



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE CIENCIA QUÍMICAS.

“SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GALIO (β -Ga₂O₃) MEDIANTE
ELECTRÓLISIS Y SU CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL-OPTICA”

Tesis para obtener el grado de

LICENCIADO EN QUÍMICA.

Presenta

JESÚS EMMANUEL ZACAPANTZI MUÑOZ

Asesores de tesis:

Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero
Dr. Ulises Ángel Peña Rosas.

Puebla, Pue.

Abril 2015

Índice.

| | |
|---|-----------|
| Resumen. | 2 |
| Objetivo General | 3 |
| Introducción. | 4 |
| Capítulo 1. Conceptos | 7 |
| 1.1 Generalidades del semiconductor | 7 |
| 1.2 Aplicaciones y usos del semiconductor | 8 |
| 1.3 Métodos de obtención de materiales | 9 |
| 1.3.1 Depósito químico en fase vapor (CVD) | 9 |
| 1.3.2 Depósito químico en fase vapor de metal-orgánicos (MOCVD) | 11 |
| 1.3.3 Depósito por epitaxia de haces moleculares (MBE) | 11 |
| 1.3.4 Proceso Sol-Gel | 12 |
| 1.3.5 Proceso de electrólisis | 13 |
| 1.4 Tipos de celdas electroquímicas | 16 |
| 1.4.3 Reacciones dentro de la celda | 17 |
| Bibliografía. | 19 |
| Capítulo 2. Métodos para la caracterización. | 21 |
| 2.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM) | 21 |
| 2.2 Difracción de rayos X (XRD) | 23 |
| 2.3 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS) | 27 |
| 2.4 Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible. (UV-Vis) | 28 |
| 2.5 Fotoluminiscencia | 29 |
| Bibliografía. | 32 |
| Capítulo 3. Desarrollo Experimental | 33 |
| 3.1 Obtención de las partículas | 33 |
| 3.2 Limpieza del sustrato | 33 |
| 3.3 Cálculo de molaridad | 34 |
| 3.4 Preparación de la solución precursora de carbohidrazida | 35 |
| 3.5 Preparación de la solución precursora de nitrato de galio | 35 |
| 3.6 Condiciones del proceso | 35 |
| 3.7 Caracterización de las muestras | 38 |
| Capítulos 4. Resultados y Conclusiones. | 39 |
| 4.1 Apariencia física | 39 |
| 4.2 Resultados de AFM | 42 |
| 4.3 Resultados de XRD | 45 |
| 4.4 Mecanismos de formación | 47 |
| 4.5 Resultados de EDS | 50 |
| 4.6 Resultados de UV-VIS | 52 |
| 4.7 Resultados de fotoluminiscencia | 54 |
| Conclusiones | 56 |
| Bibliografía | 57 |

Resumen.

En la actualidad, el óxido de galio es estudiado debido a su aplicación en el campo electrónico, en la obtención de dispositivos como sensor de gas, en el sector de la seguridad como es el caso de rastreo de explosivos y gases tóxicos, etc.

Es de gran interés el uso de la electrólisis como proceso para el crecimiento de materiales semiconductores, ya que actualmente es un método que no ha sido explorado ampliamente y estamos seguros se podrá aportar alternativas para la obtención de materiales semiconductores.

En este trabajo se obtuvieron partículas depositadas sobre silicio cristalino y se estudiaron las características estructurales y ópticas del material. La caracterización se realizó mediante las técnicas; microscopia de fuerza atómica la cual se utilizó para observar la apariencia superficial de las muestras, espectroscopia de rayos X por dispersión en energía y difracción de rayos X, para determinar los elementos presentes y su estructura cristalina respectivamente. La espectroscopia de absorción UV-Vis y fotoluminiscencia, para determinar sus propiedades ópticas. Los resultados de este trabajo permitirán que la técnica de electrólisis sea un método alternativo para la obtención de semiconductores considerando que en la industria y la electrónica requieren de estos materiales a un bajo costo.

Objetivo general

Estudiar las propiedades ópticas y estructurales de partículas de Ga_2O_3 obtenidas por la técnica de electrólisis.

Objetivos particulares

1. Implementar y ajustar una celda de teflón para realizar procesos de electrólisis.
2. Realizar procesos de electrólisis para el depósito de partículas sobre silicio cristalino.
3. Realizar tratamiento térmico a las muestras, a una temperatura de 900 °C, en flujo de oxígeno (O_2), ozono (O_3) ó nitrógeno (N_2).
4. Caracterizar las muestras obtenidas mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de rayos X por dispersión en energía (EDS), espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) y fotoluminiscencia.

Introducción.

El gran avance científico y tecnológico de los últimos años ha permitido el desarrollo y la fabricación de nuevos materiales para las diferentes aplicaciones que son requeridas en la industria. Gracias a estos avances, hoy en día se pueden obtener materiales en diferentes formas, como películas delgadas o polvos, con características bien definidas para diferentes aplicaciones así como también con propiedades plásticas adecuadas para poder comprimirlo y fabricar muestras en forma de pastillas.

Sin lugar a dudas, el estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus sorprendentes aplicaciones en el desarrollo técnico de dispositivos eléctricos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad.

Actualmente hacemos uso de muchas innovaciones tecnológicas como por ejemplo, el teléfono móvil, los robots, los CDs y DVDs, los microprocesadores, los ordenadores personales y los electrodomésticos por mencionar algunos; los materiales que consiguen esta mejora tecnológica son los semiconductores que son la base de la electrónica. Es necesaria la obtención de materiales con un proceso que implique un bajo costo y proporcione diferentes propiedades.

Desde hace muchas décadas existe el interés por desarrollar dispositivos electrónicos con características físicas sobresalientes entre las que podemos mencionar propiedades electroópticas, piezoeléctricas y termoeléctricas; para el desarrollo de estos dispositivos se ha experimentado con diversidad de semiconductores elementales como el Silicio (Si) y el Germanio (Ge), así como con materiales compuestos, entre lo que podemos mencionar al arsenuro de galio (GaAs), nitruro de galio (GaN) y sus derivados.

Los materiales que usualmente se han empleado como conductores y materiales

transparentes son los óxidos semiconductores, en virtud de que son materiales con banda de energía prohibida suficientemente grande (> 3.1 eV) y cuyas propiedades de transporte eléctrico pueden controlarse adecuadamente. Los materiales que han sido ampliamente estudiados son los óxidos de estaño e indio [1, 2]. Sin embargo, un material que ha despertado gran interés como semiconductor es el óxido de galio, esto se debe a que es un óxido de banda ancha con un valor de energía de 4.9 eV a temperatura ambiente y sus propiedades pueden variar en función del método de obtención, además presenta una combinación única de propiedades electrónicas y ópticas, con propiedades luminiscentes [1-3] bajo determinadas condiciones. Además de una notable estabilidad térmica y química que lo hace adecuado para muchas aplicaciones.

El óxido de galio se ha estudiado e implementado como sensor de oxígeno en alta temperatura en un rango de 600-1000 °C [4,5], en la preparación de catalizadores mixtos [6-9], en dispositivos opto electrónicos [10,11], en la conversión de energía solar y como dispositivo emisor en la región ultravioleta [12,13].

El Ga_2O_3 puede adoptar cinco diferentes estructuras cristalinas, como, α -, β -, γ -, δ - y ϵ - [14]. La fase β - Ga_2O_3 es transparente en la región ultravioleta (UV) y cuando se dopa adecuadamente puede alcanzar propiedades conductoras y comportarse como un óxido conductor transparente (TCO) similar al óxido de estaño-indio (ITO) u óxido de zinc (ZnO), los cuales son materiales utilizados ampliamente en optoelectrónica. La estructura monoclinica (β - Ga_2O_3) se considera la fase de equilibrio. El punto de fusión reportado de este material es de 1725°C, lo que determina la posibilidad de trabajar a alta temperatura [15].

Para la obtención de materiales existen varios métodos, entre ellos tenemos: depósito químico en fase vapor (CVD)¹, depósito químico en fase vapor con metal-orgánicos (MOCVD)² y epitaxia por haces moleculares (MBE)³, por nombrar

¹Chemical Vapor Deposition

² Metal Organic Chemical Vapor Deposition

algunos. Éstas técnicas necesitan de cámaras al vacío para aislar sus procesos y controlar cada aspecto interno, con control nos referimos al arrastre de elementos, presión, temperatura y depósito focalizado de las sustancias, esas mismas características permiten que los crecimientos de materiales sean muy buenos. Otros procesos como el sol-gel y la electrólisis son alternativas que están en fase de mejora, que producen resultados interesantes y representan la posibilidad de obtener materiales semiconductores a bajo costo.

La tesis está dividida en cuatro capítulos:

- En el primer capítulo se hace una revisión general de las características más importantes del Ga_2O_3 , y los procedimientos usados para la obtención de este material. Se describen las técnicas de CVD, MOCVD, MBE, sol-gel y electrólisis para la obtención de materiales semiconductores,
- En el segundo capítulo, se describe brevemente las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo..
- En el tercer capítulo se describe el trabajo experimental desarrollado para la obtención de las muestras.
- En el cuarto capítulo se presenta los resultados de la caracterización y la discusión de los mismos; así como también se presentan las conclusiones generales del trabajo. Al final del capítulo 1, 2 y 4 se encuentra la bibliografía correspondiente.

Capítulo 1. Conceptos

1.1 Generalidades del semiconductor Ga_2O_3 .

El óxido de Galio (Ga_2O_3) es un material semiconductor compuesto por 2 átomos de galio y 3 átomos de oxígeno. Estos elementos pertenecen a la familia III y VI de la tabla periódica, respectivamente. Tiene un punto de fusión ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) de 1725 °C con un peso molecular de 187.44 g/mol y una densidad de 5.88 g/cm³ [16].

La estructura monoclinica del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Figura 1.1) se considera la fase de equilibrio con los siguientes parámetros de red, $a = 12.214 \text{ \AA}$, $b = 3.0371 \text{ \AA}$, $c = 5.7981 \text{ \AA}$ y $\beta = 103.83^\circ$, $a = 12,23 \text{ \AA}$, $b = 3.04 \text{ \AA}$, $c = 5.8 \text{ \AA}$ y $\beta = 103.7^\circ$ [17]

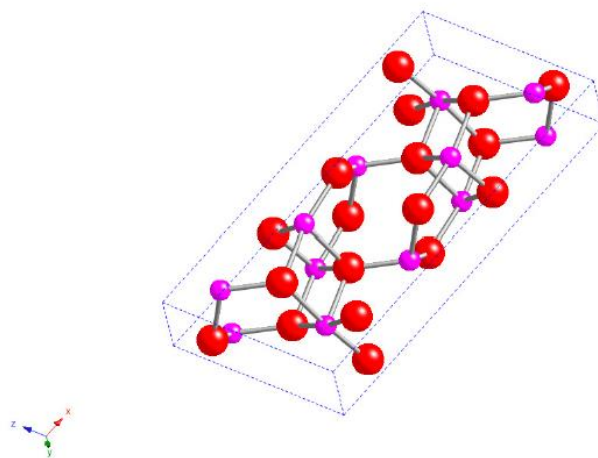


Figura 1.1 La estructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (esferas de color violeta indican Ga, esferas rojas indican O).

La estructura monoclinica de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, exhibe una distorsión cubica en la celda unitaria. Cada ión Ga^{3+} está rodeado de iones oxígeno y forman un tetraedro distorsionado. Debido a su baja densidad es termodinámicamente estable a temperatura ambiente, en comparación con las otras fases. La distancia promedio

de enlace del óxido de galio es: galio-oxígeno es de 2.00 Å y la distancia de O-O es de 2.84 Å [18-20], la distancia entre los oxígenos es característica de β -Ga₂O₃ esto se atribuye al arreglo de los átomos, y es la razón de ser de menor densidad que las otras fases.

1.2 Aplicaciones y usos del semiconductor.

Este material es un aislante eléctrico a temperatura ambiente y semiconductor por encima de 500 °C [21]. Debido a estos atributos, el Ga₂O₃ se considera que es uno de los materiales más idóneos para su aplicación como sensor de gas a elevadas temperaturas y se encuentran usos en desarrollo en el campo opto-electrónico [22-25]; además, se nota el uso práctico en la vigilancia de los sistemas de control de gases en escapes de motores de combustión, así como los gases residuales en procesos químicos [26]. Por debajo de los 900 °C, el óxido de galio opera como un sensor de control en la reducción de gases; ejemplo: hidrógeno molecular (H₂), etanol y monóxido de carbono (CO) [27,28]. También Kohei Sasaki, reporta aplicaciones de películas óxido de galio tipo N, en dispositivos como transistores MESFETs (metal-semiconductor field-effect transistors) y diodos SBDs (Schottky barrier diodes) obtenidos mediante la técnica MBE. Otra aplicación importante de este material es reportado por P. Sriyuta [29], en donde nanopartículas de óxido de galio funcionalizadas con grupos carboxil y amina (-COOH, -NH) presentan actividad antimicrobiana con bacterias como *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. Por otro lado, el β -Ga₂O₃ dopado con Europio (Eu³⁺) presenta emisión en la región centrada en el rojo, en aproximadamente 612 nm, el cual es uno de los tres colores primarios. También se ha reportado emisión en la región del azul y verde, lo cual depende directamente del dopante utilizado y la preparación de la muestra, y esto permite aplicaciones en dispositivos opto-electrónico. [30-32]

1.3 Métodos de obtención de materiales.

1.3.1 Técnica de depósito químico en fase vapor (CVD)

Este proceso químico es usado para fabricar materiales sólidos de alta pureza, consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de película delgada (Figura 1.2). Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de alta velocidad de bombeo.

