



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**Facultad de Ingeniería Química
Colegio de Ingeniería Química**

Crecimiento de Nanoestructuras 1D de ZnO sobre Aluminio Anodizado

Tesis

Que para obtener el título de:

LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

DANIEL VALDIVIA MONTES

Asesor:

Dr. Alejandro Escobedo Morales

Co-asesor:

M.C. Rubén Jonatán Aranda García

Mayo 2016

A mi madre, que es mi orgullo.

Enriqueta Montes Tetzonquila

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi asesor el Dr. Alejandro Escobedo Morales y a mi co-asesor el M.C. Rubén Jonatán Aranda García, por la enseñanza y el apoyo brindado.

Agradezco también a mi familia, a mis compañeros y amigos, y a las personas que estuvieron siempre presentes, en especial a Erica.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP-BUAP) por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de tesis mediante los proyectos CB-2011-01/168027 y ESMA-ING16-I, respectivamente.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	5
1.1 Nanomateriales	5
1.2 Clases de Materiales	6
1.2.1 Semiconductores	8
1.3 Diodos (Construcción MIS).....	10
1.4 El Óxido de Aluminio	13
1.5 Proceso de Anodizado del Aluminio	14
1.6 El Óxido de Zinc	16
1.6.1 Propiedades Físicas del ZnO	17
1.7 Métodos de Obtención de ZnO Nanométrico.....	18
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	20
2.1. Metodología Experimental.....	20
2.1.1 Limpieza del Sustrato de Al	20
2.1.2 Proceso de Electropulido	20
2.1.3 Proceso de Anodizado.....	22
2.1.4 Crecimiento de Nanoestructuras de ZnO	22
2.2. Técnicas de Caracterización	23
2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido.....	23
2.2.2 Difracción de Rayos-X	24
2.2.3. Espectroscopía Micro-Raman	26
2.2.4. Mediciones de Impedancia	27
2.2.5 Análisis Metalográfico.	31
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
3.1 Proceso de Electropulido.....	32
3.2 Análisis Metalográfico.....	33
3.3 Proceso de Anodizado	34
3.4 Propiedades Estructurales	36
3.5 Propiedades Vibracionales.....	37

3.6 Morfología	38
3.7 Mediciones de Impedancia	40
CONCLUSIONES	43
REFERENCIAS	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema de la generación de pares electrón-hueco (e^-h^+) en un semiconductor debido a la absorción de radiación electromagnética.....	9
Figura 1.2. Estructura básica de un capacitor MOS.....	10
Figura 1.3. Capacitor de placas planas paralelas.....	11
Figura 1.4. Capacitor MOS con sustrato de silicio tipo-p.....	11
Figura 1.5. Capacitor MOS con sustrato de silicio tipo p, aplicando la polaridad opuesta.	12
Figura 1.6. Estructura MOS con una carga positiva a la que se le induce un campo eléctrico E	12
Figura 1.7. Estructura de la α - Al_2O_3 con secuencia de apilamiento $AaBbAcBaA$	13
Figura 1.8. Esquema representativo de los dos diferentes tipos de óxido de aluminio anódico ¹⁶ . A la izquierda la alúmina tipo barrera y a la derecha la alúmina tipo porosa. ...	15
Figura 1.9. Diagrama esquemático de la cinética de crecimiento del poro sobre el óxido de aluminio anódico. (a) Modo potencióstato ($V=$ constante); (b) modo galvanostato ($I=$ constante). También se muestran las 4 etapas de desarrollo del poro ¹⁶	16
Figura 1.10. Estructura cristalina de ZnO tipo wurtzita.....	17
Figura 1.11. Colección de nanoestructuras de ZnO sintetizadas bajo condiciones controladas por el método de evaporación térmica. ⁴	19
Figura 2.1. a) dispositivo de teflón empleado para soportar el electrodo de trabajo y el contraelectrodo; b) reactor enchaquetado en donde se realizaron los procesos de electropulido y anodizado.....	21
Figura 2.2. Montaje experimental empleado para los procesos de electropulido y anodizado.....	21
Figura 2.3. a) Dispositivo de teflón empleado para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO sobre un sustrato de aluminio anodizado; b) montaje experimental empleado para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO.....	22
Figura 2.4. Posibles señales generadas de la interacción de un haz de electrones con una muestra.....	24
Figura 2.5. Difracción de los rayos-x en los planos cristalinos de un sólido.....	25
Figura 2.6. Diagrama de niveles de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman.....	27

Figura 2.7. Estructura de un capacitor.....	28
Figura 2.8. Sistema básico para medición de curvas C-V.	28
Figura 2.9. Curva típica C-V de alta frecuencia para un MOS sobre un sustrato tipo-n...	29
Figura 2.10. Sistema básico para la adquisición de curvas I-V.....	30
Figura 2.11. Curva típica de I-V.	31
Figura 3.1. Curva corriente-tiempo típica del proceso de electropulido de los sustratos de aluminio empleados.....	33
Figura 3.2. Micrografías a diferentes magnificaciones correspondientes al sustrato de aluminio: a) sin ningún tratamiento y b) sometido a los procesos de limpieza y electropulido.	34
Figura 3.3. Comparación del sustrato de Al: sin ningún tratamiento (izq.) y sometido al proceso de electropulido (der.).	34
Figura 3.4. a) Curva característica obtenida del proceso de anodizado de sustratos de aluminio; b) curva típica del proceso de formación de alúmina tipo porosa.....	35
Figura 3.5. Patrón de difracción de la estructura tipo MIS (ZnO/Al ₂ O ₃ /Al).	36
Figura 3.6. Espectro Raman de la estructura tipo MIS (ZnO/Al ₂ O ₃ /Al).....	38
Figura 3.7. Micrografías SEM de las estructuras de ZnO crecidas sobre el sustrato de aluminio anodizado (Al ₂ O ₃ /Al).	39
Figura 3.8. Curvas características I-V del sustrato de Al electropulido y anodizado (Al ₂ O ₃ /Al).	41
Figura 3.9. Curva característica C-V de la estructura tipo MIS (ZnO/Al ₂ O ₃ /Al) correspondiente con un capacitor MOS.	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas relevantes del ZnO¹⁹. 18

Tabla 2. Parámetros de red calculados y reportados para el ZnO tipo wurtzita ($P6_3mc$).. 37

RESUMEN

Debido a sus atractivas propiedades físicas, el ZnO es considerado un material potencial para la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Al respecto, diversas técnicas de crecimiento se han desarrollado a fin de garantizar el control requerido de éstas para la fabricación de dispositivos comerciales. En la constante búsqueda por mejorar las características de los dispositivos existentes, los materiales de baja dimensionalidad han demostrado ser una alternativa prometedora.

En el presente trabajo se reporta la fabricación de una estructura tipo metal-aislante-semiconductor (MIS, por sus siglas en inglés) basadas en nanoestructuras de ZnO. La estructura ZnO/Al₂O₃/Al obtenida fue estudiada mediante difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía micro-Raman y mediciones de impedancia. Los resultados demuestran que es posible crecer nanoestructuras de ZnO mediante la ruta química hidrotérmal sobre sustratos de aluminio anodizado (Al₂O₃/Al) obtenidos mediante los procesos electroquímicos de electropulido y anodizado.

INTRODUCCIÓN

Del siglo pasado a la fecha se han dado pasos agigantados en el terreno de los servicios y dispositivos asociados a la producción de energía, servicios de transporte y sistemas de comunicaciones¹, que ahora son accesibles a un mayor número de personas en comparación con las décadas pasadas. Esto es posible parcialmente gracias a la gran cantidad de esfuerzos que se han realizado en múltiples líneas de investigación entre las que destacan los avances logrados en ciencia y tecnología de los materiales, donde el estudio y control de las propiedades físicas y químicas fue pieza clave para ello, logrando así introducir mejoras constantes en tales servicios y dispositivos, ya sea en cuanto a su rendimiento, su funcionalidad o las dimensiones de estos. Sin embargo, la investigación referente al comportamiento y propiedades de los materiales que requiere realizarse es aún vasta. Así, con la generación de nuevo conocimiento en relación al control de las propiedades de los materiales, en principio, se facilitaría el encontrar soluciones o plantear nuevas alternativas a los obstáculos, problemas y necesidades de la ciencia, la tecnología, y de la sociedad en general, que permitan mejorar las condiciones de vida actuales.

Algunas de las propiedades físicas de los materiales pueden ser manipuladas controlando su tamaño y microestructura. Por ejemplo, obteniendo materiales a escala nanométrica es posible observar propiedades diferentes a sus contrapartes en bulto². El estudio de los materiales nanométricos es relativamente nuevo, experimentando en años recientes un gran auge. Las nanoestructuras unidimensionales (1D) tales como: nanorrodillos, nanoalambres, nanotubos, nanohilos y nanoagujas han atraído una atención considerable en los últimos años debido a sus propiedades inusuales y aplicaciones potenciales. Como resultado, las aplicaciones que se han encontrado para estos sistemas se han incrementado notoriamente, al punto de que hoy en día la nanociencia es considerada un área de investigación con la capacidad para brindar posibles soluciones a problemas de relevancia social que involucren desarrollos en los campos de la electrónica, optoelectrónica, medicina, medio ambiente, química, entre otros.

Es importante hacer notar que, para poder incrementar el aprovechamiento de las propiedades de los materiales es deseable primero entender su origen y comportamiento.

Este es un principio básico en la ciencia e ingeniería de materiales, y ahora que se tiene un interés por los materiales nanométricos, surge la necesidad de determinar sus propiedades y comportamiento en función de sus características (tamaño, forma, composición, microestructura) para luego aprovecharlas en aplicaciones novedosas o de manera más eficiente en las ya conocidas.

Existen diferentes tipos de materiales como son: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos. De entre estos destacan los semiconductores por la variedad de aplicaciones en las que son utilizados, mismas que se han incrementado al paso de los años. Unas de las áreas de mayor aplicación de los semiconductores son la electrónica y la optoelectrónica, dando como resultado que los dispositivos basados en esta clase de materiales prácticamente se encuentran en todos los sectores que influyen en la vida cotidiana, como son las comunicaciones, el comercio, el entretenimiento, de salud, etc.. Por esta razón parte de las expectativas de las futuras tecnologías están centradas en dispositivos basados en materiales semiconductores, dado que los semiconductores y la tecnología que con estos se ha desarrollado ha resultado en llamar a los tiempos modernos “la era de la electrónica”.

De entre los semiconductores binarios se encuentra el óxido de zinc (ZnO), el cual es un compuesto que se ha estudiado ampliamente desde hace varias décadas a razón de sus propiedades físicas y químicas. El ZnO es considerado un material versátil por las diferentes morfologías que de este se pueden obtener. Así, nanorrodillos, nanotubos, nanoanillos, nanohilos, etc.^{3,4}, han sido obtenidos mediante diversas técnicas de crecimiento. A esta variedad de estructuras se les han encontrado aplicaciones muy diversas como: piezoeléctricos, transductores, guías de onda ópticas, dispositivos de onda acústica de superficie, varistores, fósforos, óxidos conductores transparentes, emisores de campo, detectores de luz UV⁵, y en la espintrónica⁶, por mencionar sólo algunas. Esta cantidad de aplicaciones, de las cuales es materia prima el ZnO, requerirán de grandes cantidades de este material, y será posible de satisfacer esta demanda siempre y cuando se considere el costo de producción, velocidad de producción y la factibilidad de llevar el proceso de obtención a escala industrial. Lo anterior sugiere la pertinencia del desarrollo de nuevos métodos de obtención de nanoestructuras de ZnO –y otros materiales de escala nanométrica– que cubran dichos aspectos.

De la amplia variedad de nanoestructuras en que puede obtenerse el ZnO, sobresalen las de carácter 1D (tubos, rodillos, alambres), debido a que sus propiedades

catalíticas, eléctricas, optoelectrónicas y piezoeléctricas⁷ pueden aprovecharse en aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos de alto rendimiento, diodos emisores de luz, transistores de efecto de campo, láseres ultravioleta y sensores químicos⁸.

Con todo lo explicado anteriormente se deduce que el hecho de no conocer las propiedades de los materiales nanoestructurados, y los mecanismos por los cuales éstas se rigen representa un problema a vencer, resultado de lo cual se lograría un pleno aprovechamiento de las propiedades de éstos en nuevas tecnologías, que de otro modo no sería posible. Así, en este contexto, el objetivo general del presente trabajo es el de crecer nanoestructuras 1D de ZnO mediante la ruta hidrotermal sobre sustratos de aluminio anodizado, con la finalidad de obtener estructuras que puedan ser utilizadas en la construcción de dispositivos electrónicos basados en la arquitectura MIS.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Nanomateriales

Un nanomaterial se puede definir como aquel en el cual al menos una de sus dimensiones mide menos de una micra (<1000 nm), comúnmente sus dimensiones oscilan entre 1 y 100 nanómetros. Los nanomateriales surgen con la necesidad de estudiar en mayor detalle las propiedades de los materiales a nivel microscópico. Uno de los métodos empleados para tal estudio consistió en la posibilidad de fabricar estructuras con dimensiones cada vez más diminutas, hasta llegar a la escala nanométrica, es decir del orden de 1×10^{-9} m, donde el comportamiento de los materiales no necesariamente corresponde a sus contrapartes en bulto, asimismo sus propiedades también cambian según la morfología del material por lo que se ha mejorado continuamente la precisión con la que se fabrican tales estructuras.

Actualmente la nanociencia es la rama de la ciencia que se encarga del estudio de materiales de dimensiones nanométricas, la cual consiste en el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales, así como del estudio de las relaciones entre las propiedades o fenómenos físicos y las dimensiones del material. Una de las áreas importantes en el campo de la nanotecnología es la síntesis de materiales nanoestructurados. Gracias a ésta se han dado pasos agigantados en la nanociencia, debido al desarrollo de técnicas de estudio y procesos de síntesis cada vez más sofisticados, optimizados, fiables y económicos, buscando que las nanoestructuras sean cada vez más funcionales. Algunas de las propiedades que se busca maximizar con la construcción de nanoestructuras es la conductividad eléctrica y las propiedades magnéticas, asimismo se busca crear instrumentos y dispositivos miniaturizados, como sensores.

