



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Físico – Matemáticas

“ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV – VIS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE GALIO Y ÓXIDO DE ALUMINIO OBTENIDAS POR ELECTROLÍISIS”

T e s i s presentada para obtener el título de:
Licenciatura en Químico Farmacobiólogo

Presenta:

p.Q.F.B. Maria Lucero Yazmin Morales Loranca

Asesora:

Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero
Facultad de Ciencias Químicas

Co – asesor:

Dr. Godofredo García Salgado
Centro de Dispositivos Semiconductores

Puebla, Pue. Agosto de 2016

EL PRESENTE TRABAJO SE LLEVO A CABO EN EL LABORATORIO DE PROCESOS QUÍMICOS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES EN DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES BUAP.

CON EL APOYO ECONÓMICO DE LA VICECTORRÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO (VIEP – BUAP) PROYECTO No. NICF – NAT16 – 1

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES por el apoyo incondicional:
Ma. Martha Loranca Hernández
J. Gregorio Nicolás Morales Romero

*Y a todos mis hermanos (Maribel, Azucena, Juan Carlos, Nicolás y Gregorio) por soportarme tanto tiempo.
Gracias.*

Esta tesis fue realizada bajo la dirección de la Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero que siempre se preocupó por el trabajo además de ser una excelente persona y al Dr. Godofredo por el apoyo durante la realización del presente trabajo.

Al centro de dispositivos semiconductores (CIDS-BUAP), por el apoyo en el uso de equipo de laboratorio e instalaciones para el desarrollo del presente trabajo.

A mis amigos que me brindaron su amistad durante este camino de la vida; Ana Silvia Báez, Berenice Chumacero, Carlos Gaspar, Claudia Ávila, Claudia Escobedo, Eleazar, Frank, Gabriela Flores, Ivette Espinoza, Jorge, Juan Cortez, Memo, Lizbeth, Miriam, Nayeli Remigio, Omar Authzin, Olivia Reyes, Patricia Hernández, Yamel, entre otros.

Y amigos que en mi estancia en el laboratorio de semiconductores conocí (Rayito, Francisco, Dalia) y me ofrecieron su ayuda.

“En el punto donde se detiene la ciencia, empieza la imaginación”.
Jules de Gaultier

RESUMEN

Durante mucho tiempo la fabricación de dispositivos semiconductores ha estado basada principalmente en diversas técnicas, las cuales algunas requieren modernos y complejos aparatos por ejemplo depósito químico en fase de vapor (CVD), depósito por epitaxia de haces moleculares (MBE). Existen otros métodos de síntesis como Sol – Gel, Hidrotermal y Coloidal que permiten obtener materiales con características físicas y químicas diferentes y específicas.

En la presente tesis se propone el método de electrólisis, para la obtención de materiales óxidos, esta técnica ofrece muchas ventajas; por ejemplo: bajo costo y no se requieren equipos complejos y el tiempo de proceso es corto por mencionar algunas, además de que hasta la fecha no ha sido ampliamente estudiada.

En el presente trabajo se obtuvieron películas depositas sobre silicio cristalino y se estudiaron algunas de sus características como su morfología y sus propiedades estructurales y ópticas del material. Para el estudio de la morfología se utilizó un microscopio metalográfico, y para el estudio de sus propiedades estructural-óptica se utilizó espectroscopia de absorción ultravioleta y visible (UV – Vis) y difracción de rayos X (XRD).

Los resultados son novedosos y se ofrece una alternativa favorable en la obtención de materiales semiconductores y se abre una nueva brecha para considerar al método de electrólisis dentro de una de las técnicas favorables para la obtención de materiales y se espera que más curiosos de la ciencia realicen más pruebas y saber hasta dónde se puede llegar con dicho método.

Índice.

Agradecimientos.....	i
Resumen	ii

Capítulo 1. Introducción.....1

1.1 Generalidades del semiconductor.....	1
1.1.1 Banda de energía.....	1
1.1.2 Portadores de energía.....	2
1.2 Tipos de semiconductores.....	2
1.2.1 Semiconductores tipo n y p.....	2
1.2.2 Semiconductor intrínseco e extrínseco.....	3
1.3 Propiedades de Ga ₂ O ₃	3
1.3.1 Antecedentes.....	4
1.3.2 Aplicaciones	4
1.4 Propiedades del Al ₂ O ₃	4
1.4.1 Antecedentes.....	5
1.4.2 Aplicaciones.....	5
1.5 Principio de electrodeposición.....	6
1.6 Principios de electroquímica	6
1.7 Principios de electricidad.....	6
1.8 Métodos de obtención de materiales.....	7
1.8.1 Proceso Sol – Gel.....	7
1.8.2 Proceso hidrotermal.....	8
1.8.3 Proceso Coloidal.....	9
1.8.4 Proceso electrolítico.....	9
1.8.4.1 Ley de Faraday.....	11

Capítulo 2. Métodos de caracterización.....12

2.1 Microscopio Metalográfico	12
2.1.1 Fundamento.....	13
2.1.2 Instrumentación.....	14
2.1.3 Aplicaciones.....	16
2.2 Espectroscopia de absorción ultravioleta y visible (UV – Vis).....	17
2.2.1 Fundamento	18
2.2.3 Instrumentación.....	18
2.2.4 Aplicaciones.....	19

Justificación.....22

Objetivo general.....22

Objetivos particulares.....22

Diagrama de trabajo.....23

Capítulo 3. Desarrollo experimental.....25

3.1 Cálculos de Molaridad.....	25
3.2 Preparación de las sustancias precursoras.....	25
3.2.1 Preparación de Nitrato de Galio.....	25
3.2.2 Preparación de Carbohidrazida	26
3.2.3 Preparación de Nitrato de Aluminio	26
3.3 Características del silicio cristalino.....	26

3.4 Limpieza de los sustratos.....	26
3.5 Condiciones de los procesos.....	26
3.5.1 Condiciones del primer proceso.....	26
3.5.2 Condiciones del segundo proceso.....	26
3.6 Montaje de la celda electrolítica.....	26
3.7 Obtención de las partículas	28
3.8 Características del microscopio Metalográfico	30
3.9 Características del equipo UV – Vis	30
3.10 Recocido.....	31
Capítulo 4. Resultados y Conclusiones.....	32
4.1 Cantidad de material depositado.....	32
4.2 Resultados del Microscopio Metalográfico	35
4.3 Resultados UV – Vis	41
Conclusiones.....	44
Bibliografía.....	45

CAPÍTULO

1

INTRODUCCIÓN

Los materiales pueden clasificarse, de acuerdo con su resistividad, en *conductores*, *semiconductores* y *aislantes* [1].

1.1 Generalidades del semiconductor

Los elementos semiconductores se definen como materiales cuyo resistividad se encuentra comprendida entre los aislantes ($10^{12} \Omega \text{ cm}$) y los conductores ($10^{-5} \Omega \text{ cm}$) y cuya conductividad aumenta al aumentar la temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo. [2]

1.1.1 Banda de energía

Se ha llegado a establecer que los electrones dentro de un sólido se ubican en ciertos niveles llamados bandas de energía los cuales pueden ser ocupados por los electrones y se encuentran separadas por otras bandas que no pueden ser ocupados por los electrones. Cada nivel de energía se divide en dos niveles o bandas, la parte inferior se denomina *banda de valencia* y la superior *banda de conducción* y la banda que se sitúa entre estas dos se denomina *banda prohibida* y no contiene ningún estado de energía que pueda ser ocupado (Fig. 1.1).

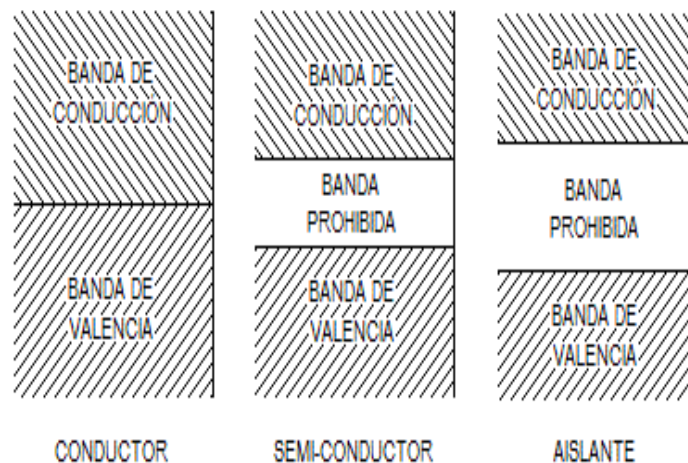


Figura 1.1: Banda de energía de un semiconductor.

Sin embargo algunos electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción, cuando esto sucede se tiene una *conducción por electrones* para que esto se lleve a cabo es necesario que los electrones puedan atravesar la banda prohibida, para lo cual necesitan poseer una energía superior a la anchura de esta banda.

En el caso de los semiconductores la banda de valencia y la de conducción están separadas por una banda prohibida de una anchura comparable a la energía térmica que los electrones de valencia poseen a la temperatura ambiente [3].

La *resistividad eléctrica* se define como la oposición intrínseca de los materiales al paso de corriente eléctrica.

Al aumentar la temperatura de un semiconductor, los electrones ligados al átomo pueden adquirir una energía cinética suficiente para romper el enlace y pasar a ser electrones libres, dejando vacantes en la red. A este proceso se le llama *generación de pares electrones – hueco* (Figura 1.2).

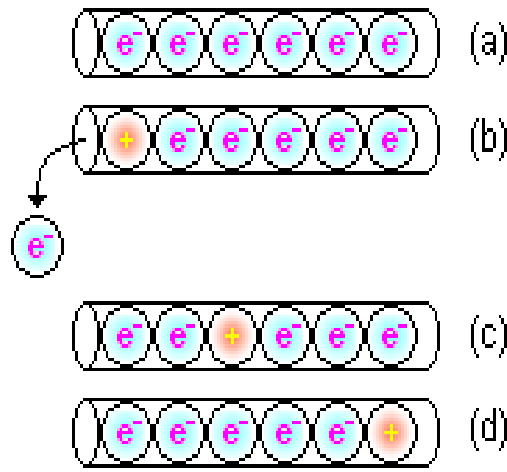


Figura 1.2 a) Movimientos de huecos en un semiconductor, a) podemos imaginar a los electrones como esferas que se mueven por un tubo, cuando un electrón se disloca, deja un espacio vacío (hueco positivo), el cual es ocupado inmediatamente por el electrón adyacente b) y c). El desplazamiento se repite hasta que el último electrón se mueve, dejando un último espacio vacío d) [1].

1.1.2 Portadores de energía.

La energía necesaria para separar un electrón de una unión de este tipo, se denomina energía de excitación y corresponde a la anchura de la banda prohibida. Un par electrón – hueco se forma cuando un fotón cuya energía es superior a la de la banda prohibida cede su energía a un electrón de valencia (efecto fotoeléctrico) [4].

1.2 Tipos de semiconductores

1.2.1 Semiconductores tipo *n* y *p*.

Por la introducción de impurezas químicas es posible obtener dos tipos de semiconductores: tipo *n* y *p*.

Cuando se agregan átomos pentavalentes (*donador*), como el As, al germanio, se forman enlaces covalentes con los átomos de Ge. En la Fig. 7 se ve el esquema de una red cristalina de Ge, en el que un átomo de Ge ha sido reemplazado por uno de As. Como se sabe, la estructura electrónica del As ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^23p^3$) es similar a la del Ge ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$), solo que el As posee un electrón adicional en su capa externa. Consecuentemente, en este caso, el átomo de As adquiere una carga positiva, dejando un electrón disponible para la posible conducción en la red. Este proceso da por resultado un semiconductor de Ge cuyas propiedades han sido modificadas, pues en el semiconductor formado (*semiconductor extrínseco*), hay más electrones disponibles y el material se denomina ahora **semiconductor tipo *n***.

En forma similar, si la impureza agregada son átomos trivalentes (aceptor), como el Ga ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$), In ($[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$) o Al ($[\text{Ne}]3s^23p^1$) se forman nuevamente enlaces covalentes con el Ge, pero ahora se tendrán cargas positivas disponibles (huecos), ya que el aceptor (Ga, por ejemplo), solo tiene un electrón en su capa más externa. De la misma forma, cuando se agrega como impureza átomos de Ga a la matriz de Ge, se

forma otro semiconductor extrínseco, al cual ahora se le denomina **semiconductor tipo p** [1].

1.2.2 Semiconductor intrínseco y extrínseco.

Los **semiconductores intrínsecos** a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes pero, al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, su comportamiento cambia al de los conductores y, en ellos, las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía (banda prohibida) más pequeña.

En los **semiconductores extrínsecos** se introducen impurezas a un semiconductor puro. Las impurezas introducidas no alteran la estructura inicial del semiconductor [1].

1.3 Propiedades del Ga₂O₃.

El Ga₂O₃ posee 5 formas cristalinas: α, γ, δ, ε y β este último es el más estable bajo temperatura ambiente. La estructura cristalina de β - Ga₂O₃ fue elucidada en 1960, β - Ga₂O₃ posee un ancho de banda entre 4.4 - 4.8 eV [5]. No se tiene un estricto intervalo de ancho de banda por ejemplo F. Ricci encuentra anchos de bandas de 4.5 – 4.9 eV [6].

β - Ga₂O₃ posee el ancho de banda más grande entre óxidos conductores transparentes comparado con el amplio ancho de banda de los semiconductores en general ver tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades de β - Ga₂O₃

Propiedades	Si	GaN	Diamante	β - Ga ₂ O ₃
Ancho de banda E _g (eV)	1.1	3.4	5.5	4.8
Constante dieléctrica ε _r	11.8	9.5	5.5	10

El Ga₂O₃ exhibe buena conducción e interesantes propiedades luminiscentes y ópticas. Los cristales de Ga₂O₃ son transparentes y de conductividad tipo *n*.

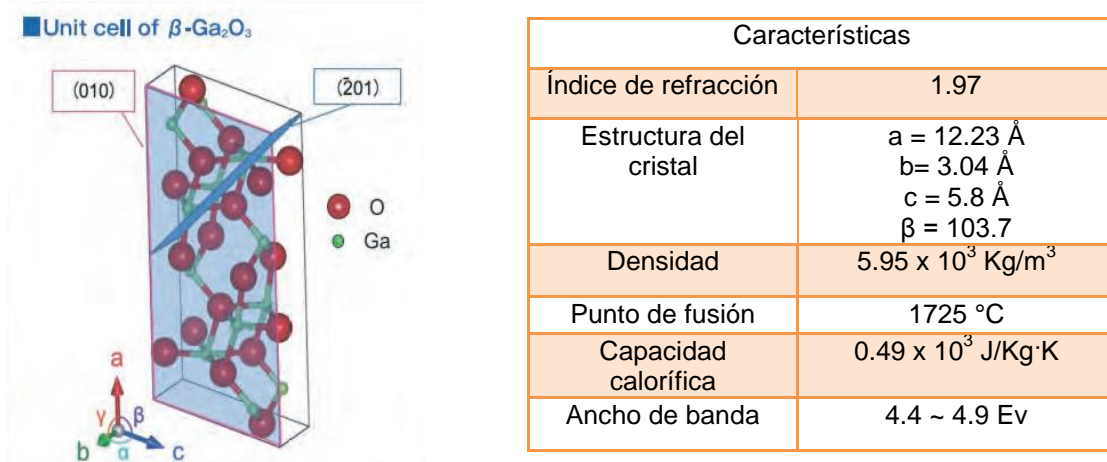


Figura 1.3: Estructura del cristal y propiedades de Ga₂O₃

Algunos métodos para la síntesis de β - Ga₂O₃ son sol – gel, deposición de vapor química, evaporación térmica, método hidrotermal etc. Estos métodos tienen una desventaja, complicados equipos, largo tiempo o altas temperaturas son requeridas y se requiere el uso de gases. Por lo tanto es necesario explorar un método versátil el cual pueda sintetizar nanoestructuras de β-Ga₂O₃ con alta pureza. [7].

Dependiendo a que pH se sintetizan los cristales se obtienen diferentes formas, a pH más alto más alta es la velocidad de nucleación. Esto sugiere que la combinación de procesos hidrotermos y subsecuente tratamiento térmico es un método para preparar β - Ga_2O_3 [8].

1.3.1. Antecedente de β - Ga_2O_3

En 2013 K. Girija, S. Thirumalairajan, Astam K. Patra obtiene partículas de β - Ga_2O_3 por el método de condensación por precipitación de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con urea, obtuvieron un ancho de banda de 4.59 eV. [9].

1.3.2 Aplicaciones del Ga_2O_3

La síntesis de β - Ga_2O_3 ha ganado interés debido a sus aplicaciones como emisor de radiación UV, celdas solares, sensor de gas y recientemente fotocatalítico. Su efecto fotocatalítico es uno de los más importantes temas debido al que β - Ga_2O_3 es altamente efectivo en la fotodegradación de ciertos químicos difíciles de degradar [9].

Debido a estas características, el Ga_2O_3 se considera que es uno de los materiales idóneos para su aplicación como sensor de gas [10]; además, se nota el uso práctico en la vigilancia de los sistemas de control de gases en escape de motores de combustión, así como los gases residuales en procesos químicos. Otra aplicación reportado por Sriyutha [11], en donde nanopartículas de óxido de galio enlazadas con grupos carboxil y amina (- COOH, - NH) presentan actividad antimicrobiana en bacterias como *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*.

1.4 Propiedades del Al_2O_3

Las principales propiedades del aluminio son su peso liviano y su resistencia natural a la corrosión. El aluminio tiene la tendencia natural de oxidarse cuando se encuentra expuesto a la atmósfera, formando una capa superficial de óxido de aluminio la cual protege a la superficie frente a posibles reacciones [12].

