

**UNIVERSIDAD AUTONOMA  
DE QUERETARO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Obtención de películas delgadas de óxido de cadmio  
por el proceso sol-gel y su caracterización**

TESIS  
que para obtener el título de

**Químico Farmacéutico Biólogo**

presenta

**Dulce María Carballeda Galicia**

dirigida por

**Dr. Gerardo Torres Delgado**

asesor interno

**Q. Alfonso Pérez Buenrostro**

FACULTAD DE  
QUIMICA



BIBLOTECA

Santiago de Querétaro, Qro. 2000

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO  
FACULTAD DE QUIMICA

LICENCIATURA EN QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

“Obtención de películas delgadas de óxido de cadmio por el  
proceso sol-gel y su caracterización”

TESIS  
que para obtener el título de

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

presenta  
Dulce María Carballeda Galicia

dirigida por  
Dr. Gerardo Torres Delgado

asesor interno  
Q. Alfonso Pérez Buenrostro

SINODALES

**Dr. Gerardo Torres Delgado**

DIRECTOR

\_\_\_\_\_

**Q. Alfonso Pérez Buenrostro**

ASESOR INTERNO

\_\_\_\_\_

**Dr. Orlando Zelaya Angel**

TITULAR

\_\_\_\_\_

**Q. José Luis Gallegos Pérez**

SUPLENTE

\_\_\_\_\_



“Después de escalar una montaña muy alta, descubrimos que hay muchas otras montañas por escalar”

NELSON MANDELA

No todos tienen la fortuna de contar con el amor y apoyo incondicional que ustedes me han dado, por eso dedico este trabajo a Paula, Jorge y Tania, los mejores padres y hermana que pude haber elegido.

Agradezco sinceramente al Dr. Gerardo Torres por la confianza que me brindó al permitirme formar parte de su equipo de trabajo y todo el apoyo durante la realización del mismo. De la misma forma gracias a la Dra. Rebeca que siempre me tendió una mano cuando la necesité.

También agradezco al Dr. Omar quien fue mi "puerta de entrada" al CINVESTAV donde se realizó la investigación.

A Cynthia, Joaquín, Irma, Francisco, Pedro, etc., por ser grandes compañeros de trabajo, de "estudio" y de descanso, me llevo recuerdos muy agradables, gracias.

Janette por enseñarme que con empeño y perseverancia todo se logra, siempre lo recuerdo. Lalo mi colega y compañero de siempre.

No puedo olvidar a mis mejores amigos, compañeros y confidentes: Sandra, Luis y Quique, les debo tanto...

Y principalmente gracias a DIOS, por permitirme conocer a todas estas personas quienes hicieron posible este trabajo.

## INDICE GENERAL

	Página
Indice general	i
Indice de figuras	iii
Resumen	
1. INTRODUCCION	1
2. ANTECEDENTES	6
2.1 Proceso sol-gel	6
2.1.1 Hidrólisis y condensación	6
2.1.2 Gelación	12
2.2 Técnicas de caracterización	14
2.2.1 Técnicas de caracterización óptica	14
2.2.1.1 Ultravioleta-visible	15
2.2.1.1.1 Transiciones directas permitidas	16
2.2.1.1.2 Transiciones indirectas entre valles indirectos	18
2.2.1.1.3 Transiciones indirectas entre valles directos	19
2.2.1.2 Infrarrojo	20
2.2.2 Técnicas de caracterización estructural	23
2.2.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica	23
2.2.2.2 Difracción de rayos X	28
2.2.3 Técnicas de caracterización eléctrica	39
2.2.3.1 Resistividad	39
3. JUSTIFICACION	47

4. OBJETIVOS	48
4.1 Objetivo general	48
4.2 Objetivos específicos	48
5. DETALLES EXPERIMENTALES	49
5.1 Materiales y reactivos	49
5.2 Preparación de la solución	49
5.3 Preparación de sustratos	51
5.4 Depósito de las películas	52
5.5 Tratamiento térmico	53
5.6 Técnicas de caracterización	54
6. RESULTADOS Y DISCUSION	55
6.1 Formación del gel	55
6.2 Temperatura de formación del CdO	57
6.2.1 Descripción general de la película	57
6.2.2 Infrarrojo	58
6.2.3 Ultravioleta-visible	61
6.2.4 Rayos X	66
6.2.5 AFM	67
6.2.6 Resistividad	68
6.3 Efecto de la temperatura de sinterizado en las propiedades de las películas.	72
7. CONCLUSIONES	75
8. BIBLIOGRAFIA	78

## INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1	Esquema del cantilever y su punta en un AFM	24
2.2	Mecanismo general de un microscopio de fuerza atómica	27
2.3	Representación espacial de un cristal y su celda unitaria	29
2.4	Indices de Miller de algunos planos de un cristal cúbico	30
2.5	Plano (632) de un cristal cúbico	31
2.6	Diagrama de la sección transversal de un tubo de rayos-X	33
2.7	Espectro de emisión de rayos-X para un blanco de molibdeno	34
2.8	Niveles de energía de los electrones en el molibdeno	34
2.9	Reflexión de un haz de rayos-X por los planos (hkl) de un cristal	35
2.10	Esquema del método de difractómetro para el análisis de cristales y condiciones necesarias para la difracción en rayos-X	37
2.11	Representación bidimensional de una red cúbica mostrando los núcleos positivos y los electrones de valencia	41
2.12	Ilustración esquemática del movimiento de electrones y huecos en un semiconductor durante la conducción	42
2.13	Arreglo experimental de la técnica de cuatro puntas para medir resistencia	44
6.1	Estructura molecular del acetato de Cd en su estado sólido	55
6.2	Inicio de la reacción de hidrólisis en el proceso sol-gel.	56
6.3	Fotografía de una película delgada de CdO típica obtenida por sol-gel	57
6.4	Espectros de transmisión infrarroja de las películas de CdO	59
6.5	Espectros de transmisión ultravioleta de las películas de CdO	62

6.6	Espectro de transmisión ultravioleta de la película sinterizada a 200°C	63
6.7	Gráfica del coeficiente de absorción en función de la energía	63
6.8	Ajuste a una recta de $(\alpha h\nu)^2$ y $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en función de la energía	65
6.9	Espectros rayos X de películas tratadas a 150 y 200°C	67
6.10	Imágenes de AFM en 2 y 3 dimensiones de películas tratadas a 200 °C	68
6.11	Gráfica de resistividad en función del espesor en películas tratadas a 200 °C	69
6.12	Esquema del comportamiento de la conducción en películas con distintos espesores	70
6.13	Imágenes de AFM en dos y tres dimensiones de películas tratadas a 300 °C	71
6.14	Espectros de transmisión ultravioleta de películas tratadas a temperaturas $\geq 200$ °C	73
6.15	Espectros de difracción de rayos X de películas tratadas a temperaturas $\geq 200$ °C	74

## RESUMEN

En este trabajo se obtuvo un precursor estable novedoso que dió lugar a la formación de películas de CdO por el proceso sol-gel.

El precursor se formó a partir de una sal, acetato de cadmio dihidratado, y un disolvente, etilenglicol; se variaron sus proporciones hasta que se logró que la sal se disolviera completamente en el disolvente. Para obtener la basicidad que necesitamos en la solución no acuosa y su viscosidad, se utilizó la trietilamina y el 1-propanol respectivamente. Por último, se adicionó glicerol para prolongar el tiempo en el cual la solución se enturbia. No fue necesario agregar agua a la solución debido a que el acetato de cadmio está dihidratado y, ésta agua más la humedad del ambiente, fue suficiente para lograr la hidrólisis y condensación eficientemente. Se buscó que las proporciones de la sal y disolventes, así como el pH, en la solución fueran tales que no hubiera turbiedad prematura, ya que ésta es señal de formación de acetatos, hidróxidos, etc. que limitan la formación de un gel adecuado para la obtención de la película de CdO.

La película se obtuvo por el método de inmersión. Posteriormente, se le dieron dos tratamientos térmicos a atmósfera abierta (una mufla); el primero, un pre-secado durante una hora a 100 °C, para eliminar solventes de bajo punto de ebullición; el segundo, un sinterizado, también por una hora, pero a una temperatura alrededor de 250°C para densificar la película por eliminación completa de los compuestos orgánicos involucrados en la reacción.

Se utilizaron como sustratos, vidrios portaobjetos y obleas de silicio monocristalino, cuyas superficies se desengrasaron y atacaron químicamente antes de la inmersión, para lograr un "mojado" uniforme durante ésta.

Las películas obtenidas se estudiaron utilizando diversas técnicas de caracterización las cuales arrojaron los siguientes resultados: los solventes dejan de ser detectables por espectrofotometría infrarroja en películas sinterizadas a temperaturas  $\geq$  a 200 °C. Resultados de difracción de rayos X y espectrofotometría

uv-vis mostraron que es suficiente una temperatura de 200 °C para formar la película de CdO. Los espectros de absorción indicaron la presencia de dos transiciones electrónicas, la directa y la indirecta, para las cuáles sus anchos de la banda prohibida óptica fueron ~2.58 y ~2.07 eV respectivamente. Además las muestras presentan valores de transmisión por arriba del 95 % a partir longitudes de onda tan bajas como 650 nm.

Las películas son uniformes a nivel nanométrico de acuerdo a las imágenes de sus superficies obtenidas por microscopía de fuerza atómica. Por último, la resistividad encontrada en películas tratadas a 200 °C disminuye al aumentar el espesor de la película llegando un valor constante del orden de  $10^{-2}$  Ω-cm. Este valor esta por arriba del informado para películas de CdO obtenidas por otras técnicas; sin embargo las temperaturas de substrato utilizados en estas técnicas son muy por arriba de los 200 °C ( intervalo de 350-450 °C ).

Las películas resultan policristalinas de una calidad comparable o mayor que las obtenidas por otros métodos más sofisticados y costosos, tales como spray pirólisis, ion-beam sputtering, evaporación térmica, entre otras.

## 1. INTRODUCCION

Las películas de óxidos binarios tales como:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{CdO}$  muestran una alta transparencia en las regiones visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético, así como una conductividad del tipo metálico; además, por sus propiedades físicas y químicas como estabilidad, dureza y adherencia a diversos sustratos, han encontrado extensa aplicación en dispositivos electrónicos (Sravani *et al*, 1993). Además, estos óxidos tienen un amplio ancho de banda prohibida (Chu y Chu, 1990). El óxido de cadmio,  $\text{CdO}$ , es un material que cristaliza con la estructura del  $\text{NaCl}$  y usualmente posee una conductividad tipo N. Los cálculos teóricos sobre la estructura de bandas de este material predicen la existencia de transiciones indirectas de baja energía (con energías características de 0.8 y 1.2 eV) y transiciones directas con energías mayores a 2.3 eV que corresponden a la banda fundamental (Maschke y Rösler, 1968). No obstante estas predicciones, los valores experimentales del ancho de banda óptico fundamental encontrados en la literatura varían entre 2.32 y 2.7 eV (Gurumurugan *et al*, 1994, 1996; Subramanyam *et al*, 1997; Ferrer, 1993), mientras que las transiciones indirectas, de más baja energía, han sido encontradas en 1.95 eV (Gurumurugan, 1994). El  $\text{CdO}$  es un semiconductor del grupo II-VI, altamente transparente en la región visible (Varkey y Fort, 1994). Se ha encontrado que las películas tienen un alto porcentaje de transmitancia en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético (Gurumurugan, 1994), alcanzando un 85% de transmitancia en el rango de longitudes de onda de 530 a 700 nm y mayores a un 95% por arriba de los 900 nm (Varkey y Fort, 1994); puede alcanzar una alta conductividad, aproximadamente  $2000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , una movilidad electrónica moderada y una alta concentración de portadores (Gurumurugan, 1994).

Su amplio ancho de banda prohibida, sugiere el uso del  $\text{CdO}$  como película de ventana en celdas solares. Por otra parte, su uso como cubierta reflectora está limitado a la región espectral de alto índice de refracción.

Se ha observado que el color de la película cambia de amarillo a café oscuro cuando se calienta a temperaturas alrededor de 450 °K (177 °C), lo cual sugiere que el material es termocrómico, esta propiedad puede ser usada como parte de una estructura de multicapas con baja temperatura de transición, como es el caso de las ventanas inteligentes (Varkey y Fort, 1994). Otros usos que pueden dársele a estas películas es como sensores de gas, electrodos transparentes y dispositivos optoelectrónicos diversos (Gurumurugan *et al*, 1994).

A pesar de que el CdO es el óxido conductor transparente más tempranamente reportado, no ha recibido mucha atención debido a algunos inconvenientes. Uno de ellos es que su ancho de banda prohibida cae en el rango visible del espectro electromagnético, otro se refiere a que tiene una baja resistencia a la humedad atmosférica. Sin embargo, en estructuras CdO/Se la respuesta espectral es similar a la del ojo humano, haciendo a ésta útil para fotometría (Phatak y Lal, 1992). Además, el CdO es un material con propiedades físicas similares al CdS y eventualmente podría ser un sustituto como ventana óptica en celdas solares. Esta posibilidad se debe a que el CdO, obtenido por técnicas de bajo costo, es un semiconductor típicamente degenerado y no requiere de impurificación adicional para lograr una buena conductividad, mientras que las películas de CdS requieren de algún proceso para aumentar su conductividad a un valor apropiado para su aplicación en celdas solares. También, el CdO ha sido usado en la formación de heterouniones con otros semiconductores (Sravani, 1994) pero su utilidad como ventana óptica en celdas solares ha sido poco explorada. Recientemente este material se ha utilizado en celdas de  $\text{CuInSe}_2$  y CdTe con resultados promisorios (Ortega y Morales, 1996).

Aunque se ha informado de varias técnicas para la obtención de películas delgadas de CdO tales como ion-beam sputtering (Chu y Chu, 1990), crecimiento de cristales (Sravani *et al*, 1993), evaporación reactiva (Phatak y Lal, 1994), spray pyrolysis (Gurumurugan *et al*, 1994), baño químico (Ortega y Morales, 1996), sigue habiendo una necesidad continua de métodos alternativos que den películas reproducibles y de mejor calidad (cristalinidad, conductividad, homogeneidad,

uniformidad, etc.), todo esto para dar mayor flexibilidad al diseño de nuevos dispositivos y, por otra parte, reducir el costo de productos optoelectrónicos para facilitar su comercialización.

Una técnica relativamente nueva para la obtención de óxidos es la llamada "sol-gel". Esta consiste en obtener una red de óxido a través de reacciones de precursores moleculares. La química de los procesos sol-gel se basa en la hidrolización y condensación de dichos precursores. Las propiedades reológicas de soles y geles permiten la formación de materiales en forma de fibras, de volumen o en película delgada.

Frente a otras técnicas usadas en la obtención de películas delgadas, el proceso sol-gel ofrece varias ventajas, tales como:

- Se pueden obtener películas multicomponentes altamente homogéneas mezclando precursores diferentes en una misma solución.
- Las temperaturas requeridas para el procesamiento de las películas son bajas. Por ejemplo, la inmersión del sustrato en la solución se hace a temperatura ambiente, y las temperaturas de secado y densificación están por debajo de las temperaturas de formación de los óxidos metálicos.
- Es un proceso simple y económico ya que se requiere de equipo e insumos de muy bajo costo.
- Se puede llevar al cabo un buen control del proceso. Además es posible depositar sobre casi cualquier material (metal, madera, vidrio, etc) de formas y tamaños diversos tales como tubos y varillas que no son muy manejables en otros procesos convencionales de depósito de películas delgadas (Brinker y Scherer, 1990).

Son pocas las desventajas del proceso sol-gel. Una de las más importantes es que, en general, el material obtenido es de una densidad menor o equivalente a algunas otras técnicas, sin embargo, es esto lo que permite el uso de las películas como sensores de gases (Gurumurugan *et al*, 1994). En muchos casos, las películas de óxidos metálicos, obtenidos por el proceso sol-gel, han probado ser de

calidad comparable a aquellas producidas por otras técnicas que son en general más caras y sofisticadas (Choi *et al*, 1996).

En la literatura existe muy poca información acerca de la obtención de películas delgadas de CdO utilizando el proceso sol-gel, debido principalmente a la inestabilidad del precursor. Más recientemente Choi y cols. (1996) obtuvieron películas de CdO a partir de un precursor acuoso. Sin embargo, menciona problemas de inestabilidad que dan como resultado películas con bajo porcentaje de transmisión en la región visible del espectro electromagnético.

En este trabajo, se obtuvieron películas de CdO partiendo de un precursor orgánico novedoso formado a partir de acetato de cadmio dihidratado, etilenglicol, glicerol y 1-propanol como disolventes. La cantidad de agua, elemento necesario para promover la hidrólisis, fue sólo la contenida en la molécula del acetato de cadmio dihidratado; cabe mencionar que la humedad atmosférica también contribuye en la cantidad de agua que se usa en la hidrólisis. Para lograr el pH adecuado se utilizó la trietilamina. Las condiciones experimentales fueron tales que se obtuvo una solución estable, esto es, se evitó la turbiedad inmediata que nos indica la formación de acetatos e hidróxidos de cadmio que limitan la formación de un gel aceptable para la obtención de una película uniforme y de alto porcentaje de transmisión, entre otras características.

La identificación, así como el efecto de la temperatura de sinterizado en la formación del CdO, se hizo mediante el uso de varias técnicas de caracterización: ópticas (espectroscopía: ultravioleta-visible e infrarrojo) y estructurales (rayos X y microscopía de fuerza atómica). También se hicieron medidas de conductividad utilizando el método de las cuatro puntas.

En el capítulo 2, se presenta una breve descripción de los principios del proceso sol-gel, también se describen brevemente cada una de las técnicas de caracterización que se usaron en el análisis de las películas obtenidas.

El capítulo 3, detalla los procedimientos para la obtención de las películas de CdO, tales como: constituyentes de la solución, proceso de depósito y sinterizado.

Además, se presentan las características de los equipos utilizados en la caracterización.

En el capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos, así como su discusión.

Por último, el capítulo 5, da las conclusiones del trabajo y las líneas de investigación que se abrieron como resultado de éste.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. PROCESO SOL-GEL

Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (~1-1000 nm), que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como las atracciones de Van der Waals y cargas de superficie.

Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

Si un monómero puede formar más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que puede formar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas, de tal manera que se extienda a través de toda la solución, se dice que la sustancia es un *gel*.

El punto de gel ("gel point"), es el tiempo (o grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante. Así, un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo, encerrando una fase líquida continua. La continuidad de la estructura sólida proporciona elasticidad al gel.

Así pues, el proceso sol-gel consiste en obtener un sol transparente que con el tiempo se convierta en un gel; este proceso, aunque mucho más complejo en realidad, comprende básicamente dos tipos de reacciones: la hidrólisis y la condensación.

#### 2.1.1. HIDROLISIS Y CONDENSACION

La hidrólisis es llamada así porque un ion hidroxilo, proveniente de la ruptura de una molécula de agua, se une al átomo de metal o metaloide, como se representa en la siguiente reacción:

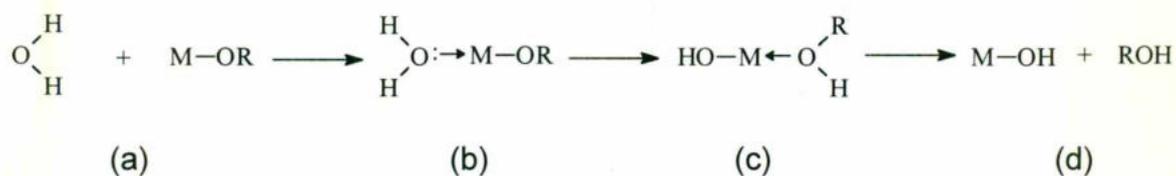


La R representa un protón u otro ligante y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y el catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa (de modo que todos los grupos OR son reemplazados por grupos OH), o puede detenerse mientras el metal está sólo parcialmente hidrolizado.

En general, la hidrólisis es facilitada por el incremento en la densidad de carga en el metal, el número de iones metálicos unidos por un ligante hidroxu u oxo, y el número de hidrógenos contenido en el ligante. La hidrólisis es inhibida al aumentarse el número de grupos hidroxu coordinados a M (Brinker y Sherer, 1990).

Los geles de óxidos de metales de transición son la base de muchas películas delgadas de materiales ferroeléctricos importantes.

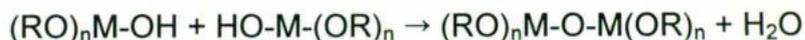
Como ya se mencionó, básicamente dos procesos químicos, hidrólisis y condensación, están involucrados en la formación de una red de óxido a partir de alcóxidos metálicos. La hidrólisis del alcóxido ocurre al adicionar a éste agua o una solución agua/alcohol, generándose un grupo hidroxu reactivo, M-OH. En la literatura se propone generalmente un mecanismo de tres pasos es generalmente propuesto en la literatura:



El primer paso (a) es una adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo metálico M, que tiene una carga parcial positiva. Esto da lugar al estado de transición (b), donde el número de coordinación de M se ha incrementado en uno. El segundo paso involucra la transferencia de un protón de la molécula de agua entrante en (b) al oxígeno con carga parcial negativa de un grupo OR adyacente, conduciendo al intermediario (c). El tercer paso es la partida del mejor grupo saliente, que debe ser la especie más positivamente cargada dentro del estado

(c). El proceso completo, de (a) hasta (d), sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica.

La segunda reacción, condensación, consiste en la unión de dos moléculas para formar enlaces del tipo M-O-M, liberándose una molécula de agua o alcohol, como se presenta a continuación:



ó

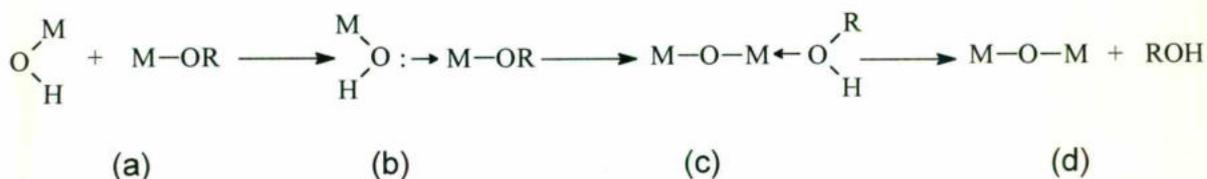


La condensación continúa, dando lugar a la formación de la red macromolecular que constituye el gel.

La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto como los grupos hidroxilo se generen, es decir, de manera simultánea a la hidrólisis, una vez iniciada ésta. Dependiendo de las condiciones experimentales, deben considerarse tres mecanismos: 1) alcoxolación, 2) oxolación y 3) olación.

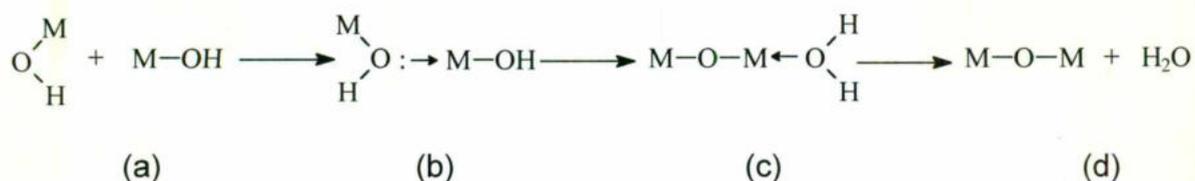
### 1) Alcoxolación

Es una reacción por la cual el grupo oxo enlazante se forma a través de la eliminación de una molécula de alcohol. El mecanismo es básicamente el mismo que el de la hidrólisis, si cambiamos un H por un M en el grupo entrante:



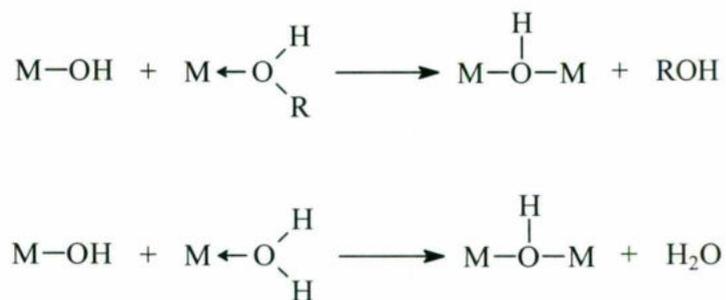
## 2) Oxolación

Sigue el mismo mecanismo que la alcoxlación, pero el grupo R de la especie saliente es un protón; el grupo liberado es una molécula de agua:



## 3) Olación

Puede ocurrir cuando la saturación de coordinación del átomo metálico no está satisfecha en el alcóxido ( $N-z > 0$ ). En este caso, los grupos enlazantes pueden ser formados por eliminación de una molécula de disolvente. Este último puede ser agua o un alcohol, dependiendo de la concentración de agua en el medio:



En el proceso sol-gel, los precursores (compuestos iniciadores) para la preparación del sol consisten en un metal o metaloide rodeado de varios ligantes. Los alcóxidos, M-OR, son la clase de precursores más ampliamente usados en la investigación sol-gel (Brinker y Scherer, 1990), ya que los grupos alcoxo (OR) hacen al átomo de metal muy propenso a los ataques nucleofílicos, facilitando así las reacciones de hidrólisis (ver más adelante).

Los alcóxidos de metales de transición,  $\text{M}(\text{OR})_z$ , especialmente aquellos de

metales de transición  $d^0$  (Ti, Zr), son ampliamente usados como precursores moleculares para vidrios y cerámicas. Los alcóxidos metálicos son, en general, muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores  $-\pi$  duros) que estabilizan al metal en su estado de oxidación más alto y lo hacen muy susceptible a ataques nucleofílicos. Algunos alcóxidos que están comercialmente disponibles, han sido ampliamente usados en la industria y su costo es relativamente bajo (Si, Ti, Al, Zr). Muchos otros, utilizados en aplicaciones en pequeña escala, pueden ser encontrados, pero a precios más altos (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Ta). En general, los alcóxidos de metales de transición pueden ser preparados en el laboratorio siguiendo los métodos usuales para la síntesis de alcóxidos metálicos.

Hay una gran escasez de datos acerca de la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de metales de transición, por lo que su reactividad química, principalmente de los compuestos  $Ti(OR)_4$ , se compara regularmente con la de los alcóxidos de silicio correspondientes. Las principales diferencias surgen de los siguientes puntos:

★ La baja electronegatividad de los elementos de transición provoca un muy alto carácter electrofílico del metal.

★ Existe la posibilidad de que la mayoría de los metales de transición exhiban varias coordinaciones estables, de modo que la saturación de coordinación, generalmente, no se satisface en el precursor molecular, el cual permite una expansión en su esfera de coordinación.

Como resultado, los alcóxidos de metales de transición son mucho más reactivos. Estos deben ser manejados con cuidado, en ausencia de humedad, ya que pueden formar precipitados en vez de geles, en presencia de agua (Livage, 1988).

Las cuatro reacciones antes mencionadas (hidrólisis, alcoxolación, oxolación

y olación) pueden estar involucradas en la transformación de un precursor molecular en una red de óxido. La estructura y morfología del óxido resultante dependen fuertemente de la contribución relativa de cada reacción. Estas contribuciones pueden ser optimizadas ajustando cuidadosamente las condiciones experimentales que están relacionadas tanto con los parámetros internos (naturaleza del átomo metálico y grupos alquilo, así como estructura del precursor molecular), como con los externos (razón agua/alcóxido, catalizador, concentración, disolvente y temperatura) [Livage, 1988].

En el caso de algunos metales, puede no ser conveniente el uso de alcóxidos debido a que no están disponibles y/o su dificultad de síntesis, así que deben usarse precursores alternativos. Por ejemplo, los alcóxidos metálicos de los grupos I y II son sólidos no volátiles y a menudo de muy poca solubilidad en disolventes orgánicos. En estos casos, una de las ventajas, la de fácil purificación, tanto por volatilización o por cristalización del alcóxido derivado, se pierde.

En los casos anteriores, las sales metálicas proveen una alternativa viable, pero se debe tener cuidado al elegir estos precursores, que éstos puedan ser convertidos fácilmente al óxido por métodos térmicos o de descomposición oxidativa; su solubilidad en disolventes orgánicos, preferentemente desde su estado inicial o durante el proceso sol-gel, será una ventaja adicional.

Entre las sales inorgánicas, los nitratos metálicos son probablemente los mejores candidatos, mientras que otras sales, como sulfatos o cloruros, son térmicamente más estables y, por tanto es más difícil remover efectivamente la porción aniónica del producto final.

Entre las sales de ácidos orgánicos, los acetatos son los más empleados. Formiatos, citratos, tartratos, etc., también se han utilizado como precursores, además de los acetatos.

En las primeras preparaciones de sol-gel, se emplearon tetraetilortosilicato (TEOS) y soluciones de nitratos metálicos del grupo I y II, así como los de aluminio, plomo, hierro, lantano, titanio, zirconio, torio, níquel y galio. El mayor problema en el uso de los precursores nitrato metálicos, fue la tendencia a cristalizar de uno o

más nitratos durante la deshidratación, lo cual tiende a alterar la homogeneidad de los sistemas. Esta desventaja fue más notoria en los casos de los nitratos de sodio, plomo y bario, pero se pudo disminuir evaporando una gran fracción de agua a un pH comparativamente menor, antes de que se iniciara la gelación. Es importante señalar también que los nitratos son agentes fuertemente oxidantes y la presencia simultánea de grandes cantidades de material orgánico oxidable puede, algunas veces, dar lugar a reacciones exotérmicas o incluso explosiones durante el secado (Aegerter *et al*, 1989).

Los acetatos metálicos son los más cercanos a los nitratos en cuanto a sus características de solubilidad. En vista de que los acetatos y los nitratos son las sales metálicas más empleadas en el proceso sol-gel, se hace una comparación entre la funcionalidad y aplicabilidad de ambos. En algunos casos, como el sodio, potasio y bario, los acetatos son más solubles que los nitratos correspondientes y los problemas de cristalización encontrados en el uso de nitratos son eliminados. Los riesgos de explosión con grandes cantidades de nitrato en presencia de materia orgánica son también eliminados con los acetatos. Desventajas en el uso de acetatos son que no se degradan con tratamientos térmicos tan limpiamente como los nitratos y tienen la tendencia a dejar residuos carbónicos (Aegerter *et al*, 1989).

### **2.1.2. GELACION**

En general, el proceso de gelación empieza con la formación de agregados que crecen hasta que empiezan a interactuar unos con otros y se unen entre sí. Es así, que cerca del punto de gel las uniones se forman al azar entre grupos estacionarios cercanos, uniéndose en una red.

La formación de enlaces no se detiene en el punto de gel. La red es inicialmente muy flexible, de modo que segmentos de ésta pueden seguir moviéndose lo suficientemente cerca para permitir una condensación mayor.

Además, sigue habiendo un sol dentro de la red y esos pequeños polímeros o partículas se continúan uniendo a ésta. El término *aging* (envejecimiento) se aplica al proceso de cambio de estructura y propiedades después de la gelación. El envejecimiento puede involucrar mayor condensación, disolución y precipitación de monómeros u oligómeros, o transformaciones de fase dentro de las fases sólida o líquida. Algunos geles experimentan contracción espontánea, llamada sinéresis, por la formación de enlaces o atracción entre partículas que induce contracción de la red y expulsión de líquido por los poros.

La contracción de un gel, ya sea durante la sinéresis o al evaporarse el líquido durante el secado, incluye la deformación de la red y el transporte de líquido a través de los poros.

El secado por evaporación bajo condiciones normales provoca la elevación de la presión capilar que causa la contracción de la red. El gel seco resultante, llamado *xerogel*, reduce a menudo su volumen en un factor de 5 a 10, comparado con el gel húmedo original. Si un gel húmedo se seca en un autoclave bajo condiciones supercríticas, no hay interfase entre el líquido y el vapor, por tanto no hay presión capilar y hay relativamente poca contracción. Este proceso es llamado secado supercrítico y el producto es llamado *aerogel*.

La mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos), incluso después del secado, pero algunos cristalizan cuando se calientan. Si el objetivo del proceso es obtener una cerámica libre de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura suficientemente alta para causar sinterizado. El sinterizado es un proceso en el que se colapsan los poros, conducido por la energía superficial.

Las estructuras, microestructuras y composiciones únicas que pueden obtenerse por métodos sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones útiles. La preparación de películas delgadas es, con mucho, el uso más importante de soles y geles (Brinker y Scherer, 1990).

## 2.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION

Existen varias técnicas para el estudio de películas delgadas que nos permiten conocer sus propiedades físicas y saber si las condiciones que se buscan experimentalmente se lograron obtener. Algunas técnicas de caracterización miden propiedades ópticas, otras eléctricas, magnéticas, estructurales, entre otras. En nuestro caso, para estudiar las películas, se usaron técnicas ópticas (espectroscopía ultravioleta-visible, espectroscopía infrarroja y elipsometría), estructurales (difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica) y eléctricas (resistividad).

La información que podemos obtener de las técnicas de caracterización es complementaria, por ejemplo la espectroscopía ultravioleta-visible nos permite conocer entre otras cosas, la energía de la banda prohibida del material y la dependencia con la energía de la transmitancia en la región de ventana óptica; la espectroscopía infrarroja, nos permite detectar la presencia de compuestos orgánicos en la película delgada y la correspondiente al CdO vía la energía vibracional de las moléculas. Por otro lado, con las técnicas de caracterización estructural, la información que obtenemos es referente a la morfología y estructura cristalina de las películas. Finalmente, las medidas eléctricas nos dan, entre otros parámetros, el valor de la resistividad de la película, cuya información es muy importante para saber, junto con las medidas de uv-vis, si el material tiene posibilidades de aplicación a dispositivos optoelectrónicos.

### 2.2.1. TECNICAS DE CARACTERIZACION OPTICA

La energía de un material consiste de una parte translacional, otra rotacional, otra vibracional, y otra electrónica. En una primera aproximación, estas contribuciones de energía se pueden considerar por separado. En el proceso de absorción electrónica, normalmente presentan una pendiente en la región

ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La rotación pura da una elevación de la absorción en la región de las microondas o en el infrarrojo lejano. Las vibraciones moleculares dan una pendiente en las bandas de absorción en casi toda la región infrarroja del espectro (Colthup *et al*, 1990).

Una gráfica de absorción contra longitud de onda (o frecuencia) se llama espectro de absorción de esa especie molecular y sirve como "huella digital" para su identificación (Willard *et al*, 1991). Las moléculas, incluso las diatómicas, exhiben un espectro que es mucho más complicado que uno atómico. La complejidad adicional se debe a que la energía molecular se forma de componentes cuantizadas asociadas con la rotación y vibración de la molécula, además de las transiciones electrónicas observadas en los átomos (Mann *et al*, 1974).

La radiación electromagnética está caracterizada por su longitud de onda,  $\lambda$ , su frecuencia,  $\nu$ , (el número de vibraciones por unidad de tiempo), o su número de onda,  $\bar{\nu}$ . El número de onda expresada en  $\text{cm}^{-1}$  es el número de ondas en un cm de longitud de la trayectoria de la onda. (Colthup *et al*, 1990)

### **2.2.1.1. ULTRAVIOLETA-VISIBLE**

El método más directo, y quizá el más simple, para probar la estructura de banda de un óxido semiconductor, es medir su espectro de absorción en la región ultravioleta-visible (Uv-vis). En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita un electrón de un estado menor (banda de valencia) a uno de mayor energía (banda de conducción). Así, al insertar una película de un semiconductor en la salida de un monocromador y estudiar sus cambios en la radiación transmitida, se pueden conocer las transiciones posibles que puede hacer un electrón. Dichas transiciones pueden ser: banda a banda, excitónica, entre sub-bandas, banda-impureza, transiciones por cargas libres dentro de una banda, y también las resonancias debidas a estados vibracionales de la red y las

impurezas (Pankove, 1975).

La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción,  $\alpha(h\nu)$ , que es definido como la razón del decremento de intensidad de la luz,  $L(h\nu)$ , a lo largo de su trayectoria de propagación:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (1)$$

La absorción fundamental se refiere a la transición banda a banda, esto es, la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. La absorción fundamental, la cual se manifiesta como una caída rápida en la absorción, puede ser usada para determinar la energía del gap de un óxido. Sin embargo, como las transiciones están sujetas a ciertas reglas de selección (conservación de energía y momento), la estimación de la energía del gap a partir del "borde de absorción" no es directa.

Para una determinada energía del fotón,  $h\nu$ , el coeficiente de absorción,  $\alpha(h\nu)$ , es proporcional a la probabilidad de transición,  $P_{if}$ , desde el estado inicial, " i ", al estado final, " f ", y a la densidad de electrones en el estado inicial,  $n_i$ , y también a la densidad de los estados finales disponibles (vacíos),  $n_f$ , y este proceso debe ser sumado para todas las transiciones posibles entre estados separados por una diferencia de energía igual a  $h\nu$ :

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (2)$$

### 2.2.1.1.1. TRANSICIONES DIRECTAS PERMITIDAS

Consideremos transiciones por absorción entre dos valles directos donde todas las transiciones, con conservación de momento, son permitidas, esto es, la probabilidad de transición,  $P_{if}$ , es independiente de la energía del fotón. Cada estado inicial a  $E_i$  está asociado con un estado final a  $E_f$  de modo que

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (3)$$

considerando un modelo de bandas parabólicas y la densidad de estados apropiada para los electrones y huecos, se encuentra que el coeficiente de absorción está dado por:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón absorbido,  $E_g$  es el ancho de la banda prohibida del material y  $A^*$  está dada por:

$$A^* \approx \frac{q^2 \left( \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (5)$$

donde  $m_h^*$  y  $m_e^*$  son las masas efectivas del hueco y del electrón respectivamente,  $q$  es la carga elemental del electrón,  $n$  es el índice de refracción,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $h$  es la constante de Planck (Pankove, 1975).

Por ejemplo, para un índice de refracción  $n = 4$  y asumiendo que las masas efectivas del electrón y del hueco son iguales que las de los electrones libres, obtenemos

$$\alpha(h\nu) = 2 \times 10^4 (h\nu - E_g)^{1/2} \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

con  $h\nu$  y  $E_g$  expresada en eV.

### 2.2.1.1.2. TRANSICIONES INDIRECTAS ENTRE VALLES INDIRECTOS

Cuando una transición requiere un cambio tanto en la energía como en el momento, se necesita un proceso de dos pasos, dado que el fotón no puede proveer el momento suficiente. La conservación de momento se lleva a cabo mediante la interacción de fonones. Un fonón es un cuanto de la vibración de la red. Aunque un espectro amplio de fonones está disponible, sólo aquéllos con el cambio de momento requerido son utilizados. Estos son generalmente los fonones acústicos, tanto los longitudinales como los transversales. Cada uno de estos fonones tienen una energía característica  $E_p$ . Por lo tanto, para completar la transición de  $E_i$  a  $E_f$ , un fonón es emitido o absorbido. Estos dos procesos están dados respectivamente por (conservación de energía):

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (\text{emisión}) \quad (7)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i + E_p \quad (\text{absorción}) \quad (8)$$

considerando de nuevo un modelo de bandas parabólicas y que  $\alpha$  es proporcional a la probabilidad de interacción con fonones, la cual es por sí misma función de  $f(N_p)$  (número  $N_p$  de fonones de energía  $E_p$ ). Con este número de fonones, dado por la fórmula estadística de Bose-Einstein, llegamos a que, en una transición con absorción de fonones, el coeficiente de absorción está dado por:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{1 - e^{\left(\frac{-E_p}{kT}\right)}} \quad (9)$$

para  $h\nu > E_g - E_p$ .

La probabilidad de emisión de fonones es proporcional a  $N_p + 1$ , por lo que el coeficiente de absorción para una transición con emisión de fonones es

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (10)$$

para  $h\nu > E_g + E_p$ .

Como ambas, emisión y absorción de fonones, son posibles cuando  $h\nu > E_g + E_p$ , el coeficiente de absorción es entonces

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (11)$$

para  $h\nu > E_g + E_p$  (Pankove, 1975).

### 2.2.1.1.3. TRANSICIONES INDIRECTAS ENTRE VALLES DIRECTOS

Las transiciones indirectas entre valles directos es muy similar al caso anterior. El momento es conservado por un proceso de segundo orden como la emisión o absorción de fonones o dispersión por impurezas o por portadores de carga. De nuevo, cualquier lugar ocupado del estado inicial en la banda de valencia, está conectado con todos los estados vacíos de la banda de conducción. Estas transiciones indirectas, siendo procesos de dos pasos, tienen una probabilidad menor que las transiciones directas que van a ocurrir del mismo modo. Este coeficiente de absorción será la suma de las dos contribuciones (Pankove, 1975).

### 2.2.1.2. INFRARROJO

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500  $\mu\text{m}$  o, en número de onda, entre 14000 y 20  $\text{cm}^{-1}$ . La región espectral más utilizada es la región del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 a 50  $\mu$ ). La espectrometría de infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la misma (Willard *et al*, 1991).

La radiación infrarroja de frecuencias menores de 100  $\text{cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía molecular de rotación. Esta absorción es cuantizada, por eso, un espectro de rotación molecular consiste en líneas discretas.

La radiación infrarroja en el rango de 10,000-100  $\text{cm}^{-1}$  es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía de vibración molecular. Esta absorción también está cuantizada, pero el espectro vibracional aparece como bandas en vez de como líneas porque, un cambio simple en la energía vibracional, está acompañado por un número de cambios de energía rotacional.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: estiramiento y flexión. Una vibración de estiramiento es un movimiento rítmico a lo largo del eje de unión, de modo que la distancia interatómica se aumenta o disminuye. Una vibración de flexión consiste en el cambio en el ángulo de unión entre enlaces con un átomo en común o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin movimiento de los átomos del grupo con respecto a otro. Por ejemplo, las vibraciones de torsión y de oscilación involucran un cambio en los ángulos de

unión con referencia en un grupo de coordenadas arbitrariamente establecidas dentro de la molécula (Silverstein *et al*, 1991).

El espectro de infrarrojo de un compuesto es, esencialmente, la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, aunque las interacciones débiles con los átomos circundantes de la molécula le confieren un sello de individualidad al espectro de cada compuesto. Para el análisis cualitativo, uno de los mejores aspectos de un espectro de infrarrojo es que la absorción, o la no absorción, en regiones específicas de frecuencia puede correlacionarse con movimientos específicos de estiramiento o de flexión y, en algunos casos, con la relación de estos grupos y el resto de la molécula. Entonces, cuando se interpreta un espectro, es posible establecer que ciertos grupos funcionales se encuentran presentes en el material en tanto que otros están ausentes (Willard *et al*, 1991).

En la absorción infrarroja, la molécula absorbe energía de radiación al incrementar su propia energía vibracional. En un espectrómetro, la molécula es irradiada con un rango completo de frecuencias infrarrojas, pero sólo es capaz de absorber energía de radiación a ciertas frecuencias específicas, las cuales coinciden con las frecuencias vibracionales naturales de la molécula, ésto ocurre en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Mientras la frecuencia de absorción depende de la frecuencia vibracional, la intensidad de absorción depende de cuán efectivamente la energía infrarroja del fotón puede ser transferida a la molécula, y ésto depende del cambio en el momento dipolar que ocurre como resultado de la vibración molecular. El momento dipolar se define, en el caso de un dipolo simple, como la magnitud de una y otra carga del dipolo multiplicado por el espacio entre cargas. En una molécula compleja ésto es cierto si la partícula positiva representa la carga positiva total de los protones concentrada al centro de la carga de protones, y, la partícula negativa representa la carga negativa total de la carga de electrones concentrada en el centro de la carga de electrones. El centro de la carga de protones coincide con el centro de gravedad de la carga de protones y el centro de carga de electrones

coincide con el centro de gravedad de electrones.

Como la longitud de onda de la radiación infrarroja es más grande que el tamaño de la mayoría de las moléculas, el campo eléctrico del fotón en la vecindad de una molécula se puede considerar uniforme sobre toda la molécula. El campo eléctrico del fotón ejerce fuerzas en las cargas moleculares y, por definición, las fuerzas en cargas opuestas serán ejercidas en direcciones opuestas. Entonces, el campo eléctrico oscilante del fotón, ejercerá fuerzas que tiendan a cambiar el espacio existente entre los centros de carga de los protones y los electrones, tendiendo así, a inducir al momento dipolar de la molécula a oscilar a la frecuencia del fotón.

A ciertas frecuencias, una oscilación forzada del momento dipolar tenderá a activar una vibración nuclear. Estas son frecuencias vibracionales moleculares, en donde la vibración molecular causa un cambio en el momento dipolar. Cuanto más cambie el momento dipolar durante la vibración, más fácilmente el campo eléctrico del fotón puede activar dicha vibración. Si una vibración molecular no causa un cambio en el momento dipolar, entonces una oscilación forzada del momento dipolar no puede activar dicha vibración. Todo esto se resume en la regla de selección, que dice que *al absorber radiación infrarroja, una vibración molecular causa un cambio en el momento dipolar de la molécula*. Puede ser demostrado que la intensidad de una banda de absorción infrarroja es proporcional al cuadrado del cambio en el momento dipolar, con respecto al cambio en la coordenada normal,  $(\partial\mu/\partial Q)^2$ , de la vibración molecular, dando una elevación en la banda de absorción.

Si una molécula tiene un centro de simetría en equilibrio, las vibraciones durante las cuales el centro de simetría se retiene serán inactivas en el infrarrojo. Sin embargo, moléculas que no tienen un centro de simetría pueden tener también vibraciones inactivas en el infrarrojo si se presenta otro tipo de simetría como de planos o de ejes (Colthup, 1990).

## 2.2.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

### 2.2.2.1. MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA

Actualmente, los microscopios de barrido mediante puntas, SPM (del inglés: scanning probe microscopy), han ganado gran reconocimiento como herramientas para la investigación. En un amplio rango de campos científicos éstos microscopios están proveiendo gran cantidad de información acerca de la naturaleza de las superficies, su topografía, y su estructura química y electrónica.

El término SPM actualmente se aplica a una clase de varios instrumentos con arquitectura y características similares. Estos instrumentos, permiten medir con precisión la superficie de un material, usando un diminuto rastreador posicionado muy cerca de la superficie. Este tipo de instrumentos rastrea la superficie en forma controlada, tomando medidas a intervalos regulares. Su sensibilidad y su capacidad para posicionarse con precisión hace posible que, con un SPM, se obtengan medidas superficiales con una alta resolución y también características físicas de la muestra tales como estados de energía del electrón, conductividad, respuesta térmica, y fuerzas interatómicas.

Los dos SPM's más ampliamente usados son el microscopio de tuneleo, STM ( del inglés: Scanning Tunneling Microscope), y el microscopio de fuerza atómica, AFM (del inglés: Atomic Force Microscope). Ambos son relativamente nuevos. El STM emplea una punta metálica que es deslizada sobre una muestra conductora, las imagenes superficiales que se obtienen tienen resolución atómica y mide su espectro electrónico local. El AFM es una variación del STM que permite su uso en el estudio de la topografía, no sólo de materiales conductores, sino también de materiales aislantes con resolución comparable.

El AFM reconoce la superficie de una muestra con una punta aguda de unas pocas micras de largo y, a menudo, de menos de 100 Å de diámetro. La punta está localizada en el extremo libre de un cantilever que mide entre 100 y 200  $\mu\text{m}$  como se muestra en la Fig.2.1. Las fuerzas entre la punta y la muestra causan que el

cantilever se doble o desvíe. Un detector mide las desviaciones del cantilever mientras la punta se desliza sobre la muestra para examinarla o, equivalentemente, la muestra se desliza bajo la punta con el mismo fin. Las mediciones de las desviaciones del cantilever se almacenan en una computadora para que ésta genere un mapa de la topografía de la superficie.

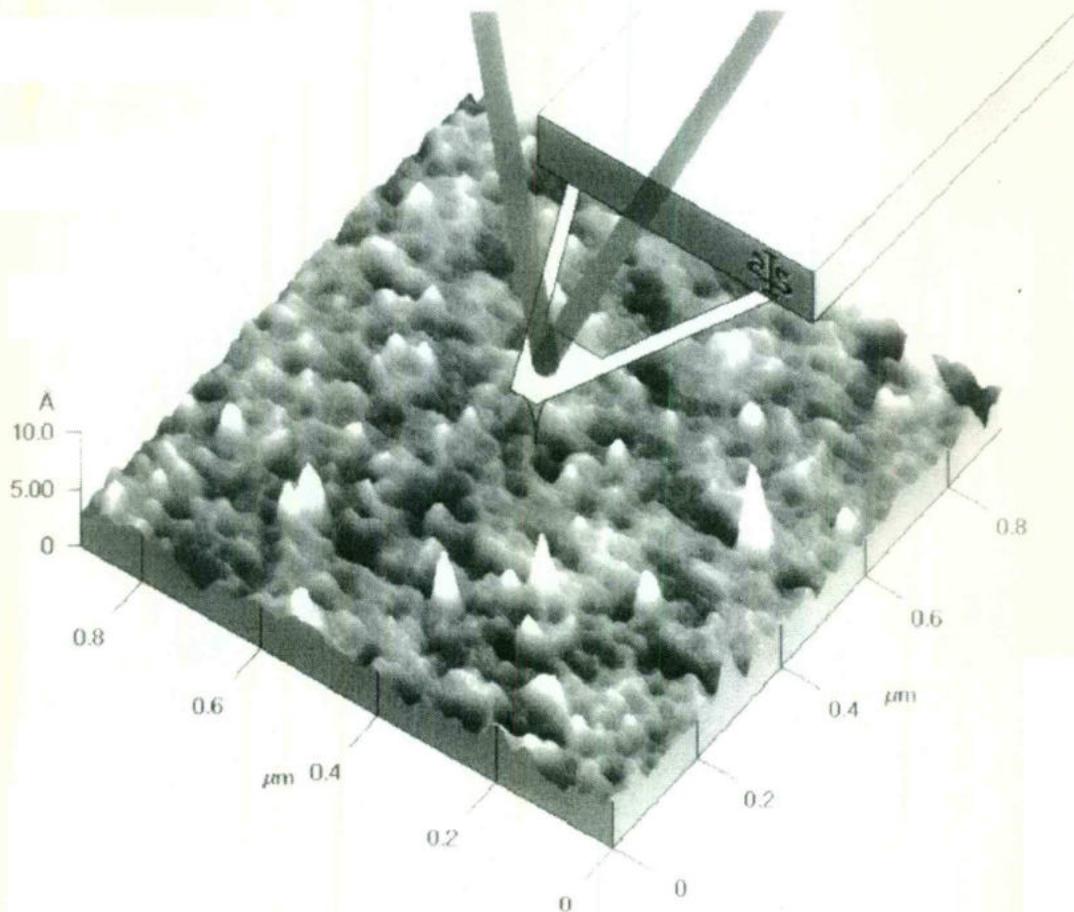


Fig. 2.1. Esquema del cantilever y su punta delgada. El primero reflejando el láser, la segunda ocasionando variaciones en el ángulo de reflexión del láser según la microestructura de la muestra.

En el AFM, varias fuerzas contribuyen para producir la desviación del cantilever. La más comúnmente asociada con la microscopía de fuerza atómica es una fuerza interatómica llamada fuerza de van der Waals.

En AFM, existen dos modos de operación dependiendo de la distancia a la cual se encuentra la punta de la superficie de la muestra: El primero es llamado de contacto, en el cual el cantilever es sostenido a menos de unos pocos angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva; el segundo es el llamado de no-contacto, en el cual el cantilever es sostenido a una distancia del orden de una decena a varias centenas de angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva (como resultado de las interacciones de van der Waals de rango-largo).

Además de las fuerzas repulsivas de van der Waals descritas anteriormente, existen dos fuerzas que generalmente se presentan durante la operación del modo de contacto: una fuerza capilar ejercida por una capa delgada de agua que a menudo se presenta en el medio ambiente, y la otra es la fuerza ejercida por el cantilever en sí. La fuerza capilar surge cuando el agua se coloca alrededor de la punta, aplicando una intensa fuerza atractiva (aproximadamente  $10^{-8}$  N) que mantiene la punta en contacto con la superficie. La magnitud de la fuerza capilar depende de la separación punta-muestra. La fuerza ejercida por el cantilever es como la fuerza de un resorte comprimido. La magnitud y el signo (repulsivo o atractivo) de la fuerza del cantilever depende de la deflexión del cantilever y de su constante de resorte.

Los AFMs operados en el modo de no contacto, (AFM-NC), proveen la medición de la topografía de la muestra con muy poco o nada de contacto de la punta con la superficie de la muestra.

En el AFM-NC el cantilever del sistema vibra cerca de su frecuencia de resonancia con una amplitud que va de una decena a varias centenas de angstroms. Luego se detectan los cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud de vibración cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra. Esto es ventajoso en el caso de estudios sobre muestras suaves o elásticas.

Existe otro modo de operación de AFM cuando una muestra puede ser dañada por rayado de la punta del AFM sobre su superficie, llamado modo de contacto intermitente.

La microscopía atómica de contacto intermitente, (AFM-CI), es similar a la de no contacto, excepto que, en la AFM-CI, la punta del cantilever se lleva más cerca de la muestra de modo que ésta escasamente la toca. Como en el AFM-NC, en el AFM-CI, la amplitud de oscilación del cantilever cambia en respuesta al espaciamiento punta-muestra. Al monitorear estos cambios se obtiene una imagen representativa de la topografía de la superficie.

El AFM-CI es menos propenso a dañar la muestra que el AFM de contacto debido a que elimina las fuerzas laterales (fricción o arrastre) entre la punta y la muestra. En general, se ha encontrado que el AFM-CI es más efectivo que el AFM-NC para obtener imágenes de un área grandes en donde puede haber una gran variación en la topografía de la muestra.

La mayoría de los AFMs del mercado detectan la posición del cantilever por medio de técnicas ópticas. El tipo más común es el siguiente: un rayo láser rebota en el costado del cantilever hacia un fotodetector, PSPD (del inglés: position-sensitive photodetector), sensible a la posición. Cuando el cantilever se flexiona, la posición del rayo láser en el detector cambia. El PSPD puede medir por sí mismo desplazamientos de la luz tan pequeños como 10 Å. La razón de la longitud de la trayectoria entre el cantilever y el detector y la longitud del cantilever, sólo produce una amplificación mecánica. Como resultado, el sistema puede detectar movimientos verticales de la punta del cantilever del orden de sub-angstroms. En la Fig.2.2. se presenta un esquema del arreglo experimental mencionado anteriormente.

Existen otros métodos de detección de la desviación del cantilever. Una, particularmente elegante, es la de fabricar un cantilever de un material piezorresistivo de modo que su desviación puede ser detectada eléctricamente. Para éste, el láser y el PSPD no son necesarios.

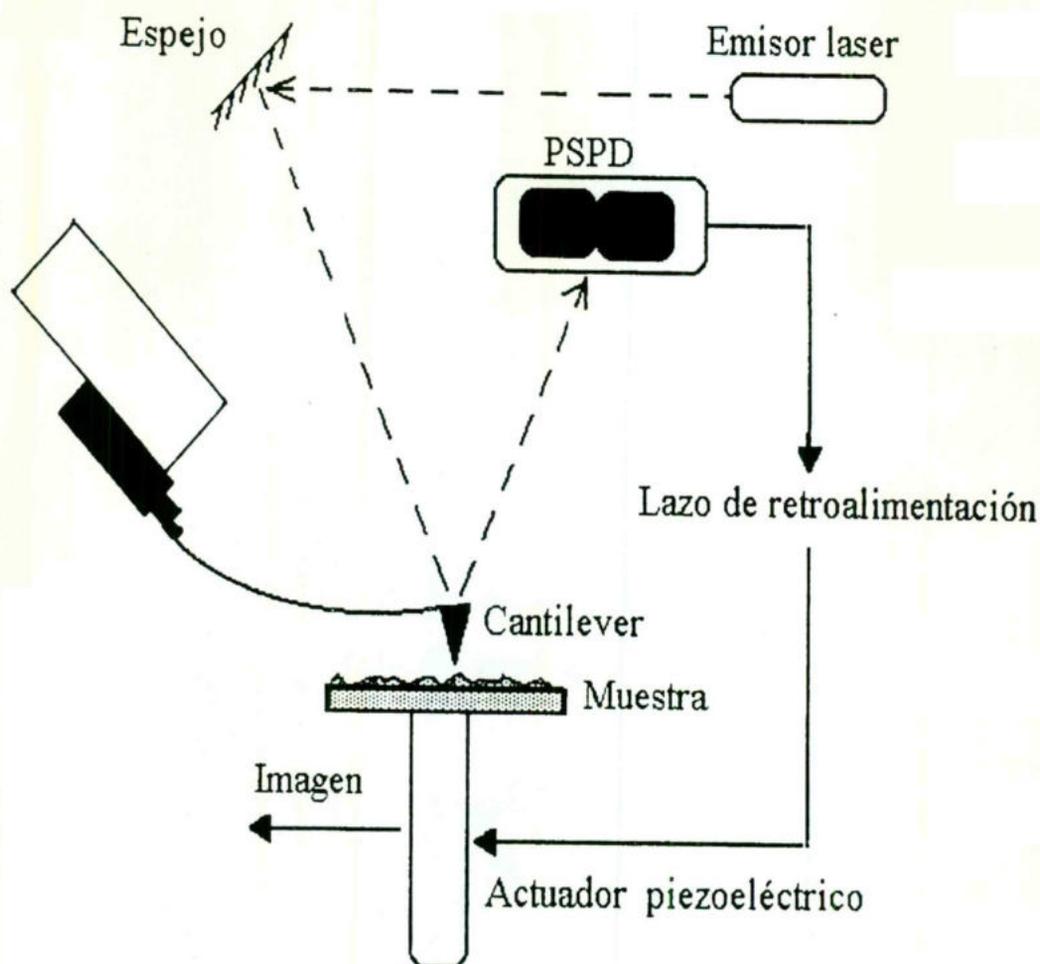


Fig.2.2. Mecanismo general del microscopio de fuerza atómica

Una vez que la desviación del cantilever ha sido detectada, se genera la imagen del grupo de datos topográficos usando uno de los dos modos diferentes de operación: de altura constante o de fuerza constante.

En el primero, la variación de la desviación del cantilever puede ser usada directamente para generar el grupo de datos topográficos, porque la altura se ajusta al ir reconociendo la superficie. Este modo de aplicación se usa a menudo para tomar imágenes a escala atómica de superficies planas, donde la desviación

del cantilever y las variaciones en la fuerza aplicada son pequeñas. También para cuando se desea grabar imágenes al tiempo real de cambio de las superficies, donde la velocidad de barrido es esencial.

En el segundo modo de operación, de fuerza constante, la desviación del cantilever puede ser usada como entrada a un circuito de retroalimentación que mueve el rastreador hacia arriba y hacia abajo en  $z$  en respuesta a la topografía, manteniendo la desviación del cantilever constante. En este caso, la imagen se genera a partir del movimiento del rastreador (*scanner*). Manteniendo constante la desviación del cantilever, la fuerza total aplicada a la muestra es constante. En este modo, la velocidad de rastreo está limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, pero, la fuerza total ejercida por la punta sobre la muestra, está bien controlada. Este modo de operación es el preferido en la mayoría de las aplicaciones (Howland y Benatar, 1996).

Los AFMs rutinariamente se usan para medir superficies microrugosas de obleas semiconductoras. Más recientemente, se han usado para caracterizar estructuras planas y optimizar procesos de limpieza y corrosión. Otras aplicaciones incluyen análisis del tamaño de grano para varios metales, análisis de partículas y mediciones de dimensiones críticas (CD) en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ . El mayor atractivo de los AFMs es su habilidad única de producir imágenes tridimensionales y de escala atómica, así como medidas de una variedad de películas tanto conductoras como aislantes. Además, opera a condiciones ambientales y casi no requiere preparación de la muestra (Peters, 1993).

#### **2.2.2.2. DIFRACCION DE RAYOS X**

Si los átomos o iones de un sólido están arreglados en un patrón que se repite en tres dimensiones, ellos forman un sólido que se dice tiene una estructura de cristal. Este material es llamado sólido cristalino o material cristalino (Smith, 1990).

Un cristal ideal está construido por la repetición infinita de unidades estructurales idénticas en el espacio. En los cristales simples, la unidad estructural es un átomo simple, como en el caso del cobre, plata, oro, hierro, aluminio, y los metales alcalinos. Pero, la estructura más pequeña, puede constar de varios átomos o moléculas (Kittel, 1996).

Los átomos en un sólido cristalino, pueden ser visualizados como los puntos de intersección de una red de líneas en tres dimensiones. Dicha red es llamada una red espacial quedando formada, entonces, por un arreglo tridimensional infinito de puntos. Cada red espacial queda descrita especificando las posiciones de los átomos en una celda unitaria que se repite. El tamaño y forma de la celda unitaria puede describirse por tres vectores de red  $a$ ,  $b$ , y  $c$ , originados de una esquina de la celda unitaria. Las longitudes axiales  $a$ ,  $b$ , y  $c$ , y los ángulos interaxiales  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  son las constantes de red de la celda unitaria, Fig.2.3 (Smith, 1990).

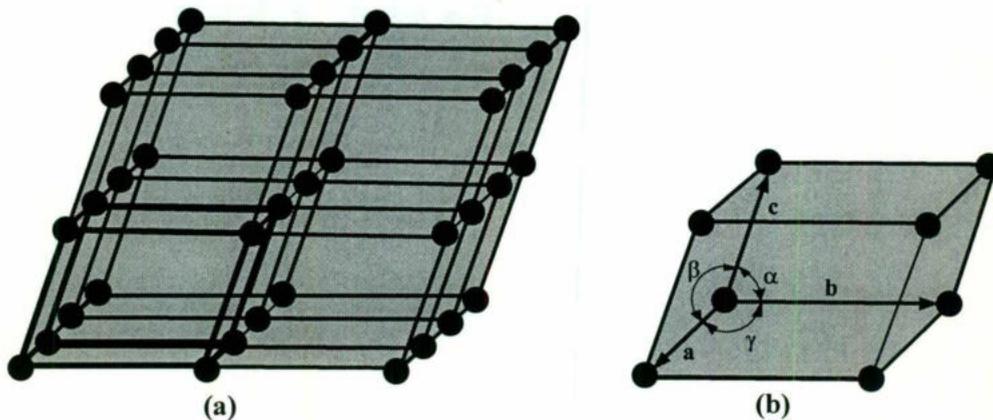


Fig.2.3. (a) Red espacial de un sólido cristalino ideal. (b) Celda unitaria que muestra las constantes de red.

La estructura de un plano cristalino está determinada por tres puntos en el plano, los cuales no deben ser colineales. Si cada punto descansa en un eje cristalino, el plano puede especificarse dando las coordenadas de los puntos en términos de constantes de red  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ .

Existen siete sistemas cristalinos y uno de ellos es el cúbico. En éste

existen tres redes cristalinas: la red cúbica simple, red cúbica centrada en el cuerpo, y red cúbica centrada en la cara (Kittel, 1996).

En la práctica se ha visto que, para el análisis estructural, es más útil especificar la orientación de los planos mediante los llamados índices de Miller. Estos se determinan por medio de las siguientes reglas:

- Escoger un plano que no pase por el origen  $(0, 0, 0)$ .
- Determinar las intersecciones del plano en términos de los ejes cristalográficos  $x, y, z$  para la unidad cúbica. Estas intersecciones pueden ser fracciones.
- Formar los recíprocos de dichos números.
- Reducirlos a los tres enteros con la misma razón, generalmente los tres enteros más pequeños. El resultado encerrado entre paréntesis y sin usar comas,  $(hkl)$ , es llamado el índice de Miller del plano cristalográfico.

La Fig.2.4. muestra 3 de los planos cristalográficos más importantes de las estructuras cúbicas cristalinas. Consideremos el plano de la Fig.2.4 (a), que

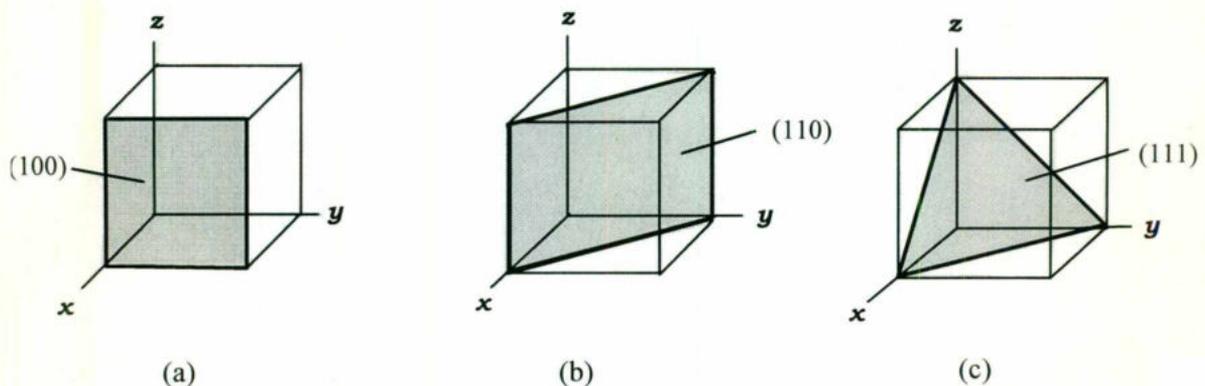


Fig.2.4. Índices de Miller de algunos planos importantes en un cristal cúbico: (a)  $(100)$ ,  
(b)  $(110)$ , (c)  $(111)$ .

interseca en  $1, \infty, \infty$  para los ejes  $x, y, z$  respectivamente. Tomamos los recíprocos de estas intersecciones para obtener los índices de Miller, que son entonces  $1, 0, 0$ .

Estos números no son fracciones, los índices de Miller para este plano son (100), que se lee como el plano uno-cero-cero (Smith, 1990).

Consideremos ahora el plano cristalino cúbico mostrado en la Fig.2.5. que intercepta en  $1/3$ ,  $2/3$ , 1. Los recíprocos de estas intercepciones son 3,  $3/2$ , 1. Como no se permiten intersecciones fraccionales, estas intersecciones deben ser multiplicadas por dos para quitar la fracción  $3/2$ . Así que, las intercepciones recíprocas se convierten a 6, 3, 2 y los índices de Miller son (632).

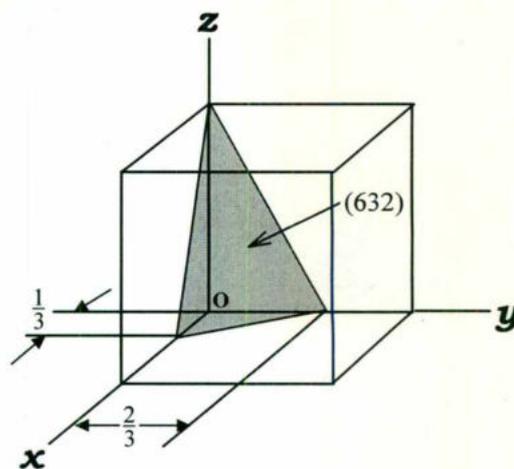


Fig.2.5. Plano (632) de un cristal cúbico que tiene intercepción fraccional

Si el plano cristalino considerado pasa por el origen de modo que una o más intercepciones son cero, el plano debe moverse a una posición equivalente en la misma celda unitaria, pero debe permanecer paralelo al plano original. Esto es posible porque todos los planos paralelos equidistantes son indicados por los mismos índices de Miller. Si un plano corta un eje en el lado negativo del origen, el índice correspondiente es negativo, ésto se indica poniendo un signo menos sobre el índice:  $(h\bar{k}l)$ .

Si grupos de planos equivalentes de red están relacionados por la simetría del sistema cristalino, son llamados planos de una familia o forma, y los índices de un plano o de la familia se encierran en llaves como  $\{hkl\}$  para representar los índices de una familia de planos simétricos. Por ejemplo, los índices de Miller de los planos de una superficie cúbica (100), (010) y (001) son designados colectivamente como una familia o forma por la notación  $\{100\}$  (Smith, 1990).

La estructura del cloruro de sodio es del tipo cúbico centrado en la cara, la base consiste en un átomo de Na y uno de Cl separados por la mitad de la diagonal de la unidad cúbica. Hay cuatro unidades de NaCl en cada unidad cúbica,

con átomos en las posiciones:

Cl :	000 ;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ;	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ;	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .
Na :	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;	$00\frac{1}{2}$ ;	$0\frac{1}{2}0$ ;	$\frac{1}{2}00$ .

Cada átomo tiene seis vecinos cercanos del tipo opuesto. El CdO tiene en su forma cristalina un arreglo estructural de este tipo.

En estructuras cristalinas cúbicas, el espaciamiento interplanar entre dos planos paralelos adyacentes es designado por  $d_{hkl}$ , donde h,k y l son los índices de Miller de los planos. Este espaciamiento representa la distancia a partir de un origen seleccionado que contiene un plano y otro plano paralelo con el mismo índice y adyacente al primero. Este espaciamiento está dado por:

$$d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (12)$$

donde:

$d_{hkl}$  = espaciamiento interplanar entre dos planos paralelos adyacentes con índices de Miller h,k y l.

a = constante de red (longitud de la arista del cubo).

h,k,l = los índices de Miller de los planos cúbicos considerados.

Se puede estudiar la estructura cristalina a través de la difracción de fotones, neutrones y electrones (Kittel, 1996).

Los rayos X usados para la difracción son ondas electromagnéticas en el rango 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). En la producción de rayos X para la aplicación en difracción, se aplica un alto voltaje ( 35 KV) entre el cátodo y el ánodo metálico (el blanco), ambos en vacío, como se muestra en la Fig.2.6. Cuando el filamento de tungsteno se calienta, libera electrones por emisión termoiónica y son acelerados por una gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, ganando así energía cinética. Cuando los electrones golpean al ánodo (como molibdeno), los rayos X son emitidos. Debido a que la mayoría de la energía cinética (cerca

del 98 %) es convertida en calor, el ánodo debe ser enfriado externamente.

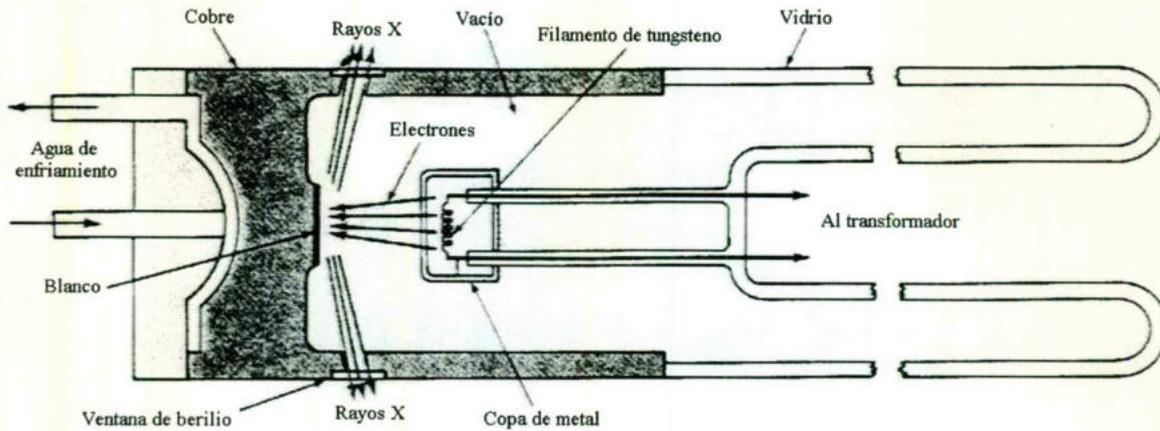


Fig.2.6. Diagrama esquemático de la sección transversal de un tubo de rayos-X sellado.

En la Fig.2.7. se muestra el espectro continuo de los rayos X en el rango de longitud de onda de 0.02 a 0.14 nm para un blanco de molibdeno y una diferencia de potencial de 35 KV. El espectro muestra dos picos de radiación designadas como las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ . Las longitudes de onda de las líneas son características para cada elemento. El origen de la radiación de las líneas características  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , se explica como sigue. Primero, los electrones K (electrones en el capa  $n=1$ ) son sacados del átomo por electrones altamente energéticos que bombardean el blanco, dejando átomos excitados. En seguida, algunos electrones en capas más altas ( $n=2$  ó  $3$ ) caen a niveles de energía más bajos para remplazar los electrones emitidos de la capa K, dando como resultado un fotón con una energía característica de la transición L ( $n = 2$ ) a la K ( $n=1$ ), llamada la línea  $K_{\alpha}$ , como se indica en la Fig.2.8.

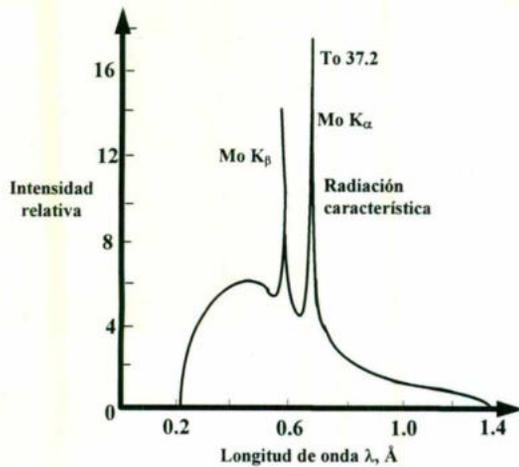


Fig.2.7. Espectro de emisión producido cuando se usa como blanco metálico molibdeno en un tubo de rayos-X operando a 35 kV.

Dado que las longitudes de onda de los rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre los planos atómicos en los sólidos cristalinos, cuando éstos golpean al sólido aparecen picos de difracción debido a efectos de interferencia.

Consideremos un haz monocromático (sólo una longitud de onda) de rayos X que incide en un cristal, como se muestra en la Fig.2.9. Para simplificar, reemplacemos los planos cristalinos de

los centros atómicos dispersores por planos cristalinos que actúan como espejos reflejando el haz incidente de rayos X.

En la Fig.2.9. las líneas horizontales representan un grupo de planos cristalinos paralelos con índices de Miller (hkl). Cuando un haz incidente de rayos X monocromático, de longitud de onda  $\lambda$ , golpea este grupo de planos a un ángulo tal que el haz reflejado no está en fase, se producirá un haz no reforzado, Fig.9 (a); por tanto ocurre interferencia destructiva. Si el haz reflejado está en fase, ocurre reforzamiento del haz, esto es, ocurre interferencia constructiva, Fig.2.9. (b).

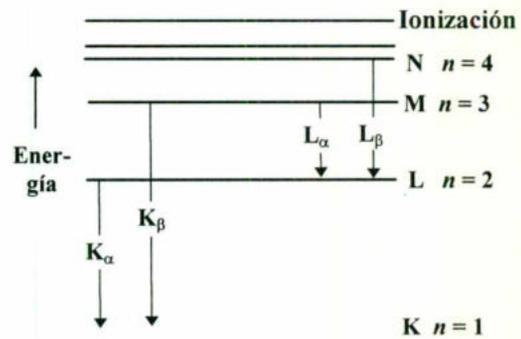


Fig. 2.8. Niveles de energía de los electrones en el molibdeno. Se muestra el origen de la radiación  $K_\alpha$  y  $K_\beta$

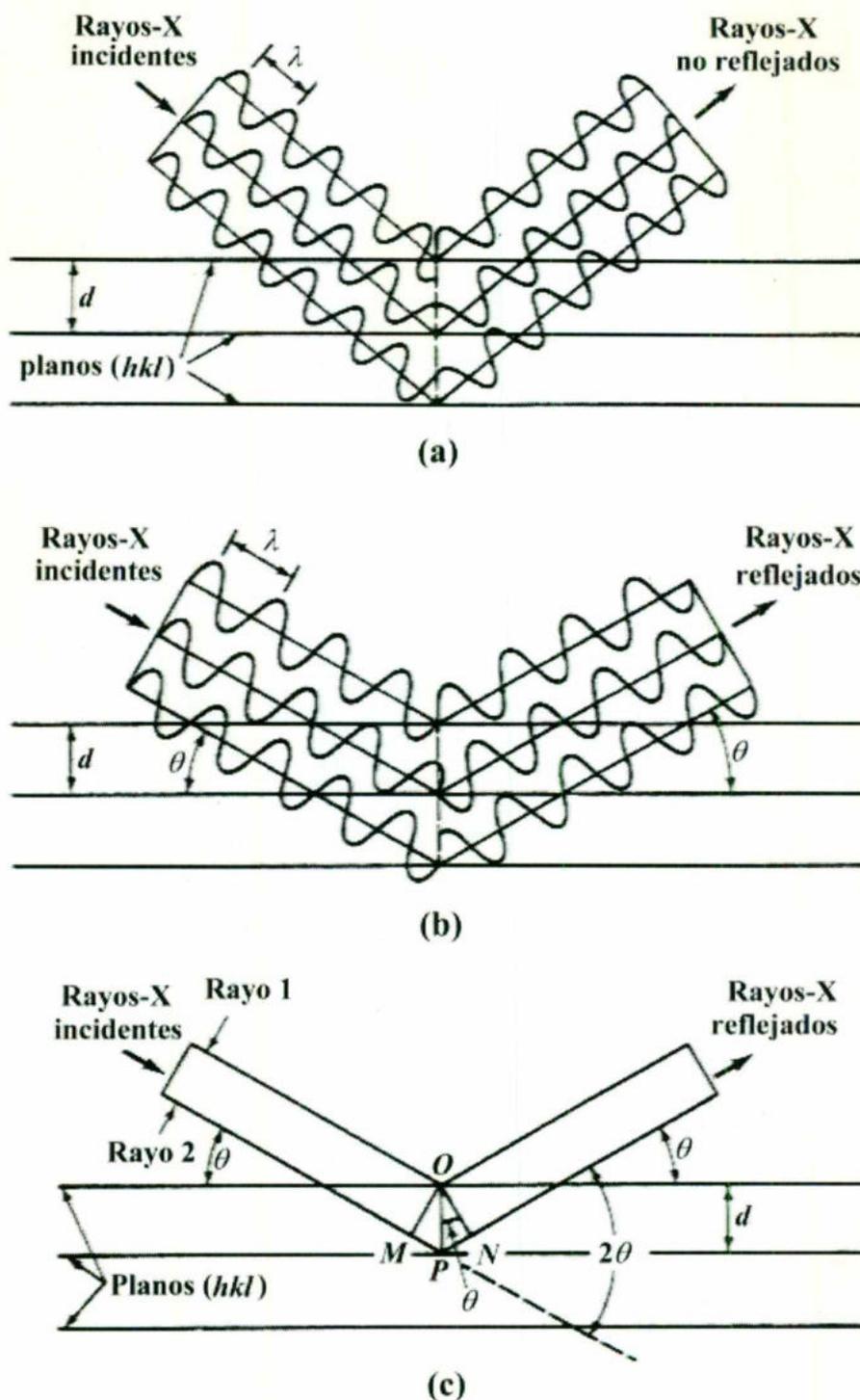


Fig.2.9. Reflexión de un haz de rayos-X por los planos (hkl) de un cristal.  
 (a) No se refleja el haz por el ángulo arbitrario de incidencia. (b) A el ángulo de Bragg  $\theta$  los rayos reflejados se refuerzan ya que están en fase.  
 (c) Lo mismo que en (b) omitiendo la representación de las ondas.

Consideremos ahora los rayos X incidentes 1 y 2 indicados en la Fig.2.9 (c). Para que estos rayos estén en fase (interferencia constructiva), la distancia extra de viaje de el rayo 2, que es igual a MP + PN, debe ser un número entero de longitud de onda  $\lambda$ . Así

$$n\lambda = MP + PN$$

donde  $n = 1, 2, 3, \dots$  y es llamado el orden de difracción. Como MP y PN son iguales a  $d_{hkl}\sin \theta$ , donde  $d_{hkl}$  es el espacio interplanar de los planos cristalinos de índices (hkl), la condición para la interferencia constructiva (como la producción de un pico de difracción de radiación intensa) debe ser:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta \quad (13)$$

Esta ecuación, conocida como *ley de Bragg*, da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados constructivamente, en términos de la longitud de onda  $\lambda$ , de la radiación incidente de rayos X y de los espacios interplanares  $d_{hkl}$  de los planos cristalinos (Smith, 1990). La reflexión de Bragg puede ocurrir sólo para longitudes de onda  $\lambda \leq 2d$ . Por esta razón es que no se produce difracción de los planos cristalinos usando rayos de luz. La ley de Bragg es consecuencia de la periodicidad de la red. Nótese que la ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada con cada punto de la red (Kittel, 1996).

El análisis moderno de cristales por rayos X usa un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación para detectar el ángulo e intensidad del haz difractado, Fig.2.10. A través de un sensor y un sistema electrónico de conteo, una computadora presenta la intensidad del rayo difractado, mientras el sensor, montado en un goniómetro (instrumento para medir ángulos), está en sincronización con el espécimen sobre un rango de valores  $2\theta$ .

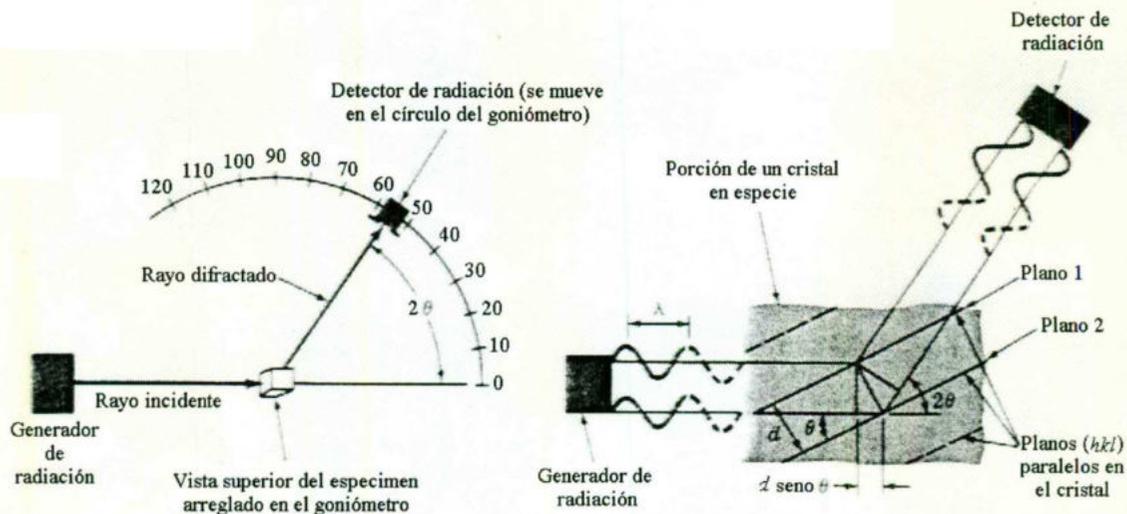


Fig.2.10. Esquema del método de difractómetro para el análisis de cristales y las condiciones necesarias para la difracción.

La interpretación de los datos de difracción de rayos X para la mayoría de sustancias cristalinas es compleja, así que aquí sólo será considerado el caso simple de difracción en metales cúbicos puros. El análisis de los datos de difracción de rayos X para celdas unitarias cúbicas puede simplificarse combinando la ecuación

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (14)$$

con la ecuación de Bragg  $\lambda = 2d \text{ sen } \theta$ , dando

$$\lambda = \frac{2a \text{ sen } \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (15)$$

Esta ecuación puede usarse con los datos de difracción de rayos X para determinar si una estructura cristalina cúbica es de cuerpo centrado o de cara centrada.

Para usar la ecuación (15) para el análisis de difracción, debemos saber qué planos cristalinos son los difractantes para cada tipo de estructura cristalina. Para la red cúbica simple, son posibles todas las reflexiones de los planos ( $hkl$ ). Sin embargo, para la estructura cúbica de cuerpo centrado (BCC) la difracción ocurre sólo en los planos cuya suma de los índices de Miller ( $h+k+l$ ) dan un número par. Así, para la estructura cristalina BCC los principales planos difractantes son  $\{110\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{211\}$ , etc. En el caso de la estructura cristalina cúbica de cara centrada, (FCC), los principales planos difractantes son aquellos cuyos índices de Miller son o todos pares o todos impares (el cero se considera par). Así, para la estructura cristalina FCC, los planos difractantes son  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$ , etc.

De los datos de difracción de rayos X, podemos obtener los valores experimentales de intensidad contra  $2\theta$  para los principales planos difractantes  $\{hkl\}$  (Smith, 1990).

Para simplificar la identificación de elementos o compuestos por medio de rayos X existen tablas que indican cuáles son los planos característicos de las diferentes estructuras cristalinas. Por medio de éstas se hace más sencilla la identificación cuando se sabe en que estructura puede cristalizar un material. *En nuestro caso, sabemos que el CdO es del tipo cúbico centrado en la cara.* En las tablas encontramos entonces que en el rango de  $2\theta$  que va de  $15$  a  $80^\circ$  se tienen los siguientes planos y ángulos correspondientes: (111),  $33.001^\circ$ ; (200),  $38.285^\circ$ ; (220),  $55.258^\circ$ ; (311),  $65.910^\circ$ ; y (222),  $69.288^\circ$ .

## 2.2.3. CARACTERIZACION ELECTRICA

### 2.2.3.1. RESISTIVIDAD

Las aplicaciones ya antes mencionadas del CdO, son posibles sólo si la película obtenida cumple con ciertas características. Ya se ha hecho referencia a algunas de ellas, como transparencia, uniformidad, etc., pero aún no se ha tomado en cuenta que debe tener una baja resistividad pues en dispositivos optoelectrónicos no sólo es importante que permita el paso de la luz, sino que conduzca la carga eléctrica producida en dichos dispositivos, como sucede en las celdas solares.

La resistividad eléctrica, ( $\rho$ ), es una constante intrínseca del material que relaciona la resistencia eléctrica, ( $R$ ), de un conductor eléctrico, (como podría ser en una barra cilíndrica de metal), en forma directamente proporcional con su longitud, ( $l$ ), e inversamente proporcional con el área de su sección transversal, ( $A$ ), esto es:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (16)$$

las unidades de resistividad eléctrica son  $\Omega\cdot m$  (Smith W.F., 1990).

Frecuentemente es más conveniente pensar en términos del paso de corriente eléctrica en vez de la resistencia, así que la conductividad eléctrica, ( $\sigma$ ), se define como el recíproco de la resistividad eléctrica y sus unidades son  $(\Omega\cdot m)^{-1}$ . Los metales puros como oro, plata y cobre son materiales que tienen las más altas conductividades, del orden de  $10^7 (\Omega\cdot m)^{-1}$ . De forma contraria, los aislantes eléctricos como el polietileno y el poliestireno, tienen muy bajas conductividades, del orden de  $10^{-14} (\Omega\cdot m)^{-1}$ . Los semiconductores tienen conductividades cuyo valor se encuentra entre los metales y los aislantes (Smith W.F., 1990).

La resistividad eléctrica de un metal puro se compone de dos términos, uno

térmico y el otro residual. El primero proviene de las vibraciones de los núcleos positivos alrededor de sus posiciones de equilibrio en la red cristalina del metal. Al incrementarse la temperatura, los núcleos iónicos vibran con una amplitud mayor produciendo un gran número de ondas elásticas térmicamente excitadas (llamadas fonones), las cuales dispersan los electrones de conducción disminuyendo las trayectorias libres y el tiempo de relajación de éstos entre colisiones. Así, cuando la temperatura se incrementa, la resistividad eléctrica de los metales puros también se incrementa.

La componente residual de la resistividad eléctrica de los metales puros es pequeña y es causada por las imperfecciones estructurales tales como dislocaciones, fronteras de granos, e impurezas atómicas las cuales dispersan los electrones. La componente residual es casi independiente de la temperatura y se vuelve significativa sólo a bajas temperaturas (Smith W.F., 1990).

La adición de otro elemento a un metal puro produce una dispersión adicional de los electrones dando como resultado un incremento de la resistividad eléctrica.

La conductividad eléctrica en semiconductores puros puede describirse considerando la ilustración bidimensional de la red de un cristal cúbico que se muestra en la Fig.2.11. Los círculos representan los núcleos iónicos de los átomos del semiconductor y los pares de líneas que los unen indican los enlaces de electrones de valencia. Los electrones de enlace son incapaces de moverse a través de la red cristalina y entonces conducir la electricidad, no hay suficiente energía para excitarlos de sus posiciones de enlace. Cuando una cantidad crítica de energía se aplica a un electrón de valencia suficiente para sacarlo de su posición de enlace, se convierte en un electrón de conducción y deja en su lugar un "hueco" positivamente cargado en la red cristalina.

En el proceso de conducción eléctrica de un semiconductor, ambos, los electrones y los huecos, son portadores de carga y se mueven en un campo eléctrico aplicado. Los electrones de conducción tienen carga negativa y son

atraídos a la terminal positiva de un circuito eléctrico. Los huecos, por otro lado, se comportan como cargas positivas y son atraídos a la terminal negativa de un circuito eléctrico. Un hueco tiene una carga positiva de igual magnitud que la del electrón (Smith W.F., 1990).

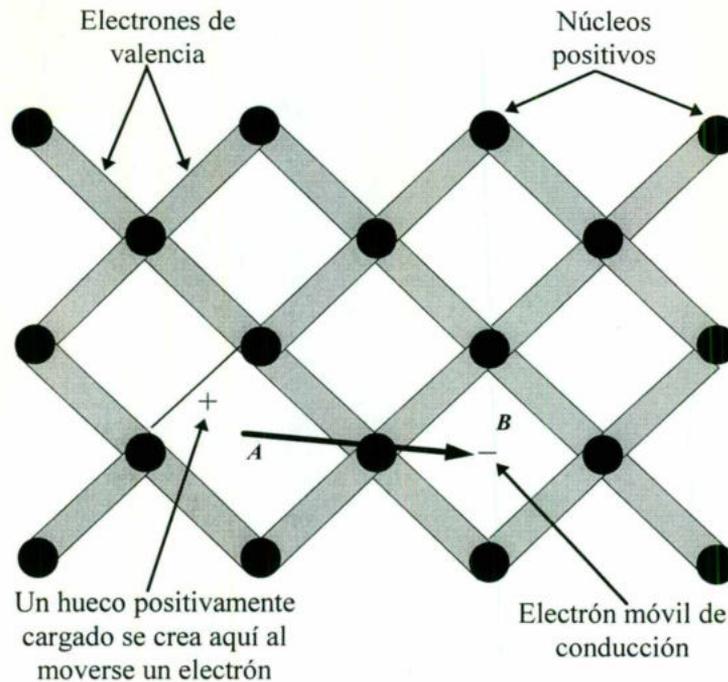


Fig.2.11. Representación de una red cúbica. Se observan los núcleos positivos como círculos negros y los electrones de valencia como líneas dobles.

El movimiento de un hueco en un campo eléctrico se puede explicar refiriéndose a la Fig.2.12. Digamos que hay un hueco en el átomo A donde falta un electrón de valencia (Fig.2.12.(a)). Cuando se aplica un campo eléctrico en la dirección mostrada en dicha figura, los electrones de valencia del átomo B experimentan una fuerza, y uno de ellos se sale de su orbital de enlace y se mueve al lugar vacío del orbital de enlace del átomo A vecino. El hueco ahora aparece en el átomo B y en efecto éste se movió de A a B en dirección del campo eléctrico aplicado (Fig.2.12.(b)). Por un mecanismo similar el hueco es transportado del átomo B al C por el movimiento de un electrón que se mueve de C a B (Fig.2.12.(c)). El resultado final de este proceso es que un electrón de valencia es

transportado desde C hasta A, la cual es en dirección opuesta al campo aplicado y un hueco es transportado desde A hasta C, la cual es la dirección del campo aplicado. Así que, durante la conducción eléctrica en un semiconductor puro, los electrones negativamente cargados se mueven en dirección opuesta al campo aplicado (flujo convencional de la corriente) y hacia la terminal positiva; y los huecos, positivamente cargados, se mueven en la dirección del campo aplicado hacia la terminal negativa.

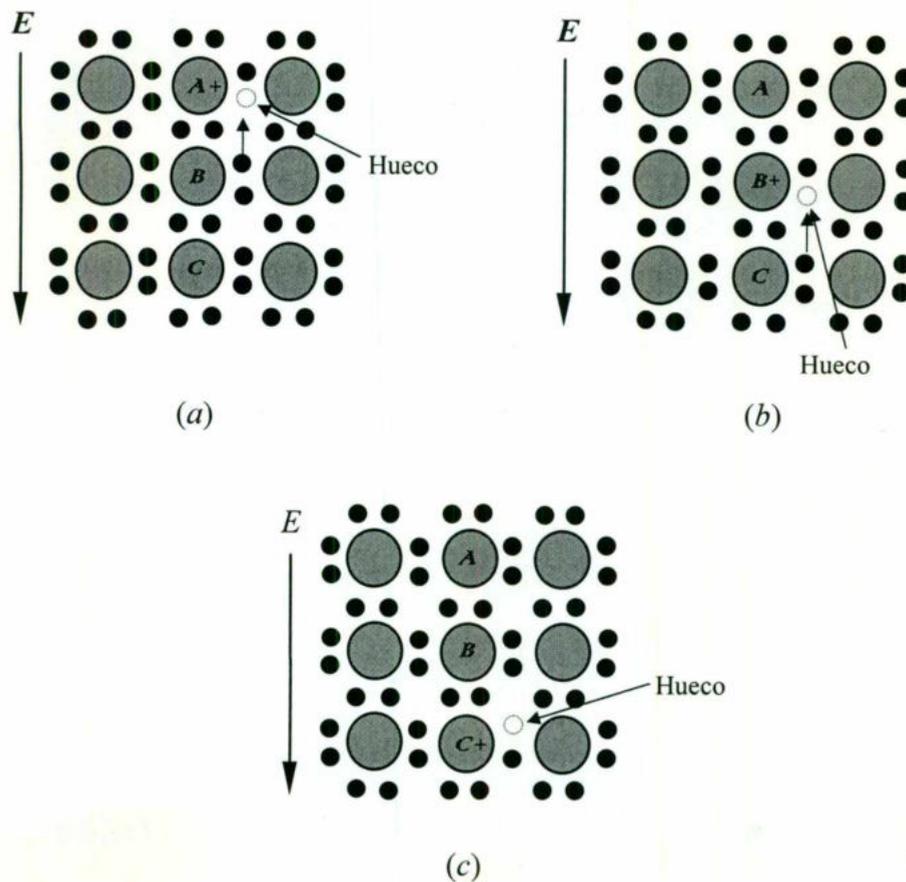


Fig.2.12. Movimiento de huecos y electrones durante la conducción

A  $0\text{ }^{\circ}\text{K}$ , la banda de valencia de un semiconductor, está completamente llena y la banda de conducción completamente vacía. A temperaturas arriba de  $0\text{ }^{\circ}\text{K}$ , algunos de los electrones de valencia son térmicamente activados y pasan a

través de la banda prohibida hacia la banda de conducción, creando pares electrón-hueco. En contraste con los metales, cuyas conductividades disminuyen con el aumento de temperatura, la conductividad en los semiconductores se incrementa con el incremento de temperatura para el rango de temperatura en el cual este proceso domina.

Los semiconductores extrínsecos son materiales que contienen átomos de impureza sustitucionales y cuyas características de valencia son diferentes a las de los átomos de la red original. Usualmente, la concentración de los átomos de impureza en estos semiconductores, está en el rango de 100 a 1000 partes por millón.

En los semiconductores, los electrones y huecos móviles, se generan y recombinan constantemente. Los portadores cuya concentración en los semiconductores extrínsecos es mayor se designan portadores mayoritarios, y aquellos cuya concentración es menor son llamados portadores minoritarios. Esta diferencia en número entre huecos y electrones se produce al impurificar. Cuando los portadores mayoritarios son los electrones, se dice que tenemos un material tipo-n; cuando los portadores mayoritarios son los huecos, se dice que tenemos un material tipo-p.

La conductividad eléctrica de un semiconductor extrínseco, que contiene átomos de impurificación, es afectado por la temperatura. A bajas temperaturas, el número de átomos de impureza (ionizadas) por unidad de volumen, determina la conductividad eléctrica del semiconductor. Al incrementarse la temperatura, cada vez más átomos de impurezas se ionizan, y entonces la conductividad eléctrica del semiconductor eléctrico aumenta con el incremento de temperatura en el rango extrínseco (Smith W.F., 1990).

Imperfecciones estructurales tales como dislocaciones, antisitios, vacancias, etc. afectan la conductividad, así como cuando el material es policristalino, ya que, la conducción de carga de un grano a otro, se ve limitada por una capacidad existente entre éstos.

En la práctica, los aspectos experimentales de las medidas de resistividad

son directas y requieren de poco comentario. El interés usualmente se centra en la

interpretación de los datos para obtener las medidas con buena precisión y ésto, frecuentemente, requiere la consideración de la geometría de la muestra y el contacto (Blood P. y Orton, J.W., 1992).

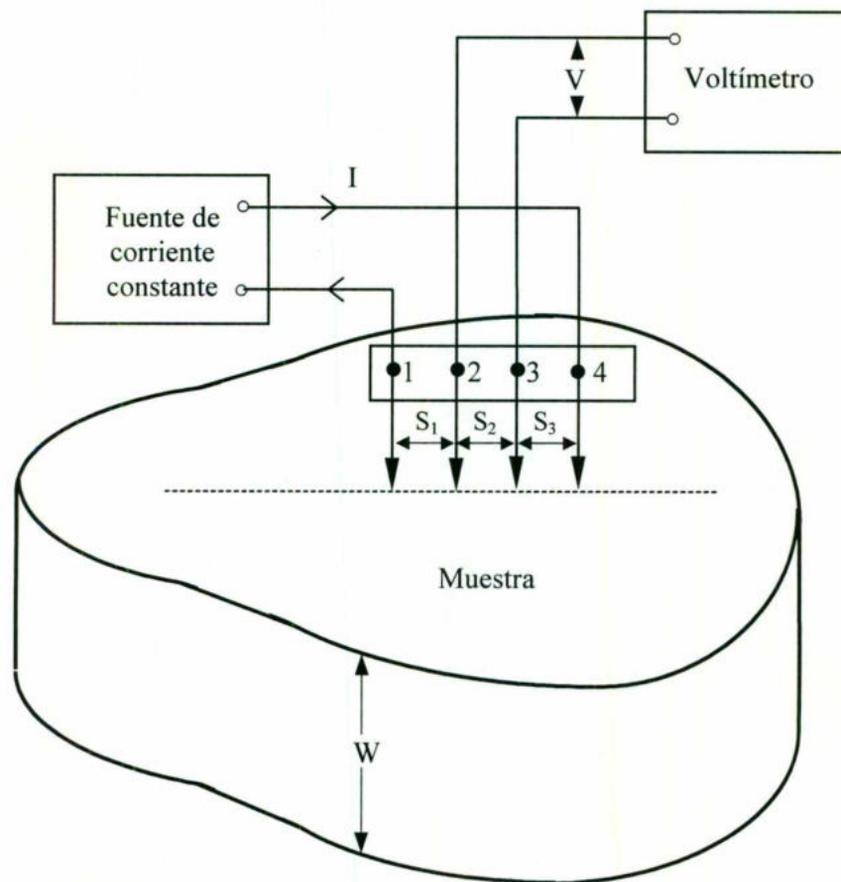


Fig.2.13. Arreglo experimental de la técnica de cuatro puntas.

La técnica de cuatro puntas consiste en un arreglo experimental como el mostrado en la Fig.2.13. La corriente,  $I$ , entra y sale a través de las puntas externas mientras el voltaje,  $V$ , es medido entre el par interior. Con este arreglo la

resistencia de contacto entre las puntas de prueba y el material no afecta de manera importante el valor de la resistencia obtenida, ( $V/I$ ), dado que el voltímetro tiene una alta impedancia de entrada y no fluiría corriente a través de las puntas de prueba, de esta forma no perturba la corriente que fluye de los contactos de los extremos.

La resistividad es obtenida de la razón  $V/I$ , pero, como la corriente no está limitada a fluir con densidad uniforme, es necesario introducir una constante de proporcionalidad que relacione la resistencia medida con la resistividad del material (Blood P. y Orton, J.W., 1992).

Se pueden tener dos casos, uno en el cual el ancho de la película (grosor) sea mucho mayor que la separación entre las puntas ( $W \gg s$ ); el segundo caso es el opuesto, el espesor de la película es mucho menor que el espaciado entre las puntas ( $W \ll s$ ). Este último es nuestro caso ya que tenemos una película muy delgada, para éste, la resistividad viene dada por:

$$\rho = \frac{\pi W}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (W \ll s) \quad (17)$$

donde  $W$  es el ancho de la muestra y  $s$  es la distancia de separación entre las puntas, además  $s_1 = s_2 = s_3$ . La razón  $\rho/W$  es la resistencia de hoja de muestras delgadas, así, que la ecuación anterior, a menudo se escribe en la forma:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} = 4.532 \cdot \frac{V}{I} \quad (W \ll s) \quad (18)$$

(Blood P. y Orton, J.W., 1992)

En la obtención de las ecs. (17) y (18) (no derivadas aquí) se consideraron las siguientes aproximaciones:

- La resistividad de la película semiconductor es uniforme.

- La resistividad del sustrato,  $\rho_s$ , debe ser muy grande respecto a la resistividad de la película,  $\rho_p$ , ( $\rho_s \gg \rho_p$ ).
- La superficie es plana y tiene una razón de recombinación tal, que cualquier portador minoritario inyectado por los electrodos, se recombina cerca de los mismos.
- Las cuatro puntas se encuentran en línea recta y el radio de contacto es pequeño comparado con el espacio entre ellas (Blood P. y Orton, J.W., 1992).

### 3. JUSTIFICACION

Para llevar a cabo el proceso sol-gel es necesario contar con precursores estables, en algunos casos éstos pueden adquirirse en el mercado pero desgraciadamente en el caso del óxido de cadmio no puede obtenerse de ésta forma. Por eso es importante que se conozca un método de obtención para el mismo que sea sencillo y que permita controlar el proceso de hidrólisis en forma adecuada.

Como se mencionó anteriormente las películas delgadas de óxidos conductores han tomado mucha importancia debido a sus usos en fotoceldas, fotodiodos y muchos otros dispositivos optoelectrónicos. El óxido de cadmio es uno de los materiales que cumple con estos requisitos gracias a sus propiedades físicas y químicas; es por eso, que es importante el estudio de obtención de sus películas delgadas, pero por medio de un método que sea económicamente accesible y por ende con buenas posibilidades de ser comercializable.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. OBJETIVO GENERAL**

Obtener una película de CdO por medio del proceso sol-gel que permita tener propiedades ópticas y estructurales comparables con las reportadas en la literatura utilizando otras técnicas más sofisticadas.

### **4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Obtención de un precursor orgánico que de lugar a una solución estable para la obtención de películas de óxido de cadmio por el proceso sol-gel.
2. Llevar a cabo el recubrimiento en sustratos de vidrio portaobjetos y silicio monocristalino con la solución anteriormente mencionada utilizando el método de inmersión.
3. Realizar un estudio de temperaturas de sinterizado para conocer la temperatura mínima de formación de la película de CdO y su dependencia, con este parámetro de su calidad morfológica, estructural y óptica.
4. Usar diversas técnicas de caracterización para su estudio.

## 5. DETALLES EXPERIMENTALES

### 5.1. MATERIALES Y REACTIVOS

- Material de vidrio normal de laboratorio (vasos se precepitados, pipetas, etc).
- Reactivos:
  - Acetato de cadmio dihidratado grado reactivo para análisis, Merck.
  - 1-propanol, Baker.
  - Etilenglicol, Baker.
  - Trietilamina para síntesis, Merck.
  - Glicerol grado reactivo, Merck.
- Equipo utilizado:
  - Espectrómetro ultravioleta-visible de doble haz Perkin Elmer, modelo Lambda 2, versión 5.1.
  - Espectrómetro infrarrojo Nicolet, modelo Avatar 360.
  - Difractómetro Rigaku D/max-2100, con 0.02 grados de resolución y un aditamento para medir películas delgadas.
  - Microscópio de Fuerza Atómica Park Scientific Instruments con un módulo de control de deflección del rayo SFM-BD2-210 y una unidad de control central SPC-400.
  - Medidor de resistencia Loresta GP, modelo MCO-T600, con un intervalo de medida de  $10^{-3}$  a  $10^7 \Omega$ .

### 5.2. PREPARACION DE LA SOLUCION

Tomando como base trabajos recientemente publicados sobre la obtención de películas de óxido de zinc por el método de sol-gel (Choi Y.S. *et al*, 1996), se dió inicio a la primera tarea, que consistió en la obtención de un precursor adecuado que diera lugar a una solución “estable” para hacer películas de CdO. La

estabilidad la entendemos como lograr una solución transparente que se mantenga así durante un intervalo de tiempo tal, que permita hacer los recubrimientos. Los componentes de partida fueron acetato de cadmio dihidratado, etilenglicol, glicerol, trietilamina y 1-propanol. El procedimiento para hacer la solución fue mezclar el acetato de cadmio con el etilenglicol y someterlo a reflujo a 150 °C por 15 minutos, tiempo suficiente para romper las uniones del acetato con el agua y sustituirla con el etilenglicol. Posteriormente, esta mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, se le adiciona glicerol y se disuelve con 1-propanol; finalmente, se adiciona la trietilamina para que de inicio a los procesos de hidrólisis.

Inicialmente, por cada mol de acetato de cadmio, se utilizaron 2.5 moles de etilenglicol, pero esta cantidad de etilenglicol no fue suficiente para disolver todo el acetato. El etilenglicol fue incrementándose hasta que logró disolver el acetato, lo cual sucedió cuando se llegó a un valor de 4.78 moles.

Una vez disuelto el acetato en etilenglicol, se utilizaron 6 moles de 1-propanol para disminuir la viscosidad de la "pasta" obtenida y, finalmente, incorporamos un mol de trietilamina. Sin embargo, en este último paso, la solución se enturbiaba casi inmediatamente, lo cual indicaba un inicio muy abrupto de la hidrólisis. Para evitar esto, se disminuyó paulatinamente la cantidad de trietilamina hasta llegar a 0.5 moles. Para estas cantidades se logró que el inicio de la turbidez se aumentara a 180 minutos, tiempo suficiente para realizar los recubrimientos.

Se realizaron los primeros recubrimientos con esta solución, pero al realizar el tratamiento térmico, se observó que, aún cuando las películas adquirían la coloración amarilla característica del CdO, éstas eran opacas. Esto nos condujo a considerar que la solución resultante tenía una viscosidad muy alta, lo cual daba lugar a un recubrimiento muy grueso que, durante el sinterizado, no permitía la salida total de los disolventes involucrados, dando como resultado dicha opacidad. Para resolver esta dificultad, incrementamos la cantidad de 1-propanol hasta 17.7 moles. Finalmente, mediante la adición de 0.15 moles de glicerol por mol de acetato, se logró evitar la turbidez de la solución hasta por 8 días; después de este tiempo, la solución gela uniformemente.

En resumen, por cada mol de acetato de cadmio se utilizaron 4.78 moles de etilenglicol, 0.15 moles de glicerol, 17.7 moles de 1-propanol y 0.5 moles de trietilamina, obteniéndose una solución transparente, con un inicio de turbidez de alrededor de ocho días, que dió lugar, una vez sinterizadas, a películas con un porcentaje por arriba del 90% de transmitancia en la región visible.

### 5.3. PREPARACIÓN DE SUSTRATOS

Para este trabajo se utilizaron dos tipos de sustratos, vidrio portaobjetos y silicio monocristalino tipo N, orientación (100) y con 7.5  $\Omega$ -cm de resistividad. La superficie en la que se hace el recubrimiento debe estar libre de grasa o cualquier otra impureza que impida el mojado uniforme del sustrato. Es por esto que se requieren procedimientos químicos y/o físicos para lograr una limpieza adecuada de estos sustratos. Los procedimientos para limpieza de los sustratos de vidrio y silicio fueron los siguientes:

#### a) Vidrio

El vidrio que se usa como sustrato debe estar libre de grasa y otros contaminantes para que el mojado sea uniforme y no haya problemas en la formación de la película. Para ésto, primero se desengrasan los vidrios con detergente (Alconox) tallándose con esponja, posteriormente se realizan dos enjuagues con agua, en el primero usando agua destilada y en el segundo desionizada para retirar todos los residuos del detergente. Enseguida, se someten a ebullición en una solución de ácido nítrico-agua (1:3) durante 3 horas. Terminado este tratamiento, se enjuagan nuevamente con agua desionizada y, si no se usan en ese momento, se colocan en un vaso de precipitados, completamente sumergidos en etanol.

## b) Silicio

El caso del silicio es muy parecido al vidrio en cuanto a que debe estar libre de grasas, pero también se debe cuidar que no tenga óxidos, compuestos orgánicos o metales en la superficie.

Para eliminar las grasas, se colocan las obleas en una mezcla de xileno-acetona-etanol 1:1:1 en ultrasonido, por tres minutos. Una vez terminado este proceso se enjuagan, primero con alcohol y luego con agua destilada.

Para eliminar los óxidos nativos de la superficie, se sumergen las obleas en ácido fluorhídrico al 10% y, en seguida, se enjuagan con agua desionizada.

Los compuestos orgánicos se eliminan introduciendo las obleas en una solución que contiene 150 ml de agua, 30 ml de peróxido de hidrógeno y 30 ml de hidróxido de amonio. Se calientan en esta solución a 90 °C durante 20 minutos. Transcurrido ese tiempo, se sacan de la solución y se enjuagan con agua desionizada. En este momento es necesario repetir el procedimiento para eliminar el óxido nativo de la superficie.

Posteriormente, se prepara una solución con 180 ml de agua, 30 ml de peróxido de hidrógeno y 30 ml de ácido clorhídrico, donde se colocan las obleas de silicio y se calientan por 20 minutos a 90 °C, con el objeto de eliminar los metales de la superficie.

Por último, se elimina nuevamente el óxido nativo de la superficie realizando ésta vez el último enjuague con alcohol. Después, se colocan las obleas en un recipiente con alcohol, de modo que queden completamente sumergidas en éste.

## 5.4. DEPOSITO DE LAS PELICULAS

El método utilizado para el depósito fue el de inmersión. Este consiste en sumergir el sustrato en la solución y, posteriormente, sacarlo a una velocidad constante, mediante un dispositivo especialmente diseñado para este fin. Hay que recordar que el sustrato, ya sea vidrio o silicio, se encuentra sumergido en etanol,

por lo que antes de la inmersión se debe secar con nitrógeno de alta pureza. El espesor de la película depende de dos factores que son la viscosidad y la velocidad de sacado. Para una viscosidad constante, el espesor de la película es inversamente proporcional a una potencia de la velocidad de sacado (Brinker, 1990). En nuestro caso, para todos los recubrimientos utilizamos una misma velocidad, que fue 1.8 cm/min. El procedimiento completo de inmersión (la colocación del sustrato en el soporte, la inmersión y sacado) se lleva a cabo en alrededor de 5 minutos. Las películas sobre vidrio y silicio fueron de aproximadamente 9 y 4 cm<sup>2</sup> de área, respectivamente. Para cada solución se hicieron, en promedio, 5 recubrimientos en vidrio y 2 en silicio.

## 5.5. TRATAMIENTO TERMICO

En cuanto termina la inmersión, los sustratos se meten a la mufla para el proceso de secado y sinterizado, ambos en atmósfera abierta. El primer tratamiento, pre-secado, se realiza durante una hora a una temperatura de 100 °C. Esto con el fin de retirar los solventes de baja temperatura de ebullición (propanol y aminas). Para el segundo, sinterizado, se aumenta la temperatura y se mantiene así durante otra hora. Para observar a qué temperatura se lleva a cabo la formación de las películas, se hicieron algunas sin tratamiento térmico, otras únicamente con el pre-secado y otras con el pre-secado más un sinterizado a 150 °C. Para observar el comportamiento de la película según su temperatura de sinterizado, éste se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C, con espacios de 25 °C.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, las muestras se dejaron enfriar dentro de la mufla y se sacaron a temperatura ambiente.

## 5.6. TECNICAS DE CARACTERIZACION

Bajo estas condiciones de solución, limpieza de los sustratos, inmersión y tratamiento térmico, las películas resultaron sin fracturas, homogéneas y transparentes. Para su estudio se usaron diferentes técnicas de caracterización óptica y estructural.

En la caracterización óptica se utilizaron absorción en ultravioleta-visible y absorción en el mediano infrarrojo.

Para la región ultravioleta-visible el intervalo de medida usado fue de 190-1100 nm, con espacios de 1 nm y una velocidad de medida de 240 nm/min. Se midieron tanto absorbancia como transmitancia. Las medidas se hicieron en películas depositadas sobre vidrio, tanto de ambos lados, como de un solo lado. Para las medidas de un solo lado, se retiró la película usando ácido clorhídrico diluido al 10%.

Los espectros en el infrarrojo se en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con 128 barridos y una resolución de 8  $\text{cm}^{-1}$ . Este análisis se llevó a cabo en las películas depositadas sobre silicio monocristalino.

Para la caracterización estructural se utilizó difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica.

El análisis por rayos X se realizó con un ángulo de incidencia del haz de rayos X de  $0.75^\circ$  y los barridos a  $2\theta$  se hicieron de  $20$  a  $80^\circ$ . Como fuente de rayos X se utilizó la de  $\text{Cu-K}\alpha_1$ , cuya longitud de onda es de 1.5406 Å.

Las medidas de AFM se hicieron en un microscopio de fuerza atómica a presión atmosférica. Los barridos se hicieron a baja frecuencia (0.1 Hz) y las imágenes se obtuvieron a  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , en dos y tres dimensiones.

La resistencia se midió en la películas depositadas sobre vidrio.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSION

### 6.1. FORMACION DEL GEL

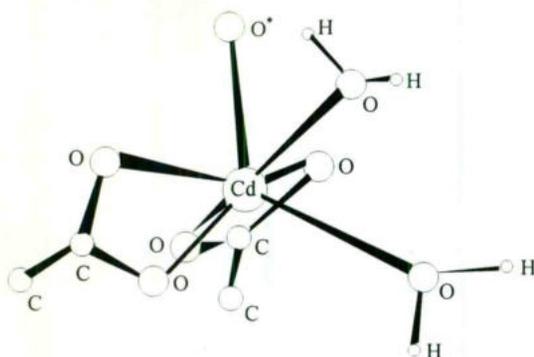


Fig.6.1. Molécula de acetato de cadmio sólido. El átomo de oxígeno indicado con O\* está coordinado con el Cd, pero pertenece a un acetato de una molécula vecina.

El acetato de cadmio dihidratado, en estado sólido, tiene la estructura molecular que se muestra en la Fig. 6.1 (Harrison y Trotter, 1972). De la figura, se observa que el número de coordinación del cadmio en esta molécula, es de siete, donde los átomos de oxígeno coordinados al átomo de metal central describen una geometría cuadrada distorsionada con base trigonal en torno a él. Ambos grupos acetato

son bidentados y un oxígeno de uno de ellos se encuentra coordinado a otro átomo de metal de una molécula vecina (el oxígeno marcado en la Fig. 6.1. como O\*).

Se ha informado que al adicionar etilenglicol al acetato de zinc dihidratado, el agua es sustituida por moléculas del glicol (Kamalasanan, 1996; Castanedo *et al*, 1999). Esta sustitución permite la disolución del zinc y libera agua, la cual queda disponible para las reacciones de hidrólisis. El cadmio es un metal muy similar al zinc, tiene igual número de coordinación, pertenece al mismo grupo en la tabla periódica y su acetato también está dihidratado; con base en esto, suponemos que al adicionar el etilenglicol, éste perturba la coordinación del agua y la libera, quedando coordinado ahora el etilenglicol a el metal. Para disolver el acetato de cadmio son necesarios al menos cuatro moles de etilenglicol, esto nos lleva a pensar que al perturbar la coordinación del metal con el agua, también se perturba la coordinación con los iones acetato, provocando que se rompan los anillos que están formando con el metal y dejen libres dos posiciones de coordinación para la entrada de otras dos moléculas de etilenglicol. Además, la coordinación intermolecular de un átomo de oxígeno (perteneciente a un ion

acetato de una molécula vecina) se rompe con la disolución, ya que se trata de un enlace del acetato de cadmio en el estado sólido; de esta manera, el átomo metálico queda con un número de coordinación de seis. Al agregar a la solución la trietilamina, ésta, al ser una buena base, toma un protón del agua libre, formando un ion  $\text{OH}^-$  que ataca al metal y queda unido a éste, provocando que el etilenglicol salga de la molécula. Esto se muestra en la Fig.6.2.

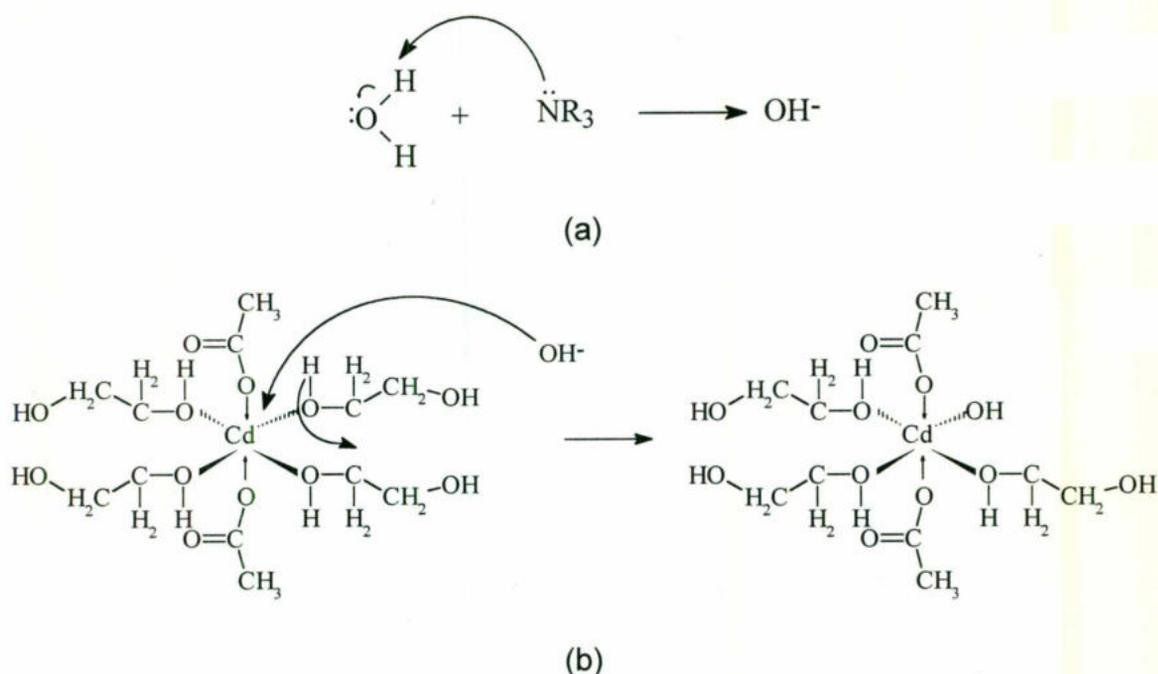


Fig.6.2. Inicio de la reacción de hidrólisis del proceso sol-gel. (a) Formación del ion  $\text{OH}^-$ , (b) Ataque del ion  $\text{OH}^-$  al metal y salida del etilenglicol

Se propone que un ataque similar sustituya a los iones acetato por iones  $\text{OH}^-$ , comenzando así la formación de un sol transparente de hidróxido de cadmio que dará lugar a las reacciones de condensación que se explicaron previamente en esta sección. El agua que ha sido liberada de la molécula de acetato no es suficiente para que suceda este mecanismo, pero recordemos que estas reacciones no se llevan a cabo en una atmósfera cerrada, por lo que la humedad del ambiente contribuye con los demás iones hidroxilo necesarios para que la hidrólisis sea completa. Asimismo, el agua presente en los disolventes utilizados contribuye de manera sustancial a tal

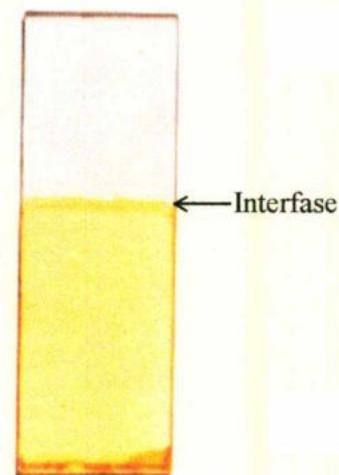
efecto. Lo anterior es una propuesta para explicar el mecanismo de disolución del acetato de Cd y su posterior hidrólisis y condensación. Este mecanismo también muestra como el cadmio mantiene su número de coordinación (6) desde la solución, hasta la formación del CdO, cuya estructura cristalina es del tipo NaCl.

## 6.2. TEMPERATURA DE FORMACION DEL CdO

### 6.2.1. DESCRIPCION GENERAL DE LA PELICULA

En el capítulo 5 se mencionó el procedimiento de obtención y preparación de las películas. La obtención de las películas transparentes y homogéneas de CdO fue resultado de un proceso experimental en el que se variaron las proporciones de reactivos y condiciones experimentales. Las películas obtenidas muestran un color amarillo uniforme y, vistas a contraluz, no muestran opacidad, ésto último es muy importante ya que la opacidad disminuye apreciablemente la transmisión en donde la película debe ser ventana. En la Fig. 6.3. se presenta la

Fig.6.3. Película de CdO obtenida por sol-gel



fotografía de una película de CdO depositada sobre vidrio portaobjetos en las condiciones óptimas. Se observa la interfase de la película donde se diferencia el vidrio sin película, sin color, y el vidrio con película, color amarillo. Se observa, a ésta escala, que la película es muy uniforme y está prácticamente libre de defectos, tales como fracturas, puntos, espacios sin recubrir, manchas, etc. El espesor de las

películas se obtuvo por diferencia de peso, su valor fue de alrededor de 400Å. Para este cálculo se consideró la fórmula siguiente:  $\text{espesor} = \Delta m / \rho A$ , donde  $\rho$  es la densidad del CdO altamente denso (8 g/cc) (Lide, 1997);  $\Delta m$  es la diferencia de masa del vidrio con película y el vidrio sin película; y A es el area del vidrio en cuestión. Para retirar la película del vidrio se usó ácido clorhídrico al 10%.

### 6.2.2. INFRARROJO

Los constituyentes de la solución son, principalmente, compuestos orgánicos. Durante la condensación, las cadenas de CdO que se van formando quedan inmersas en estos compuestos, por tanto, deben salir de la solución para que la película obtenida sea sólo de CdO. Es por ésto que se hace necesario verificar la temperatura a la cual los constituyentes orgánicos ya no se encuentran en la película, para ésto se hicieron medidas de infrarrojo.

Para hacer dichas medidas, se depositaron las películas sobre silicio monocristalino, orientación (100), tipo N, con resistividad de 7.5  $\Omega\text{-cm}$ . El silicio a valores  $\geq 7.5 \Omega\text{-cm}$  es semitransparente en la región de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  del espectro electromagnético, es decir en la región del infrarrojo medio.

La Fig. 6.4. muestra los espectros de transmisión de las películas, tal como se depositaron y sinterizadas a 100, 150 y 200 °C, bajo las condiciones mencionadas anteriormente en los detalles experimentales, capítulo 5. Los incisos (a) y (b) de la figura muestran dos bandas importantes, a 1558 y 1448  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas, respectivamente, del grupo  $\text{CO}_2^-$  contenido en el acetato que forma parte de la solución (Castanedo P.R. *et al*, 1999). Además, se observa una banda ancha en  $\sim 3350 \text{cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones del tipo -OH cuya contribución proviene del agua, el alcohol, el glicerol, así como de la molécula del acetato hidrolizado. También se observa una pequeña banda con dos mínimos, uno en 1022 y otro en

1049  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a vibraciones del grupo  $\text{CH}_3$  y otra banda, aún más

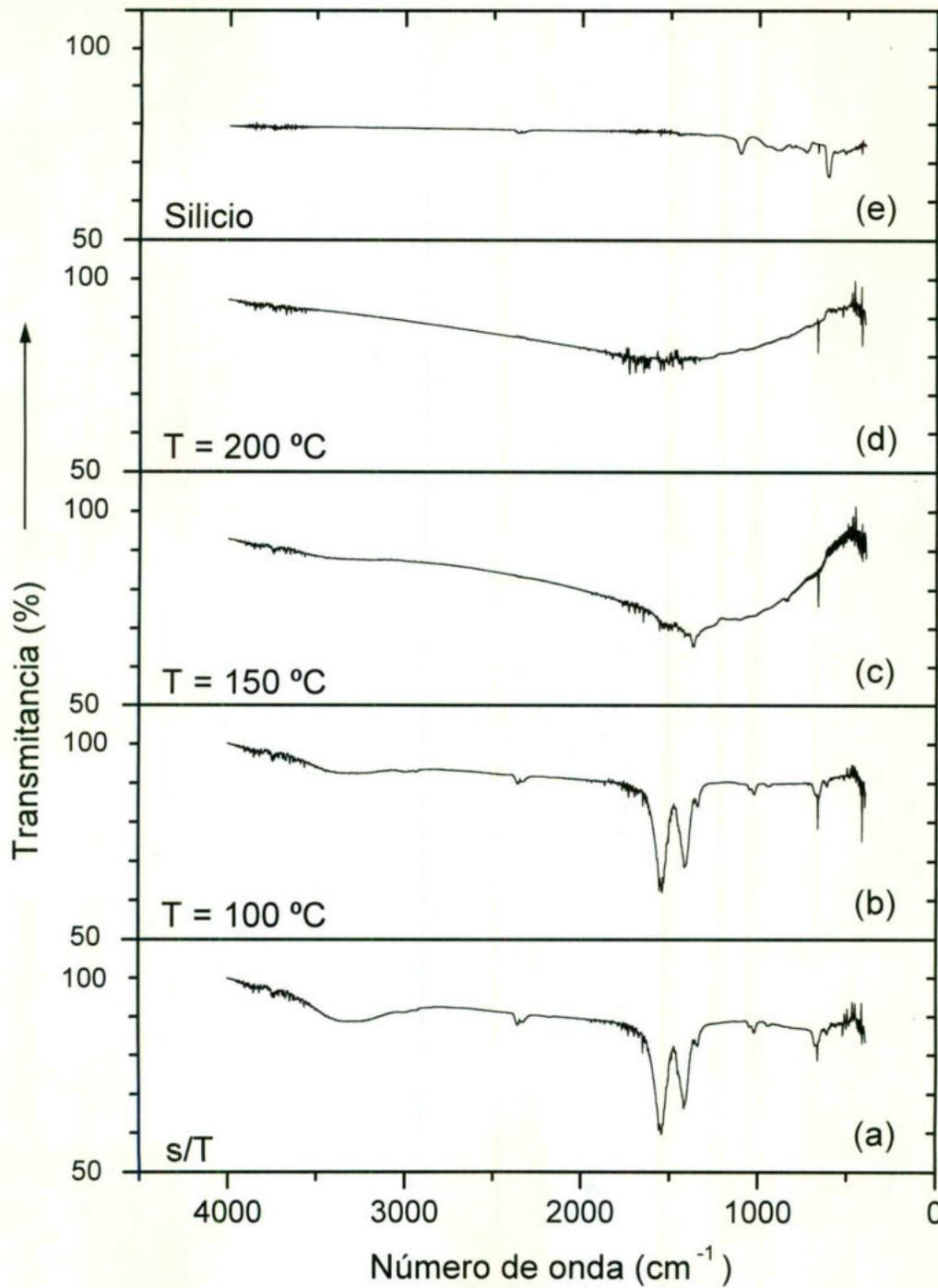


Fig. 6.4.. Espectros de transmisión infrarroja de películas de CdO, (a) sin tratamiento térmico (s/T), (b)-(d) tratadas a diferentes temperaturas y (e) espectro del sustrato.

pequeña, en  $928\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones del tipo C-C. A  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  la intensidad relativa de las bandas es menor que las correspondientes a la película sin tratamiento térmico (s/T), ésto está de acuerdo a lo esperado ya que uno de los orgánicos (el 1-propanol) y el agua tienen un punto de ebullición menor a los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por lo que la concentración de los grupos OH en la película debe disminuir. La presencia de la banda a  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir principalmente a las vibraciones del OH del glicerol y del etilenglicol, así como las del tipo metal-OH de la molécula del acetato hidrolizada.

En el inciso (c) de la misma figura, es decir, la película tratada a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la presencia de las bandas de  $\text{CO}_2^-$  y OH son mínimas. Esto puede ser debido a que el acetato ya no se encuentra en la película después del tratamiento a ésta temperatura, lo mismo sucede con el alcohol y la trietilamina, así que, la única contribución en esta zona es la correspondiente al glicerol.

A  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Fig. 6.4.(d), las bandas principales que indican la presencia de acetato, alcohol y los demás precursores no se observan, las pequeñas líneas en la región de  $1300$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  se deben al ruido del medio. En la región de  $400$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  se observan algunas bandas pequeñas que aparecen en todos los espectros, desde películas sin tratamiento térmico, hasta las tratadas a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , estas señales provienen del sustrato (Fig. 6.4.(e)).

Solo un orgánico tiene punto de ebullición mayor a los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el glicerol, cuya temperatura de ebullición es de  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Lide, 1996-1997), es por ésto que podemos pensar que algo de este orgánico queda como remanente en las películas tratadas incluso a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; sin embargo, su concentración en solución es tan pequeña ( $\sim 0.4\%$ ) que queda por debajo del límite de detección del equipo usado para medir este parámetro.

Lo anterior nos demuestra que para obtener una película de CdO prácticamente libre de los solventes orgánicos que la preceden, no es necesaria una temperatura muy elevada de sinterizado, con un tratamiento térmico a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  como el que se llevó a cabo en este experimento, es suficiente para lograr este tipo de películas.

### 6.2.3. ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la Fig.6.5. se muestran los espectros de transmisión en la región ultravioleta-visible (200-1100 nm) de las mismas películas, pero depositadas sobre sustratos de vidrio. Podemos observar en los incisos (a) y (b) que las películas son prácticamente transparentes (100% de transmitancia) en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético, esto es, la película prácticamente no absorbe la luz en esta región. Estas figuras corresponden a los espectros infrarrojos de las películas, sin tratamiento y tratadas a 100 °C mostrados en la Fig. 6.4. , en las que los orgánicos aún no han salido de la película y, por ende, esperamos que el CdO aún no esté completamente formado.

La película tratada a 150 °C, a simple vista presenta un color amarillo claro, el cual es característico del CdO. En la Fig. 6.5.(c) se presenta el espectro de esta película, en dicho espectro se empieza a definir un borde de absorción que se localiza en la zona de energía correspondiente al CdO, con lo cual se puede suponer que es probable que se haya iniciado la formación de CdO en la película. Esto concuerda con los espectros del infrarrojo donde las señales que indican presencia de solventes casi no aparecen.

En el inciso (d) de la misma figura, el espectro ultravioleta de la película a 200 °C presenta, en un inicio, un incremento moderado en la transmitancia, para después aumentar abruptamente hasta llegar a un 100%. Como se mencionó en el capítulo 1, el CdO es un material de gap indirecto, por lo que es de esperarse que el borde de absorción no sea muy abrupto. Esto coincide con nuestros resultados. Es importante mencionar que, a esta temperatura, nuestras películas presentan valores de transmitancia mayores al 90% a longitudes de onda de 500 a 700 nm, alcanzando el 100% a valores  $\geq 750$  nm; mientras que, películas de CdO obtenidas por otras técnicas más sofisticadas, apenas alcanzan un valor de 85 %T en el rango de longitudes de onda de 530 a 700 nm y mayores a 95 % hasta arriba de los 900 nm (Varkey y Fort, 1994).

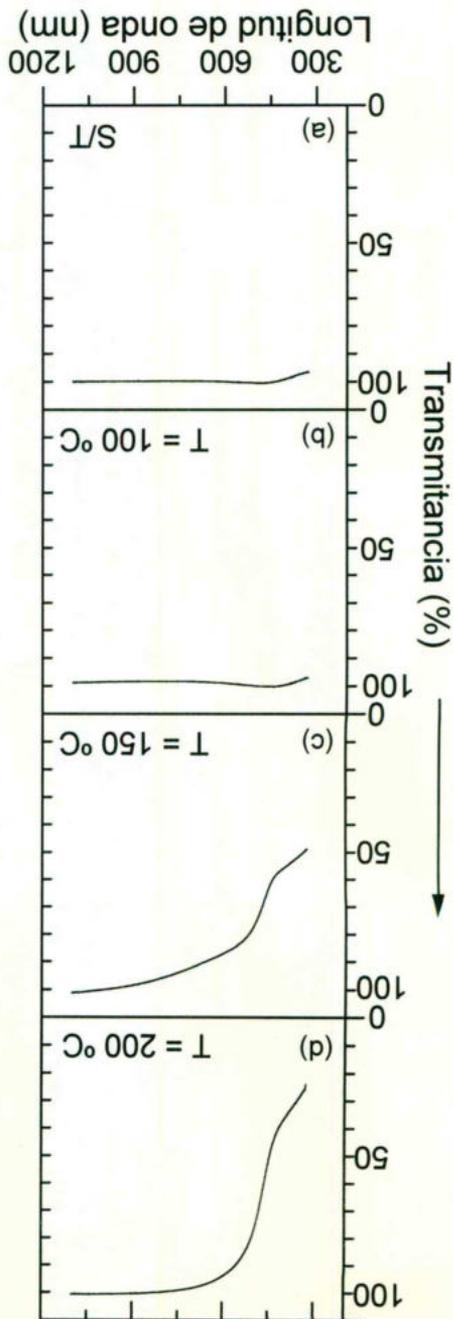
Como se ve de la Fig.6.5.,

para valores  $\leq 330$  nm (región ultravioleta) las películas presentan un 20% de transmitancia. Esto es atribuible al pequeño espesor de la película. Para valores  $\geq 1000$  Å, se deben esperar valores de %T cercanos a cero. Regresando al comportamiento en el borde de absorción del espectro (d) de la Fig.6.5., a

longitudes de onda pequeñas (360-450 nm), se nota un incremento en la transmitancia con cierta pendiente, pero a valores de longitud de onda  $\geq 450$  nm, empieza a incrementarse con una pendiente mayor. Este comportamiento se puede atribuir a que existen dos tipos de contribuciones en el proceso de absorción. Ya se mencionó que el CdO es un material de gap indirecto, pero a energías mayores, el siguiente mínimo en la banda de conducción es directo; por lo tanto, cada uno

de los tipos de contribuciones en el proceso de absorción. Ya se mencionó que el CdO es un material de gap indirecto, pero a energías mayores, el siguiente mínimo en la banda de conducción es directo; por lo tanto, cada uno

Fig.6.5. Espectros de transmisión ultravioleta-visible de películas de CdO.



de estos mínimos en la banda de conducción aporta una contribución distinta en el proceso de absorción. La contribución del gap directo se presenta a energías altas, es decir, a longitudes de onda pequeñas, por lo que se puede decir que el comportamiento inicial de la curva de transmitancia es atribuible a dicha contribución directa (C.D.). El cambio de comportamiento en esta curva, a mayores longitudes de onda, se puede atribuir entonces a la contribución del gap indirecto (C.I.). Lo anterior se puede observar en la gráfica de la Fig.6.6., la cual muestra el espectro de transmitancia ya discutido; las flechas marcan la parte de la gráfica en la cual participa cada una de las contribuciones.

Para explicar con mayor claridad la participación de ambas contribuciones, en la gráfica de la Fig.6.7. se presenta el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en función de la energía. El coeficiente  $\alpha$  es un parámetro muy importante dado que éste es una

Fig.6.6. Espectro de transmitancia ultravioleta de la película sintetizada a 200 °C. C.D. = zona de contribución del gap directo. C.I. = zona de contribución del gap indirecto.

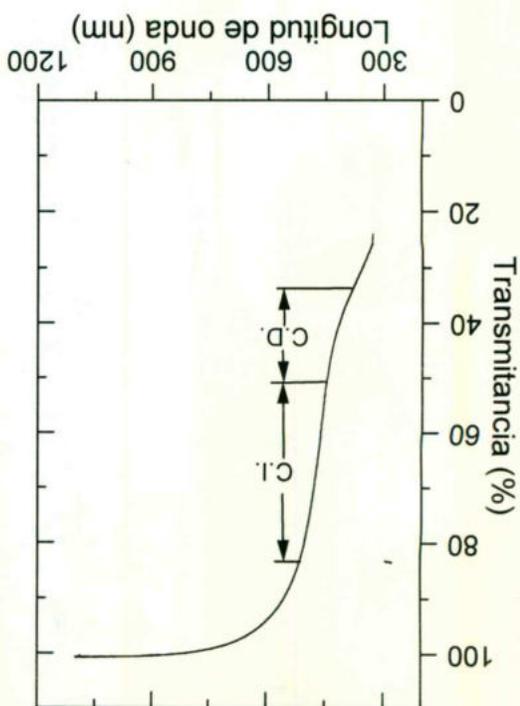
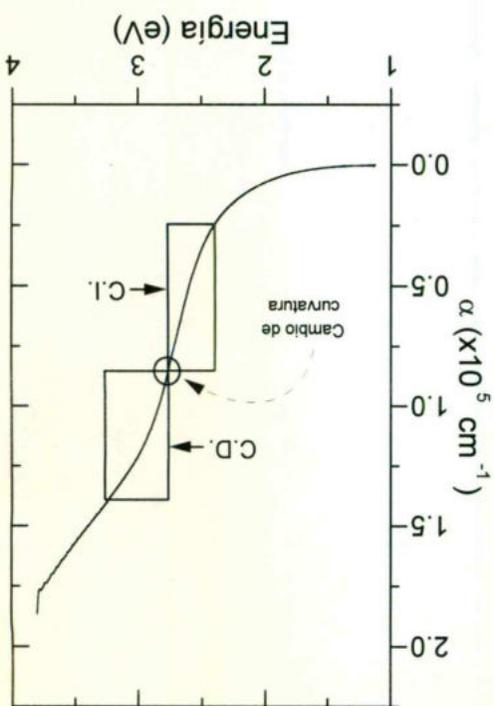


Fig.6.7. Coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en función de la energía. C.D. = contribución directa. C.I. = contribución indirecta.



propiedad del material, independiente de los factores geométricos de la muestra como el espesor. Para obtener  $\alpha$  a partir de los espectros de transmisión, usamos la fórmula:  $\alpha = 2.303 \times \log(1/T) / d$  [Gurumurugan *et al*, 1994], donde  $d$  es el espesor de la película y  $T$  es la transmitancia normalizada a uno. Para este espesor se usó el calculado por diferencia de peso que, para esta película, fue de 385 Å. Las contribuciones directas se rigen por la ecuación presentada en el capítulo 2 sección 2.1.1.1 para dichas transiciones:  $\alpha = A(E - E_g)^{1/2}$ , donde  $A$  es una constante del material y  $E_g$  es la energía del gap, esta ecuación es del tipo  $y^2 = x$ , la cual corresponde a una ecuación de una parábola con vértice en las coordenadas  $(h,k)$ , eje paralelo a  $X$  y foco hacia la derecha. En la Fig. 6.7. vemos como la región correspondiente a la contribución directa, (C.D.), sigue este comportamiento. En el caso de la contribución indirecta, (C.I.), el análisis es muy similar, la ecuación que rige éstas contribuciones es:  $\alpha = A(E - E_g)^2$ , esta ecuación es ahora del tipo  $y = x^2$  que corresponde también a una parábola con el vértice en  $(h,k)$ , pero esta vez con el eje paralelo a  $Y$  y foco hacia arriba. En la última figura mencionada puede observarse también el cambio de curvatura de la primera parábola mencionada a la segunda, cada una de ellas encerrada en un cuadro.

Con base en lo anterior, podemos encontrar la energía de transición, ( $E_g$ ), para ambos gap, directo e indirecto. Graficando  $(\alpha h\nu)^2$  contra energía podemos ajustar a una línea recta en el intervalo indicado en la Fig.6.7. (2.8 - 3.2 eV). Extrapolando la línea recta hasta cortar el eje de energía ( $\alpha = 0$ ) se obtiene el valor de  $E_g$  para la contribución directa. Similarmente, se obtiene la  $E_g$  indirecta graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  contra la energía, ajustando a una recta, esta vez, en el intervalo de energía  $2.4 \leq E \leq 2.7$  eV, obteniéndose un valor de energía de 2.07 eV. La Fig. 6.8. muestra los ajustes a una recta (limitadas por flechas) para cada una de las contribuciones. Se muestra la intersección de las líneas rectas (líneas punteadas) con el eje de energía, obteniéndose los valores de 2.07 eV y 2.58 eV para el gap indirecto y directo respectivamente.

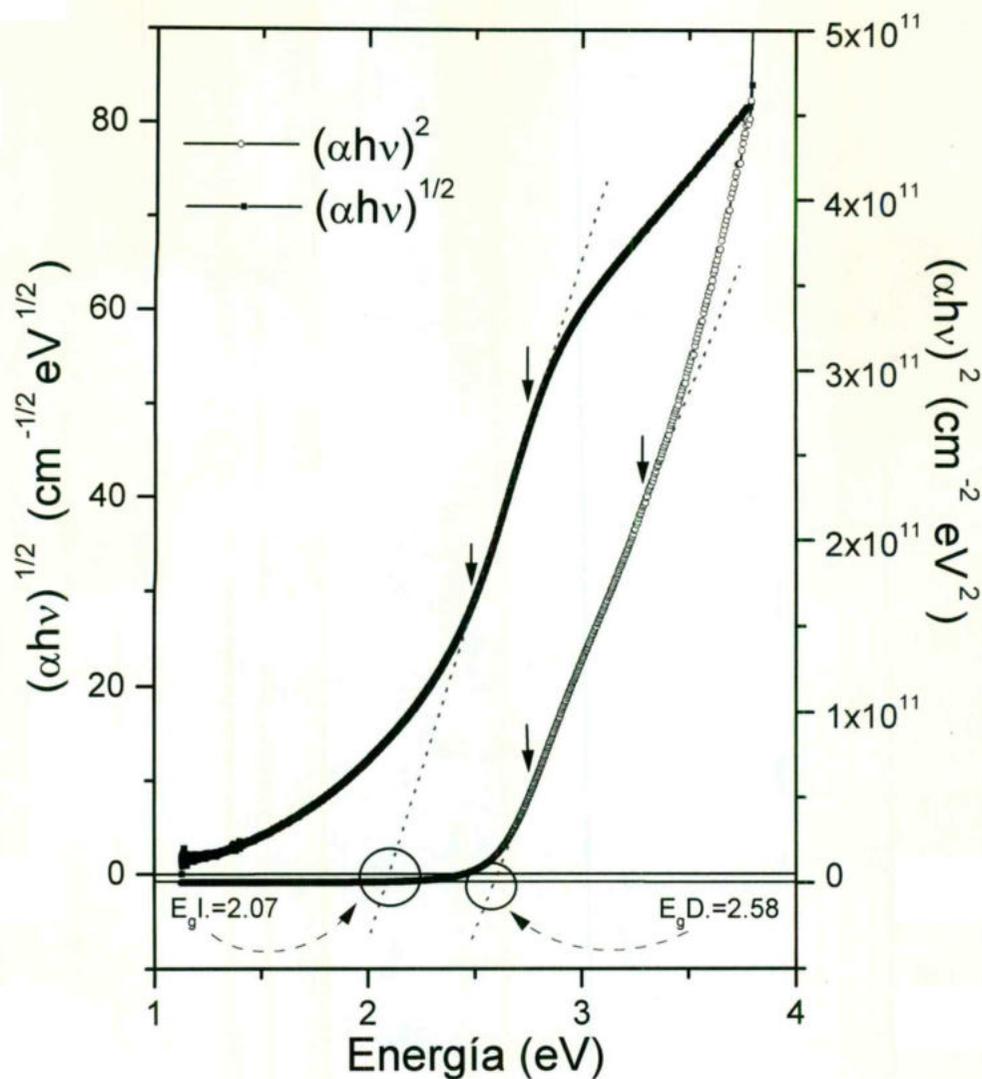


Fig.6.8. Ajuste a una recta de  $(\alpha h\nu)^2$  y  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  contra energía.  $E_{gD}$  es la energía de gap directo.  $E_{gI}$  es la energía de gap indirecto.

Estos valores son muy cercanos a los que informan otros autores, en los que la energía de gap directo se encuentra entre 2.32 y 2.7 eV (Gurumurugan, et.al., 1994, 1996; Subramanyam, et.a., 1997; Ferrer, 1993). Es importante mencionar que es la primera vez que se informa de la obtención de ambos gaps en una película de CdO preparada por sol-gel. Además, utilizando otras técnicas de

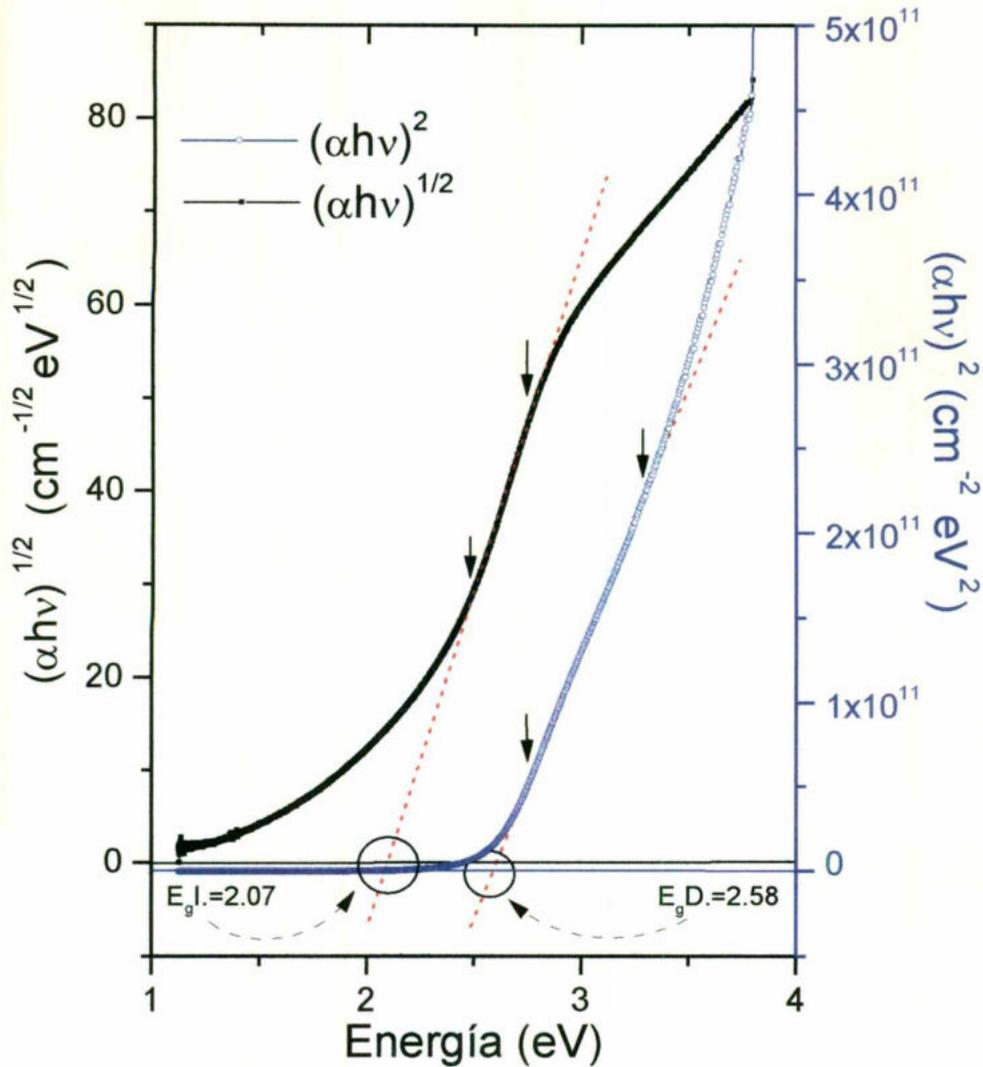


Fig.6.8. Ajuste a una recta de  $(\alpha h\nu)^2$  y  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  contra energía.  $E_{g.D.}$  es la energía de gap directo.  $E_{g.I.}$  es la energía de gap indirecto.

Estos valores son muy cercanos a los que informan otros autores, en los que la energía de gap directo se encuentra entre 2.32 y 2.7 eV (Gurumurugan, et.al., 1994, 1996; Subramanyam, et.a., 1997; Ferrer, 1993). Es importante mencionar que es la primera vez que se informa de la obtención de ambos gaps en una película de CdO preparada por sol-gel. Además, utilizando otras técnicas de preparación, son

pocos los trabajos en pocos trabajos se informan ambos gaps. Entre ellos se encuentra Gurumurugan (1994, 1996), que para la transición indirecta en películas de CdO obtenidas por spray pirólisis y sputtering da un valor de 1.68 eV y para la transición directa valores de 2.34 y 2.68 eV. Estos valores no están muy alejados de los obtenidos en el presente trabajo.

#### 6.2.4. RAYOS X

En la Fig.6.9. se muestran los espectros de rayos X de las películas tratadas a 150 y 200 °C. No se consideró necesario mostrar los espectros de las muestras tratadas a menor temperatura, 100 °C y sin tratamiento, ya que sólo se observa la señal amorfa del sustrato de vidrio.

El CdO es una estructura cúbica cuyos planos de difracción de rayos X se mencionaron en el capítulo 2. Como se ve de la figura, en el rango que va de 15 a 80° se presentan picos en valores  $2\theta$  de 33.001°, 38.285°, 55.258°, 65.910°; y 69.288°, que de acuerdo a lo que se presentó en el capítulo 2 sección 2.2.2.2, corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), (222), respectivamente del CdO.

Como se ve de la Fig. 6.9, en las películas, tanto la tratada a 150 °C como a 200 °C, se presentan los mismos picos de difracción; sin embargo en la de menor temperatura éstos son de menor intensidad que los que se observan en el espectro de la película tratada a 200 °C, además, en el espectro (a), se observa aún una señal amorfa (20 a 30 grados) que desaparece por completo en el espectro (b). Con estos resultados se corrobora que el borde de absorción que se observa en la Fig.6.5. corresponde al CdO y, además que a 150 °C está presente CdO en la película pero es hasta los 200 °C que la película queda totalmente formada por CdO.

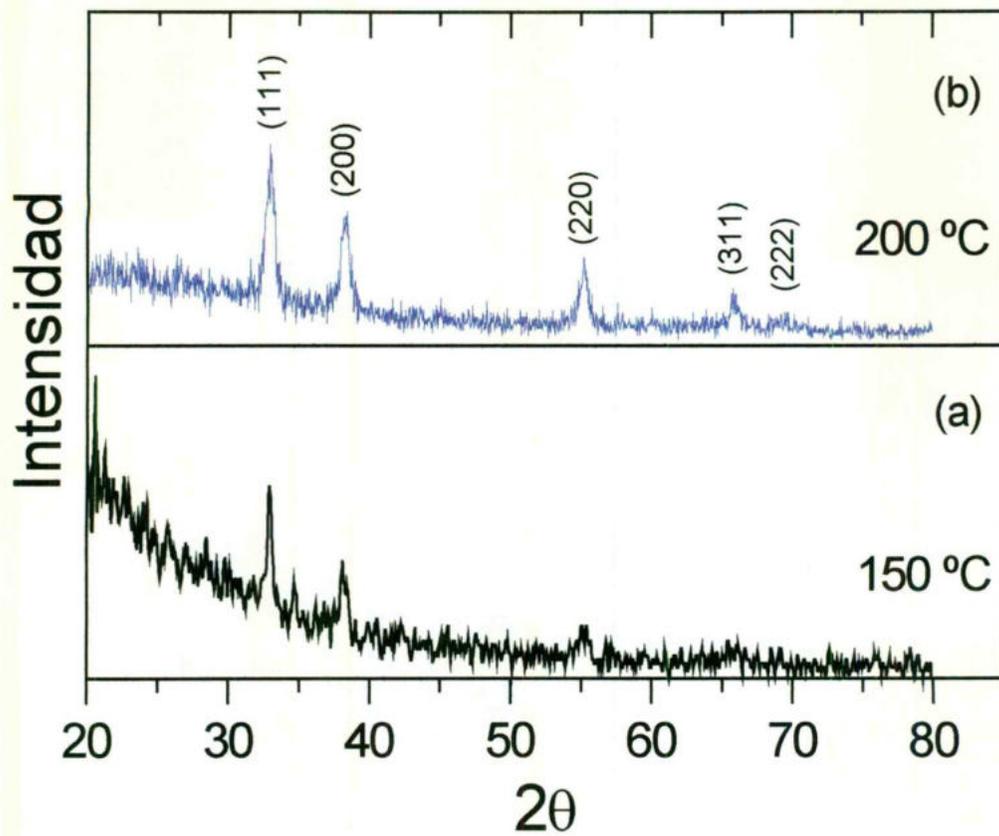


Fig. 6.9. Espectros de rayos X de las películas tratadas a 150 °C (a) y 200 °C (b).

### 6.2.5. AFM

De acuerdo a los resultados ya mencionados, es hasta el tratamiento a 200 °C que se forma por completo el CdO, es por esto que se presenta sólo la imagen de AFM de la película tratada a 200 °C. En la Fig.6.10. inciso (a) se presenta la imagen en dos dimensiones. La escala a la que está tomada la imagen es:  $x =$

$1\mu$ ,  $y = 1\mu$  y  $z = 300 \text{ \AA}$ . A esta escala de  $z$ , la película se ve uniforme. Se observa una estructura policristalina formada de varios granos de aproximadamente  $300 \text{ \AA}$  que pueden encontrarse solos o formando cúmulos de más de  $1000 \text{ \AA}$ . También se aprecia en la imagen que, a pesar del poco espesor de la película, no hay espacios del sustrato que queden sin recubrir.

En el inciso (b) de la misma figura, se presenta la imagen de la misma película pero en tres dimensiones, la escala de  $x$  y  $y$  es la misma que en la imagen en dos dimensiones, pero la escala en  $z$  es ahora  $200 \text{ \AA}$ , ésto para que se observe con más claridad la variación en cuanto a tamaño de grano y la formación de cúmulos por parte de éstos.

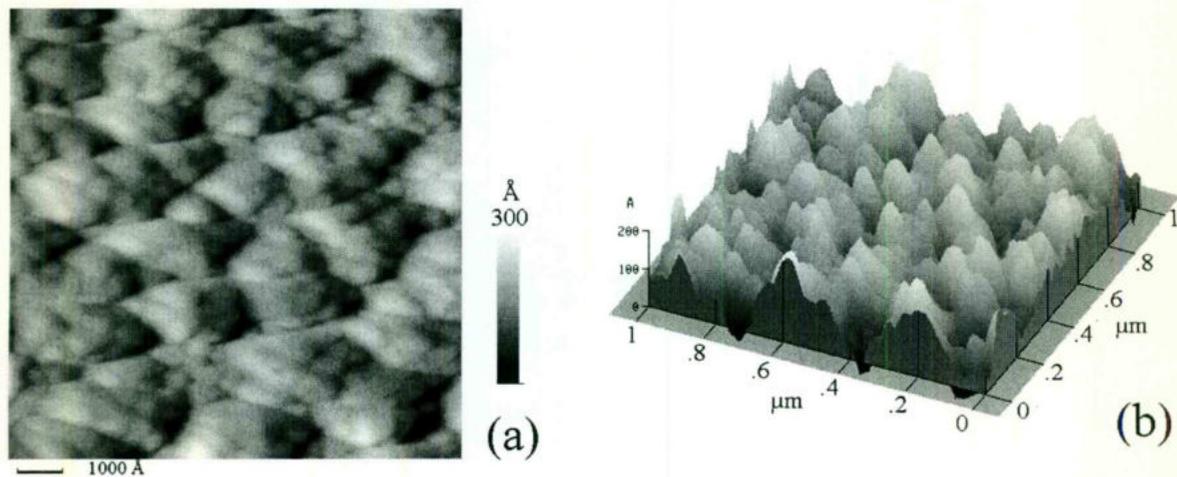


Fig. 6.10. Imagen de la película tratada a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  obtenida en el microscopio de fuerza atómica (AFM). (a) imagen en dos dimensiones, escala:  $x = 1\mu$ ,  $y = 1\mu$ ,  $z = 400 \text{ \AA}$ . (b) imagen en tres dimensiones, escala  $x = 1\mu$ ,  $y = 1\mu$ ,  $z = 200 \text{ \AA}$ .

### 6.2.6. RESISTIVIDAD

Para lograr una medida confiable de resistividad, se obtuvieron películas gruesas a partir de múltiples ciclos recubrimiento-sinterizado, efectuados como se explicó en el capítulo 5. En cada ciclo, la temperatura de sinterizado fue de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se midió la resistencia de las películas en muestras que tienen desde 1 hasta 6

recubrimientos. A partir del quinto recubrimiento, la película presentó un valor de resistividad mínima y se mantuvo constante para un mayor número de recubrimientos.

Los valores de resistividad se obtuvieron midiendo la resistencia de la película (resistencia de cuadro) y multiplicando ésta por el espesor de la misma. El espesor se calculó por gravimetría, así como mediante un perfilómetro; los valores fueron de aproximadamente 400 Å por capa. Los resultados de resistividad en

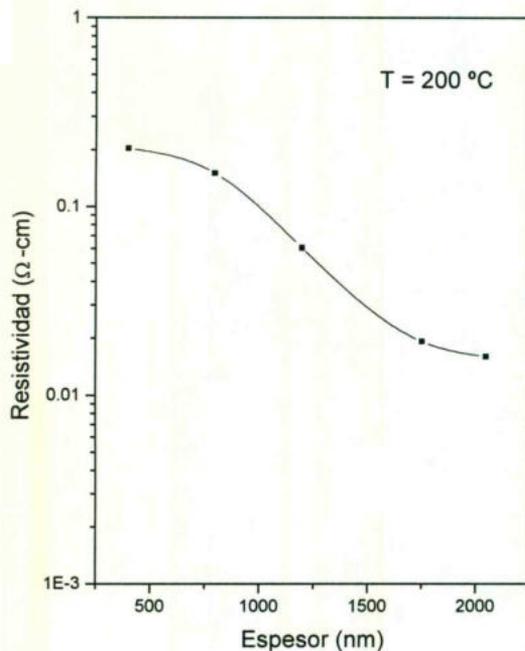


Fig. 6.11. Gráfica de resistividad en relación al espesor. Películas tratadas a 200 °C

función del espesor de la película, se muestran en la Fig.6.11. Como se ve de la figura, la resistividad disminuye, desde un valor de  $2 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$  para un espesor de  $\sim 400 \text{ \AA}$ , hasta un valor de  $2 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$  para espesores mayores a 2000 Å. Este comportamiento, resistividad vs espesor, se explica considerando dos efectos: a) el primero es superficial y b) el segundo es debido a la presencia de orgánicos en la película a la temperatura de sinterizado de 200 °C. El efecto superficial se explica como sigue: cuando la película es muy delgada, ( $\sim 400 \text{ \AA}$ ), la carga circula a través de una capa "efectiva" de baja resistencia con respecto a otras dos

capas de mas alta resistencia, una de ellas es la de la superficie de la película, (distancia valle a pico de  $\sim 180 \text{ \AA}$ ), la otra es la del substrato con una distancia valle a pico de  $\sim 40 \text{ \AA}$ . Sin embargo, el espesor medido, ( que es el que se utiliza para calcular la resistividad), es un valor promedio mayor al espesor efectivo; dando como resultado un valor de resistividad mayor que el que se obtendría si se conociera el espesorefectivo por el que circula la carga. A medida que el espesor

de la película se incrementa, el efecto superficial es menor hasta ser casi despreciable para espesores grandes.

Como ya se mencionó anteriormente, de los orgánicos utilizados, sólo uno de ellos tiene una temperatura de ebullición por arriba de los 200 °C, éste es el glicerol cuyo valor es de 290 °C. Bajo esta consideración, es posible que a la temperatura de sinterizado utilizada (200 °C), la película contenga todavía cierta concentración de glicerol ( en la solución, por cada 100 átomos de Cd, hay 15 moléculas de glicerol). Considerando lo anterior, el efecto del orgánico en el

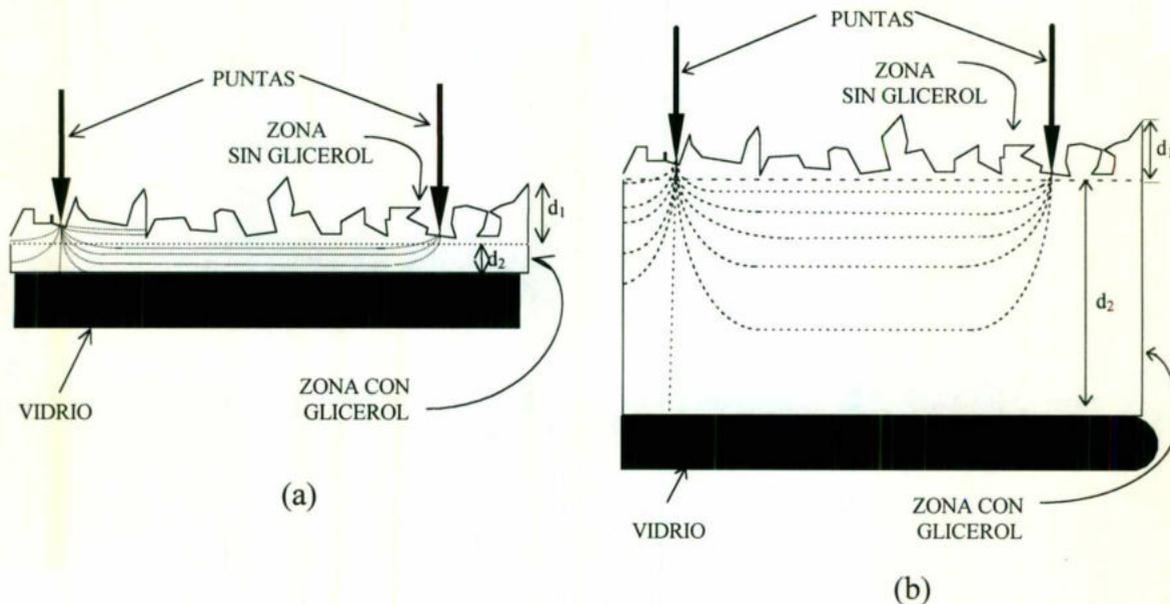


Fig.6.12. Conducción en las películas con distintos espesores.

Se observa como en la película con una sola capa (400Å) (a) la contribución de la zona con glicerol,  $d_1$ , es muy parecida a la de la zona sin glicerol,  $d_2$ ; en la película más gruesa (b) observamos como la contribución mayor es la de la zona de película con disolvente,  $d_2$ .

comportamiento de la resistividad, se puede explicar como sigue: al sinterizar el primer recubrimiento, los orgánicos salen de la película mediante la difusión de éstos hacia todas direcciones, sin embargo la única "salida" efectiva que tienen es la superficie en contacto con la atmósfera, por lo que se espera que exista un gradiente de concentración de glicerol cuya concentración sea mayor en la

interfase vidrio - película y vaya decreciendo a un valor menor en la interfase aire - película. Por otra parte, en la Fig. 6.13., se presenta la imagen obtenida por AFM de una película sinterizada a 300 °C. Como se ve de ésta figura, los granos de CdO están más separados por lo que se ven más pequeños. Esto se debe a que a esta temperatura todos los disolventes, incluyendo el glicerol, han salido de la película, dejando los granos sin contacto entre ellos. Si se intenta medir la resistividad de dicha película, cuyo espesor es de  $\sim 350 \text{ \AA}$ , ésta es muy alta e inclusive mayor a  $10 \text{ M}\Omega$ ; ésto es de esperarse ya que la separación entre granos no permite el paso de corriente a través de la película. Bajo esta última consideración, pensamos que en las películas tratadas a 200 °C, la interfase aire-película tiene un acomodo de los granos muy parecido al que se observa en la película sinterizada a 300 °C, por lo que, en esta zona de la película, es difícil el paso de la corriente; sin embargo, en la zona de película que aún tiene glicerol, éste actúa como unión entre los granos permitiendo el paso de corriente, aunque sea menor a la que permitiría el CdO puro. La carga sólo circula por la región que presente menor resistencia; ésto es, por una región alejada de las dos superficies (aire-película y película-vidrio). Al recubrir por segunda vez, el orgánico se difunde de nuevo hacia todas direcciones formándose de nuevo un gradiente de concentración, sin embargo, en este caso, no se obliga a la carga a pasar por

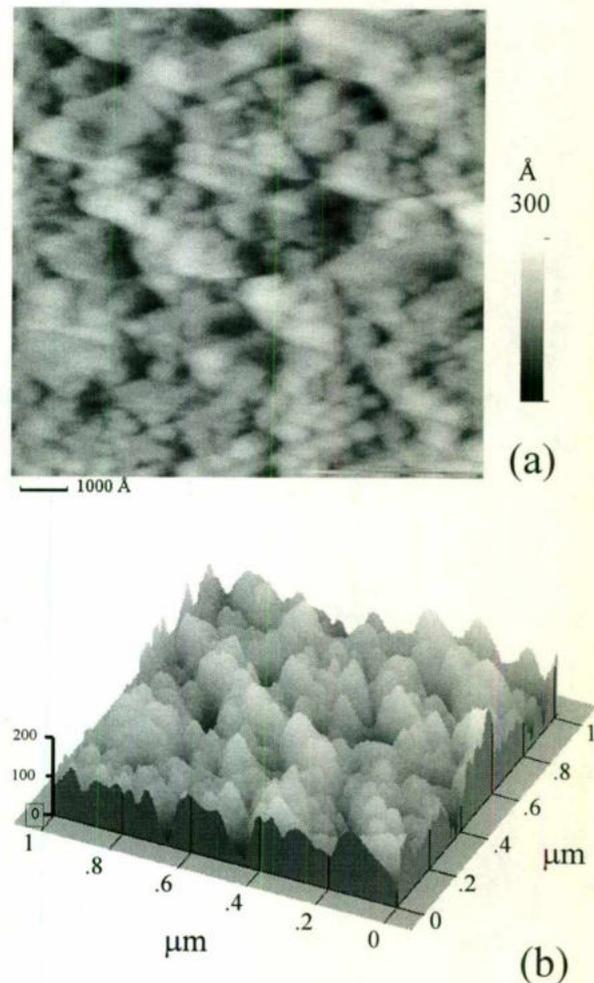


Fig.6.13. Imágenes de AFM en dos (a) y tres dimensiones (b) de películas de CdO sinterizadas a 300 °C.

una región bien localizada de la película, sino que se distribuye por una región de espesor mayor. Es claro que, a medida que se incrementa el espesor de la película, la carga circula por una región mayor y el efecto del gradiente no es tan crítico.

Ambos efectos dan como resultado una disminución de la resistividad con el espesor que al incrementarse el espesor de la película, el valor de resistividad tiende a un valor constante (el valor propio de la resistividad con la presencia de glicerol en las fronteras de grano).

### **6.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO EN LAS PROPIEDADES DE LAS PELICULAS DE CdO.**

Se ha informado que la temperatura de formación de películas de CdO está entre 275 y 450 °C cuando se obtiene por otros métodos tales como: baño químico, spray pirólisis y evaporación reactiva (Ocampo, et.al., 1994; Matsura, et.al., 1997; Gurumurugan, et.al., 1997; Phatak y Lal, 1992) . En el caso de sol-gel se ha reportado muy poco. Recientemente Choi y cols. (1996) obtuvo el CdO a partir de una solución acuosa en la que disuelve acetato de cadmio dihidratado en etanol anhidro, adicionando 5 mol de agua desionizada para hidrolizar y ácido láctico para controlar el pH y, con esto, la turbidez y la precipitación. Además, menciona temperaturas de sinterizado de 250-450 °C. En nuestro caso, encontramos que fue suficiente una temperatura de 200 °C para lograr películas de CdO. Sin embargo, quisimos explorar temperaturas mayores y ver el efecto de ésta en sus propiedades. Para esto, el tratamiento de sinterizado se fue variando, aumentando la temperatura 25 °C cada vez, es decir, el sinterizado se realizó desde 200 °C hasta 300 °C, con intervalos de 25 °C.

En la Fig. 6.14. se presentan los espectros de transmisión de las películas obtenidas con estos tratamientos, en todos se observa que el porcentaje de transmisión está por arriba de 95% a longitudes de onda de 500 a 700 nm,

alcanzando el 100% aproximadamente a los 750 nm. En los espectros de rayos X, siempre aparecen los picos característicos de la estructura cúbica del CdO, pero hay una ligera disminución en el ancho medio de las bandas, es decir, que hay un cambio en el tamaño de los granos que se forman a temperaturas más elevadas, Fig.6.15., los cuales se hacen más pequeños. En cuanto a la microestructura notamos que, desde que la temperatura de sinterizado es 200 °C, se aprecian los granos pequeños, pero se encuentran formando cúmulos como ya se había mencionado. Al

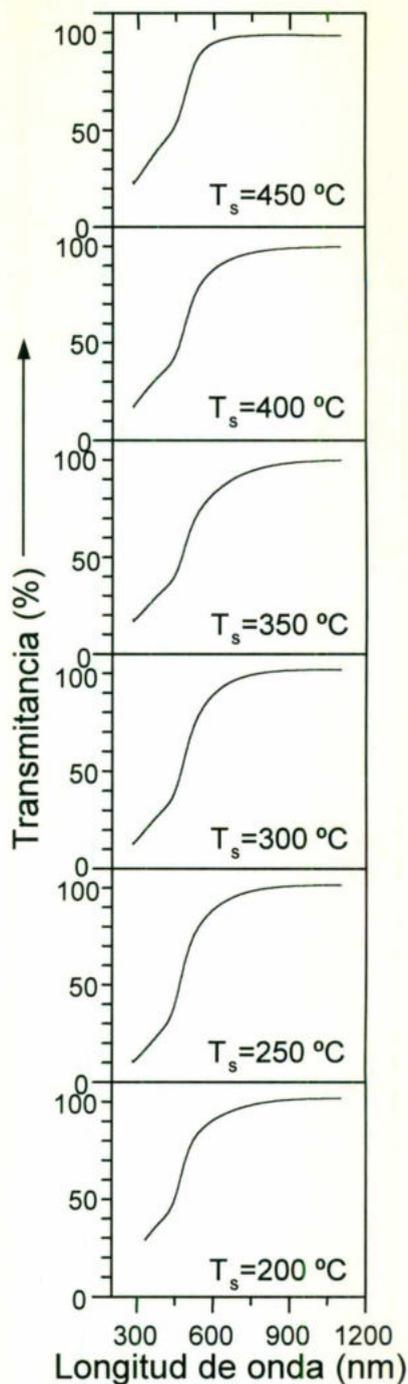


Fig.6.14. Espectros de transmisión ultravioleta a temperaturas  $\geq 200$  °C

aumentar la temperatura de sinterizado, empiezan a romperse los cúmulos para quedar los granos en forma independiente, pero la forma del grano se mantiene igual, Fig.6.13.

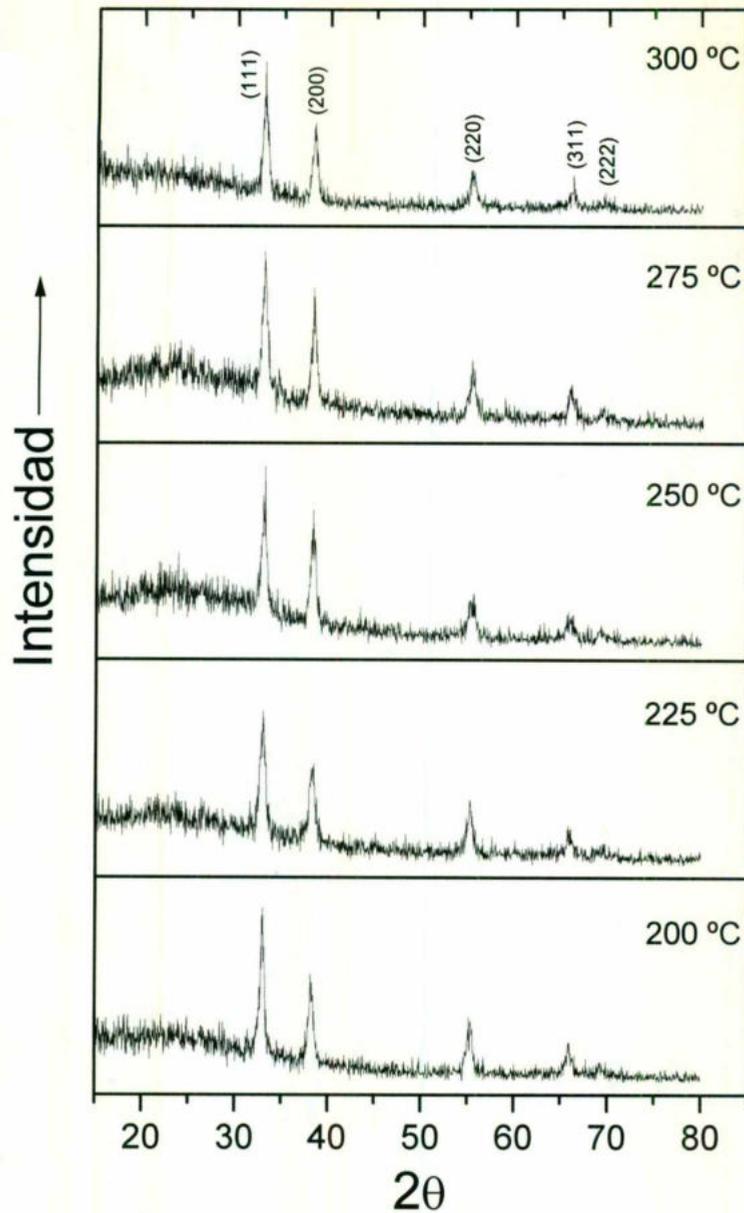


Fig.6.15. Espectros de rayos X de películas tratadas a temperaturas  $\geq 200$  °C

## 7. CONCLUSIONES

Se logró la obtención de una solución precursora novedosa, la cual consta de acetato de cadmio, etilenglicol, glicerol, trietilamina y 1-propanol. Con dicha solución, se logró retardar el tiempo de turbidez hasta por 8 días, tiempo en el cual la solución gela homogéneamente. Esto es importante sobre todo para fines prácticos, ya que permite realizar recubrimientos durante varios días con la misma solución. También se pueden realizar múltiples recubrimientos en una misma muestra y obtener así espesores  $\geq 1.5 \mu\text{m}$  siguiendo, cada vez, el procedimiento descrito en el capítulo 3 de este trabajo.

Los solventes orgánicos, que forman parte de la solución precursora, dejan de ser detectables mediante FTIR en la película hasta los 200 °C, ésto coincide con la temperatura de formación encontrada para el CdO en nuestro experimento.

Películas de CdO obtenidas por otras técnicas más sofisticadas apenas alcanzan un valor de 85 %T en el rango de longitudes de onda de 530 a 700 nm y mayores a 95 % hasta arriba de los 900 nm (Varkey y Fort, 1994); sin embargo, nosotros logramos que el porcentaje de transmisión para nuestras películas, tratadas a temperaturas  $\geq 200$  °C, fuera  $\geq 95\%$  arriba de los 600 nm. Esto es importante en su uso como ventana, ya que permite un mayor aprovechamiento de la luz.

Haciendo los ajustes necesarios, utilizando el modelo de bandas parabólicas en los espectros obtenidos de las películas tratadas a 200 °C, encontramos energías de gap para la transición directa muy cercanos a 2.58 eV (valor registrado en el presente trabajo para la película tratada a 200 °C) y, para la indirecta, de alrededor de 2.07 eV. Estos valores son muy cercanos a los encontrados anteriormente por otros autores. Además, vale la pena mencionar, que es poco común que se reporte la energía de gap para la transición indirecta y que nosotros logramos detectar ambas transiciones en nuestras películas.

La presencia de la contribución indirecta y directa en los espectros de

absorción evidencia la calidad del material, ya que si existen defectos cristalinos y/o una alta concentración de impurezas, generalmente permiten distinguir sólo una de ambas contribuciones.

Los espectros de rayos-X, así como los de ultravioleta-visible, muestran una ligera presencia de CdO desde una temperatura de sinterizado de 150 °C, sin embargo, los espectros de transmisión infrarroja muestran, como ya se mencionó, la salida de todos los solventes hasta los 200 °C, temperatura de sinterizado en la cual se observan, en los espectros de rayos X, los picos característicos del CdO claramente y, en el ultravioleta-visible, el borde de absorción.

Mediante la microscopía de fuerza atómica, observamos que las películas sinterizadas a 200 °C son bastante uniformes y hay formación de granos de alrededor de 300 Å y éstos a su vez forman cúmulos de alrededor de 1000 Å.

La resistividad obtenida en películas gruesas, sinterizadas a 200 °C, es mayor a la que ha sido mencionada en otros trabajos en los que preparan películas de CdO por otras técnicas, esto se adjudicó al remanente de glicerol en la película a esta temperatura.

A temperaturas mayores a 200 °C no hay cambios significativos en el ultravioleta-visible, es decir, a la longitud de onda en la cual se alcanza el 100% de transmisión. El análisis de éstos datos para obtener la energía de los gap, directo e indirecto, da resultados muy semejantes a los obtenidos en las películas sinterizadas a 200 °C. Los espectros de rayos X presentan pequeños cambios en cuanto a la preferencia de orientación de los cristales de CdO que forman la película, los anchos medios de los picos se incrementan ligeramente al aumentar la temperatura de sinterizado de las películas, esto está en concordancia con los resultados de AFM, donde se observa que éste comportamiento se debe a que, con el aumento de temperatura, los granos se densifican más y, por ende su tamaño es menor.

Este trabajo cumple con sus objetivos de análisis de características ópticas y estructurales de las películas obtenidas. Los estudios de sus propiedades eléctricas nos indican que las películas son muy resistivas, por lo que el estudio

del uso de impurezas incorporadas intencionalmente a través de acetatos, nitratos o cloruros de Ga, In, etc., abre un amplio campo de investigación a éste respecto.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

Aegerter M.A. *et al*, Sol-gel Science and Technology. World Scientific Publishing Co., Brazil, (1989)

Blood P. y Orton J.W., The electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States. Academic Press Inc. San Diego,CA. (1992), 13,26-30.

Brinker C.J. y Scherer G.W., Sol-gel Science, Academic Press nc. San Diego, CA. (1990) ,1-12.

Castanedo P.R. *et al*, Journal of Vacuum Science Technology A. 17 (1999) 4.

Choi Y-S. *et al*, Thin Solid Films, 289 (1996) 153.

Chu T.L.y Chu S.S., Journal of Electronic Materials, 19 (1990) 1003.

Colthup N. B. *et al*, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 3<sup>a</sup> ed., Academic Press Inc., San Diego,CA.(1990),1-15

Ferrer I.J., Electrochimica Acta, Vol.38, No.15 (1993) 2199.

Gurumurugan K. *et al*, Phys. Stat. Sol.143 (1994) 85.

Gurumurugan K. *et al*, Semicond. 9 (1994) 1827-1832.

Gurumurugan K. *et al*, Journal of Electronic Materials, Vol.25. No.4 (1996) 765.

Howland y Benatar, A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy. Park Scientific Instruments, 1996.

Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1972, 956.

Kamalasanan M.N. y Subhas Chandra. Thin Solid Films, 288 (1996) 112-115.

Laura, P. Semiconductor International (1993) 62-68.

Lide, D.R., Handbook of Chemistry and Physics. 77<sup>th</sup> edition. 1996-1997. CRC Press, USA.

Livage *et al*, Solid St. Chemistry. Vol.18,(1988) 259

Maschke K. y Rösler V. Phys. Stat. Solid. 29 (1968) 203.

Ortega López M. y Morales Acevedo A., Revista Mexicana de Física, 42 No. (1996) 776.

Pankove J.I., Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc. New York. (1975) 34-46.

Phatak G. y Lal R., Thin Solid Films, 209 (1992) 240.

Phatak G. y Lal R., Thin Solid Films, 245 (1994) 17.

Silvestein R. M. *et al*, Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., United States of America. (1991) 91-92

Sravani C. *et al*, Materials Letters, 15 (1993) 356

Sravani C. *et al*, Thin Solid Films, 253 (1994) 339.

Subramanyam T.K. *et al*, Journal of Materials Science Letters, 16 (1997) 1576.

Van Niekerk J.N. *et al*, Acta Crystallographic. (1953) 6, 720

Varkey A.J. y Fort A.F., Thin Solid Films, 239 (1994) 211.

Willard H. H. *et al*, Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V., México (1991) 279-280