En resumen la nanociencia tiene por objeto de estudio los nanomateriales y las nuevas propiedades físicas y aplicaciones que puedan tener estos mediante el control de sus dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad y composición química⁹.

1.2 Clases de Materiales

Desde que el hombre apareció sobre la faz de la tierra ha usado su ingenio para poder aprovechar los recursos naturales explotando y transformando estos a su conveniencia para mejorar así sus condiciones de vida. Actualmente este hecho sigue vigente, y es así como a lo largo de mucho tiempo se ha desarrollado la ciencia e ingeniería de los materiales, cuyo objetivo primordial es conocer en el mayor grado posible sus propiedades para determinar así sus aplicaciones.

En ciencia e ingeniería de materiales para que una sustancia sea considerada como tal, ésta debe tener un uso específico, en caso contrario simplemente se le denomina sustancia o materia. Existen formas diferentes de clasificar a los materiales, según su composición, por su origen, de acuerdo con sus propiedades físico-químicas, desde el punto de vista de la fabricación, etc. Una de las clasificaciones más generales los agrupan en cinco clases: metales, cerámicos, polímeros, materiales compuestos y semiconductores. Los tres primeros pueden relacionarse con los distintos tipos de enlaces primarios, *i.e.*, metálico, iónico-mixto y covalente, respectivamente. Por su parte, los materiales compuestos están conformados por dos o más materiales de las primeras tres categorías. En cuanto a los semiconductores, éstos constituyen una categoría aparte de materiales electrónicos que se caracterizan por poseer una conductividad eléctrica intermedia entre los conductores y los aislantes. A continuación se da una breve descripción de cada clase de materiales:

- **Metales.** Los metales son sustancias inorgánicas, que presentan un enlace atómico tipo metálico, es decir, existe una distribución compartida de los electrones (gas electrónico). Los metales son buenos conductores térmicos y eléctricos. Muchos metales son relativamente resistentes y dúctiles a temperatura ambiente y presentan alta resistencia mecánica incluso a altas temperaturas. Los metales tienen una estructura cristalina en la que los átomos están dispuestos de manera ordenada; son ampliamente usados en numerosas industrias como son: la aeronáutica, electrónica, energética, de estructuras civiles, de transporte, entre otras.

- **Cerámicos.** Los cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos los cuales están formados por elementos metálicos o metaloides y no metálicos, cuyos enlaces pueden ser de carácter totalmente iónico, o bien de carácter predominantemente iónico con algún carácter covalente (mixto). Este tipo de materiales pueden ser cristalinos, no cristalinos o mezclas de ambos. Las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico. Sus ventajas más destacables para aplicaciones industriales son: su peso ligero, alta dureza, buena resistencia al calor y al desgaste y propiedades aislantes.
- **Polímeros.** Estos materiales no destacan por sus propiedades mecánicas, en cambio por la ventaja que tienen al poderse moldear a geometrías complejas con relativa facilidad. Su composición y estructura química son simples: moléculas de grandes dimensiones lineales o ramificadas que forman cadenas formadas por la repetición de grupos de átomos (monómeros) en los que generalmente sólo intervienen C, H, O, y N. Estos materiales por su naturaleza presentan estructuras poliméricas de cadena larga y suelen ser, por lo general, al igual que los cerámicos, aislantes térmicos y eléctricos.
- **Semiconductores.** La conductividad eléctrica de los semiconductores está entre la de los aislantes y la de los conductores. En estos, el nivel de conductividad se controla para permitir su uso en dispositivos electrónicos tales como transistores, diodos, etc. Este tipo de materiales presentan predominantemente un tipo de enlace covalente, aunque también los hay con carácter iónico. Al respecto sobre la estructura cristalina de estos materiales, los semiconductores elementales (Si, Ge, y Sn) comparten la estructura cúbica del diamante (*fcc*, por sus siglas en inglés). Estos materiales se abordarán con mayor detalle en la sección 1.2.1.
- **Materiales compuestos.** Los materiales compuestos se pueden definir como una mezcla de dos o más clases de materiales. Estos están conformados por una fase

discontinua de la que dependen principalmente las propiedades mecánicas, y por una fase continua o matriz responsable principalmente de la resistencia térmica y ambiental. En estos materiales, algunas de sus propiedades son promedio lineal de las de sus respectivos constituyentes, pero algunas otras son resultado de la sinergia que presenta la unión de sus constituyentes. En lo que respecta a su conductividad (térmica y eléctrica), tienen valores muy variables que los pueden situar como conductores, semiconductores o aislantes, según sea el caso. Los materiales compuestos han sustituido a numerosos componentes mecánicos, sobretodo en la industria aeronáutica, electrónica, automotriz, de estructuras civiles y de equipo deportivo¹⁰.

1.2.1 Semiconductores

Un semiconductor es un material cuya conductividad eléctrica puede considerarse entre la de un material aislante y la de un conductor¹¹. Esto se debe a la existencia de una brecha energética en la estructura de estados permitidos localizada entre las bandas de valencia (BV) y la de conducción (BC). La diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se conoce como energía de brecha prohibida (E_g), la cual es característica de cada semiconductor. Bajo condiciones de excitación, es posible que electrones (e^-) ubicados originalmente en la banda de valencia adquieran la suficiente energía como para promoverse a la banda de conducción. Los electrones excitados dejan atrás niveles de energía desocupados, generando huecos electrónicos (h^+) en la banda de valencia (ver Figura 1.1). Luego, en caso de aplicarse un campo eléctrico los huecos se desplazan en dirección del campo, en tanto que los electrones se mueven en dirección opuesta; de esta manera los huecos electrónicos se comportan tal como si fueren partículas cargadas positivamente. En el caso de no existir un campo eléctrico, el electrón y el hueco generados por procesos de excitación se combinan emitiendo radiación electromagnética, a este evento se le conoce como recombinación del par electrón-hueco¹².

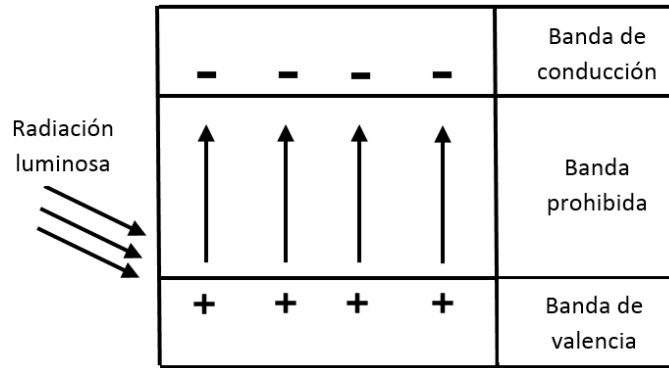


Figura 1.1. Esquema de la generación de pares electrón-hueco (e^-h^+) en un semiconductor debido a la absorción de radiación electromagnética.

La existencia de portadores de carga puede resultar en enormes diferencias entre los semiconductores. Por ejemplo en un semiconductor es posible que exista una diferencia notoria en la densidad de portadores positivos y negativos (h^+ y e^-). De hecho es posible generar diferencias notables de manera intencional, lo que da lugar a dos tipos de semiconductores: los intrínsecos y los extrínsecos.

- a) Semiconductores intrínsecos: un semiconductor es intrínseco cuando se encuentra en estado puro, sin embargo en la práctica a veces los semiconductores intrínsecos pueden contener un pequeño número de átomos como impurezas. La incorporación de estos átomos no es intencional, es decir se encuentran en el material de manera natural. Idealmente los semiconductores intrínsecos contienen únicamente átomos de los elementos que componen al semiconductor¹³.
- b) Semiconductores extrínsecos: un semiconductor extrínseco es formado a partir de un semiconductor intrínseco al que se le añade un cierto porcentaje de impurezas. Contrariamente a los semiconductores intrínsecos, que en ocasiones presentan impurezas de forma natural, en los semiconductores extrínsecos se incorporan las impurezas intencionalmente (dopamiento) a fin de modificar sus propiedades físicas. Se recurre en estos casos a diferentes técnicas para originar ésta clase de semiconductores¹⁴. En años recientes se ha puesto énfasis en el estudio de los materiales semiconductores, esto debido principalmente a que se utilizan en la fabricación de la gran mayoría de dispositivos sólidos¹⁵.

1.3 Diodos (Construcción MIS)

Las estructuras metal/aislante/semiconductor (MIS, por sus siglas en inglés), o en el caso en que el aislante sea un óxido denominadas metal/óxido/semiconductor (MOS, por sus siglas en inglés), son la base de una gran variedad de dispositivos tanto analógicos como digitales de gran importancia tecnológica. Por ejemplo, cuando se utiliza dióxido de silicio (SiO_2) como aislante, silicio como semiconductor y un metal para fabricar los contactos eléctricos, se tiene una estructura tipo MOS. El entendimiento de este tipo de estructuras es fundamental para comprender el funcionamiento de dispositivos electrónicos más complejos como el transistor MOSFET, que constituye la base de la mayoría de los circuitos integrados actuales.

La Figura 1.2 muestra la estructura básica de un sistema MOS formado por una delgada capa de SiO_2 de espesor t_{ox} , que se encuentra colocada entre un sustrato de silicio y una placa metálica. Este sistema suele denominarse capacitor MOS. La placa metálica denominada compuerta (G) puede ser de aluminio o inclusive de silicio policristalino fuertemente dopado con la finalidad de incrementar notoriamente su conductividad eléctrica. Una segunda capa metálica se deposita sobre el sustrato proporcionando un contacto eléctrico, generalmente conectado al potencial de tierra, llamado contacto de sustrato (B). El objetivo de la capa de óxido es proporcionar un aislamiento entre el metal y el semiconductor de modo que no exista flujo de corriente entre los contactos metálicos de puerta y sustrato.

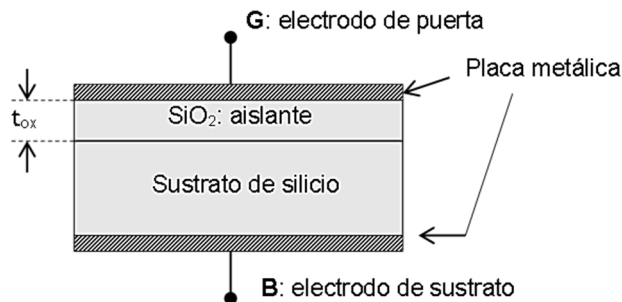
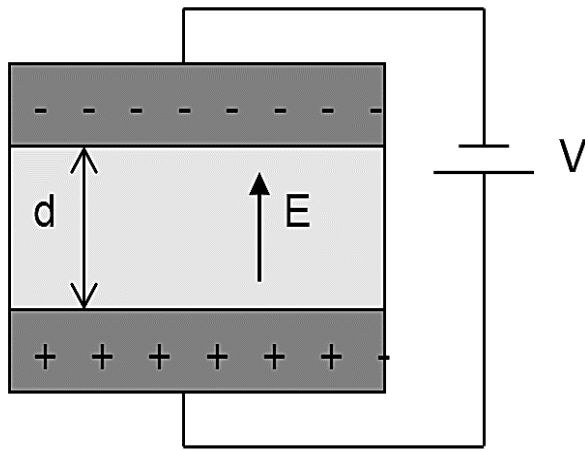


Figura 1.2. Estructura básica de un capacitor MOS.

En principio para comprender el funcionamiento de la estructura MOS se puede realizar una analogía con el comportamiento que presenta un capacitor de placas planas paralelas. En este caso, si se aplica un potencial negativo en la placa superior respecto a la placa inferior, existirá una carga sobre las placas como la mostrada en la Figura 1.3. La

placa superior será negativa y la placa inferior positiva, induciéndose un campo eléctrico E entre las placas.



En el dispositivo descrito anteriormente, la capacitancia por unidad de área es:

$$C = \frac{\epsilon}{d}$$

donde ϵ es la permitividad del dieléctrico y d la separación entre las placas.

La magnitud de la carga por unidad de área sobre cada placa es:

$$Q = CV$$

Figura 1.3. Capacitor de placas planas paralelas

En la Figura 1.4 se muestra la estructura de un capacitor MOS con sustrato de silicio tipo-p, para las mismas condiciones de polarización que el capacitor de la Figura 1.3. La parte superior del metal de puerta será negativo respecto del sustrato y se inducirá un campo eléctrico E . Si este campo penetra hacia el sustrato semiconductor, los huecos (portadores mayoritarios en este caso) experimentarán una fuerza hacia la interfaz óxido-semiconductor. Se producirá así una capa de acumulación de huecos en la unión óxido-semiconductor similar a la carga positiva de la placa inferior del capacitor de placas planas paralelas de la Figura 1.3.

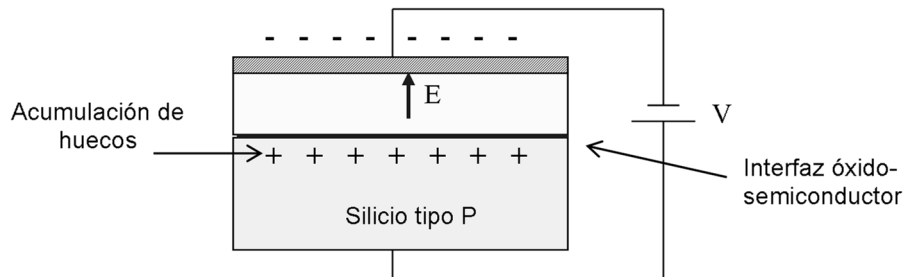


Figura 1.4. Capacitor MOS con sustrato de silicio tipo-p.

La Figura 1.5 muestra la misma estructura MOS cuando se aplica la polaridad

opuesta.