El óxido de aluminio es conocido comercialmente como alúmina o corindón. El óxido de aluminio posee una estructura policristalina, con una densidad de 3.97 gr/cm^3 , un punto de fusión de 2015°C y un punto de ebullición de 2980°C . Se han encontrado diferentes estructuras cristalinas de Al_2O_3 : α , χ , η , κ , θ , γ , ρ , en donde α es la forma más estable [13]. En la vida cotidiana podemos encontrar óxido de aluminio en las piedras preciosas como el rubí y el zafiro.

Las ventajas de Al_2O_3 son sus propiedades térmicas, químicas y físicas. Industrialmente más de 45 millones de toneladas de Al_2O_3 son producidos en el mundo los cuales son producidos por el método de Bayer usando bauxita.

Partículas de Al_2O_3 pueden ser sintetizadas por muchas técnicas incluyendo sol gel, pirolisis, hidrotermal, ablación por láser entre otras [14].

Ancho de banda: Cálculos usando el método mBJ (programa de computadora) da un ancho de banda teórico de 6.195 eV [15]. No obstante algunos autores obtienen un ancho de banda mayor o menor al reportado por el método mBJ el cual es atribuido al tamaño de la partícula y la cantidad en el depósito [16].

La máxima valencia del aluminio es tres por lo tanto, al unirse al silicio un enlace del átomo de silicio no estará completo ver figura 1.6. Gracias a la energía térmica en el enlace incompleto cerca del átomo de aluminio puede saltar un electrón del átomo adyacente de silicio. En este caso se forma un ion negativo de aluminio y un hueco libre

que se mueve por los enlaces del silicio y por tanto participa en la conducción del cristal [17].

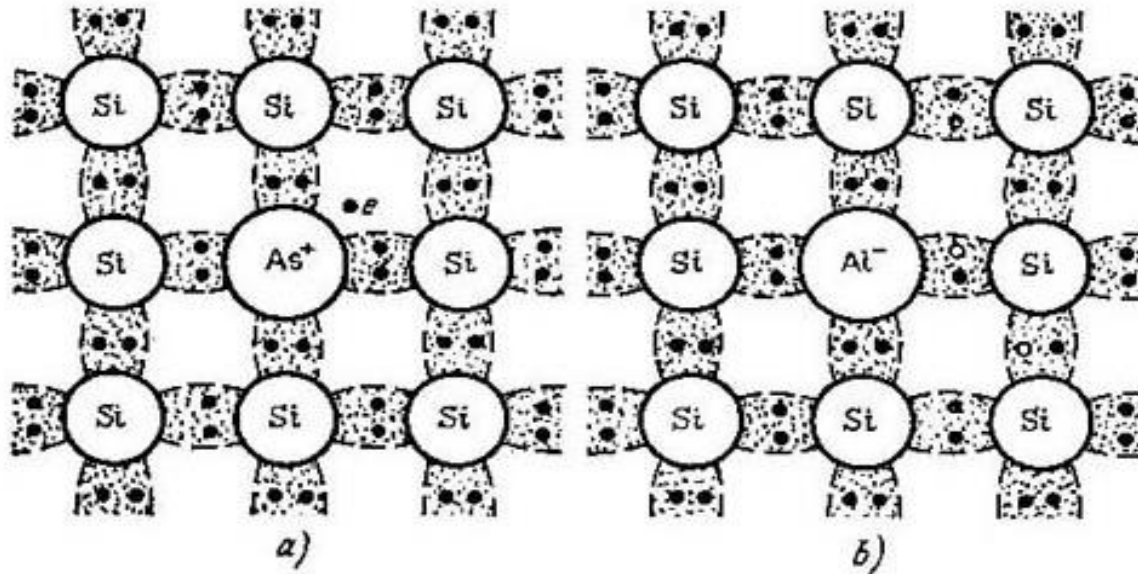


Figura 1.4 Representación esquemática de la red cristalina de los semiconductores donador (tipo n) (a) y aceptor (tipo p) (b).

El óxido de aluminio posee una excelente superficie de pasivación sobre superficies de silicio, es decir un arreglo en la densidad de cargas negativas por lo que se forma una capa pasivante en la interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. La superficie de pasivación eléctrica tiene una gran importancia en la fabricación de celdas solares [18].

1.4.1 Antecedente de Al_2O_3 .

Selma M. y Col. Obtienen partículas de Al_2O_3 utilizando el método de ablación láser. Obtuvieron un ancho de banda de 4.2 eV entre 200 y 300 nm [14].

La disminución del ancho de banda podría deberse a las vacantes de oxígeno o puede ser debido a defectos en la absorción o debido a la naturaleza amorfa de las películas [19].

1.4.2 Aplicaciones de Al_2O_3

El Al_2O_3 es usado en la industria y en la reducción catalítica de contaminantes automovilísticos como el óxido nítrico [20].

La nueva generación de circuitos integrados ha comenzado a exigir capas muy delgadas de ese material con el propósito de integrar un mayor número de dispositivos, por ejemplo transistores o circuitos integrados de esta manera el óxido de aluminio (Al_2O_3) es un buen candidato ya que cumple con las características requeridas para la fabricación de dichos dispositivos, por ejemplo su constante dieléctrica de 8.

Son muchas las aplicaciones de que se le atribuyen al Al_2O_3 : podemos mencionar que ha sido utilizado como sustrato en la industria optoelectrónica, también es usado como aislante o capa barrera en dispositivos electro – luminiscentes, Además se emplea como recubrimiento óptico, capas dieléctricas, películas resistentes al desgaste y como capa protectora en diversos procesos.

Una de sus nuevas aplicaciones que se ha descubierto es como material resistente a la oxidación térmica, que alarga la vida de una gran variedad de materiales como Co, Ni, Mn, Cu y Cr, Una aplicación más tiene lugar en la fabricación de materiales que

funcionan como recubrimientos barrera – térmicos en turbinas de gas, reduciendo severamente la transmisión térmica hacia el sustrato, economizando el combustible y aumentando la vida útil de los motores [21].

1.5 Principios de electrodeposición

La electrodeposición es el método de cubrir objetos con una fina película de otro metal. El principio que rige este fenómeno es la electrólisis.

La electrodeposición implica la reducción (disminución del estado de oxidación; ganancia de electrones) de un compuesto metálico disuelto en agua y una deposición del metal resultante sobre una superficie conductora.

1.6 Principios de electroquímica

La electroquímica es la ciencia que estudia el intercambio de energía química y eléctrica que se produce por medio de una reacción de óxido – reducción.

La oxidación es la pérdida de electrones, mientras que la reducción es la ganancia de los mismos.

Electrólisis es el nombre que recibe el proceso mediante el cual la energía eléctrica se emplea para producir cambios químicos, mediante una reacción redox donde se hace pasar una corriente eléctrica. Se lleva a cabo en un contenedor llamado cuba electrolítica Figura 1.6.

La electrólisis es un método químico de separación.

La principal **VENTAJA** del método electrolítico consiste en que no es necesario aumentar la temperatura para que la reacción tenga lugar, evitándose pérdidas energéticas y reacciones secundarias.

Algunas **APLICACIONES** industrialmente es el proceso más utilizado en diferentes áreas, ejemplo la obtención de elementos a partir de compuestos (cloro, hidrógeno, oxígeno), la purificación de metales (el mineral metálico se disuelve en ácido obteniéndose por electrólisis el metal puro).

1.7 Principios de electricidad

Los procesos electrolíticos implican variables eléctricas:

- La **corriente eléctrica** (I): es la rapidez del flujo de carga que pasa por un punto dado en un conductor eléctrico y es una medida de la cantidad de carga que pasa por un punto dado en la unidad de tiempo. Se mide en amperes (A).
- La diferencia de potencial o **voltaje** (V): Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un alambre conductor, se dice que lo hace porque existe una diferencia de potencial entre los dos extremos. La diferencia de potencial se define como el trabajo efectuado, medido en joules (J) por fuerzas eléctricas para mover una carga de un Coulomb desde el punto de mayor potencia hasta el punto de menor potencia. Su unidad de medida es el volts.
- **Resistencia** (R): Es la oposición al flujo de carga eléctrica. Es una propiedad específica del material que está en función de sus propiedades como son: tamaño, forma y temperatura. La unidad de medida es Ohms (Ω).

La **ley de Ohm** establece que para un resistor dado, a determinada temperatura la corriente es directamente proporcional al voltaje aplicado; [22].

$$R = \frac{V}{I}$$

(1.1)

Dónde:

V = voltaje

R = resistencia

I = corriente

1.8 Métodos de obtención de materiales

1.8.1 Proceso sol – gel

Es una técnica química utilizada para el procesamiento de materiales amorfos y cristalinos a bajas temperaturas, así como para el control de las superficies y las interfases de materiales durante las primeras etapas de producción.

En la etapa sol se tienen dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas sólidas con un diámetro de 10-100 nm. En esta etapa los iones metálicos se unen a la red por medio de enlaces de oxígeno.

En la etapa gel las nanoestructuras crecen para formar una red rígida con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud media es mayor que un micrómetro. A medida que el sistema pierde el contenido de agua la viscosidad aumenta y el sistema pasa a estado sólido. Durante un tiempo la policondensación continúa y la porosidad del material se reduce. El término “gel” comprende una gran variedad de combinaciones de sustancias que pueden clasificarse en cuatro categorías:

1. Estructuras laminares.
2. Redes covalentes poliméricos desordenados.
3. Redes de polímeros formados a través de agregación, predominantemente desordenados.
4. Estructuras particulares desordenadas.

El gel obtenido se seca a temperatura ambiente (o ligeramente por encima) para reducir el contenido de agua. Por último, se calienta el material para eliminar el agua y el resto de materia orgánica atrapada en los poros, ver figura 1.5.

El método de síntesis sol-gel permite la producción de estructuras únicas homogéneas o la producción de partículas extremadamente finas (10-100 nm) con bastante precisión, así como la creación de superficies controladas y propiedades físicas únicas logradas mediante la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos [23].

M. Ristic [24] reporta la aplicación del método sol – gel en la síntesis de óxido de galio, del cual obtiene partículas nanométricas de este semiconductor del orden de 10 a 20 nm aprox. después de un recocido a 900 °C.

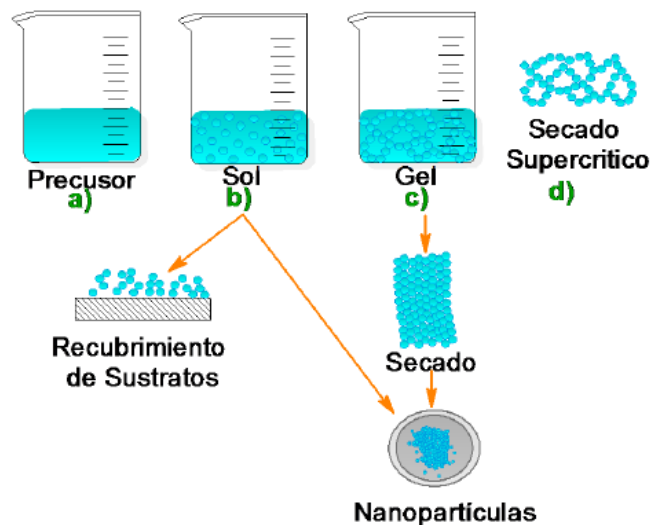


Figura 1.5 Método sol-gel a) solución del precursor, b) condensación, c) gelación, d) secado de las NPs sin necesidad de aplicar temperatura.

1.8.2 Proceso Hidrotermal.

El proceso de síntesis hidrotermal se refiere a las reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar de presión. Esta última puede variar dependiendo del solvente que se utilice. Este método consiste en colocar un líquido (generalmente agua) en un recipiente cerrado (autoclave) calentado por encima de su punto de ebullición, lo cual genera una presión superior a la atmosférica. De esta manera se logra disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. En la autoclave el extremo más caliente disuelve los nutrientes y el extremo más frío sirve para formar los cristales, ver figura 1.6.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. La síntesis hidrotermal se ha centrado en el crecimiento cristalino. Los “métodos isotermos” son aquellos en que no existe un gradiente de temperatura.

Una de las ventajas del método hidrotermal es la capacidad de crear fases cristalinas que no son estables en el punto de fusión, además las materias que tienen una alta presión de vapor cerca de su punto de fusión también se puede cultivar por este método. El método es particularmente adecuado para el crecimiento de grandes cristales de buena calidad, manteniendo un adecuado control sobre su composición.

Las desventajas del método son la necesidad de autoclaves que son costosas y la imposibilidad de observar el cristal a medida que crece [23].

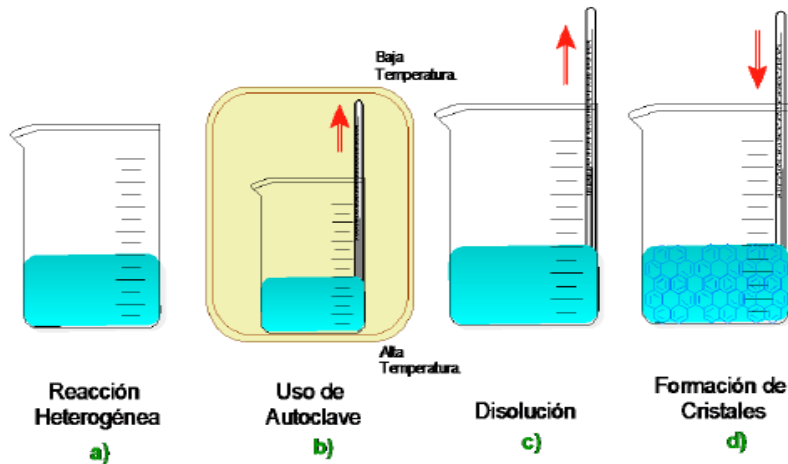


Figura 1.6. Proceso Hidrotermal. a) Reacción heterogénea generalmente en agua, b) introducción de la reacción en una autoclave a 1 bar y temperatura arriba del punto de ebullición, c) disolución: El extremo más caliente disuelve los nutrientes, d) el extremo más frío sirve para formar los cristales.

La aplicación más significativa del método hidrotermal en la industria es la preparación de grandes monocristales de cuarzo, la producción artificial de piedras preciosas así, las esmeraldas son obtenidas a temperaturas de entre 500-600 °C y 1Kbar. Otra área de aplicación de la síntesis hidrotermal a escala industrial es la preparación de óxidos metálicos [25].

1.8.3 Proceso Coloidal.

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeño como para exhibir movimiento browniano. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas. Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos, por ejemplo, Michel Faraday, en 1857, creó dispersiones coloidales de oro, que hoy en día aún permanecen estables (Faraday, 1957) [26].

1.8.4 Proceso electrolítico.

En electrólisis se fuerza a que se tenga lugar una reacción en la dirección que no es espontánea mediante una corriente eléctrica impuesta.

Se debe de aplicar un voltaje para forzar que la reacción transcurra, para esto se requiere de la ayuda de un par de electrodos y se impone un voltaje con la ayuda de una fuente exterior de alimentación [27].

La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos orgánicos se ionizan disociándose en elementos cargados positivamente y negativamente, que tienen la capacidad de conducir la corriente eléctrica. Si se coloca un par de electrodos en una disolución de un electrolito y se conecta una fuente de corriente continua entre ellos, los iones

positivos de la disolución se mueven hacia el cátodo y los negativos hacia el ánodo. Un ejemplo de sencillo; si el sulfato de cobre (Cu_2SO_4) se disuelve en agua, se disocia en iones de cobre positivos (Cu^{2+}) e iones de sulfato negativos (SO_4^{2-}). Al aplicar una diferencia de potencial a los electrodos, los iones de cobre se mueven hacia el cátodo y se depositan en el electrodo como cobre metálico (Cu^0), los iones de sulfato, al depositarse en el ánodo son inestables y se combinan con el agua de la disolución formando ácido sulfúrico y oxígeno. Esta descomposición producida por una corriente eléctrica se llama electrólisis. Para que una celda electroquímica sea útil, el sistema solvente – electrólito debe tener una mínima resistencia.

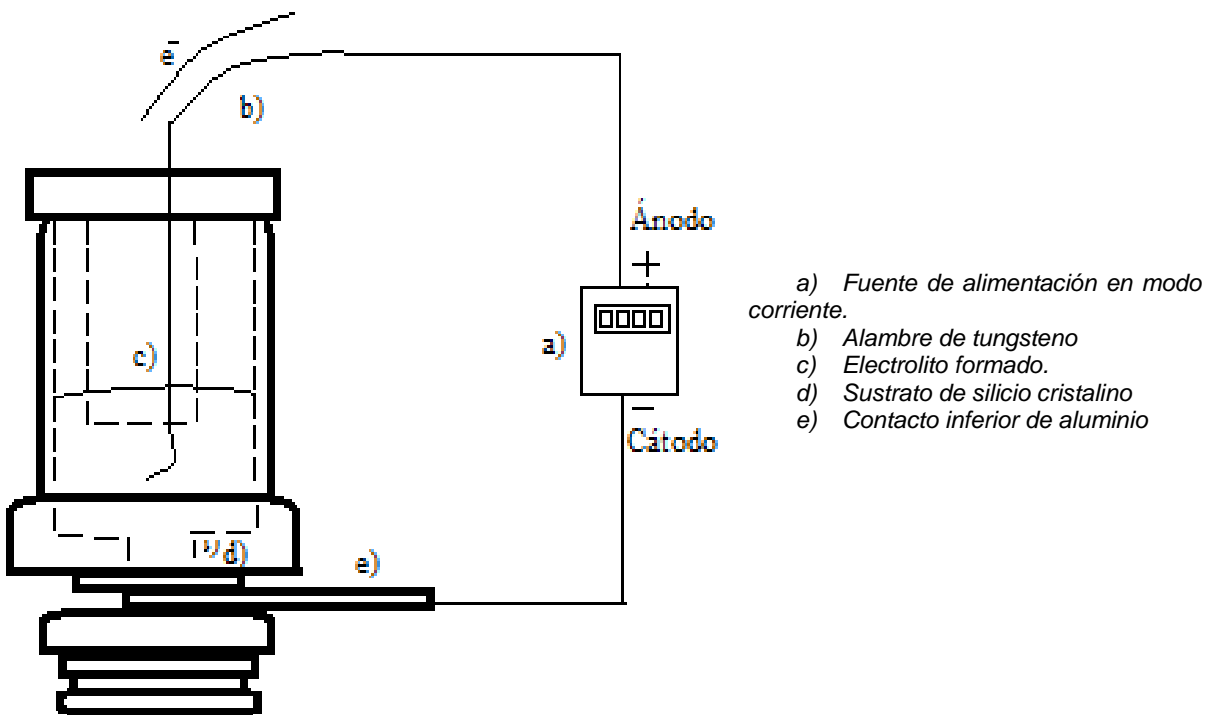
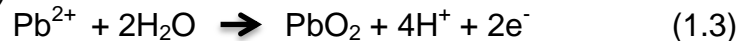
Una celda electrolítica tiene dos terminales, una conocida como cátodo y la otra como ánodo Figura 1.7. Ambas terminales se polarizan de tal manera que las reacciones químicas se llevan a cabo. Llevando al electrodo a potenciales más negativos la energía de los electrones se incrementa. Pueden alcanzar un nivel suficientemente alto para transferirse a vacancias en los estados electrónicos de las especies del electrólito. En ese caso, el flujo de electrones del electrodo a la solución (una corriente de reducción) ocurre. Similarmente la energía de los electrones pueden disminuirse al imponer un potencial más positivo, y en algún punto los electrones del soluto en el electrólito pueden encontrar energías más favorables para transferirse al electrodo [29].

