se han formado las películas se dejan secar a temperatura ambiente por 48 horas antes del tratamiento térmico. Podemos observar una fotografía de las películas elaboradas por estas dos técnicas en la figura 3.5.



**Figura 3.5. Películas sobre sustrato Corning.
a) por inmersión, b) por rotación.**

3.1.5.- Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico aplicado a las películas, consiste en una serie de pasos a través de los cuales se eleva la temperatura, desde 200 °C hasta 500 °C. El proceso inicia llevando las películas a 100 °C. Esta temperatura se mantiene durante 1 hora, después se lleva a 200 °C y se mantiene así durante 1 hora más. Aquí salen las primeras películas con tratamiento térmico a 200 °C. La temperatura se sube de nuevo a 300 °C y se mantiene constante durante 30 minutos y se obtienen las películas con tratamiento térmico a 300, se incrementa

la temperatura a 400 °C y se mantiene constante durante otros 30 minutos, aquí se obtiene otra serie de películas a 400 °C y finalmente se eleva a 500 °C durante otros 30 minutos y se obtiene la última serie con tratamiento térmico a 500 °C. El proceso se ilustra en la figura 3.6.

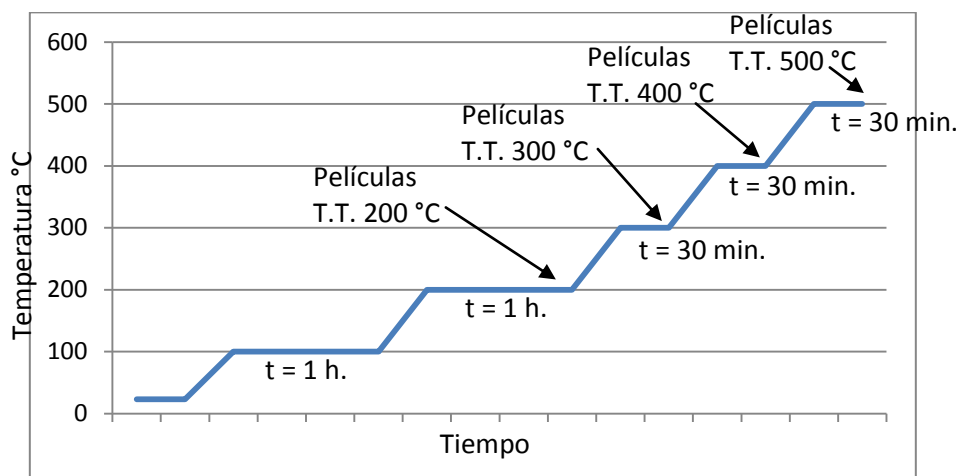


Figura 3.6. Grafica del tratamiento térmico.

3.2.- Equipos de medición. Descripción y elementos teóricos.

3.2.1.-Difracción de Rayos X.

Es una técnica experimental muy fiable y versátil para obtener información estructural del un material. Los Rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Conrad Röntgen en 1895, quien en un principio desconocía su naturaleza. Fue Max Von Laue quien tuvo la idea de utilizar cristales para determinar la naturaleza de los Rayos X y en 1912 Walter Friedrich y Paul Knipping realizaron el experimento y comprobaron que los rayos X eran ondas electromagnéticas.

Los rayos x son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible, las ondas de radio, las microondas, etc. La diferencia con respecto a las otras radiaciones es su longitud de onda, que están entre 0.01 nm y 10 nm. Los Rayos X se producen cuando

electrones a gran velocidad colisionan contra un blanco metálico. La longitud de onda de los Rayos X producidos son característicos del metal contra el cual incide el haz de electrones.

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que se generan por la dispersión que se produce cuando interaccionan con objetos ordenados, las ondas dispersadas interfieren entre sí anulándose en ciertos puntos e intensificándose en otros. Las distancias interatómicas en los materiales son similares a la longitud de onda de los Rayos X y cuando estos se hacen incidir sobre un materia cristalino, en el cual sus átomos esta distribuidos de manera ordenada, se produce la difracción de los Rayos X. Las interferencias constructivas por la dispersión de los Rayos X se pueden predecir si se conoce en ángulo de incidencia de los rayos X con respecto a los planos de dispersión, la longitud de onda de los Rayos X y la distancia entre los planos de la red cristalina. La relación entre los parámetros anteriores se expresa como la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los Rayos X, d es la distancia interplanar y θ el ángulo entre el haz incidente y el plano de dispersión. De acuerdo con la ecuación (1), para tener interferencia constructiva, el desfase entre dos rayos difractados debe ser cero o un múltiplo de la longitud de onda utilizada.

El equipo utilizado para obtener el patrón de difracción de una muestra es un difractómetro de rayos X, el cual consiste en una fuente de rayos X que hace incidir un haz sobre la muestra a un ángulo fijo, mientras un detector móvil mide la intensidad de los Rayos X difractados dentro de un rango de ángulos. En la figura 3.7 se pueden ver las partes básicas que conforman un difractómetro de Rayos X.

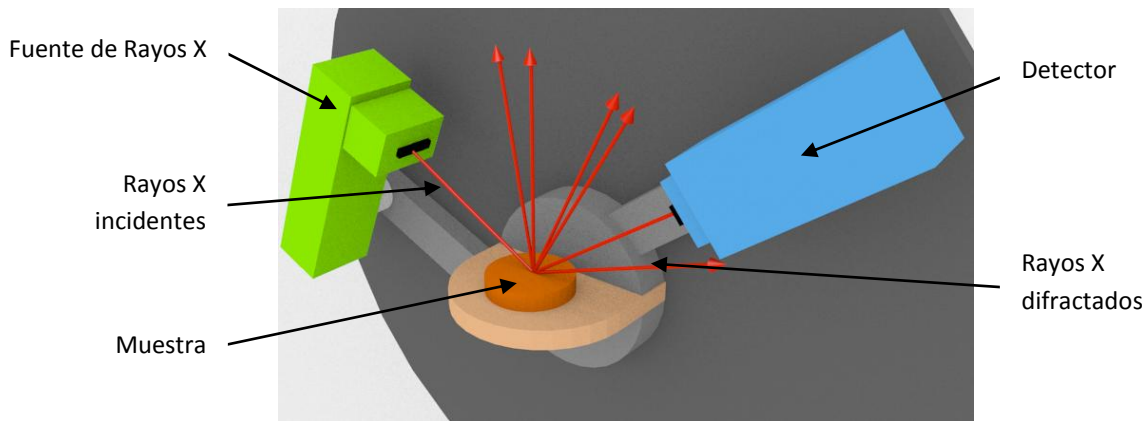


Figura 3.7. Esquema de difractor de Rayos X.

3.2.2.-Espectroscopía de absorción óptica UV-Vis.

Le técnica se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que absorbe o transmite una sustancia, en función de la cantidad de sustancia presente. Cuando la radiación incide sobre la muestra se produce una absorción parcial de esta, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia. La radiación absorbida depende de la naturaleza y espesor del material y está relacionada con la intensidad del haz incidente por la ecuación

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (5)$$

Donde **I** es la intensidad del haz transmitido, **I₀** es la intensidad del haz incidente, **α** es el coeficiente de absorción óptica y **d** el espesor del material.

El espectrómetro de UV-Vis es el equipo utilizado para analizar el espectro de absorción, el equipo consiste de dos lámparas, una para el espectro visible y otra para el ultravioleta, la selección de la lámpara a utilizar se realiza mediante la reposición de un espejo móvil, el haz de luz pasa a un monocromador, el cual selecciona la longitud de onda con la cual se radiara la muestra. Este haz es dividido en dos haces mas por medio de un arreglo de espejos y un semiespejo, uno de los haces es utilizado para colocar una referencia y el otro para analizar la muestra, la relación entre la transmisión a través de la referencia y la transmisión por la muestra se usa para calcular la absorción. En la figura 3.8 se muestra el esquema de un espectrómetro.

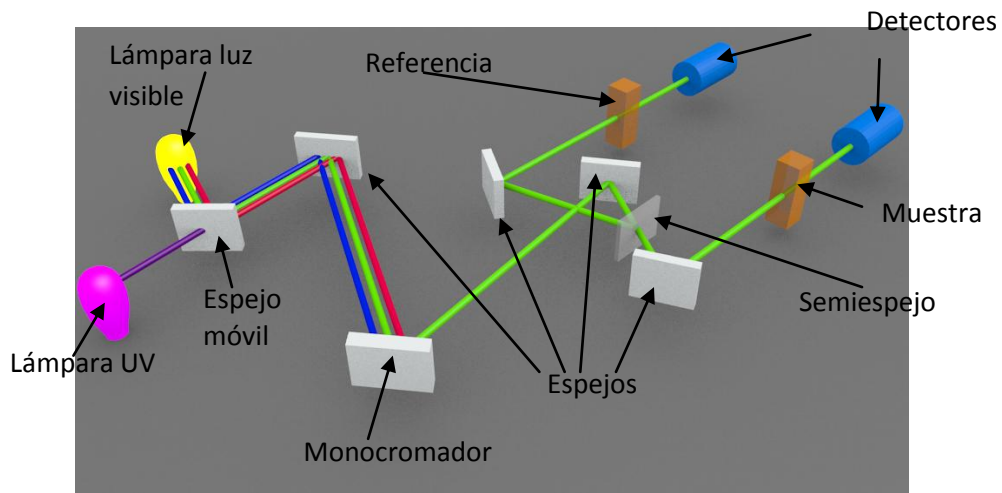


Figura 3.8. Esquema de un espectrómetro de doble haz.

Una de las aplicaciones del análisis del espectro de absorción en UV-Vis es la determinación del ancho de banda prohibida (E_g) para los semiconductores, esta se relaciona con el coeficiente de absorción α por la ecuación 3[1].

$$\alpha = \left(\frac{k}{h\nu}\right)(h\nu - E_g)^\beta \quad (6)$$

Donde k es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón incidente y β es una constante que determina el tipo de transición óptica. El valor de β para transiciones directas es $\frac{1}{2}$ y 2 para transiciones indirectas.

Para transiciones de banda directa la ecuación 6 se puede escribir como

$$(h\nu\alpha)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (7)$$

El ancho de banda prohibida se puede determinar por extrapolación de la parte lineal de $(h\nu\alpha)^2$ contra $h\nu$ hacia la abscisa.

Si en la muestra existen efectos de confinamiento cuántico, es decir cuando el radio de las partículas es menor que el radio del excitón de Bohr, se puede encontrar una relación entre

el umbral de absorción del espectro UV-Vis y el radio de la partícula, esta relación está determinada por la ecuación

$$E_g^{nano} \cong E_g^{bulk} + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (8)$$

La expresión anterior es conocida como la ecuación de Brus [2]. Donde E_g^{bulk} es el ancho de banda prohibido del material en bulto, h es la constante de Planck, r es el radio de la partícula, m_e^* es la masa efectiva del electrón de la banda de conducción, m_h^* es la masa efectiva del hueco de la banda de valencia, e es la carga del electrón, ϵ es la permitividad relativa y ϵ_0 es la permitividad del vacío. Por último E_g^{nano} es la energía del band gap de las nanopartículas.

3.2.3.-Espectroscopía por absorción en infrarrojo.

Esta técnica es semejante a la de absorción en UV-Vis, la diferencia radica en que esta vez la absorción de la radiación se debe a la vibración de los átomos que componen la molécula y no en el cambio de nivel energético de los electrones. Es una de las técnicas más utilizadas para el análisis de moléculas en un material, ya que con IR se puede determinar el número átomos en un grupo, podemos distinguir terminales moleculares de los puentes (ligandos), y podemos usar las vibraciones de los puentes C-O para deducir la naturaleza electrónica de otros ligandos.

La espectroscopía por IR se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen vibraciones específicas, que corresponden a niveles energía de las moléculas. La frecuencia de esta vibración de un enlace depende de las masas de los átomos enlazados y la constante de fuerza. En general, el valor de la frecuencia es bajo para átomos pesados o para enlaces débiles. En dirección vertical un grupo de la tabla periódica incrementa su masa por lo tanto decreta el valor de la frecuencia, mientras que en dirección horizontal de izquierda a derecha incrementa la magnitud de su enlace y aumenta su frecuencia de vibración.

Las vibraciones pueden ser de dos tipos: stretching (estiramiento) y bending (flexión). Las vibraciones stretching son aquellas en la que los átomos de un enlace oscilan alargando y

acortando la distancia entre ellos sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones bending son aquellas que modifican el ángulo de enlace.

Espectrofotómetro de IR puede ser de dos tipos, el convencional que usa un monocromador para variar la frecuencia del haz de luz con el que se excitará la muestra y el espectrofotómetro por transformada de Fourier, que usa un interferómetro para analizar el interferograma de la muestra y posteriormente producir el espectro de absorción por medio de la transformada de Fourier. Actualmente este último es más utilizado, ya que son más baratos que los convencionales porque es más simple construir un interferómetro que un monocromador, además la medida del espectro es mucho más rápida, ya que se analiza todo el espectro IR al mismo tiempo.

El espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), puede ser equipado con varios accesorios que le permiten analizar diferentes tipos de muestras, la técnica más común para películas delgadas es por reflectancia totalmente atenuada (ATR), que es utilizada para analizar la superficie de los materiales, esta consiste en usar un cristal transmisor y de alto índice de refracción en contacto directo con la muestra. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra donde es absorbida, al final del cristal el rayo sale y es analizado. El cristal puede ser de Ge, ZnSe o diamante. En la figura siguiente se muestra un esquema de un espectrofotómetro FTIR con análisis por ATR.

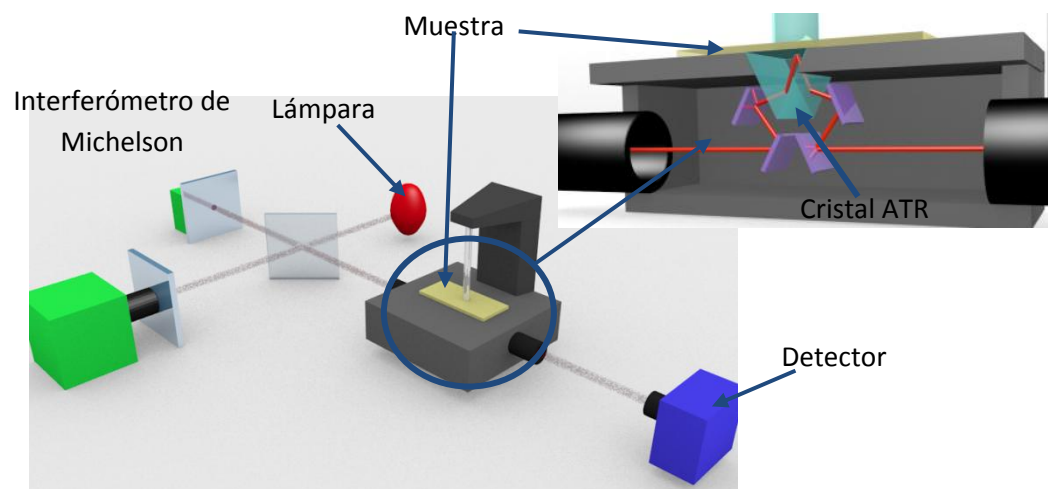


Figura 3.9. Espectrofotómetro FTIR con análisis por ATR.

3.2.4.-Fotoluminiscencia.

La luminiscencia es una de las técnicas más antiguas, la primera observación se dio en 1565, cuando el físico y botánico Nicolas Manardes observo un matiz azulado en el agua almacenada en un recipiente construido con madera de la especie Lignum nifriticum. Pero fue hasta el siglo XIX, cuando el físico George Stokes describió los primeros mecanismos de absorción y emisión y estableció las bases de su utilidad analítica.

Se usa el término luminiscencia para describir la emisión de radiación electromagnética como consecuencia de una previa absorción de energía, mientras que el término fotoluminiscencia se refiere al caso particular en que la excitación tenga lugar por absorción de fotones. Esa energía absorbida provoca la excitación de electrones a estados energéticos más altos, que después de un tiempo determinado retornan a su estado de mínima energía, disipando el exceso de energía en forma de fonones, aumentando de temperatura del material o en forma de una transición radiativa con un fotón de energía $h\nu = E_{\text{excitado}} - E_{\text{base}}$.

La fotoluminiscencia se puede clasificar en fluorescencia y fosforescencia, según el mecanismo mediante la sustancia vuelve a su estado inicial o bien en el tiempo transcurrido entre la absorción y la emisión. Se denomina fluorescencia cuando la emisión es prácticamente simultánea a la absorción, dado que la transición electrónica no implica cambio de spin y se le llama fosforescencia cuando la transición es más lenta (10^{-4} y 10^3 segundos) debido al cambio de spin a través de estados energéticos intermedios. Cuando un electrón pasa a un nivel energético superior, puede ocurrir que conserve el spin o que se produzca un cambio en éste, al primer caso se tiene un estado singlete excitado y en el segundo un estado triplete.

El fluorofotómetro es el equipo utilizado para obtener los espectros de emisión de un material, este consiste en una fuente de luz, la cual pasa a un monocromador de excitación, el cual selecciona la longitud de onda con la que se excitara a la muestra. La radiación emitida por la muestra es analizada por un segundo monocromador de emisión el cual hace un barrido para encontrar la longitud de onda en la cual se emite. En la figura 3.10 se muestra el esquema de un fluorofotómetro.

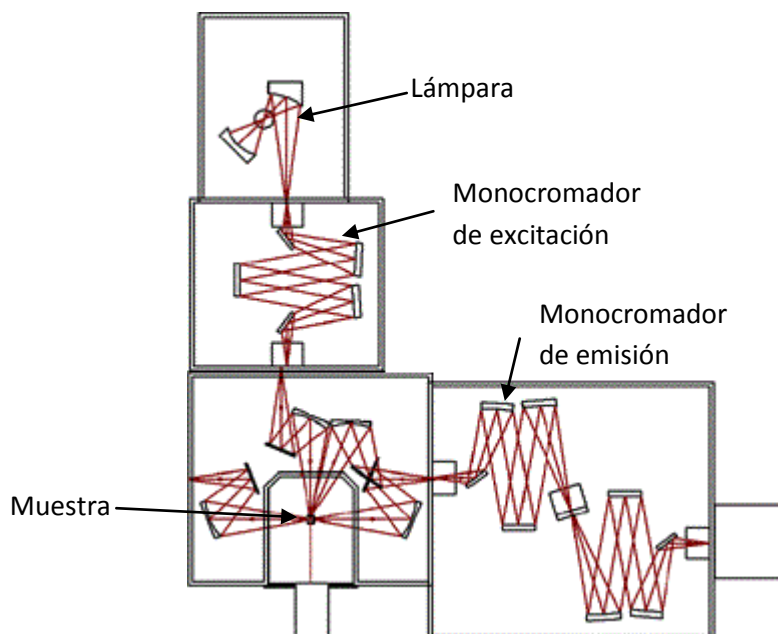


Figura 3.10. Esquema de un fluorofotómetro.

3.2.5.-Espectroscopía de fotoelectrones dispersados (XPS).

Esta técnica se basa en el fenómeno de efecto fotoeléctrico, descrito por Albert Einstein en 1905 y posteriormente desarrollado como herramienta de análisis por Kai Siegbahn.

Es un método de caracterización de superficies ampliamente utilizado, debido a la gran cantidad de información que suministra y su flexibilidad para ser utilizado en una gran variedad de muestras. En su forma más básica suministra información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en una muestra, excepto Hidrógeno y Helio, y en una forma más extensa es capaz de dar información de la química, organización y morfología de la superficie.

Como se mencionó anteriormente el funcionamiento del equipo se basa en el principio de emisión fotoeléctrica. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir: que el fotón lo atraviese sin que ocurra interacción, que el fotón sea dispersado por un electrón o que el fotón interactúe con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de energía, provocando la emisión del electrón del átomo.

En segundo caso es conocido como dispersión Compton, mientras el tercer proceso es el básico para la técnica XPS. Para que la emisión del electrón ocurra, el fotón debe tener una energía mínima y una vez superada se empezara a observar fotoemisión de electrones del átomo. La energía cinética con la que se emitirá este electrón es descrita por la ecuación de Einstein.

$$E_B = h\nu - K_E \quad (9)$$

Donde E_B es la energía de enlace del electrón al átomo, $h\nu$ es la energía del fotón de rayos X y K_E es la energía cinética del electrón detectado por espectrómetro del XPS.

La energía de enlace de un electrón varía según el tipo de átomo y de los átomos a los que este unido este átomo. Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlaces a hidrógenos, no alteran la distribución electrónica como para que provoquen un cambio observable en la energía de enlace.

En los sólidos existe una influencia por parte de la superficie y es necesaria una energía adicional para remover el electrón, esta energía se denomina función de trabajo. Cuando un sólido es irradiado por rayos X también puede ocurrir emisión de electrones Auger, estos electrones se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación. La función de trabajo se relaciona con el nivel de Fermi y el nivel de vacío en la forma

$$\Phi = E_f - E_{vac} \quad (10)$$

La función de trabajo es la mínima energía requerida para impulsar el electrón hacia el nivel más alto ocupado en el vacío, de este modo la ecuación 9 queda

$$E_B^f = h\nu - K_E - \Phi_{sp} \quad (11)$$

Se necesita medir la energía cinética del electrón y conocer la función de trabajo del espectrómetro, siendo E_B^f la energía de enlace referenciada al nivel Fermi.

El equipo está formado por la cámara principal de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón, un sistema de datos y un cañón de iones de Argón. La parte central del equipo es la cámara principal de vacío, es donde se localiza y analiza la

muestra, esta cámara se encuentra a un ultra alto vacío (10^{-6} torr.). La fuente de rayos X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante un cristal de cuarzo, estos producen la emisión de electrones que posteriormente son detectados y caracterizados por el analizador. Los rayos X pueden penetrar más de 1000 nm en un sólido, mientras que los electrones emitidos solo pueden penetrar unos 10 nm, por lo tanto los electrones emitidos mas allá de las primeras capas de la superficie no pueden escapar de la muestra y alcanzar el detector. Para lograr un análisis más profundo de la muestra, el equipo tiene un cañón de iones de argón, con los cuales erosiona la superficie y así lograr un análisis más profundo. Un esquema del equipo de XPS se muestra en la figura 3.11.