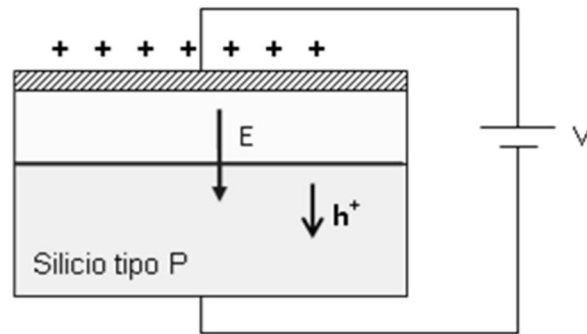


Figura 1.5. Capacitor MOS con sustrato de silicio tipo p, aplicando la polaridad opuesta.

En este caso sobre la placa metálica de puerta existirá una carga positiva induciéndose un campo eléctrico E en dirección opuesta al caso anterior. Si el campo eléctrico penetra el sustrato semiconductor, los huecos (portadores mayoritarios) experimentarán una fuerza que los alejará de la interfaz óxido-semiconductor. Se crea así una región de carga espacial negativa debido a los átomos aceptores ionizados fijos. La carga negativa en la región de vaciamiento inducida es similar a la carga negativa sobre la placa inferior del capacitor de la Figura 1.3. La situación anterior para la estructura MOS se representa en la Figura 1.6.

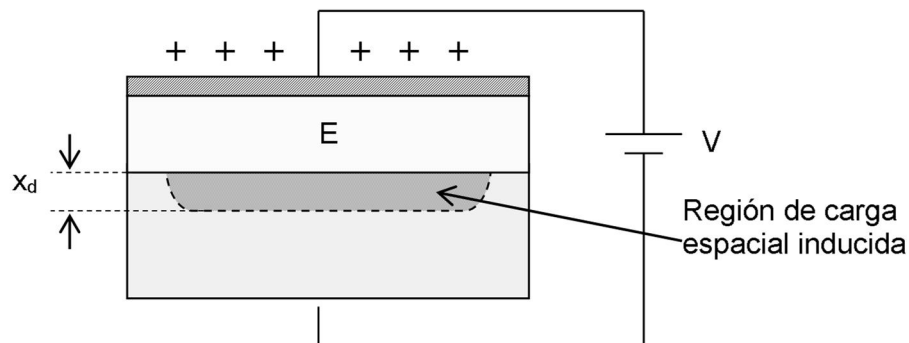


Figura 1.6. Estructura MOS con una carga positiva a la que se le induce un campo eléctrico E .

1.4 El Óxido de Aluminio

El óxido de aluminio (Al_2O_3) formado espontáneamente en la superficie de piezas de aluminio es una capa de óxido delgada pero muy densa que resulta naturalmente de la reacción del aluminio con el oxígeno o con el vapor de agua del medio a temperatura ambiente. Ésta capa alcanza en pocos minutos un espesor del orden de nanómetros (2-3 nm)¹⁶. Si se deteriora ésta mecánicamente surge espontáneamente una nueva capa. Esta capa proporciona así una protección segura al metal evitando que continúe la oxidación.

El aluminio es un metal común, pero el Al_2O_3 es característico de una familia completamente distinta: los materiales cerámicos. Éste compuesto posee características relevantes, como la de ser químicamente estable en una gran cantidad de ambientes severos, prueba de eso es su temperatura de fusión de 2020 °C y su estabilidad química en pH's entre 4 y 8.

El Al_2O_3 es un material polimorfo; de éste se ha reportado que la fase termodinámicamente más estable es la alúmina en fase hexagonal llamada corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)¹⁷. En la figura 1.7 se muestra un esquema de la estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las capas A y B están constituidas por iones de oxígeno (O^{2-}), mientras que las capas *a*, *b* y *c* representan aniones de aluminio (Al^{+3}) y vacancias catiónicas (V_{Al}).

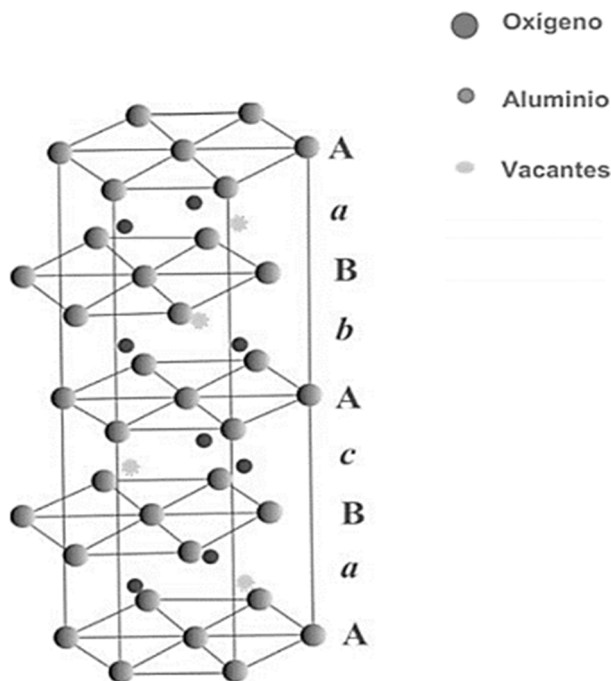


Figura 1.7. Estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con secuencia de apilamiento AaBbAcBaA.

Existen otras formas metaestables de la alúmina que pueden ser divididas en dos categorías: con empaquetamiento cúbico centrado en las caras (*fcc*) o con empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*), de los aniones de oxígeno. De la distribución de cationes dentro de cada subgrupo resultan varias formas polimórficas. Las estructuras de Al_2O_3 basadas en el empaquetamiento *fcc* de oxígenos incluyen la alúmina de transición γ (cúbica), η (cúbica), θ (monoclínica), y δ (tetragonal u ortorrómbica), mientras que las estructuras de Al_2O_3 basadas en el empaquetamiento *hcp*, están representados por la alúmina de transición α (romboédrica), κ (ortorrómbica), χ (hexagonal). La secuencia de las alúminas de transición que se forman depende fuertemente de la materia prima de partida.

1.5 Proceso de Anodizado del Aluminio

El aluminio es un elemento químico con número atómico 13, que tiene una densidad de 2.7 g/cm^3 . Se trata de un metal no ferroso. Es el metal más abundante en la corteza terrestre y el tercer elemento más abundante en la Tierra (después del oxígeno y el silicio). La obtención de este metal a partir del mineral conocido como bauxita se puede dividir en dos etapas: el método Bayer, para la obtención de alúmina, y el método de Heroult-Hall, para la descomposición de la alúmina y obtención del aluminio. Algunas de las propiedades más importantes del aluminio son su alta conductividad eléctrica y térmica, y su neutralidad magnética de elevada importancia en las industrias eléctrica y electrónica¹⁰.

La oxidación anódica del aluminio consiste en la obtención de un recubrimiento de óxido de aluminio sobre su superficie en el seno de un electrolito con la participación de un voltaje aplicado o una corriente eléctrica. Al aplicar un voltaje/corriente eléctrica entre los electrodos de la celda electrolítica, los aniones cargados negativamente migran hacia el ánodo donde se descargan con pérdida de uno o más electrones. En las soluciones acuosas, los aniones corresponden, en parte, a los iones oxígeno que se dirigen al ánodo produciendo una reacción química que genera esta capa de óxido. Durante la oxidación anódica, el aluminio cumple la función de ánodo y un metal químicamente estable, como el platino, cumple la función de cátodo.

Las propiedades morfológicas, estructurales y físicas así como la cinética del crecimiento de las películas de óxido anódico, dependen fuertemente del voltaje aplicado/corriente eléctrica, la temperatura y el tipo de electrolito usado. La naturaleza del electrolito tiene una gran importancia sobre los fenómenos que se desarrollan en la superficie anódica. Existen dos tipos de películas anódicas (ver Figura 1.8) que se pueden producir, la tipo barrera y la tipo porosa. La capa compacta de alúmina tipo barrera se forma en electrolitos neutrales (pH 5-7) como boratos, oxalatos, citratos, fosfatos, adipatos, soluciones de tungstato, etc., en los cuales el óxido anódico es prácticamente insoluble. Sin embargo la película anódica tipo porosa es formada en electrolitos ácidos, como el ácido selénico, sulfúrico, oxálico, fosfórico, crómico, málico, tartárico, cítrico, etc. en los cuales el óxido anódico es ligeramente soluble.

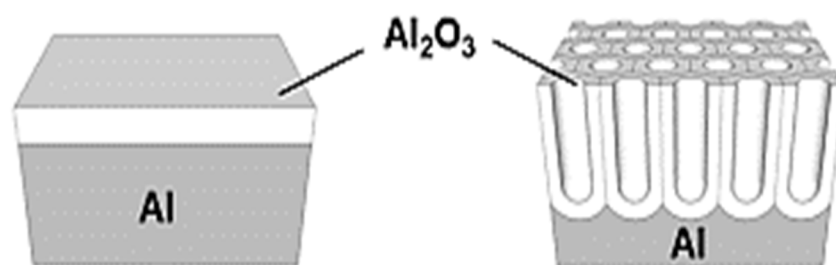


Figura 1.8. Esquema representativo de los dos diferentes tipos de óxido de aluminio anódico¹⁶. A la izquierda la alúmina tipo barrera y a la derecha la alúmina tipo porosa.

La cinética de crecimiento de los dos tipos de anodizado se puede ver en las curvas de la Figura 1.9 de la respuesta de la corriente eléctrica (1.9a) o del voltaje aplicado (1.9b) con respecto al tiempo. En estas se pueden detectar 4 etapas importantes que se representan esquemáticamente. La etapa I corresponde a la formación de la capa tipo barrera; en la etapa II, hay una propagación de caminos individuales (precursores de los poros) a través de la película barrera. En la etapa III se da la ruptura de la película tipo barrera y la estructura porosa se empieza a formar. Finalmente, la etapa IV corresponde al estado estacionario, en esta existe un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película y la disolución asistida por el campo eléctrico en la base del poro.

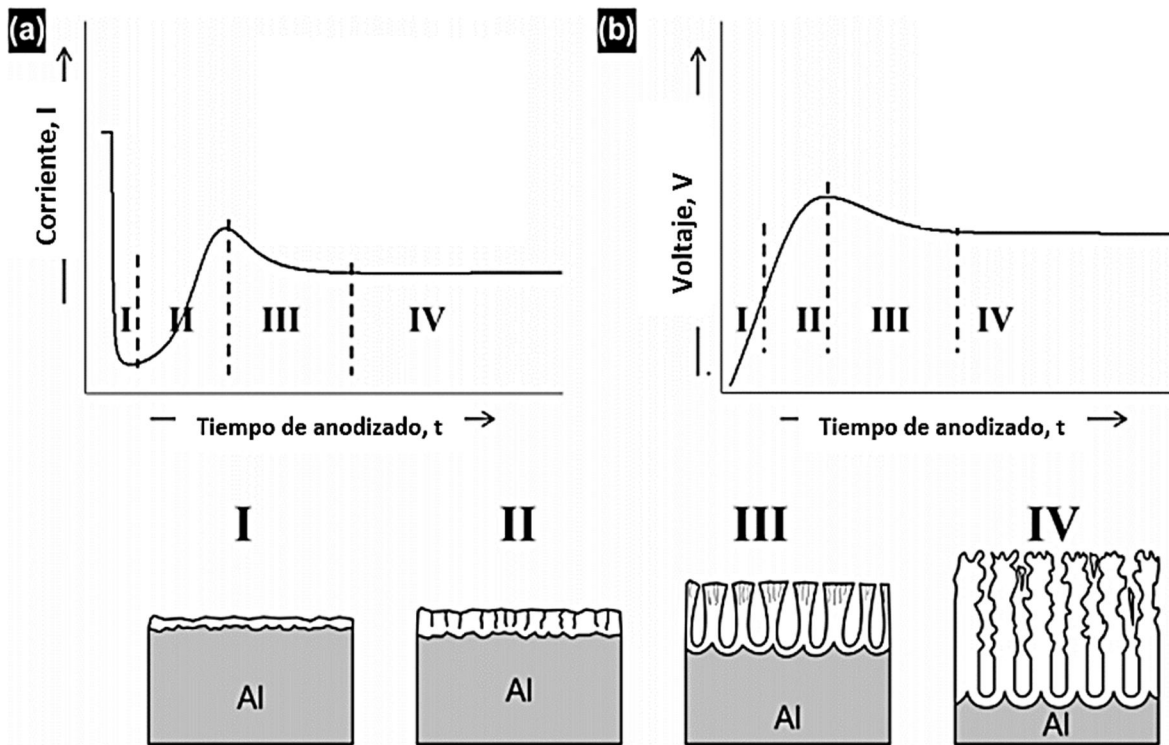


Figura 1.9. Diagrama esquemático de la cinética de crecimiento del poro sobre el óxido de aluminio anódico. (a) Modo potencioestado ($V=\text{constante}$); (b) modo galvanostato ($I=\text{constante}$). También se muestran las 4 etapas de desarrollo del poro¹⁶.

1.6 El Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto con características semiconductoras. Este material puede encontrarse de manera natural en un mineral llamado zincita, el cuál cristaliza en una estructura tipo hexagonal. Este mineral fue descubierto en 1810 por Bruce en Franklin-Nueva Jersey, Estados Unidos.

El ZnO ya se ha estudiado desde los años 30's de los cuales datan los primeros reportes que hacen referencia a sus propiedades físicas. Actualmente muchos de los estudios que se realizan sobre este material son referentes a métodos de crecimiento de nanoestructuras, y al control de sus propiedades ópticas y eléctricas¹⁸.

1.6.1 Propiedades Físicas del ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que pertenece al grupo IIB-VIA, presenta un tipo de enlace predominantemente iónico. La diferencia de electronegatividad entre el zinc y el oxígeno, 1.6 y 3.5, respectivamente, produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia.

Hasta ahora se conocen tres estructuras alotrópicas del ZnO: wurtzita, zinc blenda y tipo cloruro de sodio (NaCl). Mientras que la fase wurtzita del ZnO es la estructura cristalina termodinámicamente estable en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm, 300 K); la estructura zinc blenda puede ser estabilizada sólo creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cúbica, y la fase NaCl puede ser obtenida únicamente a altas presiones.

Alrededor de 1914 poco después del descubrimiento de la difracción de rayos-x, Bragg elucidó la estructura cristalina wurtzita del ZnO, publicando sus resultados en 1920. Esta estructura es una red hexagonal caracterizada por la interacción de las subredes de iones Zn^{2+} y O^{2-} , tal que cada ion de zinc está rodeado por cuatro iones de oxígeno formando un tetraedro y viceversa (ver Figura 1.10).

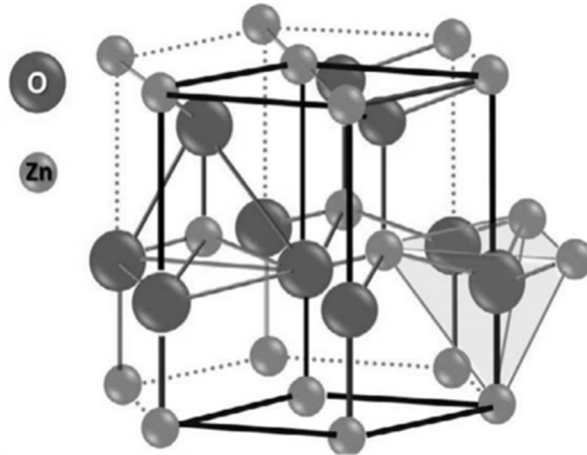


Figura 1.10. Estructura cristalina de ZnO tipo wurtzita.

Este material tiene una energía de banda prohibida directa de 3.37 eV (300 K) y una alta energía de enlace de excitón de 60 meV³ (ver Tabla 1), lo que hace posible que presente una alta emisión UV incluso a temperatura ambiente, haciéndolo un candidato potencial para la fabricación de láseres UV de estado sólido.

Tabla 1. Propiedades físicas relevantes del ZnO¹⁹.

Parámetro	Valor
Fase estable*	wurtzita ($P6_3mc$)
a_0^* (nm)	0.32495
c_0^* (nm)	0.52069
a_0/c_0	1.602
Densidad (gcm ⁻³)	5.606
Punto de fusión (°C)	1975
Conductividad térmica (W mK ⁻¹)	0.6, 1-1.2
Coefficiente de expansión lineal ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)	a_0 : 6; c_0 : 3.0
Índice de refracción	8.656
Constante dieléctrica estática	2.008-2.029
Energía de brecha prohibida* (eV)	3.37
Energía de enlace de excitón* (meV)	60
Densidad de portadores de carga (cm ⁻³)	<10 ⁶
Masa efectiva del electrón ($\times m_0$)	0.24

*300 K; 1 atm

Si bien el ZnO no es un material novedoso, la investigación relacionada con sus propiedades optoelectrónicas se ha incrementado de manera sustancial en años recientes haciendo de este un material potencial para aplicaciones en láseres emisores en el cercano ultravioleta, dispositivos fotónicos de alta eficiencia, sensores de gases, conductores transparentes, transductores piezoeléctricos, guías de onda, y especialmente en la construcción de dispositivos emisores de luz, entre otros⁷.

1.7 Métodos de Obtención de ZnO Nanométrico

Existen varios métodos para la obtención de nanoestructuras. Éstos se dividen en dos grandes grupos, los métodos que parten de estructuras grandes para luego reducir su tamaño hasta la escala nanométrica; y los métodos que consisten en la fabricación de

nanoestructuras a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Los primeros pueden hacer uso de la molienda, el desgaste, métodos químicos y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. Los segundos hacen uso principalmente de procesos químicos.

En la literatura se puede encontrar un número considerable de métodos tanto químicos como físicos para la obtención de nanoestructuras de ZnO. Entre las técnicas más socorridas se encuentran: transporte de vapor químico, evaporación térmica (ver Figura 1.11), epitaxia de haces moleculares³, erosión catódica²⁰, solvotermal, hidrotermal⁵, sol-gel²¹ y baño químico²⁰.

Los métodos químicos son utilizados ampliamente, dado que en ellos se emplean generalmente temperaturas bajas de reacción, son poco agresivos con el medio ambiente, la producción del material es escalable a niveles industriales, y principalmente, su costo es bajo comparado con los métodos físicos. Adicionalmente a estas bondades, los métodos químicos son de especial interés para el estudio de las propiedades físicas, ya que utilizando estos métodos la morfología y el tamaño del material pueden ser manipulados mediante la variación de algún parámetro experimental, como el pH, tiempo de reacción, concentración de precursores, uso de surfactantes o temperatura de reacción³.

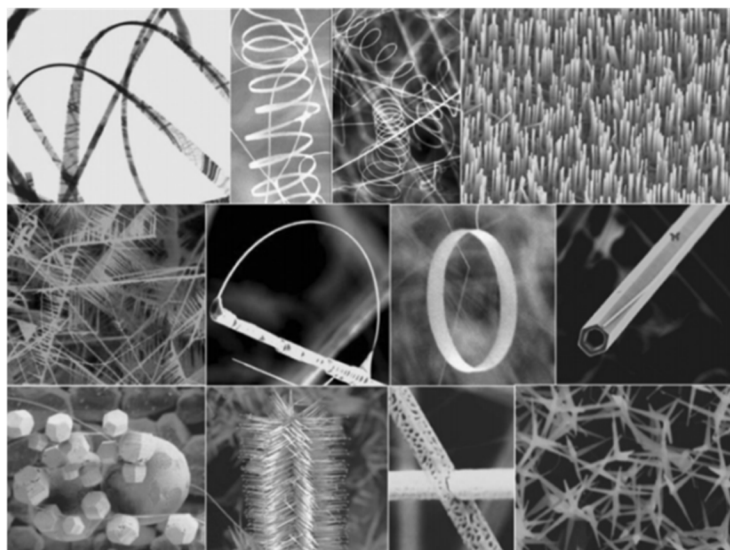


Figura 1.11. Colección de nanoestructuras de ZnO sintetizadas bajo condiciones controladas por el método de evaporación térmica.⁴

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describen las rutas químicas empleadas para la obtención de nanoestructuras de ZnO crecidas sobre sustratos de aluminio anodizado: electroquímica e hidrotérmal. Por otra parte, se presentan los principios básicos de las técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales obtenidos.

2.1. Metodología Experimental

La fabricación de la estructura MIS ZnO/Al₂O₃/Al se realizó mediante 4 etapas que se describen a continuación: 1) limpieza del sustrato de Al; 2) proceso de electropulido; 3) proceso de anodizado y 4) crecimiento de nanoestructuras de ZnO.

2.1.1 Limpieza del Sustrato de Al

Para este fin primero se cortó una lámina de aluminio de espesor 0.13 mm para tener unas dimensiones de 1 cm x 1.7 cm (99.99 %, Sigma Aldrich). Luego en un vaso de precipitados se vertieron 10 mL de etanol (99.5 %, Baker) en los que se sumergió la lámina de Al para llevar a cabo un lavado por ultrasonido (Fisher Scientific) durante 6 min. Después se enjuagó la lámina con agua desionizada ultrapura (18.2 MΩ cm, grado I, Thermo Scientific). Entonces la lámina fue sumergida en una solución de NaOH 1.5 M a 60 °C por 30 s, posteriormente se sumergió en una solución de HNO₃ 1.5 M por 15 s. Finalmente ésta se enjuagó con agua desionizada ultrapura y se dejó secar²². El procedimiento anterior se realizó con el propósito de eliminar la grasa, los contaminantes orgánicos y la capa de óxido nativo que se forma sobre el sustrato de aluminio.

2.1.2 Proceso de Electropulido

El sustrato de Al sometido al proceso de limpieza descrito en la anterior sección se sometió a un proceso de electropulido con la finalidad de remover las imperfecciones y así obtener una superficie más homogénea. Para ello se utilizó un soporte de teflón (ver

Figura 2.1a) en el que se sostuvo la lámina de Al (electrodo de trabajo), una lámina de Pt (2 cm x 2 cm, t = 0.127 mm, 99.99%, Alfa Aesar) (contraelectrodo) y un electrodo de Ag/AgCl (electrodo de referencia). Luego, en un reactor de vidrio enchaquetado se vertieron 30 mL de una solución electrolítica 1:4 v:v HClO₄:C₂H₅OH (ver Figura 2.1b). Ésta solución se mantuvo a una temperatura controlada de 10±0.5°C²². Una vez estabilizada la temperatura de la solución se colocó el soporte de teflón en dicho reactor. Posteriormente, los electrodos de trabajo, contraelectrodo y de referencia se conectaron a un bipotenciostato (ver Figura 2.2). El proceso de electropulido de sustratos de Al se llevó a cabo manteniendo constante la concentración de la solución electrolítica y la temperatura, aplicando un voltaje de 4 V durante 4 min.



Figura 2.1. a) dispositivo de teflón empleado para soportar el electrodo de trabajo y el contraelectrodo; b) reactor enchaquetado en donde se realizaron los procesos de electropulido y anodizado.

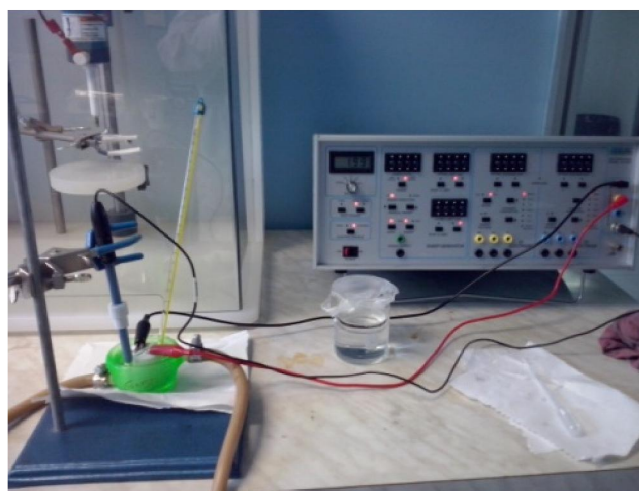


Figura 2.2. Montaje experimental empleado para los procesos de electropulido y anodizado.

2.1.3 Proceso de Anodizado

Este proceso se llevó a cabo para obtener la barrera aislante (Al_2O_3) sobre el sustrato metálico (Al). Para este proceso se emplearon los mismos materiales usados en el proceso de electropulido (Figuras 2.1 y 2.2), excepto que la solución electrolítica fue una mezcla 0.5 M de H_3BO_3 y 0.05 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, y la temperatura se mantuvo en $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. El proceso de anodizado se llevó a cabo aplicando una corriente de 1 mA durante 5 min²³.

2.1.4 Crecimiento de Nanoestructuras de ZnO

Los nanoestructuras de ZnO se crecieron sobre un sustrato de aluminio anodizado ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) utilizando la ruta química hidrotérmal. El crecimiento de los nanoestructuras de ZnO se llevó a cabo preparando 70 mL de una solución equimolar (15 mM) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y hexametiltetramina (HMT)⁸. Para el crecimiento de las nanoestructuras se empleó un dispositivo de teflón con el propósito de poner en contacto únicamente la superficie anodizada del sustrato de Al con la solución precursora (ver Figura 2.3). El proceso de crecimiento se llevó a cabo a $90 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 2 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la solución se dejó enfriar libremente hasta que alcanzó los 50°C , después se enjuagó el sustrato sumergiéndolo en un vaso de precipitados con agua desionizada ultrapura, para finalmente secarlo a 70°C durante 10 min.

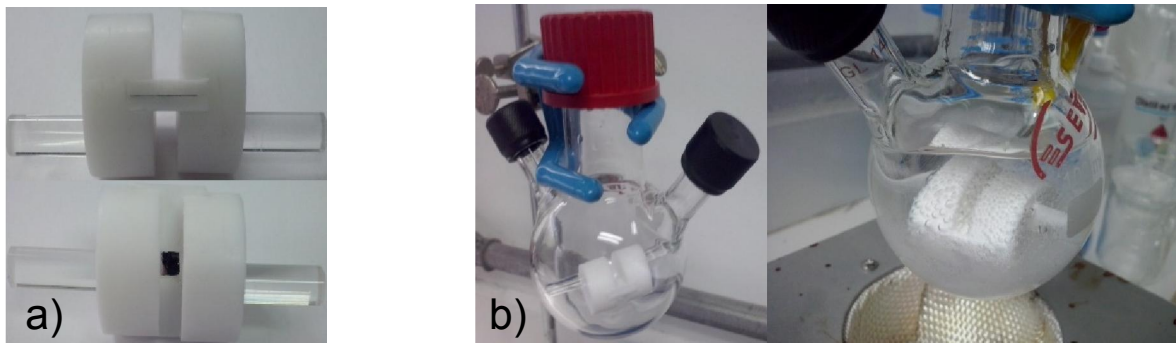


Figura 2.3. a) Dispositivo de teflón empleado para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO sobre un sustrato de aluminio anodizado; b) montaje experimental empleado para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO.

2.2. Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización que se utilizaron a fin de conocer las distintas propiedades que presentan los materiales obtenidos fueron: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-x (DRX), espectroscopía micro-Raman (μ RS), mediciones de impedancia y análisis metalográfico. Tales técnicas son descritas a continuación.

2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y el análisis de la microestructura y morfología [a escalas del orden de micrómetros (10^{-6} m) o inclusive nanómetros (10^{-9} m)].²⁴ En esta técnica un haz de electrones se hace incidir sobre la muestra de interés con la finalidad de realizar un barrido sobre la superficie que se desea analizar. Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. En esta interacción varios de los siguientes fenómenos pueden ocurrir: los electrones incidentes pueden ser absorbidos, emitidos, reflejados y/o transmitidos. Este tipo de interacciones pueden ser divididas en: interacciones elásticas e interacciones inelásticas. Las distintas señales que pueden surgir de tal interacción se presentan en la Figura 2.4.

Las interacciones elásticas son aquellas que afectan las trayectorias de los electrones en el haz. Este tipo de interacción se caracteriza por la pérdida de energía insignificante durante la colisión y por un cambio angular direccional de los electrones dispersos. Los electrones incidentes que son dispersados elásticamente con un ángulo de más de 90° se llaman electrones retrodispersados, y resultan en una señal útil para obtener imágenes de la muestra.

Las interacciones inelásticas resultan de transferir al sólido una parte o toda la energía de los electrones incidentes. La cantidad de pérdida de energía depende de si los electrones de la muestra son excitados por separado o en conjunto y de la energía de enlace del electrón al núcleo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos de la muestra conduce a la generación de electrones secundarios.

Las diferentes señales que se producen revelan información acerca de la morfología, la composición química y la estructura cristalina. De todas las señales posibles aquellas que provienen de los electrones secundarios y de los electrones retrodispersados son las responsables de formar la imagen topográfica de la muestra.

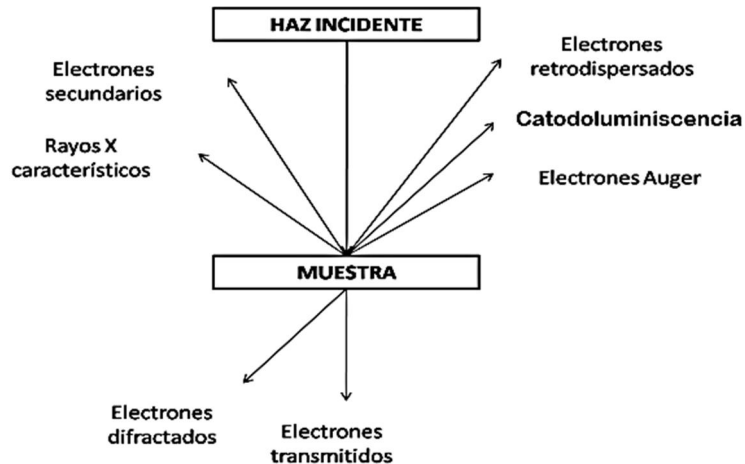


Figura 2.4. Posibles señales generadas de la interacción de un haz de electrones con una muestra.

2.2.2 Difracción de Rayos-X

En 1895 el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) detectó un nuevo tipo de radiación de alta energía; al desconocer su naturaleza recibió el nombre de rayos-x, que posteriormente se descubriría que se trataba de radiación electromagnética con longitud de onda en el orden de angstroms (10^{-10} m).

Una de las técnicas más importantes y más ampliamente utilizadas para la identificación de todo tipo de materiales cristalinos y para la determinación de sus estructuras es la difracción de rayos-x. Su utilidad es múltiple, no sólo permite conocer la estructura de un sólido, sino que además permite conocer el tamaño aproximado de los granos cristalinos. La difracción de rayos-x es un método no destructivo que requiere una mínima cantidad de muestra para su uso²⁵.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en los

sólidos debemos utilizar ondas cuyas longitudes de onda sean más o menos iguales a la distancia entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina, así como las dimensiones de los átomos son del orden de angstroms (Å). La longitud de onda de los rayos-x utilizados para la difracción oscila entre 0.5 y 2.5 Å, de ahí que sea necesario utilizar rayos-x para estudiar la estructura interna de los materiales.

La interferencia observada en los patrones de difracción de rayos-x para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente por una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la Figura 2.5. La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de las distintas trayectorias recorridas. La diferencia de trayectoria recorrida por dos haces reflejados en planos adyacentes es $2d \sin\theta$, donde d es la distancia interplanar de la familia de planos (hkl) y θ es el ángulo de incidencia. Para que estos haces interfieran constructivamente, dicha diferencia de camino debe ser igual a un número entero, n , de longitudes de onda de los rayos-x incidentes, λ . Esta condición es conocida como la Ley de Bragg, y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra el fenómeno de difracción en cristales. La ley de Bragg se expresa mediante la siguiente ecuación¹²:

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

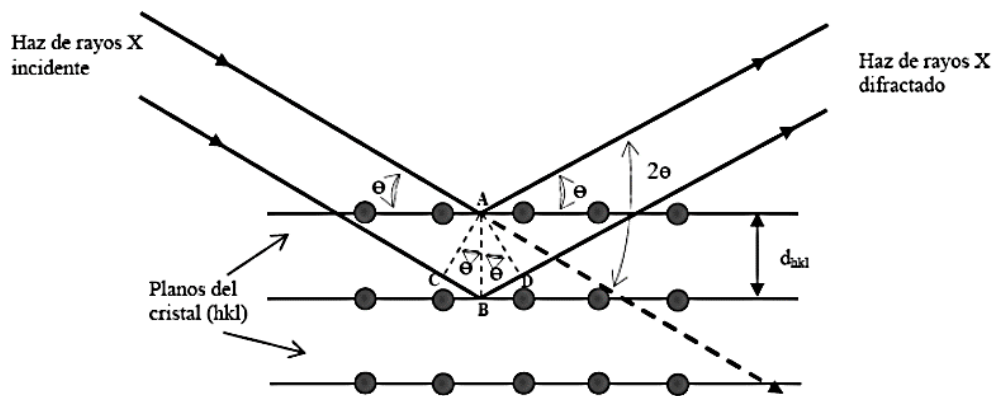


Figura 2.5. Difracción de los rayos-x en los planos cristalinos de un sólido.

En los experimentos de difracción de rayos-x se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. La posición y la intensidad de los máximos de estos diagramas permiten identificar el material y su

estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde una distancia característica entre los planos que originan el haz difractado.

La ecuación que relaciona los parámetros de red con los ángulos de difracción y los índices de Miller (hkl) para el caso particular de un material con estructura hexagonal, como es el ZnO, es la siguiente²⁵:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

Donde:

θ =ángulo de Bragg

λ =longitud de onda de los rayos-x

h, k, l =índices de Miller

a, c =parámetros de red

2.2.3. Espectroscopía Micro-Raman

La espectroscopía micro-Raman (μ RS, por sus siglas en inglés) es una técnica fotónica no destructiva y de alta resolución para el análisis molecular, que proporciona información química y estructural. Esta se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático.

La espectroscopía Raman es un tipo de espectroscopía vibracional la cual basa su funcionamiento en el efecto Raman, el cual consiste en una dispersión inelástica de un fotón por parte de los átomos que componen el material.

Mediante esta técnica se estudian los modos vibracionales y rotacionales del material analizando los fotones dispersados por el mismo. Cuando un espécimen es irradiado por luz monocromática, dos procesos se pueden llevar a cabo: la dispersión Rayleigh (dispersión elástica) y la dispersión Raman (dispersión inelástica); el primero ocurre cuando un fotón colisiona elásticamente con los átomos que componen el material, así, la radiación incidente y la radiación dispersada tienen la misma frecuencia; el segundo, y menos frecuente, ocurre si la radiación incidente difiere de la dispersada, esta a su vez puede ser de dos tipos Stokes y anti-Stokes (ver Figura 2.6). Si el material se

encuentra en un estado fundamental y después de una colisión inelástica llega a un estado vibracional virtual excitado inestable, la energía del fotón dispersado es menor a la energía del fotón incidente entonces se considera dispersión de Stokes; si por el contrario el material se encuentra en un estado excitado y después de absorber y re-emitar el fotón termina en un estado de menor energía, el fotón dispersado tendrá mayor energía que el fotón incidente, entonces a esta dispersión se le llama anti-Stokes.

Las diferencias en energía entre el fotón incidente y el dispersado corresponden a las energías de los modos vibracionales del material analizado, permitiendo de este modo su identificación.

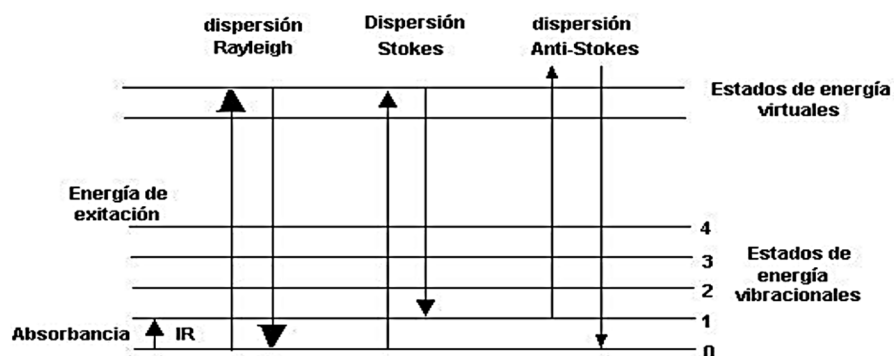


Figura 2.6. Diagrama de niveles de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman.

Para la medición de una pequeña cantidad de muestra, o cuando se requiere una resolución espacial (además de la espectral), se han desarrollado combinaciones de un microscopio óptico y un espectrómetro Raman, lo que se conoce como espectroscopía micro-Raman²⁶. En este tipo de técnica el área de la superficie de análisis es generalmente entre 500 y 1.0 μm^2 .⁷

2.2.4. Mediciones de Impedancia

Una de las estructuras de prueba más utilizadas para caracterizar las propiedades eléctricas de una estructura MOS, además de su proceso de fabricación, es el capacitor MOS. Este se forma a partir de un sustrato semiconductor que actúa como una placa del capacitor, un dieléctrico y una compuerta metálica tal como el aluminio, que es la segunda placa del capacitor.²⁷ Una representación esquemática de un capacitor MOS, como la

anteriormente descrita, se muestra en la Figura 2.7, donde t_{ox} es el grosor de la barrera aislante y V_g es el voltaje en el electrodo de compuerta.

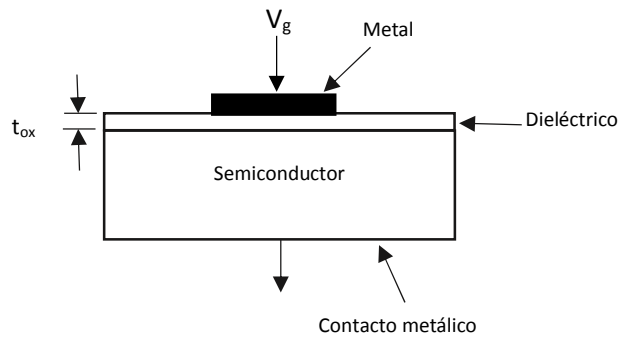


Figura 2.7. Estructura de un capacitor.

2.2.4.1 Curvas Capacitancia-Voltaje

La medición más importante para la caracterización de una estructura MOS es su capacitancia en función del voltaje de compuerta. Esto es conocido como curva capacitancia-voltaje (C-V). Con el análisis de las curvas C-V se determinan parámetros básicos relacionados con el proceso de fabricación, así como del funcionamiento eléctrico del capacitor MOS. Un esquema típico de medición se muestra en la Figura 2.8. La estructura consiste de un electrodo metálico, un óxido de compuerta y un material semiconductor. Esto forma un capacitor MOS. El capacitómetro mide la capacitancia del dispositivo en función del voltaje.

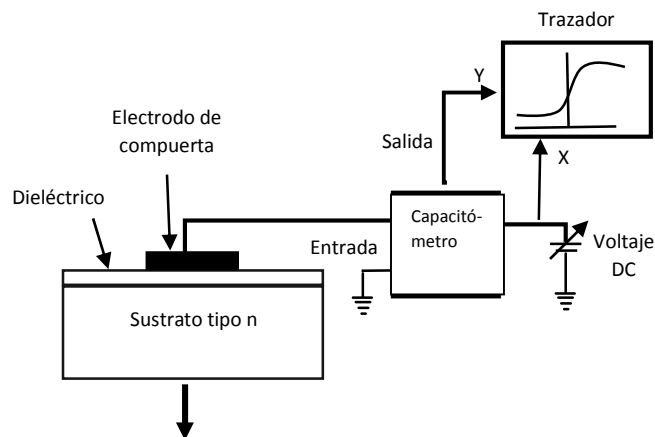


Figura 2.8. Sistema básico para medición de curvas C-V.

La obtención de curvas C-V a altas frecuencias es la técnica más ampliamente utilizada para la caracterización de estructuras MOS. La medición de capacitancia se basa en la aplicación de una polarización de pequeña señal, típicamente 50mV de AC sobrepuesto a un voltaje de DC, y midiendo la componente reactiva de la corriente resultante²⁸. Una curva C-V típica obtenida por esta técnica se muestra en la Figura 2.9.

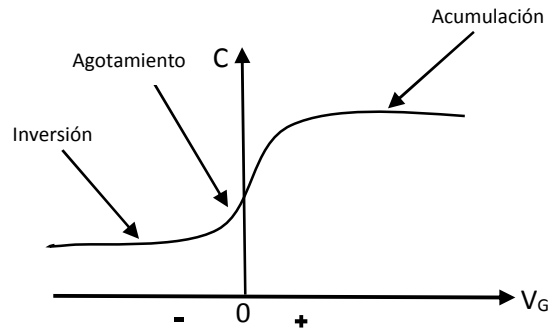


Figura 2.9. Curva típica C-V de alta frecuencia para un MOS sobre un sustrato tipo-n.

Tal y como se indica en la Figura 2.9, con una polarización negativa en la compuerta el sustrato tipo-n está en inversión, y se mide simplemente la capacitancia de un capacitor de placas paralelas con el óxido como dieléctrico. Si ahora el voltaje aplicado es ligeramente positivo, se forma una región de agotamiento en la superficie del semiconductor. Esto crea un capacitor en serie con el capacitor del óxido y produce un aumento en la capacitancia total. Cuando el voltaje de corriente directa de la compuerta alcanza y sobrepasa el voltaje de umbral, una capa de acumulación se forma en la superficie del semiconductor. Finalmente como la capa de acumulación ha alcanzado el máximo ancho posible, la capacitancia total se fija en un valor máximo.

2.2.4.2 Curvas Corriente-Voltaje

En la estructura MOS ideal se supone que la resistividad del óxido es infinita. Sin embargo, a temperaturas elevadas y/o a campos eléctricos suficientemente altos, los aislantes reales muestran una conducción apreciable de portadores de carga; e incluso se puede provocar su ruptura dieléctrica ocasionando daños irreversibles al material. La propiedad más importante del material aislante empleado en una estructura MOS es su integridad eléctrica.

También, es de gran importancia la interfase semiconductor-dieléctrico, en la cual existe una gran influencia de cargas e impurezas que degradan el funcionamiento de la

estructura MOS como capacitor²⁷. La curva característica de corriente-voltaje (I-V), es de utilidad para la extracción de información importante sobre las propiedades volumétricas del aislante empleado en una estructura MOS, tales como carga atrapada en el aislante, corriente a través del dieléctrico, estabilidad y resistencia a la ruptura dieléctrica.

Los métodos de prueba, para obtener información acerca de la conductividad y el campo de ruptura de un dieléctrico, consisten fundamentalmente en aplicar un voltaje al aislante bajo estudio, ya sea mediante una rampa o paso a paso, y monitorear el voltaje y la corriente en función del tiempo y la temperatura, hasta llegar a la ruptura dieléctrica. Un arreglo experimental típico de medición I-V se muestra en la Figura 2.10. Este consiste en un electrómetro, una fuente de voltaje variable y un trazador. El electrómetro mide la corriente en la estructura en función del voltaje aplicado.

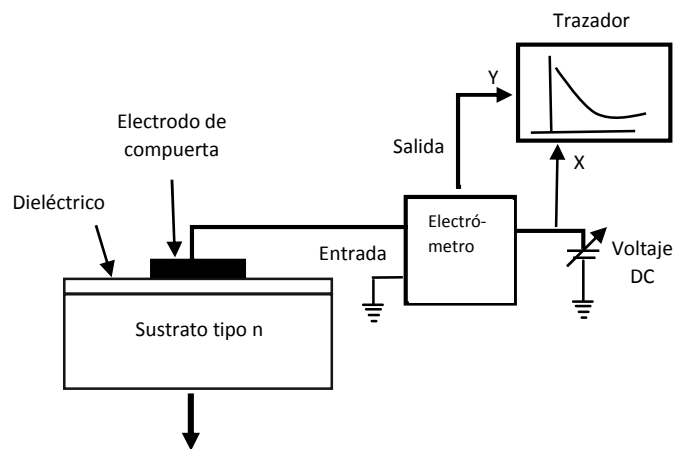


Figura 2.10. Sistema básico para la adquisición de curvas I-V.

En la Figura 2.11 se muestra una curva típica I-V, en la cual se pueden identificar principalmente dos regiones: 1) región de corriente de desplazamiento, donde la corriente medida es debida a un reacomodo de polos eléctricos en función del voltaje aplicado, y 2) región de corriente a través del dieléctrico, la cual se debe a un proceso de tuneleo del dieléctrico.

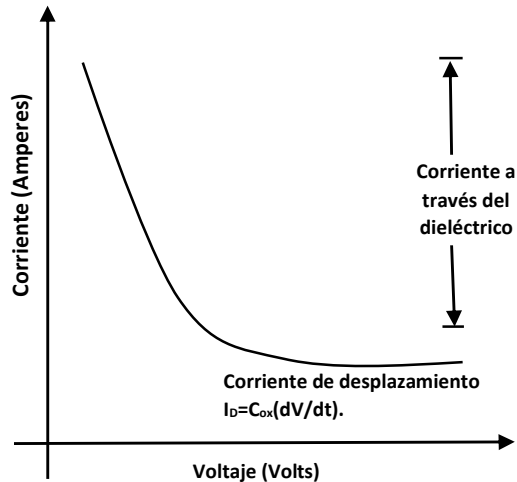


Figura 2.11. Curva típica de I-V.

La presencia de impurezas y/o estados de atrapamiento tanto en el volumen del óxido como en la interfaz producen cambios apreciables en las características de la curva I-V de la estructura. De estos cambios se extrae información sobre el tipo de cargas presentes en la estructura MOS y acerca del tipo de tuneleo existente.^{29,8}

2.2.5 Análisis Metalográfico.

La metalografía es una disciplina de la ciencia que se encarga de examinar y determinar los componentes en una muestra de metal. Esto se logra por vía microscópica haciendo uso de varios niveles de magnificación que pueden ir desde 20X hasta 1,000,000X. Este es uno de los principales análisis que posee la metalurgia ya sea para investigación científica o en el control de la calidad de los materiales.

Para realizar un análisis metalográfico primero se determina la zona micrográfica a estudiar, esta deberá ser representativa del fenómeno a observar. Con este análisis se busca revelar a escala microscópica las características estructurales o constitutivas del metal.

Pese a los nuevos equipos e instrumentación desarrollados durante las últimas décadas, tales como el microscopio electrónico y el de emisión, el microscopio metalográfico óptico no ha sido desplazado en modo alguno, y apoyándose en la técnica de difracción rayos-x, puede dar un panorama bastante completo del estado estructural del metal o aleación en estudio^{30,12}.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de la estructura tipo MIS ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) obtenida, empleando las técnicas de: análisis metalográfico, difracción de rayos-x, espectroscopía micro-Raman, microscopía electrónica de barrido y mediciones de impedancia.

3.1 Proceso de Electropulido

El sustrato de aluminio empleado fue previamente sometido a un proceso de limpieza y posteriormente tratado electroquímicamente para su electropulido, empleando para tal propósito un bi-potenciostato de la marca PINES instrument company, modelo AFCBP1. Este proceso se realizó empleando un potencial controlado (modo potenciostato: 4V, 4 min) y manteniendo la temperatura constante ($10\pm 0.5^\circ\text{C}$).

En la Figura 3.1 se muestra la curva corriente-tiempo característica obtenida del proceso de electropulido. En esta se puede observar que la corriente alcanza un valor máximo de 373 mA alrededor de los 0.5 s, posteriormente disminuye de manera exponencial durante los siguientes 100 s, adquiriendo un valor cercano a los 82 mA, valor que se mantiene constante hasta los 180 s. Lo anterior indica dos procesos subsecuentes, primero se remueven los defectos morfológicos del electrodo de trabajo, y segundo ocurre una rápida pasivación de la superficie del aluminio, lo que indica que se formó una película pasiva delgada asociada a la disminución de la corriente, dado que tal película provoca un aumento en la resistencia eléctrica disminuyendo el flujo de la corriente.

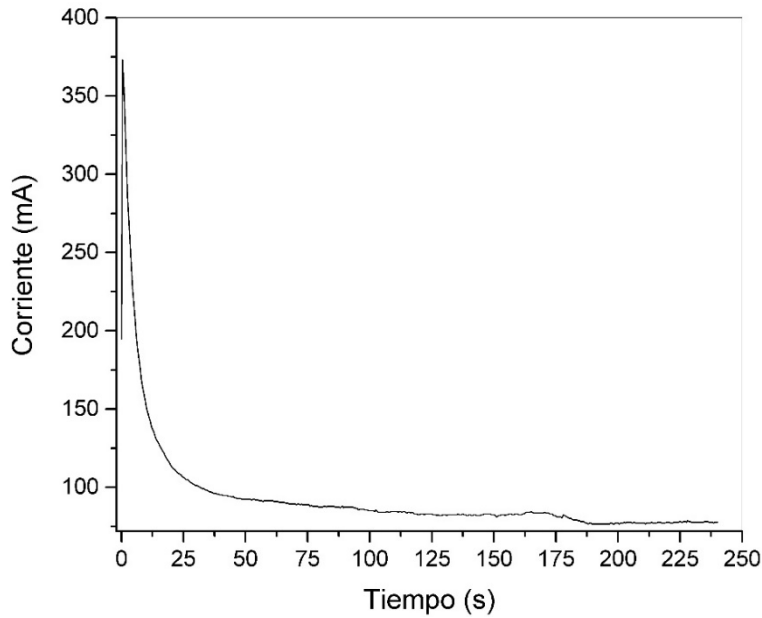


Figura 3.1. Curva corriente-tiempo típica del proceso de electropulido de los sustratos de aluminio empleados.

3.2 Análisis Metalográfico

El análisis metalográfico de las muestras obtenidas se realizó empleando un microscopio NIKON DIGITAL SIGHT DS-Fi1. En la Figura 3.2a se muestran los resultados del análisis metalográfico realizado al sustrato de aluminio sin ningún tratamiento previo a su análisis. En esta se observan diferentes defectos superficiales, tales como rayaduras, cavidades y rugosidad, los cuales se puede deducir, que son producto de su proceso de fabricación. En la Figura 3.2b se presentan los resultados del análisis metalográfico realizado al sustrato de aluminio que fue sometido a un proceso de limpieza y de electropulido. En estas imágenes se observa una notable disminución de los defectos superficiales que presentó el sustrato de aluminio sin ningún tratamiento. También cabe destacar que el análisis se realizó en diferentes áreas del sustrato y se encontró que el electropulido es uniforme en cada una de ellas.

La presencia de algún tipo de defecto en el sustrato no fue posible de apreciar con un aumento incluso de 100X. La apariencia del sustrato a simple vista presenta un acabado tipo espejo en contraste con el sustrato sin ningún tratamiento (ver Figura 3.3).

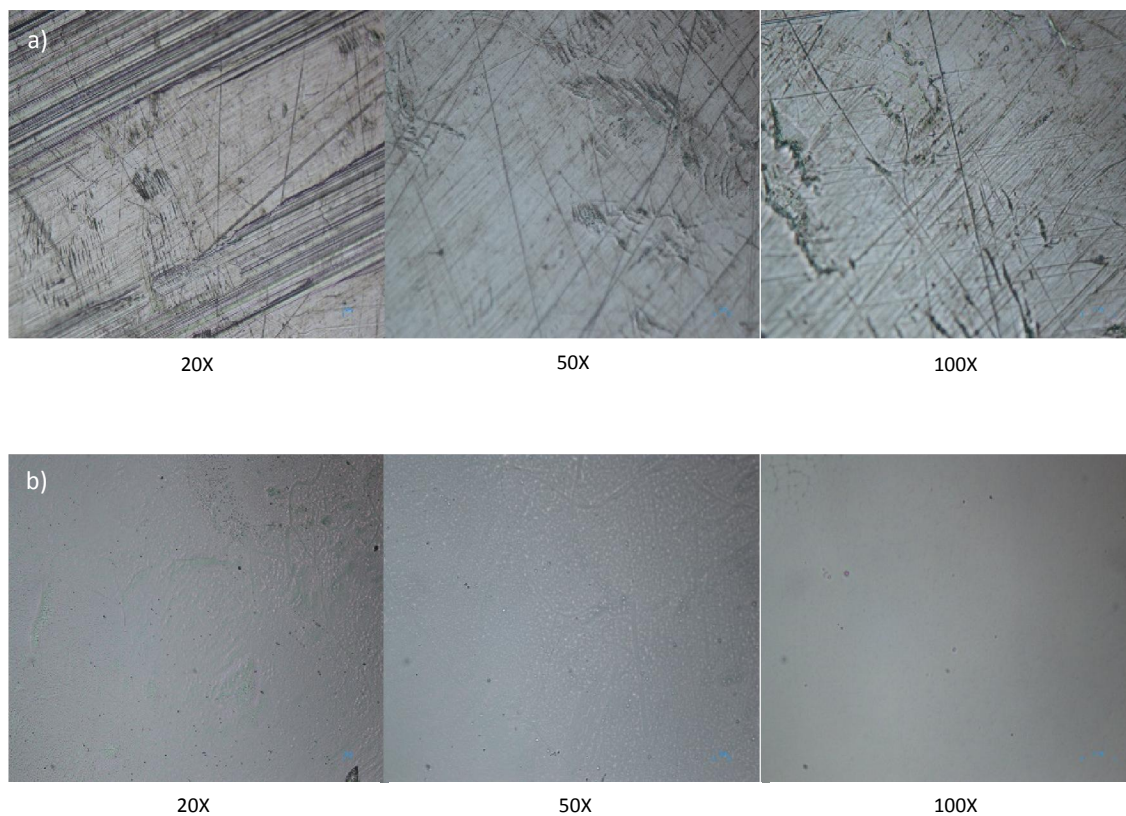


Figura 3.2. Micrografías a diferentes magnificaciones correspondientes al sustrato de aluminio: a) sin ningún tratamiento y b) sometido a los procesos de limpieza y electropulido.

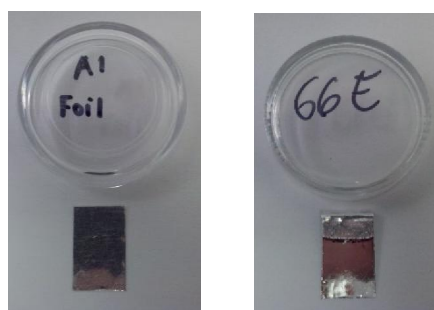


Figura 3.3. Comparación del sustrato de Al: sin ningún tratamiento (izq.) y sometido al proceso de electropulido (der.).

3.3 Proceso de Anodizado

El siguiente paso en la fabricación de la estructura propuesta fue el anodizado del sustrato de aluminio previamente electropulido. Este proceso consiste en crecer una película

delgada de Al_2O_3 (alúmina). Lo anterior se realizó empleando una corriente controlada (modo galvanostato: 1 mA, 5 min) y manteniendo la temperatura constante ($20\pm 0.5^\circ\text{C}$).

En la Figura 3.4 se muestra la curva voltaje-tiempo típica obtenida durante el proceso de anodizado del sustrato de Al. En la Figura 3.4a se pueden identificar tres de las cuatro etapas representadas en la Figura 1.9, que corresponden a la curva típica del proceso de formación de Al_2O_3 tipo porosa. La primera etapa se puede identificar en los primeros 12 s. Esta primera etapa corresponde a la etapa en la que se comienza a formar la película de alúmina tipo barrera y el carácter aislante de esta, de ahí el incremento del voltaje, para poder seguir formando la película de óxido. La segunda etapa comienza con el cambio en la pendiente de la curva (cerca de los 12 s, y hasta los 120 s). En esta etapa el voltaje continúa aumentando debido a la formación de la película de alúmina tipo porosa. Por último, la tercera etapa se puede identificar a partir de los 120 s hasta concluir el proceso, es decir a los 300 s. En esta etapa se observa el decaimiento de la curva ligado al hecho de que en las zonas en las que se forman los poros disminuye el espesor de la película de Al_2O_3 , como resultado la resistencia eléctrica disminuye, y por tanto el valor del voltaje necesario para mantener constante el flujo de la corriente eléctrica.