Una especie se **oxida** cuando pierde electrones y se **reduce** cuando gana electrones. Un agente oxidante toma electrones de otra sustancia y se reduce. Un agente reductor cede electrones a otra sustancia y se oxida. Ejemplo:

Una reacción que tiene lugar en el cátodo (reducción) por ejemplo:



Y en el ánodo (oxidación):



1.7 Esquema de la celda electrolítica en un corte transversal.

1.8.2.1 Ley de Faraday

La ley de Faraday constituye el principio fundamental de la electrólisis. Con la ecuación de esta ley se puede calcular la cantidad de metal que se ha corroído o depositado uniformemente sobre otro, mediante un proceso electroquímico durante un cierto tiempo, y se expresa en los siguientes enunciados:

“La cantidad de cualquier elemento liberada ya sea en el cátodo o en ánodo durante la electrólisis, es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución”.

$$W = \frac{I \cdot T \cdot M}{n \cdot F} \quad (1.2)$$

Dónde:

W = cantidad de metal que se ha corroído o depositado [g]

I = corriente [A]

T = tiempo que dura el proceso [s]

M = masa atómica del metal [g/mol]

n = valencia de metal

F = constante de Faraday = 96500 [A·s/mol] [22].

CAPÍTULO

2

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Microscopio metalográfico

El microscopio metalográfico fue inventado por Henry Le Chatelier (1850 – 1936) en el año de 1884 Figura 2.1.



Figura 2.1. Henry Le Chatelier

El estudio de la metalografía comprende en gran parte la observación de granos, el tamaño y la composición de los mismos; estas microestructuras pueden ser observadas en un rango entre 10^{-8} y 10^{-12} m (Figura 2.2)

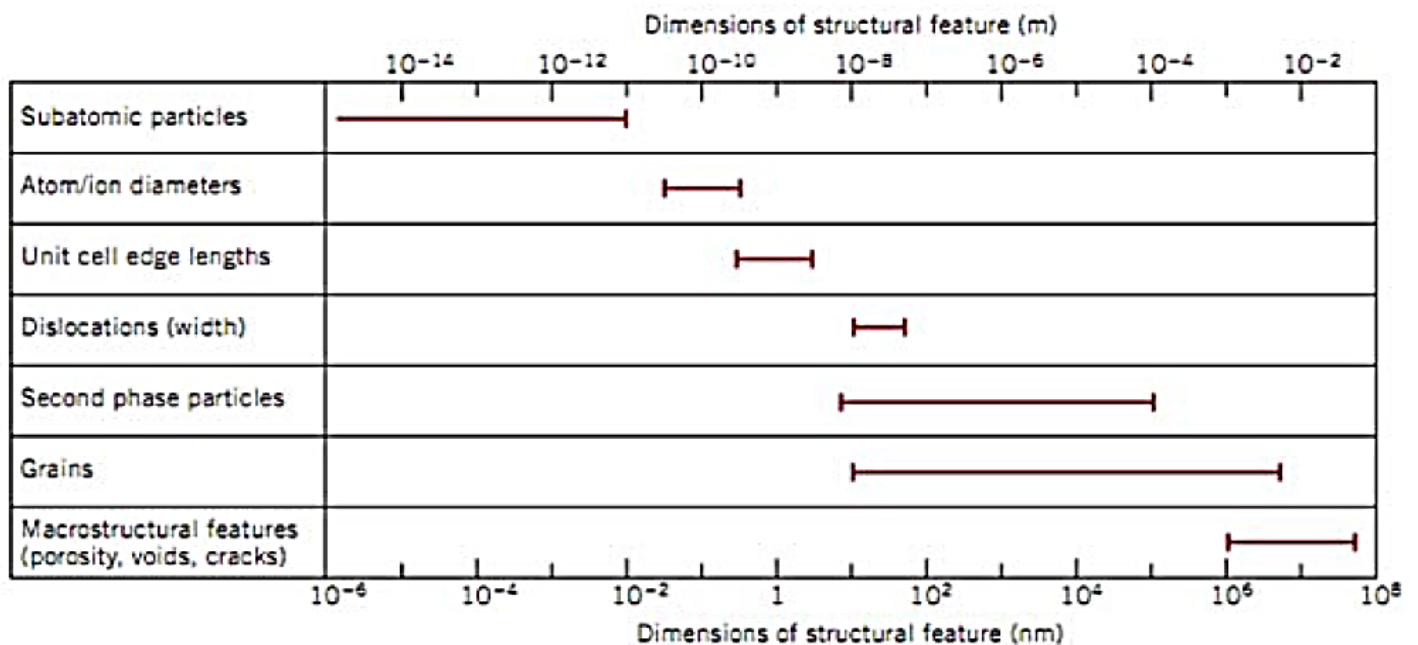


Figura 2.2. Diferentes rangos de tamaños para estructuras en materiales.

Para comprender el análisis microscópico es necesario tener claridad en el concepto de grano y el funcionamiento del microscopio metalográfico.

Granos:

Los metales son de estructura policristalina, este tipo de materiales están compuestos por una serie de pequeños cristales los cuales se conocen convencionalmente como granos.

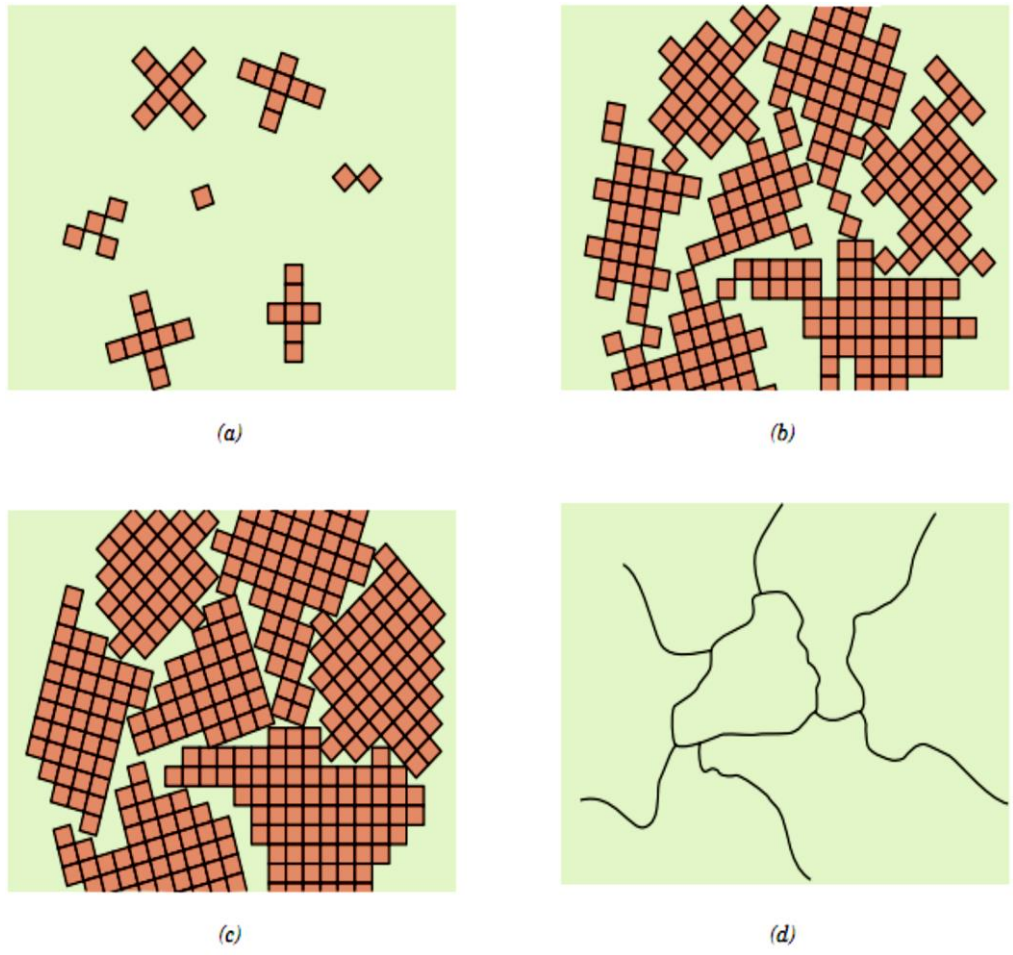


Figura 2.3. Formación de grano.

La figura 2.3 muestra la formación de granos. (a) Se muestran los pequeños cristales iniciales dentro de la formación. (b) Los pequeños cristales crecen y se agrupan con otros cercanos. (c) Formación de granos completos. (d) Replatación de los granos vistos en el microscopio.

2.2.1 Fundamento

Su funcionamiento está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra.

Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba

a través reflector de vidrio plano; después, de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular) Figura 2.4.

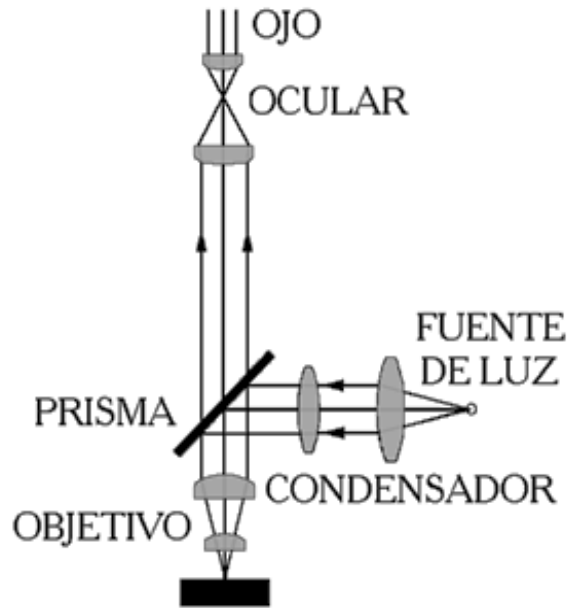


Figura 2.4. Sistema de funcionamiento del microscopio metalográfico.

2.1.2 Instrumentación

CONSTITUCIÓN:

Básicamente se constituye de Figura 2.5:

- Un dispositivo de iluminación
- Un prisma de reflexión
- El ocular
- El objetivo

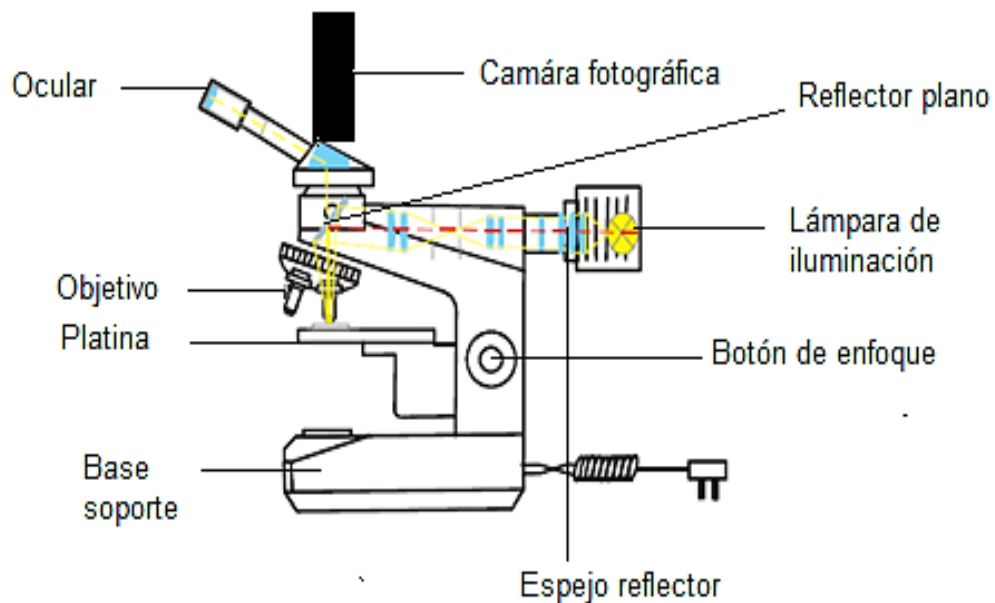


Figura 2.5. Partes del microscopio metalográfico

La figura 2.6 muestra el funcionamiento de un microscopio óptico reflexivo. Como se puede observar en (a) Se muestran 3 granos de diferente color lo que indican que poseen una microestructura diferente. En la parte (b) los tres granos poseen superficies dirigidas en diferentes ángulos; las diferentes direcciones que toman los haces de luz proyectados sobre dichas superficies, refleja contrastes sobre la lente creando la imagen que podemos observar en el microscopio (c) [29]

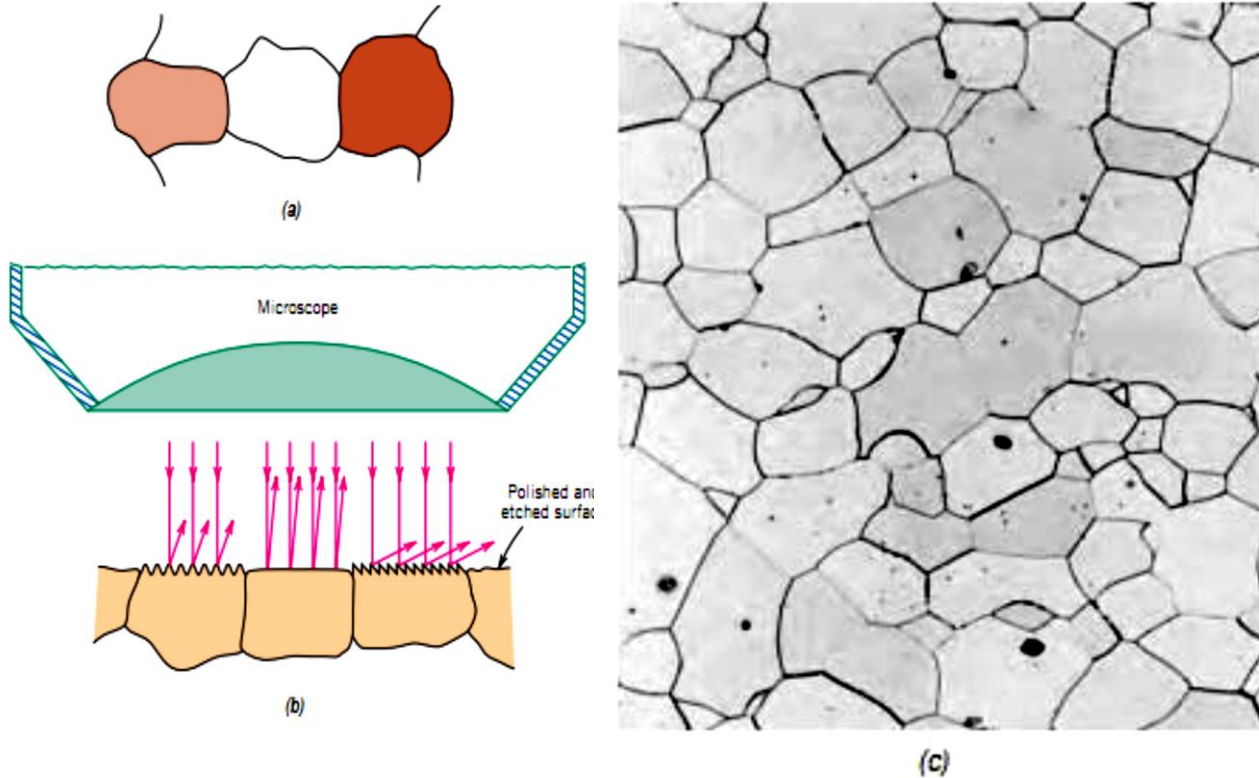


Figura 2.6. Funcionamiento de un microscopio metalográfico.

Límites del grano: Hay una región entre granos adyacentes donde la estructura del cristal es desordenada debido al abrupto cambio en la dirección cristalográfica. Esta región es llamada "límite del grano" los especialistas en materiales están interesados en el límite del grano con el fin de estimar el tamaño del grano que se estima en micrómetros (Figura 2.7).