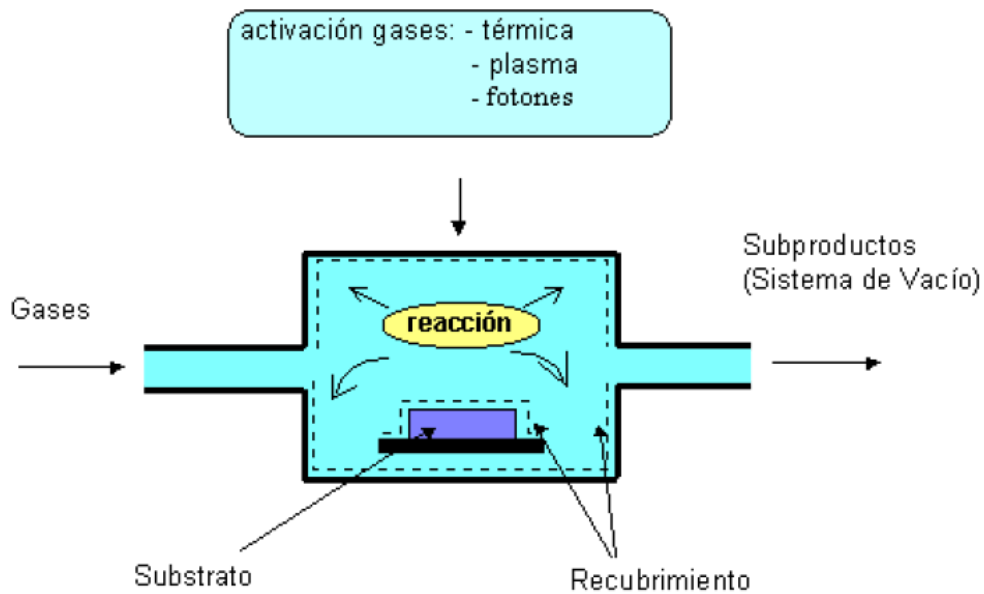


Figura 1.2. Deposito químico en fase vapor.

En este proceso, uno o más de los precursores son transformados en fase gaseosa en la cámara de reacción [33,34]. Lo cual se logra ya sea por sublimación o evaporación de los precursores a través del calentamiento, haciendo todo esto bajo una atmósfera inerte. Una vez que en la cámara de reacción se puede producir una serie de reacciones en fase gaseosa. Las reacciones superficiales, pueden tener lugar durante la descomposición del precursor, esto se lleva a cabo para posteriormente llegar al material deseado y formar una película delgada

sobre el sustrato (Figura 1.3). Los sustratos utilizados pueden ser de diferente naturaleza como por ejemplo: obleas de silicio, láminas metálicas, discos porosos de alúmina, etc.

Este proceso tiene ventajas:

- Una de las mayores ventajas es la producción de materiales altamente puros.
- La tasa de depósito es alta y se pueden obtener recubrimientos de gran espesor (de hasta centímetros de espesor).

Sin embargo, una desventaja de este proceso es que opera a temperaturas de 600 °C o superiores y algunos sustratos no son térmicamente estables a estas temperaturas, como por ejemplo el vidrio. Además de un elevado costo del equipo utilizado.

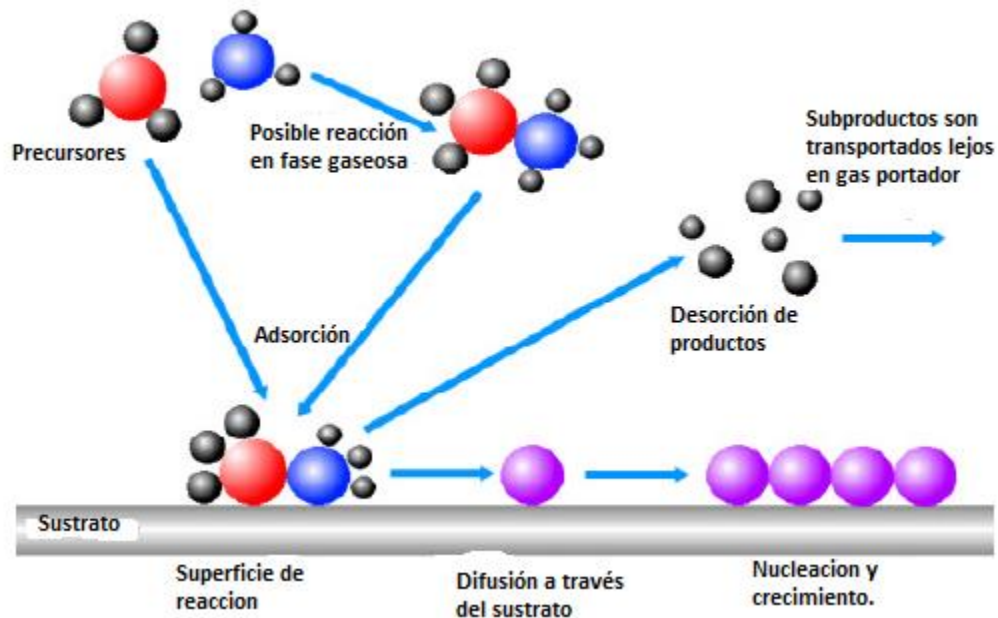


Figura 1.3. Mecanismo de depósito en el proceso CVD.

1.3.2 Depósito químico en fase vapor de metal-orgánicos (MOCVD).

Este método de depósito químico en fase vapor utiliza materiales con el que se pueden obtener películas. Las características que poseen los sistemas comerciales MOCVD son tales que garantizan excelente control en las propiedades de los materiales. Para obtener materiales con propiedades reproducibles es necesario garantizar un control en la temperatura del sustrato con una variación menor o igual a 0.1 °C. Para mantener alta pureza en las películas es necesario contar con gases de proceso, hidrógeno y nitrógeno, con pureza química mayor o igual a 99.999%. Los precursores comúnmente usados para el crecimiento de semiconductores son trimetil-galio, trimetil-aluminio, trimetil-indio o dietilmetil-indio como fuente de galio, aluminio e indio respectivamente. El magnesio se usa ampliamente como dopante tipo p y el silicio como dopante tipo n [35].

1.3.3 Deposito por epitaxia de haces moleculares (MBE)

La epitaxia por haces moleculares es otra de las técnicas responsables de la revolución que se ha dado en los dispositivos debido a la facilidad para obtener pozos cuánticos. Por muchos años el proceso MBE fue solamente utilizado para producir interfaces. En este método se evaporan y controlan fuentes elementales en un recipiente calentado en condiciones de ultra-alto vacío. Con bajas velocidades de crecimiento, la capa resultante es epitaxial. Estos sistemas son una herramienta de investigación fundamental para la producción de variadas y complejas estructuras. En estos equipos la necesidad de utilizar sistemas de ultra-alto vacío incrementa el costo y los gastos de operación del mismo [36]

1.3.4 Proceso Sol-Gel.

Se le asigna el nombre de Sol a aquellas soluciones que contienen partículas coloidales. Algunos soles, en condiciones apropiadas, pueden ser transformados en jaleas sólidas o “geles”. Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (aproximadamente 1 a 1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas tales como atracciones de van der Waals. En el proceso sol-gel se llevan a cabo una serie de reacciones de hidrólisis y condensación, por las cuales la solución pasa de un estado líquido a un gel, esta transición de estados se conoce como sol-gel. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos y estos elementos están formados por un metal (M) unido a un radical (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar estos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico [37]. El sol es una solución compuesta de alcóxidos metálicos, agua, solvente y catalizador de hidrólisis, puede presentarse en medio ácido, básico o neutro; en el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo hasta la formación del gel, este es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca a la temperatura de evaporación del solvente se hace un polvo, el cual aún conserva algunas propiedades y características del gel, sin embargo al tratar el producto a una temperatura superior existe una contracción considerable de la red cristalina, estabilizando el gel. M. Ristic [38] 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 aproximadamente después de un recocido a 900 °C.

1.3.5 Proceso de electrólisis.

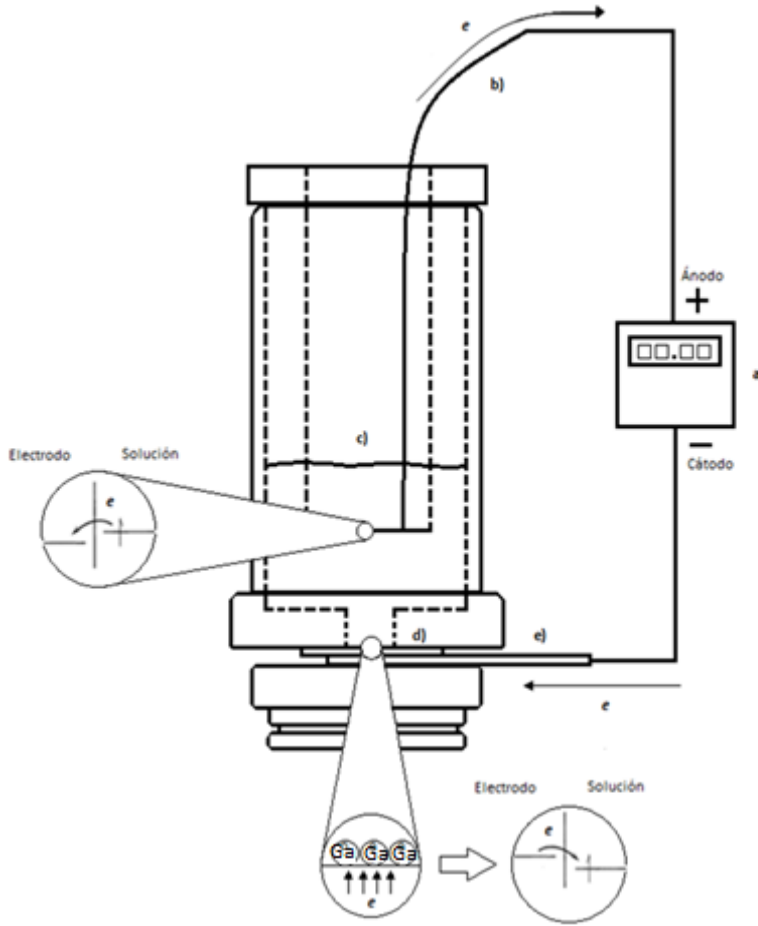
En los sistemas electroquímicos, nos conciernen los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interfaz entre fases químicas. El término electroquímica abarca fenómenos de 2 tipos eléctricos y químicos, sin embargo, todo proceso químico entraña una reagrupación de partículas cargadas. Una gran parte de este campo se involucra con el estudio de los cambios químicos provocados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica mediante reacciones químicas [39]. La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos de los orgánicos se ionizan al fundirse o cuando se disuelven en agua u otros líquidos, sus moléculas se disocian en elementos cargados positiva y negativamente, que tienen 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

Al llegar a los electrodos, los iones pueden ganar o perder electrones y transformarse en átomos neutros o moléculas, la naturaleza de las reacciones del electrodo depende de la diferencia de potencial o del voltaje aplicado. La acción de una corriente sobre el electrolito puede entenderse con un ejemplo sencillo; si el sulfato de cobre (Cu_2SO_4) se disuelve en agua, se disocia en iones 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. [40]

Los electrodos incluyen materiales sólidos (Pt, Au), líquidos (Hg, amalgamas), carbón (grafito) y semiconductores (Si). En el electrolito la carga es llevada por el movimiento de iones. Los electrolitos más usados son soluciones líquidas que contienen especies iónicas, tales como, H^+ , Na^+ , Cl^- , en agua o solventes acuosos.

Para que una celda electroquímica sea útil, el sistema solvente-electrolito debe tener una resistencia mínima.

La celda electrolítica tiene dos terminales, una conocida como cátodo y la otra como ánodo. Uno puede llamar al electrodo donde ocurre la reducción cátodo, y al electrodo donde ocurre la oxidación ánodo. Ambas terminales se polarizan de tal manera que las reacciones químicas se lleven a cabo. Llevando el 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 electrolito. En ese caso, el flujo de electrones del electrodo a la solución (una corriente de reducción) ocurre. Similarmente la energía de los electrones puede disminuirse al imponer un potencial más positivo, y en algún punto los electrones del soluto en el electrolito pueden encontrar energías más favorables para transferirse al electrodo. Su flujo, de la solución al electrodo, es una corriente de oxidación (Figura 1.4) [41].



- a) Fuente de alimentación en modo corriente.
- b) Alambre de tungsteno.
- c) Electrolito formado de nitrato de galio más carbohidrazida con agua desionizada y etanol.
- d) Sustrato cristalino de silicio.
- e) Contacto inferior de aluminio.

Figura 1.4. Esquema de la celda electrolítica en un corte transversal.

1.4 Tipos de celdas electroquímicas.

Las celdas electroquímicas se clasifican en galvánicas o celdas electrolíticas (Figura 1.5). En una celda galvánica ocurren reacciones espontáneamente en los electrodos cuando entran en contacto vía un conductor externo. Se usan con regularidad para convertir energía química en energía eléctrica. Las celdas galvánicas de importancia comercial incluyen pilas recargables y no recargables.

Una celda electrolítica es aquella cuyas reacciones son efectuadas por la imposición de un voltaje externo mayor que el potencial de fuente a circuito abierto. Con frecuencia se emplean para forzar ciertas reacciones químicas suponiendo un gasto de energía eléctrica. El ácido de una pila de almacenamiento, cuando está siendo recargada, es una celda electrolítica.

Por definición, celda es un sistema donde se lleva a cabo las interacciones electroquímicas. Están constituidas por:

- Un recipiente que soporta los elementos y sustancias que intervienen en el proceso.
- Un electrólito o sustancia que en solución conducen la electricidad, pues tiene aniones y cationes.
- Electrodo que conducen los electrones dados o recibidos hacia dentro o hacia fuera del sistema, es decir, cierran el circuito. Se denominan ánodo y cátodo, en ellos ocurren reacciones; en el ánodo ocurre las reacciones de oxidación y en el cátodo ocurre la reacción de reducción [42].

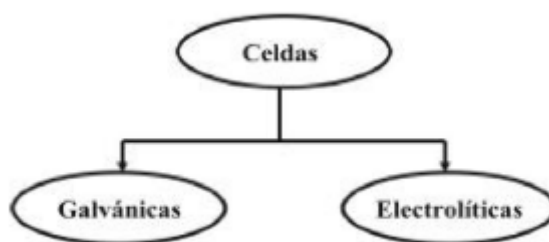


Figura 1.5. Tipos de celdas.

