



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE OXIDO DE
SILICIO RICO EN SILICIO IMPURIFICADO CON ESTAÑO (SRO:Sn)”**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Daniel Diaz Tapia

219470194

Dirigida por:

*Dr. Crisóforo Morales Ruiz
Director*

Nombre
*Dra. Reina Galeazzi Isasmendi
Codirector*

*©BUAP, 12 de Abril del 2021.
Todos los derechos reservados.*

Beca CONACyT # 731420

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mi Padre el Dr. Tomas Francisco Diaz Becerril, aunque en el trayecto de mi vida de estudiante de maestría partió de este mundo terrenal, él fue el que me inspiro a estudiar un carrera de ciencia, quien me apoyo en todo momento para continuar adelante mis estudios sin que me faltara nada, quien me compartía sus conocimientos de ciencia y de la vida, él realmente fue un gran padre que le debo todo, ahora me toca seguir adelante sin ti padre, pero sé que lo lograre, ya que todas sus enseñanzas las llevo muy dentro de mí.

Esta tesis tiene conocimiento de mi padre, porque el tema que no entendía mi padre me lo explicaba una tras otra vez sin desesperarse, por ello, hay oraciones en las que realmente es como si a mi padre las escribiera. Gracias por todo.

También se la dedico a mi madre Hortencia Tapia López quien siempre ha estado a mi lado apoyándome, quien me inspira a ser una mejor persona y superarme profesionalmente, gracias por estar a mi lado levantándome para no rendirme, quiero que me sigas viendo crecer.

Los mejores padres no pude haber pedido.

A veces mi realidad son mis sueños donde veo aun veo a mi padre dándome consejos y abrazándome. Te extrañare, hasta la hora de mi muerte.

Agradecimientos

Agradezco al posgrado Dispositivos de Semiconductores por haberme dado la oportunidad de realizar y concluir mis estudios de Maestría.

Agradezco a CONACyT por brindarme el apoyo económico para poder realizar la Maestría sin preocupación alguna.

Agradezco al Dr. Crisóforo Morales Ruiz por haberme apoyado y darme la oportunidad de trabajar en este proyecto interesante, también por haber estado para contestar todas mis dudas y aumentar mis conocimientos en el área de Semiconductores. Gracias a él termine mi tesis a tiempo.

Agradezco a la Dra. Reina Galeazzi Isasmendi por haberme apoyado en este proyecto, en dedicar tiempo en revisar mi tesis y brindarme conocimiento para mejorar, sus clases me ayudaron a entender muchos conceptos los cuales aplique en mi tesis gracias.

Agradezco a todas las instituciones y personal que me ayudaron a caracterizar mis muestras para obtener resultados óptimos para el proceso de mi tesis.

Índice general

Contenido

Introducción.....	1
Objetivo general.....	5
Objetivos particulares.....	5
Referencias	6
CAPITULO 1	8
MARCO TEÓRICO	8
1.1 Silicio	8
1.1.1 Oxido de silicio	10
1.1.2 SRO (Óxido de silicio rico en silicio).....	11
1.1.3 Nanocristales de silicio	13
1.2 Materiales porosos	15
1.2.1 ¿Qué es un medio poroso?	15
1.2.2 Sílice mesoporosa	16
1.2.3 Interacción existente en la formación de materiales mesoporos	17
1.3 SBA-15	20
1.3.1 Surfactante SBA-15 (Pluronic 123).....	21
1.4 Técnica CVD.....	23
1.4.1 Mecanismo cinético y transporte de masas	24
1.4.2.1 HWCVD	26
1.5 Adsorción física de gases	28
1.5.1 Tipos de isothermas de adsorción de gases.....	30
Referencias	34
CAPITULO 2	36
DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
2.1 Descripción del proceso de síntesis utilizando silicato sódico como precursor	36
2.1.1 Desarrollo del SBA-15 impurificado con estaño (Sn-SBA-15).....	38
2.2 Reactor Hot Wire Chemical Vapor Deposition	39
2.2.1 Zona de reacción	40
2.2.2 Crecimiento de Películas de Oxido de Silicio Rico en Silicio.....	41
2.3 Técnicas de caracterización	42

2.3.1 Técnica de caracterización FTIR (Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier)	42
2.3.2 XRD (Difracción de rayos X) a bajos ángulos	44
2.3.3 Fisisorción de nitrógeno	46
2.3.4 Técnica de fotoluminiscencia	48
2.3.5 Técnica TEM (Microscopia electrónica de transmisión)	51
Referencias	54
CAPITULO 3	55
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
3.1 Resultados del SBA-15 y Sn-SBA-15 para conocer sus propiedades composicionales y texturales.	56
3.1.1 Análisis de estructuras XRD del SBA-15 y Sn-SBA-15	56
3.1.2 Caracterización mediante adsorción de nitrógeno a 77 K del SBA-15.....	58
3.1.3 Caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) del SBA-15 y Sn-SBA-15-(X).....	60
3.1.4 Estudios TEM del SBA-15 y Sn-SBA-15-(X).....	61
3.2 Caracterización estructural, composicional y óptica de las películas de SRO sin impurificar e impurificadas con Sn	65
3.2.1 Estudios TEM del SRO sin impurificar usando SBA-15 como precursor	65
3.2.2 Caracterización óptica mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) del SRO y Sn-SRO-(X)	69
3.2.3 Propiedades de fotoluminiscencia de las películas de SRO y Sn-SRO-(X)	71
Referencias	74
Conclusiones	76
Trabajo a futuro	77

Introducción

La mayoría de la tecnología está basada actualmente en dispositivos semiconductores, cada día los científicos se esfuerzan por conseguir mejores dispositivos para poder tener mas eficientes dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y fotovoltaicos.

Es por eso que la mayoría de los estudios hoy en día se bajan en lo que son la microelectrónica de semiconductores ya que estos dispositivos presentan grandes aplicaciones ya que sus propiedades físicas y químicas de estos materiales tienen prometedoras ayudas en la investigación semiconductor. Una de las investigaciones serán irnos a nivel nanométrico ya que se ha encontrado que la mayoría de los dispositivos cambian a esta escala, ya que empiezan a presentar propiedades increíblemente satisfactorias para la creación de dispositivos semiconductores, ya que cuando se estudia un material que se encuentra en bulto no presentan los mismos beneficios.

Conforme el tamaño de los materiales cambia a escala nanométrica, aparecen efectos cuánticos, tal es el caso del silicio (Si) [1]. Debido a sus propiedades físicas y químicas toda la industria semiconductor está basada en silicio. Sin embargo, la construcción de dispositivos optoelectrónicos con silicio en bulto no es posible debido a su banda de energía prohibida indirecta. No fue hasta después del descubrimiento de una fuerte fotoluminiscencia a temperatura ambiente del silicio poroso (Si-P) [2] por Canham, que el desarrollo de fuentes de luz basadas en silicio fue considerado una posibilidad real, por lo que además se volvió claro que las propiedades del silicio cambian a escala nanométrica, de tal manera que se pudo relacionar fotones de luz visibles con electrones de silicio, los cuales son los nano cristales que aparecieron.

Por lo anteriormente expuesto se sabe que el silicio cuando lo estudiamos a nivel nanométrico presentara propiedades benéficas para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de bajo costo, que es lo que se busca tener grandes propiedades a un costo reducido para la creación de dispositivos semiconductores, este material de silicio a nivel nanométrico ayudaría a que podemos construir láseres modulados y diodos con alta intensidad de fotoluminiscencia en regiones de luz visible. Existen materiales que contienen dentro de su matriz dieléctrica podemos encontrar nano cristales de silicio (Si-NC) como el caso de los óxidos de silicio (SiO_2), nitruro de silicio (Si_3N_4) y carburo de silicio (SiC) que llaman la atención para

su estudio [3, 4, 5]. Pero el que realmente tiene grandes beneficio es el material que se llama óxido de silicio rico en silicio (Si-NC:SiO₂) mejor conocido como Silicon Rich Oxide (SRO), el SRO se sabe que contiene grandes propiedades ópticas ya que tiene una alta estabilidad térmica, también cuanta con una fuerte emisión, y este material puede ser usado en lo que es la microelectrónica que usa silicio, ya que tiene compatibilidad.

El crecimiento de películas de SRO ya se ha logrado gracias a muchas técnicas como por ejemplo lo que es LPCVD (deposición química en fase vapor a baja presión) [6] y asistida por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés) [7], sputtering [8], implantación iónica [9] y deposición química en fase vapor por filamento caliente (HWCVD, por sus siglas en inglés) [10]. Cabe mencionar que la última técnica nos permitirá crecer películas que contengan granitos de silicio cristalino, ya que al utilizar temperatura baja en el sustrato a gran rapidez de depósito este permitirá la creación de estos granitos.

Los Si-NCs ofrecen una solución, y estos se pueden encontrar dentro de la matriz dieléctrica como el SRO, es por ello que es importante estudiarlo y se ha encontrado que gracias a la técnica de HWCVD se han crecido películas de SRO, utilizando como material fuente de átomos de silicio lo que es el Si-P(silicio poroso) y cuarzo, Pero la utilización de estos materiales que contienen átomos de silicio para el crecimiento de las películas son muy caras y por lo general se desperdician grandes cantidades y los procesos son tardados, caros y por lo tanto llegan a ser no viable para mejorar los dispositivos electrónicos.

Una alternativa para el crecimiento de películas de SRO es el uso de materiales fuente más baratos, tal es el caso del SBA-15, el cual es un material barato, fácil de sintetizar y posee una alta área superficial específica y estructura mesoporosa ordenada, esto hace que sea utilizado como catalizador y de adsorción por lo que estas características del SBA-15 lo hacen un candidato potencial para la impurificación de materiales y ha demostrado tener algunas ventajas que los materiales usado en un inicio.

El SBA-15 al ser un material poroso permite desde su síntesis introducir diferentes átomos en su estructura, mismos que servirán de dopantes para el crecimiento de las películas de SRO. Se tiene la información de que las sílices son buenos huéspedes para su impurificación con metales, esto es debido a que la sílice mesoporosa contiene el grupo silanol (Si-OH) que es el punto de anclaje para ciertos materiales orgánicos e inorgánicos [14], el SBA-15 tiene este

grupo en la pared interior de los poros, por lo tanto, si deseáramos usar un material como es el estaño, este se anclaría al grupo silanol para así obtener partículas en la pared interior del SBA-15 (Sn-SBA-15)

Se sabe que la emisión en las películas de SRO cambia dependiendo del contaminante por ejemplo se encontró que un dopaje con boro y fosforo provocaba un corrimiento de la emisión hacia el infrarrojo. Por otro lado, el Mtro. Diego León Sánchez [15] reportó en su tesis un corrimiento desde 430 nm hasta 520 nm cuando las películas de SRO fueron contaminadas con Ga

Otro de los elementos que podría tener un efecto grande sobre las propiedades de emisión de las películas de SRO sería el estaño, por lo que usaremos estos átomos como dopantes en las películas de SRO para después estudiar sus efectos sobre las propiedades de emisión. Además de que los precursores de estaño son más baratos y seguros de manejar en comparación con los precursores de galio. Sin embargo, hasta donde sabemos de una revisión en la bibliografía, existen muy pocos trabajos sobre la contaminación de películas SRO con estaño. En estos trabajos, los resultados obtenidos fueron prometedores para su aplicación como switch resistivo en memorias RAM, sin embargo, debido a que como aún no se han investigado a detalle los cambios que puede generar el uso de este elemento en la película de SRO, es necesario ampliar dicho conocimiento [16, 17]. Además, las propiedades de los materiales sintetizados cambian dependiendo de la técnica usada, en este caso usaremos por primera vez la técnica HWCVD para obtener este material.

De esta manera, en este proyecto es importante el estudio del crecimiento de películas de SRO mediante HWCVD, el cual se utilizará un nuevo material fuente que sería el SBA-15, el cual nosotros esperamos que se le pueda agregar un metal como lo que es estaño para así obtener lo que son las películas dopadas de SRO. Se espera que el SBA-15 nos ayude a que el estaño soporte altas temperaturas y sea posible su uso para la impurificación de las películas de SRO. De esta manera el SBA-15 servirá como una capa de protección para el estaño a la hora de hacer uso de la técnica HWCVD.

Este trabajo se guio en los siguientes 3 pasos: (1) síntesis de SBA-15, (2) impurificación del SBA-15 con átomos de estaño (Sn-SBA-15), (3) fabricación de películas de SRO sin impurificar e impurificadas con estaño (Sn-SRO). Además, en cada paso se realizarán diferentes

caracterizaciones de nuestro material obtenido, para así estudiar sus propiedades, y obtener mayor información de lo que esta sucediendo con la impurificación de estaño.

Objetivo general

Síntesis de óxido de silicio mesoporoso conteniendo estaño para su aplicación como fuente de átomos de silicio, estaño y oxígeno en el depósito de películas de óxido de silicio rico en silicio impurificadas con estaño (Sn-SRO) por medio de un sistema HWCVD (Hot Wire Chemical Vapor Deposition).

Objetivos particulares

1. Determinar las condiciones adecuadas para la síntesis de SBA-15 y Sn-SBA-15, para su uso como material fuente de átomos de silicio, Sn y oxígeno.
2. Realizar la caracterización estructural del SBA-15 y Sn-SBA-15 obtenido, mediante la técnica de difracción de rayos-x, así como la obtención de su isoterma de adsorción para corroborar el tamaño de poro.
3. Llevar a cabo las pruebas de crecimiento de películas de Sn-SRO usando el sistema HWCVD y Sn-SBA-15 que es el material fuente de átomos de silicio, Sn y oxígeno.
4. Realizar la caracterización del Sn-SRO obtenido por HWCVD, mediante el empleo de las técnicas de fotoluminiscencia, rayos-x, SEM, TEM y EDS.

Referencias

- [1] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartini. **“Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials”**, 2a edición, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- [2] C. A. Mirkin. **Small.**, 1 (2005) 14.
- [3] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod. **Physica E.**, 40 (2008), 2521.
- [4] M. Faraday. **Phil. Trans. Royal Soc. London.**, 147 (1857), 145.
- [5] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby. **“Metal Clusters in Chemistry”**, vols. 2 y 3, Editores: Wiley-VCH (Ed. Weinheim), 1999.
- [6] F. Ay y A. Aydinly. **Optical Materials.**, 26 (2004), 33-46.
- [7] G.R. Lin, C.J. Lin, C.K. Lin, L.J. Chou y Y.L. Chueh. **Journal of Applied Physics.**, 97 (2005), 094306.
- [8] E. Mota-Pineda, M. Meléndez-Lira, M. Zapata-Torres, P. del Angel, A. Pérez-Centeno, S. Jiménez-Sandoval y M.A. Santana-Aranda. **Journal of Applied Physics.**, 108 (2010), 094323.
- [9] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole y P. Townsend. **Journal of Applied Physics.**, 83 (1998), 6018.
- [10] J.A. Luna, J. Carrillo, D.E. Vázquez, G. García, T. Díaz, A. Ponce y F.J. Flores. **Nanoscale Research Letters.**, 7 (2012), 604.
- [11] Z. Wang, R. Haasch, G. Lee. **Langmuir.**, 21 (2005) 1153.
- [12] K. Moller, T. Bein. **Chem. Mater.**, 10 (1998) 2950.
- [13] J. Zhu, Z. Kónya, V. Puentes, I. Kiricsi, C. Miao, J. Ager, A. Alivisatos, and G. Somorja. **Langmuir.**, 19 (2003) 4396.

[15] D. Leon Sanches. 2017. Estudio óptico-estructural de películas de SRO impurificadas con Ga preparadas por la técnica HWCVD utilizando SBA-15 (tesis maestría) Centro de investigación en dispositivos semiconductores, ICUAP. Puebla, Pue.

[16] Jianwen Yng, Ruofan Fu, Yanbing Han, Ting Meng and Qun Zhang. **A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics.**, 115 (2016), 28006.

[17] Kuan-Chang Chang, Ting-Chang Chang, Tsung-Ming Tsai, Rui Zhang, Ya-Chi Hung, Yong-En Syu, Yao-Feng Chang, Min-Chen Chen, Tian-Jian Chu, Hsin-Lu Chen, Chih-Hung Pan, Chih-Cheng Shih, Jin-Cheng Zheng and Simon M Sze. **Nanoscale Research Letters.**, 120 (2015), 1.

CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

Para la realización del presente trabajo es importante tener cierto conocimiento de algunos temas para tener un mayor entendimiento sobre el mismo. En este capítulo se trata de plasmar información clara y precisa de conceptos teóricos importantes para realizar la investigación.

1.1 Silicio

Se sabe que el silicio es un semiconductor muy importante para la industria de la electrónica, ya que por lo general se construyen obleas de silicio cuando lo encontramos en monocristal, y estas obleas son usadas para la creación de semiconductores fotovoltaico.

En la tabla 1.1 se tienen las características del silicio las cuales nos ayudaran a conocer más acerca de este material, cuenta con cuatro electrones de valencia (IV), puede presentar una estructura cristalina tipo diamante donde sus átomos de silicio presentan enlace covalente haciéndolo un semiconductor intrínseco (Imagen 1.1), por lo tanto, el silicio puro tiene una conductividad baja y no es viable su utilización para los circuitos electrónicos. Si el silicio es dopado con otros átomos, estos le suministran pequeñas concentraciones de electrones o huecos haciendo que incremente su conductividad y se pueda ajustar a respuestas electrónicas. El control del dopaje posibilita la construcción de transistores, celdas solares, detectores y otros dispositivos electrónicos.

Como se mencionó anteriormente el silicio en bulto no es posible usarlo como material de construcción en dispositivos optoelectrónico, pero existe una solución y es obtener nanocristales de silicio, ya que presentan diferentes propiedades a diferencia del silicio en bulto, por lo cual, se han estado estudiando por años para la utilización en dispositivos optoelectrónicos.

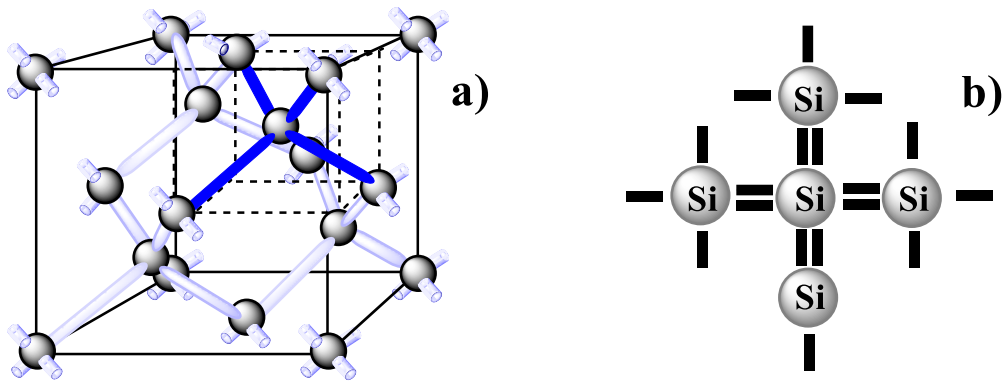
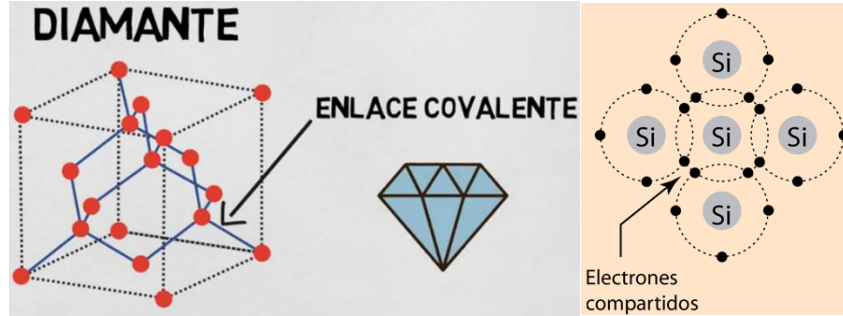


Imagen 1.1. Silicio a) estructura cristalina tipo diamante, b) representación del enlace covalente del silicio [2].

Tabla 1.1 Características del silicio

Nombre	silicio
Numero atómico	14
Valencia	4
Radio covalente (Å)	1.11
Radio iónico(Å)	0.41
Radio atómico(Å)	1.32
Configuración electrónica	[Ne]3s ² 3p ²
Masa atómica (g/mol)	28.086
Punto de ebullición(°C)	2680
Punto de fusión (°C)	1410

1.1.1 Óxido de silicio

El Óxido de Silicio (IV) o dióxido de silicio (SiO_2) es un compuesto llamado Sílice, el cual está ordenado espacialmente en una red tridimensional que forma al cuarzo en todas sus variedades, la unión entre los átomos de Silicio y oxígeno es por medio de enlaces covalentes, este óxido se encuentra en la naturaleza y se puede sintetizar en el laboratorio. Al obtener una estructura de sílice solida tendremos una estructura tetraédrica donde un átomo de silicio está rodeado de 4 átomos de oxígeno. Los tetraedros se unen entre si compartiendo los átomos de oxígeno de sus vértices contiguos. Por lo que, un átomo de silicio comparte por la mitad cada uno de los 4 átomos de oxígeno y esto explica la relación en el compuesto de 1 átomo de silicio a 2 átomos de oxígeno (SiO_2). Los compuestos de SiO_2 se dividen en dos grupos: sílice cristalina y sílice amorfa. (Imagen 1.2)

Los compuestos de sílice cristalina tienen estructuras con patrones repetitivos de silicio y oxígeno. En la sílice amorfa, las estructuras están unidas al azar, sin seguir un patrón regular definido entre las moléculas y están en una relación espacial diferente la una con la otra.

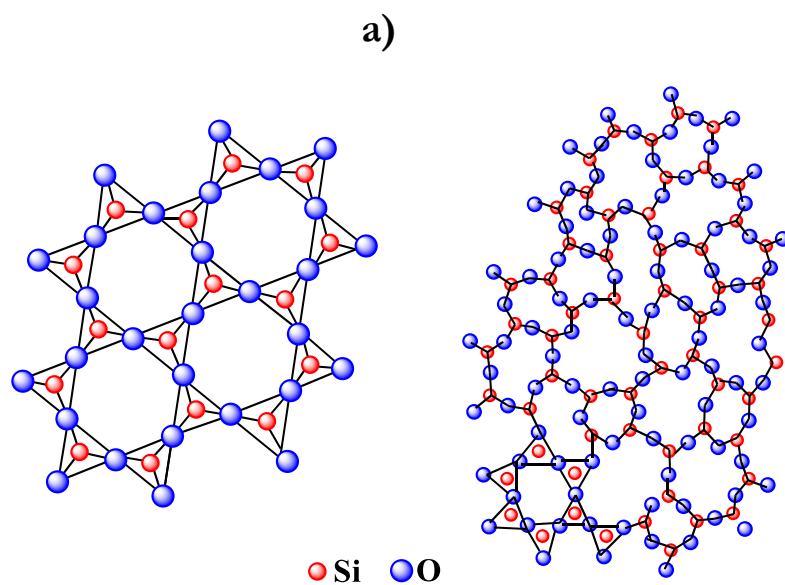


Imagen 1.2. Estructura del SiO_2 a) cristalino b) amorfo [2].