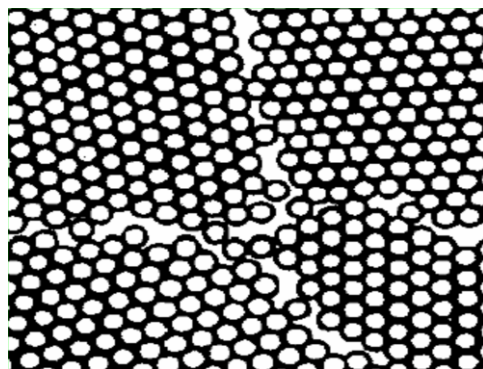


Figura 2.7. Microfotografía donde se muestran el desorden atómico de los límites de grano.

Fases muchos materiales están compuestos de más de una fase, una fase es una parte del material que es distinta de otra en estructura o en composición. Diferentes fases aparecerán en microfotografías en diferente escala de grises porque cada luz refleja en diferentes intensidades dependiendo de las propiedades ópticas del material (Figura 2.8) [29].

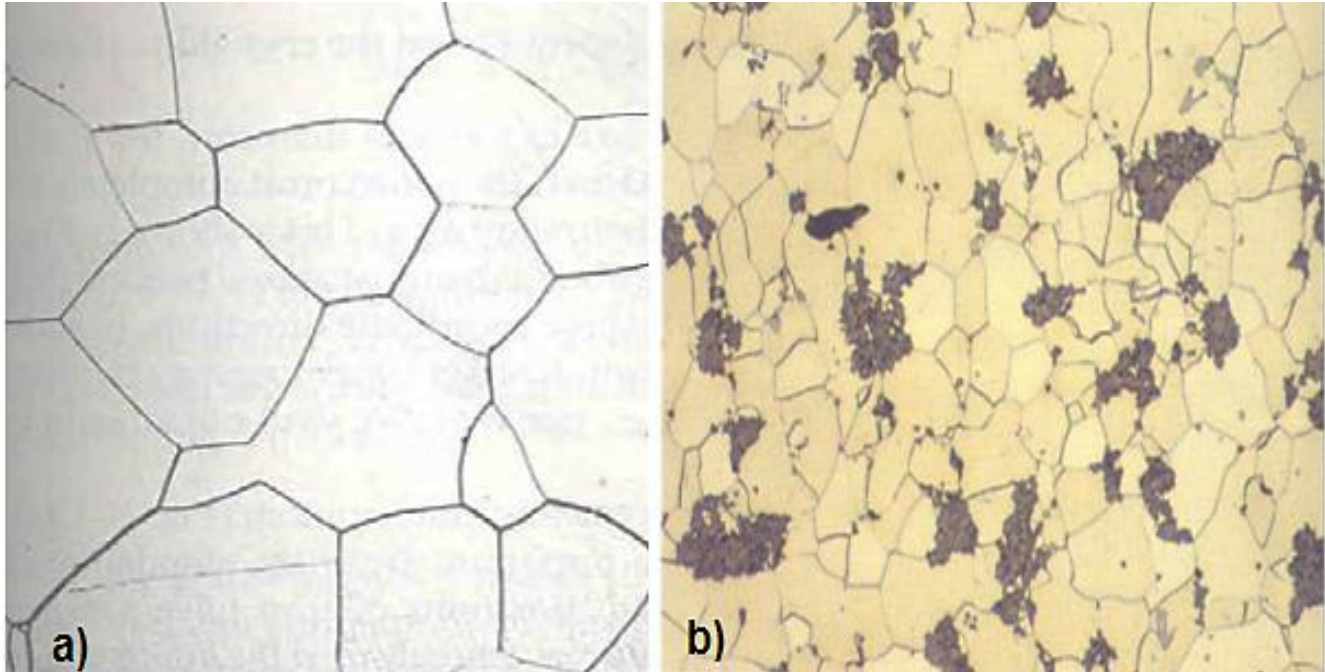


Figura 2.8. Simple fase de Molibdeno (250 X) b) Se muestran dos fases de una aleación de Fe – C.

2.1.3 Aplicaciones

Usos en la industria:

- Control de calidad
- Investigación
- Producción en procesos industriales [30 – 34].

2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

Cuando un haz de luz pasa a través de un prisma este se separa en el espectro visible de colores primarios. La luz que viaja a través del espacio se representa por una sinusoidal (Figura 2.9).

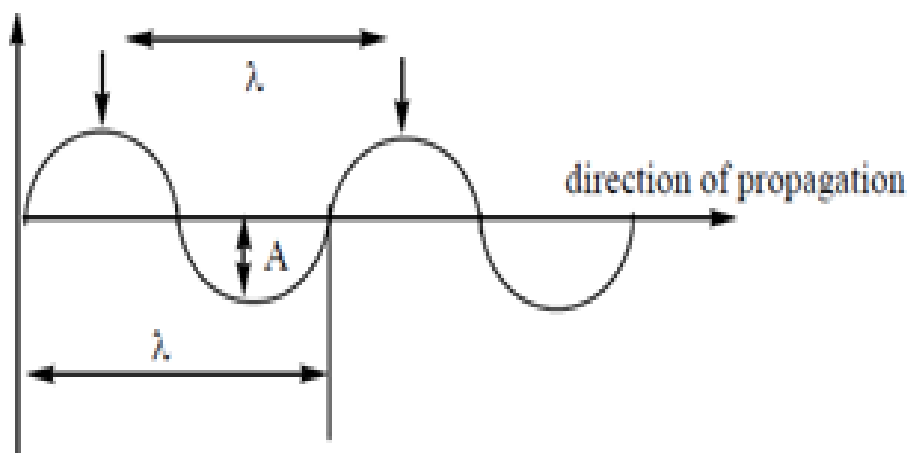


Figura 2.9 Onda de luz

La energía requerida para la transición de un estado de más baja energía a un estado de más alta energía es equivalente a la energía de radiación electromagnética que causa la transición figura 2.11. Una molécula puede absorber solamente una frecuencia particular figura 2.10.

Frequency (ν) (Hz)	Wavelength (λ) (m)	Wavelength (λ) (nm)	Energy (kJ mol ⁻¹)	
3.33×10^{14}	9.0×10^{-7}	900	137.5	(infrared)
4.29×10^{14}	7.0×10^{-7}	700	171.2	(red light)
7.50×10^{14}	4.0×10^{-7}	400	299.3	(blue light)
1.58×10^{15}	1.9×10^{-7}	190	630.5	(ultraviolet)

Figura 2.10: Frecuencia, longitud de onda y energía están relacionados.

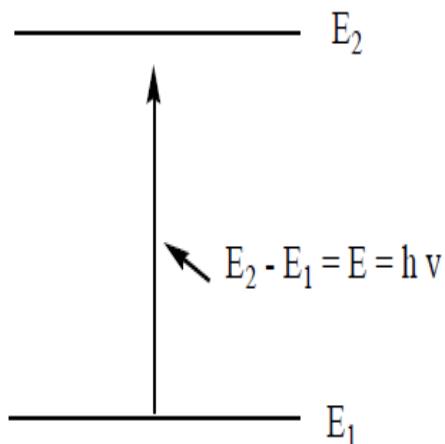


Figura 2.11. Energía de transición

2.2.1 Fundamento

La energía de la luz es usada para promover a los electrones desde su estado basal a un estado excitado. Un espectro es obtenido cuando la absorción de la luz es medida como una función de su frecuencia o longitud de onda [35].

Esta espectroscopia usa radiación electromagnética entre 190 – 800 nm y es dividido en las regiones Ultravioleta (UV, 190 – 400 nm) y visible (VIS, 400 – 800 nm).

Esta técnica es importante para medir la banda de energía prohibida de un semiconductor es la absorción de fotones y el espectro resultante permite evaluar la estructura de bandas de los semiconductores. Por otra parte, la absorción de la radiación Ultravioleta – Visible, se produce como consecuencia de la excitación de los electrones de enlace, debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlace existentes en la especie estudiada [36].

La absorción de radiación Ultravioleta – Visible por parte de las moléculas ocurre en una o más bandas de absorción electrónica. Cada línea surge de la transición del estado fundamental a uno de los estados de energía vibratoria y rotatoria relacionados con los estados electrónicos excitados. La longitud de onda a la que absorbe una molécula orgánica depende de la formación de los enlaces de sus electrones. [37]

2.2.2 Instrumentación.

Fuente de radiación: El equipo de UV – Vis está integrado por las siguientes dos lámparas (fuente de radiación): Wolframio (lámpara que cubre el rango ultravioleta) y Tungsteno (lámpara que cubre el rango visible).

Selectores: la radiación es separada según la longitud de onda por el monocromador (Selector de onda) seguido por una rendija angosta la cual asegura que la radiación es de un ancho de banda.

Detector: La detección de la radiación que pasa a través de la muestra se logra por un fotomultiplicador o un fotodiodo que convierte los fotones de la radiación en corriente eléctrica, el espectro es producido por comparar la corriente generada por la muestra y el haz de referencia Figura 2.12.

Ventajas:

- Tiene la ventaja que es capaz de medir rápidamente.
- El espectro completo es obtenido rápidamente.
- Los espectros son almacenados por una computadora así que los espectros de cada muestra pueden ser comparados [38].

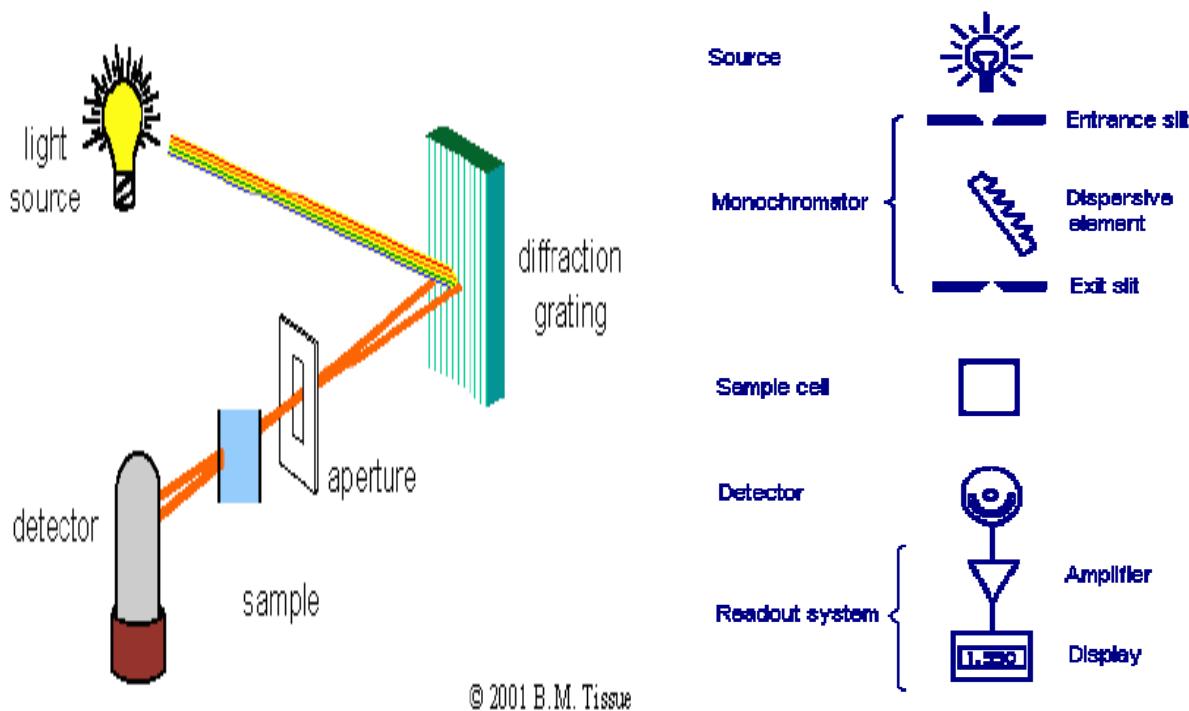


Figura 2.12. Diagrama esquemático del espectrofotómetro [39].

2.2.3 Aplicaciones:

Actualmente esta técnica es muy utilizada en laboratorios de química y bioquímica para determinar las cantidades de algunas sustancias; también puede utilizarse para determinar la concentración de algunos medicamentos, que pueden requerir proporciones diferentes de acuerdo a las aplicaciones y las regiones del cuerpo donde se espera que actúen. Otra aplicación es en medicina por ejemplo para la investigación de aminas en modificadas en nanofilamentos de oro para el diseño de diminutas sondas que pueden ser utilizadas contra células cancerígenas [40].

2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (ANEXO A)

Los rayos x fueron descubiertos accidentalmente por Wilhelm Conrad Röntgen figura 2.13 en 1895 cuando experimentaba con la producción de rayos catódicos en tubos de descarga cubiertos con papel negro. Röntgen descubrió que el haz de electrones producido en el cátodo incidía en el vidrio del tubo y producía una radiación X de pequeña intensidad, no obstante Röntgen no llegó a determinar la longitud de onda de ese nuevo tipo de radiación electromagnética.

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la determinación de la estructura cristalina de los materiales, la interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante el siguiente proceso:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).

Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados. Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg [41] o también enunciada como el desprendimiento de energía será igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico y la radiación electromagnética emitida corresponde a la región de rayos X [40].

El método de difracción de rayos X constituye la herramienta más poderosa de que se dispone para el estudio íntimo de la materia cristalina.



Figura 2.13. W. K. Röntgen

2.3.1 Fundamento

En difracción de rayos X un haz de rayos X con una longitud de onda entre 0.7 y 2 Å incide en la muestra y es difractado por la estructura cristalina de acuerdo a la ley de Bragg enunciada en el párrafo anterior. Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos [42].

2.3.2 Instrumentación

Tubo de rayos X: Es el dispositivo que genera los rayos X, un generador convencional consiste de un cátodo con un filamento de Wolframio (W) que emite electrones que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30kV) el haz de electrones incide sobre un blanco metálico.

Detector: se basa en la capacidad de los rayos X para ionizar átomos de un sólido.

Muestra y portamuestra: En un difractómetro convencional la muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar. El portamuestras convencional tiene una profundidad de 1 mm y es adecuado para muestras del orden de gramos.

Ventanas y monocromadores

Con objeto de obtener una buena resolución al mismo tiempo que una buena intensidad en un difractómetro convencional se utilizan los siguientes dispositivos.

Ventana de divergencia: se coloca en el camino del haz incidente, antes de la muestra. Su principal función es disminuir el background aunque a costa de disminuir la intensidad de los haces difractados.

Ventana de dispersión: se coloca inmediatamente después de la muestra

Ventana del detector: se coloca antes del detector. Cuanto menor es su abertura mayor es la resolución obtenida pero menor la intensidad obtenida.

Ventanas Soller: consisten en un conjunto de finas placas metálicas paralelas al círculo del difractómetro. Estas placas eliminan una gran proporción de rayos inclinados respecto al plano del círculo del difractómetro.

Monocromador secundario: el más utilizado es de grafito. Consisten en un cristal orientado de manera que la difracción se produce únicamente para una λ determinada [42].

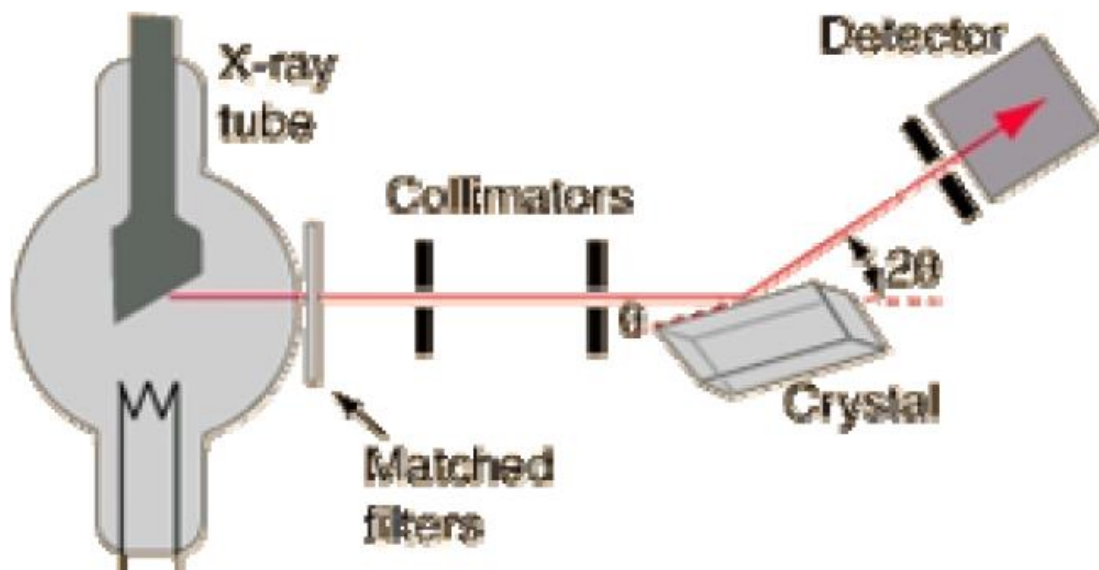


Figura 2.14. Esquema de la instrumentación de la técnica de rayos X

2.3.3 Aplicaciones

Algunas aplicaciones de los rayos X es en el campo de la Medicina ejemplo en radiografías, tomografías entre otras por ejemplo el médico puede observar nuestros huesos irradiándolos con rayos X. En otras áreas como la detección de microfisuras en metales o en análisis de obras de arte.

Esta técnica permite determinar la estructura molecular de cualquier producto, ya sea un fármaco, un compuesto inorgánico, un mineral o incluso un virus.

Esta técnica permitió descubrir la estructura de la doble hélice del ADN en 1953 y actualmente se utiliza para determinar la estructura de las proteínas [42].