1.4.1 Reacciones dentro de una celda electroquímica.

La frontera entre un metal o electrodo y un electrolito recibe el nombre de interfase, y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. La doble capa eléctrica o electroquímica es la distribución de cargas formada en la interfase entre un electrodo y un electrolito; una capa de cargas en la superficie del electrodo es compensada por una alineación adyacente de iones con carga opuesta. La distribución de cargas en cada una de las fases (metal y electrolito) es equivalente, por lo que la doble capa es eléctricamente neutra, es decir, el número de cargas positivas es igual al de las cargas negativas.

Se piensa que la región de la doble capa que está en la solución está hecha de otras capas más delgadas. (Figura 1.6). La más cercana al electrodo es llamada capa interna, contiene moléculas del solvente, también es llamada capa compacta o plano interno de Helmholtz. La zona en donde se encuentran los centros eléctricos de los iones adsorbidos específicamente se llama plano interno de Helmholtz (PIH) y está a una distancia d_1 . Los iones solvatados pueden acercarse al metal hasta una distancia d_2 . La zona donde se encuentran los centros eléctricos de los iones solvatados más cercanos es llamada plano externo de Helmholtz (PEH). La interacción de los iones solvatados con el metal cargado son de "larga distancia", por lo que estos iones se denominan no adsorbido. Debido a la agitación térmica en la solución, estos iones no adsorbidos se distribuyen en una región tridimensional que va desde el PEH hasta el resto de la solución, esta zona es llamada capa difusa. [43].

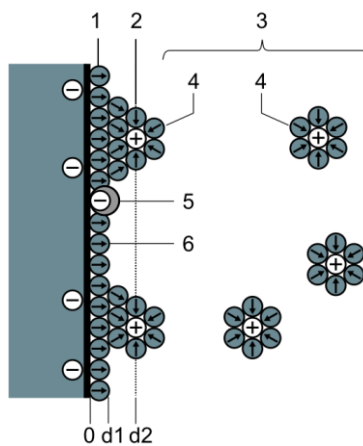


Figura 1.6. Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase electrodo-solución. 1. Plano interno de Helmholtz (PIH), 2. Plano externo de Helmholtz (PEH), 3. Capa difusa, 4. Iones solvatados (cationes), 5. Iones adsorbidos específicamente, 6. Moléculas del solvente electrolítico

Bibliografía.

1. Z.J. Hajnal, J. Mir'ó, G. Kiss, F. R'eti, P. De'ak, R.C. Herndon, J.M. Kuperberg. *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3792.
2. X.C. Wu, W.H. Song, W.D. Huang, M.H. Pu, B. Zhao, Y.P. Sun, J.J. Du, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 5.
3. L. Binet, D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 1241.
4. T. Schwebel, M. Fleischer, H. Meixner, A selective, temperature compensated O₂ sensor based on Ga₂O₃ thin films, *Sens. Actuators B* 65 (2000) 176–180.
5. M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Ga₂O₃ thin film for oxygen gas sensor at high temperature, *Appl. Surf. Sci.* 175–176 (2001) 721–725.
6. A.C. Tas, P.J. Majewski, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1421.
7. B. Cheng, E.T. Samulski, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2901.
8. C. Otero Area'n, A. Lo'pezBellan, M. Pen'arroyaMentruit, M. Rodriguez Delgado, G. Turnes Palomino, *MicroporousMesoporous Mater.* 40 (2000) 35.
9. M. Rodriguez Delgado, C. Otero Area'n, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2292.
10. T. Miyata, T. Nakatani, T. Minami, *Thin Solid Films* 373 (2000) 145.
11. E.G. Villora, T. Atou, T. Sekiguchi, T. Sugawara, M. Kikuchi, T. Fukuda, *Solid State Commun.* 120 (2001) 455.
12. J. Hao, M. Cocivera, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 433.
13. G. Gundiah, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 351 (2002) 189.
14. R. Roy, V.G. Hill, E.F. Olson, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 719.
15. Fleischer&Meixner, 1993; Battiston et al., 1996; Frank et al., 1996; Orita et al., 2004.
16. Pradyot Patnaik. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, 2002.
17. M. Mareizo, J. P. Remeika, *J. Chem. Phys.*, 1966, 46, 1862
18. S. Geller, *J. Chem. Phys.*, 1960, 33, 676.
19. L. M. Foster, H. C. Stump, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1590.
20. M. Fleischer, H. Mexiner, *Sensor. Actuat. B*, 1995, 26, 81.
21. M. Fleischer, L. Hollbauer, H. Mexiner, *Sensor. Actuat. B Chem.*, 1994, 18, 119.
22. M. Ogita, K. Higo, Y. Hatanaka, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, 175, 721.
23. M. Ogita, S. Yausa, K. Kobayashi, Y. Yamada, Y. Natanishi, Y. Hatanaka, *Appl.Surf. Sci.*, 2003, 212, 397.
24. T. Schwebel, M. Fleischer, H. Mexiner, C.-D. Kohl, *Sensor. Actuat. B Chem.*, 1998, 49, 46.
25. Y. Li, A. Trinchì, W. Wlodarski, K. Galatsis, K. Kalantar-Zadeh, *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2003, 93, 431.
26. M. Fleischer, S. Kornely, T. Weh, J. Frank, H. Meixner, *Sensor. Actuat. B Chem.*, 2000, 69, 205.
27. M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Appl. Surf. Sci.*, 1999, 142, 188.
28. 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.
29. KoheiSasaki, MasatakaHigashiwaki, AkitoKuramata, TakekazuMasui, ShiganobuYamakoshi. *Journal of Crystal Growth* 378 (2013) 591-595.
30. Binet, D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, 59, 1241.

31. H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirana, N. Sarukura, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, 475.
32. Guocong Liu, Xuechen Duan, Haibin Li, Dawen Liang. Preparation and photoluminescence properties of Eu-doped Ga₂O₃ nanorods. *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008), 206-211
33. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*. 1992, London, Academic
34. W. S. R. Jr., *CVD of Nonmetals*. 1996, New York, VCH Publishers.
35. Stringfellow, *Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice*. (Academic Press INC., San Diego, 1989
36. M.A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Edit. Springer, (1996)
37. B. Jirgensons, M.E. Straumanis. *Compendio de Química Coloidal*. Pergamon Press. (1965).- ----F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Editores Noriega Limusa, (1995)].
38. M. Ristić, S. Popović, S. Misić. *Materials Letters* 59 (2005), 1227-1233.
39. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods.- Fundamentals and Applications*, Ed. John Wiley & Sons INC, New York, pp. 2-8, (2001)
40. Skoog, Holler, Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta edición. P. 606
41. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods.- Fundamentals and Applications*, Ed. John Wiley & Sons INC, New York, pp. 2-8, (2001) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods.- Fundamentals and Applications*, Ed. John Wiley & Sons INC, New York, pp. 2-8, (2001)
42. K. Janssens, R. V. Grieken, *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, Ed. Elsevier, pp. 137-138, (2004).
43. Damaskin, B. B., O. A. Petri, *Fundamentos de la Electroquímica Teórica*, Editorial MIR Moscú. p. 235

Capítulo 2. Métodos de caracterización.

2.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica es una técnica relativamente nueva que permite obtener imágenes de la superficie a escala molecular. Está basado en la medida de las pequeñas interacciones existentes entre una punta adaptada al microscopio y la superficie que se quiere estudiar.

En el microscopio la medición se basa en un fenómeno de conducción por el cual los electrones de una superficie pueden pasar a una punta generando una intensidad de corriente. La distancia punta-muestra, puede registrar variaciones relativamente grandes de la corriente detectadas al barrer la superficie con la punta y esta información indica variaciones muy pequeñas (del orden de décimas de A) en la topografía de la superficie. [1, 2]

En la Figura 2.1 se muestra un esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica. Éste consta esencialmente de una punta de Si_3N_4 , montada sobre un fleje. Con esta punta se realiza un barrido sobre la superficie de la muestra, la cual se sitúa sobre el escáner piezoeléctrico. El funcionamiento del microscopio se basa en el control de la punta por un ordenador durante el barrido.

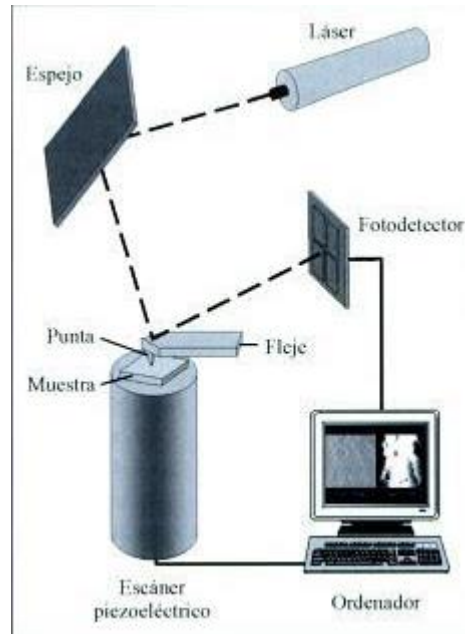


Figura 2.1. Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

En el modo denominado contacto, la fuerza punta- muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación basada en los siguientes puntos: 1) la variación de la fuerza punta-muestra se traduce en movimientos verticales y horizontales del fleje que hacen variar la dirección de un rayo láser incidente sobre él. Estos cambios en la dirección del láser son recogidos por un fotodetector y analizados por un ordenador. 2) Los aumentos o disminuciones de fuerza son compensados por el ordenador, que envía una señal al piezoeléctrico para que acerque o aleje la muestra a la punta. 3) Tanto las variaciones del haz luminoso como los movimientos controlados del piezoeléctrico son convertidos por el ordenador en un mapa topográfico de la superficie.[3]

Una de las ventajas del microscopio de fuerza atómica frente al microscopio electrónico de barrido (aparte de su mayor resolución vertical) es que su funcionamiento no requiere condiciones de vacío, pudiendo operar con la muestra en aire o inmersa en fluidos.

2.2 Difracción de rayos X (XRD).

Gran parte de nuestro conocimiento sobre el interior de los sólidos se obtuvo gracias a la difracción de rayos X. Esta importante técnica se utiliza para determinar el arreglo de átomos en el compuesto sólido y para medir las longitudes y los ángulos de enlace.

Cuando dos o más ondas pasan por la misma región del espacio, se observa el fenómeno de interferencia como un aumento a la distancia de la amplitud total de la onda (Figura 2.2). La interferencia constructiva es un aumento de la amplitud total de la onda radiación electromagnética, ocurre cuando los picos de la onda coinciden con los de la otra, la amplitud incrementada corresponde a un aumento de intensidad de la radiación, ya que la intensidad de una onda es proporcional al cuadrado de la amplitud de esta [4, 5]. La interferencia destructiva, es una disminución total de la amplitud de las ondas, ocurre cuando los máximos de una onda coinciden con los valles de la otra; el resultado es la disminución de la intensidad (Figura 2.3)

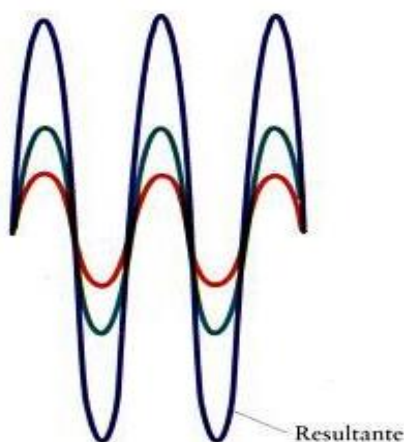


Figura 2.2. En la interferencia constructiva, dos ondas (rojo y verde) pasan por la misma región del espacio y sus amplitudes se suman para dar una resultante con amplitud aumentada (azul). La intensidad de la radiación es proporcional al cuadrado de la amplitud, por lo que la interferencia constructiva aumenta la intensidad.

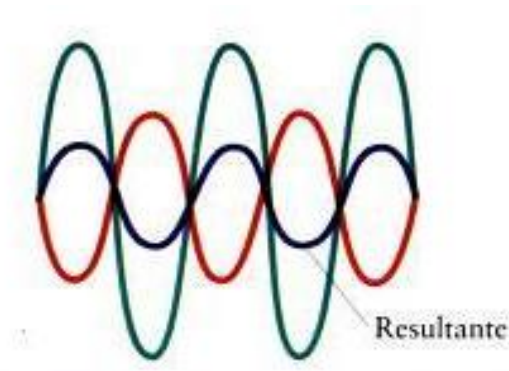


Figura 2.3. En la interferencia destructiva, las amplitudes de las dos ondas (rojo y verde) se combinan para dar una resultante con amplitud reducida (azul). La interferencia destructiva reduce la intensidad.

El fenómeno de difracción es interferencia entre las ondas que se genera cuando hay un objeto en su trayecto. Una de las primeras demostraciones de la interferencia fue el experimento de la ranura de Young. (Figura 2.4). Un experimento de difracción de rayos X es una versión muy elaborada del experimento de la ranura de Young. Las capas regulares de átomos en un cristal actúan como un conjunto tridimensional de ranuras y original un patrón de difracción que varía a medida que el cristal rota y las ranuras se acomodan en sus nuevas ubicaciones.

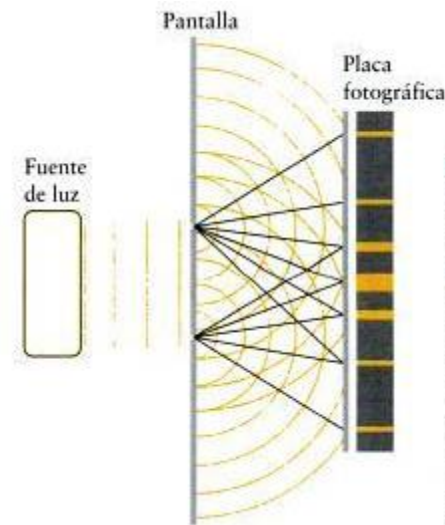


Figura 2.4. El experimento de la “ranura de Young” demuestra la difracción causada por una pantalla con dos ranuras. Los rayos de luz que pasan a través de las ranuras interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de las longitudes relativas de sus trayectos, y se registran fotográficamente bandas de alta y baja densidad.