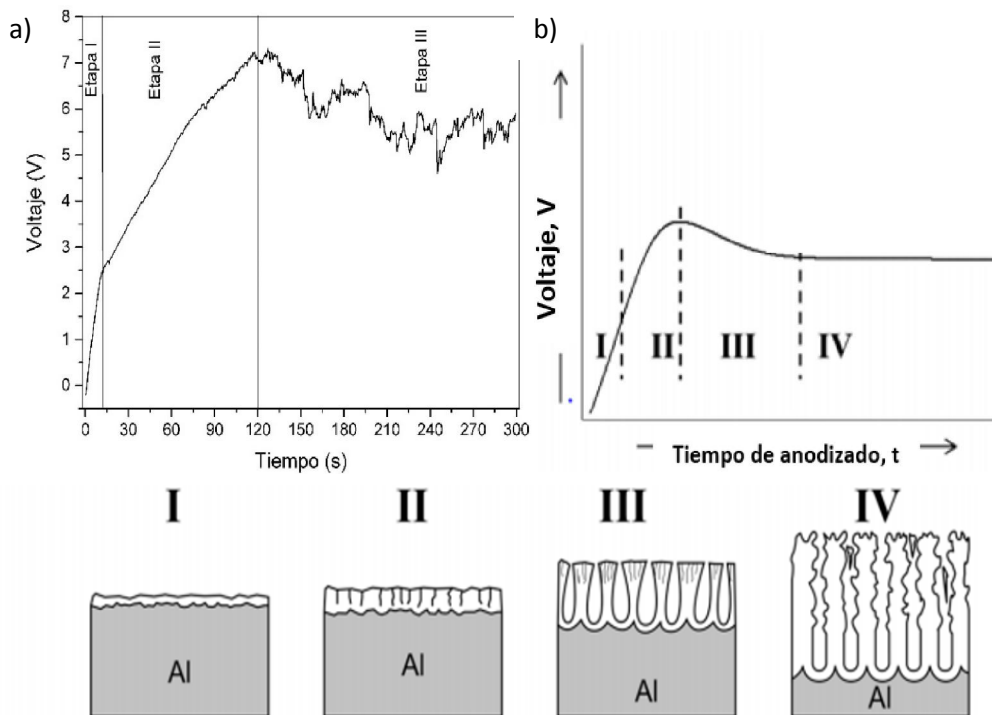


Figura 3.4. a) Curva característica obtenida del proceso de anodizado de sustratos de aluminio; b) curva típica del proceso de formación de alúmina tipo porosa.

3.4 Propiedades Estructurales

El estudio de la microestructura e identificación de fases constituyentes de la estructura tipo MIS (ZnO/Al₂O₃/Al) se realizó por medio de la técnica de difracción de rayos-x, empleando para tal efecto un difractómetro Bruker D8 Discover con geometría óptica Bragg-Brentano equipado con una fuente de rayos-x con longitud de onda característica de 1.5406 Å (Cu-K_α) y un detector Lynx-Eye.

En la Figura 3.5 se presenta el difractograma obtenido de la estructura tipo MIS estudiada.

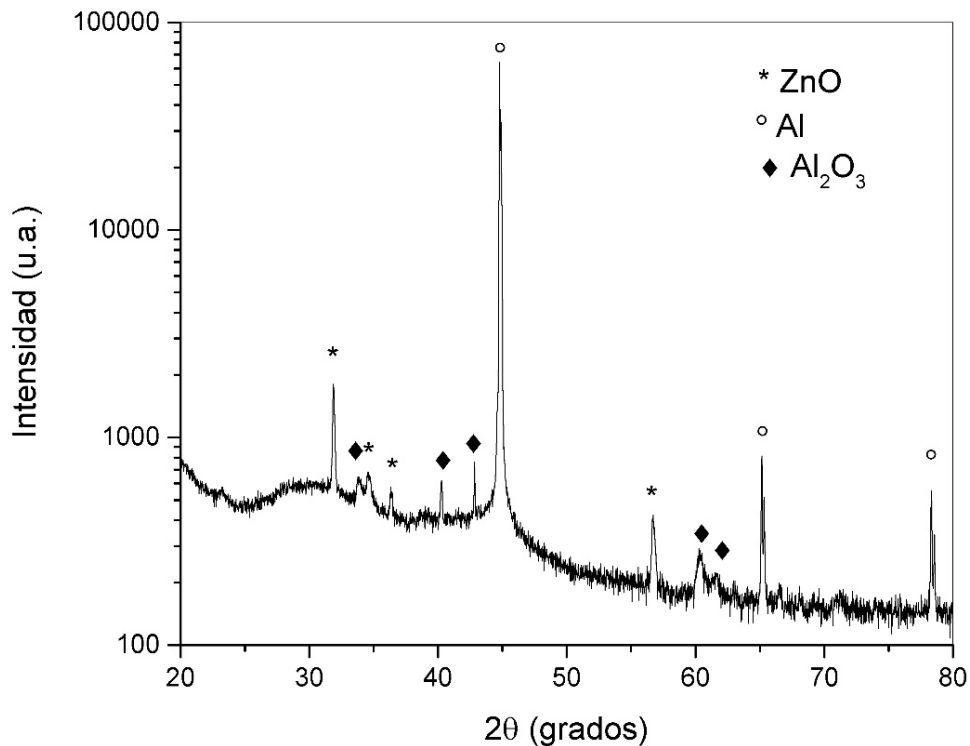


Figura 3.5. Patrón de difracción de la estructura tipo MIS (ZnO/Al₂O₃/Al).

En el difractograma se observan los picos de difracción correspondientes a la fase wurtzita del ZnO (*w*-ZnO). De esta manera se deduce que el material crecido sobre los sustratos de aluminio anodizado (Al₂O₃/Al) mediante la ruta hidrotérmica propuesta se trata efectivamente de *w*-ZnO.

Por otra parte, las reflexiones observadas en la muestra revelan la presencia de los tres materiales, es decir ZnO, Al₂O₃ y Al. Es interesante notar la resolución del doblete Cu-K_{α1}/Cu-K_{α2} en el difractograma, indicativo de una alta calidad cristalina.

En la Tabla 2 se presenta una comparación de los parámetros de red calculados para el ZnO obtenido y los reportados en la literatura.

Tabla 2. Parámetros de red calculados y reportados para el ZnO tipo wurtzita (*P6₃mc*).

a (Å)	c (Å)	Referencia
3.24982	5.20661	JCPDS 36-1451
3.25(0)*	5.20(6)*	Este trabajo

*Distancia promedio Zn-O: 1.97 Å

3.5 Propiedades Vibracionales

Las propiedades vibracionales de los materiales obtenidos fueron estudiadas por espectroscopía micro-Raman. Para ello se empleó un sistema micro-Raman LabRAM HR-Olympus en configuración retrodispersa, usando como fuente de excitación un láser He-Ne ($\lambda_{exc} = 633$ nm). La frecuencia de vibración del modo transversal óptico (TO) de c-Si cristalino (520 cm⁻¹) fue empleada para la calibración del sistema.

En la Figura 3.6 se presenta el espectro Raman adquirido desde la parte superior de la estructura MIS (ZnO hacia arriba). En el espectro se puede observar un conjunto de picos bien definidos asociados al ZnO en fase wurtzita. Entre estos, los de mayor intensidad son los correspondientes a los modos E_{2L} (100 cm⁻¹) y E_{2H} (440 cm⁻¹), relacionados a su vez con la vibración de las sub-redes de zinc y oxígeno, respectivamente³¹. El perfil de los picos observados sugiere que el ZnO obtenido tiene una alta calidad cristalina, ningún modo anómalo es observado que sugiera una alta densidad de defectos cristalinos.

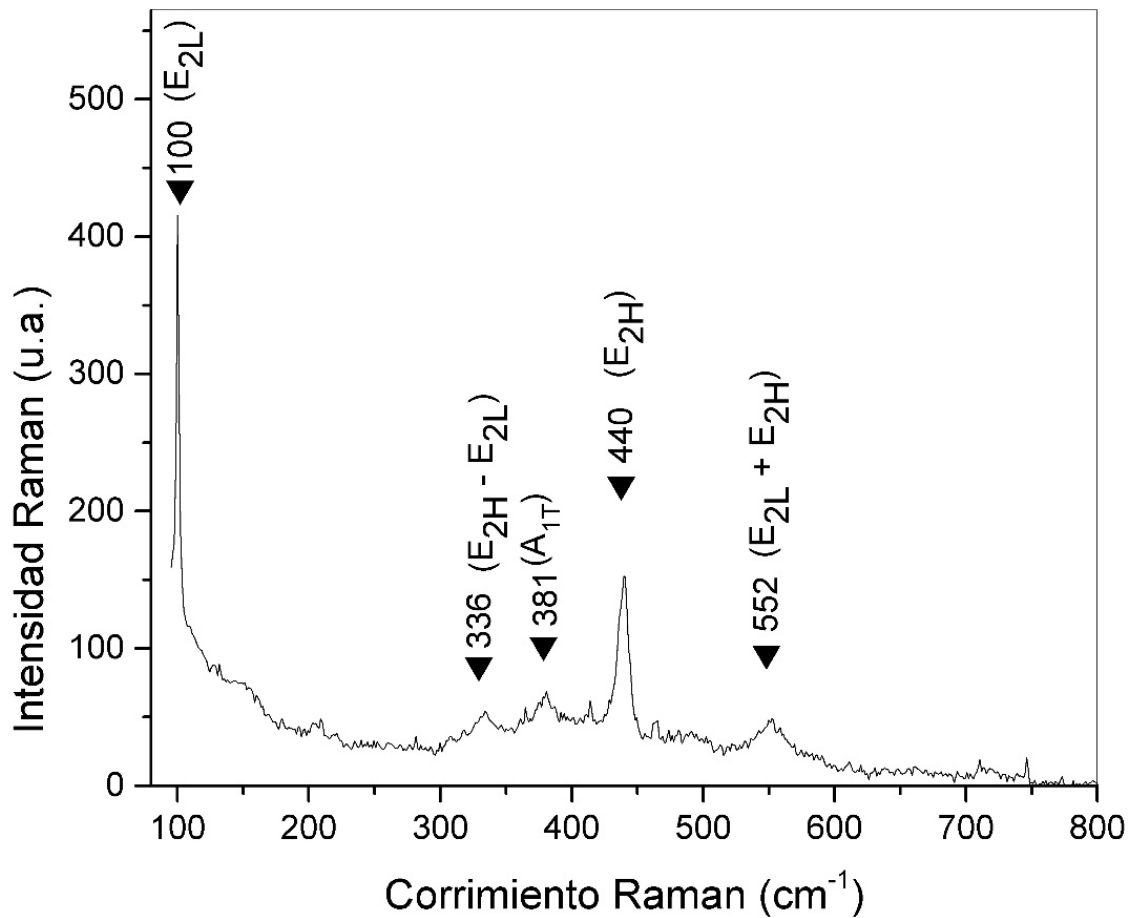


Figura 3.6. Espectro Raman de la estructura tipo MIS (ZnO/Al₂O₃/Al).

3.6 Morfología

El estudio de la morfología de las nanoestructuras crecidas sobre los sustratos de aluminio anodizado se realizó empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido, utilizando para ello un microscopio electrónico con filamento de tungsteno TESCAN VEGA TS 5136SB. En la Figura 3.7 se muestran las micrográficas SEM obtenidas.

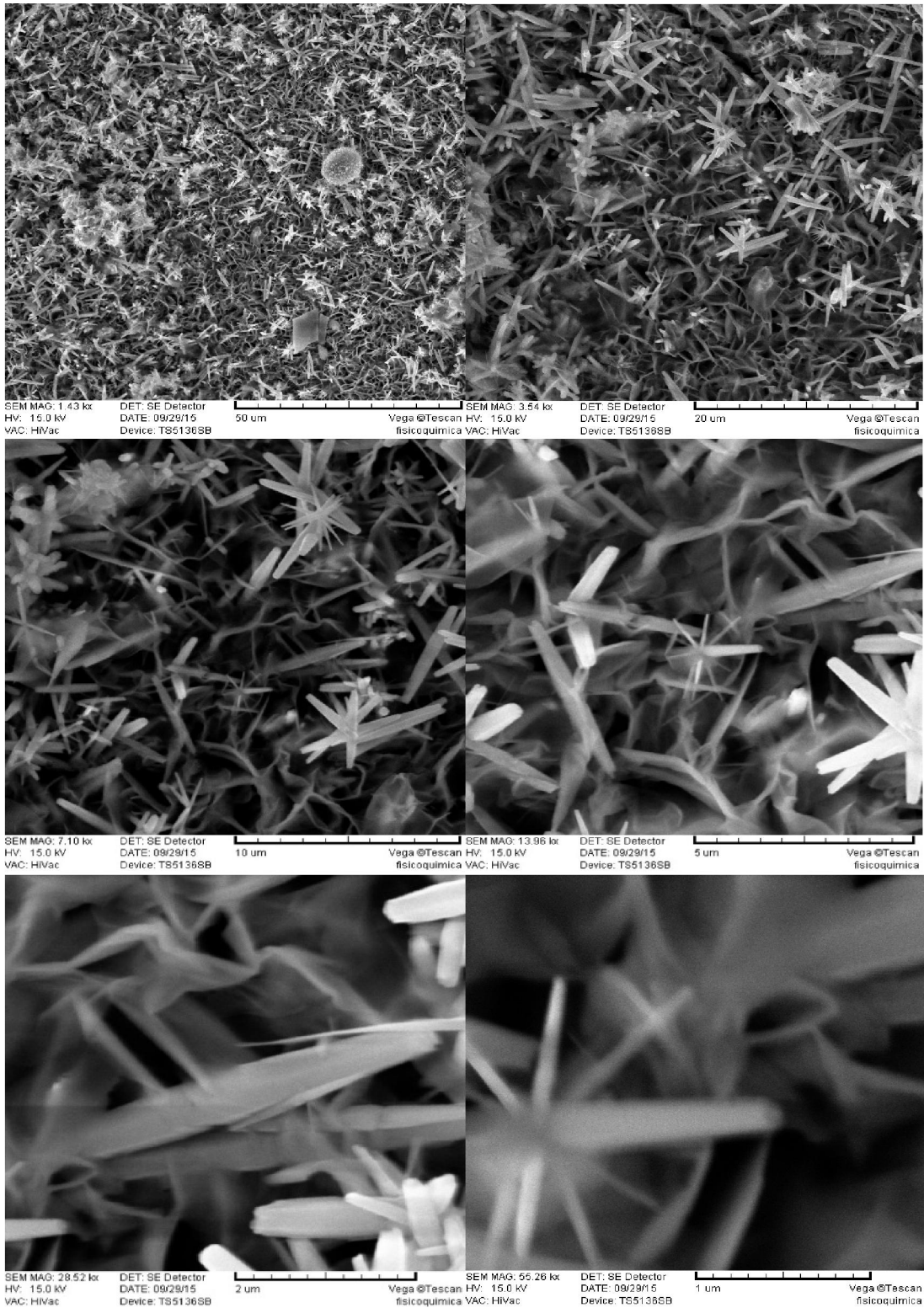


Figura 3.7. Micrografías SEM de las estructuras de ZnO crecidas sobre el sustrato de aluminio anodizado ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$).

El análisis mediante SEM permite apreciar la morfología y tamaño de las estructuras de ZnO. En estas micrografías se observa que se tiene una alta densidad de estructuras, lo que dificulta analizar las estructuras que crecieron inmediatamente sobre el sustrato de aluminio anodizado ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$). Por otro lado, las estructuras que se pueden identificar son variadas. Al respecto se pueden apreciar estructuras con morfología de rodillos, estrellas (cúmulos de rodillos) y placas. Las estrellas no parecen tener un estándar en el número de picos los cuales varían ampliamente. Asimismo, estas estructuras no presentan un tamaño uniforme ya que, por ejemplo, los rodillos se presentan en tamaño nano- a micrométrico. Las estrellas al estar conformadas por nanorodillos adquieren un tamaño micrométrico; y las placas que se observan tienen un espesor en el orden de unas decenas de nanómetros.

Si bien fue posible obtener mediante la técnica hidrotermal propuesta nanoestructuras 1D de ZnO (rodillos), también se genera la formación de estructuras bidimensionales (placas) y el crecimiento de nanoestructuras (estrellas). Por otra parte el método requiere modificarse a fin de obtener no solo una única clase de estructuras, en cambio estructuras de tamaño controlado.

3.7 Mediciones de Impedancia.

Las curvas C-V e I-V se obtuvieron en un equipo KEITHLEY 4200-SCS automatizado. Las mediciones se realizaron en oscuridad, utilizando una estación de pruebas específica para dichas mediciones.

En la Figura 3.8 se presentan las gráficas I-V correspondientes al sustrato de aluminio (Al) y aluminio anodizado ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$). En la curva correspondiente al aluminio (Al) se observa el comportamiento típico de un metal, siguiendo el comportamiento lineal de la Ley de Ohm. Por su parte, en la gráfica correspondiente al aluminio anodizado ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) se observa el comportamiento de un capacitor. Para óxidos cuyo espesor es mayor a 30 Å, como es el caso de esta estructura MIS ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$), se considera que el principal mecanismo de transporte de portadores de carga a través del dieléctrico (Al_2O_3), se lleva a cabo por tuneleo Fowler-Nordheim (FN)³².

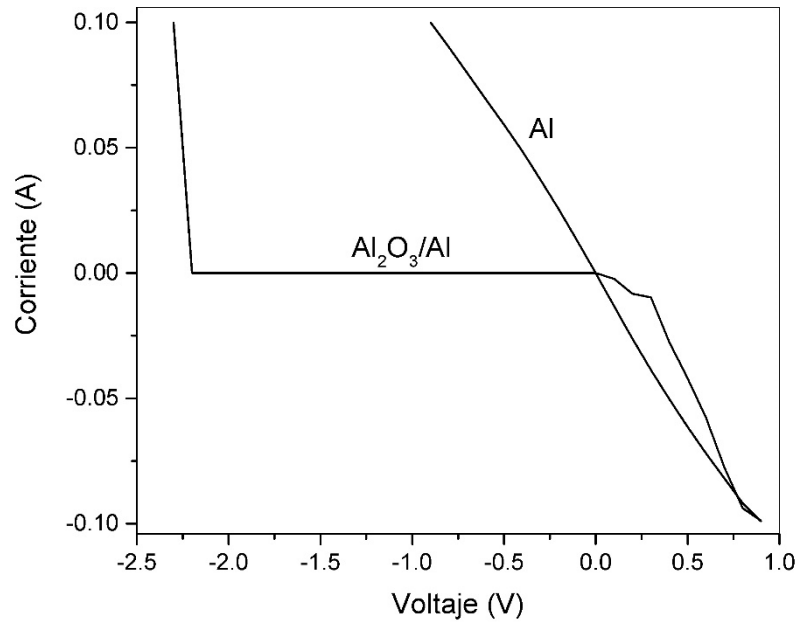


Figura 3.8. Curvas características I-V del sustrato de Al electropulido y anodizado (Al₂O₃/Al).

En la Figura 3.9 se presenta la curva C-V de la estructura tipo MIS (ZnO/Al₂O₃/Al), la cual corresponde con el comportamiento de un diodo MOS sobre un sustrato tipo-n. En ésta se puede observar que la región de inversión va desde -8 V a -0.4 V, con una capacitancia mínima de 4.132×10^{-13} F, mientras que la región de agotamiento que se forma en la superficie del semiconductor va de -0.4 V a 0 V. En la región de acumulación se crea un capacitor en serie con el capacitor del óxido (Al₂O₃) y produce un aumento en la capacitancia total de 1.787×10^{-12} F. Cuando el voltaje de corriente directa de la compuerta alcanza y sobrepasa el voltaje de umbral, una capa de acumulación comienza a formarse en la superficie del semiconductor. En este caso, el voltaje suministrado no fue el suficiente para formar totalmente la región de acumulación.

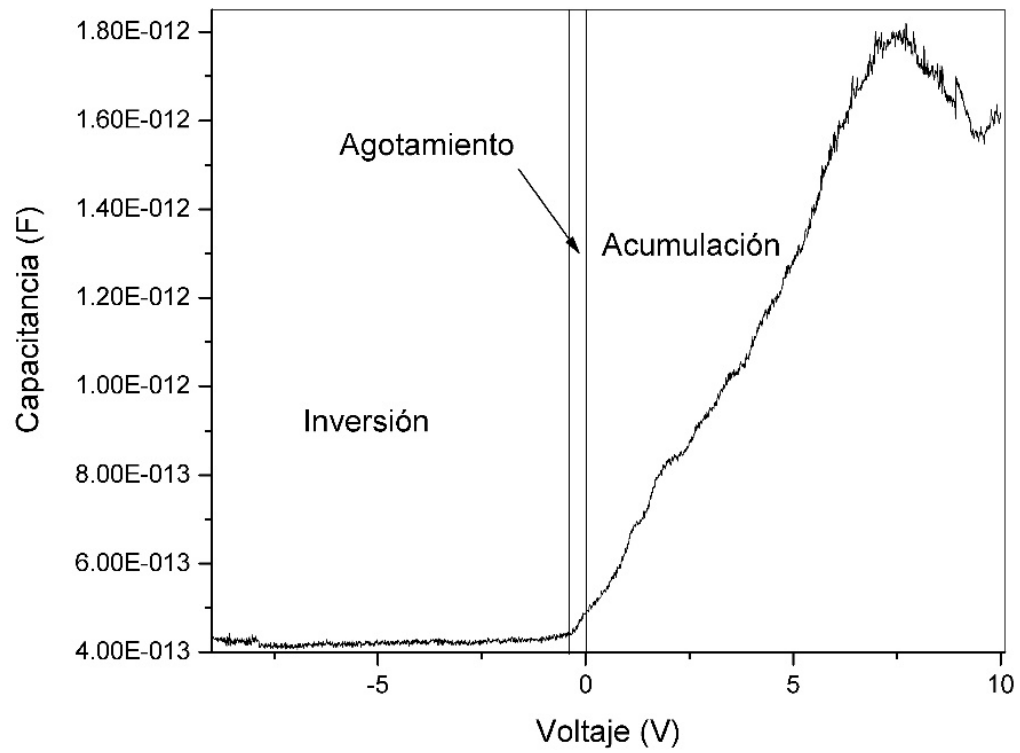


Figura 3.9. Curva característica C-V de la estructura tipo MIS (ZnO/Al₂O₃/Al) correspondiente con un capacitor MOS.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo relacionado con el crecimiento y caracterización de nanoestructuras de ZnO sobre sustratos de aluminio anodizado, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. Es posible construir una estructura MIS (ZnO/Al₂O₃/Al) a partir de rutas puramente químicas (electroquímica e hidrotermal). Estos métodos se caracterizan por emplear condiciones suaves de reacción, ser rápidos, de bajo costo y fácil procesamiento, haciendo posible su escalamiento.
2. El estudio de la superficie electropulida del sustrato metálico mediante análisis metalográfico, muestra una superficie uniforme, sin rugosidad aparente. Entonces, mediante el proceso de electropulido empleado se puede obtener una superficie de Al libre de imperfecciones.
3. Los datos de las curvas voltaje-tiempo del proceso de anodizado indican la formación de una película de Al₂O₃ tipo porosa.
4. Si bien fue posible obtener mediante la técnica hidrotermal propuesta nanoestructuras 1D de ZnO (rodillos), también se genera la formación de estructuras bidimensionales (placas) y el crecimiento de nanoestructuras (estrellas). Por otra parte el método requiere modificarse a fin de obtener no sólo una única clase de estructuras, en cambio estructuras de tamaño controlado.
5. El análisis por espectroscopía μ -Raman sugiere que el ZnO obtenido por la ruta hidrotermal utilizada es de alta calidad cristalina.
6. Mientras que las curvas I-V y C-V indican la formación de la estructura MIS, el análisis por difracción de rayos-x y espectroscopía μ -Raman confirman la presencia de las fases: Al, Al₂O₃ y ZnO.

REFERENCIAS

- ¹ J.L. Morán López y J.L. Rodríguez López, *Los materiales nanoestructurados: sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI* (Fondo de Cultura Económica, México, 2012).
- ² C. Buzea, I.I. Pacheco, y K. Robbie, *Biointerphases* **2**, MR17 (2007).
- ³ K. Byrappa y T. Adschiri, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53**, 117 (2007).
- ⁴ G.-C. Yi, C. Wang, y W. Il Park, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S22 (2005).
- ⁵ N.S. Ridhuan, K. Abdul Razak, Z. Lockman, y A. Abdul Aziz, *PLoS One* **7**, 1 (2012).
- ⁶ W.X. Sun y Y. Yang, *ZnO Nanostructures and Their Applications*, Ilustrada (CRC Press, North Western Washington, 2012).
- ⁷ W. Li, F. Reisdorffer, T.P. Nguyen, y H.L. Kwok, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 3788 (2013).
- ⁸ Y. Tak y K. Yong, *J. Phys. Chem. B* **109**, 19263 (2005).
- ⁹ S. Fuentes Villalobos, V Esc. Nanoestructuras y II Congr. Nac. Nanotecnología 16 (2012).
- ¹⁰ J.F. Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*, 7.^a ed. (PEARSON EDUCACIÓN, Madrid, 2010).
- ¹¹ F.J. Bailey, *Introducción a los semiconductores*, 4.^a ed. (Gustavo Gili, España, 1982).
- ¹² D.R. Askeland y P.P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 4.^a ed. (Thomson, México D.F., 2004).
- ¹³ L. Edwards-Shea, *The Essence of Solid State Electronics*, 1.^a ed. (Prentice-Hall of India, Reino Unido, 1997).
- ¹⁴ M.P. Mezzeo y L. Restuccia, *Energy* **36**, 4577 (2011).
- ¹⁵ W.D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (Reverté, Barcelona, España, 2002).
- ¹⁶ W. Lee y S.-J. Park, *Chem. Rev.* **15**, 7487 (2014).
- ¹⁷ G. Ertl, H. Knözinger, y J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, VOLUME 1 (WILEY-VCH, New York, 1997).

- ¹⁸ A. Escobedo Morales, Síntesis y caracterización de ZnO nanoestructurado dopado con In, Ga y Sb para aplicaciones optoelectrónicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla., 2008.
- ¹⁹ G. Pineda Hernández, Control de las propiedades eléctricas de microestructuras de ZnO dopadas con Ga sintetizadas por ruta hidrotermal., Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2011.
- ²⁰ M. Izaki, R. Chizaki, T. Saito, K. Murata, J. Sasano, y T. Shinagawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 9386 (2013).
- ²¹ M. Ohyama, H. Kouzuka, y T. Yoko, *Thin Solid Films* **306**, 78 (1997).
- ²² D. Ma, S. Li, y C. Liang, *Corros. Sci.* **51**, 713 (2009).
- ²³ T. H. y N. M., *Electrochim. Acta* **23**, (1978).
- ²⁴ J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, y J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3.^a ed. (Springer US, New York, 2003).
- ²⁵ B.D. Cullity y S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3.^a ed. (Prentice-Hall Inc, New York, 2001).
- ²⁶ D.R. Vij, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy* (Springer US, Berlin, 2007).
- ²⁷ H.C. Casey, *Devices for integrated circuits: silicon and III-V compound semiconductors* (John Wiley & Sons, Michigan, 1999).
- ²⁸ D.W.G. Ong, *Modern MOS technology: processes, devices, and design* (McGraw-Hill, Michigan, 1984).
- ²⁹ D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3.^a ed. (John Wiley & Sons, New Jersey, 2006).
- ³⁰ G.F. Vander Voort y A.S.M.I.H. Committee, *ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microstructures*, 10.^a ed. (ASM International, 2004).
- ³¹ J.M. Calleja y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **16**, 3753 (1977).
- ³² C.Y. Chang y S.M. Sze, *ULSI Technology* (McGraw-Hill, Michigan, 1996).