Justificación

Algunos métodos para la síntesis de β - Ga_2O_3 son sol – gel, deposición de vapor química, evaporación térmica, método hidrotermal etc. Estos métodos tienen una desventaja complicados equipos, largo tiempo o altas temperaturas son requeridas, las impurezas causadas por catálisis son difíciles de remover y se requiere el uso de gases. Por lo tanto es necesario explorar un método versátil el cual pueda sintetizar nanoestructuras de β - Ga_2O_3 con alta pureza.

Objetivo general

Obtener y estudiar las propiedades ópticas de partículas de Ga_2O_3 utilizando la técnica de electrólisis.

Objetivos particulares

1. Llevar a cabo de manera correcta la medición de las sustancias y el proceso de electrólisis de acuerdo con los conocimientos adquiridos durante la licenciatura.
2. Obtener depósito de partículas durante el proceso de electrólisis.
3. Realizar tratamiento térmico a las muestras, a una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, en flujo de oxígeno (O_2).
4. Caracterizar las muestras obtenidas por espectroscopia de absorción ultravioleta – visible (UV – Vis), obtener microfotografías de su estructura por medio del microscopio metalográfico y observar su actividad antimicrobiana.

DIAGRAMA DE TRABAJO

Preparación de soluciones precursoras.

1

- 0.1 M de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

2

- 0.1 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

3

- 0.1 M de CON_4H_6

Preparación del sustrato.

1

- Corte de la oblea

2

- Lavado de la oblea:
 - C_8H_{10} (xileno), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (acetona) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
 - HF y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

3

- Enjuagar la oblea con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y secar en condiciones ambientales.

Proceso de electrólisis 1

1

- Electrólisis con una solución de:
 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} : \text{CON}_4\text{H}_6 : \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ relación 1:1:2

2

- Enjuagar la muestra con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y secar en condiciones ambientales.

3

- Caracterización por: Microscopio Metalográfico, UV – Vis y Rayos X.

4

- Tratamiento Térmico: 900°C , 1h en O_2

5

- Caracterización por: Microscopio Metalográfico, UV – Vis y Rayos X.

Proceso de electrólisis 2

1

- Electrólisis con una solución de: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:
 CON_4H_6 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ relación 1:1:2

2

- Enjuagar la muestra con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y secar en condiciones ambientales.

3

- Caracterización por: Microscopio Metalográfico, UV – Vis y Rayos X.

4

- Tratamiento Térmico: 900°C , 1h en O_2

5

- Caracterización por: Microscopio Metalográfico, UV – Vis y Rayos X.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las características de los reactivos utilizados en la preparación de las soluciones precursoras son las siguientes.

Tabla 3.1: Características de las sustancias precursoras utilizadas.

Sustancia	Nitrato de Aluminio	Nitrato de Galio	Carbohidrazida	Etanol
Fórmula Química	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	CON_4H_6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Pureza		99.9 %	98.0 %	99.9%
Punto de fusión	73 °C	110 °C	153 – 154 °C	°C
Aspecto	Cristales	Cristales	Cristales	Líquido
Marca	Aldrich	Aldrich	Fluka	
Solvente	Agua	Agua	Agua	-----
Peso molecular (PM)	375.13 g/mol	255.74 g/mol	90.08 g/mol	46.07 g/mol
Densidad	g/cm^3	-----	1.341 g/cm^3	g/cm^3
Concentración Molar (M)	0.1	0.1	0.1	

3.1 Cálculos de molaridad

Para obtener la concentración molar deseada, es necesario determinar los pesos de las sales inorgánicas para esto se utilizó la siguiente relación.

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{Número de moles de soluto}}{\text{Volumen de solución}} \quad (3.1)$$

Sustituyendo el número de moles (gramos de soluto/ peso molecular) tenemos:

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{gramos de soluto}}{(\text{peso molecular}) (\text{volumen de solución})} \quad (3.2)$$

Despejando los gramos se obtiene:

$$\text{Gramos de soluto} = (\text{Molaridad}) (\text{peso molecular}) (\text{volumen de solución}) \quad (3.3)$$

3.2 Preparación de las sustancias precursoras

3.2.1 Preparación de la solución precursora de nitrato de galio.

Se preparó 100 ml de solución de nitrato de galio, se pesó la cantidad en gramos a usar para una concentración de 0.1 molar; se diluyó en agua destilada, para obtener una mezcla homogénea se utilizó un agitador magnético.

3.2.2. Preparación de la solución precursora de carbohidrazida.

Se preparó 250 ml de solución de carbohidrazida, se pesó la cantidad en gramos a usar para una concentración de 0.1 molar; se diluyó en agua destilada, para obtener una mezcla homogénea se utilizó un agitador magnético.

3.2.3. Preparación de la solución precursora de nitrato de aluminio.

Se preparó 100 ml de solución de nitrato de aluminio, se pesó la cantidad en gramos a usar para una concentración de 0.1 molar; se diluyó en agua destilada, para obtener una mezcla homogénea se utilizó un agitador magnético.

3.3. Características del silicio cristalino

La oblea que se utilizó fue de tipo “p” de resistividad $0.01 - 0.02 \Omega \text{ cm}^{-1}$, con orientación 1 - 0 - 0.

3.4 Limpieza de sustrato.

Se utilizaron cuatro solventes: xileno, metanol y acetona, ácido fluorhídrico/etanol este último en una proporción 1:9 para algunas de las muestras la combinación de los solventes fue diferente **ver tabla 3.3** dicha limpieza se llevó a cabo en el equipo de ultrasonido (fig. 3.1). Se colocó una cantidad suficiente del solvente de tal modo que cubriera los sustratos a limpiar en un vaso de precipitados en un tiempo de 5 min para cada solvente.

3.5 Condiciones de los procesos

3.5.1 Condiciones del primer proceso (XG1, XG2, Ga1, Ga2)

Las condiciones fueron las siguientes:

- Se mezclaron 10 ml tanto de carbohidrazida como de nitrato de galio, de esta manera se obtiene una solución única de 20 ml.
- Se mezclaron 10 ml de la solución única con 10 ml de etanol utilizado como electrólito en una proporción 1:1 en volumen.
- La superficie de la oblea de silicio expuesta al proceso fue de 0.95 cm^2 la corriente a través de la solución fue de 15 mA para la muestra XG1 y XG2, para Ga1 y Ga2 fue de 70 mA, el tiempo de exposición fue de 60 minutos para todos los procesos.

3.5.2 Condiciones del segundo proceso (AL 1, AL 2, ALB)

Las condiciones fueron las siguientes:

- Se mezclaron 10 ml tanto de carbohidrazida como de Nitrato de Aluminio, de esta manera se obtiene una solución única de 20 ml.
- Se mezclan 10 ml de la solución única con 10 ml de etanol utilizado como electrólito en una proporción 1:1 en volumen.
- La superficie de la oblea de silicio expuesta al proceso fue de 0.95 cm^2 la corriente a través de la solución fue de 15 mA para la muestra ALB y 70 mA para AL1 y AL2.

3.6 Armado de la celda electrolítica.

El método por electrólisis requiere una celda electrolítica con paredes de teflón para realizar el proceso. La celda consta de cuatro partes, como se muestra en la figura 3.2 (a, b, c y d).

Se utiliza un sello de goma (o – ring) con un diámetro interno de 1.08 mm y diámetro externo de 1.75 mm colocado en la parte inferior de la celda y este permite que la celda sea hermética.



Figura 3.1: Equipo de ultrasonido

Tabla 3.2. Condiciones de los procesos.

Muestra	Sustancias precursoras (ml)				Intensidad de corriente (mA)	Tiempo (min)
	CON ₄ H ₆	Ga(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	CH ₃ CH ₂ OH		
SB	5	5	-----	10	15	60
SC	5	5	-----	10	15	60
XG1	5	5	-----	10	15	60
XG2	5	5	-----	10	15	60
Ga1	5	5	-----	10	70	60
Ga2	5	5	-----	10	70	60
AL 1	5	-----	5	10	70	25
AL 2	5	-----	5	10	70	22
AL B	5	-----	5	10	15	60

Tabla 3.3 Condiciones de Limpieza:

Muestras (Nombre)	Elemento	Corriente (mA)	Limpieza	Tiempo (min)
			XAM = Xileno, Acetona, Metanol HF:Et = ácido fluorhídrico: Etanol	
SB	Galio		XAM	60
SC	Galio		XAM	60
XG1	Galio	15	XAM	60
XG2	Galio	15	XAM	60
Ga1	Galio	70	XAM	60
Ga2	Galio	70	HF:Et	60
AL 1	Aluminio	70	XAM	25
AL 2	Aluminio	70	HF:Et	22
AL B	Aluminio	15	XAM	60

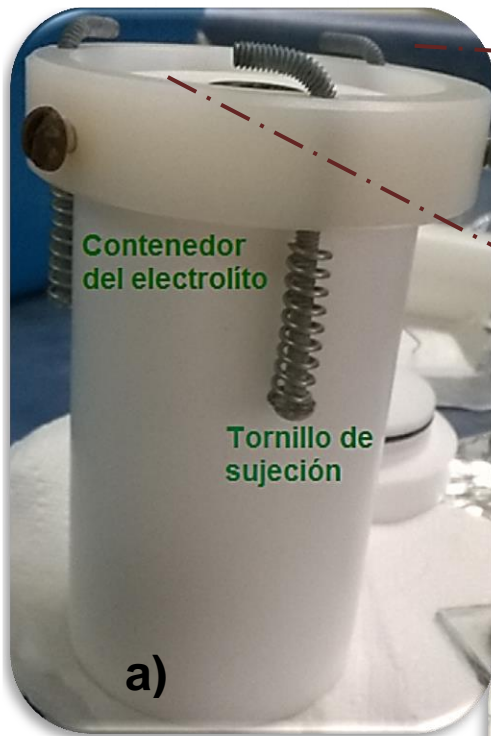


Figura 3.2. Partes de la celda electrolítica. El cuerpo de la celda; (a) tiene dos orificios, en el orificio más pequeño se coloca el O – ring y en el mayor la solución (b) O – ring; sobre este se coloca el sustrato limpio después se coloca un pedazo de aluminio que fungirá como contacto y se coloca la tapa. (c) Alambre de tungsteno, la parte inferior se coloca entro del contenedor el cual contiene la muestra. (d) El reverso de la tapa la cual es la base en la cual descansa toda la celda. (e) El anverso el cual entra en contacto con el pedazo de aluminio sobre la muestra. (f) Celda de teflón armada.

3.7 Proceso para obtener las partículas

Descripción del proceso para obtener las partículas:

1. La celda se colocó boca abajo (base hacia arriba como se muestra en la fig. 3.2).
2. Se colocó el sustrato sobre el O – ring (figura 3.2b).
3. Se colocó el ánodo de papel aluminio (más o menos de 12 cm x 1cm) sobre el sustrato.
4. Se colocó la tapa la figura 3.2e indica el lado que estará en contacto con el sustrato (oblea) de manera que la tapa embone con la base para permitir ajustarla con los tornillos.
5. Se ajustó la tapa con los tornillos de sujeción mostrados en la figura 3.2a, son 3 tornillos los cuales deben ser presionados desde la parte inferior hacia arriba de modo que la parte superior se desplaza para poder sujetar la tapa.
6. La celda se colocó boca arriba
7. Se colocó la solución en el contenedor.
8. Se colocó la base en la cual se encuentra el alambre de tungsteno (cátodo) sobre el contenedor cuidando que el alambre toque la solución.
9. Previamente ya se tuvo la fuente* programada con las características en las cuales se llevó a cabo el experimento.
10. Se colocó los caimanes uno en el papel aluminio (ánodo) y el otro en el alambre de tungsteno (cátodo).
11. Y finalmente se puso en marcha la fuente en el tiempo que se llevó a cabo el experimento.

* La fuente que se utilizó es de marca **KEITHLEY**.

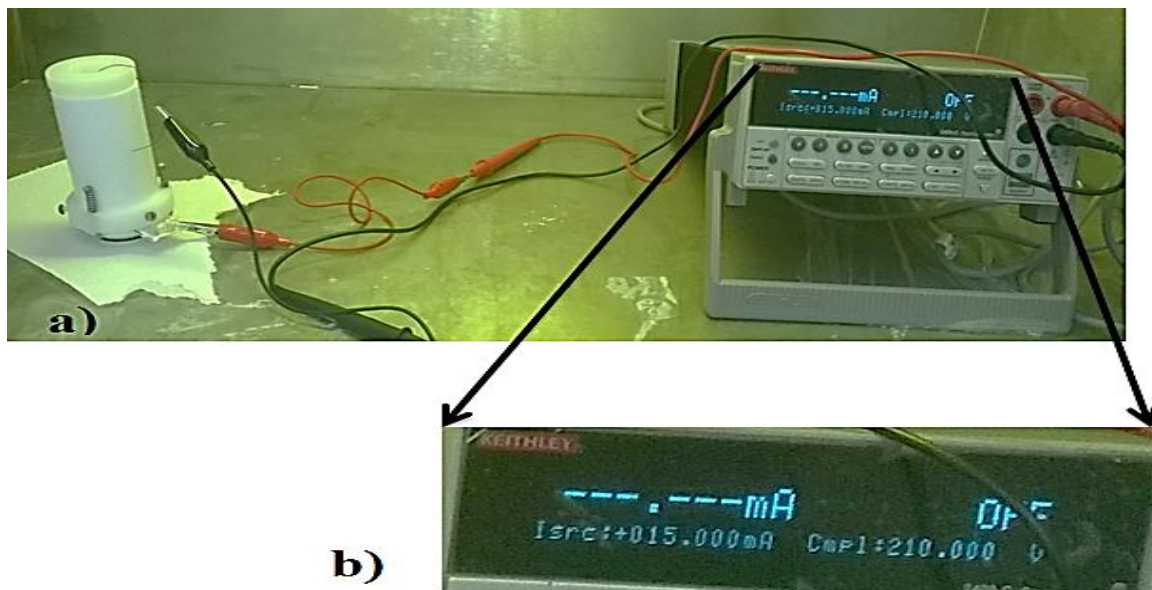


Figura 3.3 a) Montaje final de la celda electrolítica con la fuente b) Se trabajó con 15 y 70 mA a 210 Volt.

3.9 Microscopio Metalográfico

Se utilizó el microscopio metalográfico de la marca Zeiss ubicado en el laboratorio de semiconductores – BUAP Figura 3.5. El microscopio está formado por 5 objetivos: 5X, 10X, 20X, 50X y 100X. Solo se utilizaron dos aumentos 5X y 20X. El microscopio esta acoplado a una cámara y está a un sistema de cómputo, el programa que se ocupó para capturar las imágenes se llama analySIS.



Figura 3.5. Microscopio Metalográfico

3.8 Equipo Ultravioleta – Visible

El equipo de UV – Vis que se utilizó es de la marca Electrónica Falcon S.A. de C.V. que se encuentra en el laboratorio de semiconductores – BUAP, formado por las siguientes dos lámparas (fuente de radiación): Walframio (lámpara que cubre el rango ultravioleta) y Tungsteno (lámpara que cubre el rango visible). El equipo esta acoplado a un sistema de cómputo. En el cual se escribían las especificaciones de la medición (absorbancia, transmitancia, longitud de onda). Después se colocaba la muestra ver figura 3.4.



Figura 3.4. Equipo Ultravioleta - Visible

3.10 Recocido

Después de haber realizados las pruebas de caracterización las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico a 900°C en atmosfera O₂, durante una hora.

Durante el recocido de materiales deformados tres procesos fundamentales suceden: Recuperación, recristalización y el crecimiento del grano ver figura 3.6.

- i) *Recuperación*: Durante la recuperación un metal severamente deformado relaja las tensiones internas. Cuando el metal es calentado la energía térmica adicional permite que las dislocaciones se muevan y formen bordes de una estructura subgranular poligonizada.
- ii) *Recristalización*: Cuando se caliente un metal trabajado en frío a una temperatura suficientemente alta, se nuclean nuevos granos libres de deformación en la estructura del metal recuperado e inician su crecimiento formando una estructura de grano recristalizado. Los factores que afectan la recristalización son:
 - a) Aumentando la temperatura de recristalización disminuye el tiempo necesario para completarla.
 - b) A mayor grado de deformación, menor será la temperatura de recocido para la recristalización y menor será el tamaño de grano.
 - c) La temperatura de recristalización disminuye al aumentar la pureza del metal.
- iii) Crecimiento del grano: a temperaturas de recocido aún mayores, tanto la recuperación como la recristalización ocurren con rapidez, produciendo una estructura granular recristalizada fina. Los granos empiezan a crecer, sin embargo, el crecimiento de ciertos granos es favorecido, lo cual elimina a los más pequeños. Durante el crecimiento de grano pueden ocurrir cambios de textura significativos [12].

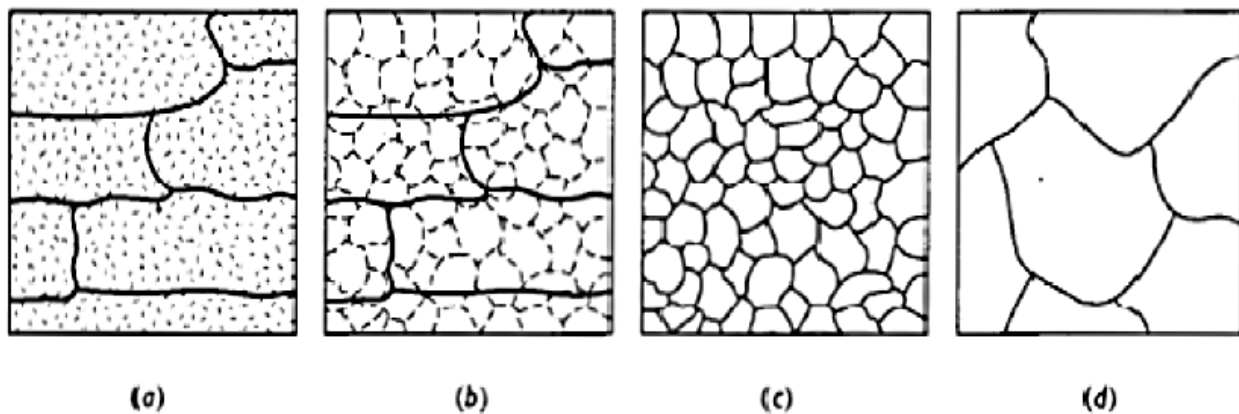


Figura 3.6. Efecto de la temperatura de recocido sobre la microestructura de metales. (a) Trabajado en frío, (b) después de la recuperación, (c) después de la recristalización, (d) después del crecimiento del grano.