La difracción ocurre cuando la longitud de onda de la radiación es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causa la difracción. Así, para obtener patrones de difracción de capas de átomos, necesitamos utilizar radiación con una longitud de onda comparable con los espacios entre las capas. La separación entre las capas de átomos de un cristal es de aproximadamente 100 pico metros y por lo tanto se debe utilizar radiación electromagnética de una longitud de onda, que corresponde a la región de los rayos X.

Los rayos X se generan acelerando electrones a muy alta velocidad y dejándolos luego chocar con un blanco, de esta forma los electrones bombardean el material. Dado que las cargas en aceleración y desaceleración emiten radiación electromagnética, los electrones generan radiación a medida que se acercan al material. La radiación cubre una amplia gama de frecuencias, incluyendo la de rayos x. Tal radiación se genera también cuando los electrones colisionan con el blanco, pero por un segundo mecanismo. Los electrones acelerados chocan con electrones que ocupan orbitales en las capas internas de los átomos y los alejan de estos. Esta colisión deja un hueco en el átomo, que se ocupa cuando un

electrón de otra capa cae en el lugar vacante. La diferencia de energía se libera como un fotón. Dado que la diferencia de energía entre capas es tan alta, el fotón tiene elevada energía, correspondiente a la región de los rayos X.

La técnica consiste en que un haz monocromático de rayos X se dirige a una muestra colocada en el soporte, y la intensidad de la difracción se mide a medida que el detector se mueve a diferentes ángulos (Figura 2.5).

El patrón obtenido es característico de cada material, y se puede identificar comparándolo con una base de datos de patrones.

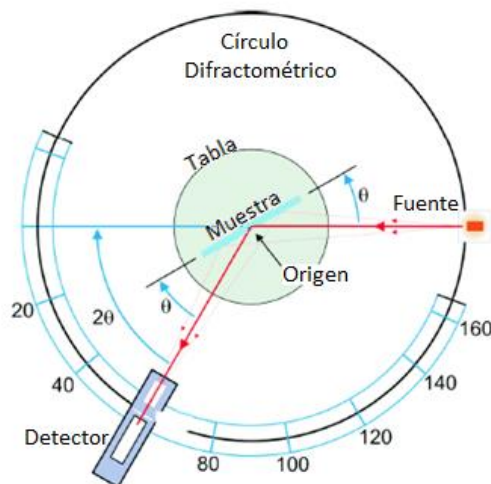


Figura 2.5. Diagrama del difractómetro de rayos x.

En efecto, la difracción de rayos X de polvo toma una huella digital de la muestra, puede utilizarse además para identificar el tamaño y la forma de la celda unitaria midiendo el espacio entre las líneas del patrón de difracción. La ecuación central para analizar los resultados de un experimento de la difracción de polvo es la ecuación de Bragg (Ecuación 2.1).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.1).$$

La ecuación nos dice que la interferencia constructiva se da solamente si n es un número entero de longitudes de onda, la mejor forma de decirlo es cuando dos ondas o más se superponen unas con las otras y los máximos coinciden con los máximos, lo mismo que los mínimos de una onda coinciden con los mínimos, tenemos como resultado la suma de las n contribuciones (Figura 2.2). Cuando los máximos coinciden con los mínimos de otra onda, la onda resultante es cero (Figura 2.3).

Los datos en crudo consisten en las intensidades de los rayos x en todas las combinaciones de ángulos del difractor. La tarea del ordenador es analizar estas medidas y convertirlas en las ubicaciones de los átomos.

El proceso de conversión se llama *síntesis de Fourier* y requiere largos cálculos que se llevan a cabo en un ordenador. El producto final es una descripción detallada de la ubicación de todos los átomos en la molécula, la longitud de los enlaces y los ángulos de estos.

2.3 Espectroscopia de rayos-x por dispersión en energía (EDS).

En este análisis la muestra es bombardeada con electrones, con la consecuente generación de rayos X característicos. A partir de la longitud de onda y de la intensidad de las líneas en el espectro, los elementos presentes pueden ser identificados y sus concentraciones estimadas.

Las líneas de emisión de los rayos X son producidas por transiciones electrónicas entre los niveles energéticos del átomo (Figura 2.6). Para que tales transiciones sean posibles se debe crear primero una vacancia por medio de la expulsión de un electrón de los niveles más internos. En este análisis la ionización de los niveles más internos se produce por el bombardeo con electrones. Si la primera ionización ocurre en el nivel atómico más profundo (nivel K), la emisión de rayos X es

identificada como radiación K. El espectro K tiene varias líneas debidas a las transiciones en los diferentes niveles de las capas L, M, etc.

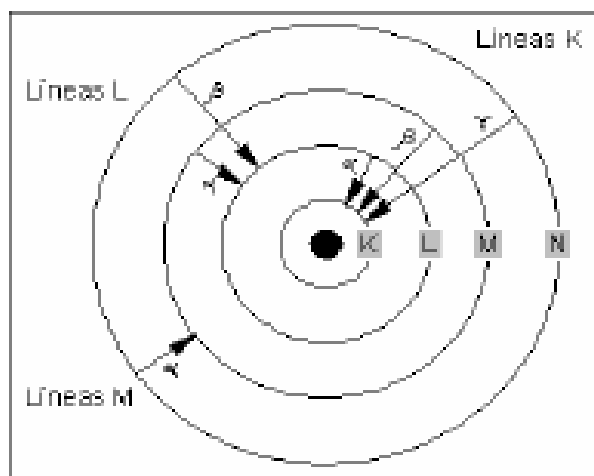


Figura 2.6. Nomenclatura de líneas de rayos X.

La capa L consiste de tres subcapas (L1-3), mientras que la capa M tiene cinco capas (M1-5). La línea principal K designada como $K\alpha_1$ se produce por la transición L3-K, mientras que la línea $K\alpha_2$ resulta de la transición L2-K. Otra línea importante es $K\beta_1$ resultado de la transición (M3-K). Las líneas características obtenidas del espécimen se comparan con los de un elemento puro llamado estándar; o bien la cuantificación se realiza mediante una base de datos existentes en los programas de cuantificación en una computadora [6].

2.4 Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis).

Una técnica importante para medir la banda de energía prohibida de un semiconductor es la absorción de fotones, puesto que se absorben fotones con valor de energía mayor a la banda de energía prohibida. Este método permite el estudio de la absorción de radiación ultravioleta y visible (200–800 nm) en las muestras y el espectro resultante permite evaluar la estructura de bandas de los semiconductores. Por otro lado, 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 enlaces existentes en la especie que se estudia [7]

2.5 Fotoluminiscencia (FL).

La fotoluminiscencia es la recombinación radiactiva de portadores de carga eléctrica generados por excitación óptica. Cuando un fotón es absorbido por un material semiconductor, crean un par electrón-hueco que después se recombina emitiendo otro fotón. Según el mecanismo se distinguen tres tipos de recombinación: la recombinación entre bandas, la recombinación por impurezas y la recombinación de superficie.

La recombinación entre bandas se produce cuando el electrón libre transita de la banda de conducción a la banda de valencia, lo que va acompañado por la eliminación del electrón libre y el hueco libre.

La recombinación de portadores de carga, que transcurre en la superficie de un semiconductor, se llama recombinación de superficie y tiene lugar por niveles superficiales locales.

En la recombinación con radiación entre bandas, el electrón transita de la banda de conducción a la banda de valencia, en este caso se emite un cuanto de luz, cuya energía es igual a la magnitud de la anchura de la banda prohibida.

$$h\nu = E_g \quad (2.2)$$

En la Figura 2.7 se muestran los diferentes procesos que dan lugar a la emisión de luz. La recombinación directa del electrón y del hueco con la radiación del fotón. (Figura 2.7 (a)) es la más probable, si después del proceso de relajación los vectores de onda del electrón y del hueco son iguales. [8]

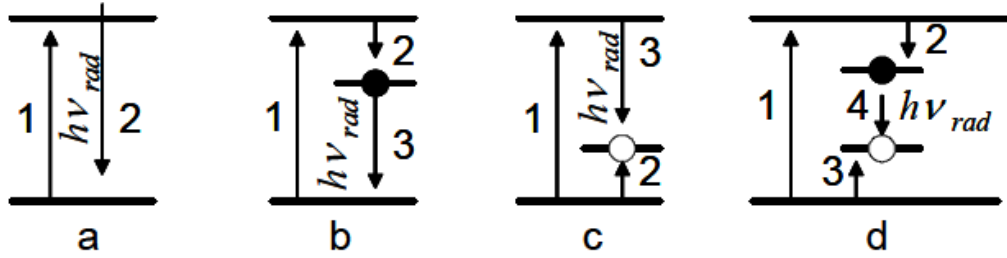


Figura 2.7. Diagramas energéticos de recombinación con radiación directa (a) y recombinación con radiación por centros locales de captura. (b-d)

En los semiconductores extrínsecos además de las impurezas pueden tener distintos defectos, dislocaciones, perturbación de la periodicidad cristalina en la superficie del semiconductor, el exceso de uno de los componentes, etc., los cuales juegan un papel importante en los procesos de luminiscencia los centros locales, cuyos niveles de energía caen en la banda prohibida del semiconductor. En la Figura 2.7 (b) el nivel de energía puede estar dispuesto cerca de la banda de conducción, en donde primero tiene lugar la captura del electrón de la banda de conducción por el nivel local (transición 2), y después se produce la recombinación con radiación del electrón localizado y del hueco de la banda de valencia (transición 3).

En otro modelo de luminiscencia (Figura 2.7 (c)) el nivel localizado está dispuesto algo más arriba que la banda de valencia y tiene gran probabilidad de captura del hueco, pero al mismo tiempo tiene una probabilidad notable de captura del electrón de la banda de conducción con el hueco capturado por este nivel (transición 3).

En el tercer modelo (Figura 2.7 (d)) se consideran dos niveles de impureza, el nivel fundamental dispuesto cerca de la banda de valencia y el nivel excitado, dispuesto algo más abajo de la banda de conducción, en este caso el nivel fundamental tiene gran probabilidad de captura del hueco, y el excitado, gran probabilidad de captura del electrón. Después de ambas capturas (transiciones 2 y 3), tiene lugar la transición del electrón del nivel excitado al fundamental, acompañada por la radiación de luz (transición 4).

El arreglo experimental para la medición de la fotoluminiscencia se presenta en la Figura 2.8 el cual consta de una fuente de excitación, de un láser de argón, para dirigir el láser se utilizaron espejos y para enfocar se utilizan lentes. La emisión radiada por la muestra se enfocó a la entrada del monocromador de emisión. Finalmente se utilizó una computadora para procesar los datos y así graficar el espectro de fotoluminiscencia.

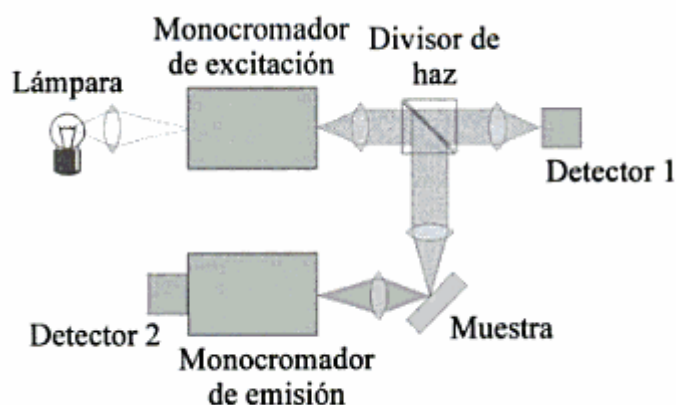


Figura 2.8. Esquema de un espectrofotómetro.

Este análisis permite la determinación de las propiedades ópticas de las muestras obtenidas. Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron a temperatura ambiente.

Bibliografía.

- [1] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, Ed. MC Graw Hill, pp. 601, (2001).
- [2] Germán Escalante Notario, Tesis de maestría – Depósito y análisis estructural-óptico de películas de ZnO por APCVD a bajas temperaturas, pp. 52-53, (2009)
- [3] C. D. G. Lazos, E. R. Andrés, T. D. Becerril, H. J. Santiesteban, G. G. Salgado, J. M. Juárez, M. R. Falfán, Diseño, fabricación y calibración de un sistema de baño químico (CBD) para el depósito de semiconductores II-IV, pp. 30-32, (2007)
- [4] K. Janssens, R. V. Grieken, **Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials**, Ed. Elsevier, pp. 137-138, (2004).
- [5] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, **Principios de Análisis Instrumental**, Ed. MC Graw Hill, pp. 297-299, (2001).
- [6] Gerardo Vázquez Nin; Introducción a la Microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. UNAM, 2000-pp. 115-117.
- [7] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, **Principios de Análisis Instrumental**, Ed. MC Graw Hill, Volumen 2, pp. 562-570, (2001).
- [8] Gabriel Juárez Díaz, **Desarrollo y caracterización de un sistema de fotoluminiscencia**, pp. 8-10, (2004)

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1 Obtención de las partículas

Se obtuvo partículas de galio-carbohidrazida por electrólisis, las partículas fueron depositadas sobre oblea de silicio tipo-p dopada con boro, orientación (100) con una resistividad de 0,01-0,02 ohm-cm. Como precursores se utilizó nitrato de galio y carbohidrazida disueltos en agua desionizada en concentración 0.1 Molar.

3.2 Limpieza de los sustratos

Antes de realizar el proceso para la obtención de las partículas, se realizó limpieza a las obleas para eliminar impurezas que pudieran influir en el desarrollo del proceso y por consecuencia en el depósito de las mismas, esta limpieza se describe a continuación:

Para eliminar compuestos contaminantes, se sumergen en tres diferentes solventes, la secuencia fue:

- a) Limpieza de obleas en xileno durante 10 minutos en equipo de ultrasonido
- b) Limpieza de obleas en acetona durante 10 minutos en equipo de ultrasonido
- c) Limpieza de obleas en metanol durante 10 minutos en equipo de ultrasonido

Finalmente los sustratos se mantuvieron en metanol limpio para evitar contaminación.