1.1.2 SRO (Óxido de silicio rico en silicio)

El óxido de silicio con exceso de silicio es conocido como óxido de silicio fuera de estequiometría, esto significa que la fórmula SiO_2 ya no es válida, por lo tanto, se usará SiO_x donde el valor de x queda determinado dependiendo del contenido de oxígeno. El número x está delimitado entre 0 y 2, teniendo en cuenta que si $x=2$ entonces es óxido de silicio y si $x=0$ es un polí silicio. El óxido de silicio fuera de estequiometría tiende a separarse en dos fases energéticamente más favorables; SiO_2 y Si , y puede modularse la presencia de uno, otro o ambos variando la temperatura y el tiempo de recocido durante el proceso de obtención.

En la estructura del óxido de silicio rico en silicio en su matriz podemos encontrar lo que son los nano cristales de SiO_2 . La Imagen 1.3 esquematizan los nano cristales de silicio que están rodeados por SiO_2 . Los círculos verdes son el nano cristal de Si , los círculos azulados y rojizos representan la matriz de óxido de silicio y los círculos amarillos representan enlaces silicio con oxígeno y silicio, y así es la estructura de nuestro SRO.

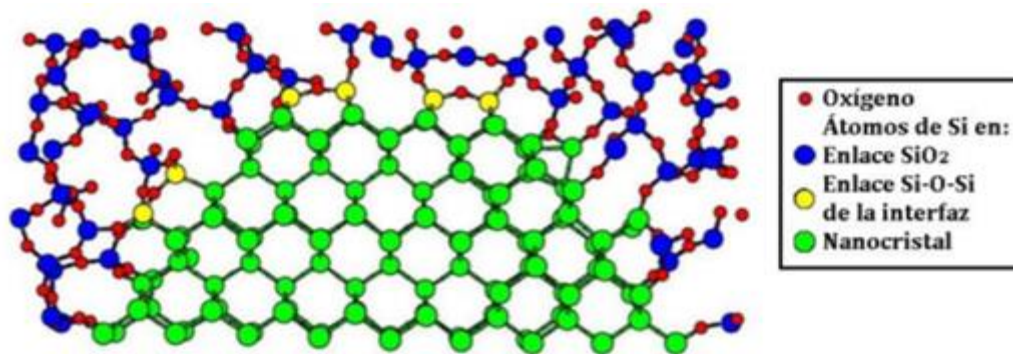


Imagen 1.3. Estructura del SRO [2].

La formación de estos nanocristales se puede presentar por el tratamiento térmico del SiO_2 con exceso de silicio. Esta formación consiste en una implantación iónica las cuales formarán SiO_x o agregados de Si , estos agregados actuarán como puntos de nucleación. El tratamiento térmico a altas temperaturas, provocará una difusión y nucleación de los átomos de Si en exceso. Mientras que, con tiempos prolongados de tratamiento, se inducirá el crecimiento

de los nanocristales. Por otro lado, mediante el método de maduración de Ostwald se puede predecir el tamaño de los cristales, el cual dependerá de la concentración de átomos de Si en exceso y de la duración del tratamiento térmico. (Imagen 1.4)

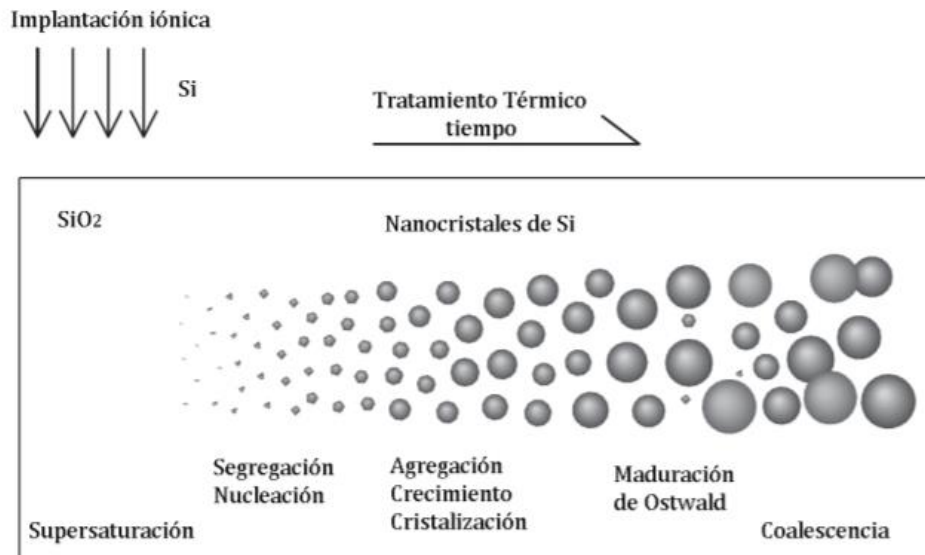


Imagen 1.4. Esquema de formación de nano cristales de silicio por efecto de tratamiento térmico [16].

Las ventajas de trabajar con SRO son:

- La red solo contiene átomos de Si y O, no contiene impurezas.
- Existe orden químico: solo hay enlaces Si-O.
- La distribución de r (longitud de enlace Si-O) es estrecha.
- Cada átomo de Si esta enlazado de forma prácticamente tetraédrica con 4 átomos de oxígeno.
- La distribución de ϕ (ángulo O-Si-O) es estrecha con máximo único de 109.5° .
- Cada átomo de oxígeno actúa como puente entre dos átomos de Si.
- La distribución de θ (ángulo Si-O-Si) es ancha y tiene un máximo único de 144° .
- No existe correlación entre parámetros r , θ y ϕ .
- Es una película que presenta diferentes efectos, siendo el atrapamiento de carga el de mayor importancia.

1.1.3 Nanocristales de silicio

La luminiscencia del silicio, se debe a las propiedades ópticas de los Si-NC, estos nanocristales puede constituir fuentes de luz en la región visible. Al tener emisión de luz visible en el SRO, es posible sacar provecho en aplicaciones en el área de la optoelectrónica. El origen de las emisiones de luz visible en el SRO, pueden ser explicados mediante: a) modelos de confinamiento cuántico o mediante b) modelos de los defectos de interfaz con nanocristales de Si o en el propio SiO₂.

a) Confinamiento cuántico

Para poder comprender el efecto de confinamiento cuántico, se podría imaginar una partícula en una caja donde se aplica la física de función de onda y energía de un potencial infinito usando la ecuación de onda de Schrodinger. Si la partícula se encuentra confinada tendrá limitantes para los electrones, por lo que estos responderán cambiando su energía, estos efectos cuánticos son a una escala nanométrica de 1 a 25 nm (por lo tanto, estaremos hablando de punto cuántico (QD) que es una nanopartícula cristalina que tiene un diámetro lo suficientemente pequeño y se deben esencialmente en los cambios de su estructura atómica, la cual ejerce influencia en la estructura de bandas de energía.

Si hablamos de este efecto a nivel de la dimensión del radio Bohr del excitón tendremos un efecto importante, ya que si el tamaño de una partícula se aproxima a este radio el efecto de confinamiento cuántico provocará un incremento en energía de la transición excitónica y un corrimiento hacia el azul de la energía de la banda prohibida en la absorción y luminiscencia, ya que esta demostraron que la banda prohibida de un semiconductor puede pasar a valores mayores cuando el tamaño de los semiconductores se reduce al régimen de escala nano, por lo tanto las propiedades ópticas podrían ser controladas por el tamaño de la partícula.

El efecto de confinamiento cuántico en nanocristales da lugar a la creación de niveles discretos de energía, donde si el tamaño de los cristales es pequeño se tendrá una banda prohibida grande.

b) Defectos de interfaz entre nanocristales de Si y el SiO₂

En la literatura se ha reportado que la luminiscencia y atrapamiento de carga de los nanocompuestos de Si-NC/SiO₂ no se debe solo a los Si-NC, sino también a defectos en el óxido, por ejemplo, centro de oxígeno no enlazado (NBOHC), silicio doble coordinado y vacancia neutra de oxígeno. En la Imagen 1-5 se muestra una representación esquemática de algunos de los defectos que se pueden encontrar en la interface Si/SiO₂.

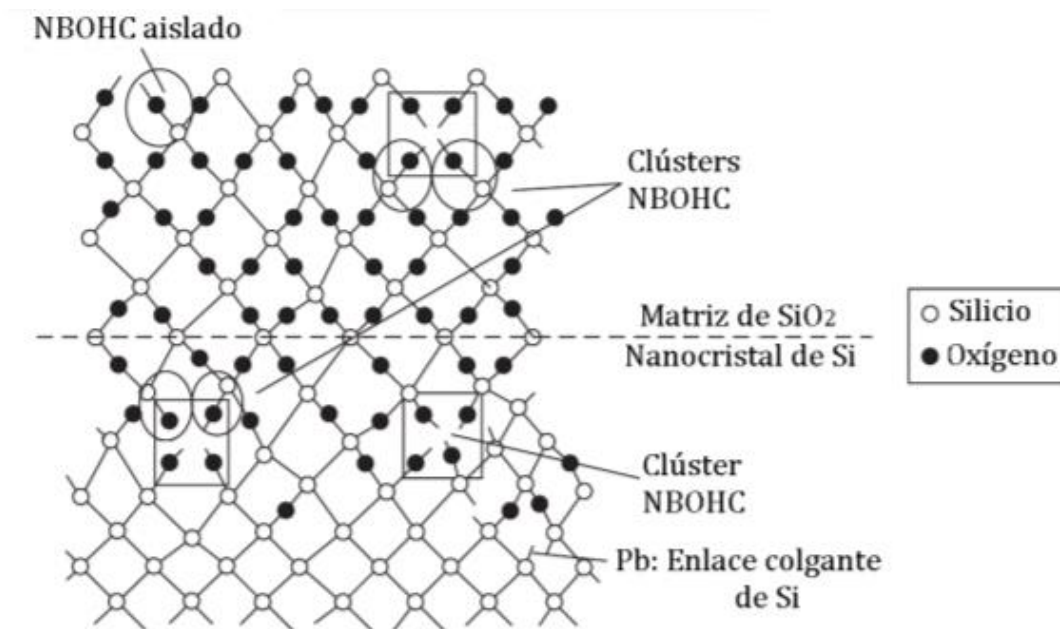


Imagen 1.5. Estructura del modelo de la región de interfaz Si-NC/SiO₂ [16].

1.2 Materiales porosos

1.2.1 ¿Qué es un medio poroso?

Se define como un material compuesto por dos fases, una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectado entre sí. Existen una gran variedad de poros, donde cada uno tendrá una geometría, tamaño y topología que dependerán de su origen de formación. La clasificación de los poros con respecto a su tamaño es: microporos, mesoporos y macroporos, lo cual nos da una descripción más detallada de cada poro que se estudie, facilitando su consulta y entendimiento.

Los microporos tienen una dimensión ≥ 2 nm, mientras que los mesoporos van de 2 nm – 50 nm y los macroporos ≤ 50 nm.

En los medios porosos, existen dos tipos de entidades dentro de la porosidad. La cavidad (donde reside la mayor parte de la porosidad del medio) y los canales que conectan a las cavidades entre sí.

En la Imagen 1.6, en la fila superior se observa una porción de un material poroso (derecha) y una ampliación de dicha estructura (izquierda). En la siguiente fila se muestra cómo se asocia el espacio poroso y los canales a los sitios y enlaces respectivamente

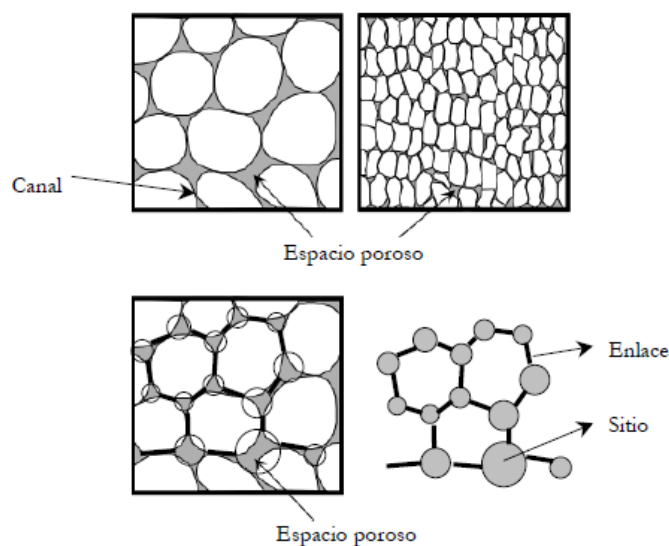


Imagen 1.6. Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces [8].

1.2.2 Sílice mesoporosa

En 1992 en los laboratorios móvil corporation nace la investigación de materiales mesoporos ordenados gracias a un descubrimiento de diferentes estructuras de silicio mesoporoso. Donde encontraron que podía ser posible obtener silicio mesoporoso con una estructura de poros en forma de cilindros ordenados hexagonalmente, y de otra estructura de poros cúbicos a los cuales llamaron MCM-X (móvil crystalline Material) donde X es el número que corresponde a la estructura de poro específica y surfactante. (Imagen 1.7).

Posteriormente en 1998, se encontraron las primeras sílices mesoporosas sintetizadas con polímeros tri-bloques no iónicos (surfactante llamado pluronic), las cuales fueron llamadas SBA-X (Santa Barbara Amorphous).

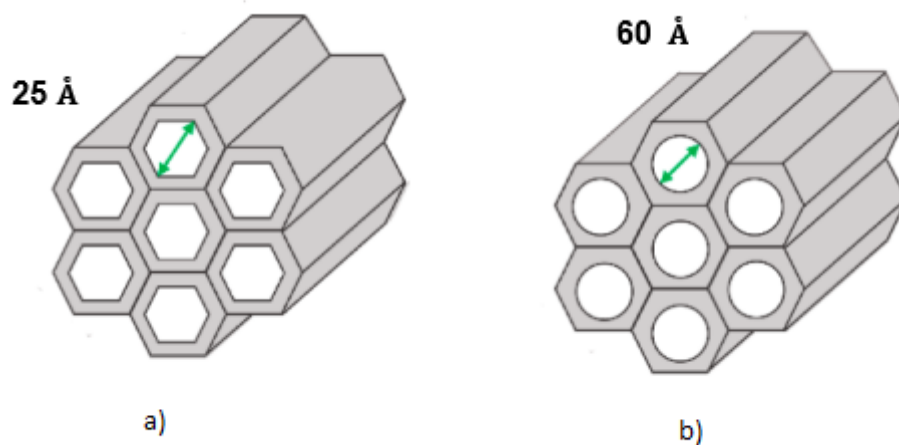


Imagen 1.7. Estructura de sílices mesoporosas a) MCM-41, b) SBA-15 [31].

La formación de los mesoporos se da por un surfactante catiónico, éste forma micelas para hacer crecer paredes y dentro de ellas tener canales, cavidades o ambas dependiendo del origen de crecimiento (el tipo de surfactante).

El mecanismo de crecimiento de las micelas y la estructura mesoporosa, se da en medio acuoso donde es diluido el surfactante, este crecimiento micelar se dará en forma lineal (forma

de varillas) y dependerá de las condiciones de temperatura y concentración del surfactante en el medio acuoso, para posteriormente producir una estructura ordenada, esta fase se denomina cristal-liquido.

La presencia del surfactante en esta fase de cristal-liquido creará la base para el crecimiento de la estructura porosa inorgánica. La presencia de especies inorgánicas en la mezcla de síntesis, iniciará la formación de la fase cristal-liquido y facilitará la propia formación de las estructuras porosas, por lo que la eliminación del surfactante se realiza por medio de calcinación para finalmente obtener un material mesoporoso libre de surfactante, esto se puede observar en la Imagen 1.8.



Imagen 1.8. Formación de materiales mesoporosos a) precursor inorgánico (sílice) [31].

1.2.3 Interacción existente en la formación de materiales mesoporos

En el mecanismo de cristal-liquido, la densidad de carga de las especies inorgánicas determina la cantidad de surfactante que se asocia a cada especie inorgánica, además también dirige la orientación preferida de la cabeza polar del surfactante en relación con las especies inorgánicas. En este tipo de proceso están implicados tres tipos de interacciones: inorgánicas-orgánicas, orgánicas-orgánicas, inorgánicas- inorgánicas. (Imagen 1.9)

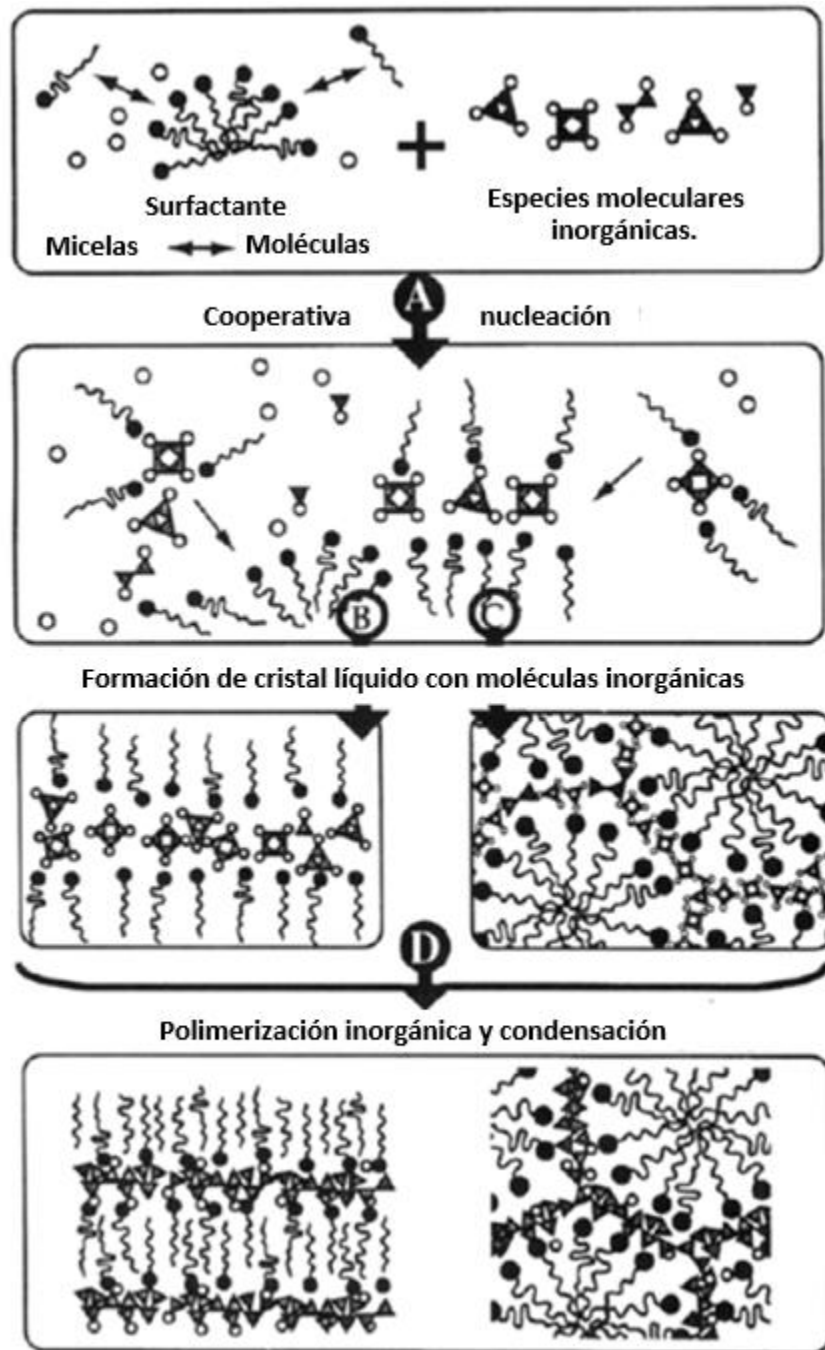


Imagen 1.9. Interacción del surfactante con el precursor inorgánico [11].

Las interacciones entre el surfactante y el precursor inorgánico son las que provocan que se tenga una adecuada estructura mesoporosa ordenada, lo que llamamos la etapa cristal-liquido. En esta etapa, la cabeza polar del surfactante (I) se enlaza con el precursor inorgánico (S). Para que esto ocurra, existen tres rutas diferentes de enlazamiento entre el surfactante y el precursor.

1. Interacción iónica S^+I^- . Esta ruta implica atracciones electrostáticas entre surfactantes catiónicos y especies inorgánicas aniónicas. El precursor inorgánico es aniónico (I^-), mientras que el surfactante es una sal de amonio cuaternaria catiónica (S^+).
2. Interacción iónica S^-I^+ . Este tipo de interacción implica fuerzas electrostáticas entre surfactantes aniónicos y especies inorgánicas catiónicas. Al emplear un pH bajo, el precursor inorgánico es catiónico (I^+), por lo que el surfactante empleado suele ser un anión sulfónico (S^-).
3. Interacción iónica $S^+X^-I^+$ y $S^-X^+I^-$. Ambas rutas implican interacciones mediadas por contraiones para poder permitir el ensamblaje de especies catiónicas o aniónicas inorgánicas mediante aniones halogenuro ($S^+X^-I^+$) o cationes alcalinos ($S^-X^+I^-$). (Imagen 1.10)

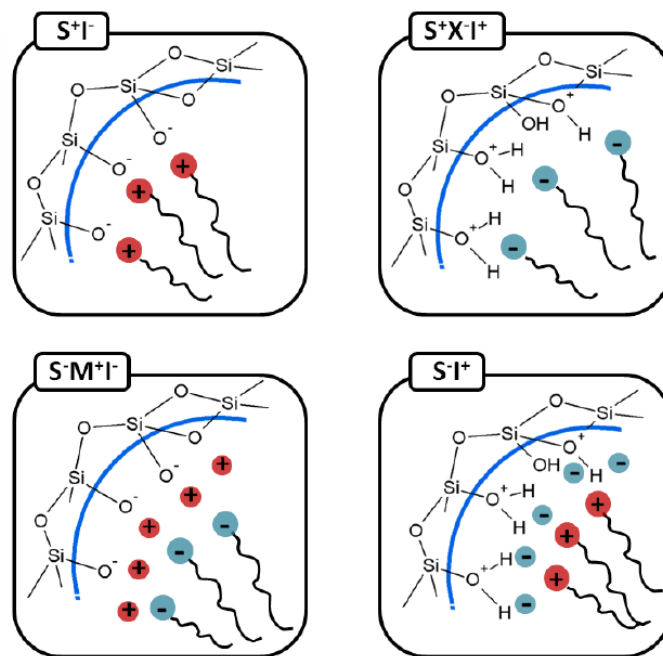


Imagen 1.10. Diferentes tipos de interacciones [11].

Si se opera a pH por debajo del punto isoeléctrico de la sílice ($pH = 2$), las especies silícicas son catiónicas (I^+). El mismo surfactante catiónico (S^+) puede ser empleado como agente director, pero, en este caso, el catión haluro (X^-) sirve para moderar la repulsión entre el silicato catiónico

(I⁺) y el surfactante (S⁺) por medio de fuerzas de enlace de hidrógeno débiles. Además, surfactantes cargados negativamente, tales como los fosfatos o los sulfonatos alquilo (S), pueden ser usados como “plantilla” en medio básico si la interacción con las especies de sílice cargadas negativamente (I) implica la participación de un contraión catiónico (M⁺).

Con el paso del tiempo, se han descubierto diferentes tipos de síntesis de sílice mesoporosa que poseen diferente estructura, mecanismo y tipo de poro, en la tabla 1.2 se puede observar el tipo de poro obtenido, dependiendo del mecanismo empleado (material) para su obtención.

Tabla 1.2 Características de algunas estructuras mesoporosas.

Material	Estructura	Mecanismo	Tipo de poro
FSM-16	Hexagonal plana	A partir de kanemita	canales
MCM-41	Hexagonal plana	S ⁺ I ⁻	canales
MCM-48	Cubica bicontinua	S ⁺ I ⁻	Canales
MCM-50	Laminar	S ⁺ I ⁻	bicapa
HMS	Hex.desordenado	S ⁰ I ⁰	canales
SBA-1	Cubica	S ⁺ XI ⁺	2 cavidades
SBA-2	Hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻ geminal	Cavidades/canales
SBA-3	Hexagonal plana	S ⁺ XI ⁺	canales
SBA-6	Hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻	2 cavidades
SBA-12	Hexagonal 3D	N ⁰ H ⁺ XI ⁺	Cavidad/canales
SBA-15	Hexagonal plana	N ⁰ H ⁺ XI ⁺	canales
SBA-16	Cubica 3D	N ⁰ H ⁺ XI ⁺	Cavidad/canales

1.3 SBA-15

El SBA-15 es una sílice mesoporosa la cual tiene una estructura hexagonal en dos dimensiones (grupo espacial p6mm), algunas de sus características son el espacio interplanar (d_{100}), el tamaño de poros que varía de diámetro de 4 a 30 nm, con un volumen de poro que alcanza valores hasta de 2.5cm³/g. Su síntesis se lleva a cabo a temperaturas bajas (35 a 80 °C), el crecimiento en condiciones ácidas hace que su pared sea uniforme y gruesa (3 a 8 nm), cuenta también con una estrecha distribución de tamaños de poros en las regiones mesoporosas (2-30 nm) debido a su estructura altamente ordenada, posee una elevada superficie específica (1000-

1500 m²/g) y una gran actividad química superficial que permite la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción.

En la Imagen 1.11. se observa lo anteriormente explicado de cómo se da la síntesis de SBA-15, esto es por medio de un surfactante llamado Pluronic 123 el cual formara micelas para interaccionar con una sílice, formando una pared y así obtener una estructura hexagonal la cual pasara por una calcinación para la eliminación de este surfactante dejando el hueco y por lo tanto tener el medio poroso.

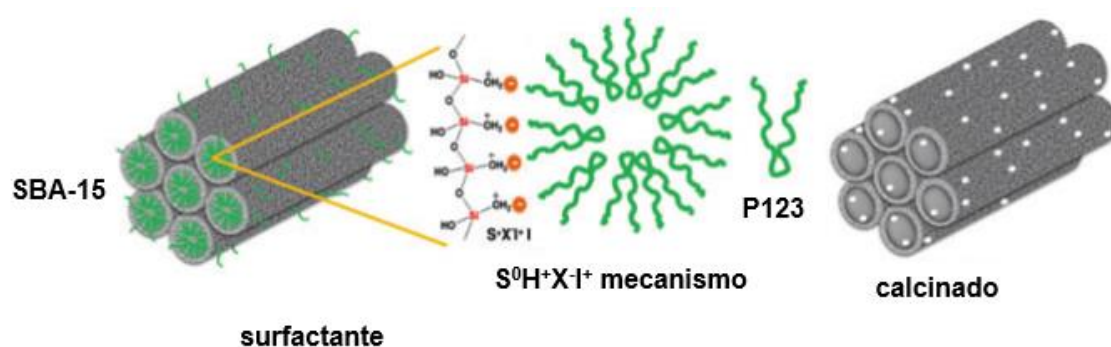


Imagen 1.11. Diagrama de formación de SBA-15 [10].

1.3.1 Surfactante SBA-15 (Pluronic 123)

El material tipo SBA-15 se sintetiza con el copolímero tribloque denotado como Pluronic (P123), tiene una fórmula química $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, donde EO=poli (óxido de etileno) y PO=poli (óxido de propileno) (Imagen 1.12), este tipo de copolímero es de gran utilidad por sus propiedades estructurales, biodegradable y bajo costo.

Al estar trabajando con este tipo de copolímero se tiene que considerar la concentración, si tenemos una gran concentración de este surfactante en el medio acuoso promueve la formación de gel de sílice, y por el contrario si se tiene una baja concentración se obtiene sílice amorfa, por lo tanto, el uso del $EO_x PO_y EO_z$ a diferentes concentraciones de PE y PO afecta a la formación del SBA-15.

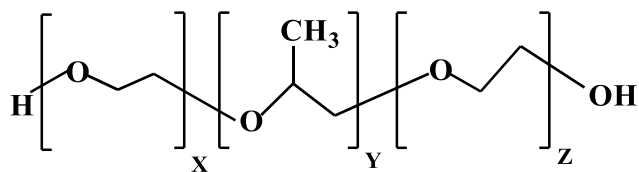


Imagen 1.12. Formula lineal del Pluroni (P123) [11].

Otro parámetro importante es el pH, ya que por debajo del punto isoeléctrico de la sílice ($\text{pH} < 2$), las especies silícicas son catiónicas (I^+) y tienden a interactuar con los bloques EO hidrofílicos, por lo que es posible que este mecanismo ocurra mediante la interacción de puentes de hidrogeno en una capa doble. Se tiene la idea de que las interacciones mediadas por el anión entre las especies de sílice catiónicas y los grupos de cabeza EO ocurren mediante iones H_3O^+ o mediante los grupos OH^- de las cadenas EO.

Al tener valores cercanos al punto isoeléctrico de la sílice ($\text{pH}=2$), nuestras especies de sílice son neutras por lo que las interacciones se dan mediante puentes de hidrógenos ($\text{N}^0\text{H}^+\text{X}^-$), mientras que por encima del punto isoeléctrico, las especies de sílice se encuentran parcialmente ionizadas ($\text{N}^0\text{H}^+\text{I}^-$) y se obtienen estructuras desordenadas. (Imagen 1.13)

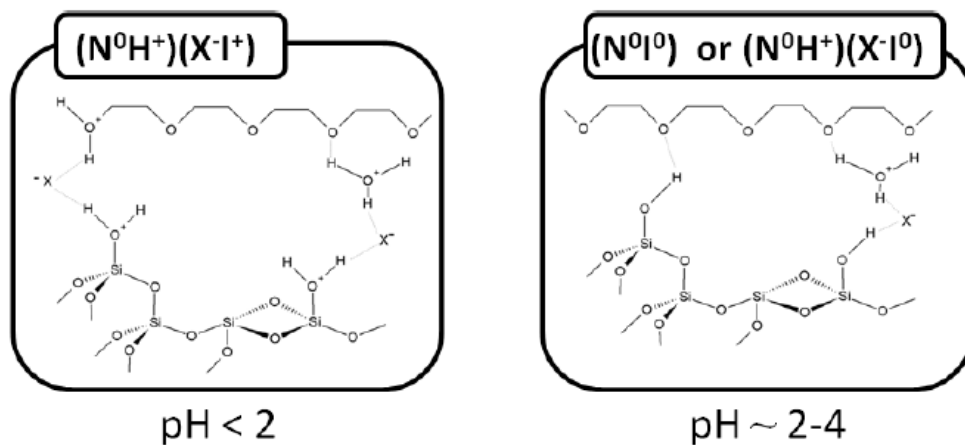


Imagen 1.13. Interacciones entre copolímeros de bloques de poli (óxido de alqueno) y especies de sílice en diferentes condiciones de reacción [11].

1.4 Técnica CVD

La técnica de deposición química en fase vapor (CVD) se lleva a cabo mediante la reacción de los constituyentes químicos en fase vapor cerca o sobre un sustrato calentado para formar un depósito sólido.

Existen muchas reacciones químicas utilizadas en CVD por ejemplo pirolisis, reducción, hidrólisis, oxidación carburación y nitruración, que pueden ser usados de manera individual o en combinación.

Estas reacciones se pueden clasificar de la siguiente manera, ya que reaccionan de diferente manera para activar el crecimiento.

- Activación por temperatura, esta activación por lo general se da por temperaturas muy altas que van de 900 °C, después de esta temperatura empieza nuestro crecimiento.
- Activación por plasma, esta activación se da por un calentamiento que no alcance los 300, o como máximo los 500 °C .
- Activación fotónica, esta activación se da por radiación ultravioleta de onda corta

Al activar estas reacciones nosotros podríamos mejorarlas o haciéndolas simples y esto es en el proceso de experimentación, porque podemos hacer un cambio en la reacción química el cual los cambios de depósitos podrían llevarnos a una experimentación más agradable, teniendo procesos factibles.

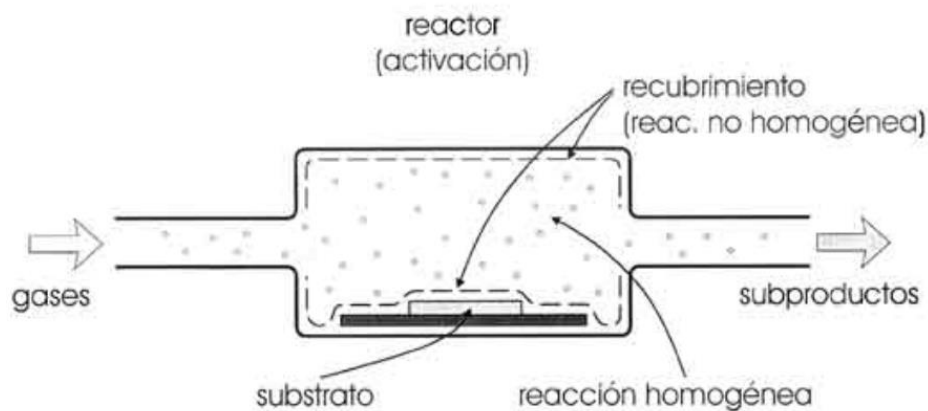


Imagen 1.14. Modelo de reactor CVD [22].

Un análisis teórico es en muchos casos un paso esencial, lo cual si se lleva a cabo apropiadamente debería predecir algunos de los siguientes procesos[22]:

- ❖ Química de la reacción (pasos intermedios para los productos).
- ❖ Mecanismos de reacción.
- ❖ Composición del depósito (estequiometría).
- ❖ Estructura del depósito (el arreglo geométrico de los átomos).

El depósito de vapor químico, es un proceso versátil apropiado para el depósito de capas, polvos, fibras y componentes monolíticos.

Con la técnica CVD es posible depositar varios elementos metálicos y no metálicos , tal como carbón o silicio, así como un gran número de compuestos incluyendo carburos, nitruros, óxidos y muchos otros.

1.4.1 Mecanismo cinético y transporte de masas

Cuando nosotros utilizamos el deposito CVD tenemos que tener en cuenta que si variamos todos los parámetros podríamos nosotros tener una mayor rapidez de reacción, también podríamos tener un mejor diseño y optimización en las reacciones, por lo tanto este proceso tenemos que tener en cuenta que se rige por la dinámica de fluidos, en la que nuestros fluido serán la combinación de gases, estos se manejan de una manera que ellos sea vean modificados por ciertas situaciones por ejemplo cuando pasan por una tubería, o las válvulas o el cambio de temperatura, presión, etc. Ya que cuando el gas haga contacto con el sustrato existirán posibilidades de obtener reacciones heterogéneas.

La reacción es heterogénea lo cual significa que involucra un cambio de estado, en este caso desde la fase gaseosa a la fase sólida. En algunos casos, la reacción puede tomar lugar antes de que el sustrato sea alcanzado, es decir, en la fase gaseosa [4, 5, 6].

Como es de esperar, el modelo matemático de este fenómeno puede ser complicado. La secuencia de eventos que toma lugar durante una reacción CVD se muestra gráficamente en la Imagen 1.15. y puede ser resumida como sigue:

- Los gases reactantes entran al reactor por flujo forzado.
- Gases difundidos a través del límite de la capa.
- Gases llegan hacen contacto con la superficie del sustrato.
- La reacción de depósito toma lugar sobre la superficie del sustrato.
- Los subproductos gaseosos de la reacción son enviados fuera de la superficie, a través del límite de la capa.

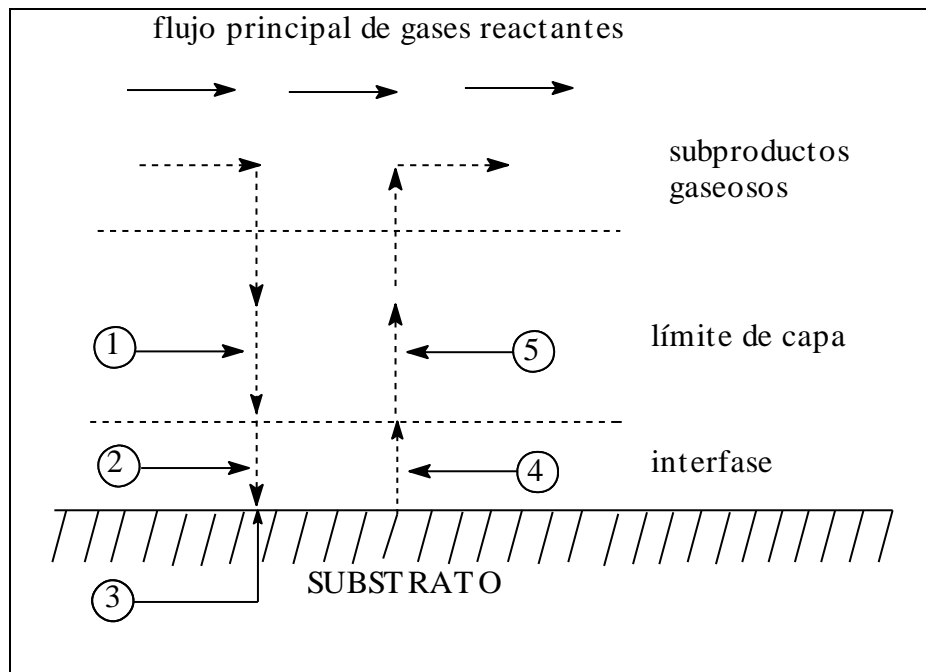


Imagen 1.15. Esquema de los eventos fundamentales durante el depósito por CVD.

1. Difusión de los reactantes a través de la capa limítrofe dentro del sustrato.
2. Absorción de los reactantes sobre el sustrato.
3. Desorción de especies adsorbidas.
4. Difusión de subproductos fuera del sustrato.

Para simplificar lo anterior en la ecuación (1.1), las reacciones que suceden en la superficie por una molécula de gas, se descomponen en un producto sólido que queda adsorbido y el subproducto más volátil se desorbe, teniendo en cuenta que la velocidad de reacción V_{reac} sigue generalmente una cinética de primer orden con una energía de activación E_{act} , entonces:

$$V_{\text{reac}} = k \cdot N_{\text{ads}} = k_{\text{reac}} \cdot \exp(-E_{\text{act}}/kt) \cdot N_{\text{ads}} \quad (1.1)$$

Siendo k una constante de proporcionalidad, N_{ads} el número de especies adsorbidas y k_{reac} la constante de reacción característica del gas y t siendo el tiempo de depósito.

Generalmente en los procesos CVD existen siempre un alto grado de supersaturación de las especies que han de ser depositadas, además los átomos alcanzan la superficie con baja energía esto da lugar a que las películas formadas sean de tipo amorfo o policristalinas, dependiendo del material depositado.

En la etapa de desorción y transporte de subproductos volátiles, el subproducto formado debe desorberse de la superficie y posteriormente atravesar la capa límite para su incorporación al flujo de gases y su posterior eliminación. El resultado final después de llevarse a cabo cada etapa es el crecimiento de la capa.

1.4.2.1 HWCVD

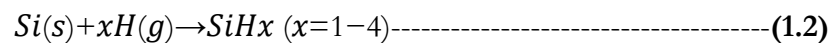
La técnica de deposición química en fase vapor por filamento caliente, HWCVD por sus siglas en inglés, se caracteriza por usar un filamento metálico de alto punto de fusión (típicamente tungsteno), este filamento soporta altas temperaturas y es capaz de asistir la activación térmica de los gases precursores.

En 1979, Weisman introduce esta técnica para producir películas de silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$) a altas razones de deposición. Un año después, patentaron este método como CVD térmico, aunque en sus inicios no fue muy alentador ya que esta técnica tenía una incertidumbre acerca de si la catálisis estaba efectivamente ocurriendo en el filamento caliente. Posteriormente, se retomó esta técnica para la obtención de películas.

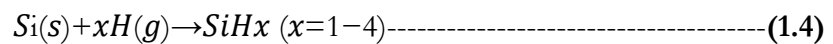
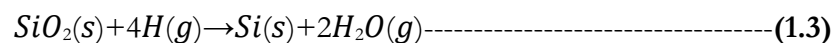
La técnica tiene grandes ventajas que la hacen atractiva para su uso, ya que es un método fácilmente escalable, el incremento del área de reacción simplemente requiere del aumento del área catalítica (área del filamento), que debe ser proporcional al incremento del flujo de los gases precursores. Se pueden usar diferentes sustratos ya que no tienen participación en el proceso de descomposición de la fuente.

Para producir películas de óxido de silicio en un reactor HWCVD se utiliza hidrógeno molecular como gas precursor, este gas precursor entra por un orificio del reactor, una vez que llega al filamento de tungsteno este sufre una descomposición térmica/catalítica obteniendo hidrógeno atómico, el cuál ayudará a decapar nuestra fuente sólida (cuarzo, silicio o SBA-15) obteniendo diferentes radicales que serán arrastrados y depositados sobre un sustrato para la formación de películas siguiendo el proceso CVD. (Imagen 1.16)

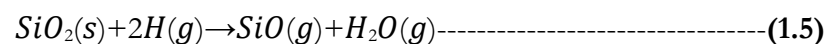
El filamento debe ser calentado a 2000 °C para poder descomponer el hidrógeno molecular a hidrógeno mono atómico, ya que el hidrógeno mono atómico es capaz de arrancar radicales de nuestro silicio y óxido de silicio para que se formen nuevos radicales, entre ellos lo que son el grupo silano, que este por lo general no los encontramos en toda reacción de depósito, esto se puede observar en la siguiente ecuación (1.2).



Mientras que el decapado químico del óxido de silicio por H₂ da lugar a la formación de especies SiH_x vía las siguientes reacciones químicas:



y especies SiO de acuerdo con la siguiente reacción química:



Aunque x puede tener valores entre 1 y 4, solo los valores 3 y 4 resultan en la formación de un producto volátil, es decir, en decapado químico. Por lo que, ya sea utilizando Si-P, cuarzo o SBA-15 como fuentes sólidas, debe existir en todos los casos la formación de precursores de película SiH_x y SiO para el depósito de películas de óxido de silicio rico en silicio.

Se debe tener en cuenta que la calidad de las películas obtenidas puede variar dependiendo de la temperatura del filamento, presión total, velocidades del flujo de gas y temperatura del sustrato.

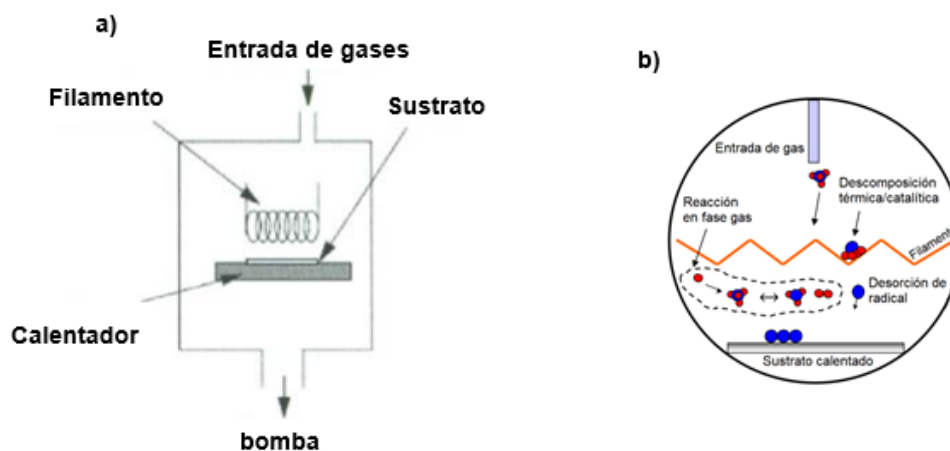


Imagen 1.16. a) Estructura del reactor HWCVD, b) formación de películas en el reactor HWCVD [31,32].

1.5 Adsorción física de gases

Cuando hablamos de adsorción nosotros nos estamos refiriendo a la condensación de gases sobre una superficie libre, así fue como lo clasificó Kaiser en 1881, ya que esto nos explica que es lo que está pasando en la condensación de gases, cabe mencionar que es muy diferente si hablamos de absorción gaseosa, ya que esto es cuando las moléculas de gas penetran dentro de un sólido. La IUPAC que en español sería Unión Internacional de Física Pura definió que la adsorción es el enriquecimiento o el vaciamiento de uno o más componentes en la interfase.

En 1909 un joven investigador llamado McBain definió que era mejor poner tres definiciones para abarcar los fenómenos comunes que encontramos en lo anteriormente mencionado, el cual primero sería la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y por último la condensación capilar que esto se encuentra dentro de los poros.

Para explicar mejor, imaginemos que tenemos carbón, esto es un sólido que es poroso, a este sólido le agregamos un gas a una presión, el cual este carbón se encontrará en un recipiente

cerrado, entonces lo primero que sucederá es que el carbón adsorbe el gas, entonces empieza un aumento de peso en el sólido, esto está claro, y también tendremos lo que es una disminución de presión. Entonces si seguimos aumentando la cantidad de gas que metemos nosotros tendremos un limite tanto de tiempo como de presión en la que se empezara estabilizar en un valor que llamaremos p , como es evidente lo que tendremos será un solido con un peso máximo porque ya no podrá absorber más, entonces empieza a caer la presión, y nosotros con conocer los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal, ya podemos hacer un análisis de todo lo que adsorbió nuestro material. En esta clase de experimentos el material realmente adsorbido por el sólido (el adsorbente) es llamado el adsorbato, para distinguirlo del adsorbtivo término que se le da al material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido. (Imagen 1.17)

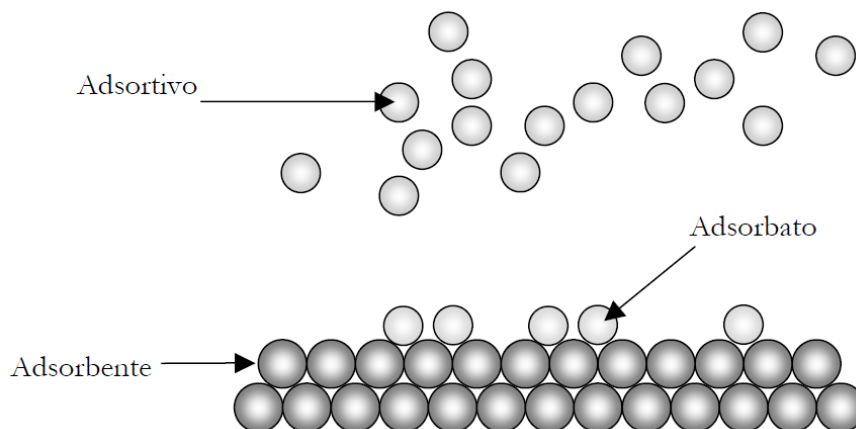


Imagen 1.17. Las diferencias entre los tres tipos: adsorbente, el adsorbato y el adsorbtivo.

Que sucede cuando se produce la adsorción, lo que está sucediendo en esta etapa es una fuerza de interacción entre un sólido y una molécula de gas, estas dos fuerzas podrían ser físicas o químicas, por lo tanto tendríamos dos nuevas definiciones, fisiadsorción y quimisorción, por lo tanto en la fisiadsorción nosotros encontraremos que sus interacciones básicamente son las de tipo van der Waals, mientras que en la quimisorción serán cuando tengamos interacción entre enlaces químicos semejantes. mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20 kJ/mol

para la fisisorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimisorción. Cabe mencionar que en este proyecto de investigación nosotros cuando utilizamos el sentido contrario nos referiremos a la adsorción física.

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa m de la muestra, y depende de la temperatura T , la presión p del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Con lo que, si n es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido tenemos que:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \text{-----1.6}$$

Para un gas dado adsorbido sobre un determinado sólido mantenido a una temperatura constante, la Ec. (1.6) se simplifica a:

$$n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \text{-----1.7}$$

Si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor podemos escribir la ecuación anterior como:

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \text{-----1.8}$$

la cual es una forma más usual. Aquí p_0 es la presión de saturación del vapor del gas. Las ecuaciones (1.7) y (1.8) son las expresiones generales que definen la isoterma de adsorción, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa p/p_0).

En la literatura del área podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC [31].

1.5.1 Tipos de isotermas de adsorción de gases

Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E son quien empezaron a clasificar las isotermas de adsorción, para ellos existen 5 tipos, los cuales fueron escritas en romano (I a V) En la Imagen 1.18 se puede observar estas clasificaciones, cabe mencionar que se ha incluido una nueva isoterma, la cual se clasifica como VI, esta como se puede ver es de tipo escalonada,

es poco común de encontrar pero muy útil para estudiar desde el punto teórico.

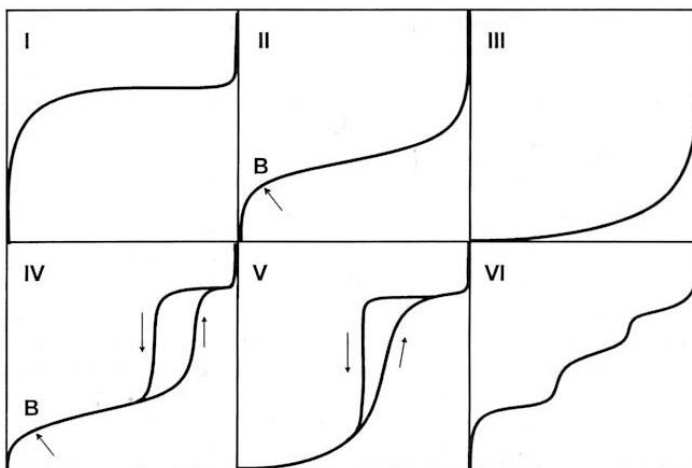


Imagen 1.18. La clasificación de isothermas de acuerdo con la IUPAC.

A continuación, se explica detalladamente cada isoterma.

Tipo I: Esta isoterma por lo general la encontramos en materiales micro porosos. se observa que es cóncava, ya que se puede ver que el eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un máximo de saturación horizontal. Para la formación de esta isoterma es por que en el microporo existe mucha energía de adsorción entonces esto hace que el gas se adsorba rápidamente a presiones pequeñas por lo tanto cuando se llena el micro poro la isoterma permanece en un valor muy constante sobre el amplio rango de presiones, por que nosotros decimos que se produce lo que se llama saturación máxima.

Tipo II: Esta isoterma por lo general es para los sólidos no-porosos o de adsorbentes macro porosos, ya que como se puede observar en la imagen nosotros tenemos que a bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa.

Tipo III: Casi no encontramos este tipo de isoterma, por lo general se da cuando las interacciones son débiles entre el adsorbato y el adsorbente, esta se puede observar que es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión.

Tipo IV: Este isoterma por lo general será de los sólidos mesoporos esta como se puede

observar en la imagen se encuentra cuando a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Este Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: Esta isoterma es similar al III ya que se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Tipo VI: Como se mencionó anteriormente esta es nueva y pues la asocian con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. Y como se puede ver en la imagen este tipo de isoterma se da de escalonada por la temperatura y de los detalles del sistema.

Existen otro tipo de clasificaciones, que son las sub clasificaciones, esto por lo general es para tener una mejor idea de lo que se está estudiando y obteniendo, por eso hay que definir más a detalle y las clasificaciones de cada tipo de isoterma.

Pero como en este proyecto nos interesa lo que son los mesoporos, se tiene que estudiar más a detalle las isotermas de adsorción de tipo IV, las cuales se ven en la imagen 1.19, la cual se representa una isoterma de adsorción-desorción de N_2 típica de un material mesoporoso, de esta imagen se puede ver que hay cuatro regiones específicas de las isotermas de los mesoporos, esta regiones se explican a continuación

- I. En la primera zona es cuando las presiones bajas empiezan a hacer un llenado en los microporos con las moléculas del adsorbato, por lo tanto, aquí es donde se da lo que se llama monocapa.
- II. En la segunda zona se puede ver que es cuando la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Por lo tanto, esta zona es la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.
- III. En la tercera zona se observa que empieza a experimentar el volumen adsorbido un incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. Por lo que nosotros encontraremos que hay presiones intermedias para que exista lo que se llama condensación capilar dentro de los mesoporos. Aquí es donde tendremos mayor

información ya que nos darán los valores de todo lo que queremos de nuestros mesoporos, como el tamaño el volumen etc.

- IV. Por último la zona cuatro será cuando llegue a un equilibrio, este equilibrio será porque ya no hay más que hacer y será por lo tanto una zona lineal. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente lugar a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

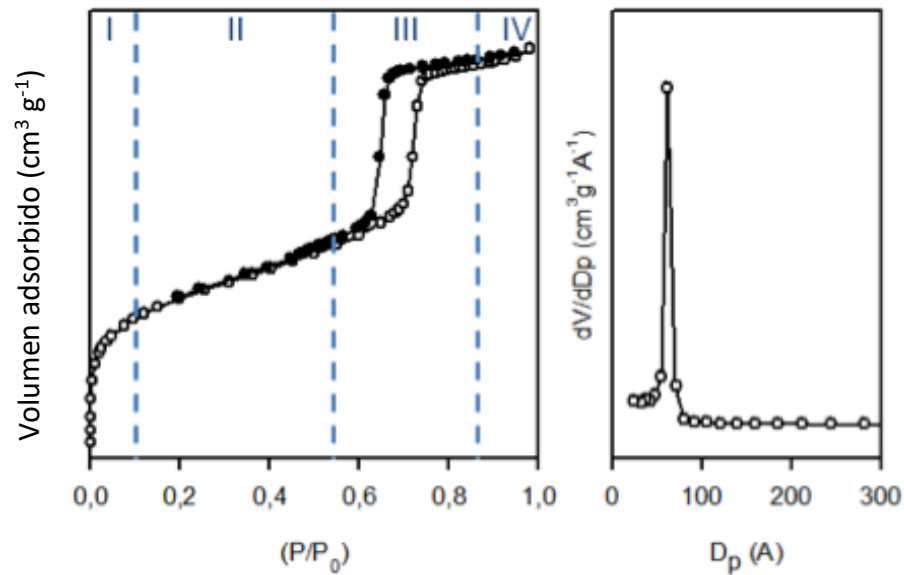


Imagen 1.19. Subclasificaciones de las isothermas de tipo IV de adsorción-desorción N₂ de mesoporos (izquierda) y una gráfica para conocer el tamaño de poro en el rango mesoporoso (derecha).

Referencias

- [1] Scheidegger A.E. *The physics of Flow through porous media*. Univ. of Toronto Press. (1974)
- [2] M.P Gonzalez Arroyo. "Fabricación de heterouniones con un Óxido Conductor Transparente (TCO) y Óxido de Silicio fuera de estequiometría (SRO)" (tesis maestría) 2015 Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica Tonantzintla, Puebla.
- [3] Collins R.E. *Flow of fluids through Porous Material*. Van Nostrand. Reinhold. (1961)
- [4] H. Matsumura y H. Tachibana. *Applied Physics Letters*, Vol. 47, 833-835, 1985.
- [5] H. Matsumura. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, Vol. 25, L949-L951, 1986.
- [6] J. Doyle, R. Robertson, G. Lin, M. He y A. Gallagber. *Journal of Applied Physics*, Vol. 64, 3215-3223, 1988.
- [7] A. Maban, J. Carapella, B. Nelson, R. Crandall y I. Balberg. *Journal of Applied Physics*, Vol. 69, 6728-6730, 1991.
- [8] Paredes J.I. Martínez-Alonso A. and Tascon J.M.D. *Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 65,93(2003)
- [9] F. Lu, J.W. Corbett y L.C. Snyder. *Physics Letters A*, Vol. 133, 249-252, 1988.
- [10] O. Peña, S. Mubl, W. López, L. Rodríguez-Fernández y J.L. Ruvalcaba-Sil. *Thin Solid Films*, Vol. 518, 3156-3159, 2010.
- [9] Putikam Raghunath, Yun-Min Lee, Shang-Ying Wu, Jong-Shinn Wu y Ming-Chang Lin. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 113, 1735-1746, 2013.
- [10] A. Benítez-Lara, G. García-Salgado, D.E. Vázquez-Valerdi, A. Morales-Sánchez, N.D. Espinosa-Torres y J.A. Luna-López. *Advanced Powder Technology*, Vol. 26, 163-168, 2015.
- [11] M.D. Esquivel Merino. (2011). "Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilicos (tesis doctoral)". Universidad de Córdoba. Veracruz. Pag. 19-25.
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol y T. Siemieniowska. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 57, 603-619, 1985.
- [13] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka y G.D. Stucky. *Nature*, Vol. 396, 152-155, 1998.
- [14] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk y M. Jaroniec. *Advanced Materials*, Vol. 13, 677-681, 2001.
- [15] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli y J.S. Beck. *Nature*, Vol. 359, 710-712, 1992.
- [16] R. Horacio López. (2004). *Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte*. Universidad de San Luis. Argentina. Pag. 6-12

- [17] F. Di Renzo, H. Cambon y R. Dutartre. *Microporous Materials*, Vol. 10, 283286, 1997.
- [18] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka y G.D. Stucky. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 120, 6024-6036, 1998.
- [19] S.A. Bagnshaw, E. Prouzet y T.J. Pinnavaia. *Science*, Vol. 269, 1242-1244, 1995.
- [20] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko y C.H. Shin. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, 17718-17721, 1996.
- [21] K. Heinig, B. Schmidt, A. Markwitz, R. Grtzschel, M. Strobel y S. Oswald. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 148, 969-974, 1999.
- [22] José María Albella Martín "Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones" Editorial CSIC - CSIC Press, 2003 - 704 páginas
- [23] E.-C. Cho, M.A. Green, G. Conibeer, D. Song, Y.-H. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X.J. Hao, Y. Huang y L.V. Dao. *Advances in OptoElectronics*, 69578, 2007.
- [24] Freddy Imbert, Yenny Guerrero, Edder Garcia, Pedro Rodriguez, Alvaro. *síntesis de sba-15 y su modificación mediante incorporación de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (mptms)*. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, 2009
- [25] Sara Abbaspour. *Investigating the Properties of the Nanocomposite (poly(4-vinyl pyridine)/Al-SBA-15): A Precursor for β -SiAlON*. Department of Materials Sciences and Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran, 2011.
- [26] Chuanwang Gu, P.A. Chib, X.S. Zhao. *Doping of europium in the pores of surface-modified SBA-15*. Department of chemical and Environmental Engineering, National University of Singapore. 30 July 2004.
- [27] Z.Zhang, S. Dai, X. Fan. D.A Blom, S.J Pennycook, Y. Wei, J.. *Phys.Chem. B* 105 (2001).
- [28] A.Briz, L. Aubouy, A. Paz, O. Garcia, *Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones*. Centro tecnológico LEITAT. España. 2006
- [29] J. K. Park. K. J. Choi. C.H. Ki, H.D. Park, S.Y. Choi *Electrochemical and solid state letters*, 2004
- [30] A.I. Ekimov y A.A. Onushchenko. *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, Vol. 34, 363-366, 1981.
- [31] D. Leon Sanchez. 2017. *Estudio óptico-estructural de películas de SRO impurificadas con Ga preparadas por la técnica HWCVD utilizando SBA-15 (tesis maestría)* Centro de investigación en dispositivos semiconductores, ICUAP. Puebla, Pue.
- [32] I.E.García Balderas. 2017. *Preparación y caracterización de películas de SiOC mediante la técnica HFCVD usando SBA-15 y TEOS (tesis maestría)* Centro de investigación en dispositivos semiconductores, ICUAP. Puebla, Pue.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo trata acerca del proceso de síntesis del SBA-15 así como también del efecto del copolímero tri-bloque y de algunos factores a considerar durante el proceso de síntesis. También se detallan las técnicas de caracterización y se da una explicación breve del objetivo perseguido en esta tesis con cada una de ellas. Por lo que se explicara que condiciones tenemos que tener para poder estudiar nuestras muestras sintetizadas y obtener un estudio adecuado por los métodos de caracterización, por lo tanto se estudiaran los materiales mesoporosos impurificadas con estaño y sin impurificar, además de las películas de SRO y Sn-SRO obtenidas.

2.1 Descripción del proceso de síntesis utilizando silicato sódico como precursor

La síntesis del SBA-15 se llevó a cabo en dos pasos. En el primer paso se preparó una solución, la cual actuó como agente surfactante en la síntesis del material, utilizando 8.3 gr de plurónico disuelto en 333 ml de agua desionizada. Esta solución se dejó en agitación durante 24 horas para posteriormente agregarle 7.25 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0.4 molar, obteniendo una solución con un pH en el rango de 0.62 a 0.41. Posteriormente, a dicha solución se le agregaron 0.33 gr de hidróxido de sodio (NaOH) con la finalidad de ajustar el pH de la solución entre un intervalo de 0.43 a 0.71. Esta solución se mantuvo a temperatura ambiente bajo agitación magnética.

En el segundo paso, una segunda solución, que actuó como fuente de silicio, fue preparada utilizando 21.13 ml de silicato sódico (Na_2SiO_3) y 306.66 ml de agua desionizada. Esta solución tuvo un pH de 11.69 y la fue agregada gota a gota a la primera solución mediante un embudo de separación. La mezcla de gel resultante obtuvo un pH final de aproximadamente 1. La solución final se mantuvo en agitación durante 5 días a una temperatura constante de 30°C. ya que pasan los días (5 días), nosotros tenemos que recuperar la muestra, por lo tanto, se utilizara lo que es un filtro de vacío para que se obtenga la síntesis, esto por lo general se lava con agua desionizada y

una vez lavado y obtenido el producto lo que se tiene que hacer es secar por 12 horas en un horno a una temperatura de 60 °C. Por último, en el horno tenemos que aumentar la temperatura hasta llegar a los 650 °C, esta temperatura se tiene que mantener por 6 horas para que así nosotros podemos obtener lo que es el SBA-15 libre del surfactante, N. Rahmat et al, reportaron que la remoción del surfactante es crucial, ya que esto puede modificar las propiedades estructurales del producto final.

En la Imagen 2.1 represento como sería el proceso que se lleva a cabo cuando se sintetiza el SBA-15. En esta Imagen se observa que el copolímero de tres bloques conocido como plurónico 123 se mantiene en agitación durante 24 horas, periodo en el cual se da la formación de rollos de micelas (micelización). Después de este tiempo, se agrega gota a gota el silicato sódico encargado de proporcionar la fuente de silicio en la solución. Una vez agregado el silicato sódico, el silicio se adhiere a las paredes de las micelas para formar el arreglo hexagonal característico en el SBA-15. Después de la formación del arreglo hexagonal se lleva a cabo el proceso de envejecimiento de estos arreglos hexagonales, el cual consta de la oxidación del silicio que se adhirió a las paredes de las micelas por el medio acuoso de la solución. Por último, se lleva a cabo un proceso de calcinación para remover el surfactante o plurónico 123 que se encuentra en el interior de los arreglos hexagonales para finalmente obtener un polvo blanco conocido como SBA-15.

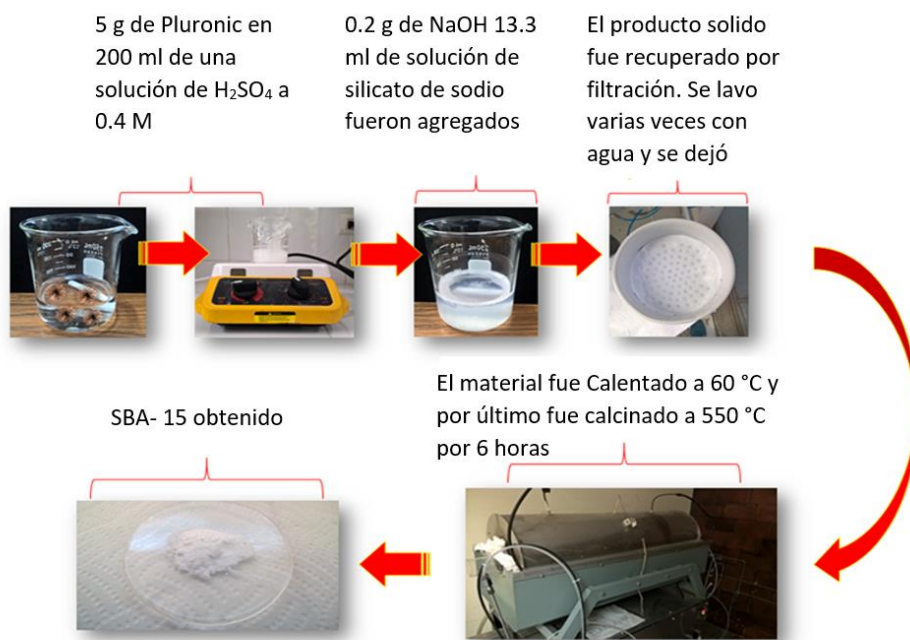


Imagen 2.1. Paso para sintetizar el SBA-15

2.1.1 Desarrollo del SBA-15 impurificado con estaño (Sn-SBA-15)

Una vez que se obtenga el síntesis de SBA-15 lo que prosigue hacer es agregarle estaño, este estaño se agregara por medio de un método llamado impregnación post síntesis como se observa en la imagen 2.2, este proceso lleva los siguiente pasos, primero agregamos lo que es un 1.00 g de silice mesoporosa que anteriormente hicimos, este lo dispersamos en una solución acuosa de 50 ml de metanol con cloruro de estaño, esta concentración cabe mencionar que depende mucho de lo que queramos añadir a la síntesis de SBA-15, una vez obtenido esta mezcla lo que sigue es agitarla por 24 h, a una temperatura maso menos de 30 °C, una vez pasando las 24 horas lo que sigue es filtrarlo por vacío, el cual como anteriormente hicimos lo lavamos con agua desionizada para no dañar el producto, después se mete en un horno el cual se calentó a 60 °C para que nuestro producto se secura y esta fue por 12 horas, una vez pasando estas horas lo que sigue es aumenta la temperatura a 650 °C para calcinarlo, esta calcinación fue por 6 horas. Para tener un orden de nuestra muestra y de la concentración de estaño, por lo tanto nosotros definimos Sn-SBA-15-(X), donde X nos ayudara a tener un mejor control de cuanto estaño tiene nuestra mezcla y poder diferenciarla.

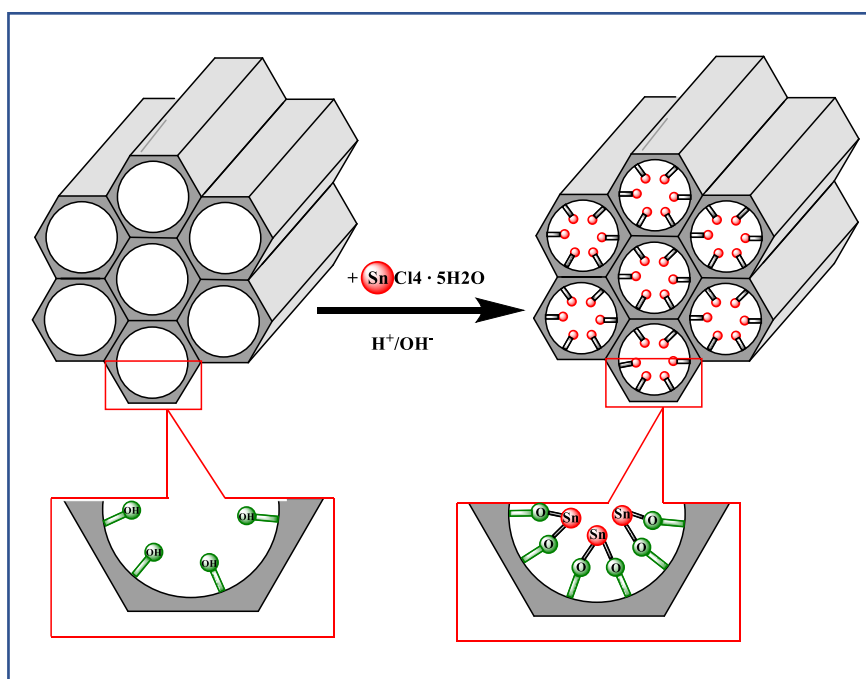


Imagen 2.2. Como se incorpora el estaño dentro de nuestro SBA-15 por el método post síntesis

2.2 Reactor Hot Wire Chemical Vapor Deposition

En este proyecto se utilizaron sustratos, estos sustratos de silicio son de tipo (111), los cuales nos ayudaran para obtener un buen crecimiento de nuestras películas de SRO dopas y no dopas, cabe mencionar que estos sustratos son de tipo p y tiene una baja resistividad que esta entre 2-3 Ω por cm. También estos sustratos siempre fueron limpiados por un proceso llamado RCA I y RCA2 estándar, y también siempre cada vez que metíamos el sustrato en el reactor nosotros removíamos lo que era el óxido nativo con una solución de ácido sulfúrico (HF).

El depósito de las películas se realizó utilizando un reactor vertical HWCVD (Imagen 2.3(a)), el cual se encuentra localizado en el centro de investigación en dispositivos semiconductores (CIDS-ICUAP). El cuerpo principal consiste en un tubo de acero inoxidable con medidas de 42 cm en longitud y 13 cm en diámetro; con entrada y salida de gases en la parte superior e inferior, respectivamente. Contiene un soporte para fuentes sólidas (Imagen 2.3(b) y (c)) y un soporte para sustratos con control de temperatura. El reactor utiliza un filamento de tungsteno (Imagen 2.3(c)) obtenido de una lámpara de halógeno FRK (54631, OSRAM). La alimentación eléctrica del filamento se realiza mediante una fuente de voltaje variable de corriente alterna (VARIAC POWER STAT modelo 3PN116B). Se usó un flujómetro Matheson modelo 602 para poder medir el flujo de hidrógeno dentro del reactor. Además, este sistema cuenta con un manómetro para medir la presión en el reactor, antes y durante los experimentos y un termopar tipo-K de cromel/alumel para medir la temperatura durante el proceso. Para evacuar el reactor antes y después de los procesos se usa una bomba de vacío modelo BUSCH SV 1040 C, la cual alcanza una presión de vacío de 60 Torr. En el apéndice se incluyen más detalles de cada una de las partes que conforman el sistema.

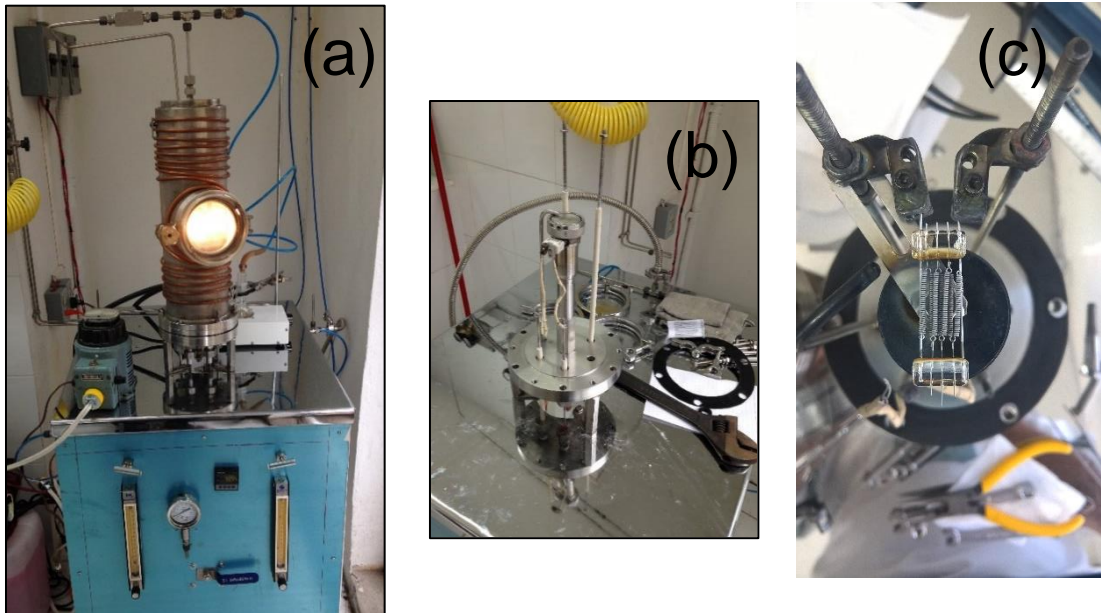


Imagen 2.3. Ilustración del (a) Reactor HWCVD. Representación de cómo se coloca el (b) Soporte para fuentes sólidas. Como es el (c) Filamento de tungsteno.

2.2.1 Zona de reacción

El sistema HWCVD utilizado en esta tesis tiene una región en donde se encuentran los tres componentes principales: el filamento de tungsteno, la pastilla de SBA-15 y el sustrato. Se observa un esquema de la ubicación de estos tres elementos (Imagen 2.4). En la parte superior se sitúa el filamento de tungsteno, el cual al ser calentado podrá generar hidrógeno atómico a partir del contacto con hidrógeno molecular. Además, es el mismo filamento el encargado de calentar el sustrato durante los experimentos. Debajo del filamento (a 2 mm aproximadamente) se coloca la pastilla reactante de SBA-15 y finalmente en el fondo se encuentra el sustrato. Es importante mencionar que para variar la temperatura del proceso se modifica la distancia entre el filamento y el sustrato, obteniendo menores temperaturas cuando se incrementa este parámetro. Finalmente, el termopar que nos indica la temperatura del proceso se encuentra por debajo del sustrato, indicando que puede existir una temperatura mayor en la parte superior de su superficie.

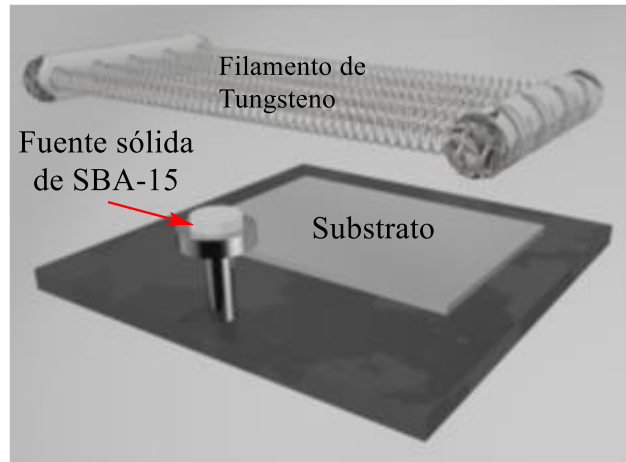


Imagen 2.4. Esquema de la zona de reacción.

2.2.2 Crecimiento de Películas de Óxido de Silicio Rico en Silicio.

En este proyecto crecimos películas de óxido de silicio rico en silicio en sustratos de silicio, como anteriormente mencione, utilizamos el reactor de la imagen 2.3 el cual el primer paso que nos guiamos para el crecimiento de estas películas fue, hacer la fuente solidad a partir de moler polvos del SBA-15, estos fueron 100 mg el cual hicimos discos con una prensa manual hidráulica, el tamaño que obtenemos de esta prensa es de 10 mm de diámetro y 2 mm de grosor. El siguiente paso a seguir fue colocar lo que el sustrato y la fuente solidad en el reactor, se puede ver gráficamente donde se colocaron en la Imagen 2.5. cabe mencionar que nosotros tenemos que tener una temperatura de 2000 °C en el filamento, ya que a la hora de hacer pasar lo que es el hidrogeno molecular a esta temperatura obtendremos el hidrogeno monoatómico, el sustrato se mantuvo a 800 °C y en cada proceso de crecimiento de películas de óxido de silicio rico en silicio fue aproximadamente de 10 minutos, y por ultimo menciono que las distancias para cada elemento del reactor fueron de 3 mm (filamento-fuente y fuente-sustrato).todo esto lo hicimos a una presión aproximadamente de 1 atmosfera.

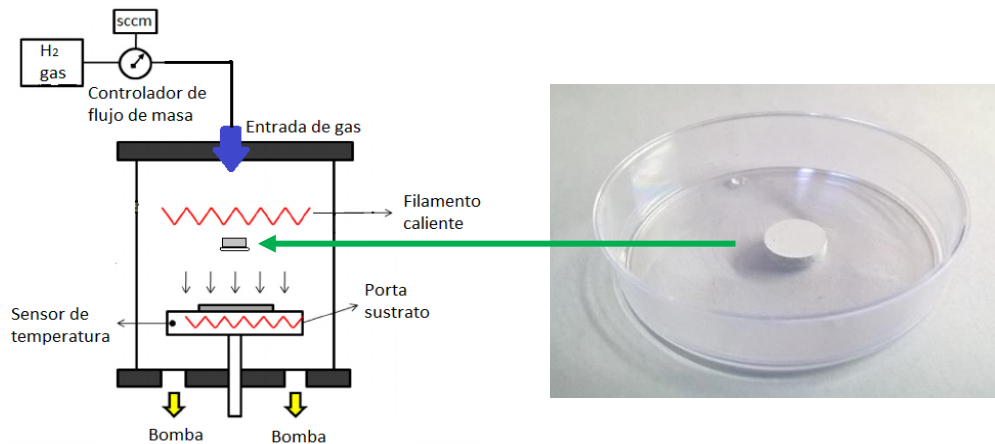


Imagen 2.5. Representación experimental para el crecimiento de películas de óxido de silicio rico en silicio, dopadas y no dopadas

2.3 Técnicas de caracterización

Cada síntesis y crecimiento tenemos que realizarle muchos estudios y estos estudios lo obtenemos de diferentes técnicas de caracterización, las cuales no darán los resultados de los procesos, así obtendríamos un estudio especializado de que lo que sucede con el SRO dopada y no dopado con estaño, y con nuestro material fuente SBA-15 impurificado y no impurificado.

2.3.1 Técnica de caracterización FTIR (Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier)

La espectroscopía en infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es un método bien reconocido para el estudio de la estructura de enlaces de los materiales. La técnica FTIR es una de las variantes de la espectroscopía por infrarrojo, se basa en la idea de la interferencia de radiación entre dos haces para producir un interferograma, el cual es una señal producida como

función de cambio de la longitud entre dos haces. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles por el método matemático de dos contribuciones que han sido eliminadas por un filtro, los datos se convierten de formato análogo a digital y se transfieren a una computadora para realizar la transformada de Fourier.

La radiación en infrarrojo medio es suficientemente energética para excitar vibraciones moleculares a niveles de energía más altos. Las longitudes de onda de las bandas de absorción del infrarrojo son características para tipos específicos de enlaces químicos y la espectroscopía por infrarrojo encuentra su mejor utilidad en la identificación de moléculas orgánicas y organometálicas.

Cuando se irradia luz infrarroja hacia la molécula, ésta la absorbe haciendo que vibre, ya que ciertas moléculas tienen diferentes cantidades de absorción y esa cierta cantidad de absorción hace que vibren de diferente manera, por tal motivo hay que tener en cuenta que estas vibraciones se dan cuando existe un gran momento dipolar, ya que, si no tuvieran momento dipolar, estas no vibrarían mucho. Estas vibraciones las podemos distinguir por dos tipos, exista la vibración de tensión o en inglés stretching (ν) y las vibraciones de flexión o en inglés bending (δ). Hay que tener en cuenta que las vibraciones de tensión son por que existe un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje enlace ente dos átomos, mientras que las vibraciones que se originan por movimientos de los ángulos de enlace son las de flexión. En la Imagen 2.6 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces y su espectro vibracional por consiguiente también será más complejo, esto es, las moléculas también pueden tener varios picos en su espectro IR.

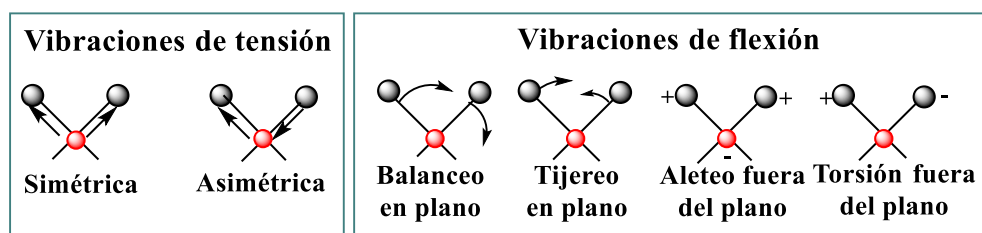


Imagen 2.6. Tipos de vibraciones de tensión y de flexión.

Mediante la exploración del intervalo de longitudes de onda del IR y el registro de la cantidad de luz transmitida para cada longitud de onda es posible determinar qué grupos funcionales están presentes en la superficie del material [19]. La técnica de FTIR será muy útil a la hora de estudiar la síntesis y el crecimiento de las películas de SRO impurificadas y no impurificadas, esta técnica no ayudara a conocer si estamos impurificando correctamente el estaño en nuestra síntesis de SBA-15, y así poder continuar con el crecimiento de las películas de SRO, conocer la composición química de nuestros materiales es importante y así saber que nuevos radicales se andan formando y que tanta cantidad estamos obteniendo.

Para este proyecto de investigación, se utilizo lo que es un FTIR Bruker Vector 22 a temperatura ambiente. Los polvos de SBA-15 y Sn-SBA-15 fueron finamente molidos, mezclados con bromuro de potasio (KBr) en una razón de 1:100 y, prensados a 600 kg cm^{-2} en discos finos con una prensa hidráulica manual. Los espectros fueron obtenidos en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 400 y los 4000 cm^{-1} con 40 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.3.2 XRD (Difracción de rayos X) a bajos angulos

XRD es una técnica muy útil, esta técnica se centra en incidir electrones, el cual nosotros podemos manejar el ángulo de incidencia θ de nuestros rayos x, esto se trabaja en una muestra plana, cuando nosotros estamos incidiendo sobre nuestro material, la parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg (ecuación 2.1) [40].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \text{ ----- } 2.1$$

La ecuación anterior, no dice la relación que hay entre cada plano, por lo general dos planos (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractados (θ), siendo n un número entero.

Cabe mencionar esta esta técnica es solo para emplear en materiales cristalinos, los cuales tienen un arreglo periódico y esto facilita la utilización de esta técnica, existe el caso de los

materiales meso estructurados los cuales al tener poros regulares podría utilizarse esta técnica, pero como son materiales meso estructurados estos se manejarán a ángulos pequeños. En este trabajo estamos utilizando un material mesoporoso, que es el SBA-15 este material tiene mesoporos periódicos, y como cuenta con una estructura periódica nosotros podemos utilizar esta técnica para conocer la estructura porosa de nuestro material, aunque solo para este material meso poroso solamente nos proporciona las reflexiones $hk0$. En la Imagen 2.7 se representa la estructura hexagonal de un material mesoporoso periódico ordenado (A) con simetría $P6mm$ y su correspondiente difractograma de rayos-X (Imagen 2.7. (b)).

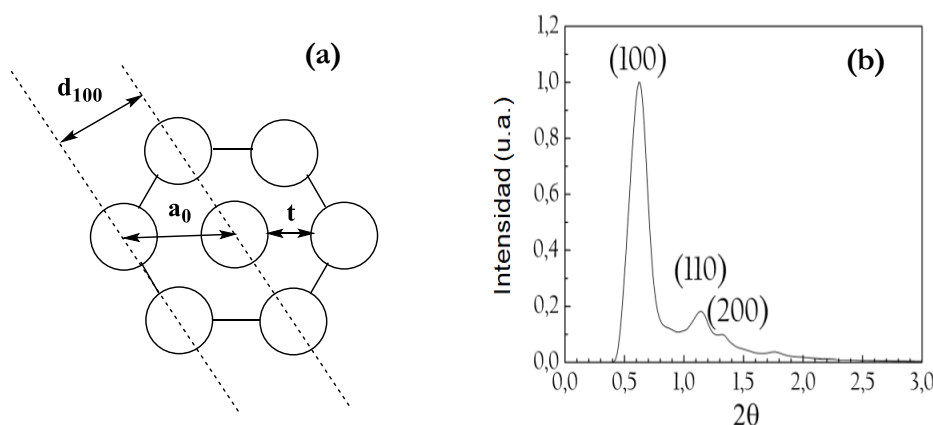


Imagen 2.7. (a) Estructura hexagonal del SBA-15, (b) patrón de difracción de un material mesoporoso periódico ordenado con simetría $P6mm$.

Además, en lo que respecta al grado de ordenamiento estructural de estos materiales empaquetados en forma hexagonal, esta técnica permite evaluarlo mediante la medida de la relación de intensidades de las señales de difracción d_{100} y d_{110} , siendo mayor el orden de la estructura analizada cuanto mayor sea la relación I_{110}/I_{100} . Así mismo, estos análisis junto con la ley de Bragg permiten el cálculo de la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (100), calculándose a partir de ella el valor de la celda unidad a_0 por medio de la ecuación 2.2. Como se observa la Imagen 2.7 (a), este valor representa la distancia entre los centros de dos poros contiguos en esa dirección la cual, si se combina con el parámetro d_p (diámetro de poro) obtenido

por los análisis de adsorción de nitrógeno, permite determinar el grosor de pared (e) (ecuación 2.3).

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \text{-----2.2}$$

$$e = a_0 - d_p \text{-----2.3}$$

Para nuestro caso particular, las muestras se colocaron presionando el polvo obtenido en un portamuestra con la superficie expuesta a la radiación lo más plana y uniforme posible. Los difractogramas de las muestras sintetizadas con plurónico P123 se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Discover, el cual trabaja con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54 Å) en una longitud de onda $\text{K}\alpha$ (1.5418 Å), voltaje de 40 kV, intensidad de 30 mA y velocidad de barrido de 0.01 °/min entre $0.5^\circ < 2\theta < 3.0^\circ$.

2.3.3 Fisisorción de nitrógeno

En este trabajo, para conocer toda la estructura de nuestra síntesis, nosotros ocupamos la técnica de fisisorción de nitrógeno a 77 K, esta técnica nos da a conocer lo que son las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, el cual se utilizó el equipo Micromeritics ASAP 2020. Este proceso para conocer las isotermas se da de la siguiente manera, primero se introduce nitrógeno en forma de gas, este nitrógeno se agrega en un recipiente donde va contener el adsorbente que es nuestro SBA-15, cuando el volumen de este gas sea adsorbido llegara a la presión de equilibrio, este lo vamos a calcular diferenciando lo que es el volumen introducido con el volumen que se necesita para tener un llenado total, este llenado será un espacio muerto el cual es cuando la presión llega a tener un equilibrio, esto pasa por las 4 etapas que se mencionaron anteriormente, el cual se observó en la imagen 1.19 donde, existen 4 etapas las cuales ya fueron descrita, una vez que el proceso actúe nosotros ya podemos obtener lo que son las isotermas de adsorción, una vez obteniendo estas isotermas de adsorción podremos estudiar más a fondo la estructura textural de SBA-15.

Se han desarrollado numerosos métodos para el tratamiento de los datos derivados de las isotermas de adsorción de N_2 , con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como: la superficie específica, el volumen

de poro, la distribución de diámetros de poro, etc. [14]. Entre ellos, el método (Brunauer-Emmett-Teller) BET [15] para la obtención de la superficie específica y el método (Barrett-Joyner-Halenda) BJH [16] para el volumen y distribución de tamaño de poros son los más ampliamente utilizados.

Cabe mencionar que todas las propiedades texturales de nuestras síntesis de SBA-15 impurificada con átomos de estaño y no impurificadas, utilizamos esta técnica donde se llegó a un análisis de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en el rango de presión relativa de 10^{-6} a 1 P/P_0 utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2420. Las muestras en formato de polvo (100-150mg) fueron desgasificadas durante 15 h a 523 K. La superficie específica se determinó a partir de la ecuación BET. La distribución de tamaño de poro (PSD) y el volumen total de poro (V_p) se calculó a partir del análisis de la rama de desorción de las isothermas empleando el método de la teoría de funcionales de la densidad no localizada (NLDFIT) [17] asumiendo una geometría de poros cilíndrica. La posición del máximo de la distribución se ha tomado como el diámetro de poro promedio (D_p).

En los mesoporos, además, y debido a la condensación capilar, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una histéresis. Éstas han sido clasificadas de acuerdo con la IUPAC en cuatro tipos. (Imagen 2.8) [10]

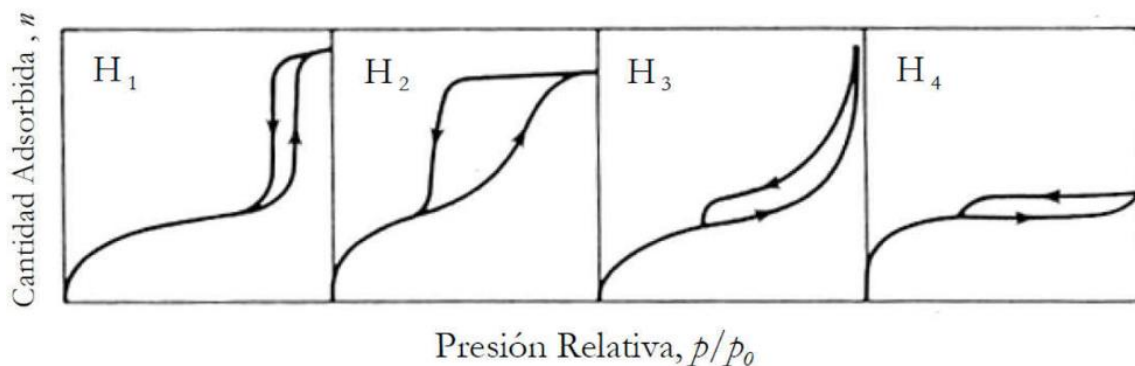


Imagen 2.8. como IUPAC clasifica los ciclos de histéresis

El tipo de **histéresis H1** muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis está presente en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o compactos de partículas esféricas ordenadas de una manera

uniforme. Recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis H1 es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad de tamaño de poro. De ahí, que la forma de la histéresis H1 generalmente indique su relativa alta uniformidad de tamaño de poro y su conectividad porosa superficial. El tipo de **histéresis H2** tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran que son el resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (ink-bottle pores). Además, este tipo de histéresis se observó en materiales con poros dispuestos como canales. La **histéresis H3** no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales formando agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos. La **histéresis H4** se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad [14].

2.3.4 Técnica de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) es la radiación óptica emitida por un sistema físico, como resultado de una excitación mediante radiación de luz [20]. Para que se dé el proceso de fotoluminiscencia en un material, lo que debe ocurrir es excitar tanto los electrones de valencia para que rompa la banda prohibida, por lo general lo que se usa es un fuente de luz con gran energía, esta energía de luz ($\hbar\omega$) hará que tengamos pares electrón-hueco que se recombinan radiactivamente, esto significa que cuando un electrón le inciden suficiente energía para salir de la banda prohibida, este se moverá a otro estado permitido, así tendríamos muchos electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Cuando el electrón quiere regresar a la banda de conducción este liberará toda esa energía en forma de luz (fotón), cabe mencionar que este regreso del electrón a la banda de valencia podría emitir de dos formas en un proceso radiactivo o en un proceso no radiactivo.

La energía del fotón emitido (fotoluminiscencia) está relacionada con la diferencia entre los niveles de energía de los dos estados del electrón involucrados en la transición. Los procesos de recombinación más comunes en un semiconductor se ilustran en la Imagen 2.9 [21].

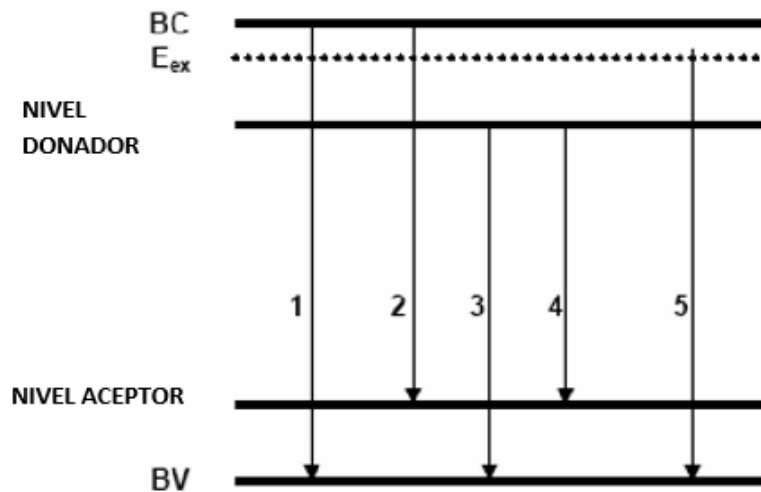


Imagen 2.9. Estados de recombinación que pueden suceder. 1. Banda-Banda. 2. Banda de Conducción-Nivel Aceptor. 3. Nivel Donador-Banda de Valencia. 4. Nivel Donador-Nivel Aceptor. 5. Excitónica.

1. Banda a banda: Como se puede observar este se da de la bande de conducción a la banda de valencia, por lo tanto toda la energía que libera o necesita para llegar de banda a banda sería la de band gap E_g .
2. Banda de Conducción a Nivel Aceptor: En este caso la energía de emisión es $\hbar\omega = E_g - E_A$, donde E_A corresponde a la energía de enlace a un aceptor.
3. Nivel Donador a Banda de Valencia: En este caso la energía de emisión es $\hbar\omega = E_g - E_D$, donde E_D corresponde a la energía de enlace a un donador.
4. Nivel Donador-Nivel Aceptor: Si un semiconductor posee impurezas donadoras y aceptoras, es posible que se dé una recombinación de un electrón en un nivel

donador con un hueco en el nivel aceptor. La energía de emisión estará dada por $\hbar\omega = E_g - E_A - E_D + q^2/\epsilon r$. Donde E_D y E_A son las energías de ionización de los donadores y los aceptores respectivamente, r es la separación entre donador y aceptor, q es la carga eléctrica y ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor.

5. Excitónica: Si el semiconductor es puro, durante la absorción de luz se pueden crear pares electrón-hueco ligados por la atracción coulombica, los cuales se denominan excitones. Si uno de esos pares se recombina, se produce la emisión de un fotón. La energía de esta radiación emitida es $\hbar\omega = E_g - E_{ex}$. Donde E_{ex} es la energía de enlace del excitón. Si el semiconductor no es muy puro, fuerzas de Coulomb de donadores, aceptores o impurezas neutras atraen excitones libres para formar excitones ligados. Estos participan en los procesos de recombinación, cuyas energías de fotones emitidos están dadas por la siguiente ecuación $\hbar\omega = E_g - E_{ex} - mE_{be}$. Donde E_{be} es la energía de enlace del excitón a la impureza y m el número de fonones emitidos en la transición. Los excitones ligados presentan una emisión a energías un poco menores que la del excitón libre. De aquí que cada tipo de excitón produce un pico de fotoluminiscencia característico [22]. En el excitón ligado se presentan dos situaciones diferentes; una cuando el excitón se combina con un donador neutro, y otra cuando el excitón se combina con un aceptor neutro. También es posible que los excitones sean atraídos por impurezas ionizadas. Experimentalmente los excitones se observan a bajas temperaturas, ya que como su energía de ionización es muy pequeña, a mayores temperaturas la probabilidad de disociación del excitón aumenta.

La técnica de fotoluminiscencia que se aplicaron para las películas obtenidas de óxido de silicio rico en silicio de este trabajo se obtuvo a temperatura ambiente usando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon FluoroMax-3 con una fuente de luz de xenón de descarga pulsada cuyo detector tiene un tubo multiplicador, las películas fueron excitadas usando una radiación de $\lambda = 250$ nm, y la respuesta fotoluminiscente fue obtenida entre 400 y 1000 nm con una resolución de 1 nm.

2.3.5 Técnica TEM (Microscopia electrónica de transmisión)

El microscopio de transmisión electrónica TEM está compuesto de una columna donde existe un muy alto vacío y una serie de lentes electromagnéticas que sirven para enfocar la imagen y obtenerla al final en una pantalla fluorescente, existe una lente condensadora donde enfoca una lente de objetivo y después electrones se encuentra el detector de los electrones que magnifican la imagen los electrones que van a formar la fila radiación electrónica que son extraídos de un filamento análogo al de una bombilla eléctrica, son extraídos con una pequeña corriente y acelerados a una alta velocidad por una enorme diferencia de potencia del orden de 100 120 400 kilovoltios, cabe mencionar que debe existir un enorme vacío dentro de la luna porque los electrones estas ligados fuertemente en la materia y si hubiera aire dentro, estos ya no podrían pasar, por lo tanto primer cuando sacamos los electrones estos atraviesan la primera lente donde son enfocadas para que interacciones con nuestras muestras, cuando interaccionan estos electrones se difracta haciendo que se dispersen los electrones en relación con su estructura molecular y después existe una lente la lente objetivo que condensa todos estos electrones y hace que los enforque para ir formando la imagen de una serie de lentes que la magnífica cuando llegan los electrones en esa pantalla, y por lo tanto se puedan observar indirectamente debido a que la reacción electrónica es de una longitud de onda muy distinta a la que nosotros podemos captar con nuestros ojos, por lo tanto en una computadora se registran la llegara de los electrones para ir formando la imagen y podamos tener una visualización más exacta. (Imagen 2.10).

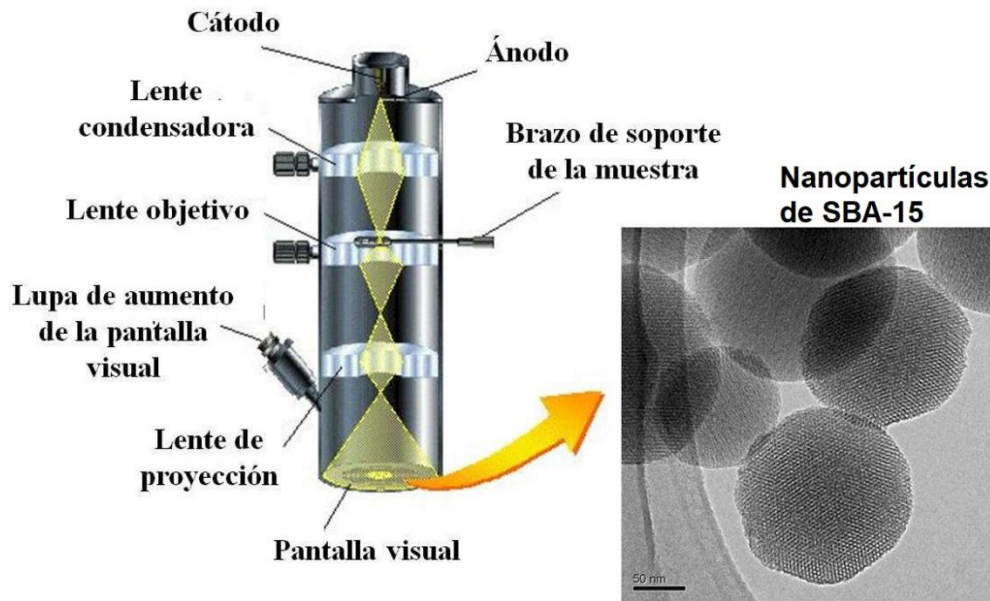


Imagen 2.10. Como está constituido un TEM, y la representación de una micrografía tomada por TEM de nuestro SBA-15.

El contraste de la imagen depende de las diferencias en el espesor de la muestra, en las regiones más gruesas de la muestra (en este caso las paredes de sílice) la cantidad de electrones dispersados o transmitidos es mayor comparada con la que se produce en regiones más delgadas. Además, es posible aumentar el contraste mediante el bloqueo de algunos de los haces difractados que se traducirá en una imagen donde las áreas que fuertemente difractan los electrones (aquí de nuevo, las paredes de sílice) aparecerán más oscuras en la micrografía. Con TEM es posible resolver los detalles de una muestra en el intervalo de 0.1 nm. Gracias a esta técnica ha sido posible visualizar la orientación y el tamaño de los poros. Además, la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) de las micrografías de TEM nos permite conocer el patrón de difracción de la muestra. Estos datos son similares a la información obtenida por XRD, pero se calcula a partir de una micrografía y no a partir de toda la muestra. Puede ser utilizado para estudiar, por ejemplo, las orientaciones del grano en materiales policristalinos o las estructuras mesoporosas en la sílice[14].

Las imágenes de TEM de los materiales SBA-15 así como también de las películas de SRO no dopadas se obtuvieron usando un microscopio Jeol JEM ARM 200F con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras en polvo fueron dispersadas en etanol bajo agitación ultrasónica, posteriormente, se depositó una gota de esta dispersión coloidal sobre una rejilla de cobre cubierta de carbón que después se dejó secar a temperatura ambiente. Mientras que las películas fueron raspadas del sustrato y a continuación dispersadas ultrasónicamente en etanol. Después una gota de esta suspensión fue depositada sobre una rejilla de cobre cubierta de carbón. El análisis y procesado de imágenes se han realizado a través del programa Digital Micrograph (Gatan).

Referencias

- [1] E. Werwa, A.A. Seraphin, L.A. Cbin, Cbxin Zhou y K.D. Kolenbrander. *Applied Physics Letters*, Vol. 64, 1821, 1994.
- [2] Z. H. Lu, D. F. Lockwood y J.M. Baribeau. *Nature*, Vol. 378, 258-260, 1995.
- [3] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao y K. Saitoh. *Applied Physics Letters*, Vol. 65, 1814, 1994.
- [4] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki y T. Nakagiri. *Applied Physics Letters*, Vol. 56, 2379, 1990.
- [5] S. Furukawa y T. Miyasato. *Physical Review B*, Vol. 38, 5726, 1988.
- [6] Kaifeng Bi, Yanbong Liu, Kun Liu, Jiwen Jiang y Wei Peng. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, 148-153, 2013.
- [7] M. Gómez-Cazalilla, J.M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón y A. Jiménez-López. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, 1130-1140, 2007.
- [8] I. P. Pávlou. *Física del Estado Sólido*, 1994.
- [9] P. Atkins, J. Paula. *Physical Chemistry*, 2002.
- [10] K. Unger. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 11, 267-278, 1972.
- [11] K.S.W. Sing. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 54, 2201-2218, 1982.
- [12] K Morishige y M. Ito. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 117, 8036, 2002.
- [13] M. Thommes. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 82, 1059-1073, 2010.
- [14] M. Faraldos y C. Goberna. *Técnicas de Análisis Y Caracterización de Materiales*, 2002.
- [15] S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, 309-319, 1938.
- [16] E.P. Barrett, L.G. Joyner y P.P. Halenda. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 73, 373-380, 1951.
- [17] P.I. Ravikovitch, G.L. Haller y A.V. Neimark. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 77, 203, 1998.
- [18] W. Zhou y Z.L. Wang. *Scanning microscopy for nanotechnology*, 2006.
- [19] L.J. Bellamy. *Advances in Infrared Group Frequencies*, 1975.
- [20] E.W. Williams y H.B. Barry. *Semiconductors and Semimetals*, 1972.
- [21] P.V. Pávlou y A.F. Joflov. *Física del Estado Sólido*, 1987.
- [22] S. Perkowitz. *Optical Characterization of Semiconductors*, 1993

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a las muestras mesoporosas obtenidas mediante la síntesis de plurónico (p123), ácido sulfúrico, hidróxido de sodio (NaOH), silicato de sodio y agua. También se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a las películas de SRO que fueron obtenidas por la técnica HFCVD, usando el SBA-15 y Sn-SBA-15 como fuente de átomos de silicio, oxígeno y estaño.

La técnica de difracción de rayos-X nos permitió conocer la calidad cristalina del material mesoporoso, además de corroborar la obtención del material mediante imágenes TEM. Algunas de las características físicas del material mesoporoso se analizaron mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno a 77 K. A partir de esta técnica de caracterización fue posible obtener las isothermas de adsorción-desorción de nuestro material y a su vez conocer su tamaño de poro, volumen del poro y el área superficial (BET). Por otro lado, mediante la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, fue posible conocer la naturaleza de las especies químicas que están presentes en el material mesoporoso así como en las películas de SRO. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos mediante fotoluminiscencia en las películas de SRO. Esta técnica nos permitió conocer la naturaleza de algunas emisiones provocadas por defectos presentes en nuestras películas, lo que a su vez nos dio una idea de la calidad de nuestro material y como se ve afectado su comportamiento luminiscente con la presencia de átomos de estaño.

3.1 Resultados del SBA-15 y Sn-SBA-15 para conocer sus propiedades composicionales y texturales.

3.1.1 Análisis de estructuras XRD del SBA-15 y Sn-SBA-15

La síntesis de SBA-15 se ha sometido a caracterización por difracción de rayos X, para poder ver la evolución antes y después de impregnar nanopartículas de óxido metálico en los canales de los mesoporos, esta caracterización fue en ángulos pequeños, los resultados obtenidos se muestran en la Imagen 3.1.

Se observa que en nuestra caracterización se encuentran los picos correspondientes a la reflexión (100) en 0.96° y varios picos de en ángulos más altos que están indexados a las reflexiones (110) en 1.7° , (200) en 2° y (210) en 2.6° , esto indica que todos los materiales tienen una estructura porosa altamente ordenada con la simetría del grupo espacial $p6mm$ hexagonal. Estas reflexiones se ven una disminución cuando hay un aumento de nanopartículas de Sn, esto podría estar relacionado con una dispersión de nanopartículas de óxido de Sn en la superficie de las paredes de sílice en los canales de la meso porosidad, cabe mencionar que no hay una pérdida de orden estructural debido al acomodamiento del Sn en los canales por lo que no podemos relacionar esto con la baja reflexión en estos picos

Es interesante observar desde la Imagen 3.1 que el desplazamiento de los planos de reflexión se da hacia la región de ángulo más grande a medida que aumenta la carga de óxido de estaño en el SBA-15, revelando una disminución del espaciado- d y de la constante de celda unitaria de las muestras. La longitud de la celda unitaria hexagonal a_0 se calculó utilizando la ecuación (2.2) y los valores se dan en la Tabla 3.1. La reducción de la constante de celda unitaria y del espaciado- d es la evidencia de la formación de nanopartículas de óxido de estaño dentro de los arreglos lineales de canales de poros del SBA-15. Cuando la razón molar nominal Si/Sn en las muestras disminuye de - a 10, la constante de celda unitaria disminuye de 10.7 a 9.54 nm.

En el recuadro incrustado en la Imagen 3.1, se pueden observar varios picos de orden más alto, que pueden ser indexados a las reflexiones (200) y (210), lo que indica que todas las muestras presentan estructura porosa altamente ordenada como se discutió anteriormente.

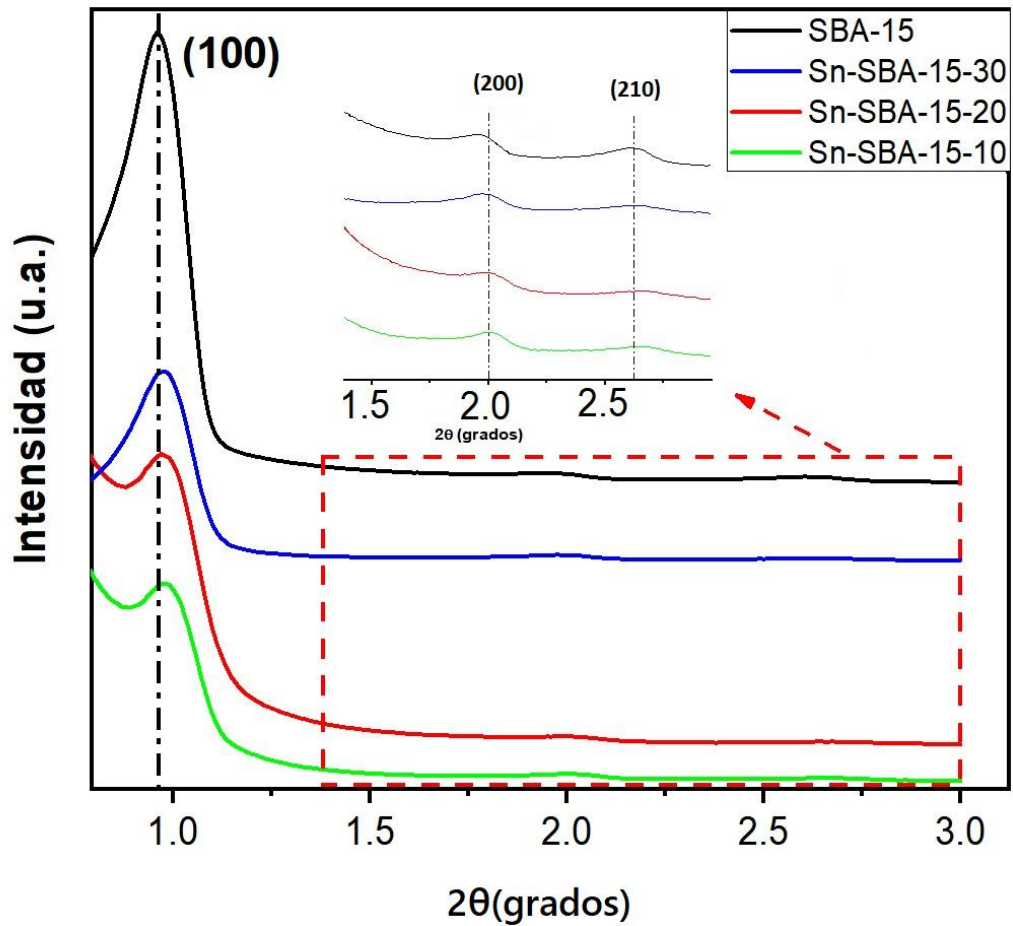


Imagen 3.1. Difractogramas de rayos X en ángulo pequeño de muestras mesoporosas de SBA-15 y Sn-SBA-15-(X).

Muestra	Si/Sn nominal	d_{100} (nm) ^a	a_0 (nm) ^b	D_p (nm) ^c	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^d	V_p (cm ³ g ⁻¹) ^e
SBA 15	-	9.29	10.7	4.08	486	0.26
Sn-SBA 15-10	10	9.10	10.5	3.98	428	0.22
Sn-SBA 15-20	20	9.00	10.0	3.52	413	0.18
Sn-SBA 15-30	30	8.26	9.54	3.43	387	0.16

^a d_{100} : espaciado interplanar obtenido por XRD en ángulo pequeño.

^b a_0 : parámetro de red calculado a partir de la fórmula $a_0 = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$.

^c D_p : diámetro de poro medio usando el método NLDFT para poros cilíndricos en la rama de desorción.

^d S_{BET} : área superficial específica obtenida usando el modelo BET.

^e V_p : volumen total de poro.

Tabla 3.1 Parámetros estructurales y texturales de las muestras.

3.1.2 Caracterización mediante adsorción de nitrógeno a 77 K del SBA-15

Las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre los materiales SBA-15 se utilizan para obtener información acerca de la mesoporosidad del material. En la Imagen 3.2 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y las curvas de distribución de tamaño de poro para las muestras sintetizadas. Es posible observar que, en todos los casos, las isothermas de adsorción-desorción son de tipo IV característico de materiales mesoporosos. Además, todas las muestras presentan un ciclo de histéresis tipo H2 característico del material SBA-15.

También se puede observar que a presiones relativas inferiores a 0.1 se lleva a cabo el llenado de microporos. Además, en la región entre 0.1 y 0.4 ocurre la formación de mono y multicapa. A presiones relativas mayores a 0.4 se favorecen la condensación capilar en la curva de adsorción (Curva Límite Ascendente – CLA) y la evaporación capilar en la curva de desorción (Curva Límite Descendente – CLD). La condensación capilar es la transformación espontánea de un vapor en líquido dentro la estructura porosa, mientras que la evaporación capilar es la transformación de un líquido en vapor. El aumento y disminución abrupta en el volumen adsorbido para la curva de adsorción y desorción, respectivamente, genera lo que se conoce como “ciclo de histéresis”. Es interesante notar que para la muestra de Sn-SBA-15-(10) se observó la presencia de mesoporos entrecerrados los cuales provocaron un retardo importante en la desorción a bajas presiones y un cambio en la forma de la rama de desorción de la isoterma. Este fenómeno puede atribuirse a un daño de las paredes de los poros durante el proceso de lavado y no por la carga de estaño.

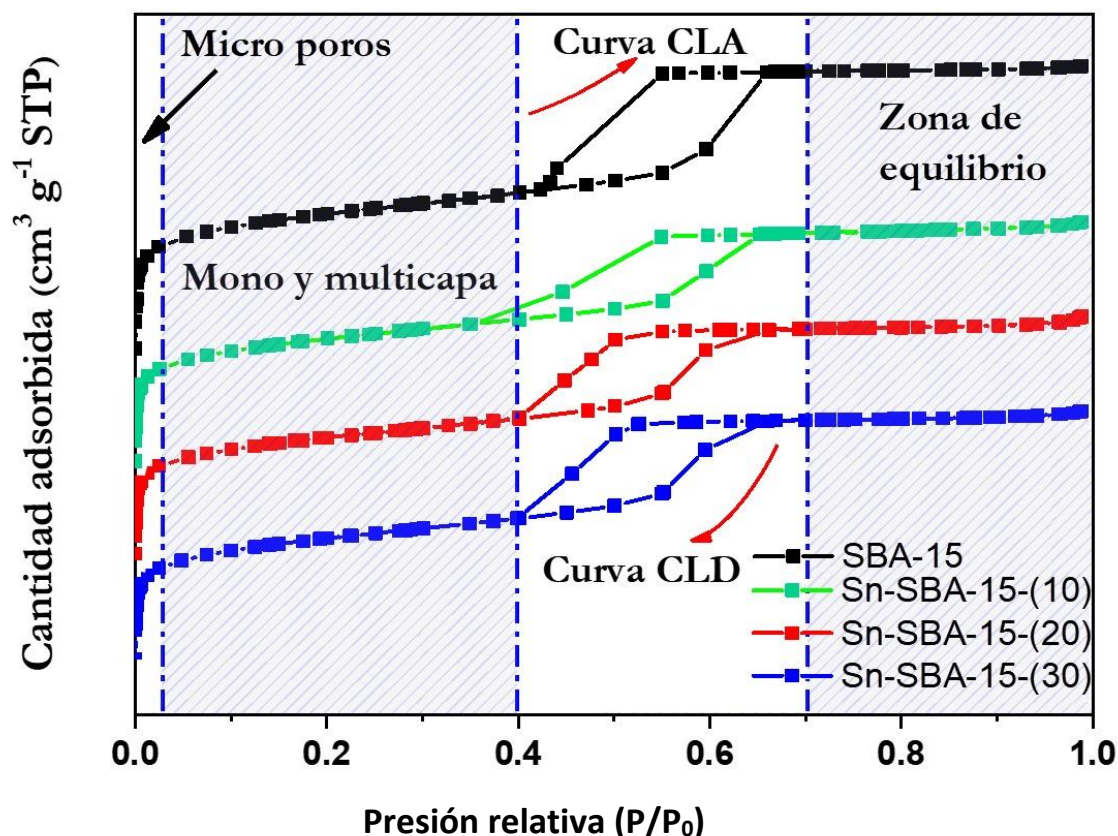


Imagen 3.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del SBA-15 y Sn-SBA-15-(X).

A partir de las isotermas mostradas en la Imagen 3.2, es posible conocer el tamaño promedio de poro, área superficial BET y volumen de poro las cuales están listadas en la tabla 3.1.

La tabla 3.1 hay que ver que por lo general todas las propiedades texturales como por ejemplo el volumen de poro específico, el área superficial específica y el tamaño de poro, de todas las síntesis obtenidas, se puede ver que van bajando de rango, ya que esto se esperaba con los átomos de estaño, es normal que cuando introducimos mayor cantidad de estaño todo estas propiedades texturales bajen, esto no está dando la razón de la incorporación, aquí como mencione anteriormente se ve que el área superficial específica disminuyó de 486 a 387 m² g⁻¹, el volumen de poro específico disminuyó de 0.26 a 0.16 cm³ g⁻¹, de igual manera el tamaño de poro disminuyó de 4.08 a 3.43 nm, como se menciona esto es por la carga de estaño introducido dentro del SBA-15, por lo tanto se esperaba estos resultados.

3.1.3 Caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) del SBA-15 y Sn-SBA-15-(X)

La caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que nos permite conocer la naturaleza de enlace molecular presente en la muestra mediante los modos vibracionales característicos de cada especie. En la Imagen 3.3 se presentan los espectros FTIR obtenidos de los materiales sintetizados (SBA-15 y Sn-SBA-15-(X)). En esta Imagen se puede observar una vibración de tensión simétrica Si-O-Si en 1071 cm^{-1} , así como una vibración de tensión asimétrica Si-O-Si en 807 cm^{-1} y una vibración de flexión Si-O-Si en 458 cm^{-1} . También es posible observar una banda en $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ la cual correspondería a un modo vibracional SiO_4 perturbado por SnO_2 vecino o a un grupo $\text{Sn} = \text{O}(\text{OH})$. La presencia de esta banda generalmente es atribuida a la formación de uniones Si-O-M en metalosilicatos. Cambor et al. propusieron que la banda localizada en 960 cm^{-1} aparece debido a la vibración de tensión simétrica Si-O de los grupos Si-OH presentes en los sitios de defectos [15]. En los espectros FTIR mostrados en la Imagen 3.3 se puede observar que la intensidad en la región de los grupos hidroxilos (banda amplia en $\sim 3458\text{ cm}^{-1}$) disminuye con la carga de Sn en el SBA-15, lo que nos indica que los grupos Si-OH están siendo modificados o consumidos. Esto muestra claramente que los grupos silanoles son los sitios para la incorporación del Sn.

El pico de vibración en 1633 cm^{-1} corresponde al modo de flexión de grupos OH de moléculas de agua adsorbidas físicamente [7], las cuales se mantienen en la matriz incluso después del secado. Por otra parte, no se observaron bandas características de grupos orgánicos [8], indicando la eliminación eficiente del surfactante.

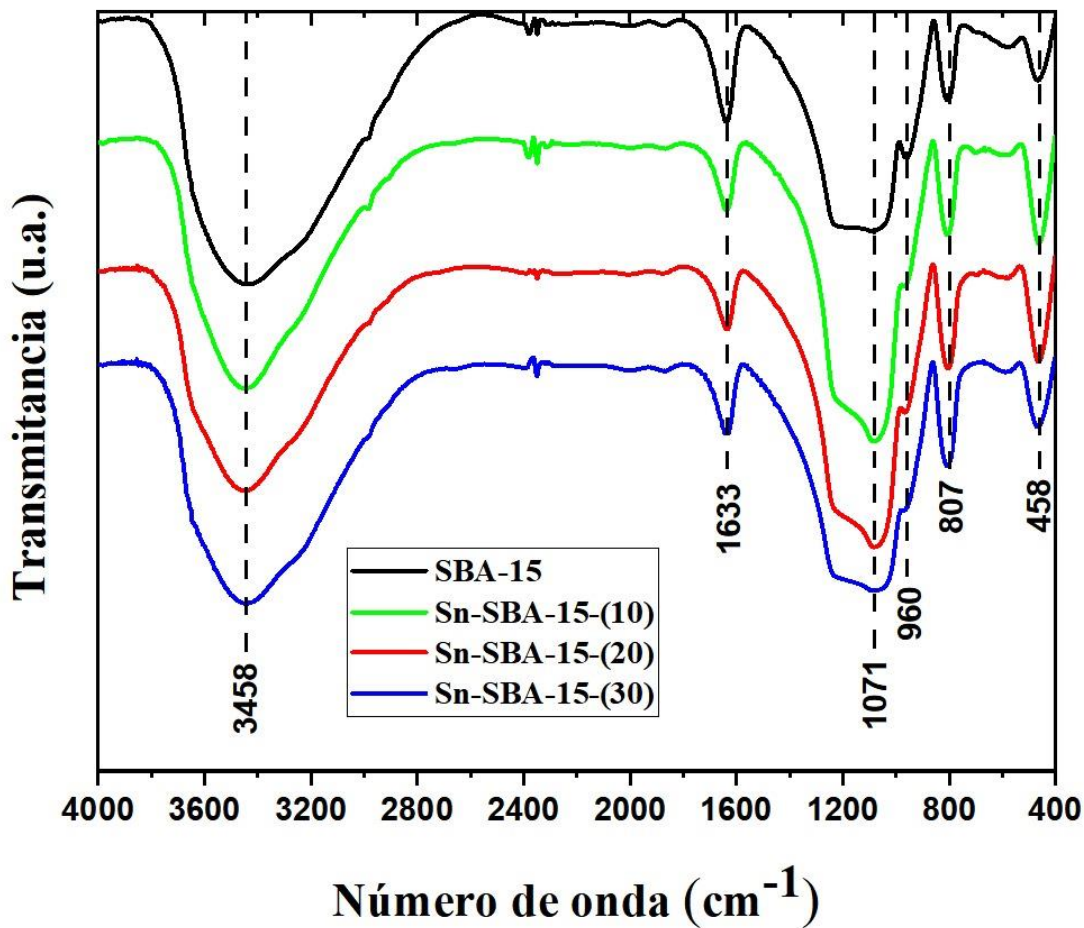


Imagen 3.3. Espectros de absorbanca del SBA-15 y SBA-15 variando la impurificación de estaño.

3.1.4 Estudios TEM del SBA-15 y Sn-SBA-15-(X)

En la Imagen 3.4 y 3.5 se muestran las micrografías de transmisión electrónica de las muestras de SBA-15 representativas a lo largo de la dirección perpendicular al eje del poro y de la dirección del eje del poro, respectivamente. Como se puede observar desde la Imagen 3.4 b) y c) los mesoporos del SBA-15 presentan un arreglo hexagonal bien ordenado. En la misma Imagen también se puede apreciar la presencia de líneas paralelas al eje del poro, lo cual nos verifica que el material presenta un patrón de canal mesoporoso hexagonal 2D. Las imágenes de las Imagenes 3.4 b) y c) muestran claramente, además, que los poros tienen una

estructura hexagonal bien ordenada y que los canales de poros tienen diámetros uniformes, confirmando así los resultados obtenidos por XRD en ángulo pequeño y fisisorción de N₂. El difractograma FFT (Imagen 3.5 b)) de la zona marcada con un recuadro rojo, nos revela nuevamente un patrón hexagonal 2D de los mesocanales del SBA-15.

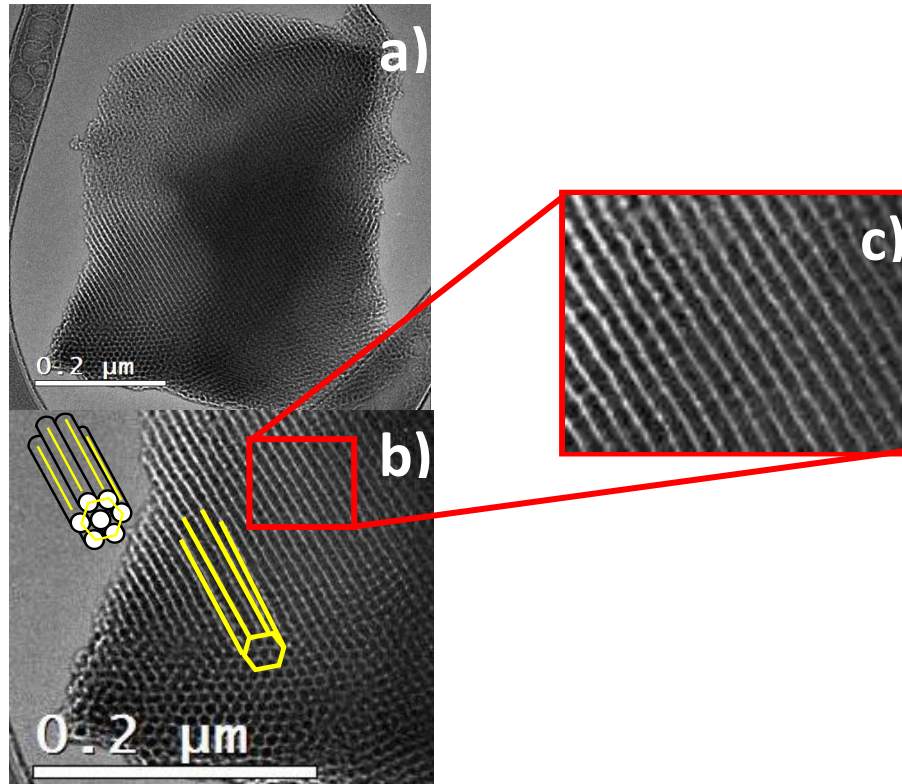


Imagen 3.4 Imágenes TEM del SBA-15 en la dirección perpendicular al eje del poro y paralelo al eje del poro.

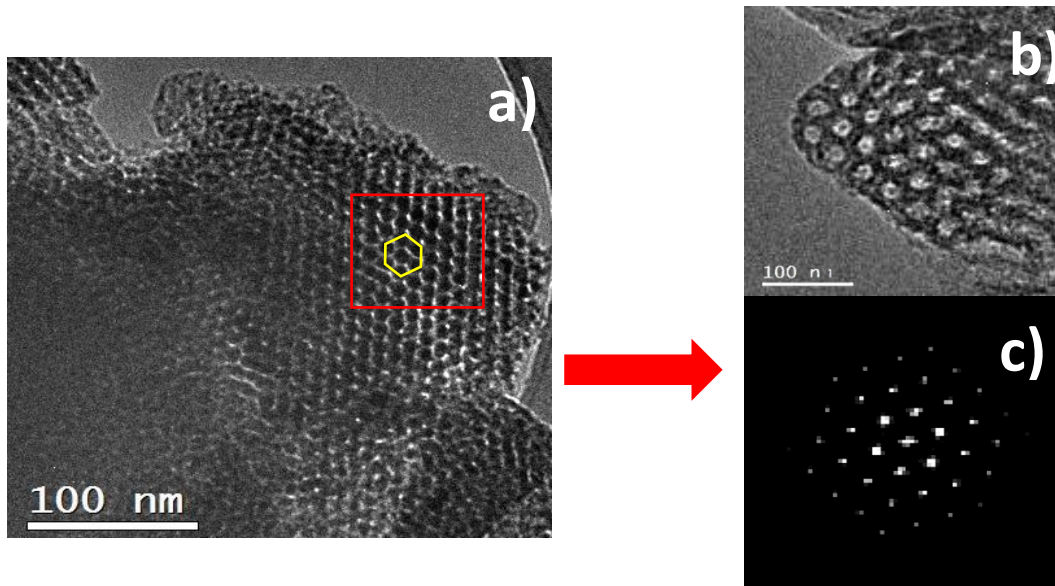


Imagen 3.5 (a) y (b) Imágenes de TEM del SBA-15 en la dirección del eje del poro. (c) Difractograma FFT de la zona marcada con un recuadro en color rojo en (a).

En la Imagen 3.6 a) se muestra la imagen TEM del SBA-15 impurificada con estaño con una razón molar nominal Si/Sn de 30. En esta Imagen podemos observar algunas regiones más oscuras las cuales son atribuidas al Sn^{+2} el cual esta siendo incorporado en el interior de los poros del SBA-15. Además, el Sn^{+2} aparentemente está disperso homogéneamente sobre la superficie del SBA-15 mediante la especie SnO_2 . De la Imagen 3.6 a) se puede observar también que se mantiene la disposición hexagonal mesoporosa del material lo que nos indica que el estaño no modifica la disposición de la estructura del SBA-15, ya que la mayor parte del material de SnO_2 se acumula en el interior de los poros. Por otra parte, la penetración limitada del estaño dentro de los canales mesoporosos del SBA-15 podría ser debido a la diferencia del radio iónico del Sn^{+2} (0.71 \AA) respecto al silicio $^{+4}$ (0.41 \AA). La composición del material fue explorada por análisis STEM-EDX (Imagen 3.6(b)) en la zona indicada por el recuadro amarillo en la Imagen 3.6(a). Los picos están claramente relacionados con los elementos oxígeno (O), silicio (Si) y estaño (Sn).

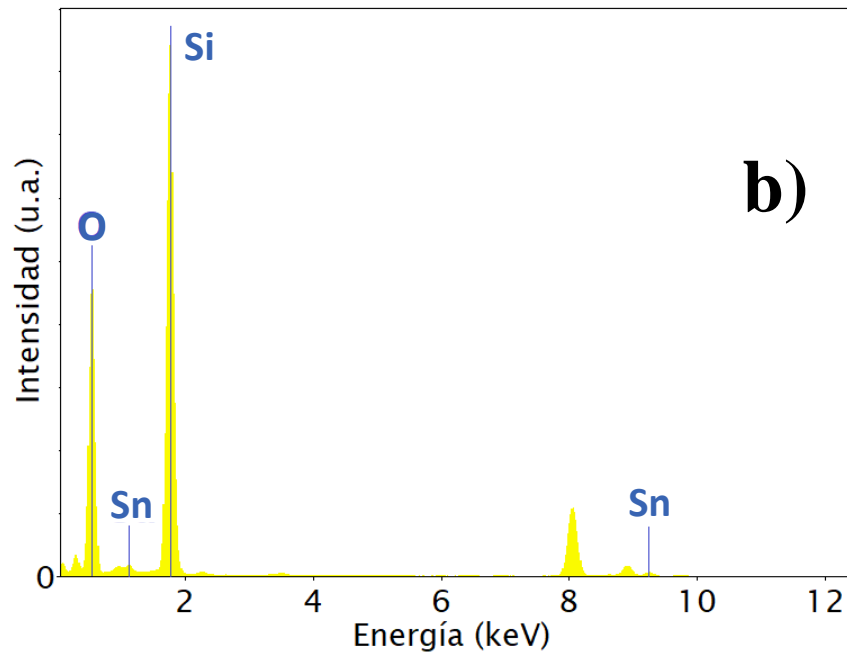
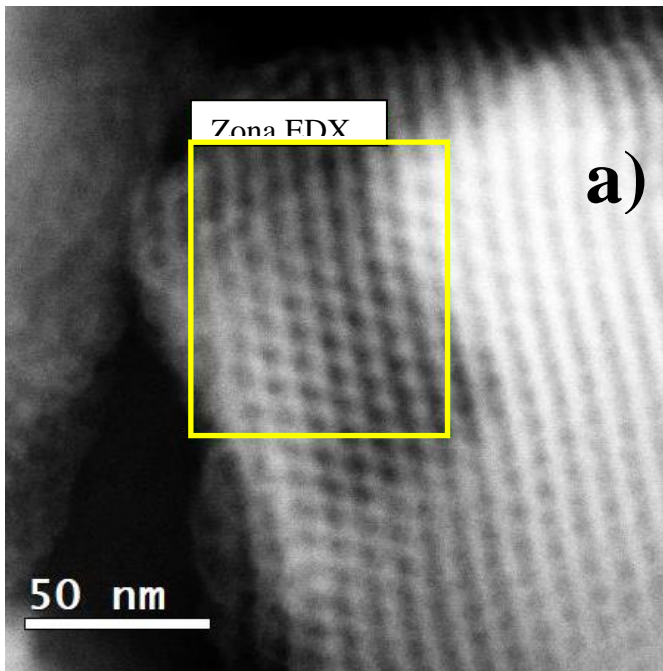


Imagen 3.6 (a) Imagen de HAADF-STEM de la muestra Sn-SBA-15-(30) y (b) análisis STEM-EDX de la zona seleccionada en (a).

3.2 Caracterización estructural, composicional y óptica de las películas de SRO sin impurificar e impurificadas con Sn

3.2.1 Estudios TEM del SRO sin impurificar usando SBA-15 como precursor

El estudio que se le hizo a las películas de SRO puras, reveló que existe una formación de nano cristales, estos nano cristales están dispersos en toda la matriz amorfa del óxido de silicio, como se ve en las Imágenes 3.7 a), b) y c), se puede notar estos nano cristales tienen una morfología cuasi esférica, esta morfología es típica de los nano cristales de silicio, ahora en el inciso c) se hizo un histograma para determinar el tamaño de cristal promedio, este se hizo con un conteo de 25 nano cristales, los cuales todos presentaban diferentes tamaños que estaban entre 1.9 ± 0.63 nm. Con la Transformada Rápida de Fourier (FFT) inversa del área cristalina, que se encuentran encerrada en un cuadrado rojo (Imagen 3.7 b)), se puede apreciar cuál sería su distancia entre los planos de la red, la cual nosotros con la técnica TEM revelamos que por lo general las distancias de los nano cristales es de ~ 0.2 nm.

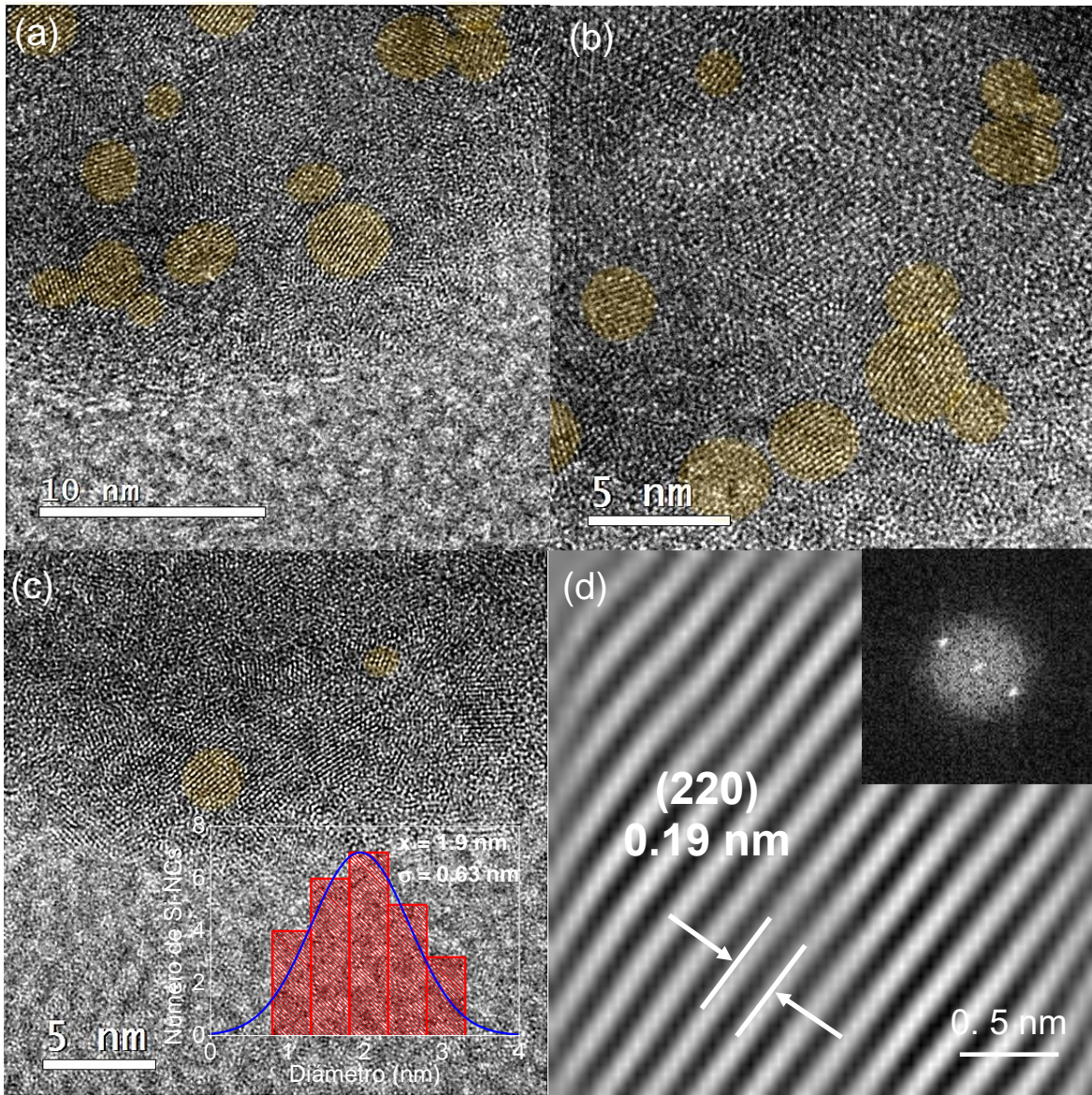


Imagen 3.7 (a), (b) y (c) Imágenes de TEM típicas de las películas de SRO sin impurificar. Algunos Si-NCs son resaltados en círculos amarillos. (d) FFT inversa del área encerrada por el recuadro en (b). (e) Difractograma FFT correspondiente al área marcada por el recuadro en (b). La imagen insertada es el histograma de distribución de tamaño de los Si-NCs.

En las Imágenes 3.8 a) y b) se muestran las imágenes de TEM típicas de las películas de SRO dopadas con estaño a una razón molar nominal Si/Sn de 10. De estas Imágenes, se puede observar que el tamaño de los Si-NCs incrementó hasta un rango de ~ 8 nm cuando se incrementa la cantidad de estaño en las películas de SRO. También se observaron distancias interplanares para los Si-NCs de 0.16 y 0.31 nm, las cuales corresponden respectivamente a los planos (311) y (111) del Si cristalino (JCPDS # 00-027-1402), de acuerdo con los patrones de difracción FFT del área seleccionada en recuadros color azul (imagen insertada en las Imágenes 3.8 c)).

El análisis de FFT del área seleccionada con el recuadro color rojo en la Imagen 3.8 b) (imagen insertada inferior), reveló claramente la presencia de distancias interplanares de 0.27 nm asociadas al plano (101) del óxido de estaño (SnO_2) (JCPDS # 88-0287). Es interesante notar que en varias regiones de las películas se encontraron también NCs de Si y de SnO_2 superpuestos, como lo muestra el difractograma FFT de la Imagen 3.8 d). Se puede observar claramente el plano (110) del SnO_2 y los planos (311) y (111) correspondientes al Si. Las distancias interplanares medidas a partir de la imagen de la FFT inversa se muestran en la Imagen 3.8 c).

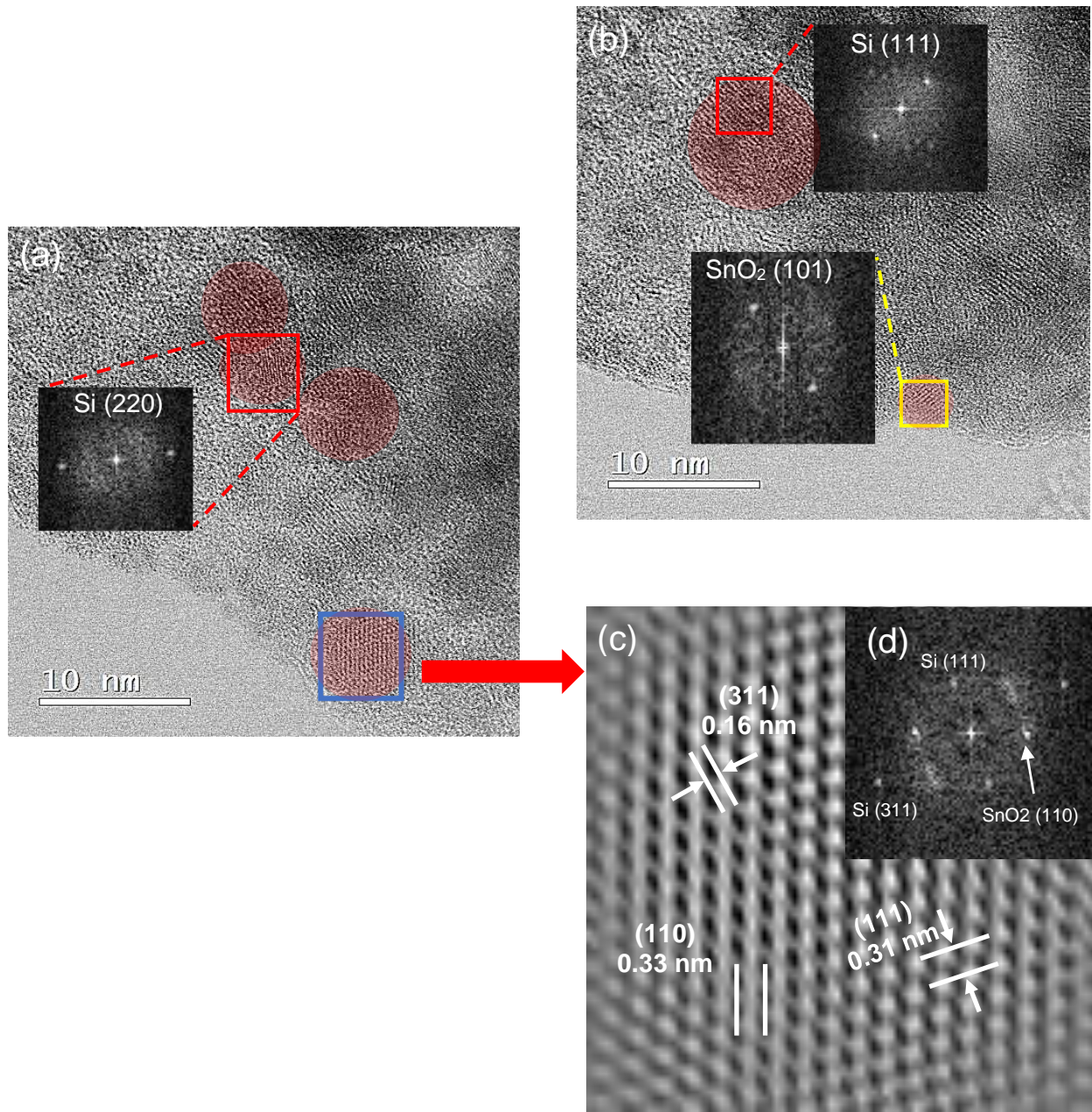


Imagen 3.8 (a) y (b) Imágenes de TEM típicas de las películas de Sn-SRO-(10). (c) FFT inversa del área encerrada por el recuadro en (a). (d) Difractograma FFT correspondiente al área marcada por el recuadro en (a). Las imágenes insertadas son los FFT's de las áreas seleccionadas.

3.2.2 Caracterización óptica mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) del SRO y Sn-SRO-(X)

La Imagen 3.9 muestra los espectros FTIR de las películas de SRO no dopadas y dopadas con Sn. Se hizo un análisis de las películas de SRO dopada y no dopada con Sn (figura 1 a), se puede observar que en todos los espectros se muestran los picos de absorción característicos del SiO₂. El Stretching en 1072 cm⁻¹, el Bending en 810 cm⁻¹ y el Rocking en 420 cm⁻¹. Existen dos picos que corresponden a Si-Si en 600 cm⁻¹ y Si-OH, Si-H en 883 cm⁻¹ [12, 13]. En la banda amplia podemos encontrar que en 1788 cm⁻¹ y 3380 cm⁻¹ es atribuida a la vibración O-H del grupo Si-OH, en 2257 cm⁻¹ son atribuidos al CO₂, también podemos encontrar el grupo de C-H en 1563 cm⁻¹ [14,15, 16].

Teniendo nuestro punto de referencia podemos analizar la evolución de la película cuando tenemos SRO dopado con Sn, se observa en la imagen 3.9 que cuando tenemos Sn-SRO-10 aparecen cuatro nuevos picos aparte de los que ya se encontraban anteriormente en la película sin dopaje, estos picos podrían corresponder a la incorporación Sn

En la literatura [17] nos dicen que los picos de óxido de Sn se encuentran debajo de los 900 cm⁻¹ de los cuales en nuestras películas se encuentran algunos característicos del óxido de Sn que son 510 cm⁻¹ y 645 cm⁻¹ correspondientes al Sn-O y en 556 cm⁻¹ se encuentra Sn-OH y por último el 665 cm⁻¹ y 695 cm⁻¹ que son muy bien identificado por Sn-O-Sn, Para un mejor análisis se presenta en el inserto una amplificación de esos picos imagen 3.9

Cuando el dopaje de Sn aumenta a 20 (Sn-SRO-20) se observan que se siguen manteniendo los picos de SRO sin dopaje y con dopaje, pero ahora aparecen 3 nuevos picos que de igual manera son característicos del óxido de Sn, esto quiere decir que se anda formando más óxido de Sn en la película SRO, donde 570 es Sn-O, y en 611 cm⁻¹ podría corresponder a Sn-Si, y en 520 tiene una posibilidad de corresponder a Si-O-Sn.

De lo anterior se puede especular que se está incorporando Sn entre SiO₂ y los Si en los SRO dopados, formando nuevos centros y expandiendo así la red, de igual manera se ve un crecimiento de espesor al ver un aumento de pico en el Stretching el cual de esperarse tiene un leve desplazamiento gracias a que esta fuera de esquitometría ya que se cuelgan más a átomos o

existe algún tipo de tensión en los enlaces Si-O por la introducción del estaño a las películas de SRO.

En el dopaje Sn-30 se puede observar que encontramos los picos característicos del SRO sin dopar, pero en el Stretching está desplazado probablemente debido a lo anterior expuesto.

Por lo tanto, uniendo las demás técnicas con esta podemos ver que todo lo expuesto en mi resultado de FTIR se puede corroborar con los estudios de microscopía de barrido electrónica, aquí se ve que si se está depositando correctamente el óxido de estaño y se están creando cristales de SnO_2 como lo confirma el difractograma FFT del área indicada por el recuadro amarillo en la imagen de TEM de la Imagen 3.8(b). Mientras que las especies de óxido de estaño depositadas sobre la superficie de los Si-NCs, resulta en un traslape de ambos cristales como lo revela la Imagen 3.8(d).

La naturaleza del hombro en 1175 cm^{-1} no ha sido clara por muchos años. Se ha mostrado que esta banda es más intensa cuando el índice de refracción de la película es bajo, indicando que la densidad de la película es baja y, por lo tanto, la porosidad de la película es alta [18]. La presencia de esta banda la hemos relacionado con la porosidad del óxido, es decir, ésta banda de vibración podría estar relacionada con enlaces sueltos en la red Si-O-Si y, a enlaces Si-Si-O₃ (Si-O-Si enlazado a Si) [18].

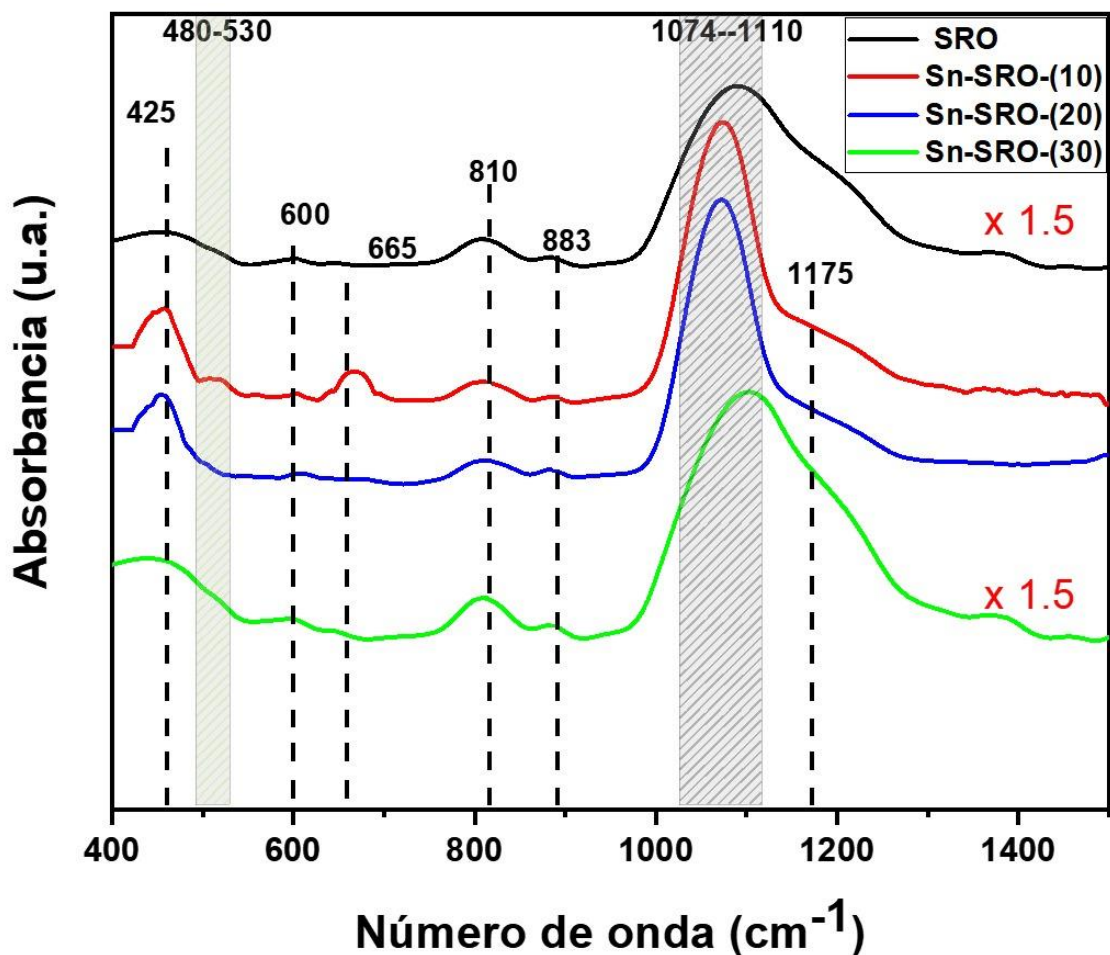


Imagen 3.9. Espectros de absorbancia FTIR de las películas de SRO sin impurificar e impurificadas con estaño, variando la razón molar nominal Si/Sn desde 10 hasta 30.

3.2.3 Propiedades de fotoluminiscencia de las películas de SRO y Sn-SRO-(X)

Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos de los materiales nos ayudan a determinar los estados dentro de la región del gap. En la Imagen 3.10 se presentan los espectros de fotoluminiscencia (PL) de las películas de SRO Sn-SRO-(X). En esta Imagen se puede observar que todas las muestras presentan un amplio espectro de PL en el rango visible (400nm a 700nm). Los picos máximos de PL fueron observados en 460 nm, 450 nm, 490 nm, y 505 nm para las películas SRO, Sn-SRO-(30), Sn-SRO-(20), y Sn-SRO-(10) respectivamente. También se puede

observar de la Imagen 3.10 que conforme aumenta la concentración de Sn en las películas, la intensidad de la PL también incrementa, además de que se presenta un corrimiento hacia longitudes de onda más pequeñas.

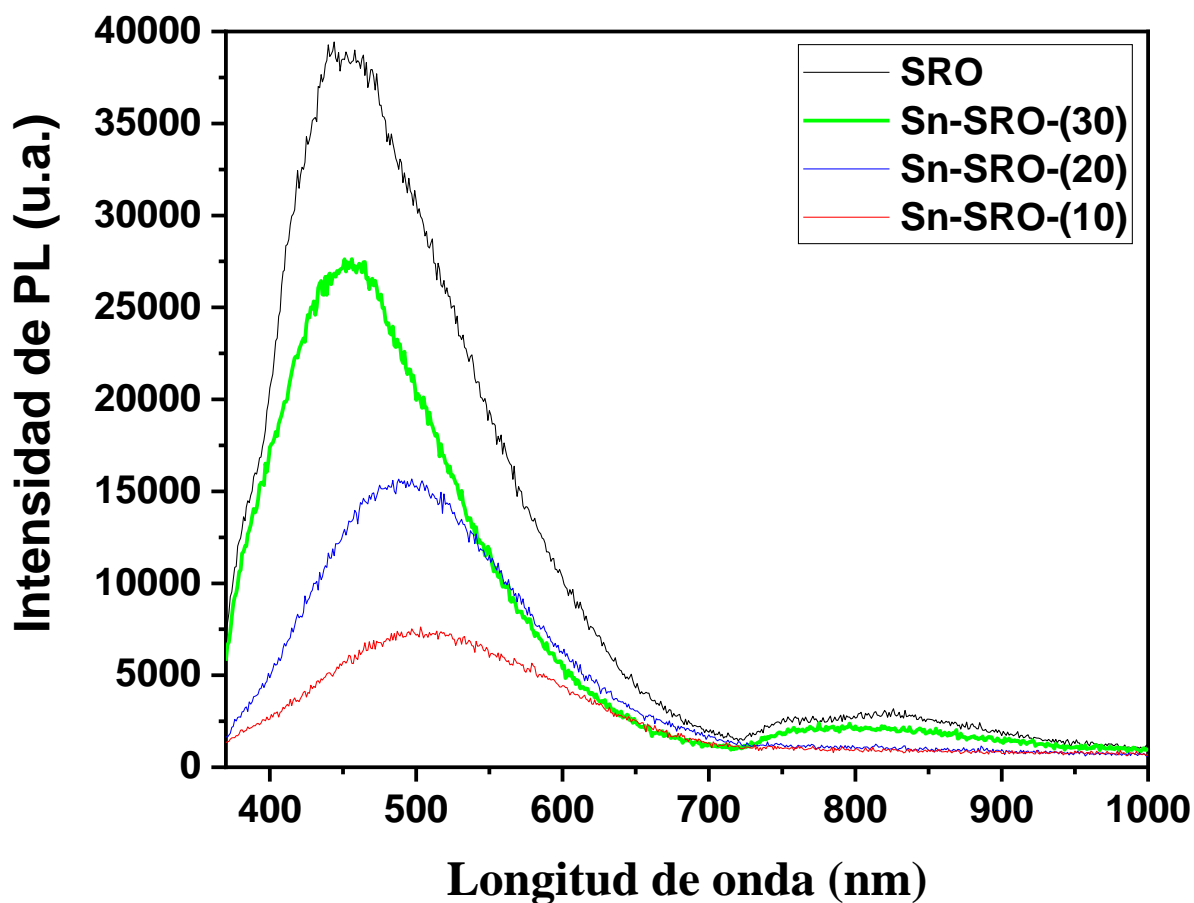


Imagen 3.10. Espectros de PL de las películas de SRO y Sn-SRO.

El origen de las bandas de PL en el rango visible (400-700 nm), usualmente se ha atribuido a puntos cuánticos (QDs) y a defectos asociados con oxígeno tales como vacancias de oxígeno neutras (NOV) (enlaces Si-Si), centros de huecos de oxígeno no enlazados (NBOHC), vacancias de oxígeno cargadas positivamente (centros E'_δ) y enlaces de oxígeno débiles (WOB) [19, 20, 21].

En la literatura, se ha reportado que la intensidad de emisión de los Si-NCs depende fundamentalmente de la calidad de la superficie [26], además se han reportado intensidad de emisión relativamente altas para Si-NCs coloidales con superficies específicamente diseñadas [27]. Para la interfase SiO₂/Si, se ha mostrado que la pasivación con hidrógeno tiene un efecto de pasivación adicional en defectos no radiativos provocando un aumento significativo en la eficiencia de luminiscencia de los Si-NCs [28, 29]. Esta pasivación, a su vez, protege a los Si-NCs de la oxidación que resulta en la degradación de la eficiencia de la luminiscencia, puesto que se ha encontrado que esta oxidación superficial produce centros de recombinación no radiativos o defectos en la interfase Si/SiO₂ [30, 31].

La discusión anterior implica que en nuestras películas al tener una baja concentración de Sn existe un corrimiento hacia el infrarrojo y una disminución de la intensidad en la PL esto puede deberse a una reducción de los centros de defecto debido al incremento del tamaño de los Si-NCs por lo cual se corre hacia el infrarrojo (como fue discutido en la sección 3.2.1). Por otro lado, conforme se incrementa el porcentaje de impurificación de estaño, se observa que los picos de PL se corren hacia el azul, lo cual podría ser debido a que a mayor presencia de estaño en las películas mayor será la cantidad de defectos presentes en esta. Se sabe que el óxido de estaño emite en el UV, por lo cual asumimos que esos nuevos estados radiativo podrían ser causados por la formación de óxidos de estaño, cuya existencia se detectó en los espectros de absorbancia FTIR (Imagen 3.9) y que fueron observados en las imágenes de TEM de la Imagen 3.8(b). Como se mencionó anteriormente, el aumento en la intensidad de esta banda, asignada a vibraciones Si-O puede ser atribuida a que especies de óxido de Sn estén reaccionando con estos grupos localizados en la superficie de los Si-NCs. De esta manera, aumenta la cantidad de enlaces Sn-O y, al mismo tiempo, se oxida la superficie de los Si-NCs.

Referencias

- [1] Zobreh Babrami, Alireza Badiel y Fatemeh Atyabi. *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 92, 1296-1303, **2014**.
- [2] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas y M. Thommes. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, **2006**.
- [3] J.R.A. Sietsma, J.D. Meeldijk, M. Versluijs-Helder, A. Broersma, A. Jos Van Dillen, P.E. De Jongh y K.P. De Jong. *Chemistry of Materials*, Vol. 20, 2921-2931, **2008**.
- [4] K.K. Cheralathan, T. Hayashi y M. Ogura. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 116, 406-416, **2008**.
- [5] Sadegh Rostamnia, Nasrin Nouruzi, Hongchuan Xin y Rafael Luque. *Catalysis Science & Technology*, Vol. 5, 199-205, **2015**.
- [6] V.K. Tomer, S. Devi, R. Malik, S.P. Nebra, S. Duban. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 219, 240-248, **2016**.
- [7] P.H.K. Charan y G. Ranga Rao. *Journal of Chemical Sciences*, Vol. 127, 909-919, **2015**.
- [8] J. Zhong, S. Liang, C. Xu, H. Wang y Y. Cheng. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 150, 25-31, **2012**.
- [9] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara y Kozo Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography*, **2011**.
- [10] M. Volmer y A. Weber. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 119, 277, **1926**.
- [11] M.K. Gunde. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 292, 286-295, **2000**.
- [12] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, V. Gottardi y M. Guglielmi. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 48, 117-128, **1982**.
- [13] M. Hino y T. Sato. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 44, 33, **1971**.
- [14] I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C.S. Sipaut, J. Ismail y C.K. Chee. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 114, 328-332, **2009**.
- [15] B.K Kang, S.R. Mang, H.D. Lim, K.M. Song, Y.H. Song, D.H. Go, M.K. Jung, K. Senthil y D.H. Yoon. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 147, 178-83, **2014**.
- [16] J. Yang, Y. Zhao y R.L. Frost. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 74, 398-403, **2009**.

- [17] G. Socrates. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, **1994**.
- [18] J.S. Chou y S.C. Lee. *Journal of Applied Physics*, Vol. 77, 1805, **1995**.
- [19] D- Kovalev, G. Polisski, M. Ben-Chorin, J. Diener y F. Koch. *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, 5978, **1996**.
- [20] Xu Yongdong y Xiu-Tian Yan. *Chemical Vapor Deposition*, **2010**.
- [21] A.N. Vorob, S.Y. Karpov, A.I. Zbmakin, A.A. Loutsus, Y.N. Makarov y A. Krishnan. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 211, 343-346, **2000**.
- [22] C. Delerue, G. Allan y M. Lannoo. *Physical Review B*, Vol. 48, 11024, **1993**.
- [23] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata y S. Hasegawa. *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, 2228, **1998**.
- [24] F. Ranjan, V.A. Singh y G.C. John. *Physical Review B*, Vol. 58, 1158, **1998**.
- [25] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi y K. Yamamoto. *Applied Physics Letters*, Vol. 75, 184, **1999**.
- [26] R. Limpens, A. Lesage, M. Fujii y T. Gregorkiewicz. *Scientific Reports*, Vol. 5, 17289, **2015**.
- [27] L. Mangolini, D. Jurbergs, E. Rogojina y U. Kortshagen. *Journal of Luminescence*, Vol. 121, 327-334, **2006**.
- [28] A.R. Wilkinson y R.G. Elliman. *Physical Review B*, Vol. 68, 155302, **2003**.
- [29] K.S. Min, K.V. Shcheglov, C.M. Yang, H.A. Atwater, M.L. Brongersma y A. Polman. *Applied Physics Letters*, Vol. 69, 2033, **1996**.
- [30] David J. Lockwood. *From Physics to Devices: Light Emissions in Silicon*, Vol. 49, **1997**.
- [31] T. Chen y Y. Liu. *Semiconductor Nanocrystals and Metal Nanoparticles: Physical Properties and Device Applications*, **2016**.

Conclusiones

En este trabajo, se obtuvieron películas de SRO por la técnica HWCVD utilizando SBA-15. Además, se incorporó Sn como impurificante para entender como este afecta las propiedades estructurales y ópticas de las películas de SRO. De esta investigación se desprenden las siguientes conclusiones:

Es posible depositar películas de SRO utilizando SBA-15 como fuente sólida por la técnica HWCVD, y la incorporación de Sn en la fuente sólida SBA-15 permite depositar películas de SRO impurificadas.

Se corrobora que el Sn se encuentra presente dentro de los poros del SBA-15 y no sobre su superficie, como lo demostraron las caracterizaciones de isothermas de adsorción, FTIR y TEM

La formación de Si-NCs fue confirmada por TEM, encontrando que la incorporación de Sn en las películas favoreció la segregación de átomos de silicio para formar nanocristales de mayor tamaño, del orden $\sim 8-10$ nm, mientras que las muestras no contaminadas mostraron tamaños cristalinos del orden de 1.9 nm a 0.63 nm. Por otra parte, en los espectros de absorbancia de FTIR de las películas de Sn-SRO se observó una incorporación efectiva de estaño en la red de óxido de silicio, formandose más enlaces Sn-O.

Se observó un cambio considerable en las propiedades fotoluminiscentes de las películas de Sn-SRO debido al contenido de Sn presente. Con el incremento en la cantidad de Sn en las películas de SRO la intensidad de PL aumenta y se desplaza a la región azul, probablemente porque el Sn se aloja en los defectos circundantes de los nanocristales, formando trayectorias no radiactivas junto con el aumento de tamaño de cristal que es más grande que el tamaño del radio de Bohr del excitón, por lo que los efectos cuánticos empiezan a desaparecer.

Trabajo a futuro

A partir de los resultados obtenidos se plantea el siguiente trabajo a futuro.

Obtener películas de SRO impurificadas con alguna tierra rara (Eu o Er) para evitar los procesos de recombinación no radiativos debido a la oxidación de la superficie de los Si-NCs por los nanocristales de α -Sn₂O₃ y a defectos asociados con Sn.