CAPÍTULO RESULTADOS Y CONCLUSIÓN.

4

En la tabla 4.1 se presentan los resultados de la gravimetría de seis muestras sin tratamiento térmico correspondientes al primer proceso (tabla 3.2 y 3.3) de estos datos se observa una variación significativa en el depósito del material bajo las condiciones ya descritas.

En la figura 4.1 se muestran los datos correspondientes al primer proceso, el valor de la media es de 4.22×10^{-4} gramos lo que significa que en promedio se deposita esta cantidad bajo dichas condiciones de proceso. De acuerdo con los resultados no se presenta un valor constante en la cantidad de depósito.

Tabla 4.1 Cantidad de masa depositada del primer proceso a 15 mA de corriente y 60 minutos de proceso.

Muestra	Depósito (g)	Muestra	Depósito (g)
STTSB	0.00096	STTXG2	0.00026
STTSC	0.00023	STTGa2	0.00042
STTXG1	0.00042	STTGa 1	0.00024

STT= Sin Tratamiento Térmico

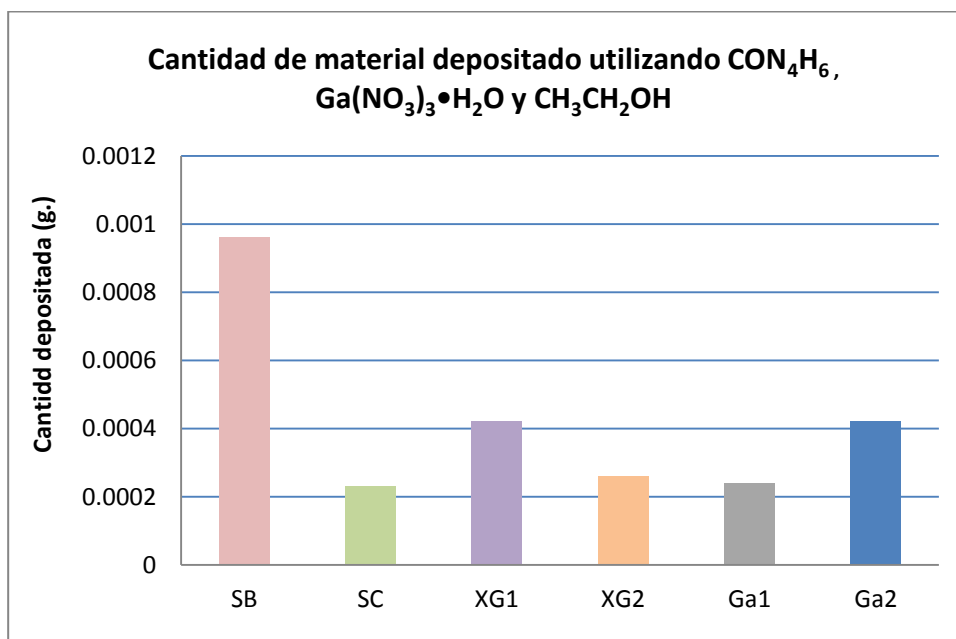


Figura 4.1 Gráfica de los datos obtenidos del depósito del primer proceso por gravimetría.

En la tabla 4.2 se presentan los resultados de la gravimetría de cuatro muestras sin tratamiento térmico correspondientes al segundo proceso (Aluminio) tabla 3.2 de estos datos se observa una variación significativa en el depósito del material bajo dichas condiciones de proceso.

En la figura 4.3 se muestran los datos correspondientes al segundo proceso, el valor de la media es de 1.57×10^{-4} gramos lo que significa que en promedio se deposita esta cantidad bajo estas condiciones de proceso. De acuerdo con los resultados no se presenta un valor constante en la cantidad de depósito.

Tabla 4.2 Cantidad de masa depositada del segundo proceso a 15 mA de corriente y 60 minutos de proceso.

Muestra	Depósito (g)
STTAL 1 – 70 mA	0.00012
STTAL 2 - 70 Ma	0.00015
STTAL B	0.00020

STT= Sin Tratamiento Térmico

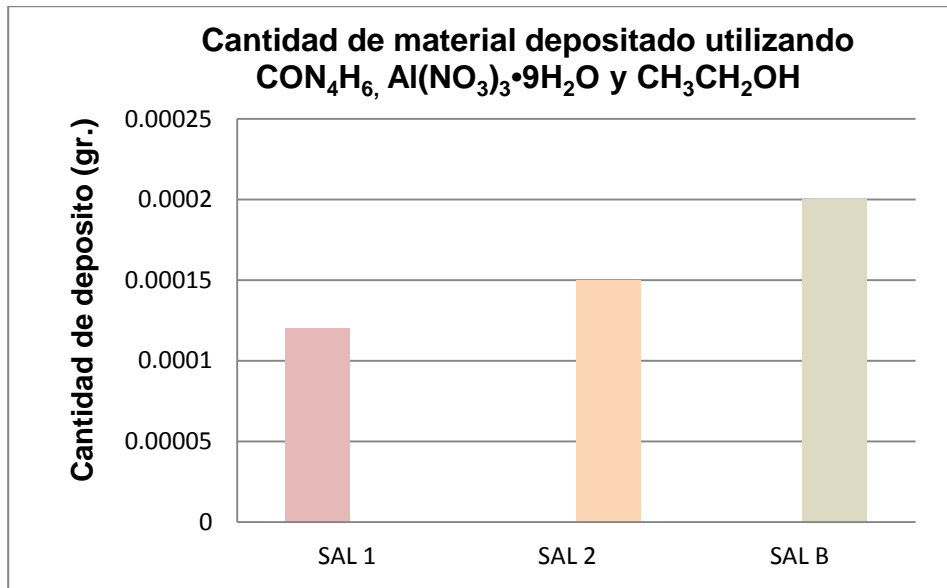


Figura 4.3 Gráfica de los datos obtenidos del depósito del segundo proceso por gravimetría.

Resultados experimentales y teóricos (aplicando la ley de Faraday) de la cantidad de metal depositado.

Formula:

$$W = \frac{I \cdot T \cdot M}{n \cdot F}$$

Dónde:

W = cantidad de metal que se ha corroído o depositado [g]

I = corriente [A]

T = tiempo que dura el proceso [s]

M = masa atómica del metal [g/mol]

n = valencia de metal

F = constante de Faraday = 96500 [A·s/mol]

Datos:

$W = ?$

$M_{\text{Galio}} = 69.723 \text{ g/mol}$

$M_{\text{Aluminio}} = 26.982 \text{ g/mol}$

$n_{\text{Galio}} = 3$

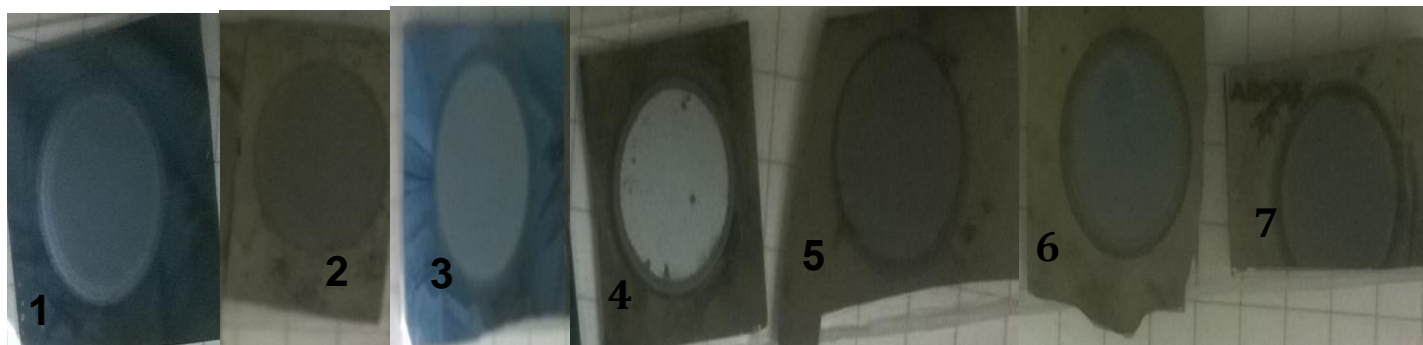
$n_{\text{Aluminio}} = 3$

$F = 96500 \text{ [A}\cdot\text{s/mol]}$

Tabla 4.3. Resultado de la cantidad de material depositado teórico de galio y aluminio.

Nombre muestra	Elemento	Tiempo (seg.)	Corriente (A)	Cantidad de metal depositado (g). (TEÓRICO)
SB	Galio	3,600	0.007	6.069×10^{-3}
SC	Galio	3,600	0.007	6.069×10^{-3}
XG1	Galio	3,600	0.015	0.013
XG2	Galio	3,600	0.015	0.013
Ga 1	Galio	3,600	0.007	6.069×10^{-3}
Ga 2	Galio	3,600	0.007	6.069×10^{-3}
AL 1	Aluminio	1,500	0.007	9.7×10^{-4}
AL 2	Aluminio	1,500	0.007	9.7×10^{-4}
AL B	Aluminio	3,600	0.015	5.033×10^{-3}

Las siguientes figuras son fotografías de los sustratos después del proceso de electrólisis. Se puede observar la formación de una película blanca sobre algunas de las muestras.



Número muestra	1	2	3	4	5	6	7
Nombre muestra	STTALB	STTXG1	STTAL1	STTAL2	STTXG2	STTGA2	STTGA1

STT = Sin tratamiento térmico

4.2 Resultados de Microscopio Metalográfico (GALIO)

Las siguientes microfotografías fueron tomadas con el microscopio metalográfico en una resolución de 5X y 20X. Se puede observar una notoria diferencia estructural entre las muestras con y sin tratamiento térmico. En las muestra con tratamiento térmico se puede observar la formación del grano o cristal, pero las muestras trabajadas con una mayor corriente se observa aún más definida la estructura del grano.

Muestra XG1

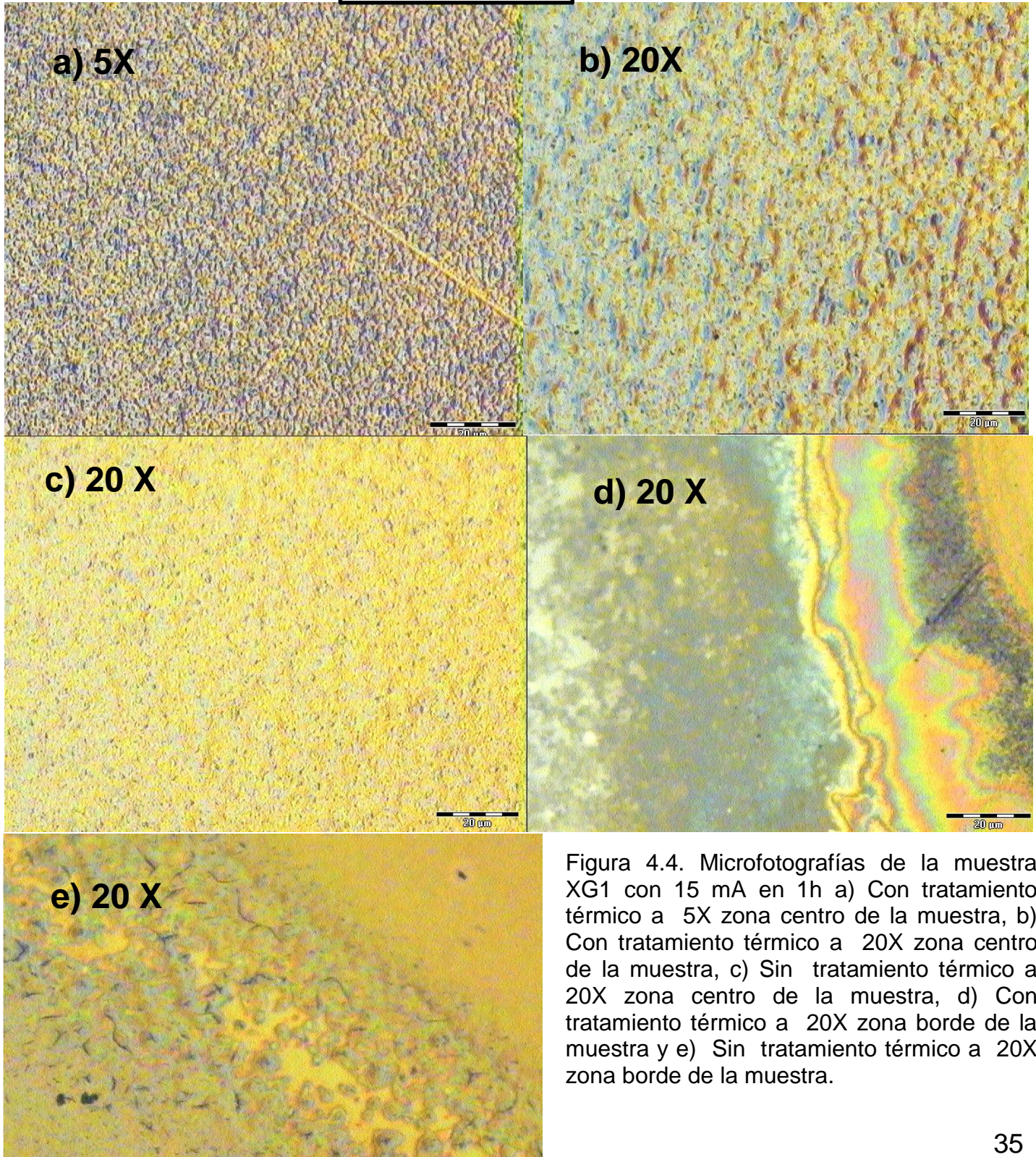


Figura 4.4. Microfotografías de la muestra XG1 con 15 mA en 1h a) Con tratamiento térmico a 5X zona centro de la muestra, b) Con tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, c) Sin tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, d) Con tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra y e) Sin tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra.

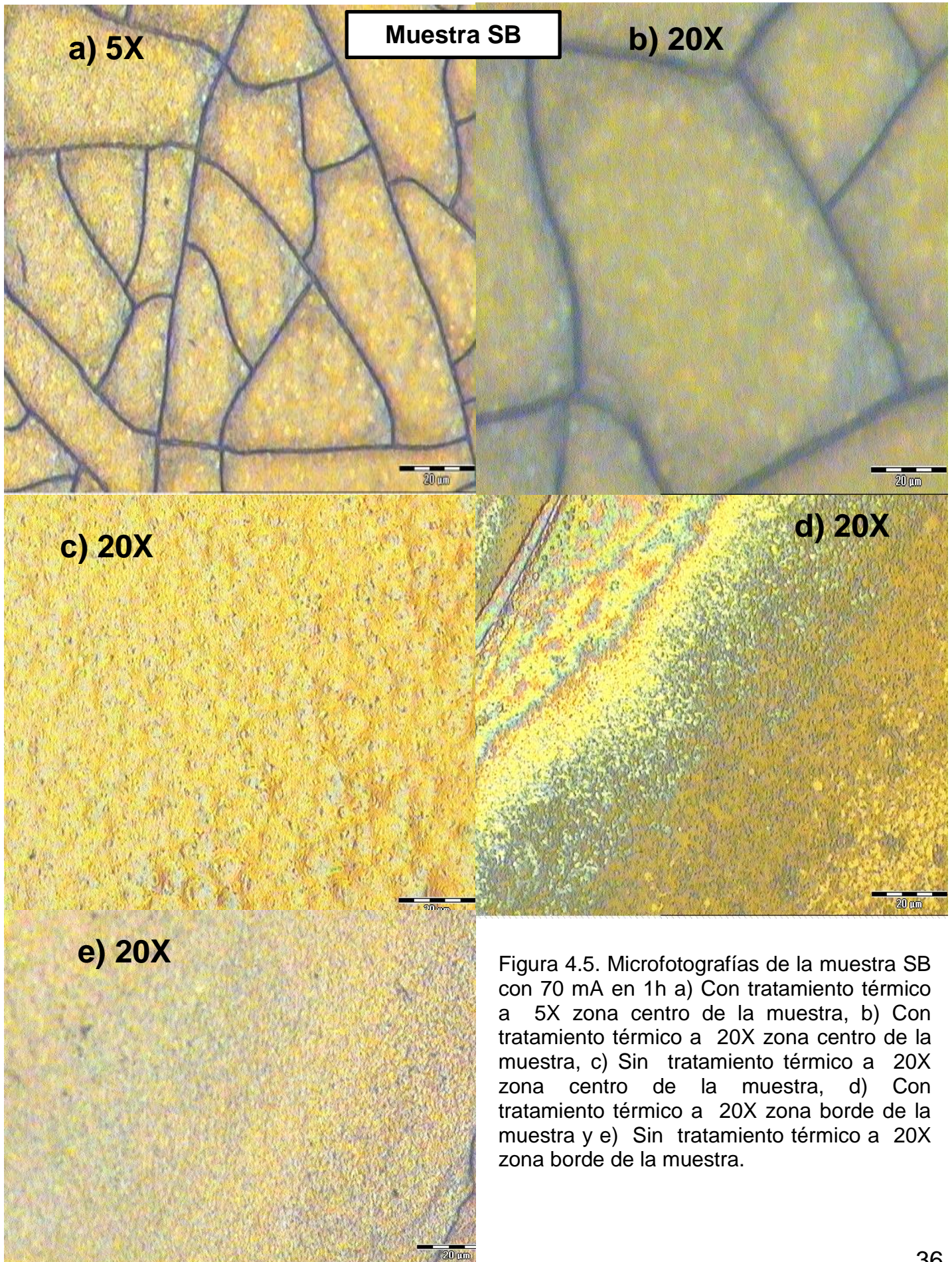
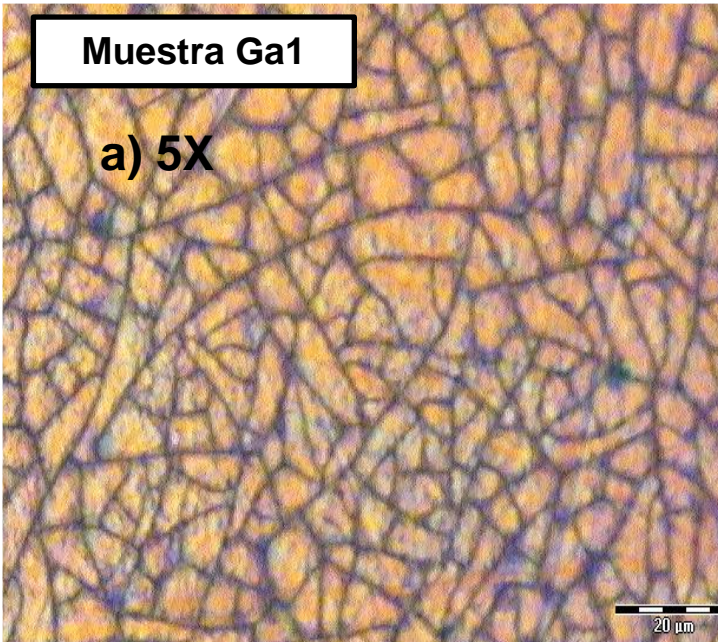