3.3 Cálculo de molaridad.

Para el cálculo de la concentración de las soluciones precursoras se utilizó las siguientes fórmulas:

$$mol = \frac{g. soluto}{masa mol \times lts de solución} \quad (3.1)$$

De esta expresión

$$g. soluto = mol \times masa mol \times lts. de sol. \quad (3.2)$$

Con la expresión anterior se encontraron las cantidades necesarias para preparar las soluciones de los precursores a una concentración 0.1 Molar. A continuación se incluyen las características de los precursores utilizados.

Tabla 3.1. Características de los precursores utilizados.

| Precursor | Carbohidrazida. | Nitrato de Galio |
|----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Fórmula química | CH ₆ N ₄ O | Ga(NO ₃) ₃ |
| Pureza | 98.0 % | 99.9 % |
| Punto de fusión | 153 - 154 ° C | 110 ° C |
| Aspecto | Cristales | Cristales |
| Marca | Fluka | Aldrich |
| Solvente | Agua | Agua |
| Peso molecular (P.M) | 90.08 g/mol | 255.74 g/mol |
| Densidad | 1.341 g/cm ³ | ----- |
| Concentración | | |
| Molar (M) | 0.1 | 0.1 |

3.4 Preparación de la solución precursora de carbohidrazida.

Se preparó un litro de solución de carbohidrazida, pesando la cantidad en gramos a usar para una concentración de 0.1 molar. Se disolvió en agua desionizada, para obtener una mezcla homogénea se utilizó un agitador magnético, la agitación se realizó durante 10 minutos. La solución obtenida fue transparente y homogénea. Para cada proceso de crecimiento se utilizaron 10 mililitros de esta solución.

3.5 Preparación de la solución precursora de nitrato de galio

Se preparó un litro de solución de nitrato de galio, pesando la cantidad en gramos a usar para una concentración de 0.1 molar. Se disolvió en agua desionizada, y para obtener una mezcla homogénea se utilizó un agitador magnético, la agitación se realizó durante 10 minutos. La solución obtenida fue transparente y homogénea.

Para cada proceso de crecimiento se utilizaron 10 mililitros de esta solución.

3.6 Condiciones del proceso.

Las condiciones fueron las siguientes:

- a) Las soluciones preparadas de carbohidrazida y nitrato de galio se mezclaron y se obtuvo una solución única.
- b) Se utilizó como electrolito etanol y la solución única, en una proporción 1:1 en volumen.
- c) La superficie de la oblea de silicio expuesta al proceso fue de $0,95 \text{ cm}^2$, la corriente a través de la solución fue de 15 mA, el tiempo de exposición fue de 30 minutos para todos los procesos.
- d) El proceso de electrólisis se realizó en una celda de teflón, utilizando alambre de tungsteno como cátodo y papel aluminio como ánodo sobre el cual se asentó el sustrato de silicio cristalino.

En la figura 3.1 se muestra la forma de armado de la celda.



Figura 3.1. Armado de la celda de teflón.

El proceso para obtener las partículas se describe a continuación:

- Se coloca un aro-sello en la base de la celda con el fin de evitar fugas del electrolito.
- Antes de realizar el proceso se pesó el sustrato de silicio.
- Se coloca la muestra de silicio cristalino sobre el aro-sello.
- Se coloca el ánodo de papel aluminio sobre la oblea de silicio cristalino.
- Se coloca la tapa haciendo presión con los tornillos para fijar los elementos de la base.
- Se vacía el electrolito en la celda.
- Se introduce en la celda la base superior que tiene el alambre de tungsteno (cátodo)
- Se conectan los electrodos a la fuente de corriente fijando el valor requerido. La fuente utilizada es de marca KEITHLEY
- El proceso se realizó durante treinta minutos.

- Una vez terminado el proceso se retira la oblea de silicio con el depósito de las partículas, y se deja secar la muestra por 15 minutos.
- Posteriormente se pesa la muestra utilizando una balanza analítica.
- Con el proceso anteriormente descrito se obtuvieron varias muestras.
- A las muestras obtenidas se aplicó tratamiento térmico a 900 °C durante una hora en ambiente de ozono, oxígeno o nitrógeno; esto con la finalidad de eliminar elementos de los precursores utilizados y de esta forma garantizar la cristalización del material.
- Finalmente se caracterizó con diferentes técnicas.

En la figura 3.2 se muestra el arreglo experimental para realizar el proceso electrolítico, se conecta la terminal positiva de la fuente en el alambre de tungsteno y la terminal negativa al papel de aluminio, conectando un multímetro para monitorear la corriente durante el proceso.

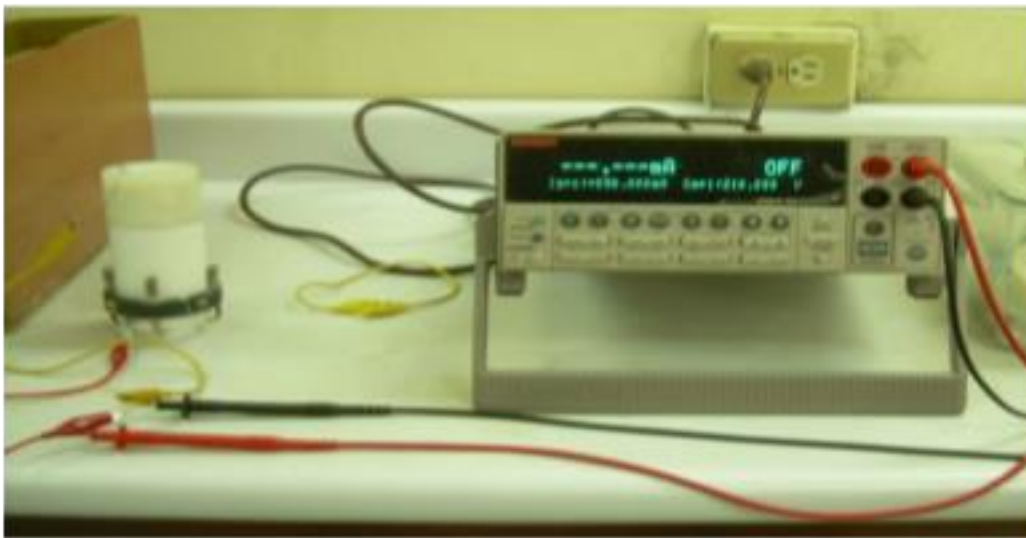


Figura 3.2. Arreglo experimental del proceso de electrólisis.

3.7 Caracterización de las muestras.

Se realizó caracterización óptica y estructural a las muestras obtenidas. A continuación se describen las características de los equipos utilizados.

- Para la caracterización estructural se utilizó un difractómetro marca Bruker AXS-D8 Discover, el cual cuenta con una fuente monocromática de rayos x de Cu con línea principal k_{α} , $\lambda = 1.546$ armstrongs, que opera a 40 kV y 40 mA.
- La caracterización óptica; para la espectroscopia (UV-Vis) se utilizó un equipo Evolution 600 con accesorio de reflectancia difusa. Y para la fotoluminiscencia se utilizó un espectrofotómetro Jobin-Yvon (Horiba).
- Para la caracterización morfológica se utilizó un microscopio de fuerza atómica modelo AMBIOS technology

Capítulo 4. Resultado y conclusión

4.1 Apariencia física.

Se obtuvieron varias muestras y la apariencia de algunas de estas se puede observar en la Figura 4.1. Las fotografías corresponden a muestras obtenidas mediante el proceso de electrólisis durante 30 minutos y 15 mA de corriente. La amplificación de las imágenes es de 40X (Figura 4.1.a), 50X (Figura 4.1 b) y 80X (Figura 4.1 c y d) respectivamente. En las imágenes se observa el depósito de partículas sobre el sustrato de silicio, además de que en algunas superficies no se cubre completamente.

La superficie presenta distintas morfologías, se observan varias texturas. En la Figura 4.1 (a y b) el depósito es un polvo blanco, denso y se presentan cúmulos aislados, en la Figura 4.1 (c y d) el material depositado es similar a una película colocada sobre una superficie con apariencia rugosa.

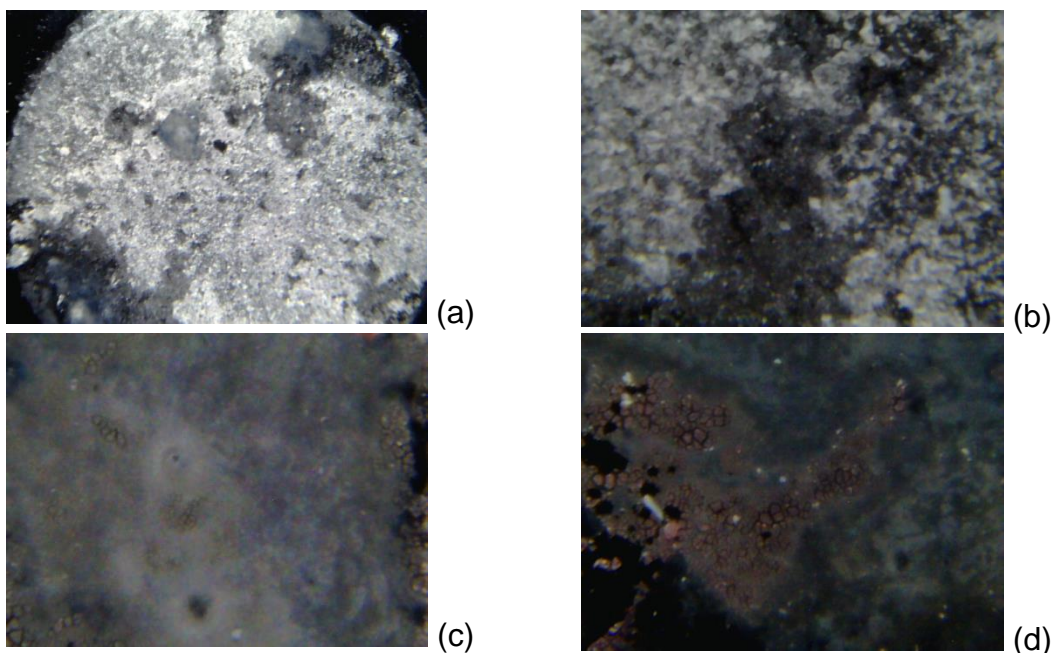


Figura 4.1 Fotografías de muestras obtenidas mediante electrólisis a 15 mA y 30 min de depósito.

En la tabla 4.1 se presenta los resultados de la gravimetría de once muestras, de estos datos se observa una variación significativa en el depósito bajo las mismas condiciones de proceso que pueden ser debidas a varios factores. En la figura 4.2 se observa la gráfica de caja correspondiente a estos datos, el valor de la media aritmética es de 6.29×10^{-4} g 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, en la Figura 4.3(a, b) se presentan las fotografías de dos muestras que corresponden a las de menor y mayor masa depositada respectivamente. En la primera se observan partículas de color blanco pero también se puede ver el sustrato, en la segunda la densidad de partículas es mayor y cubre totalmente el área de depósito.

Tabla 4.1 Cantidad de masa depositada. 15 mA de corriente y 30 minutos de proceso.

| Muestra | Depósito (g) | Muestra | Depósito (g) |
|---------|--------------|---------|--------------|
| 1 | 0.00043 | 7 | 0.00114 |
| 2 | 0.00035 | 8 | 0.00063 |
| 3 | 0.00064 | 9 | 0.00082 |
| 4 | 0.00046 | 10 | 0.00074 |
| 5 | 0.00034 | 11 | 0.00075 |
| 6 | 0.00062 | | |

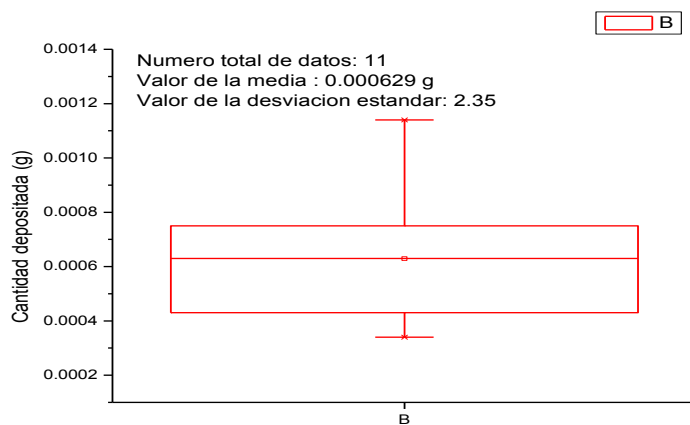


Figura 4.2 Gráfica de caja de los datos obtenidos del depósito por gravimetría.

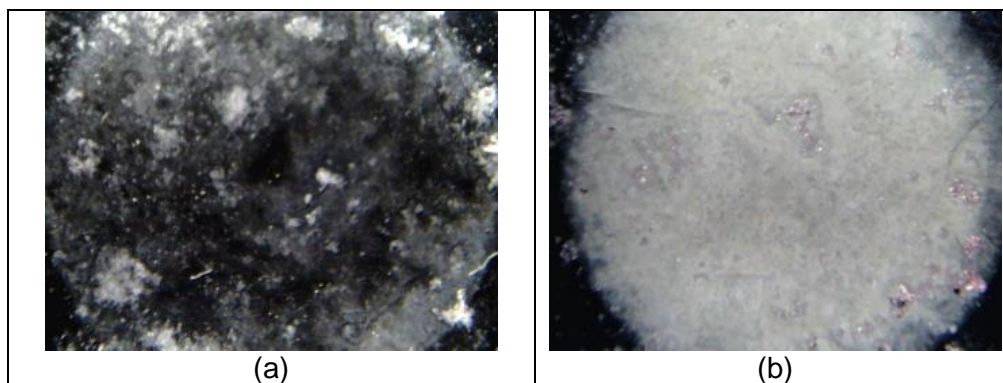


Figura 4.3 Fotografías de las muestras 5 y 7, amplificación 40X.

Es necesario realizar más pruebas y tratar de controlar los diferentes factores que se encuentran presentes como la limpieza del sustrato, tiempo de secado después del depósito, etc. Después del proceso de electrólisis, a algunas muestras se les aplicó tratamiento térmico a 900 °C, en flujo de ozono, oxígeno o nitrógeno durante una hora. La temperatura fue seleccionada de acuerdo a la bibliografía reportada en otros trabajos [1-4].

Las muestras utilizadas para el análisis se etiquetaron como se presenta en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Muestras obtenidas a 15 mA mediante electrólisis, con 30 minutos de proceso.

| Muestra | Características | Peso (g) |
|---------|--|----------|
| S7 | Sin tratamiento térmico. | 0.00062 |
| S6 | Tratamiento en flujo de ozono (900 °C/1 hr.) | 0.00054 |
| S5 | Tratamiento en flujo de oxígeno (900 °C/1 hr.) | 0.00063 |
| S4 | Tratamiento en flujo de nitrógeno (900 °C/1 hr.) | 0.00064 |

4.2 RESULTADOS DE AFM.

De acuerdo con las imágenes mostradas en la Figura 4.4, se observa la topografía de la superficie de las muestras y presentan una apariencia rugosa. En la muestra sin tratamiento térmico el grosor del depósito es mayor esto de acuerdo a la altura del eje z de las imágenes. En las muestras con tratamiento térmico (Figura 4.4. b-d) el grosor se ve disminuido pero la apariencia rugosa se mantiene. Además en la muestra con tratamiento en flujo de oxígeno (Figura 4.4.c) se observa que las zonas altas presentan un grado de homogeneidad.

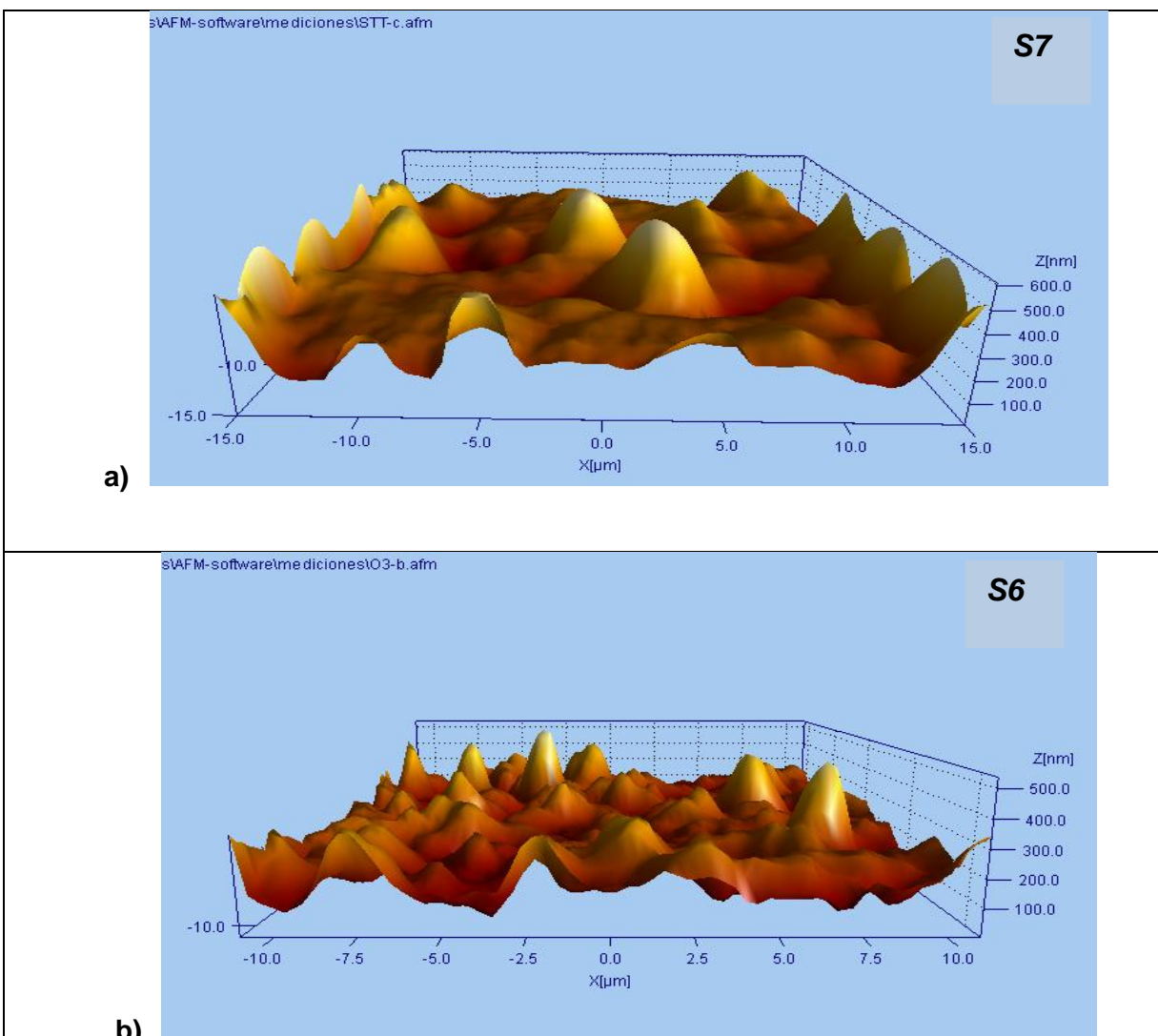


Figura 4.4. Imágenes AFM de las muestras a) STT y b) con tratamiento térmico a 900 °C en ozono.

El promedio de la rugosidad de estas muestras se obtuvo con el programa SPIP 5.0.6 y se graficó con el programa Origin 8.0. La gráfica mostrada en la Figura 4.5, presenta los datos de la rugosidad, en esta se observa que la muestra tratada en oxígeno presenta un promedio de rugosidad menor y la muestra sin tratamiento térmico es la que presenta un promedio de rugosidad mayor. El tratamiento térmico aplicado, compacta el material depositado y modifica la superficie.

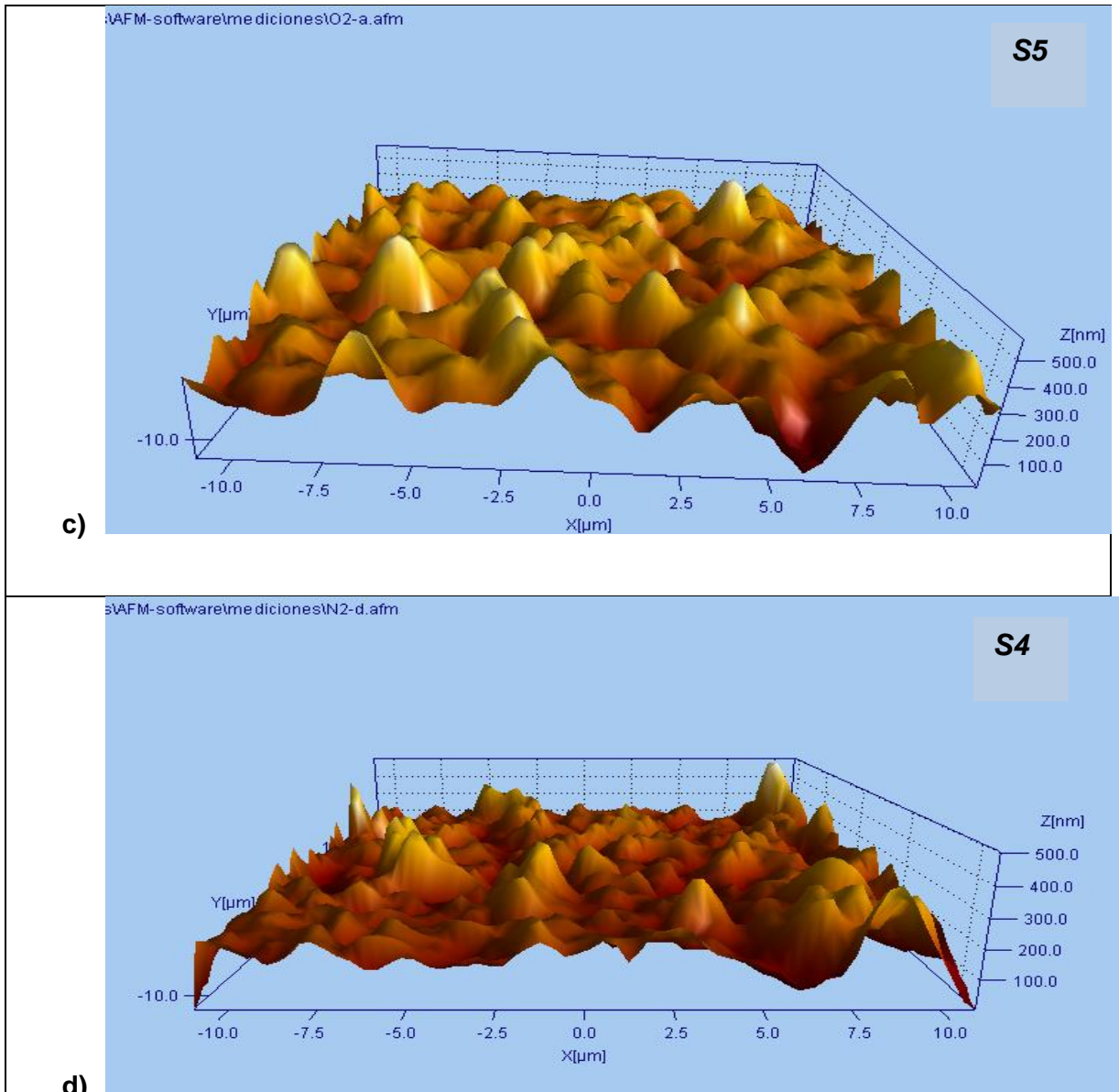


Figura 4.4. Imágenes AFM de las muestras tratadas térmicamente en c) oxígeno y d) nitrógeno.

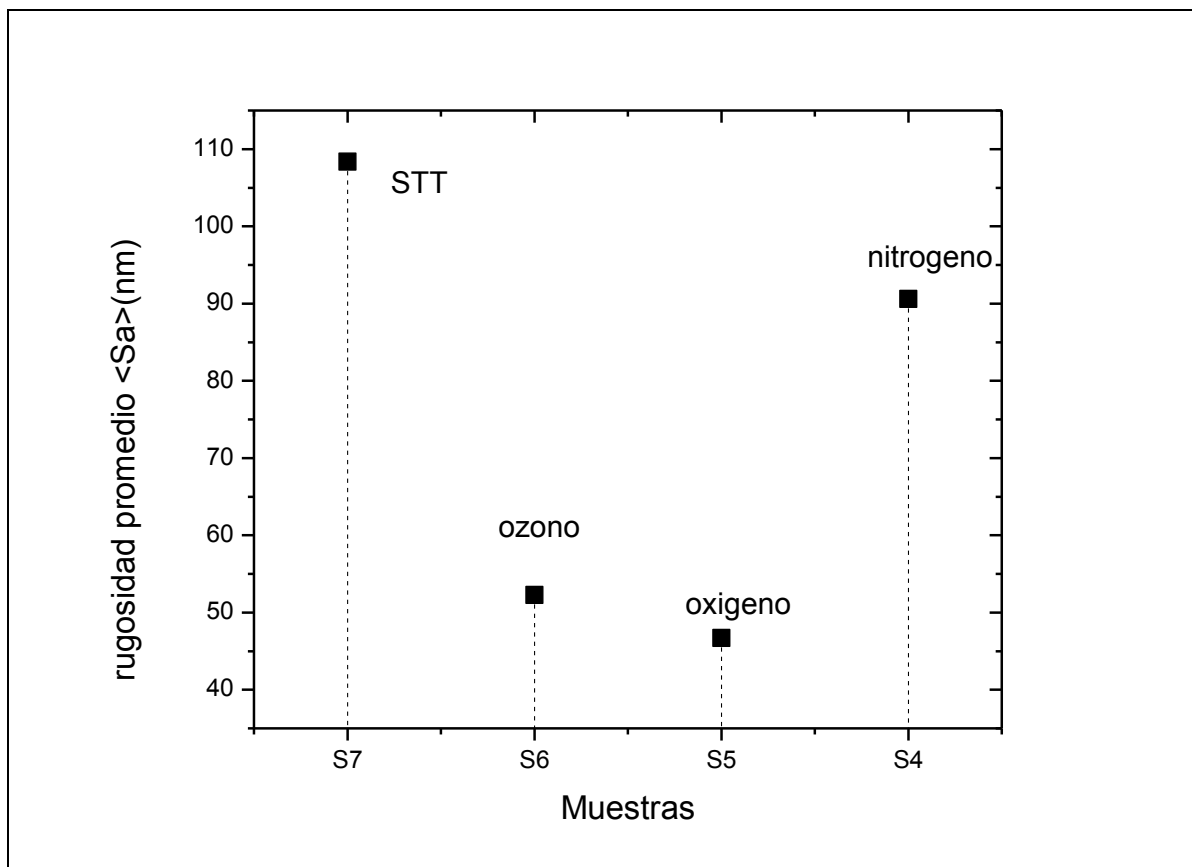


Figura 4.5. Promedio de rugosidad de las muestras obtenidas mediante electrólisis.

4.3 RESULTADOS DE XRD

Los resultados de la caracterización de rayos X se presentan en la Figura 4.6 (a-d). El difractograma de la muestra S7 corresponde a un material amorfo, el pico que presenta en aproximadamente 25° se atribuye al complejo formado producto de la reacción. El difractograma de la muestra S6 además del pico en 25° , se observan aunque de manera incipiente otros picos cuyas posiciones son 30.14° , 30.56° , 31.64° , 37.42° y 38.40° que corresponden a los planos (400), (100), (002), (401) y (-311) respectivamente, del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [5] y el pico que presenta una intensidad mayor se localiza en 35.20° y corresponde al plano (111) de este óxido. El difractograma de la muestra S5 presenta la mayor intensidad en los picos además de que aparecen otros, por ejemplo el plano (-111), lo que indica una mejora en la calidad cristalina del material y además de que este es policristalino, el pico correspondiente a los precursores desaparece. En el difractograma de la muestra S4 se observan los picos de difracción que corresponden a los planos (002), (111) y (-311) del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, pero la intensidad de estos es menor. De acuerdo con estos resultados la muestra tratada térmicamente en oxígeno es la que presenta una mejor cristalinidad. Por otro lado, probablemente si se aplicara más tiempo de tratamiento térmico con flujo de ozono o nitrógeno, se eliminaría el pico correspondiente a los precursores.

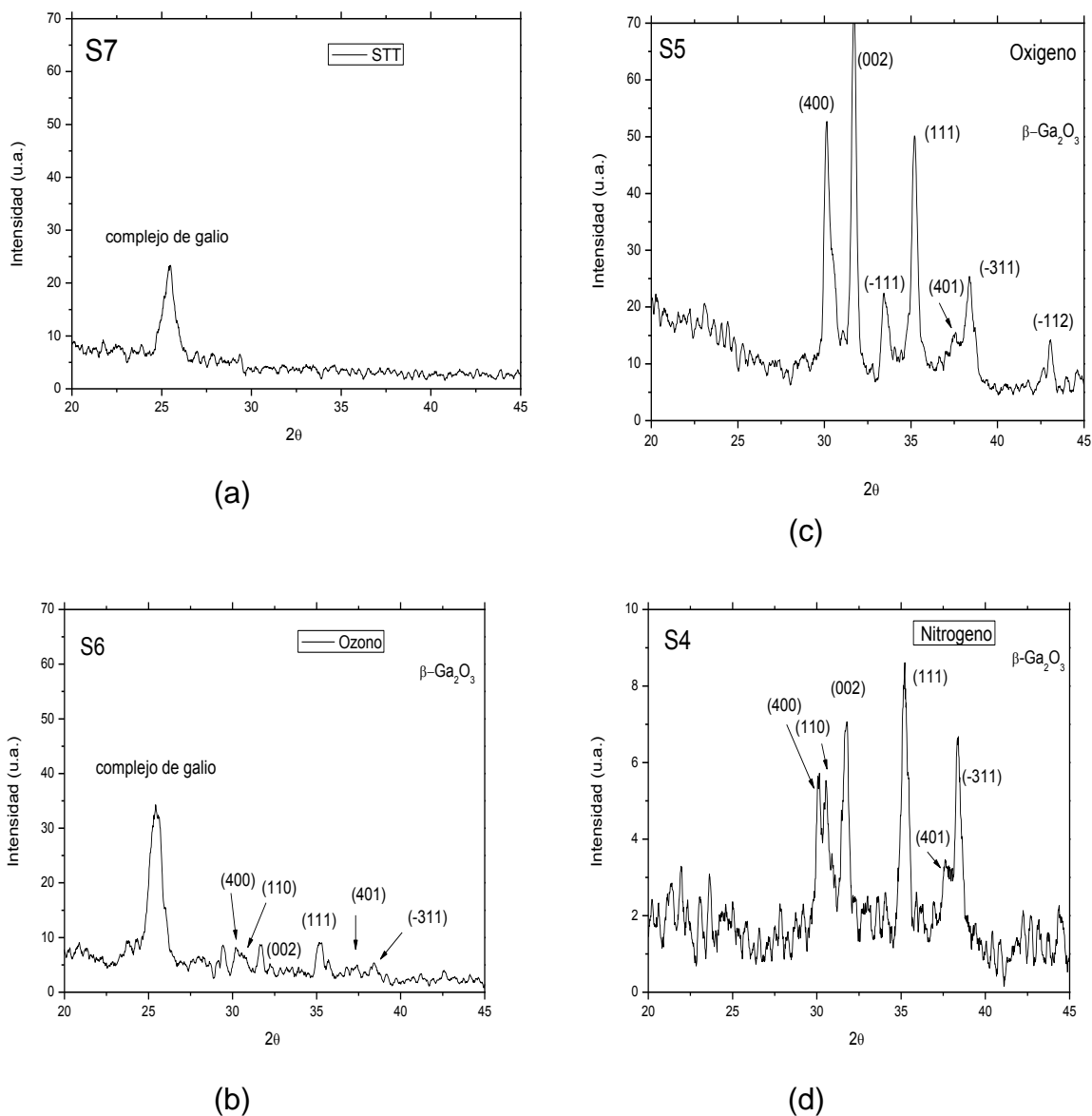


Figura 4.6. Difractogramas de las muestras obtenidas sin tratamiento térmico (a) y recocidas a 900 °C por una hora en flujo de b) O₃, c) O₂ y d) N₂.

Considerando que la muestra tratada en ambiente de oxígeno es la que presenta mejor calidad cristalina se realizó análisis de EDS y fotoluminiscencia solo a las muestras S5 y S7.

4.4 MECANISMO DE FORMACIÓN (PROPUESTA)

Varios trabajos reportan la obtención de este óxido mediante diferentes procesos en donde se forma primeramente el material GaOOH (Tabla 4.3) y después de aplicar tratamiento térmico obtienen el β -Ga₂O₃.

Tabla 4.3. Trabajos reportados por diferentes autores.

| Autor | Proceso | Observaciones |
|----------------------------|-------------------------------------|--|
| M. Ristic (2005) [2] | Sol-Gel | Precursor Isopropóxido de galio y tetrametil hidróxido de amonio (TMAH) |
| Jie Zhang (2005) [1] | Hidrotermal | Soluciones de GaCl ₃ -H ₂ O-NaOH |
| Xiaohe Liu (2007) [3] | Hidrotermal | Polvos de β -Ga ₂ O ₃ - Na ₃ N – Hidrazina (N ₂ H ₄) |
| Guocong Liu (2008) [6] | Hidrotermal | Óxido de galio hidratado-dietilenglicol |
| Godhuli Sinha (2009) [7] | Solvotermal | Galiometálico-HCl-etilendiamina |
| Chih-Chia Huang (2010) [8] | Ablasion laser y proceso de reflujo | Galio metálico - bromuro cetil-trimetilamonio (CTAB) y poli-vinil pirrolidona (PVP) |
| Yu Quan (2010) [9] | Hidrotermal | Nitrato de galio y sodio dodecil-benceno-sulfonato |

K. Girija [5], reporta la obtención de este óxido mediante un proceso de precipitación controlada por condensación-reflujo utilizando nitrato de galio y urea como precursores. De la precipitación ocurre la nucleación de los elementos para formar partículas de GaOOH y el difractograma correspondiente a este material se puede observar en la Figura 4.7.

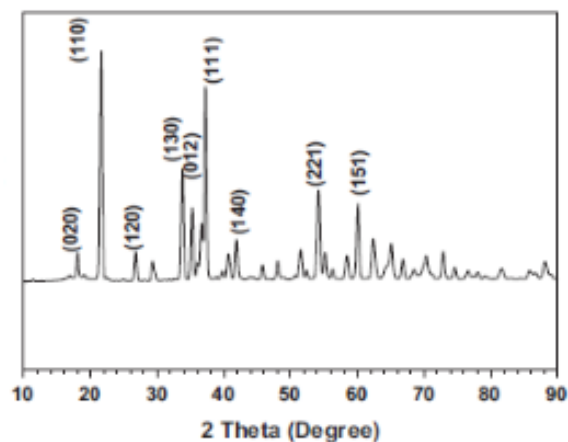
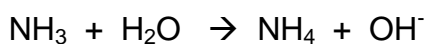


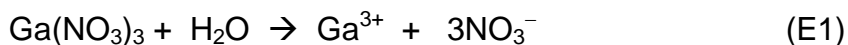
Figura 4.7. Difractograma de GaOOH, reportado por K. Girija.

Y durante este proceso se llevan a cabo reacciones de hidrólisis y condensación de acuerdo a las siguientes reacciones:

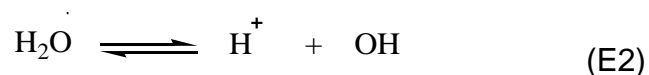


En el proceso de electrólisis proponemos un mecanismo diferente, debido a que en el resultado de rayos X de la muestra sin tratamiento térmico se presenta solo un pico de difracción que es asignado a los precursores utilizados.

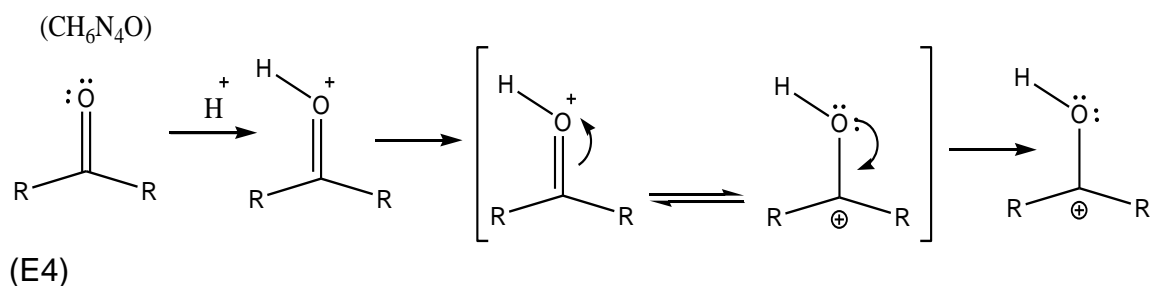
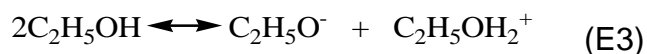
La disolución del nitrato de galio genera iones de galio (E1)



Las moléculas de agua generan cationes de hidrógeno e iones hidroxilo (E2);



El etanol y la carbohidrazida en presencia de H^+ , genera los iones (E3 y E4)



El ion $N_4H_6C-OH^+$ es inestable y se considera que la carga positiva se mueve hacia el próximo átomo, en este caso el átomo de carbono (E4).

La carbohidrazida es un agente quelante que puede formar complejos con iones metálicos, actúa como un ligantetridentado que captura al metal mediante el oxígeno y el nitrógeno de los grupos NH_2 como se observa en la Figura 4.8 a-b.[10]. Al aplicar la corriente, los iones positivos se dirigen hacia el silicio y en la superficie de este se forma el complejo carbohidrazida-galio (Figura 4.8).

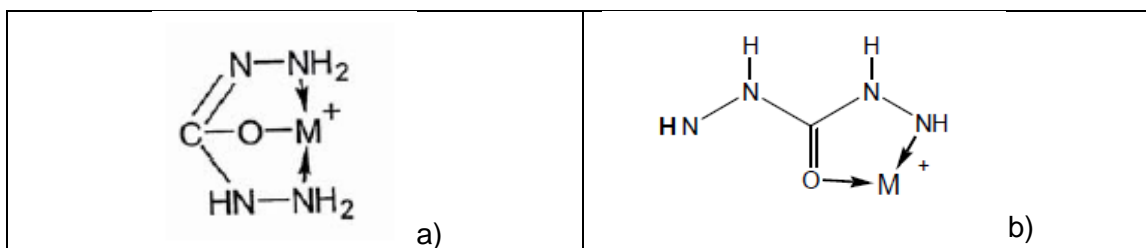


Figura 4.8. Complejos metálicos con carbohidrazida, tomado de Mohammed Gaber (2004) [10].

Al aplicar la corriente, los iones positivos se dirigen hacia el silicio y en la superficie de este se forma el complejo carbohidrazida-galio-etanol (Figura 4.9).

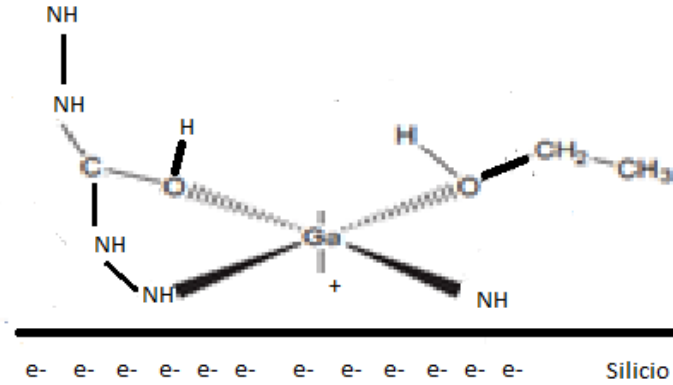
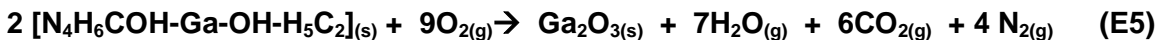


Figura 4.9 Complejo carbohidrazida-galio-etanol. Tomado y modificado de A. Kagkelari [11].

Con el tratamiento térmico aplicado se llevan a cabo reacciones de hidroxilación del ion metálico y la subsecuente deshidratación, formando productos en fase gas que se desorben de la superficie y da lugar a la formación del β - Ga_2O_3 de acuerdo a la siguiente reacción.



4.5 RESULTADOS DE EDS

El resultado del análisis de EDS se presenta en la Figura 4.10. En las imágenes se puede observar dos aspectos, el primero es la modificación de la superficie después del tratamiento térmico aplicado y segundo la distribución de los átomos contenidos en el material. En la Figura 4.10 (a), se observa la morfología de la muestra S7 y se observa una textura en forma de placas y la Figura 4.10 (c), presenta la distribución de los átomos que están presentes en el material, los cuales son galio, oxígeno, nitrógeno, carbono, y silicio. Se observa también tres puntos con una concentración alta de átomos de galio en regiones aisladas, pero en general se observa una distribución uniforme. En la imagen de la muestra con tratamiento térmico (Figura 4.10 (b-d)) se observa una textura rugosa y la distribución de los átomos de galio y oxígeno es uniforme.

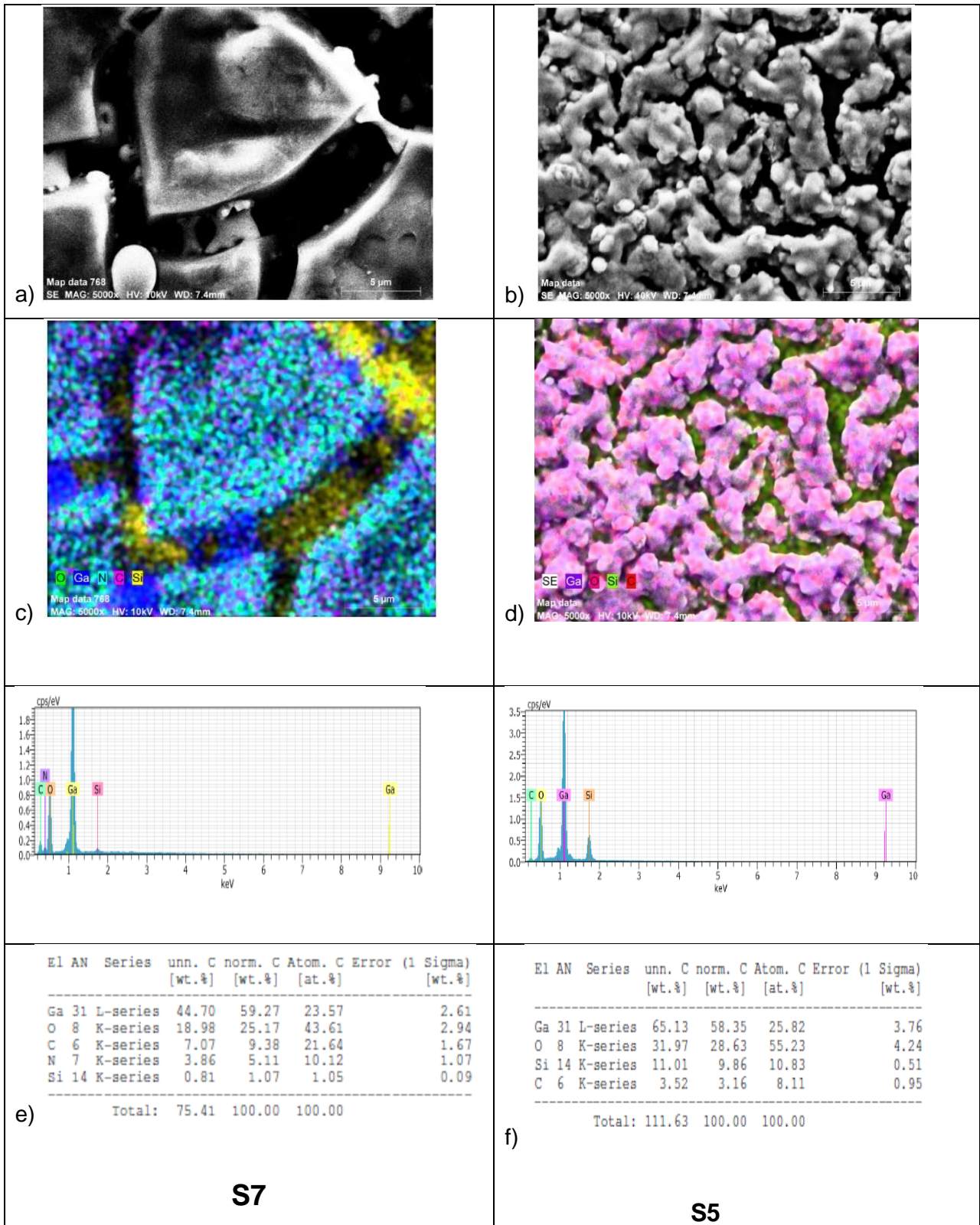


Figura 4.10. Imágenes y espectros de EDS de las muestras S7 y S5.

4.6 RESULTADOS DE UV-VIS

En la Figura 4.11, 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 $\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$, 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 gráfico de $(\alpha hv)^2$ vs hv , el valor de la energía se pudo obtener. La muestra S7 presenta un cambio en la absorción en aproximadamente 250 nm (4.95 eV) lo que indica que el material es amorfo, además el cambio en 300 nm (Figura 4.11. *) Es debido al complejo de galio formado. Se ha reportado que la absorción característica del grupo $-C=O$ ($\pi^* \leftarrow n$) ocurre en 270-290 nm [12], lo que indica corresponde al precursor carbohidrazida. En los espectros correspondientes a las muestras con tratamiento térmico se observa que las partículas absorben energía en el intervalo de 3.0 a 4.5 eV, un cambio importante en la intensidad de la absorbancia se presenta de 4.4 eV a 4.5 eV, es observado un comportamiento similar en todas las muestras y desaparece la banda de absorción de baja intensidad (Figura 4.11. *), lo cual indica que el tratamiento térmico descompone parcialmente los complejos formados. Sin embargo, también se debe considerar la participación de los precursores y de acuerdo a lo reportado por H. Irie et al [13], la absorción en la región de baja energía es debido a que el carbono interactúa con el material. Los cambios en la absorbancia se aproximan al valor de energía del ancho de banda prohibida (gap) del β -Ga₂O₃ (4.23-5.24 eV) y se presentan en la Tabla 4.4.

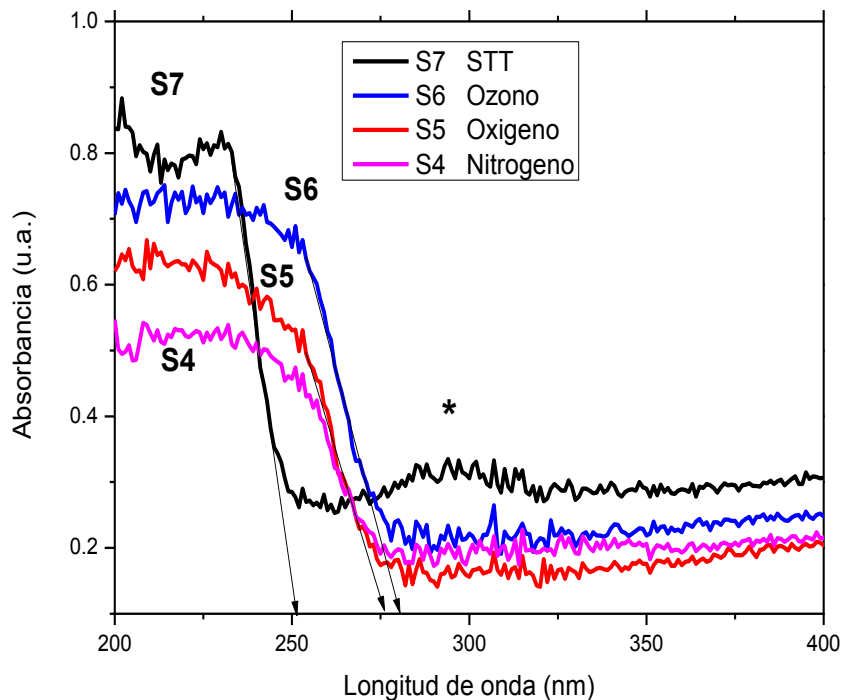


Figura 4.11 Espectros de absorción UV-Vis de las muestras S4, S5, S6 y S7.

Tabla 4.4. Valores de energía de la banda prohibida de las muestras obtenidas.

| Muestra | λ (nm) | Energía (eV) |
|---------|----------------|--------------|
| S7 | 250 | 4.93 eV |
| S6 | 280 | 4.41 eV |
| S5 | 277 | 4.48 eV |
| S4 | 277 | 4.48 eV |

4.7 RESULTADOS DE FOTOLUMINISCENCIA.

En la Figura 4.12 se presentan los espectros de fotoluminiscencia de las muestras S7 y S5. El complejo formado en la superficie del silicio presenta emisión en un amplio rango de longitudes de onda de 475 nm a 800 nm.

Se observa una intensidad importante y varios picos de emisión, el principal centrado en 600 nm, los cuales son asociados a transiciones entre estados excitados generados por la presencia de los precursores. Por otro lado, Kagkelari [11] reporta la emisión de centros luminiscentes en complejos de Galio (III) de tipo base Schiff en la región de 510 nm a 600 nm, y en esta región se localizan los máximos de emisión de las bandas observadas en la deconvolución del espectro.

En la muestra con tratamiento térmico la intensidad en la emisión se ve disminuida y la banda se localiza en el espectro visible de 475 nm y termina en el cercano infrarrojo en 700 nm. La deconvolución del gráfico realizado con el programa Origin 8.0, muestra tres bandas de emisión centradas en 510, 543 y 597 nm respectivamente. Godhuli Sinha [7] reporta propiedades luminiscentes de Ga_2O_3 en la región de 475 nm a 650 nm e indica que la emisión es generada por la presencia impurezas. Considerando esto se puede atribuir a niveles de energía debido a la presencia de carbono esto de acuerdo con los resultados de EDS, así como también la emisión puede ser generada por un gran número de defectos presentes en el material.

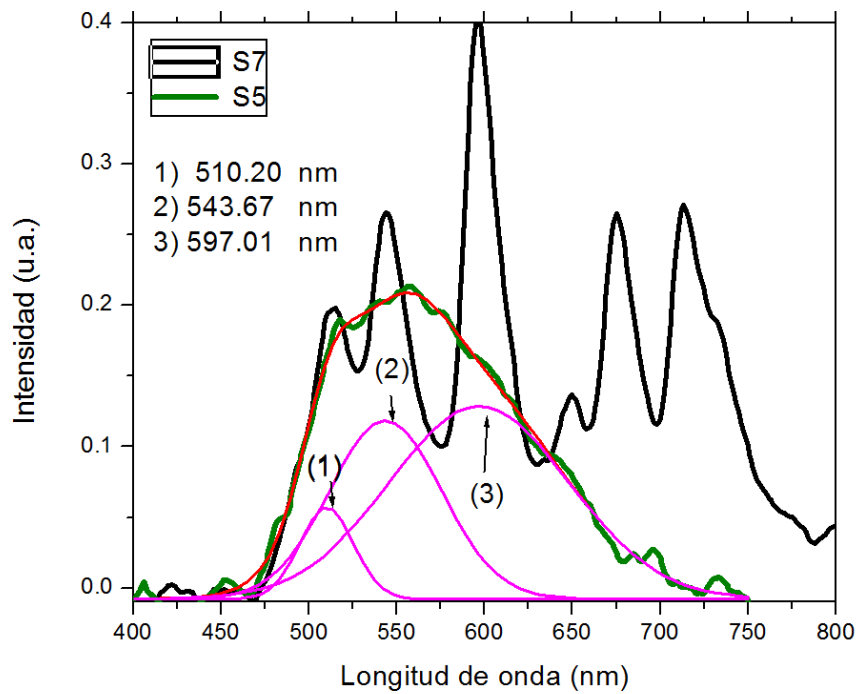


Figura 4.12 Espectros de fotoluminiscencia obtenidos a temperatura ambiente de las muestras S5 y S7.

En ambos espectros, se observa una banda de emisión de baja intensidad en 450 nm, se ha reportado la emisión del óxido de galio en 455 nm [1, 4, 9], la cual es asignada a la recombinación de electrones de un nivel donador generado por vacancias de oxígeno (V_o) a un nivel aceptor generado por pares de vacancias de galio y oxígeno (V_{Ga}, V_o).

Conclusiones

- La electrólisis es una técnica sencilla y poco utilizada en la síntesis de materiales, la cual representa una alternativa para obtener materiales con características diferentes a los obtenidos con otras técnicas.
- Se obtuvieron partículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mediante electrólisis y tratamiento térmico a una temperatura de 900 °C y la calidad cristalina de este material es mejor cuando se trata térmicamente en ambiente de oxígeno, lo que indica que el gas contribuye con átomos de oxígeno para la formación de este material en su fase más estable.
- Los resultados de la caracterización mediante rayos X y espectroscopia de absorción UV-Vis realizada indican la formación de este óxido.
- Un aspecto interesante son los resultados de fotoluminiscencia en donde se presenta una banda muy amplia de emisión y esta propiedad puede ser utilizada para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Bibliografía.

1. Jie Zhang, ZhiguoLiu, CuikunLin, Jun Lin. *Journal of CrystalGrowth* 280 (2005) 99–106.
2. M. Ristic', T. S. Popovic', S. Music'. *MaterialsLetters* 59 (2005) 1227 – 1233.
3. Xiaohe Liu, GuanzhouQiu, Yan Zhao, Ning Zhang, Ran Yi. *Journal ofAlloysandCompounds* 439 (2007) 275–278.
4. Zhifu Liu, ToshinariYamazaki, YanbaiShen, ToshioKikuta, NoriyukiNakatani, Yongxiang Li. *SensorsandActuators B* 129(2008) 666–670.
5. K. Giriya, S. Thirumalairajan, Astam K. Patra, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, C. Viswanathan. *Current Applied Physics* 13 (2013) 652-658]
6. Guocong Liu, XuechenDuan, Haibin Li, Dawen Liang. *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 206-211
7. Godhuli Sinha, SubhadraChaudhuri. *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 644-649
8. Chih-Chia Huang, Chen Sheng Yeh. *New Journal of Chemistry* 34 (2010) 103-107
9. You Quan, Dong Fang, Xueying Zhang, Suquin Liu, KelongHuang. *Materials Chemistry and Physics* 121 (2010) 142-146.
10. Mohammed Gaber, Shar S. Al Shihry. *Scientific Journal of King Faisal University*. Vol 5.No. 2(2004) 1425.
11. A. Kagkeleri V. Bekiari, E. Stathatos, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, T. F. Zafiropoulos, P. Lianos. *Journal of Luminescence* 129 (2009) 578-583.
12. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Ed. MC Graw Hill, pp. 601, (2001).
13. H. Irie. Y. Watanabe, k, hashimoto. *Chem let*, 32(8), (2003) 772.