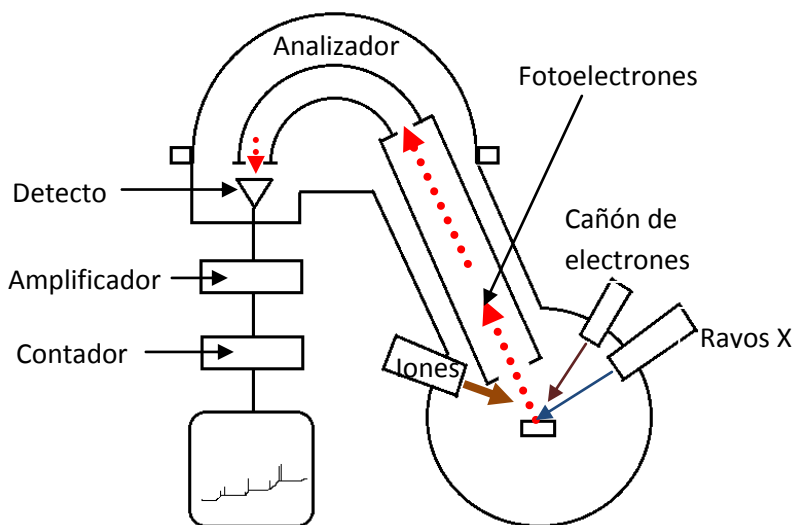


Figura 3.11. Esquema de un equipo XPS.

Las mediciones realizadas por el equipo se muestran en una grafica en donde el eje horizontal muestra los valores de energía de enlace y el eje vertical las cuentas o intensidad de los electrones con esa energía. La intensidad en el eje vertical está relacionada con la cantidad de átomos presentes en la muestra. La notación usada para marcar los picos se forma a partir del numero cuántico principal n , el momento angular l y el acoplamiento spin-orbital j de acuerdo a la figura 3.12.

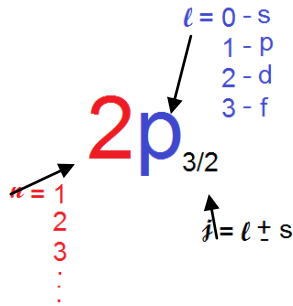


Figura 3.12. Notación de los picos en XPS.

El equipo usado para caracterizar las películas fue un Perkin Elmer PHI 5100 equipado con ánodo doble de Al/Mg, con una radiación Mg $K\alpha_1$ de 1256.4 eV. El Angulo entre la muestra y el analizador es de 53° . El equipo está localizado en el Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

3.2.6.-Microscopía de fuerza atómica (AFM).

El microscopio AFM es un instrumento perteneciente a la familia de técnicas de Microscopía de Sonda de Barrido (SPM), el cual básicamente consiste en una brazo llamado cantiléver de alrededor de 200 μm de largo, el cual tiene una punta muy aguda de un par de micras de largo y al menos 10 nanómetros de diámetro en su extremo final, los materiales más comunes de los que se fabrica el cantiléver son de Nitruro de Silicio, Silicio y Diamante. Un sistema piezoeléctrico desplaza el cantiléver sobre la superficie de la muestra y la fuerza entre ambas hace que el cantiléver se flexione, esta flexión es medida por un detector y con ello se obtienen una imagen en tres dimensiones de la superficie de la muestra. En la figura 3.13 se puede ver un esquema del AFM.

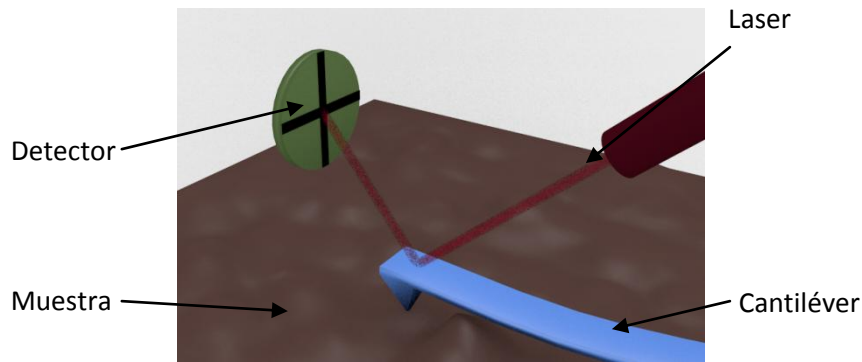


Figura 3.13. Esquema del Microscopio de Fuerza Atómica.

La resolución del instrumento es de menos de 1 nm y se pueden obtener imágenes de la superficie con una amplificación de varios millones de veces.

El AFM tiene varios modos de funcionamiento:

Modo contacto. En este modo, la punta permanece en contacto constante sobre la superficie de la muestra mientras se sigue el contorno de la superficie. Este contacto se puede lograr manteniendo la fuerza constante entre punta y superficie o manteniendo la altura del cantiléver constante. Entre las ventajas de este modo están: la amplia gama de muestras a analizar, se pueden realizar medidas de elasticidad, de fuerza de fricción y puede trabajar en un ambiente líquido. Las desventajas son: el contacto con la superficie puede destruir o modificar las muestras si estas son muy blandas, capas de agua absorbida por la muestra generan problemas de fuerzas de capilaridad y también hay problemas con fuerzas debido a cargas electrostáticas.

Modo no contacto. En este modo, el cantiléver se hace oscilar cerca de su frecuencia de resonancia y se coloca a una distancia de entre 1 nm a 10 nm de la superficie de la muestra. El cantiléver vibra a frecuencias entre 100 y 400 kHz y conforme se acerca a la muestra se detectan cambios en la frecuencia de vibración o en la amplitud. Las ventajas de este modo son: no se modifica ni contamina la muestra, se pueden medir diferentes gradientes de fuerza (magnética, electrostática, etc.). Las desventajas que presenta son: a resolución alta el barrido se hace muy cerca de la muestra y debe hacerse muy lento para no perder la

proximidad, la oscilación de la punta es sensible a capas de agua o contaminación, las gotas de agua se confunden con la topografía de la muestra.

Modo contacto intermitente (modo tapping). En este modo la punta esta vibrando y hace contacto intermitente con la superficie de la muestra a la vez que escanea, la variación de la amplitud de la oscilación debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se usa como señal de control. Las principales ventajas de esta técnica son: medidas muy estables, resolución elevada, mejores prestaciones para medir en alta resolución, evita imágenes artificiales que ocurren en modo contacto. Las desventajas son: no puede trabajar en medios líquidos y barridos lentos.

Las imágenes de AFM de las películas se obtuvieron en un equipo Nanoscope IV Dimension 3100 de Digital Instruments – Bruker, localizado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados unidad Querétaro.

3.2.7.-Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido usa un haz de electrones de alta energía enfocados sobre una muestra, esta interacción revela información tal como: morfología, composición química y estructura cristalina.

Su funcionamiento básico concite en un cañón de electrones, el cual un filamento que emite los electrones, un sistema de lentes electromagnéticas que se encargan de enfocar el haz de electrones, un segundo sistema electromagnético que mueve al haz de electrones y produce el barrido sobre la superficie de la muestra, una serie de detectores para analizar el resultado de la interacción electrón-muestra y una bomba de vacío. Este conjunto de elementos están colocados en la columna de electrones, la cual constituye la parte principal del microscopio. La columna debe estar al vacío, pues el haz de electrones solo debe interactuar con la muestra. En la figura 3.14 se muestra un esquema del SEM.

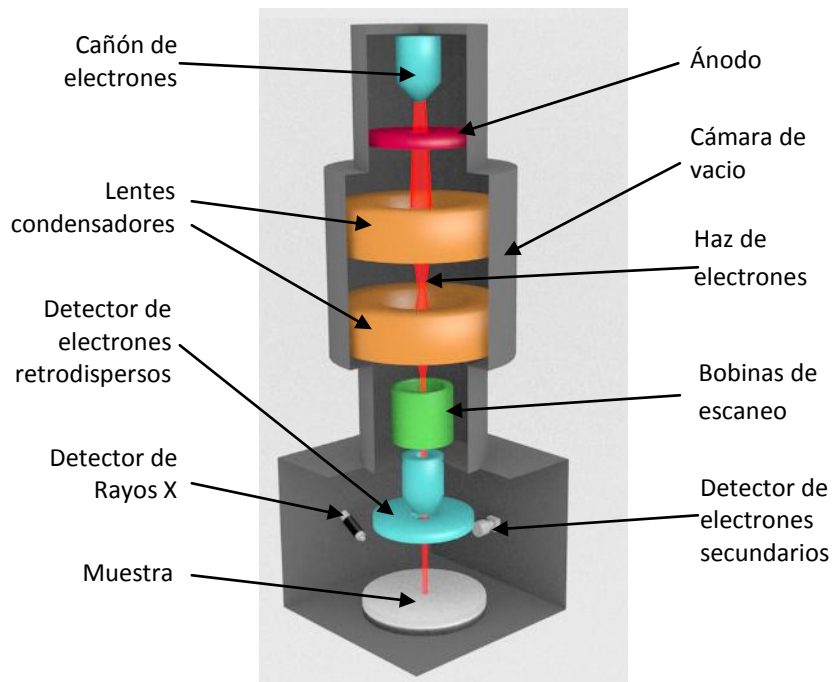


Figura 3.14. Diagrama esquemático de un equipo SEM.

La interacción entre el haz de electrones con los átomos de la muestra produce gran variedad de emisiones, como se observa en la figura 3.15, dentro de las principales por su interés por la información que ofrecen se encuentran:

Electrones secundarios: son electrones de baja energía, algunas decenas de eV, que resultan de la emisión por parte de los átomos de la muestra debido a la colisión con el haz incidente de electrones. Estos electrones ofrecen información de la topografía, produciendo una imagen en blanco y negro de la superficie de la muestra examinada. Es la señal que produce las imágenes de mayor resolución.

Electrones retrodispersados: son electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados, su intensidad es mucho mayor a la de los electrones secundarios. También ofrecen una imagen de la superficie, pero de menor resolución. Estos electrones son sensibles a las variaciones del número atómico de los elementos presentes en la superficie de la muestra, por lo que se puede tener una imagen en tonos de grises de la fase de un material de diferente constitución química.

Rayos X: se producen cuando un electrón del haz incidente colisiona con un electrón de las capas internas de los átomos de la muestra y este es expulsado, el átomo queda así en un estado excitado, cuando un electrón de una capa superior cae para llenar esta vacante emite rayos X. como la energía de los rayos X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de la composición química de la muestra para un área del tamaño que se desee de la superficie. Esta técnica de análisis se conoce como espectrometría de rayos X por dispersión de energía (EDS). También en lugar de recibir y procesar la energía de todos los rayos X a la vez, es posible medir los que genera un solo elemento, esto permite detectar concentraciones más pequeñas de cualquier elemento y distinguir elementos de una manera más precisa. Esta técnica se conoce como espectrometría de longitudes de onda (WDS) y es más lenta que EDS.

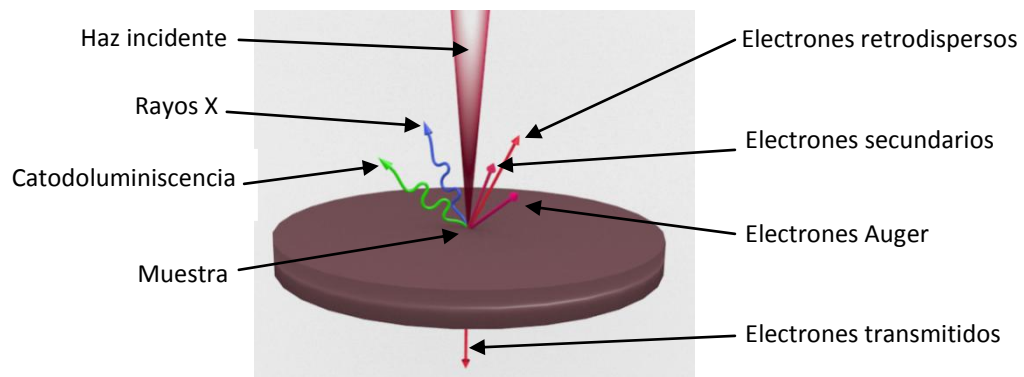


Figura 3.15. Interacción de los electrones con la muestra.

La resolución del equipo está determinada por el área mínima a la que se puede enfocar el haz de electrones, tiene un rango de aumentos que va desde 20X hasta 30 000X con una distancia focal de 35 mm.

Las muestras deben estar completamente secas y deben ser conductoras, si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono, para evitar que se cargue cuando es irradiada.

Referencias.

[1] Pankove, J. I. In Optical Processes in Semiconductors; Englewood Cliffs, N., Ed.; Prentice-Hall Inc.: 1971

[2] L. E. Brus, B. Laboratories, M. Hill, New Jersey 07974 (1987).

Capítulo 4. Resultados.

Los resultados de las medidas efectuadas para todas las muestras son muy semejantes entre si y evolucionan según un patrón que puede determinarse muy fácilmente. Como el numero de datos a analizar para todas las muestras es muy grande, se determinó presentar los más relevantes, que corresponden a las muestras con Al = 0.0 at.%, Al = 0.2 at.% y Al = 1.0 at.%.

4.1.- Difracción de rayos X.

El análisis de los difractogramas (figura 4.1 y figura 4.2) para las muestras seleccionadas, muestra que la estructura cristalina corresponde a la estructura hexagonal tipo wurtzita. Las constantes de red del ZnO tipo wurtzita en bulto son: $a= 3.348 \text{ \AA}$ y $c=5.24 \text{ \AA}$ [1], con la red completamente relajada. La distancia entre Zn y O en cada hexágono es de 1.80 \AA [2]. La energía de enlace del cristal con respecto a los átomos aislados Zn y O, es de 3.63 eV/átomo [3]. La relación entre el ángulo de difracción, distancia interplanar y los planos de la red se muestra en la tabla 4.1.

Angulo de difracción	Planos de la red	Distancia interplanar
2θ	(hkl)	\AA
31.737	(100)	2.817
34.379	(002)	2.606
36.215	(101)	2.478
47.489	(102)	1.913
56.536	(110)	1.626
62.787	(103)	1.478
67.873	(112)	1.379
69.009	(201)	1.368

Tabla 4.1. Planos de red, ángulo de difracción y distancia interplanar del ZnO tipo wurtzita.

Examinando los patrones de difracción de las películas depositadas por rotación (figura 4.1) y por inmersión (figura 4.2), notamos la dependencia que existe entre la cristalización de la película y la cantidad de aluminio presente. Para ambas técnicas se observa que las películas se van volviendo amorfas conforme aumenta la relación entre zinc y aluminio.

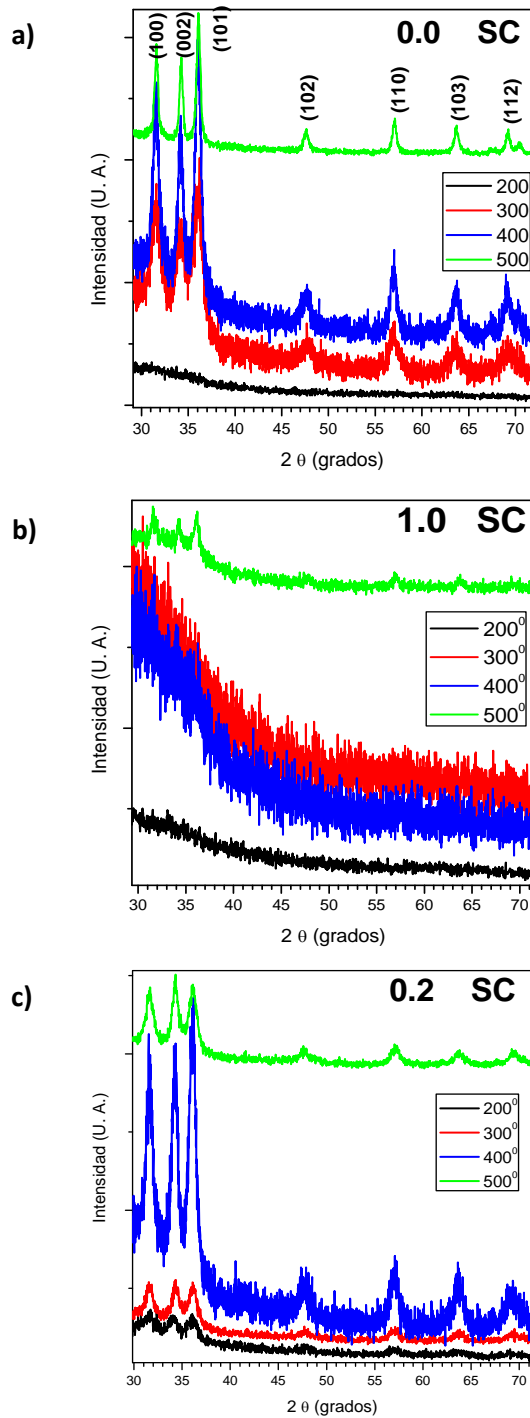


Figura 4.1. Películas depositadas por rotación (SC). a) Al = 0.0 at. %, b) Al = 0.2 at. % y c) Al = 1.0 at. %.

En esta figura se observa que, en el caso del proceso por SC, las películas son policristalinas, mostrando los picos de difracción correspondientes ZnO hexagonal, con estructura Wurtzita, cuyas direcciones planares están dadas en la figura (JCPDS No. 80-0075). Para el caso de las muestras obtenidas por inmersión (DC), los espectros de

difracción se muestran en la Figura 4.2. Del mismo modo, aparecen los picos de difracción del ZnO en estructura hexagonal tipo Wurtzita.

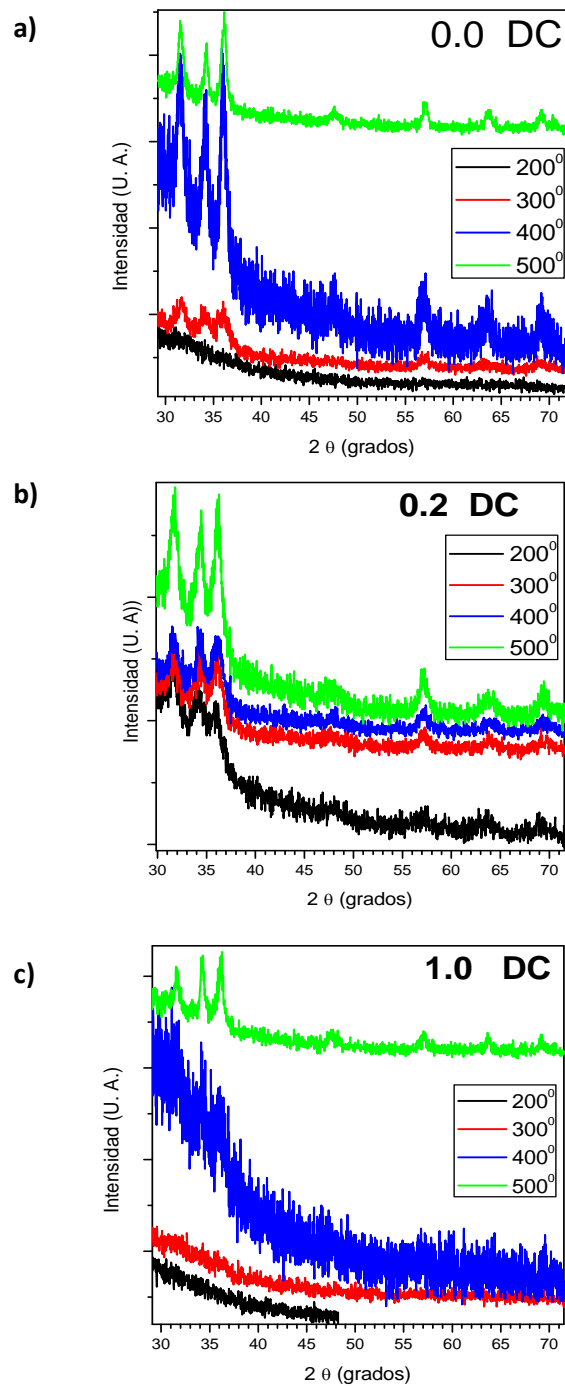


Figura 4.2. Películas depositadas por inmersión (DC). a) Al = 0.0 at. %, b) Al = 0.2 at. % y c) Al = 1.0 at. %.

Podemos observar tanto en las películas obtenidas por SC como las obtenidas por DC, que hay una tendencia a la amorfización al aumentar el contenido de aluminio en cantidades mayores a 0.2 % at. Se puede notar que las películas con aluminio Al =0.2 at. %, mantienen cristalización a todas las temperaturas.

4.1.1.- Tamaño de grano.

Para calcular el tamaño de grano de las películas de ZnO:Al, usamos el método de Williamson-Hall [4], la ecuación es la siguiente.

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X usados, D es el tamaño de grano, ϵ es un parámetro asociado a la tensión de la red, β es el ancho del pico en el punto medio entre su base y el máximo y θ el ángulo de difracción.

Dividiendo toda la ecuación 1 entre λ , tenemos.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\epsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

Si graficamos en el eje $x = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ y sobre el eje $y = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ se obtendrá una línea recta, la cual intercepta al eje y en el punto $1/D$ y tendrá una pendiente 4ϵ . A partir del punto de intercepción podemos calcular el tamaño de grano usando.

$$D = \frac{1}{\text{Intercepción}} \quad (3)$$

En la figura 4.3 se muestran las gráficas obtenidas con los datos de los espectros de difracción de RX, para calcular el tamaño de grano mediante la ecuación (3) para las películas en las cuales los picos de difracción están bien definidos.

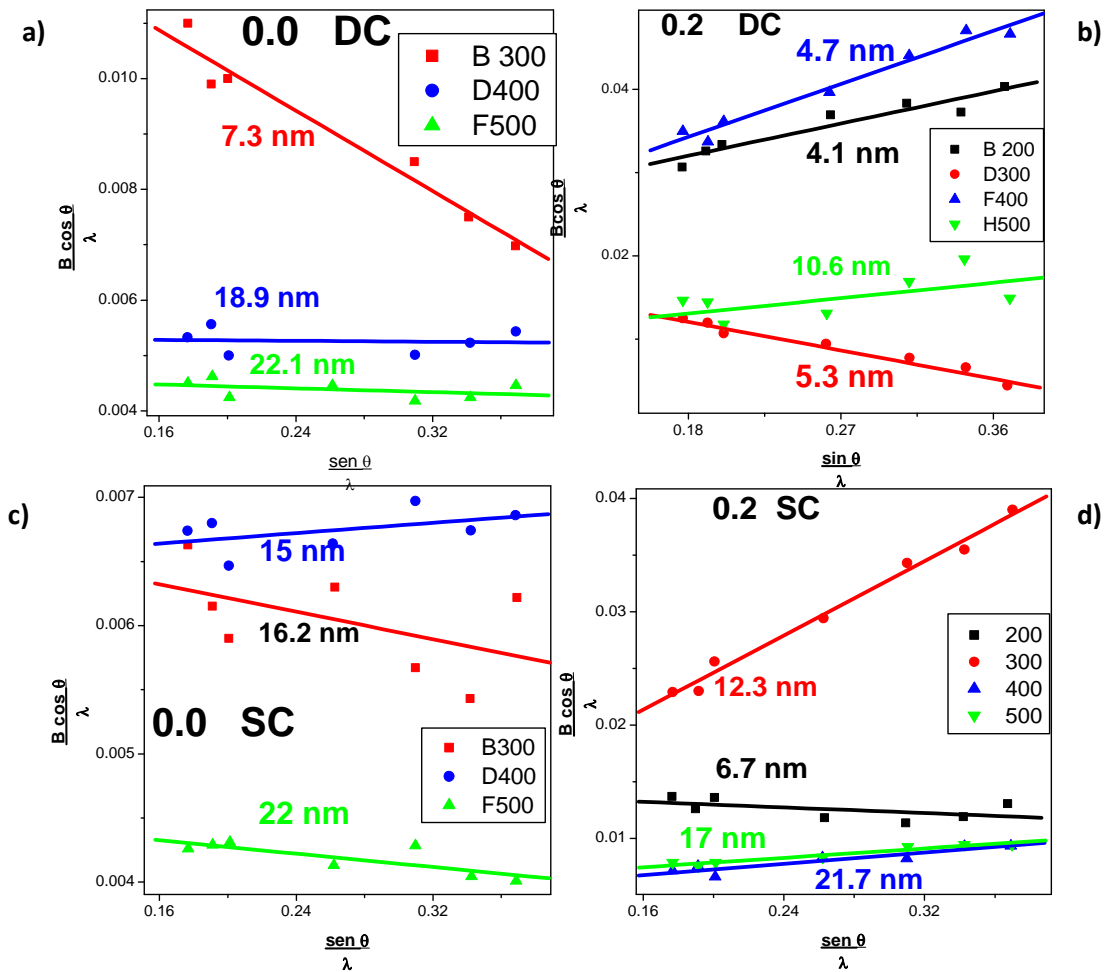


Figura 4.3. Cálculo del tamaño de grano. a) Al = 0.0 at. % y b) Al = 0.2 at. % fabricadas por inmersión (DC). c) Al = 0.0 at. % y d) Al = 0.2 at. %, fabricadas por rotación (SC)

La pendiente de las rectas representa la tensión existente en cada película: pendiente positiva indica una tensión de expansión, mientras que una pendiente negativa es señal de una tensión de compresión. Como puede observarse, las mayores tensiones se presentan en las figuras (a) y (c), siendo de tipo compresivo en la muestra sin aluminio tratada a 300°C y de tipo expansivo en la muestra con Al = 0.2 % at, tratada a 300°C . En la tabla 4.2 se muestran los tamaños de grano con respecto a la concentración de aluminio y tratamiento térmico.

	Razón	Tratamiento	Tamaño de
Técnica	Al/Zn	térmico	grano
	at. %	°C	nm
Inmersión	0	300	7.3
		400	18.9
		500	22.1
	0.2	200	4.1
		300	5.3
		400	4.7
		500	10.6
	1	400	0.8
		500	15.7
Rotación	0	300	16.2
		400	15
		500	22
	0.2	200	6.7
		300	12.3
		400	21.7
		500	17
	1	500	25.4

Tabla 4.2. Tamaños de grano.

Los mayores tamaños de grano se obtienen a la temperatura de 500⁰ C en todas las muestras.

4.1.2.- Densidad de la celda.

La densidad de un cristal se define como [5]

$$\rho = \frac{\Sigma A}{N_A V} \quad (4)$$

Donde ΣA es la suma de las masas atómicas de los átomos dentro de la celda unitaria, N_A es el numero de Avogadro y V el volumen de la celda unitaria. Si ΣA se expresa en gramos y V en (Å^3), la densidad resulta en gr/cm^3 y la ecuación (4) queda como

$$\rho = \frac{G \Sigma A}{V} \quad (5)$$

Donde $G = 1.66$

El ZnO con estructura cristalina tipo wurtzita tiene cuatro átomos dentro de su celda unitaria, dos de oxígeno y dos de zinc. Conociendo la masa atómica para ambos átomos, tenemos que $\Sigma A = 162.76$ gr.

Calculando el volumen de la celda unitaria a partir de su forma geométrica tenemos que

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (6)$$

Donde a y c son los parámetros de red. Estos parámetros pueden ser obtenidos mediante los índices de Miller (hkl) y la distancia interplanar para esos índices, por medio de la ecuación

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

Donde h, k, l son los índices de Miller, a y c los parámetros de red y d la distancia interplanar. La distancia interplanar se calcula a partir de la ecuación de Bragg

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (8)$$

Donde λ es la longitud de los rayos X y θ es el ángulo de difracción obtenido de los difractogramas.

Considerando los planos (100) y (002), la ecuación 7 se reduce a

$$a^2 = \frac{4}{3} h^2 d^2 \quad \text{y} \quad c^2 = l^2 d^2 \quad (9)$$

A partir de las ecuaciones desarrolladas anteriormente calculamos las distancias interplanares, parámetros de red, volumen y densidad de las películas, Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 4.3, 4.4. y 4.5

		Temperatura	Distancia interplanar		Parámetros de red		Volumen	Densidad
		°C	(1 0 0)	(0 0 2)	a [Å]	c [Å]	Å ³	gm/cm ³
Al/Zn = 0.0	Inm.	300	2.8045	2.6049	3.2383	5.2098	47.3165	5.7100
		400	2.8120	2.6054	3.2470	5.2109	47.5806	5.6783
		500	2.8056	2.5969	3.2396	5.1938	47.2074	5.7232
	Rot.	300	2.8076	2.5962	3.2419	5.1924	47.2618	5.7166
		400	2.8104	2.6018	3.2452	5.2036	47.4619	5.6925
		500	2.8056	2.5964	3.2396	5.1928	47.1985	5.7243

Tabla 4.3. Propiedades físicas de las películas con relación Al/Zn = 0.0.

		Temperatura	Distancia interplanar		Parámetros de red		Volumen	Densidad
		°C	(1 0 0)	(0 0 2)	a [Å]	c [Å]	Å ³	gm/cm ³
Al/Zn = 0.2	Inm.	200	2.8100	2.6042	3.2447	5.2085	47.4921	5.6889
		300	2.8048	2.5910	3.2387	5.1820	47.0745	5.7394
		400	2.8009	2.5892	3.2342	5.1785	46.9108	5.7594
		500	2.8029	2.5897	3.2365	5.1795	46.9876	5.7500
	Rot.	200	2.8301	2.6263	3.2679	5.2527	48.5814	5.5614
		300	2.8202	2.6033	3.2565	5.2066	47.8204	5.6499
		400	2.8060	2.5974	3.2402	5.1948	47.2336	5.7201
		500	2.8024	2.5919	3.2360	5.1838	47.0122	5.7470

Tabla 4.4. Propiedades físicas de las películas con relación Al/Zn = 0.2.

		Temperatura	Distancia interplanar		Parámetros de red		Volumen	Densidad
		°C	(1 0 0)	(0 0 2)	a [Å]	c [Å]	Å ³	gm/cm ³
Al/Zn = 1.0	Inm.	400	2.8466	2.6180	3.2870	5.2360	48.9936	5.5146
		500	2.8054	2.5968	3.2394	5.1936	47.2013	5.7240
	Rot.	500	2.8189	2.6103	3.2550	5.2206	47.9052	5.6399

Tabla 4.5. Propiedades físicas de las películas con relación Al/Zn = 1.0.

En la figura 4.4 graficamos la densidad contra la temperatura para observar la evolución de la misma.

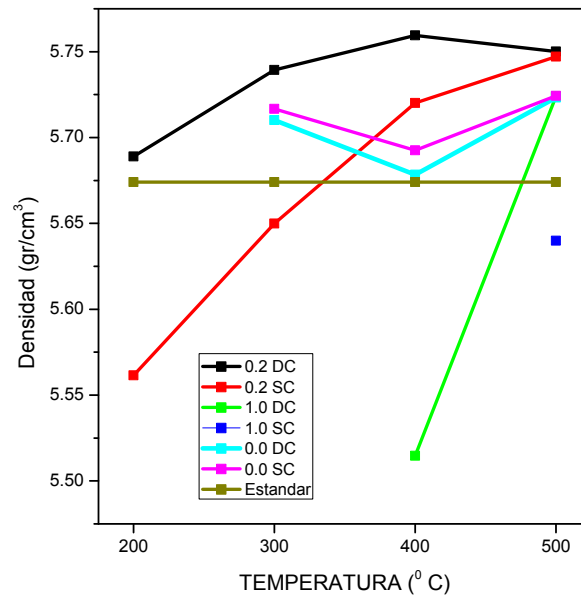


Figura 4.4. Evolución de la densidad de la celda unitaria con la temperatura.

Por arriba del valor en bulto la celda esta encogida y por debajo del valor en bulto la celda esta expandida, de la figura 4.4 podemos concluir.

- Las películas con Al = 0.0 at. % son las celdas menos tensas y se mantienen constantes durante el tratamiento térmico.
- Las películas con Al = 0.2 at. % presentan un encogimiento a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico.
- Las películas con Al = 1.0 at. % no se puede deducir un comportamiento, ya que a bajas temperaturas no se pueden observar picos de difracción.

4.1.3.- Tensión expansiva.

El estiramiento está definido por las siguientes ecuaciones [6]

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{a_{film} - a_0}{a_0} \quad \text{y} \quad \varepsilon_{33} = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \quad (10)$$

Donde ϵ_{11} y ϵ_{22} representan los coeficientes de estiramiento en las direcciones x e y respectivamente y están relacionados con el parámetro de red a , ϵ_{33} es el estiramiento en la dirección z y está relacionado con el parámetro c .

A continuación se muestran las graficas de estiramiento de los parámetros a y c , para las películas con Al = 0.2 at. %.

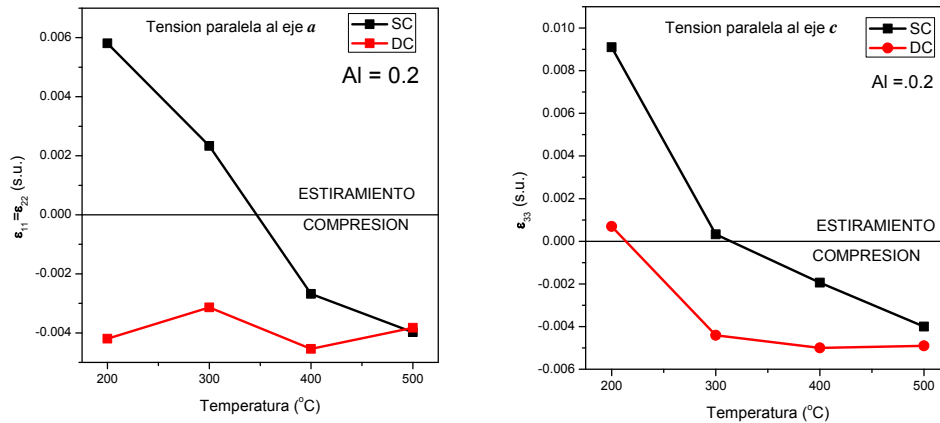


Figura 4.5. Estiramiento del eje a) a y el eje b) c .

En general, el parámetro a de la celda de ZnO fabricada por DC permanece encogido, mientras que el parámetro c sufre ligeros cambios al pasar de 200 a 300⁰ C. La fabricación por SC produce los mayores cambios con la temperatura, sobre ambos parámetros. Las películas por rotación con tratamiento térmico a 200 °C y 300 °C se encuentran sometidas a expansión, pero a partir de 400 °C empiezan a encogerse. Estas muestras presentan la mayor razón de encogimiento, que en algunos puntos puede romper la superficie de la película. Este efecto no se observa en las películas por DC, probablemente debido al proceso mismo de fabricación, que requiere velocidades de deposición muy bajas, comparadas con el proceso SC.

4.2.- Absorción óptica UV-Vis.

La absorción óptica nos permite determina el ancho de la brecha prohibida (E_g). Así mismo podemos revisar el efecto de la introducción de aluminio en la transparencia de las películas. En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se pueden observar las graficas de absorción óptica.

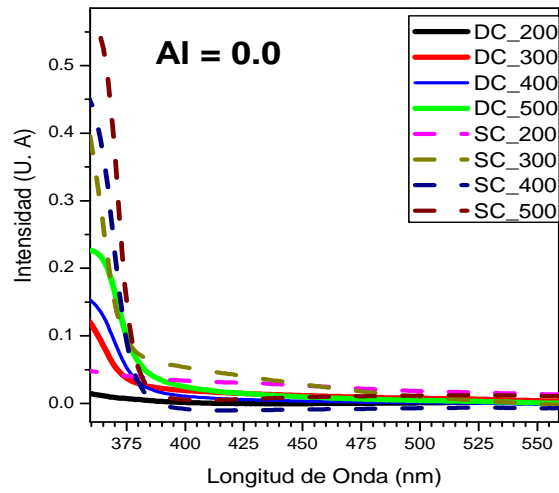


Figura 4.6. Absorción óptica de las muestras con Al = 0.0 at. %.

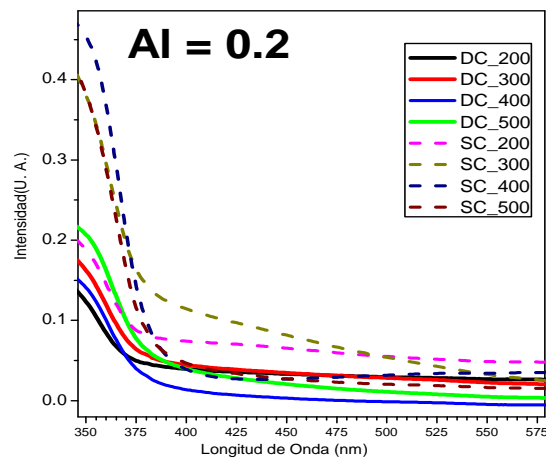


Figura 4.7. Absorción óptica de las muestras con Al = 0.2 at. %.

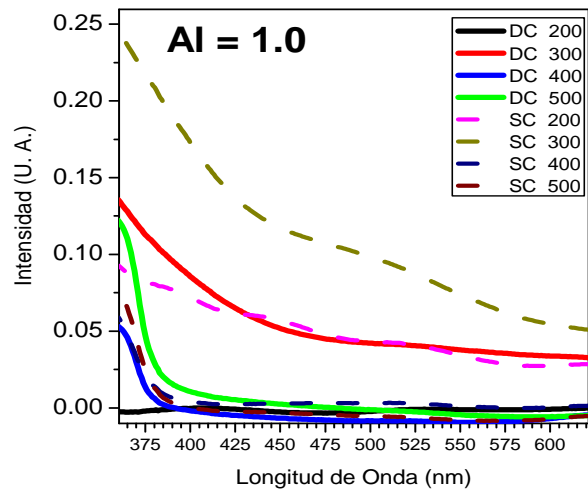


Figura 4.8. Absorción óptica de las muestras con Al = 1.0 at. %.

Se pueden observar los siguientes valores (máximos) de absorción y transmisión (%)

		Al = 0.0 %	Al = 0.2 %	Al = 1.0 %
DC	Absorción	0.22	0.31	0.13
	Transmisión	0.78	0.69	0.87
SC	Absorción	0.56	0.74	0.25
	Transmisión	0.44	0.26	0.75

Tabla 4.6. Valores máximos de absorción y transmisión.

Las películas más transparentes son las fabricadas por inmersión. Se puede observar que los mayores porcentajes de transmisión se obtienen para la mayor cantidad de aluminio en los dos procesos (87 % y 75 %). Por lo tanto, con el aluminio las películas se vuelven más transparentes y más amorfas

4.2.1.- Cálculo del ancho de banda prohibida (E_g).

Para evaluar el ancho de la banda por transición directa hacemos uso del método y ecuaciones descritas en el capítulo 3, sección 3.2.2. Esto consiste en graficar la $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$, localizamos la parte lineal de la gráfica para hacer un ajuste a una línea recta. El punto donde intercepta esta línea con el eje x es el valor del ancho de banda prohibida, en la figura 4.9 podemos observar un ejemplo de cómo se hizo el cálculo para una gráfica.

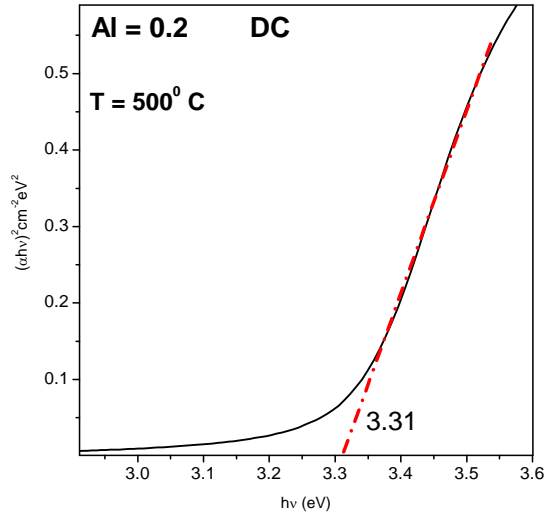


Figura 4.9. Cálculo de E_g para la película con Al = 0.2 at. %, con tratamiento térmico a 500 °C fabricada por inmersión.

En la siguiente tabla se muestran los valores del ancho de banda prohibida, calculado para todas las películas.

Al/Zn	Tratamiento	Eg (eV)/Grano (nm)	
		DC	SC
0	200	3.4	3.17
	300	3.34/7.3	3.35/16.2
	400	3.30/18.9	3.32/15.0
	500	3.29/22.1	3.31/22.0
0.2	200	3.36/4.1	3.31/6.7
	300	3.33/5.3	3.31/12.3
	400	3.34/4.7	3.31/21.7
	500	3.31/10.6	3.32/17
1	200	3.22	3.09
	300	3.1	3.07
	400	3.31/0.8	3.31
	500	3.29/15.7	3.30/25.4

Tabla 4.7. Valores del ancho de banda prohibida.

A continuación se muestra la grafica de la energía de la banda prohibida contra la temperatura, en ella podemos apreciar la evolución del ancho de banda.

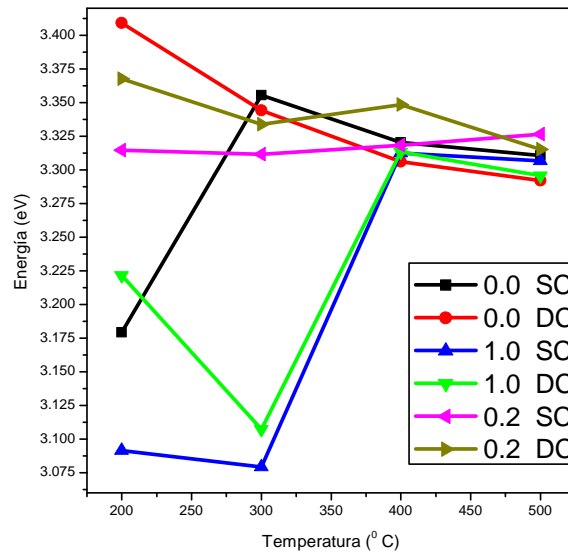


Figura 4.10. Evolución de Eg contra temperatura.

De la figura 4.10 podemos concluir

- Las muestras que contiene Al = 0.2 at. % mantienen el valor de Eg en el orden del gap del bulto durante el tratamiento térmico.
- Las muestras con Al = 0.0 at. % presentan variaciones a 200 °C pero se mantienen cerca del gap en bulto después de 300 °C.
- Las muestras con Al = 1.0 at. % son las muestras que presentan más variación y solo después del tratamiento térmico a 400 °C se aproximan al valor del gap del bulto

4.3.- Absorción óptica IR.

La técnica de absorción por IR, como se mencionó en el capítulo 2, es utilizada para analizar las moléculas de un material. Nuestro análisis se centrará en los valores de vibración de los ligandos Zn-O, Al-O y Zn- OH.

Los ligandos **Zn-O** se encuentran a frecuencias por debajo del rango observado en las medidas de IR en nuestro trabajo $< 600 \text{ cm}^{-1}$. Los ligandos **Al-O** se encuentran en la banda $900-1100 \text{ cm}^{-1}$ [7, 8]. Los ligandos **Zn-OH**, **Zn-C-O** se encuentran en $1300-1400$ [9]. Los grupos **OH** se encuentran en $3000-3600$

En la figura 4.11 se muestra la grafica de absorción IR para las películas fabricadas por inmersión, con el máximo contenido de aluminio, tratadas a 200 , 300 , 400 y 500°C .

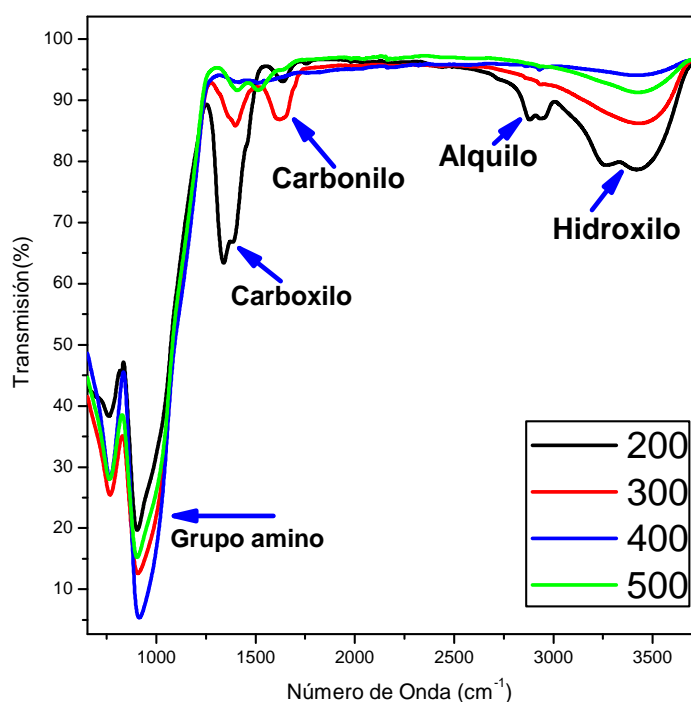


Figura 4.11. Espectro de IR de películas depositadas por inmersión con tratamiento térmico a: 200°C , 300°C , 400°C y 500°C .

En este caso general se tienen las siguientes descripciones: 765 cm^{-1} : vibraciones de unidades tetragonales de AlO_4 [10]. $897-923$ Vibraciones de grupos amino (NH) [11]. $1200-1700 \text{ cm}^{-1}$: vibraciones de grupos carbonilo, carboxilo, Zn-C, Zn-OH y Al-OH [12]. $2950-2980 \text{ cm}^{-1}$: Vibraciones de grupos alquilo C-H. $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$: vibraciones de grupos hidroxilo (O-H)

En la Figura 4.12 se comparan los espectros IR de las muestras depositadas por rotación (SC), tratadas a 200, 300 y 500⁰ C

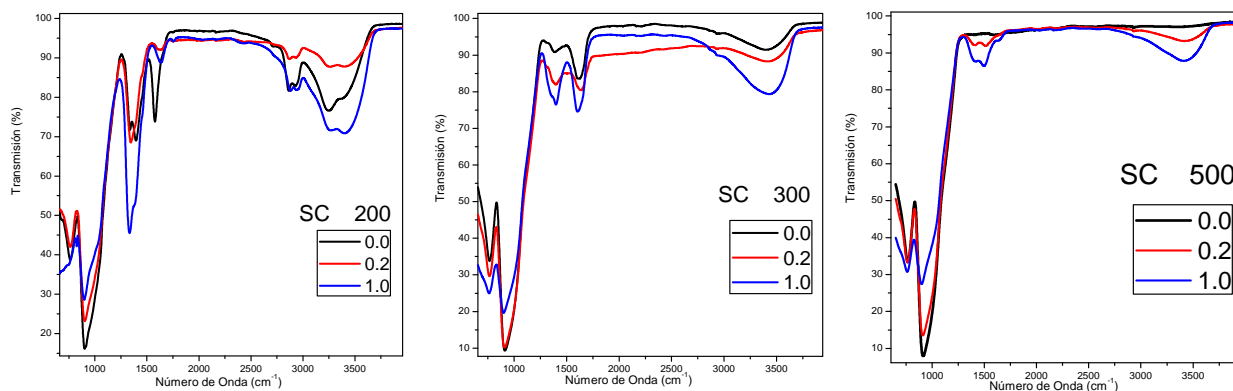


Figura 4.12. Espectro de IR de películas depositadas por rotación con tratamiento térmico a: a) 200 °C, b) 300 °C y c) 500 °C

En la Figura 4.13 se comparan los espectros de las películas depositadas por inmersión (DC) tratadas a 200, 300 y 500⁰ C

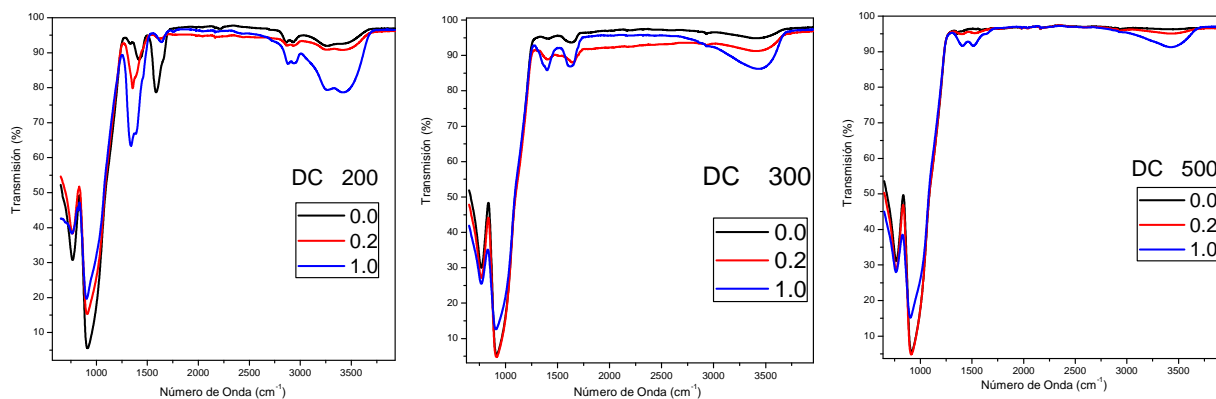


Figura 4.13. Espectro de IR de películas depositadas por inmersión con tratamiento térmico a: a) 200 °C, b) 300 °C y c) 500 °C

Se puede observar en las figuras 4.12 y 4.13 que los grupos C=O disminuyen con los tratamientos térmicos. No así la banda en 900 cm^{-1} (grupos amino). Los grupos alquilo (C-H) sólo existen a baja temperatura (200° C .). Los grupos OH se reducen con la temperatura, y en las muestras sin aluminio desaparecen totalmente. Con aluminio no desaparecen: existen vibraciones OH en las muestras con aluminio, que sugieren la existencia de enlaces Al-OH relacionados con óxidos de aluminio, que siguen apareciendo en las muestras tratadas a 500° C .

4.4.- Fotoluminiscencia.

En las Figuras 4.14 y 4.15 se presentan los espectros de emisión de las muestras fabricadas por inmersión (DC) y rotación (SC) respectivamente, tratadas a $200, 300, 400$ y 500° C

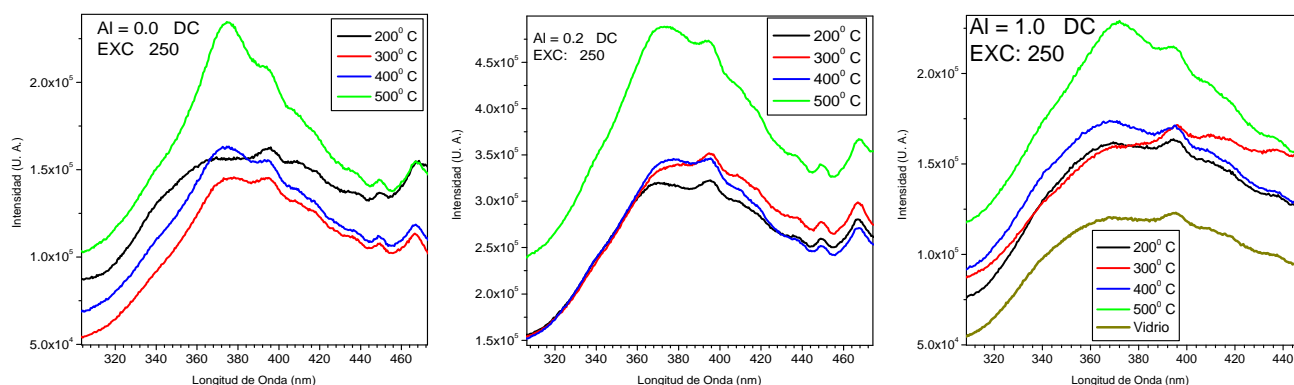


Figura 4.14. Espectro de IR de películas depositadas por inmersión con contenidos de aluminio Al = 0.0, 0.2 y 1.0 % at.

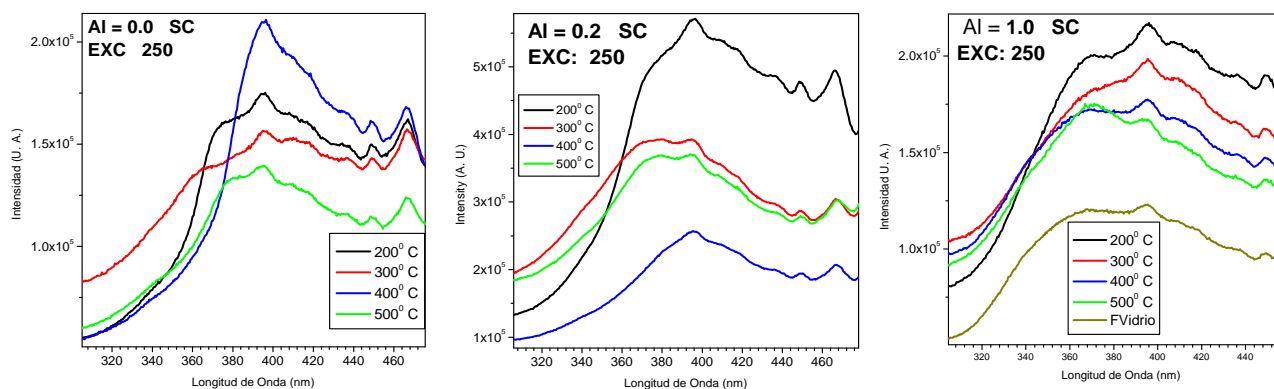


Figura 4.15. Espectro de IR de películas depositadas por inmersión con Contenidos de aluminio Al = 0.0, 0.2 y 1.0 % at.

En las figuras se presentan los espectros de luminiscencia, con una excitación en 250 nm. Se ha agregado el espectro de emisión del vidrio (substrato) en las figuras de las muestras con Al = 1.0 % at. Todos los espectros muestran una banda centrada alrededor de 370 nm (región de absorción UV), valor igual a 3.35 eV y que se debe a transiciones desde la banda de conducción a la banda de valencia del ZnO. La banda está estructurada, y se observan sub-bandas asociadas con defectos de la red. El espectro de emisión del vidrio nos permite discriminar las bandas asociadas a las películas, de las emisiones asociadas al substrato.

4.5.- Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Los espectros de XPS se presentan en la Figura 4.16, para las muestras fabricadas tanto por inmersión (DC) como por rotación (SC)

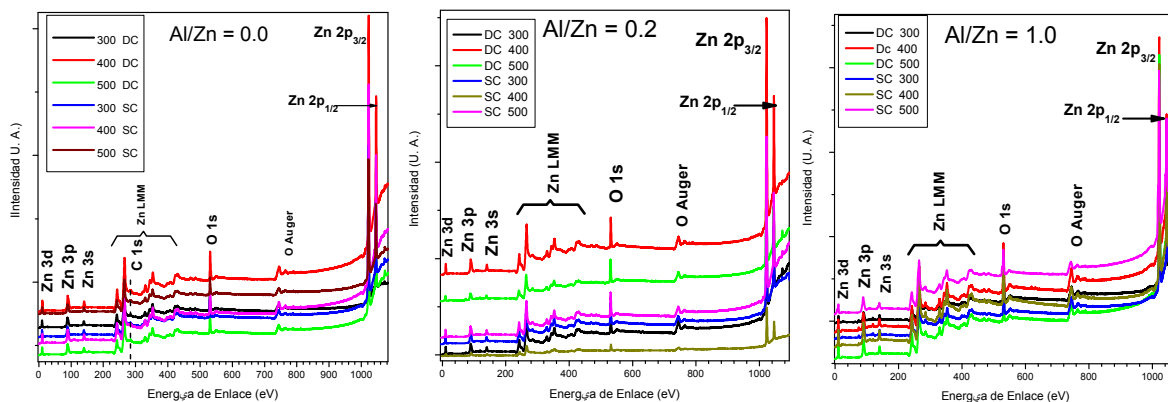


Figura 4.16. Espectros de XPS de películas depositadas por inmersión (DC) y rotación (SC) con Contenidos de aluminio Al = 0.0, 0.2 y 1.0 % at.

Estos espectros de las películas crecidas por DC y SC, a tres temperaturas de tratamiento (300, 400 y 500° C) muestran los picos de energía de enlace debidos al Zinc y al Oxígeno como los más prominentes. Como referencia técnica se ubicó el pico de C 1s en 284.7 eV. En la Figura 4.17 se muestra el espectro de XPS para las muestras con Al = 0.2 % at. tratadas a 300, 400 y 500⁰ C, para las energías de enlace del Zinc.

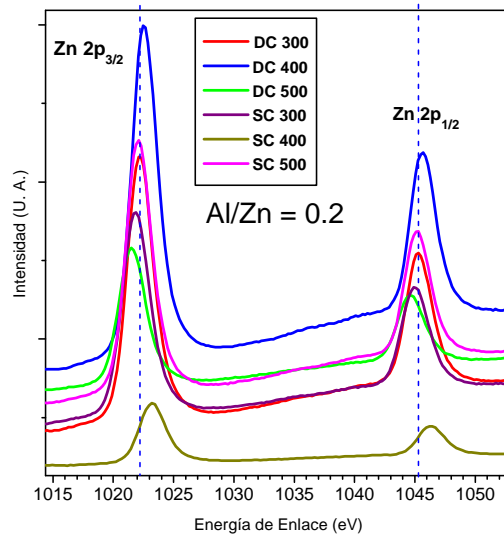


Figura 4.17. Energía de enlace de los picos Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2} de películas depositadas por inmersión (DC) y rotación (SC) con contenidos de aluminio 0.2 % at. tratadas a 300, 400 y 500^o C

Las posiciones de los picos asignados al Zn2p_{3/2} y Zn2p_{1/2} ocurren aproximadamente en 1022 y 1045 eV (señalados en la figura con líneas verticales), lo que significa una diferencia constante de 23 eV, que coincide con la energía del doblete por acoplamiento spin-órbita para el Zn²⁺ estequiométrico. [13] Los picos desplazados visiblemente hacia energías mayores, corresponden a Zn con alta energía de enlace (no estequiométrico)

En la Figura 4.18 se presenta el espectro de XPS correspondiente a la energía de enlace del oxígeno, para las muestras con Al = 0.2 % at.

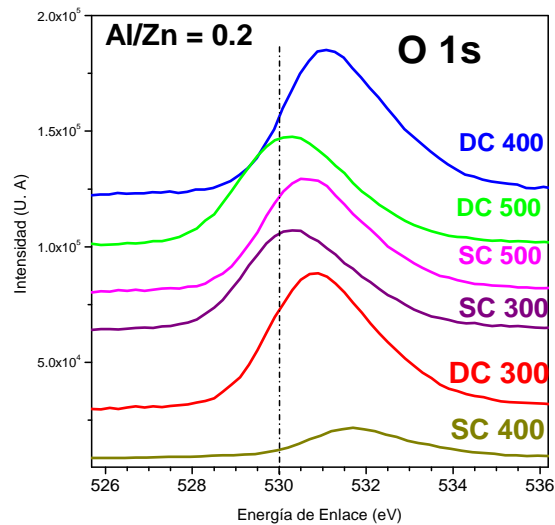


Figura 4.18. Energía de enlace de los picos O 1s de películas depositadas por inmersión (DC) y rotación (SC) con contenidos de aluminio 0.2 % at. tratadas a 300, 400 y 500^o C

El valor 530 eV es atribuido a iones O^{2-} en la estructura wurtzita del ZnO hexagonal en bulto. Una línea vertical señala este valor. Las distintas intensidades de esta componente indican la concentración de enlaces Zn-O estequiométrico en las películas. Como puede verse, los picos de O1s están ligeramente desplazados hacia mayores energías. Ello indica la presencia de iones oxígeno fuertemente ligados a la red. Este oxígeno de alta energía pudiera estar relacionado con óxidos Al-O, cuya energía es mayor a 530 eV. Las muestras más estequiométricas se observan para las películas tratadas a $500^{\circ}C$, mientras que las menos estequiométricas se observan a 300 y $400^{\circ}C$. Los picos son asimétricos, lo que indica cierta estructura que puede investigarse mediante descomposición gaussiana. En la Figura 4.19 se presenta la energía de enlace del aluminio en las muestras con Al = 0.2 % at.

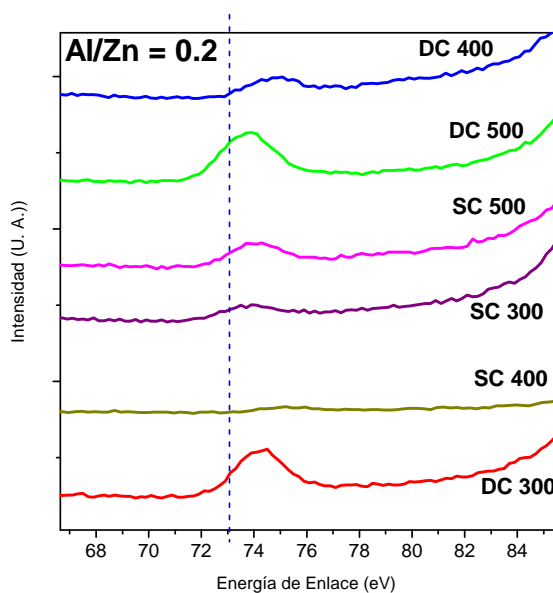


Figura 4.19. Energía de enlace de los picos Al 2p de películas depositadas por inmersión (DC) y rotación (SC) con contenidos de aluminio 0.2 % at. tratadas a 300 , 400 y $500^{\circ}C$

El valor aceptado para la energía de enlace del aluminio metálico, se encuentra reportado alrededor de 73 eV [14]. Por otro lado, el óxido de aluminio (alúmina) tiene una energía de enlace mayor que 74 eV [15], y en los espectros de Rx no se detectan óxidos de aluminio. Probablemente estas energías corresponden a enlaces del tipo Zn-Al-O.

4.6.- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Las imágenes obtenidas por AFM para las películas con Al = 0.0 at. % y depositadas por rotación se muestran en la figura 4.20.

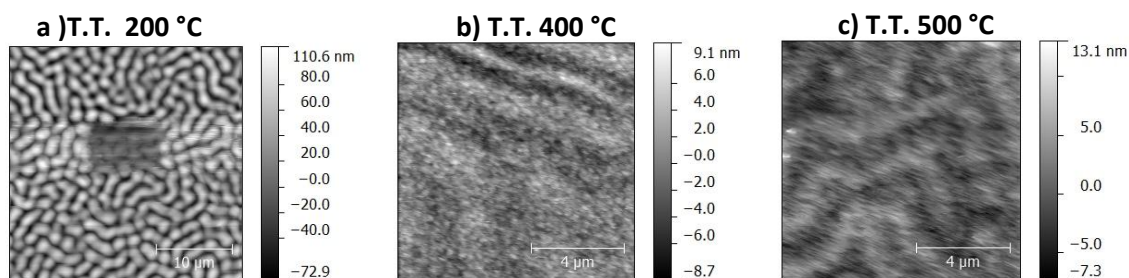


Figura 4.20 Imágenes de AFM con Al = 0.0 at. % depositadas por rotación.

En la figura 4.21 se muestran las imágenes obtenidas para las películas con Al = 0.2 depositadas por rotación e inmersión.

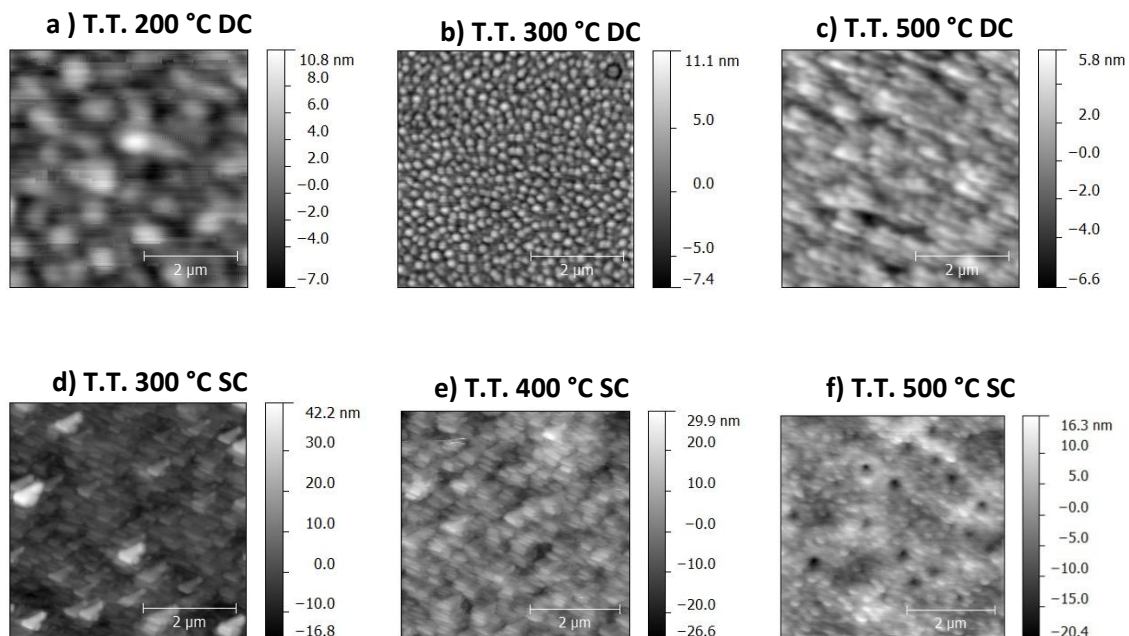


Figura 4.21 Imágenes de AFM con Al = 0.2 at. % depositadas por inmersión (arriba) y por rotación (abajo).

Por último, en la figura 4.22 se muestran las imágenes obtenidas para las películas con Al = 1.0 at. %, también depositadas por ambas técnicas.

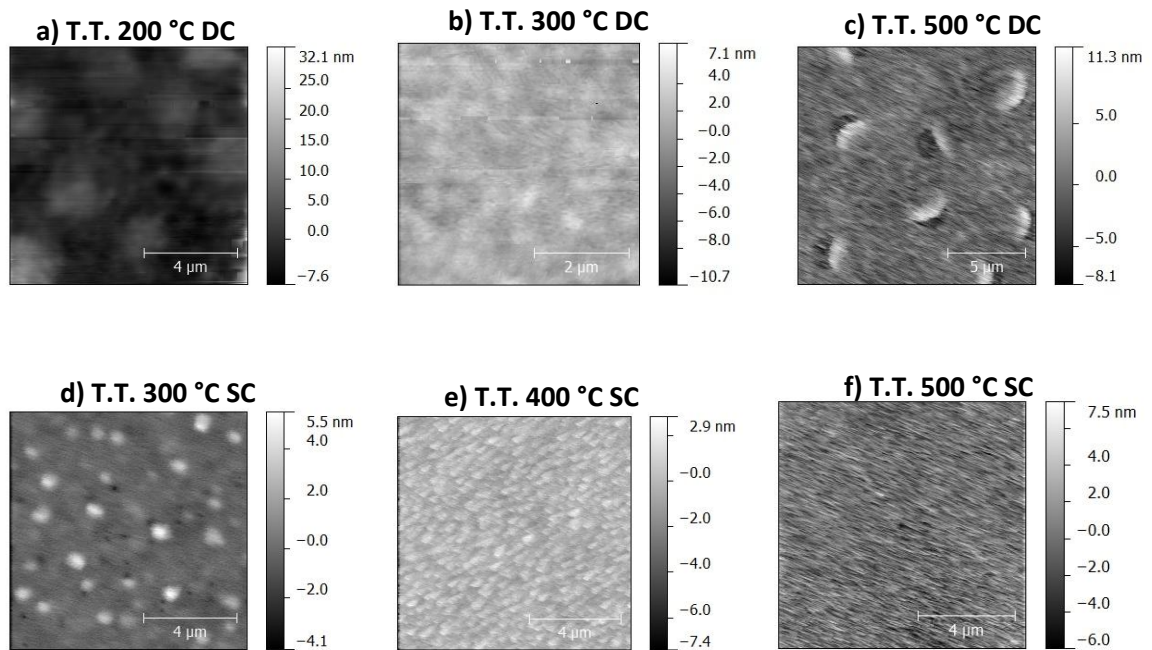


Figura 4.22 Imágenes de AFM con Al = 1.0 at. % depositadas por inmersión (arriba) y por rotación (abajo).

De las imágenes anteriores podemos notar que las películas producidas por rotación resultan con una geometría superficial en forma triangular, las películas producidas por inmersión toman una geometría esférica, mientras que las películas sin aluminio depositadas por rotación toman una geometría tipo “gusano”.

4.7.-Imágenes de Microscopio electrónico de Barrido (SEM) (Scanning Electron Microscope).

Estas imágenes permiten una ampliación de la imagen microscópica de la superficie, hasta una escala de 200 nm. Se muestra en la figura 4.23 imágenes de las muestras con Al = 0.2 at %, fabricadas por inmersión, tratadas a 500⁰ C.

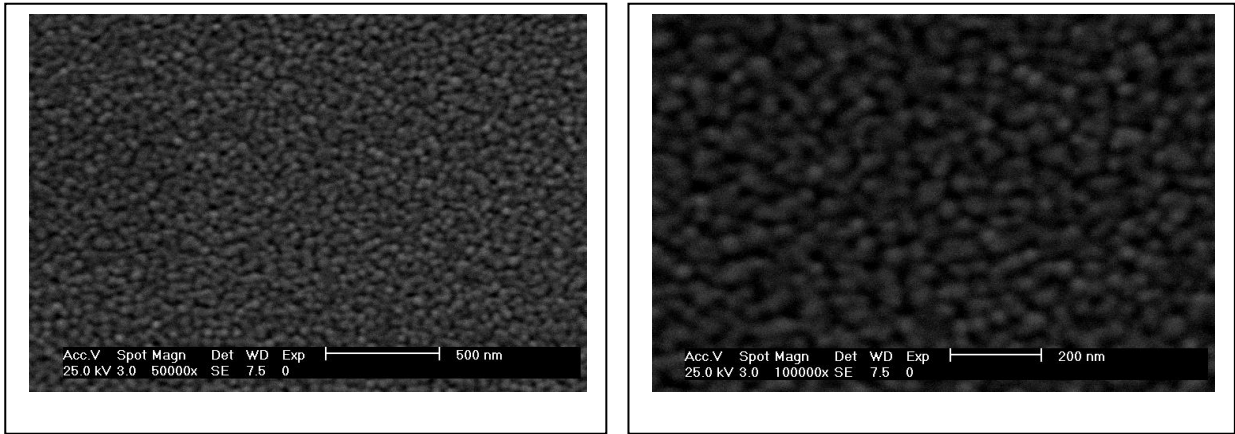


Figura 4.23. Imágenes de SEM para muestras con Al = 0.2, tratadas a 500⁰ C, fabricadas por inmersión.

En estas figuras es posible observar granos de ZnO del orden de 50 nm de diámetro, que no representan exactamente el cálculo realizado de los patrones de RX mediante la fórmula de Williamson-Hall, ya que las imágenes de SEM corresponden a aglomeramientos de granos cristalinos más pequeños.

Referencias.

- [1] R.B. Heller, J. McGannon, A.H. Weber, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 1283.
- [2] Mingwen Zhao, Yueyuan Xia, Zhenyu Tan, Xiangdong Liu, Liangmo Mei, *Physics Letters A* 372 (2007) 39–43
- [3] B. Meyer, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 045416.
- [4] Semaltianos N G, Karczewski G, Hu B, Wojtowicz T and Furdyna J K 1995 *Phys. Rev. B* 24 17499
- [5] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison Wesley, Reading, Mass, 1978).
- [6] Y. F. Li, B. Yao, Y. M. Lu, Y. Q. Gai, C. X. Cong, Z. Z. Zhang, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, B. H. Li, D. Z. Shen, X. W. Fan, and Z. K. Tang *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 104, 083516 2008
- [7] F. J. Ezema, U. O. Nwankwo, *J. Optoelectron. Biomed. Mater.* 1 167 (2010)
- [8] S. K. F. Ahmed, S. Khan, P. K. Ghosh, M. K. Mitra, K. K. Chattopaghyay, *J. Sol-Gel Technol.* 39, 241 (2006)
- [9] S. Music, S. Popovic, M. Maljkovic, D. Dragevic, *J. of Iloys and Compounds* (2002) 324
- [10] K. V. Chernyakova, I. A. Vrublevsky, M. I. Ivanovskaya, D. A. Kotsikau
J. of Appl. Spectr. 79, (2012)
- [11] Chen-Hsien Hsie, *Chinese Chem Soc.* , 54, 31-34 (2007)
- [12] J. H. Taylor, C. H. Amberg, *Can. J. Chem*, 39, 535 (1961)
- [13] Wei X.Q. Man B. Y., Liu M. Xue C. S. Zhuang H. Z. Yang C. *Phys. B* (2007) 388, pp 145
- [14] D. Briggs, M. P. Sea *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons (New York) 1983.

[15] Y. C. Kim, H. H. Park, J. S. Chun, W. J. Lee *Thin Solid Films* 237, 57 (1994)

Capítulo 5. Análisis y Discusión de Resultados.

5.1.-Difracción de RX.

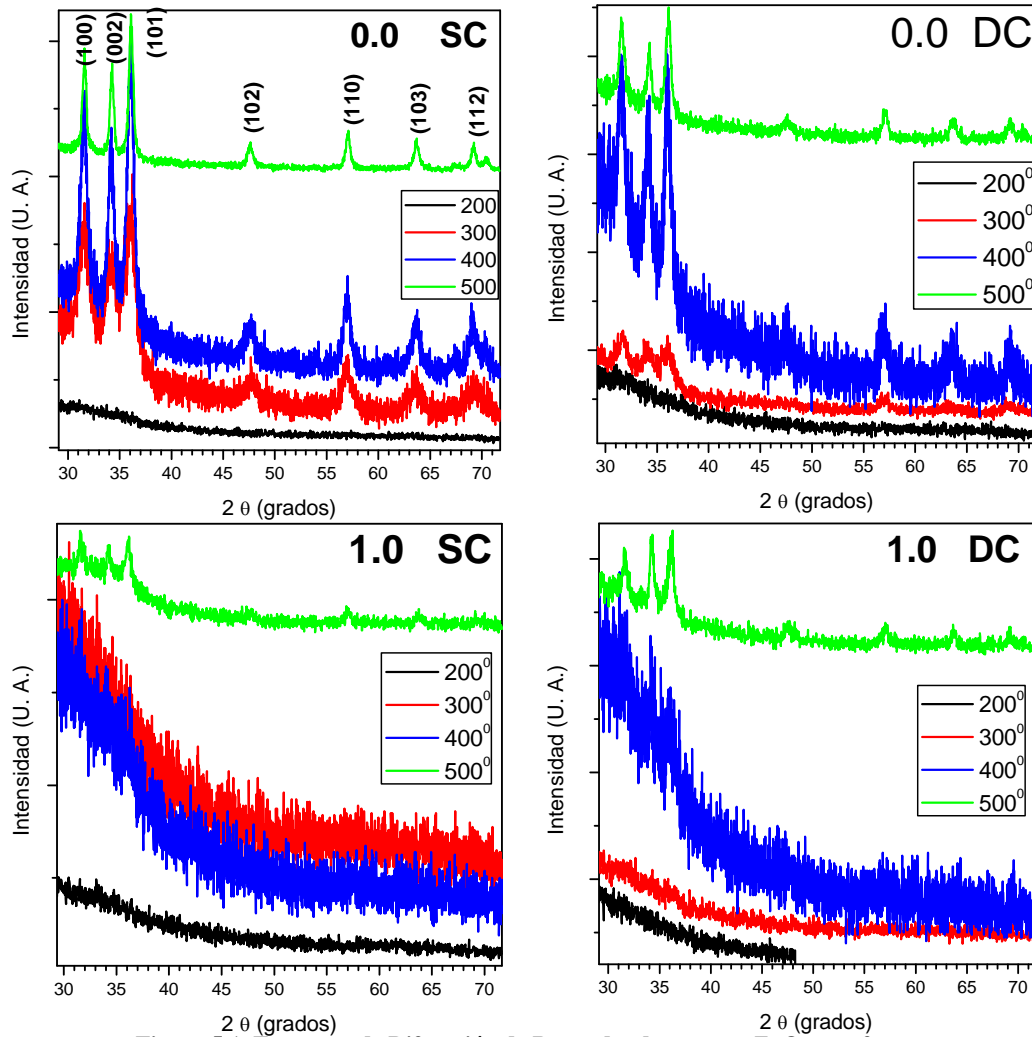


Figura 5.1. Espectros de Difracción de Rx en donde aparece ZnO amorfo.

En la Figura 5.1 se comparan los espectros de las muestras que resultaron amorfas con las cristalinas. Tanto las muestras sin aluminio, como las que tienen la mayor cantidad de aluminio, tienen fase amorfa a la temperatura de secado (200°C). Las muestras con $\text{Al} = 1.0\%$ tienen fase amorfa hasta los 400°C . Las películas fabricadas con $\text{Al} = 0.2\%$

resultaron cristalinas a todas las temperaturas. Por tanto, en nuestro trabajo existe un valor óptimo de impurezas de aluminio (0.2 %) con el cual se obtiene ZnO cristalino a todas las temperaturas. Esto debe relacionarse con la clase de compuestos químicos que se forman en la matriz a base de acetatos, mediante el proceso de Sol- Gel.

5.2.-Procesos químicos.

5.2.1.-Películas sin aluminio.

La hidrólisis del acetato de zinc (saponificación) produce ácido acético (CH_3COOH). El acetato utilizado $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se transforma en monoacetato $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ y de aquí se produce hidróxido de zinc, el cual no es detectado por RX, pues probablemente es amorfo. Este hidróxido, con tratamientos térmicos, produce ZnO:

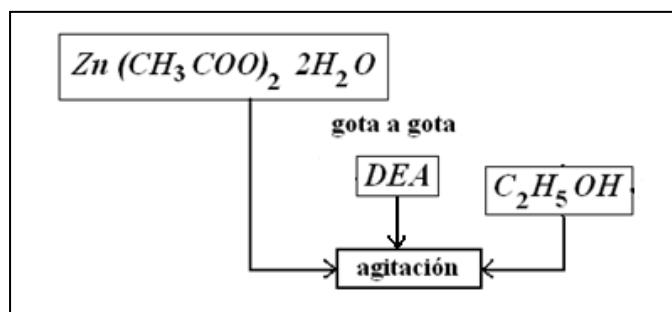
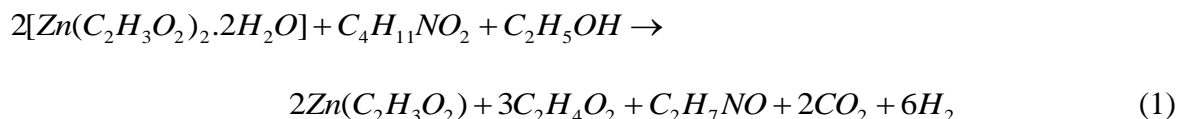
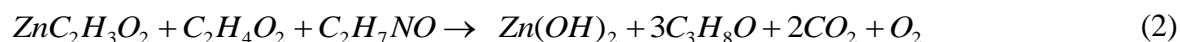


Figura 5.2. Diagrama de flujo de fabricación de películas sin aluminio.

En presencia de Dietanolamina y etanol, el acetato de zinc se transforma en monoacetato de zinc y ácido acético. También la dietanolamina se reduce a etanolamina. La reacción es:



A su vez, el monoacetato en presencia del ácido acético se descompone en hidróxido de zinc y un alcohol (isopropílico):



Con tratamiento térmico, el hidróxido se descompone en ZnO + Agua, la cual es evaporada junto con el alcohol.

5.2.2.- Películas con aluminio.

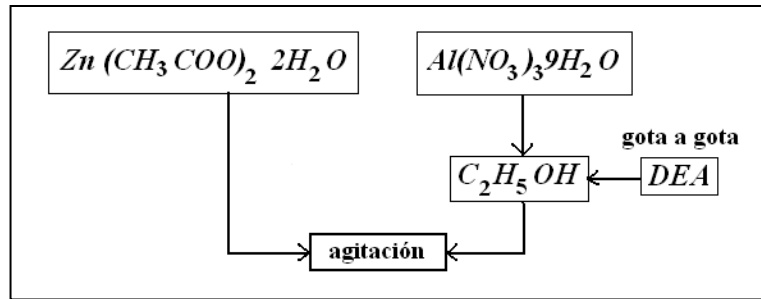
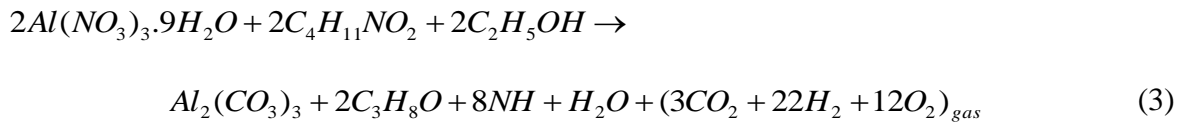
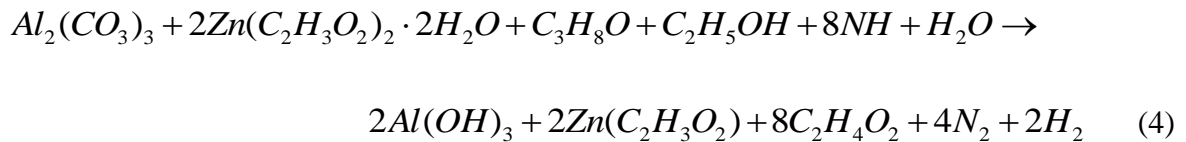


Figura 5.3. Diagrama de flujo de fabricación de películas agregando aluminio.

La reacción química con aluminio deriva en carbonato de aluminio, alcohol y agua:

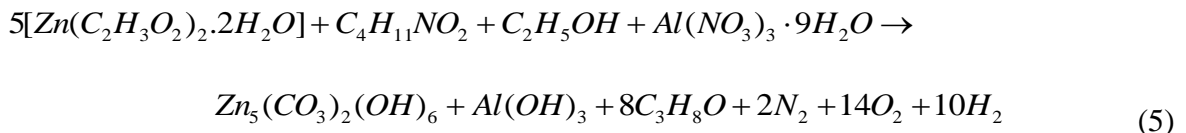


Ahora, el acetato de zinc disuelto en etanol y agregado a esta solución:



Se forma de nuevo monoacetato de zinc, hidróxido de aluminio y ácido acético. De aquí, el zinc en presencia del ácido acético se transforma en hidróxido de zinc, y se tiene la ecuación (2), más el hidróxido de aluminio. Los tratamientos térmicos inducen la formación de ZnO.

En las películas amorfas, la concentración de Zinc es reducida drásticamente cuando se forma hidrocincita, de acuerdo con la siguiente ecuación:



En este caso se observa que aparecen de nuevo hidróxidos de aluminio, pero no aparecen carbonatos de aluminio.

Resumiendo, el ZnO se produce a partir de la formación de monoacetato de zinc y ácido acético. La reacción entre estos dos materiales produce hidróxido de Zinc en las muestras sin aluminio, y también en las muestras con aluminio, siempre que éste se transforme primero en carbonato de aluminio. Los tratamientos térmicos generan el ZnO. Pero, a partir de volúmenes > 2 % de aluminio ya no se forman carbonatos de aluminio ni hidróxidos de zinc, y empieza a aparecer hidrocincita, lo que debe ocurrir a expensas de grandes volúmenes de Zinc y esto a su vez inhibe el crecimiento de granos de ZnO. Estos procesos químicos explican la amorficidad de las películas en los difractogramas de RX.

5.2.-Análisis de Absorción Óptica.

Las películas tienen una transparencia del orden del 80 %. El análisis de la absorción óptica nos permite estimar el ancho de banda prohibida del ZnO fabricado en este trabajo. De acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 4, los valores E_g se encuentra alrededor del valor en bulto para este material: 3.3 eV. En la Tabla 5.1 se muestran los valores obtenidos

Al/Zn	Tratamiento T (Grados C)	E_g (DC) (eV)	E_g (SC) (eV)
0.0	200	3.40 (A)	3.17 (A)
	300	3.34	3.35
	400	3.30	3.32
	500	3.29	3.31
0.2	200	3.36	3.31
	300	3.33	3.31
	400	3.34	3.31
	500	3.31	3.32
1.0	200	3.22 (A)	3.09 (A)
	300	3.10 (A)	3.07 (A)
	400	3.31	3.31
	500	3.29	3.30

Tabla 5.1.-Valores de banda prohibida para todas las muestras. Se indican los casos en que estas muestras son amorfas (A).

Las películas marcadas con (A) son amorfas, de acuerdo a los resultados de Difracción de RX. En todos estos casos, mediante absorción óptica es posible detectar señales de absorción correspondiente a ZnO, en donde el valor estimado de E_g no corresponde al valor

promedio del ZnO en bulto, pues en estos casos, los granos de ZnO se encuentran tensionados, ya sea por compresión o bien por expansión.

5.3.-Análisis de IR.

5.3.1.- Absorción de grupos -OH.

Las vibraciones asociadas a enlaces -OH se encuentran localizadas en $3000-3600\text{ cm}^{-1}$. En la figura 5.4 se comparan los espectros de absorción IR de todas las muestras.

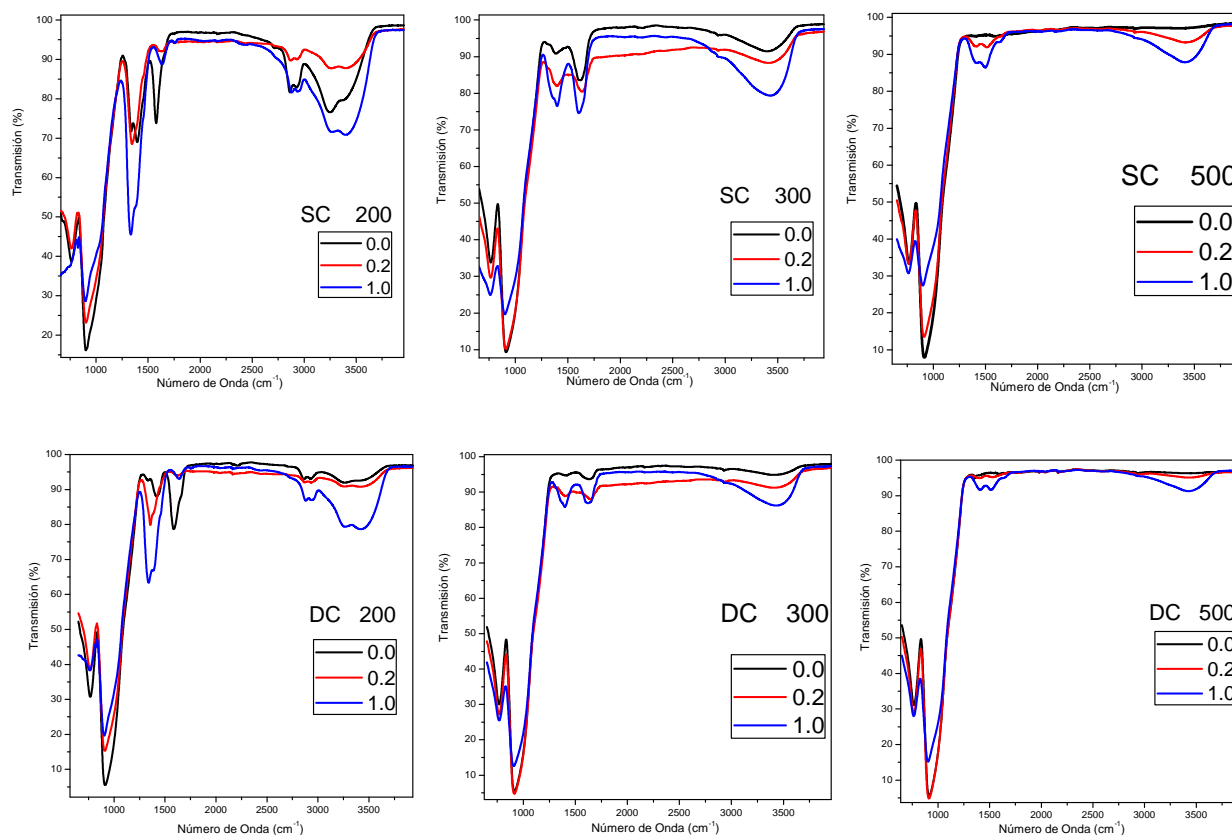


Figura 5.4. Comparación de los espectros de absorción IR en las regiones $1200-1500$ y $3000-3600\text{ cm}^{-1}$

Las bandas de absorción de grupos OH, asociados con los hidróxidos, que pueden ser de aluminio o Zinc, con Agua, y con hidrocinquita, claramente disminuyen con los tratamientos térmicos. Debe notarse que esta banda desaparece por completo en las películas sin aluminio. Por otro lado, la región $1200-1500$ reproduce vibraciones de grupos asociados a las moléculas de C-O-H, en grupos tales como Zn-C, Zn-C-OH, Al-OH-C [1]. Esta banda

disminuye con la temperatura, pero no desaparece, excepto en las muestras sin aluminio a 500°C .

5.3.2.- Absorción de grupos Zn-C.

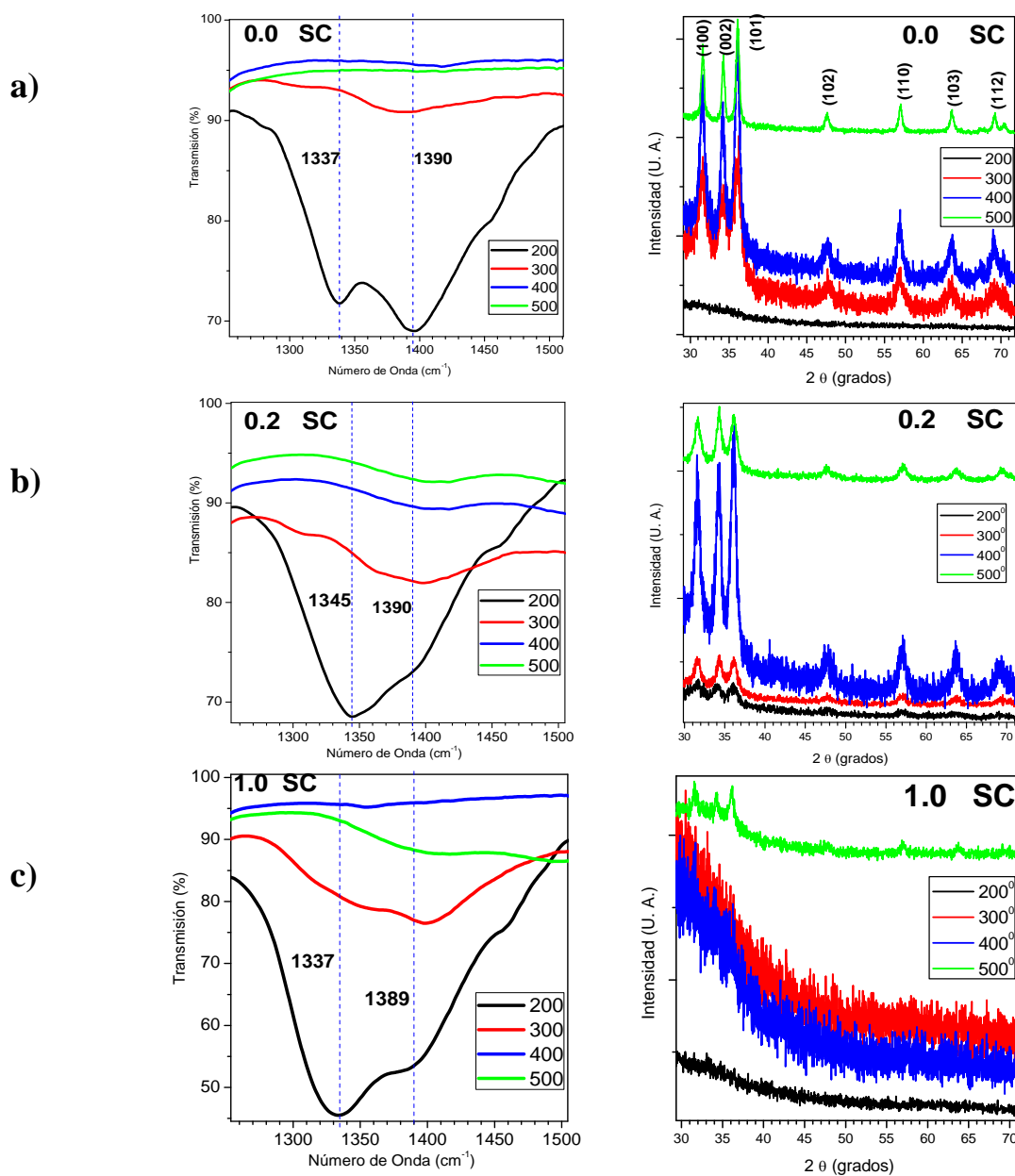


Figura 5.5. Comparación de los espectros de absorción IR en la región de vibración de grupos Zn-C, con los espectros de difracción de RX, para las muestras fabricadas por Rotación (SC).

Estos enlaces presentan vibraciones en 1337 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} [2], y están relacionados con la aparición de la hidrocincita. En las Figura 5.5 y 5.6 se presenta una comparación entre

los espectros de IR en esta región para las muestras cristalinas y amorfas fabricadas por SC y DC, con los resultados de difracción de RX:

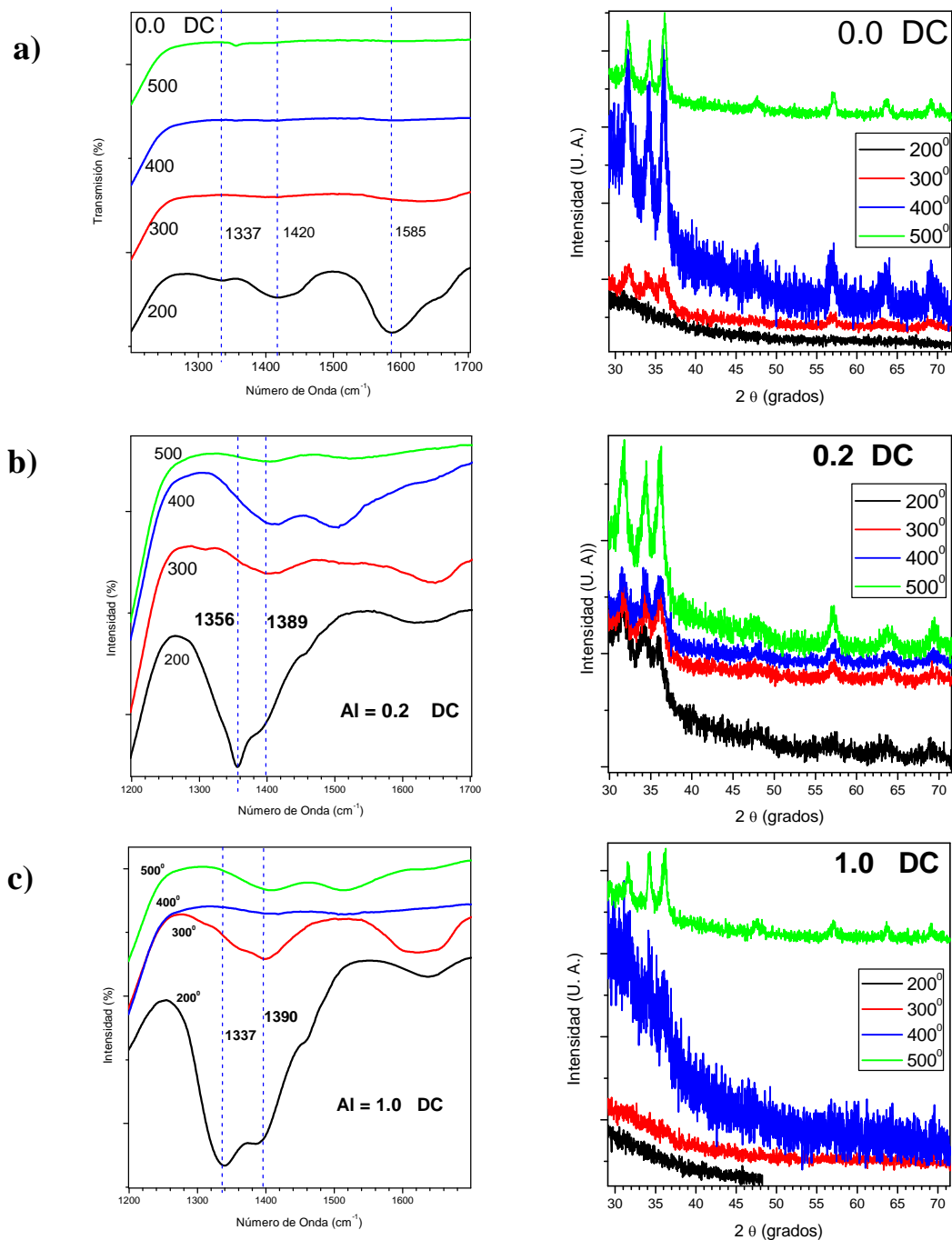


Figura 5.6. Comparación de los espectros de absorción IR en la región de vibración de grupos Zn-C, con los espectros de difracción de RX, para las muestras fabricadas por inmersión (DC).

Se observa que la absorción en 1390 cm^{-1} aparece en todas las muestras, mientras que la absorción más intensa, en 1337 cm^{-1} aparece en las muestras claramente amorfas. De estos resultados es posible inferir que existe una relación entre la absorción IR en estos valores y la amorficidad de las películas.

Los valores de vibración en 1337 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} se asignan a estiramientos antisimétricos de los enlaces Zn-OH en las moléculas de hidrocincita [3]. La hidrocincita $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ es un mineral que se forma en zonas oxidadas de zinc, con altos volúmenes de grupos acetato. La presencia de la banda en 3500 cm^{-1} de la figura 5.4, para las películas con aluminio, que se relaciona con grupos Al-OH, también está relacionada con grupos Zn-OH asociados a hidrocincita, que no desaparecen con la temperatura. Nótese entonces que la hidrocincita no se forma en películas sin aluminio, o bien probablemente se forma en pequeñas cantidades que desaparecen con los tratamientos térmicos. Este material no es detectado por difracción de RX, por lo que debe permanecer amorfo en nuestras películas.

5.3.- Análisis de fotoluminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron a temperatura ambiente, con una línea de excitación en 250 nm. En la figura 5.7 se presentan los espectros correspondientes a las muestras más cristalinas (Al = 0.2 % at.), fabricadas por Inmersión (DC) y rotación (SC)

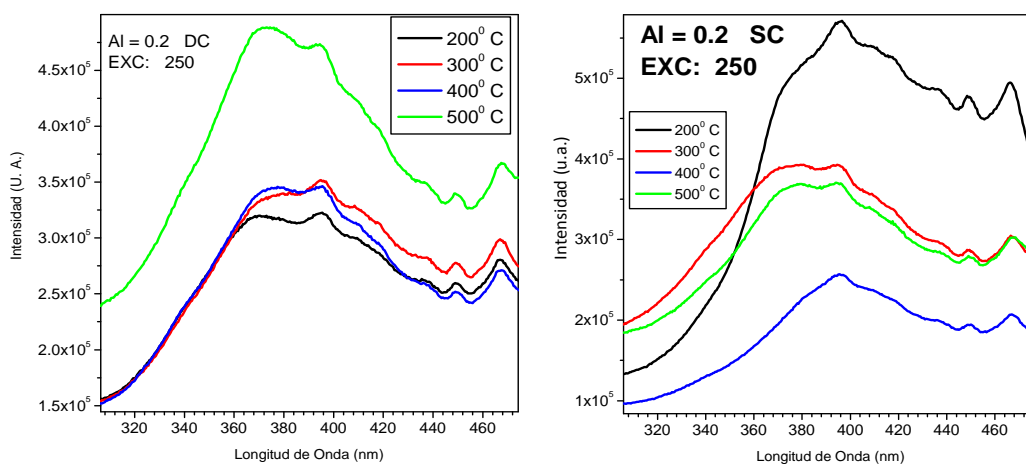


Figura 5.7. Espectros de fotoluminiscencia para las muestras con Al = 0.2 % at. fabricadas por inmersión (DC) y Rotación (SC).

Todos los espectros presentan una banda de emisión amplia, y con cierto número de sub-bandas, que se encuentran aproximadamente centradas alrededor de 370 nm (3.35 eV). Esta banda se denomina *banda de absorción en UV* y se debe a transiciones desde la banda de conducción a la banda de valencia del ZnO.

La principal diferencia entre las emisiones para ambos tipos de muestras, es la intensidad. Las muestras fabricadas por SC presentan una disminución de la intensidad al pasar de 200⁰ C (temperatura de secado) a 300⁰ C, mientras que las muestras fabricadas por DC, aumentan ligeramente la intensidad con dicho calentamiento. Este efecto se ha explicado en términos de la presencia de átomos intersticiales y/o vacancias. [4]. A su vez, esto implica una tensión sobre la celda de ZnO, que puede ser expansiva o compresiva, en virtud de estos átomos intersticiales o vacancias (los átomos sustitucionales como el aluminio producen este mismo efecto). La expresión dada por Williamson *et al* es una estimación de la tensión en una celda hexagonal: [5]

$$\frac{B \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (6)$$

Una aproximación lineal a esta ecuación nos permite obtener la tensión (η) como la pendiente de la recta. Asimismo, la intersección de esta recta con el eje Y dada por $(1/\varepsilon)$, es una estimación del tamaño de grano. En la figura 5.8 se muestran estas aproximaciones lineales para las películas fabricadas por DC y SC, con Al = 0.2 %.

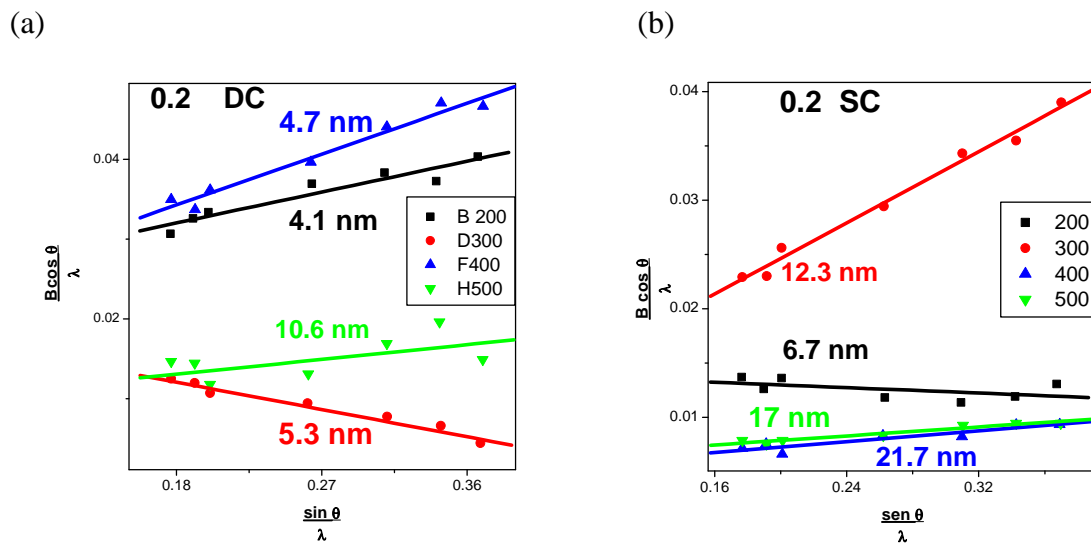


Figura 5.8. Aproximación lineal a $B \cos \theta / \lambda$ vs $\sin \theta / \lambda$ para las muestras con Al = 0.2 %, fabricadas por inmersión (a) y rotación (SC) (b)

Como puede verse, en la figura (a) a 300°C , se tiene una tensión compresiva, que se debe a vacancias, o bien átomos sustitucionales de menor tamaño que el zinc o el oxígeno. En la figura (b), el cambio en la tensión expansiva al pasar de 200°C a 300°C en es muy elevado. Por tanto, deducimos que el pequeño aumento en la intensidad de emisión en la figura 5.7 (a) al pasar de 200 a 300°C se debe a una tensión compresiva, que debe ser producida por vacancias o bien aluminio sustitucional, mientras que la fuerte disminución de esta intensidad en la figura 5.7 (b) se debe a una tensión expansiva, que a su vez es producida por átomos intersticiales en la celda de ZnO.

Para ser más precisos, una descomposición gaussiana de los espectros de fotoluminiscencia permite apreciar los valores de emisión asociados tanto a defectos estructurales, como a la presencia de átomos intersticiales y/o vacancias.

En la figura 5.9 se presenta la descomposición gaussiana de la emisión para las muestras con $\text{Al} = 0.2\%$ fabricadas por inmersión (DC).

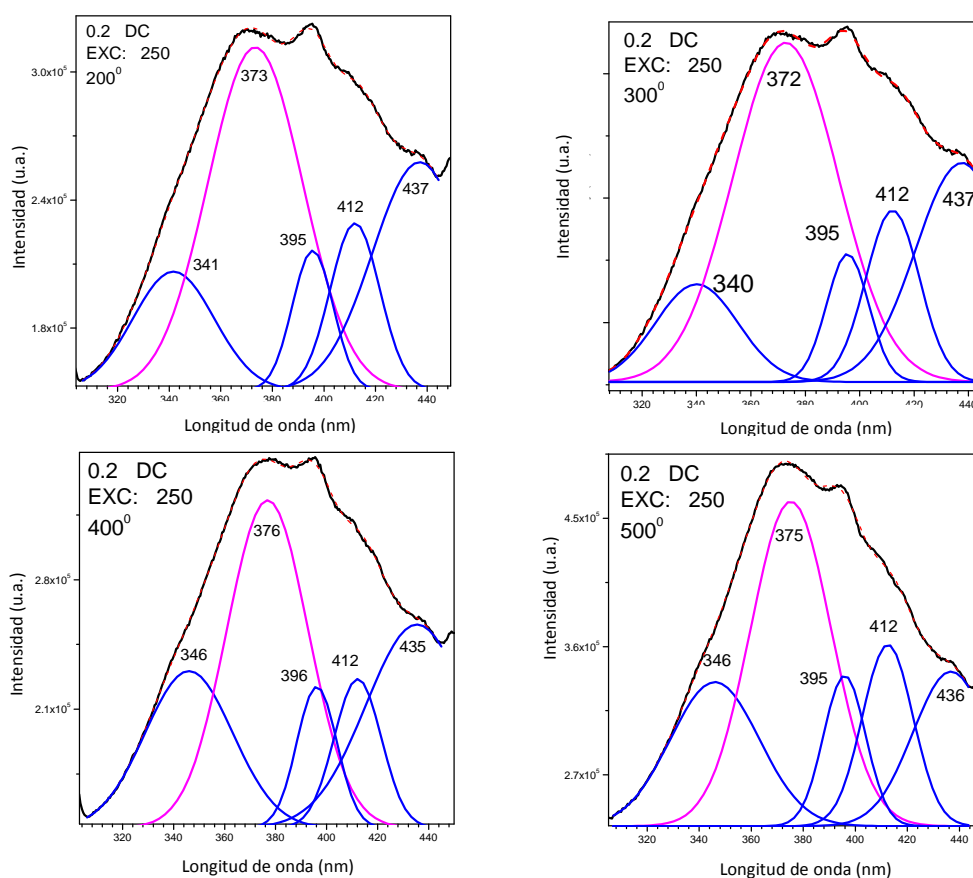


Figura 5.9. Descomposición gaussiana de las curvas de emisión para las muestras fabricadas por inmersión (DC) de la figura 5.7.

Las componentes en color magenta corresponden a la emisión del ZnO: 373 (3.32 eV), 372 (3.28 eV), 376 (3.29 eV) y 375 (3.30 eV). Estos valores son similares a los obtenidos en la Tabla 5.1 mediante absorción óptica para estas muestras. Para diferenciar los valores de los picos de emisión debidos a la película, de las emisiones debidas al sustrato, se midió la fotoluminiscencia del vidrio sólo, a temperatura ambiente, con la misma fuente de excitación. Los resultados se muestran en la Figura 5.10

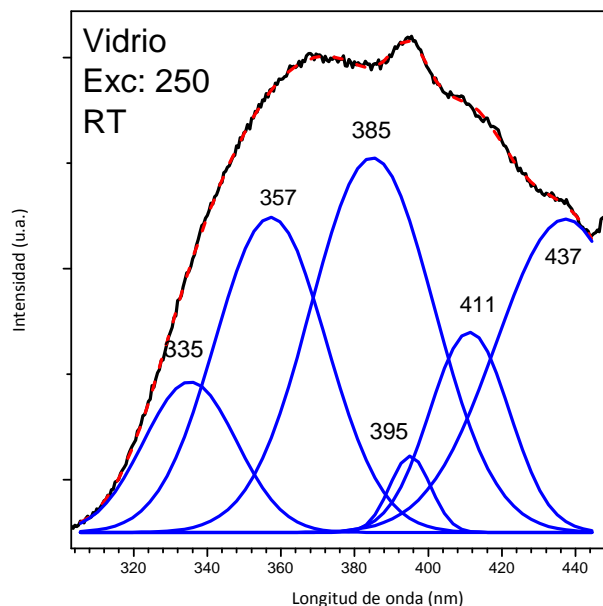


Figura 5.10. Descomposición gaussiana de las curvas de emisión para el vidrio (sustrato).

Observamos claramente tres bandas en 395, 411 y 437 nm, que aparecen también en los espectros de la Figura 5.9, y que debemos atribuir al vidrio. Por tanto, las bandas de emisión para las películas, localizadas alrededor de 340-346 nm deben corresponder a emisión de impurezas, átomos intersticiales, sustitucionales y /o vacancias. Tomemos por ejemplo la descomposición gaussiana de la emisión de las películas con Al = 1.0 %, fabricadas por DC, tratadas a 400⁰ C (amorfa) y 500⁰ C (cristalina), en la figura 5.11

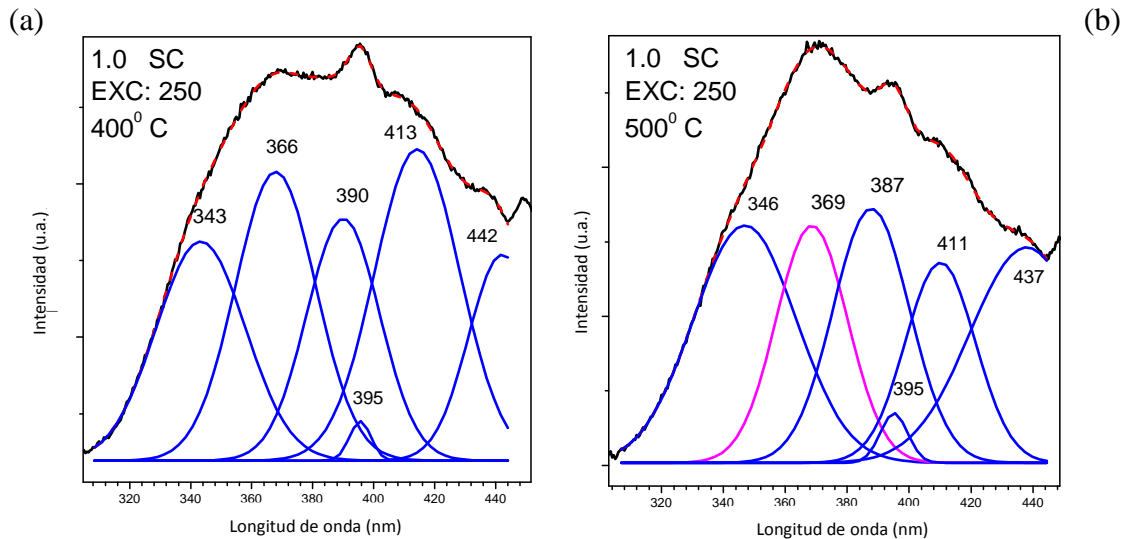


Figura 5.11. Descomposición gaussiana de las curvas de emisión para las muestras fabricadas por rotación (SC) con Al = 1.0 %, tratadas (a) 400⁰ C (amorfa) y (b) 500⁰ C (cristalina).

En esta figura puede observarse una emisión muy cercana a la emisión del ZnO en (a), que es una muestra amorfa. Esto significa que existen granos de ZnO amorfos, que no son detectados en el espectro de RX. En ambas gráficas (a) y (b) aparece la señal a 343-346 nm, que no se observa en el vidrio. Por tanto, concluimos que la presencia de esta banda es señal de impurezas contenidas en la celda de ZnO, de nuevo intersticiales y/o vacancias.

Finalmente, el análisis de la emisión de la muestra con Al = 0.2 % fabricada por DC y SC tratadas a 300⁰ C, cristalinas según los resultados de RX, y con gaps de energía prohibida de 3.33 y 3.31 eV respectivamente, se comparan en la figura 5.12

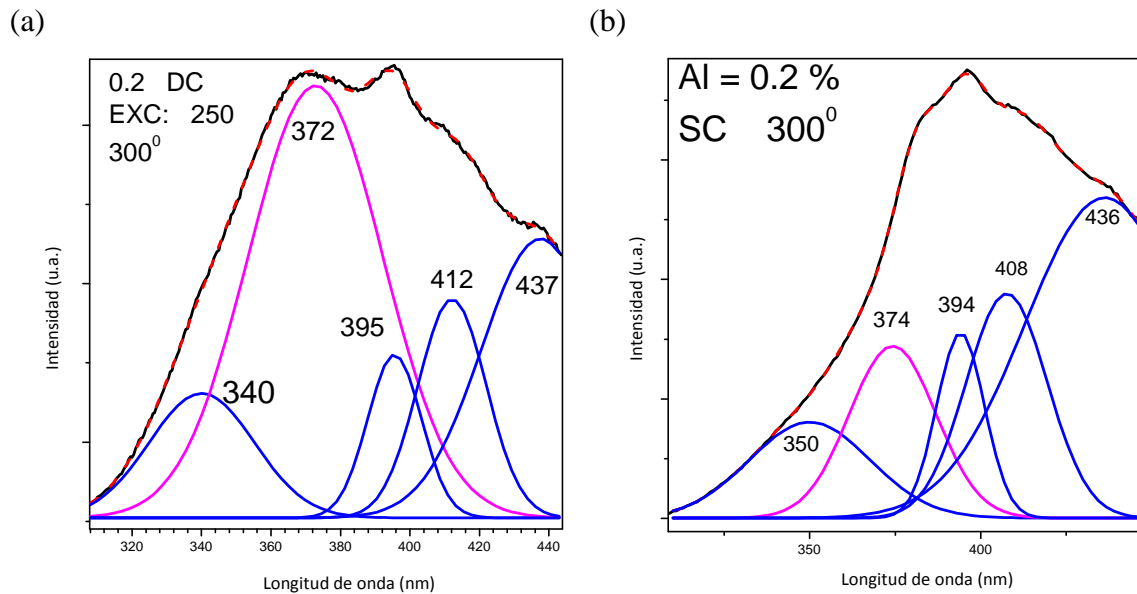


Figura 5.12. Comparación de Espectros de fotoluminiscencia para las muestras con Al = 0.2 % at. fabricadas por Inmersión (DC) (a) y Rotación (SC) (b), tratadas a 300⁰ C.

La descomposición de las muestras tratada a 300⁰ C presenta una banda en 372 nm (3.33 eV), para las películas fabricadas por DC, mientras que las películas fabricadas por SC presentan esta banda en 374 nm (3.31) idénticos a los valores de la Tabla 1. Aparecen también las componentes para el vidrio obtenidas en la figura 5.9. Asimismo se observan componentes que no se deben al sustrato. En la figura (a) aparece esta componente en 340 nm mientras que en la figura (b) aparece en 350 nm, que asumimos corresponden a las impurezas de intersticio o vacancias. La celda de ZnO estresada se encuentra comprimida (vacancias) o bien expandida (intersticiales). Según los resultados de tensión para estas muestras en la Figura 5.8 (a) se tiene una compresión, mientras que en (b) se tiene una expansión. Por tanto concluimos que la banda de emisión en 340 nm corresponde a vacancias, o bien a aluminio sustitucional, mientras que la banda de emisión en 350 nm corresponde a átomos intersticiales.

5.4.- Análisis de Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

5.4.1.- Análisis de la Energía de enlace del Zinc $Zn\ 2p_{3/2}$ y $Zn\ 2p_{1/2}$.

Un análisis cuidadoso de la posición de los picos atribuidos al $Zn\ 2p_{3/2}$ y $Zn\ 2p_{1/2}$ se muestra en la figura 5.14, para las muestras con Al = 1.0 %

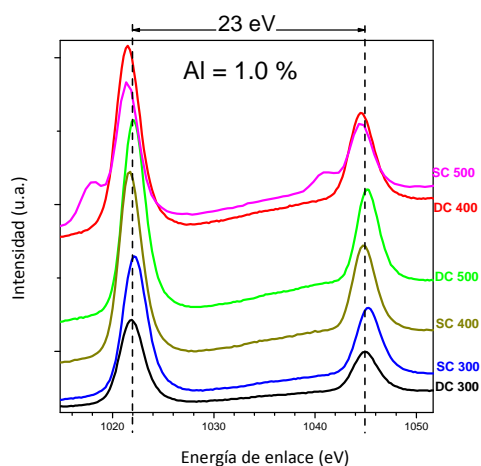


Figura 5.14. Picos asignados al $Zn\ 2p_{3/2}$ y $Zn\ 2p_{1/2}$ para películas con Al = 1.0 at. %.

Los picos se han desplazado verticalmente, para mayor claridad en la gráfica. Se observa que estos picos se encuentran localizados aproximadamente en 1022 eV y 1045 eV, lo que significa una diferencia constante de 23 eV para todos los pares, que coincide con la energía del doblete por acoplamiento spin-órbita para el Zn^{2+} [6]. Se pueden observar ligeros desplazamientos horizontales alrededor de estos valores, que indican mayores o menores niveles de energía de enlace para el Zinc, lo cual depende a su vez de la clase de compuestos que se han sintetizado en las películas.

En la Figura 5.15, se presenta una comparación entre los valores del pico $Zn\ 2p_{3/2}$ para las muestras con Al = 1.0 %, tratadas a 300⁰ C (amorfás) a 400⁰ C (amorfás) y 500⁰ C (cristalinas).

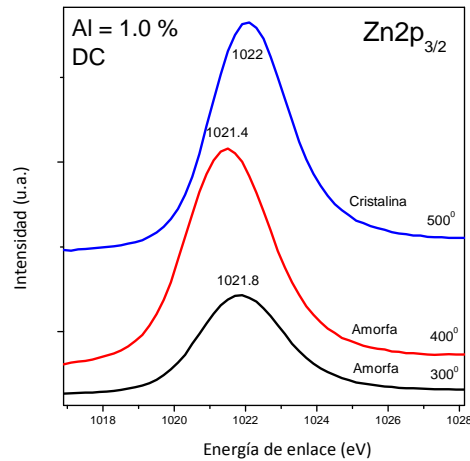


Figura 5.15. Energía del pico Zn 2p_{3/2} para películas con Al = 1.0 at. %. amorfas y cristalinas, fabricadas por DC.

El zinc metálico Zn⁽⁰⁾ (en bulto) produce energías de enlace en los valores 1021 eV [7] mientras que el zinc asociado con ZnO estequiométrico tiene una energía de enlace de 1022 eV. En las muestras tratadas a 500⁰ C (cristalinas), el pico de energía corresponde a ZnO, mientras que aparece zinc metálico en las muestras amorfas. Las curvas no son exactamente simétricas alrededor de tales valores, lo que indica la existencia de distintas clases de Zinc en las muestras. En la figura 5.16 se muestra una descomposición gaussiana del pico Zn 2p_{3/2} para la muestras tratadas a 300⁰ C (amorfa) y 500⁰ C (cristalina) que se observan en la figura 5.16.

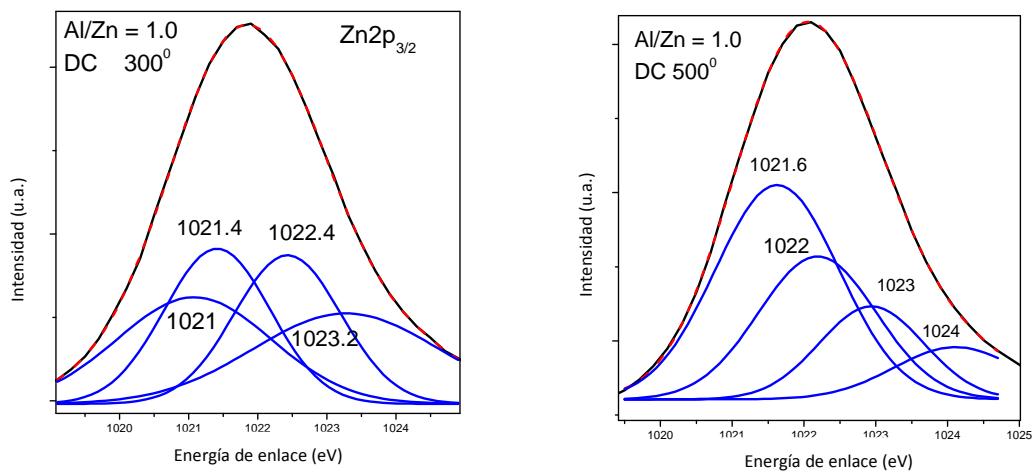


Figura 5.16. Energía del pico Zn 2p_{3/2} para películas con Al = 1.0 at. %. fabricadas por DC tratadas a 300⁰ C (a) y 500⁰ C (b).

Se observa el picos de energía en 1022 eV del ZnO estequiométrico, sólo en la muestra tratada a 500⁰ C. Han aparecido componentes asociadas a Zn metálico y Zn con energía mayor a 1022 eV, lo que significa que existen elementos químicos ligados al Zn, con átomos de clases diferentes al oxígeno (como el Carbono) enlazados al Zinc. Ahora, para las muestras sin aluminio (cristalinas), la figura 5.17 presenta el pico del Zinc:

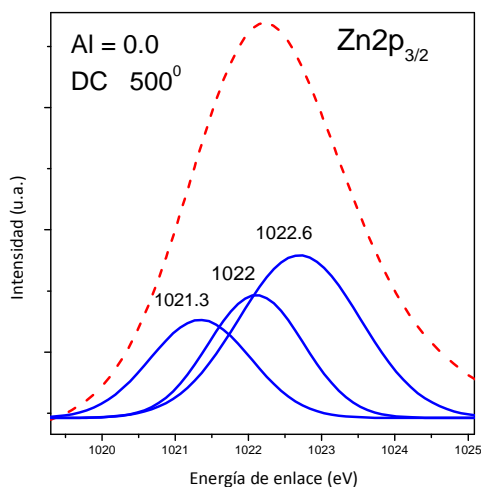


Figura 5.17. Energía del pico Zn 2p_{3/2} para películas sin aluminio fabricadas por DC tratadas a 500⁰ C.

En esta figura se observa que aunque aparece Zinc metálico, no aparecen energías para el Zinc mayores a 1022.6 eV. Por tanto no se forman enlaces Zn-C en estas muestras. En cambio aparece Zn asociado a ZnO estequiométrico.

5.4.2.- Análisis de la Energía de enlace del Oxígeno O 1s.

Se sabe que el valor de energía de enlace 530 eV es atribuido a iones O en la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO. La intensidad de esta componente indica la concentración de enlaces Zn-O estequiométrico en las películas. En la figura 5.18 se presenta el pico del oxígeno O 1s para las muestras con Al = 0.2 %

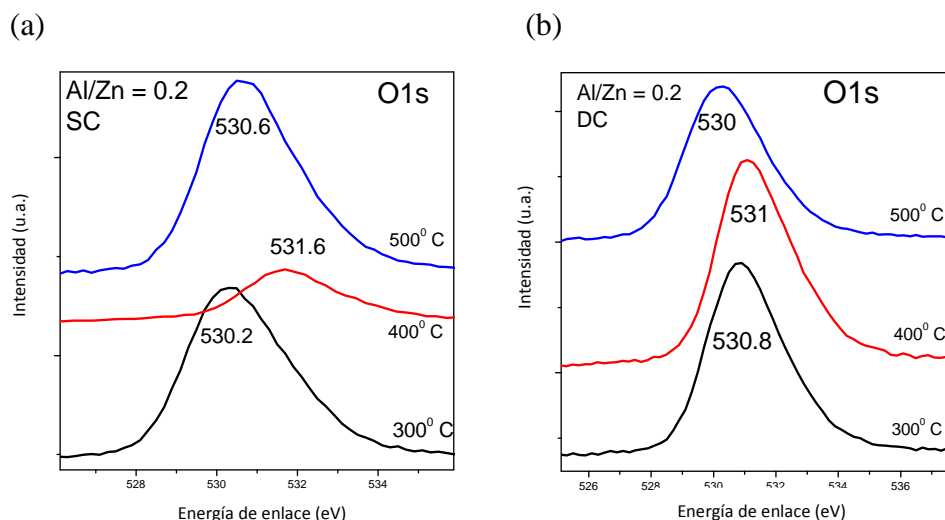


Figura 5.18. Energía del pico O 1s para películas con Al = 0.2 at. %. Fabricadas por SC y DC.

Como puede verse los picos O 1s están ligeramente desplazados hacia la derecha del valor 530 eV en algunos casos. Esto indica la presencia de iones fuertemente ligados a la red, no necesariamente formando ZnO.

La asignación precisa de los enlaces para el O 1s en relación con los óxidos, hidróxidos y agua, difieren en los distintos reportes [8, 9, 10, 11]. Las energías entre 530 y 530.8 eV se han asignado a los óxidos, en particular 530 eV es la energía de enlace del oxígeno en la molécula de ZnO, mientras que valores ligeramente arriba pueden asociarse con otros óxidos como Al₂O₃. Las energías entre 531 y 532 eV se asocian a hidróxidos, y las energías entre 533 y 534 al agua. En este trabajo se observa una energía de 530 eV y otra entre 531 y 532 eV, lo que confirma la existencia tanto de ZnO estequiométrico como de oxígeno con energías atribuibles a grupos OH que indican existencia de hidrocincita y /o óxidos de aluminio. Por arriba de 532 eV no hay señal, lo que indica la ausencia de agua en las muestras.

5.4.3.- Análisis de la Energía de enlace para el Aluminio Al 2p.

El valor aceptado para la energía del aluminio metálico, se encuentra reportado alrededor de 73 eV [12]. Aluminio con energía de enlace mayor que 74 eV está asociado a oxígenos o bien a grupos OH [13]. En la Figura 5.19 se muestran los picos de aluminio Al2p para las muestras con Al = 0.2 %, fabricadas por SC y por DC

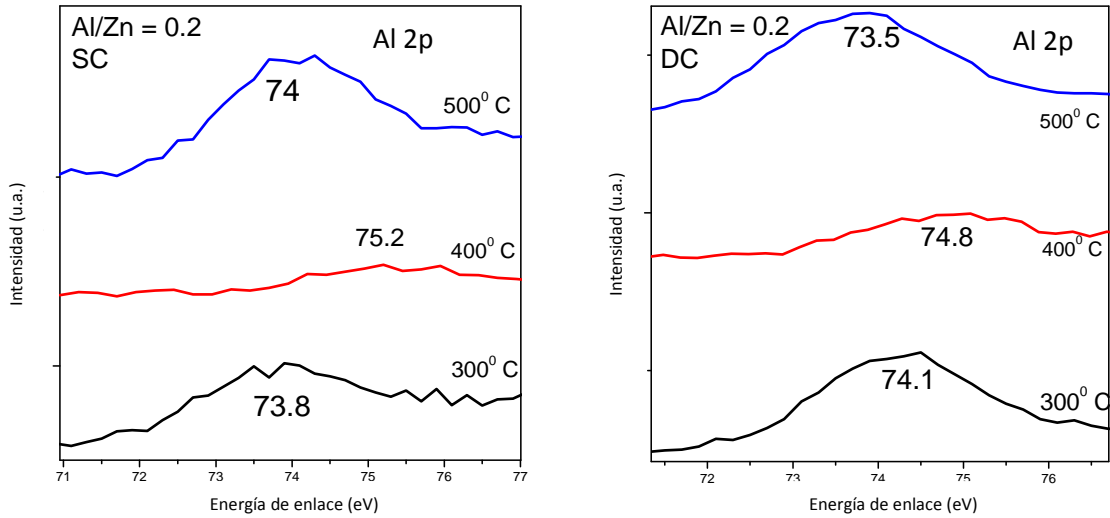


Figura 5.19. Energía del pico Al 2p para películas con Al = 0.2 at. %, fabricadas por SC y DC.

La posición de los picos varía alrededor de 74 eV y estos picos no tienen simetría alrededor de tal valor, por lo que una descomposición gaussiana, debe mostrar la existencia de aluminio metálico y aluminio ligado a grupos OH. Dicha descomposición gaussiana se muestra en la figura 5.20, para las muestras con Al = 1.0 %, que tienen fase amorfa a 300 y 400⁰, pero muestran fase cristalina a 500⁰ C.

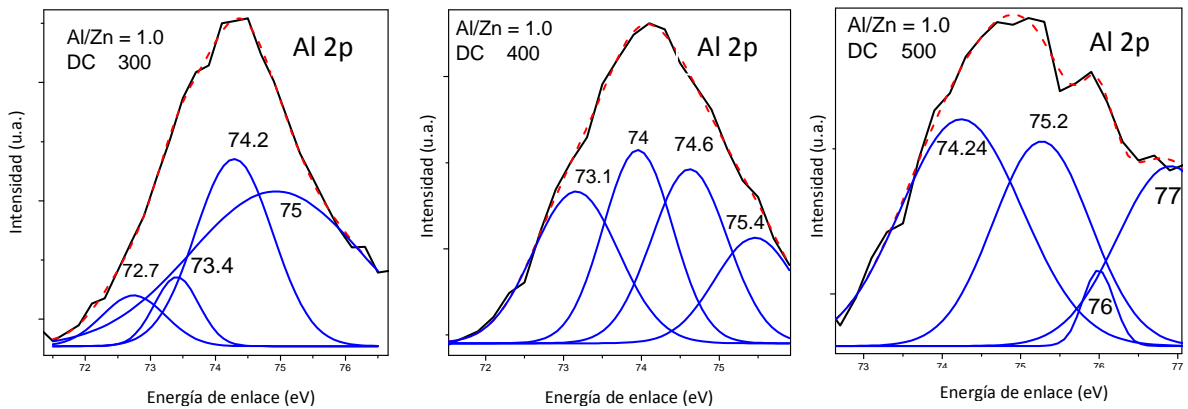


Figura 5.20. Energía del pico Al 2p para películas con Al = 1.0 %. DC, tratadas a 300⁰ C (amorfás) 400⁰ C (amorfás) y 500⁰ C (cristalinas).

Todas las componentes muestran aluminio ligado a OH, pero sólo la muestra cristalina carece de aluminio metálico. Ahora, el aluminio metálico puede alojarse en los intersticios de una celda unitaria de ZnO, tensándola, y en exceso puede destruir la cristalinidad. La

muestra con Al = 0.2 %, que es cristalina tratada a 300⁰ C, presenta tensión de compresión cuando se fabrica por DC, y tensión de expansión por SC (Figura 5.8). La conducta del aluminio en este caso, puede clarificarse mediante la descomposición gaussiana y se presenta en la figura 5.21

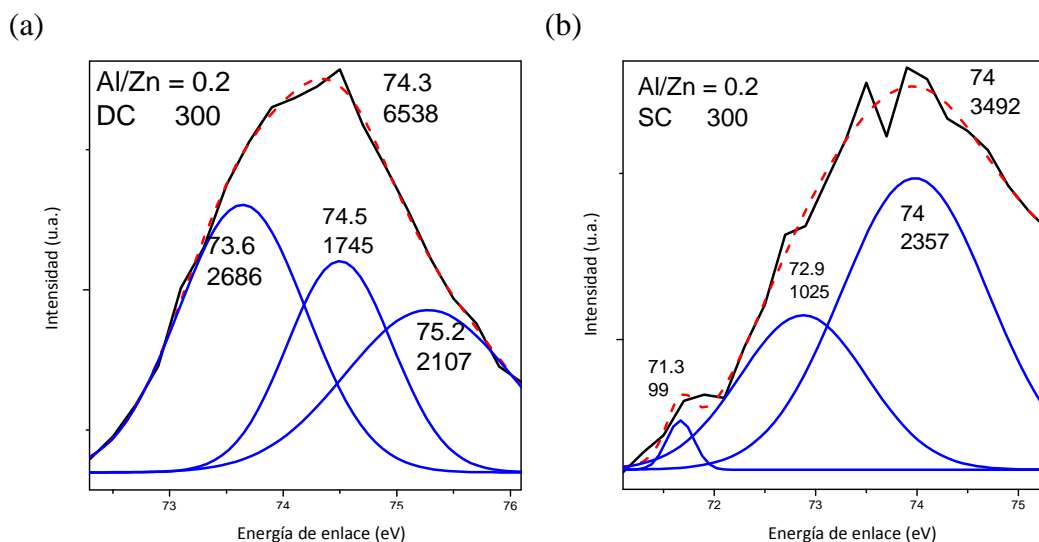


Figura 5.21. Energía del pico Al 2p para películas con Al = 0.2 % tratadas a 300⁰ C
 (a) fabricadas por DC (tensión compresiva) y (b) fabricadas por SC (tensión expansiva)
 Se muestra el valor de las áreas bajo cada curva

Sólo tres componentes son admitidas en cada caso. En la parte superior izquierda de ambas figuras, se muestran los valores del ajuste a un solo pico gaussiano, a modo de comparación. La muestra (a) fabricada por DC tiene componentes en 73.6 (Área: 2686), 74.5 (Área 1745) y 75.2 (Área 2107). Todos los valores son mayores que el valor aceptado para el aluminio metálico (73 eV) y por tanto podemos afirmar que el 100 % del aluminio está enlazado con grupos OH, en tanto que el volumen de aluminio intersticial existente es muy pequeño. La muestra fabricada por SC (b) contiene en cambio aluminio metálico incrustado en sitios dentro de la red del ZnO, fuera de la celda unitaria, con una energía de enlace de 71.3 eV, y átomos intersticiales con energía de 73 eV. Este volumen de aluminio metálico es el 32 %. Por tanto podemos decir que la tensión expansiva es producida por aluminio intersticial con un volumen del 32 %, mientras que la tensión compresiva se produce por ausencia de aluminio en el interior de la celda de ZnO, y exceso de aluminio enlazado a grupos OH fuera de la celda de ZnO.

5.5.- Análisis de Imágenes de Microscopía.

5.5.1.-Imágenes de AFM.

Las imágenes de microscopía de superficie por AFM presentan tres clases de geometría superficial.

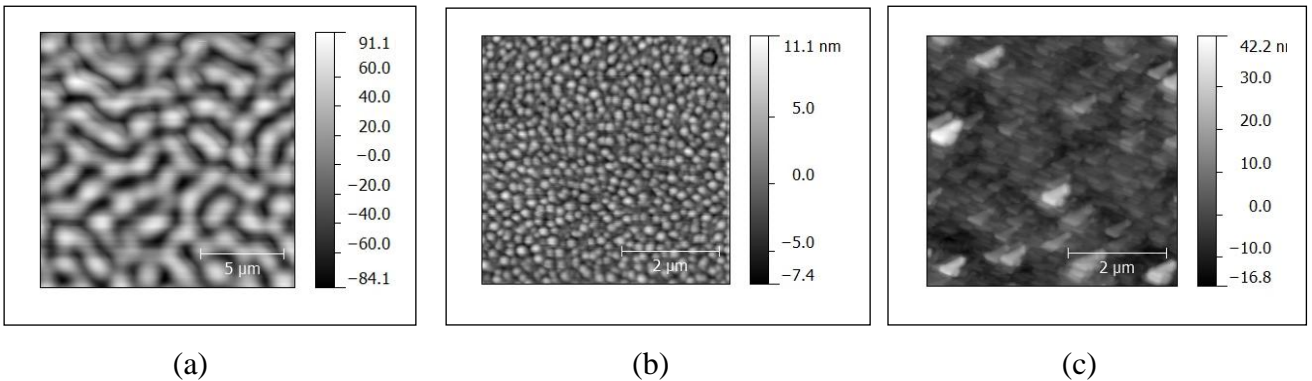


Figura 5.22 Imágenes de Microscopía AFM para muestras Fabricadas por SC
Con (a) Al = 0.0 % tratada a 200⁰ C, (b) y (c) Al = 0.2 tratadas a 300⁰ .

La muestra (a) está tratada a 200⁰ C, y no contiene aluminio. Es una película amorfa. Las figuras (b) y (c) corresponden a muestras con Al = 0.2 % tratadas a 300⁰ C fabricadas (b) por DC y (c) por SC. Las películas cristalinas mantienen esta configuración superficial en todas las muestras. La geometría triangular está asociada con la fabricación por SC, y se relaciona con el crecimiento del grano que está siendo centrifugado. El espectro de difracción de RX de estas películas (SC), tratadas a 200⁰ C, 300⁰ C y 400⁰ C, nos permite comparar la evolución del pico en dirección (101) en la figura 5.23

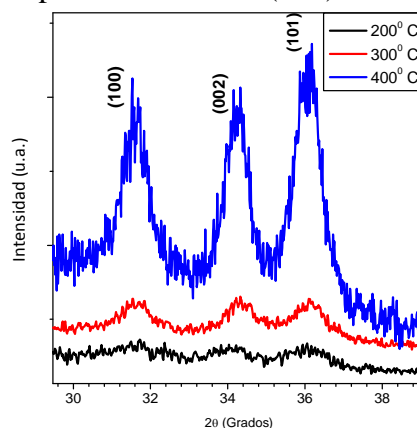


Figura 5.23 Difracción de RX para muestras preparadas por SC tratadas a 200⁰ C, 300⁰ C y 400⁰ C en donde se advierte una dirección de crecimiento preferencial en dirección (101).

Las direcciones planares (002) y (100) se asocian a las direcciones vectoriales de los parámetros c y a respectivamente de la celda unitaria de ZnO. La figura 5.23 muestra que entre 300° y 400° C, la dirección preferencial de crecimiento apunta en la dirección (101), que se asocia a la dirección de c cuasi-paralelo al plano del sustrato. El esquema de esta geometría de crecimiento en este caso, se presenta en la figura 5.24

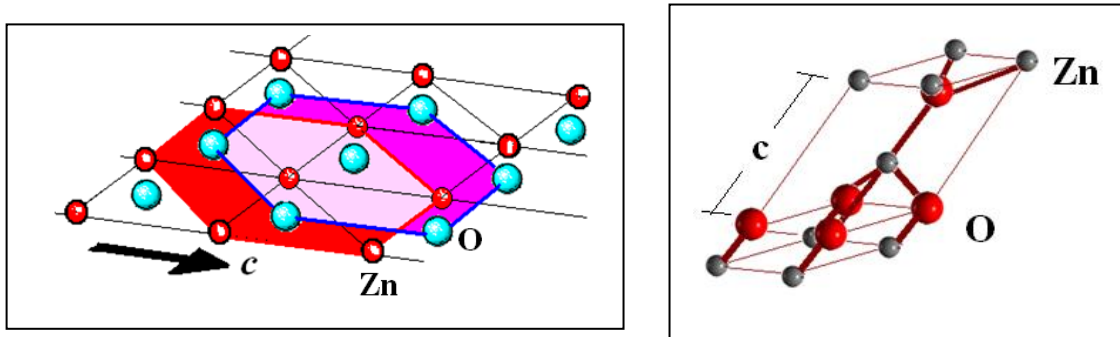


Figura 5.24 Configuración geométrica del crecimiento de películas por SC.

5.5.2.- Imágenes de SEM.

Las imágenes obtenidas por SEM, proporcionan un mayor y más detallado acercamiento a la superficie de la película. Mediante esta técnica fue posible detectar la imagen de la figura 5.25, de la muestra con Al = 0.2 %, tratada a 300° C.

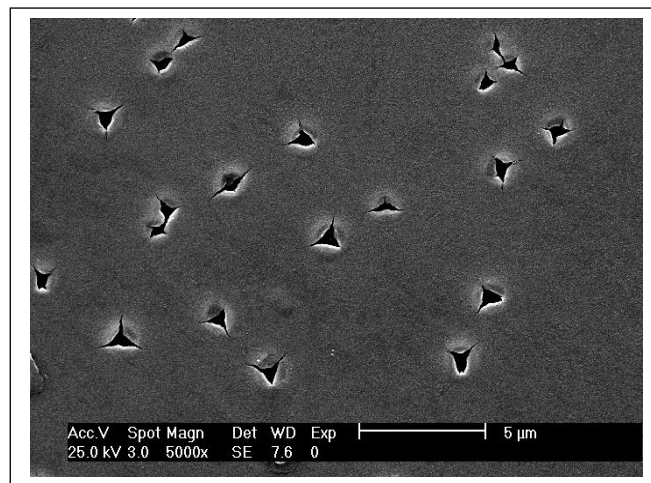


Figura 5.25 Imagen de SEM de la muestra con Al = 0.2 %, crecida por SC, tratada a 300° C.

En esta figura se observan claramente multitud de fracturas superficiales producidas por tensión en la película. Todos los rompimientos tienen forma triangular, que está relacionada con la dirección del crecimiento. En la figura 5.26 se observan dos acercamientos a estas fracturas superficiales.

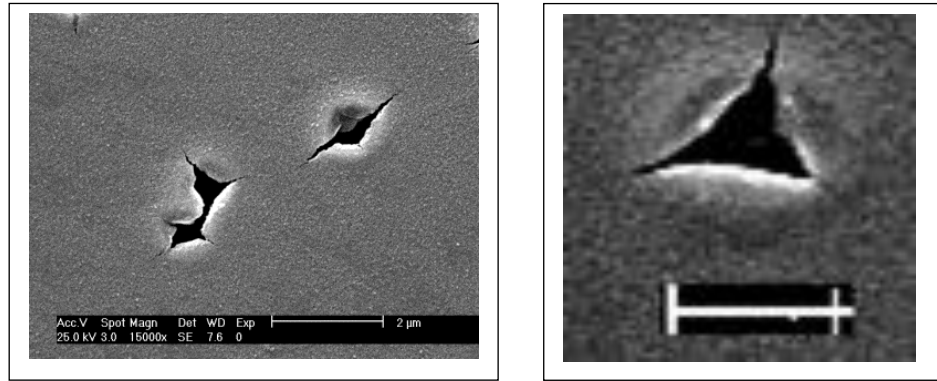


Figura 5.26 Imagen de SEM de las fracturas generadas en la superficie de la muestra de la figura 5.25. La imagen de la derecha tiene una escala de 1 µm.

Al fabricar la muestra, se presenta una tensión expansiva y al paso del tiempo, se genera una tensión de encogimiento, que rompe las fronteras de grano, las cuales tienen una geometría de forma triangular, siguiendo la geometría de la figura 5.24. Esta muestra es la que produce la mayor tensión expansiva mostrada en la figura 5.8 (b).

5.6 Análisis de la Tensión.

Tomando los datos de la tabla 4.4, del capítulo de resultados, se calculan los parámetros de la tensión de las películas con $\Delta l = 0.2\%$.

En una celda hexagonal las componentes lineales de la tensión (planar) σ_x , σ_y , σ_z son:

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_a \\ \epsilon_b \\ \epsilon_c \end{pmatrix} \quad (7)$$

Donde c_{ij} son las constantes de rigidez:

$$c_{11} = 208.8 \quad c_{33} = 213.8 \quad c_{12} = 119.7 \quad c_{13} = 104.2 \text{ (x } 10^9 \text{ Nm}^{-2}) \text{ [14]}$$

$\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$ son los estiramientos lineales a lo largo de los ejes del cristal de ZnO.

$$\sigma_x = c_{11}\varepsilon_a + c_{12}\varepsilon_b + c_{13}\varepsilon_c \quad (8)$$

$$\sigma_y = c_{12}\varepsilon_a + c_{11}\varepsilon_b + c_{13}\varepsilon_c$$

$$\sigma_z = c_{13}\varepsilon_a + c_{13}\varepsilon_b + c_{33}\varepsilon_c$$

Y la tensión total es

$$\sigma = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z), \quad (9)$$

Para una celda de ZnO, $a = b$, y por tanto el estiramiento a lo largo del eje a es el mismo que a lo largo del eje b , $\varepsilon_a = \varepsilon_b$ y de (5.8) se tiene: $\sigma_x = \sigma_y$.

Los estiramientos a lo largo de los ejes del cristal son:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_b = \frac{a_{film} - a_0}{a_0} \quad \varepsilon_c = \frac{c_{film} - c_0}{c_0} \quad (10)$$

Donde a_0 y c_0 son los parámetros de ZnO (en bulto). Para el cristal de ZnO, la tensión es: $1.798 \times 10^9 \text{ N/m}^{-2}$.

5.6.1.- Muestras con Al = 0.2, fabricadas por SC.

Temp ($^{\circ}\text{C}$)	a	c	$\varepsilon_a = \varepsilon_b$	ε_c	$\sigma(\text{N/m}^2)$
200	3.2679	5.2527	5.84×10^{-3}	9.18×10^{-3}	8.9×10^9
300	3.2565	5.2066	2.33×10^{-3}	0.032×10^{-3}	2.02×10^9
400	3.2402	5.1948	-2.67×10^{-3}	-1.94×10^{-3}	-3.12×10^9
500	3.2360	5.1838	-3.97×10^{-3}	-4.05×10^{-3}	-5.145×10^9
ZnO	3.2489	5.2049			

5.6.1.- Muestras con Al = 0.2, fabricadas por DC.

Temp ($^{\circ}\text{C}$)	<i>a</i>	<i>c</i>	$\epsilon_a = \epsilon_b$	ϵ_c	$\sigma(\text{N/m}^2)$
200	3.2447	5.2085	-1.2×10^{-3}	0.69×10^{-3}	0.25×10^9
300	3.2387	5.1820	-3.1×10^{-3}	-4.3×10^{-3}	-4.49×10^9
400	3.2342	5.1785	-4.52×10^{-3}	-5×10^{-3}	-6.02×10^9
500	3.2365	5.1795	-3.81×10^{-3}	-4.81×10^{-3}	-5.32×10^9
ZnO	3.2489	5.2049			

Los resultados se grafican en la Figura 5.27

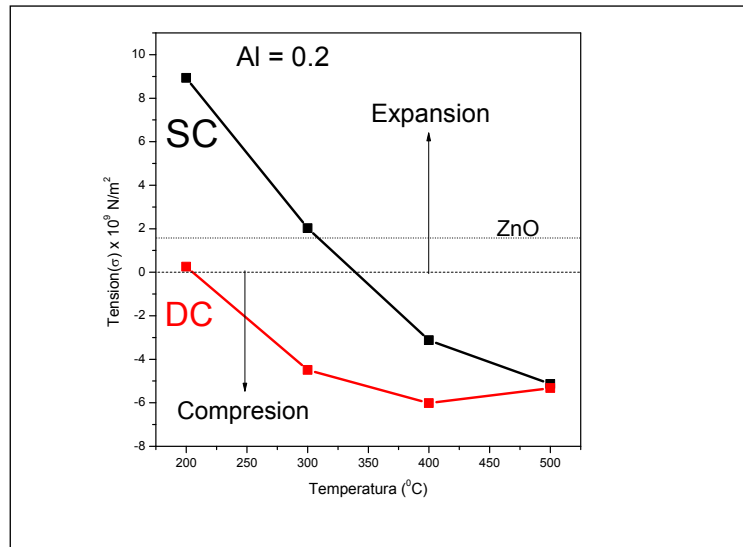


Figura 5.27 Gráfica de la Tensión en las muestras con Al = 0.2 %.

A 200°C , ambas clases de películas se encuentran más expandidas que a alta temperatura. Se advierte que las películas por SC tienen un alto grado de expansión comparadas con las películas por DC, y tienden a encogerse a mayor velocidad que estas últimas. Este efecto produce el rompimiento de la superficie exhibido en la Figura 5.25

Referencias.

- [1] J. H. Taylor, C. H. Amberg, *Can. J. Chem*, 39, 535 (1961)
- [2] S. Music, S. Popovic, M. Maljkovic, D. Dragcevic, *J. of Iloys and Compounds* (2002) 324
- [3] S. Music, S. Popovic, M. Maljkovic, D. Dragcevic, *J. of Iloys and Compounds* (2002) 324
- [4] X. Yanga, G. Du, X Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhanga, D. Liua, D. Liua, H. C. Ongb, S. Yanga, *J. Cryst. Growth* **252** pp 275 (2003)
- [5] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metallica* **V 1**, pp 22 (1953)
- [6] Wei X.Q. Man B. Y., Liu M. Xue C. S. Zhuang H. Z. Yang C. *Phys. B* (2007) 388, pp 145
- [7] M. Cardona and L. Ley. Eds, *Photoemission in Solids I: General principles* (Springer-Verlag, Berlin) with additional corrections, 1978.
- [8] T. Nakada, M. Mizutami, *Proc. 28 th IEEE Anchorage* (2000) pp 529-534
- [9] A. Kylner, M. Wirde, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 2167-2175
- [10] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang, *Materials Letters* 48 Ž2001. 194–198
- [11] H.T. Cao, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, and L.S. Wen, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1480–1487
- [12] D. Briggs, M. P. Sea *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons (New York) 1983
- [13] Y. C. Kim, H. H. Park, J. S. Chun, W. J. Lee *Thin Solid Films* 237, 57 (1994)
- [14] Bhupendra K Sharma and Neeraj Khare, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 465402 (6pp)

Capítulo 6. Conclusiones y Perspectivas.

6.1.-Conclusiones.

En este trabajo hemos fabricado y caracterizado nanopartículas de ZnO obtenidas mediante el método de Sol-Gel, a partir de un acetato de zinc. Las películas fueron impurificadas con Aluminio, con el objeto de verificar la conducta de este material en la matriz de acetato. La concentración de Acetato de Zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se mantuvo fija en 0.5 M, para producir 5.5 gr de Zinc. Las concentraciones fueron:

Al/Zn (%)	0.0	0.2	1.0
Acetato de Zinc (gr)	5.5	5.5	5.5
Aluminio (gr)	0	1.875	9.4
Etanol (ml)	50	50	50
DEA (cm^3)	2.4	2.4	2.4

Como puede observarse, para Al/Zn = 1.0, el contenido de aluminio (en masa) es casi el doble del Zinc, y las películas se amorfizan. Sin embargo no es el aluminio directamente quien amorfiza nuestras películas. Las razones para proponer lo anterior, son las siguientes:

Películas sin aluminio

- El proceso para sintetizar ZnO implica primero la producción de Hidróxido de Zinc y ácido acético.
- Desde aquí se obtiene ZnO mediante tratamientos térmicos.

Películas con aluminio

- En presencia del carbonato de aluminio, el acetato de Zinc produce hidróxido de zinc, desde el cual se obtiene ZnO mediante tratamiento térmico.
- El tratamiento térmico genera ZnO en estas condiciones.

- RX no detecta difracción debida a compuestos de aluminio, sin embargo, las gráficas de absorción IR (4.12 y 4.13), así como los resultados de XPS indican la existencia de Al-OH (hidróxidos), de naturaleza amorfa. Este resultado es apoyado por las expresiones de balanceo químico.
- En las películas amorfas, la presencia de la banda de absorción IR en 3400 cm^{-1} indica la existencia de hidróxidos. En las muestras sin aluminio esta banda no aparece a alta temperatura, lo que confirma nuestra suposición.
- Se producen compuestos de tipo Zn-C-OH (hidrocincita) en las películas amorfas, en las cuales no se forma el carbonato de aluminio, ni el hidróxido de zinc.
- Los hidróxidos de aluminio, así como la hidrocincita, no desaparecen con la temperatura
- El aluminio por sí mismo no amorfiza la celda de ZnO.

En el análisis de rayos X notamos que la dirección de crecimiento de los cristales era generalmente aleatoria, pero existe una pequeña diferencia en las intensidades de los picos de difracción, por lo que hay una tendencia a crecer en esa dirección en ciertas muestras crecidas por SC. La dirección (101) se asocia al crecimiento en c inclinado, la dirección (002) es asociada al crecimiento con c perpendicular al sustrato.

- La morfología triangular se puede asociar con películas depositadas por SC, en donde el eje c tiende a inclinarse hacia la superficie del sustrato.
- La morfología esférica se asocia con películas depositadas por inmersión, donde el eje c es aproximadamente perpendicular al sustrato, en este caso el ZnO se aglutina formando cúmulos esféricos.
- La Hidrocincita presenta un pico de difracción de gran intensidad alrededor de $2\theta = 34^\circ$, (JCPDS 19-1458), que coincide casi exactamente con el pico de difracción del ZnO en dirección (002), y por tanto, no es detectado.
- Un ajuste del patrón de difracción de la muestra amorfa con Al = 1.0 % tratada a 400°C , a curvas gaussianas en la región alrededor de 34° , permite visualizar la existencia de Hidrocincita. Fue imposible encontrar patrones similares en las otras muestras amorfas

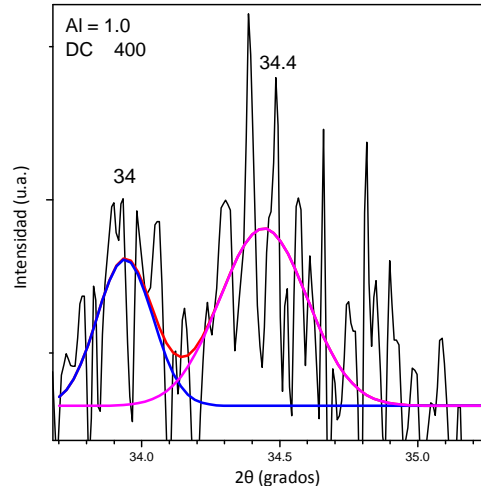


Figura 6.1.-Ajuste gaussiano en la región $2\theta = 34^\circ$, que permite apreciar una componente de difracción asociada a Hidrocincita.

- Al agregar aluminio, se establece una competencia entre los OH presentes para formar $Zn(OH)$, $Al(OH)$ (hidróxidos) y $Zn-C-OH$ (hidrocincita). Cuando el contenido de aluminio es mayor que 0.2 % at, la mayor parte del zinc forma hidrocincita, mientras que aluminio forma hidróxidos. Desde Hidrocincita se ha reportado la precipitación de ZnO sólo a temperaturas arriba de $350^\circ C$ [1].
- Un volumen de $Al = 1.0$ %, cristaliza en la formación de ZnO sólo a $500^\circ C$, de acuerdo con el patrón de difracción de RX, lo que confirma que la hidrocincita precipita ZnO con tratamientos térmicos.

Ancho de banda de energía Prohibida

- Las películas amorfas presentan un gap de energía fuera del rango del ZnO en volumen (3.3 eV), y se producen a baja temperatura (sin aluminio) y hasta $350^\circ C$ con $Al = 1.0$ %. Sin embargo estas películas son amorfas, lo que implica la formación de granos que contienen ZnO enlazado con otros productos de la reacción. La composición química de la molécula de hidrocincita permite un 74.12 % de ZnO , un 9.84 % de agua y un 16 % de CO_2 .

Tensión compresiva y expansiva

- Los resultados de luminiscencia, confirman que las películas se encuentran sometidas a tensión expansiva y compresiva. Cuando se excita con una fuente de 250 nm, se obtienen bandas de emisión en 340 nm (3.64 eV), correspondiente a tensión compresiva (vacancias, Al sustitucional) y en 350 nm (3.54 eV) para tensión expansiva (átomos intersticiales de Zn y/o Al)

Imágenes de superficie

- Los resultados de AFM presentan 3 clases de morfología superficial, asociada a películas de baja temperatura (superficie en forma de “gusano”), películas obtenidas por rotación (SC), con granos de forma triangular, y películas obtenidas por inmersión (DC), con granos de configuración esférica
- Las imágenes de SEM confirman la presencia de tensión expansiva, que produce una ruptura en las fronteras de grano, de forma triangular. Esta geometría corresponde a un crecimiento por SC, con el eje c inclinado sobre el sustrato, lo que genera un apilamiento de planos hexagonales, con fronteras triangulares.
- Las películas amorfas presentan estructuras granulares (Fig. 4.22) que deben corresponder a hidrocincita amorfa, y probablemente ZnO que no es detectado por difracción de RX

6.2.-Perspectivas.

En este trabajo se ha encontrado una relación cualitativa entre la amorfización de películas que contienen ZnO, y la presencia de aluminio, que se atribuye a la formación de moléculas de hidrocincita, la cual es generada cuando el aluminio se enlaza con radicales OH, liberando iones carbonato. Un trabajo que se advierte debe ser hecho en el futuro, es cuantificar con precisión el volumen de Hidrocincita presente en las películas, y verificar las condiciones exactas (de temperatura y volúmenes de material) en las cuales deja de producirse ZnO. Un mayor rango de tratamientos térmicos, permitiría detectar ZnO generado por la Hidrocincita. Asimismo, la medición de la resistividad, puede dar más información sobre la clase de vacancias y/o intersticiales presentes en la celda de ZnO.

Referencias.

- [1] C. R. Bhattacharjee, D. D. Purkayastha, S. Bhattacharjee, A. Nath, Assam University Journal of Science and Technology Physical Sciences and Technology Vol 7 N II, pp122-127 (2011).

Agradecimientos

A mi director Dr. Humberto Arizpe Chávez por sus enseñanzas y guía la realización de este proyecto.

A mi codirector Dr. Mario Flores Acosta por sus consejos.

A todos los encargados de los equipos de caracterización ubicados en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados unidad Querétaro y Universidad de Sonora campus Hermosillo.

Dr. Ramón Álvaro Vargas Ortiz. CINVESTAV Qro. Microscopía SEM, Difracción de Rayos X.

M. C. Reina Araceli Mauricio Sánchez. CINVESTAV Qro. Absorción en infrarrojo.

M. C. Rivelino Flores Farías. CINVESTAV Qro. Absorción óptica en UV-Vis y Fotoluminiscencia.

M. C. Christian Iván Enríquez Flores. CINVESTAV Qro. Microscopía por AFM.

Dra. Josefina Alvarado Rivera. Departamento de Investigación en Física, UNISON. Análisis por XPS.