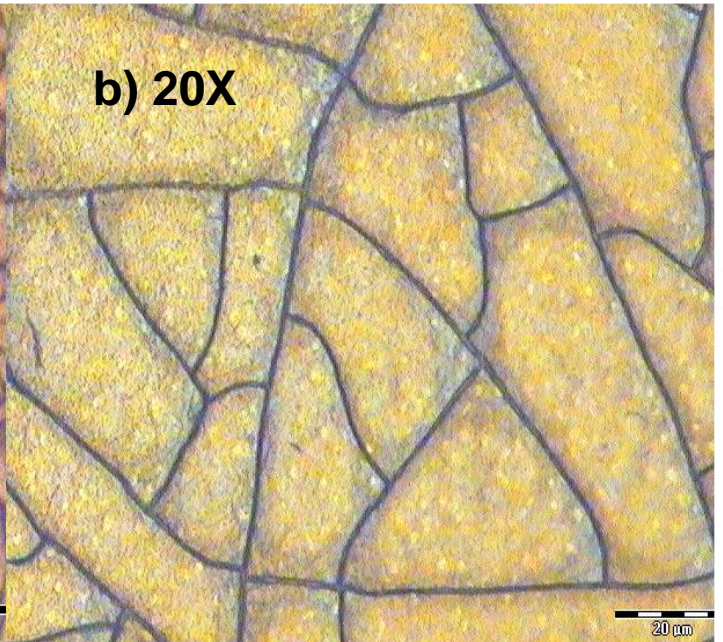
Figura 4.5. Microfotografías de la muestra SB con 70 mA en 1h a) Con tratamiento térmico a 5X zona centro de la muestra, b) Con tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, c) Sin tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, d) Con tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra y e) Sin tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra.

Muestra Ga1

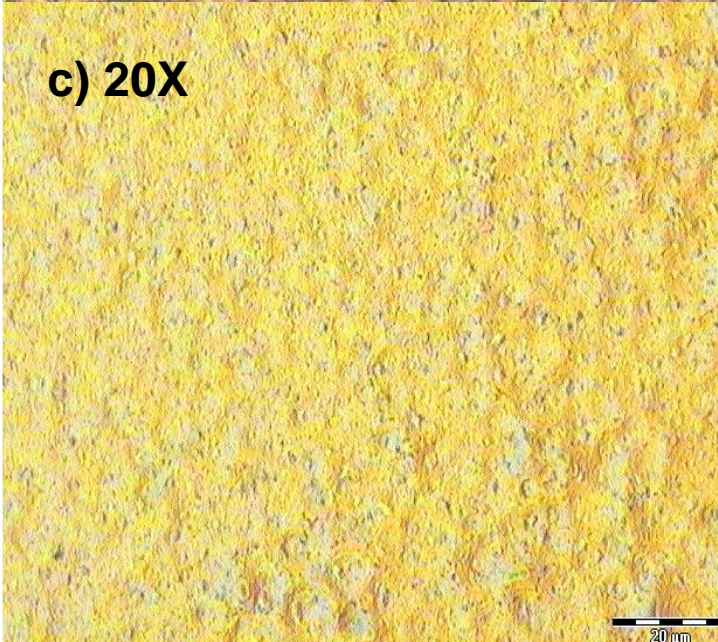
a) 5X



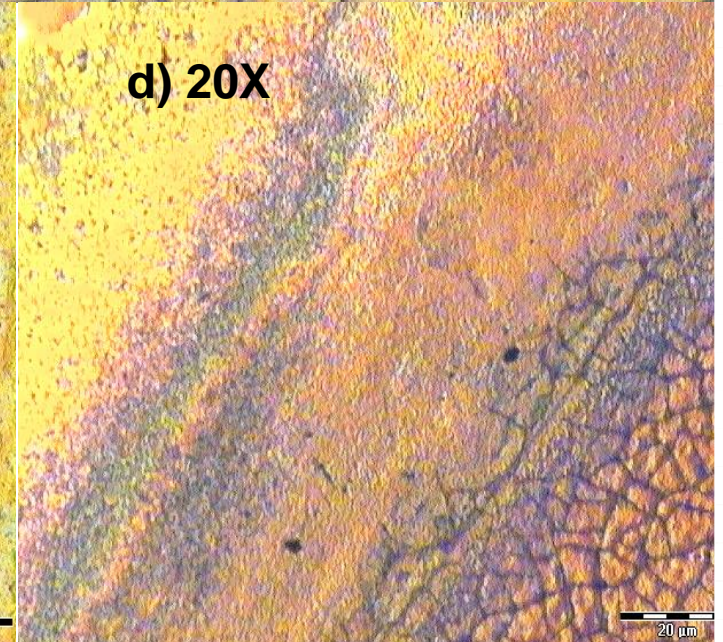
b) 20X



c) 20X



d) 20X



e) 20X

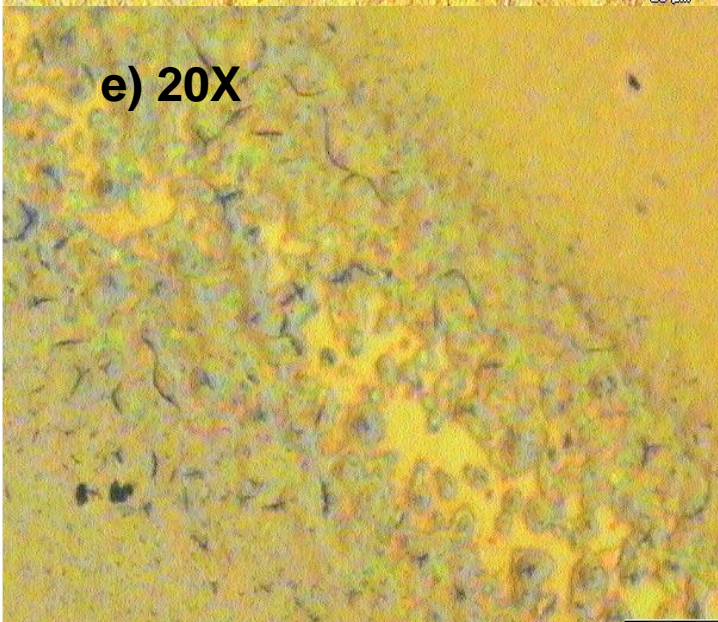


Figura 4.6. Microfotografías de la muestra Ga1 con 70 mA en 1h a) Con tratamiento térmico a 5X zona centro de la muestra, b) Con tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, c) Sin tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, d) Con tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra y e) Sin tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra.

RESULTADOS DEL MICROSCOPIO METALGRÁFICO (ALUMINO)

Muestra AL2

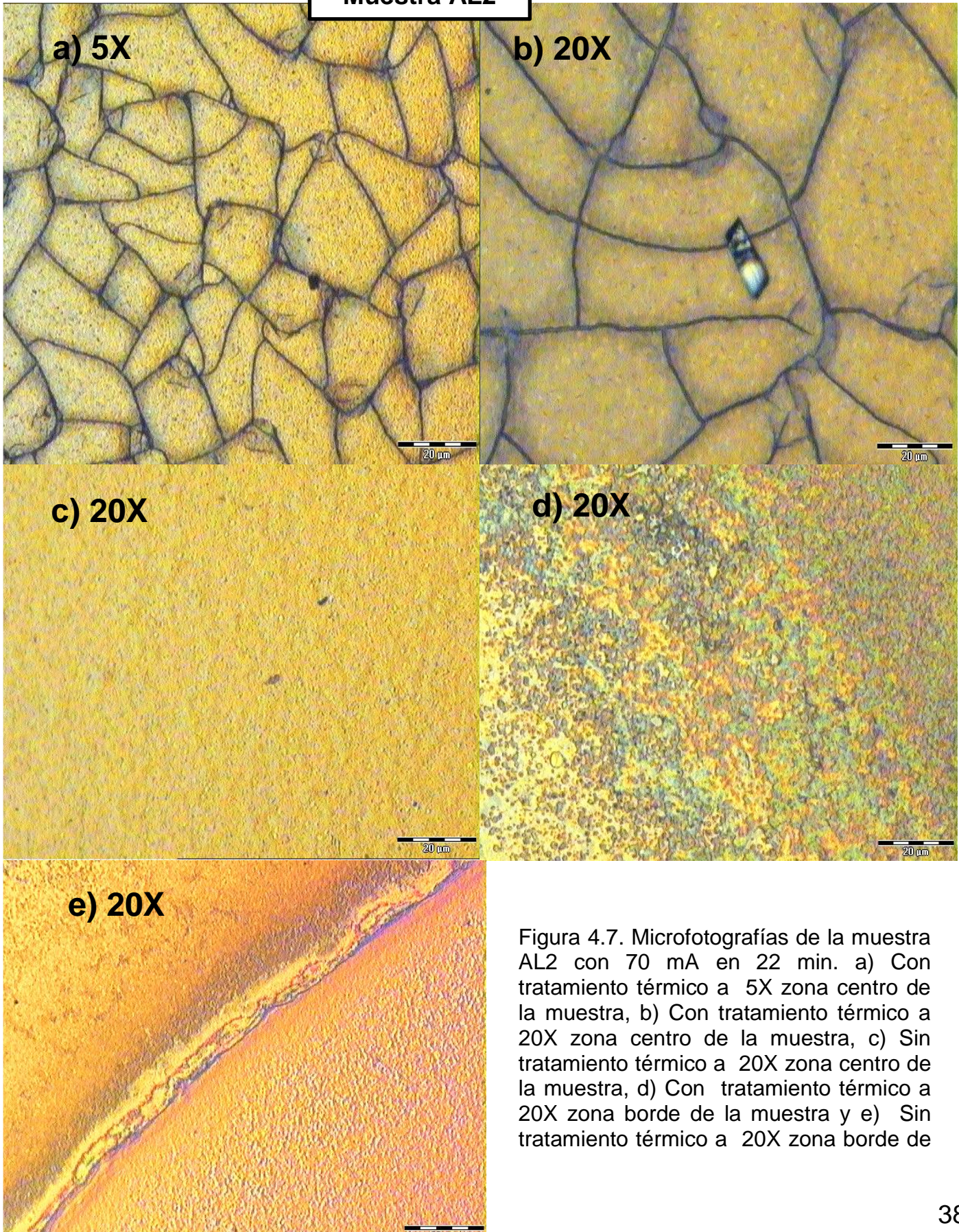


Figura 4.7. Microfotografías de la muestra AL2 con 70 mA en 22 min. a) Con tratamiento térmico a 5X zona centro de la muestra, b) Con tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, c) Sin tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, d) Con tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra y e) Sin tratamiento térmico a 20X zona borde de

Muestra AL1

a) 5X

b) 20X

c) 20X

d) 20X

e) 20X

Figura 4.8. Microfotografías de la muestra AL1 con 70 mA en 25 min. a) Con tratamiento térmico a 5X zona centro de la muestra, b) Con tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, c) Sin tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, d) Con tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra y e) Sin tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra.

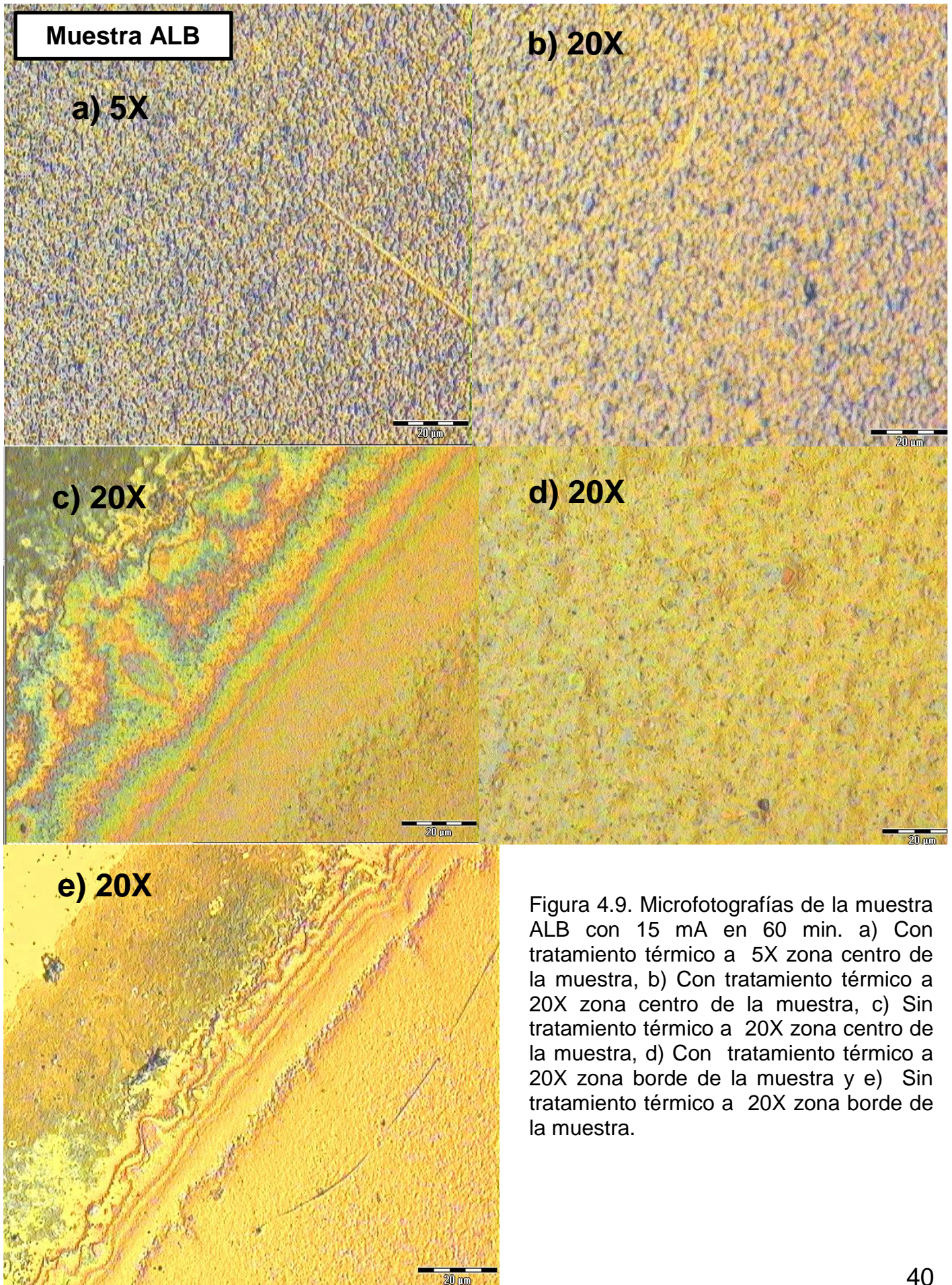


Figura 4.9. Microfotografías de la muestra ALB con 15 mA en 60 min. a) Con tratamiento térmico a 5X zona centro de la muestra, b) Con tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, c) Sin tratamiento térmico a 20X zona centro de la muestra, d) Con tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra y e) Sin tratamiento térmico a 20X zona borde de la muestra.

4.2 Resultados de UV – Vis.

En la figura siguientes se presentan los espectros de absorción UV – Vis; de las muestras. El valor de la banda prohibida del material depositado se determinó de los espectros de absorción que obedecen la relación $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ donde A es un valor constante, E_g es la energía de la banda prohibida y α es el coeficiente de absorción. Por medio de una extrapolación al grafico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, el valor de la energía se pudo obtener.

En los espectros correspondientes a las muestras con tratamiento térmico se observa que las partículas absorben energía a 4.5 y 4.25 correspondientes a la muestra trabajadas con 70 mA.

Sin embargo también se debe de considerar la participación de los precursores.

Los cambios en la absorbancia se aproximan al valor de energía del ancho de banda prohibida del $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (4.23 – 5.24 eV). Los anchos de banda que se obtuvieron de las muestras se muestran en la tabla 3.3

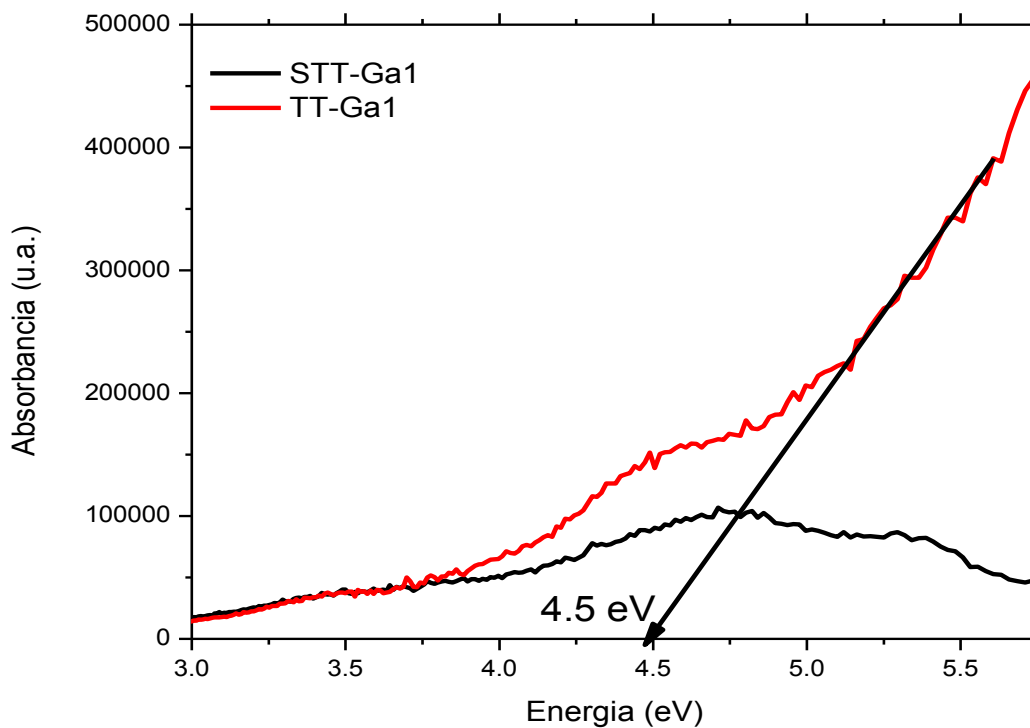


Figura 4.9 Espectro de absorción de la muestra Ga1 con (TT) y sin (STT) tratamiento térmico.

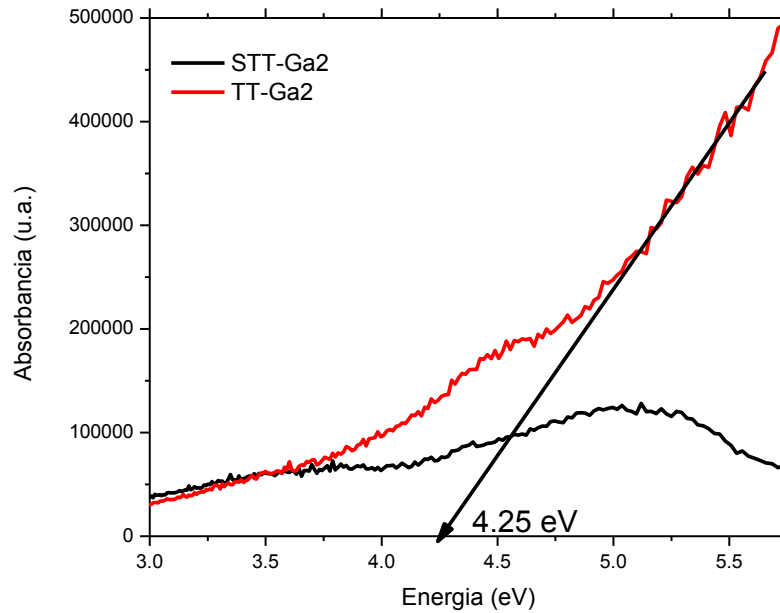


Figura 4.10 Espectro de absorción de la muestra Ga2 con (TT) y sin (STT) tratamiento térmico.

Oxido de Aluminio

En el caso del espectro de las muestras trabajadas con Aluminio se observan en los gráficos 4.11 y 4.12.

Se obtuvieron anchos de bandas con tratamiento térmico de 4.47 a 4.6 eV trabajadas a 70 mA y Las muestra ALB sometida 15 mA presenta un ancho de banda de 5.6.

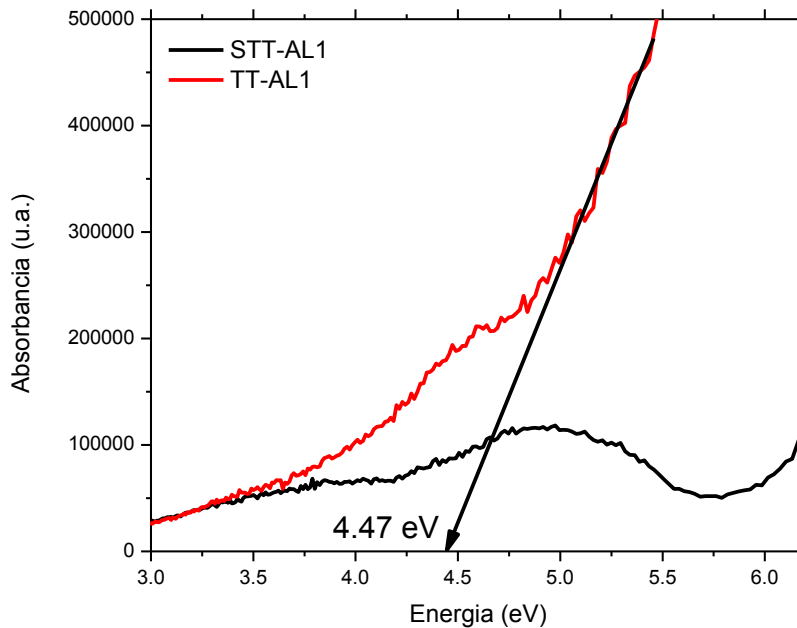


Figura 4.10 Espectro de absorción de la muestra AL1 con (TT) y sin (STT) tratamiento térmico

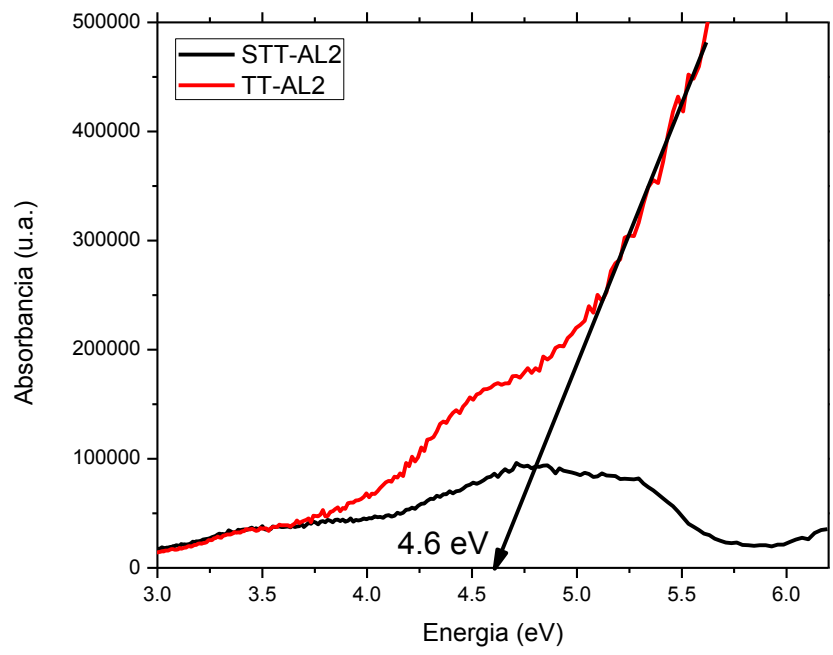


Figura 4.10 Espectro de absorción de la muestra AL2 con (TT) y sin (STT) tratamiento térmico

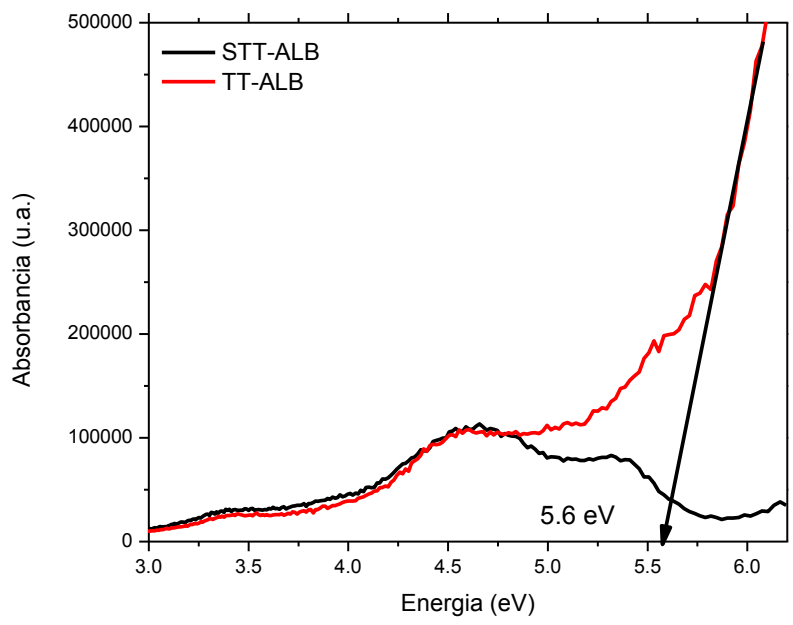


Figura 4.10 Espectro de absorción de la muestra ALB con (TT) y sin (STT) tratamiento térmico

Conclusiones:

- El método de electrolisis para la obtención de partículas es sencillo, barato y rápido en comparación de otras técnicas que requieren aparatos costosos y complejos. Una desventaja es que la técnica es poco mencionada y utilizada en la obtención de materiales.
- Se obtuvieron partículas de β - Ga₂O₃ utilizando la técnica de electrolisis y posteriormente tratamiento térmico a 15 mA y 70 mA.
- Los resultados de Ultravioleta Visible prueban la obtención de dicho óxido por medio del ancho de banda obtenido de cada una de las muestras.
- Las microfotografías obtenidas del microscopio metalográfico muestran que las muestras trabajadas a 70 mA y con tratamiento térmico se pueden apreciar considerablemente la estructura de los granos o cristales a comparación con las de 15 mA.

En los espectros de absorbancia se aproximan al valor de energía del ancho de banda prohibida del β - Ga₂O₃ (4.23 – 5.24 eV) por lo que se demuestra la obtención de dicho compuesto. Al igual la obtención de Al₂O₃.

BIBLIOGRAFÍA:

1. F. G. Luis, **Conductores semiconductores y aislantes**, obtenido de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/condsemicondais2_27505.pdf
2. León López, E.G. **“Principios fundamentales de los semiconductores”**. México, 1971, pp.
3. Brennan, Kevin F. **“The physic of semiconductor with applications to optoelectronic device”**. Cambridge university press, 1999, pp.
4. J. Creswell, Clifford. **“Análisis espectral de compuestos orgánicos”**. México 1972.
5. M Mohamed, I Unger, C Janowitz, R Manzke, **The surface band structure of β - Ga_2O_3** , Conference Series 286 (2011) 012027.
6. F. Ricci, F. Boschi, A. Baraldi, A. Filippetti, **Theoretical and experimental investigation of optical absorption anisotropy in β - Ga_2O_3**
7. Jianguo Zhaoa, Weiying Zhang, **“Photoluminescence properties of β - Ga_2O_3 : Tb^{3+} nanofibers prepared by Electrospinning”**, Elsevier (2011)
8. Jie Zhanga, Zhiguo Liub, Cuikun Lina, Jun Lin, **“A simple method to synthesize β - Ga_2O_3 nanorods and their photoluminescence properties”**, Elsevier (2005).
9. K. Girija, S. Thirumalairajan, Astam K. Patra, D. Mangalaraj, **“Enhanced photocatalytic performance of novel self-assembled floral β - Ga_2O_3 nanorods”**, ELSEVIER (2012)
10. Y. Li, A. Trinchi, W. Wlodzki, K. Galatsis, K. Kalantar – Zadeh, **Sensor. Actuat. B. Chem.**, 2003,93, 431.
11. P. Sriyutha Murthy, V. P. Venugopalan, P. Sahoo, S. Dhara, A. Das, A. K. Tyagi, Garima, Saini, 978 – 1 – 4673 – 0074 – 2/11/26.00@2011 IIEEE.
12. S.B. Lina Mercedes, **“Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras porosas de aluminio anonizado”**, Tesis de maestría en ciencias – físicas, Universidad Nacional de Colombia (2009).
13. S. Takashi, W. Hideo, F. Masayoshi, **Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders**, Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology (2009).
14. Selma M., Sarya D.M, Wafaa K., **Characterization of Laser – Ablated Nanostructured, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p} - \text{Si}$ Solar Cells**, Iraqui Journal of Applied Physic.
15. Y. Mohsen, J.A. Saeid, N. Abolghasem, **Electronic structure and bandgap of γ - Al_2O_3 compound using mBJ exchange potential**, Yazdanmehr et al. Nanoscale Research Letters 2012, 7:488.
16. Baban P. Dhonge, Tom Mathews, S. Tripura Sundari, C. Thinaharan, M. Kamruddin, S. Dash, **Spray pyrolytic deposition of transparent aluminum oxide (Al_2O_3) films**, Applied Surface Science 258 (2011) 1091– 1096.
17. K.V. Shalíмова, **Física de los semiconductores**, editor Mir, Moscú, 1975, pp. 18 – 21.
18. V. Naumann, M. Otto, R.B. Wehrspohn, M. Werner, C. Hagendorf, **Interface and material characterization of thin ALD- Al_2O_3 layers on crystalline silicon**, Energy Procedia 27 (2012) 312 – 318
19. Farzana Majid, *Saira Riaz, Talha Ijaz, Muhammad Farooq and Shahzad Naseem, **Synthesis and Characterization of Sol-gel Deposited Aluminum Oxide at Low Temperatures** (2013).
20. Halasz I, Brenner A, Shelef M: **Catalytic reduction of nitric oxide on $\text{PdO}-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** . Applied Catalysis B: Environmental 1993, 2:131–146.

21. Salvador C. T, “**Elaboración y Caracterización de películas delgadas de óxido de aluminio: Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas**”, Tesis para obtener el grado de maestro en tecnología avanzada, Instituto Politécnico Nacional (2008).
22. Diaz del Castillo R. F. “**principios de electrodeposición**”, Lecturas de Ingeniería 7, Universidad Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, pp. 2 – 10. (2008).
23. Karely C. F., “**Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas**”, Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias ópticas, Centro de Investigaciones Ópticas (2013).
24. M. Ristić, S. Popović, S. Misić. “**Application of sol–gel method in the synthesis of gallium(III)-oxide**”, Materials Letters 59 (2005).
25. Síntesis y Procesado de Materiales Híbridos, Disponible de : http://joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf
26. Rodolfo Zanella, **Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño**, Vol. 5, No. 1, enero-junio, 2012.
27. C. Harris Daniel. “**Análisis Químico Cuantitativo**”. Barcelona, Reverté S.A. (2001). 331 – 33.
28. Zacapantzi M. J. E. “**Síntesis de partículas de óxido de galio ($\beta - Ga_2O_3$) mediante electrólisis y su caracterización estructural – óptica**”. Tesis de Licenciatura en Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, pp.12 (2015).
29. Callister, W.D., 2007. **Materials science and engineering: an introduction**. 7^a ed. USA: Jhon Wiley & Sons, Inc.
30. Zuhair M. Gasem, **Metallographic Examination**, disponible en: http://ocw.kfupm.edu.sa/ocw_courses/user062/ME2155355/Study%20Materials/Metallography.pdf
31. **Microscopio metalográfico y preparación de muestra**, disponible en: <http://es.scribd.com/doc/7156624/UNID6EI-Microscopio-Metalografico-y-Preparacion-de-Muestras-Para-Examen-Metalografico>
32. **Microscopio metalográfico**, disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos91/el-microscopio/el-microscopio.shtml>
33. **Técnicas metalográficas**, disponible en: <http://www.esi2.us.es/IMM2/Practhtml/tecnicas-metalografica.html>
34. **Microscopio metalográfico**, disponible en: http://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/Anexo/microscopio_metalografico.htm
35. Xaver Schmid, **Biological Macromolecules: UV – Visible Spectrophotometry**, University of Bayreuth, Germany,
36. D.A. Skoog, F. J. Holler. **Principios de Análisis Instrumental**, Ed. MC Graw Hill, Volumen 2, 562 – 570 p. (2001).
37. P.W. Atkins. **Química Física**, sexta edición, Barcelona, ediciones Omega. (1999).
38. Ultraviolet/visible spectroscopy, The Royal Society of Chemistry.
39. Thermo Spectronic, Basic UV – Vis Theory, Concepts and Applications disponible en: http://www.uni-salzburg.at/fileadmin/oracle_file_imports/359201.PDF
40. Jorge A. T. P., “**Aplicaciones de alambres cuánticos semiconductores en baterías**”, Tesis de ingeniería (ESIME), Instituto Politécnico Nacional (2010).

41. **Hurgando en la estructura de las moléculas**, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), disponible en:
<http://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfdifraccionrayos.pdf>
42. **Difracción de rayos X**, disponible en :
http://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf