

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



TESIS

“Síntesis y caracterización de óxido de níquel para aplicaciones en dispositivos electrónicos”

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta

Jhonathan Rafael Castillo Sáenz

Director

Dr. Nicola Nedev Radnev

Codirector

Dr. Benjamín Valdez Salas

Mexicali, B. C.

Junio 2018

Dedicatoria

Dedico este trabajo a la razón y motor que motiva todos y cada uno de mis esfuerzos por salir adelante; mi madre Mogola Sáenz, mi padre Rafael Castillo, mis hermanos Brayan Castillo y Jessica Castillo, mis sobrinos, mi Abuela Elida Esther[†] y mi novia Gisell Sandoval a cada uno de ustedes los amo, son mi inspiración.

Agradecimientos

De manera muy especial agradezco a Dios, por darme sabiduría y entendimiento para llevar a cabo este proyecto de maestría.

A toda mi familia, por apoyarme incondicionalmente en todas las etapas de mi vida, por brindarme un cariño excepcional y por llevarme de la mano para lograr ser quien soy hoy por hoy.

A mis amigos de toda la vida, de manera muy especial agradezco todas y cada una de las cosas que han hecho por mí.

A mis amigos Colombianos residentes en México, Ricardo Torres, Hernán Buendía y Mary Triny Cabarcas, en verdad muchas gracias por todo, los considero mi familia aquí en México.

A mi amiga Laura Reyes, de manera muy especial quiero agradecerte, por tu amistad incondicional y por tu apoyo en todos los sentidos, te quiero mucho.

A la Doctora Beatriz Jaramillo, de manera muy especial agradezco el apoyo que me brindo, para abrirme esta posibilidad de realizar mis estudios de maestría.

A todos mis amigos y colegas en México, por hacer mis días más llevaderos en la distancia.

A mis compañeros de laboratorio, por trabajar de la mano y estar siempre, con la mejor disposición del mundo para ayudar a resolver cualquier inconveniente de cualquier índole.

Por el apoyo brindado en todos los aspectos y el conocimiento compartido, agradezco a mis directores; Dr. Nicola Radnev y Benjamín Valdez.

A los investigadores miembros del laboratorio de Semiconductores microelectrónica y nanotecnología; Doctores: Francisco David Mateos y Mario Curiel. Gracias por el apoyo que me han brindado tanto en lo académico como en el ámbito personal.

A la directora del Instituto de Ingeniería, Dra. Gisela Montero, agradezco por su impecable gestión y por abrirme las puertas para realizar mis estudios de maestría en el Instituto de Ingeniería.

A todo el personal administrativo del Instituto de Ingeniería por su amabilidad y su atención.

A CONACYT, por el apoyo económico que me brindaron y poder realizar este proyecto académico.

A todos y cada uno de los investigadores miembros del departamento de química y del comité evaluador de este trabajo, muchas gracias por su disposición y atención.

Contenido

Capítulo 1	Introducción.....	1
1.1	Breve reseña de los óxidos semiconductores.....	2
1.1.1	Aplicaciones del óxido de níquel no estequiometrico (NiOx).....	2
1.2	Planteamiento de la investigación.....	3
1.3	Justificación.....	4
1.4	Objetivo general.....	5
1.5.1	Objetivos específicos.....	5
1.5	Hipótesis.....	5
Capítulo 2	Marco Teórico.....	7
2.1	Propiedades del óxido de níquel no estequiometrico (NiOx).....	8
2.2	Métodos de obtención de óxido de níquel no estequiometrico (NiOx)	8
2.2.1	Método (Sol-Gel).....	9
2.2.1.1	Método Pichini o (Sol-Gel modificado).....	11
2.3	Métodos de deposición de películas delgadas.....	12
2.3.1	Método deposición por giro (Spin-Coating).....	20
Capítulo 3	Fundamento teórico de las técnicas de caracterización.....	22
3.1	Técnicas de caracterización espectroscópicas	23
3.3.1	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	23
3.3.2	Espectroscopía Infrarroja (IR).....	25
3.3.3	Espectroscopía Raman.....	28
3.3.4	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	31
3.4	Técnicas de caracterización estructural.....	32
3.4.1	Difracción de rayos-X (XRD)	32
3.4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	33

3.5 Técnicas de análisis termogravimétrico	34
3.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
Capítulo 4 Metodología y detalles experimentales.....	36
4.1 Síntesis de (NiO _x) en forma de polvo cerámico.....	37
4.2 Deposición de películas delgadas de (NiO _x).....	46
4.2.1 Condiciones para la deposición de las películas por (Spin-Coating).....	47
4.2.3 Proceso de recocido de las películas delgadas depositadas	50
Capítulo 5 Resultados y Discusiones	51
5.1 Caracterización por espectroscopias	52
5.1.1 Espectroscopía Infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR).....	52
5.1.2 Espectroscopía Raman	54
5.1.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	56
5.2 Caracterización estructural.....	58
5.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)	58
5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia dispersiva de rayos-X (EDS)	60
5.4 Análisis termogravimétrico (TGA/DSC).....	68
Capítulo 6 Conclusiones y Trabajos Futuros	70
6.1 Conclusiones generales	71
6.2 Trabajos futuros.....	72
Referencias.....	73

Índice de figuras

<i>Fig.2-1. Proceso Sol-Gel.....</i>	<i>10</i>
<i>Fig.2-2. Proceso Sol-Gel modificado.....</i>	<i>12</i>
<i>Fig.2-3. Esquema de deposición por pulverización catódica (sputtering).....</i>	<i>14</i>
<i>Fig.2-4. Esquema básico de una cámara de deposición por epitaxia de haces moleculares.....</i>	<i>15</i>
<i>Fig.2-5. Reactor de epitaxia de haces moleculares (MBE).....</i>	<i>15</i>
<i>Fig.2-6. Esquema del equipo de deposición por láser pulsado (PLD).....</i>	<i>16</i>
<i>Fig.2-7. Esquema del equipo de deposición por vapor químico (CVD).....</i>	<i>17</i>
<i>Fig.2-8. Diagrama del método de deposición por baño químico (CBD).....</i>	<i>19</i>
<i>Fig.2-9. Reactor de deposición por capas atómicas (ALD).....</i>	<i>20</i>
<i>Fig.2-10. Esquema de las diferentes etapas del método de deposición por giro (spin-coating).....</i>	<i>21</i>
<i>Fig.3-1. Proceso de emisión de rayos-X.....</i>	<i>24</i>
<i>Fig.3-2. Diagrama de un (EDS) acoplado a un (SEM).....</i>	<i>25</i>
<i>Fig.3-3. Modos normales de vibración en espectroscopia IR.....</i>	<i>28</i>
<i>Fig.3-4. Diagrama de los estados de energía en las moleculares.....</i>	<i>29</i>
<i>Fig.3-5. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti- Stokes.....</i>	<i>30</i>
<i>Fig.3-6. (Izquierda) Diagrama del proceso de emisión de fotoelectrones de rayos-X, (Derecha) Espectro XPS.....</i>	<i>32</i>
<i>Fig.3-7. Descripción del fenómeno de difracción de rayos-X.....</i>	<i>33</i>
<i>Fig.3-8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....</i>	<i>34</i>
<i>Fig.4-1 (a), (b) y (c) Mecanismo de reacción para la síntesis de óxido de níquel empleando el método sol-gel modificado.....</i>	<i>40</i>

<i>Fig.4-2. Diagrama de flujo del método de síntesis de NiOx.....</i>	<i>41</i>
<i>Fig.4-3. Solución precursora 0.1 M de Ni²⁺</i>	<i>42</i>
<i>Fig.4-4. Solución precursora 0.1 M de Ni²⁺ + ácido cítrico + etilenglicol, ajustada a pH 8 con NH₄OH.....</i>	<i>43</i>
<i>Fig.4-5. Geles precursores de NiOx, solución altamente viscosa</i>	<i>44</i>
<i>Fig.4-6. Geles depositados en un crisol para ser sometidos al proceso de precalcinado.....</i>	<i>44</i>
<i>Fig.4-7. Resina polimérica carbonacea producto del proceso de precalcinação del gel a 250°C durante 1 hora</i>	<i>45</i>
<i>Fig.4-8. Resina polimérica carbonacea macerada y lista para el proceso de calcinación.....</i>	<i>45</i>
<i>Fig.4-9. Polvo cerámico de NiOx obtenido después del proceso de calcinado a 800°C durante 1 hora.....</i>	<i>46</i>
<i>Fig.4-10. Sustrato de cuarzo.....</i>	<i>48</i>
<i>Fig.4-11. Equipo de deposición por giro (spin-coating).....</i>	<i>48</i>
<i>Fig.4-12. (Izquierda) deposición del gel antes del giro, (Derecha) recubrimiento del gel sobre el sustrato después del giro.....</i>	<i>49</i>
<i>Fig.4-13. Película de gel preparada para recocido térmico.....</i>	<i>49</i>
<i>Fig.5-1. Espectrómetro FT-IR.....</i>	<i>52</i>
<i>Fig.5-2. Espectro FT-IR de NiOx en forma de polvo calcinado a 800°C.....</i>	<i>53</i>
<i>Fig.5-3. Espectrómetro Raman.....</i>	<i>54</i>
<i>Fig.5-4. Espectro Raman de NiOx en forma de polvo calcinado a 800°C.....</i>	<i>55</i>
<i>Fig.5-5. Fotografía de la muestra de NiOx tomada en la cámara del espectrómetro Raman y enfocada con la fuente laser.....</i>	<i>56</i>
<i>Fig.5-6. Espectro de encuesta XPS (a) y espectros de alta resolución (b), (c), (d) de la muestra de NiO.....</i>	<i>57</i>
<i>Fig.5-7. Difractograma de NiOx en forma de polvo.....</i>	<i>59</i>

<i>Fig.5-8. Imágenes SEM de NiOx-calcinado a 800°C.....</i>	<i>61</i>
<i>Fig.5-9. Espectros EDS de NiOx-calcinado a 800°C.....</i>	<i>61</i>
<i>Fig.5-10. Imágenes SEM de NiOx- precalcinado a 250°C.....</i>	<i>62</i>
<i>Fig.5-11. Espectros EDS de NiOx- precalcinado a 250°C.....</i>	<i>63</i>
<i>Fig.5-12. Imagen SEM de la película de NiOx recocida a 350°C durante 1 h.....</i>	<i>64</i>
<i>Fig.5-13. Espectros EDS de la película de NiOx recocida a 350°C durante 1h.....</i>	<i>64</i>
<i>Fig.5-14. Imagen SEM de películas de NiOx recocida a 400°C durante 1 h.....</i>	<i>65</i>
<i>Fig.5-15. Espectros EDS de la película de NiOx recocida a 400°C durante 1h.....</i>	<i>65</i>
<i>Fig.5-16. Imagen SEM de películas de NiOx recocida a 400°C con rampa de 5°C/min.....</i>	<i>66</i>
<i>Fig.5-17. Espectros EDS de la película de NiOx recocida a 400°C con rampa de 5°C/min.....</i>	<i>66</i>
<i>Fig.5-18. Imágenes de microscopia óptica de las películas de NiOx depositadas.....</i>	<i>67</i>
<i>Fig.5-19. Equipo de termogravimetría.....</i>	<i>68</i>
<i>Fig.5-20. Termograma de la solución precursora de NiOx.....</i>	<i>68</i>
<i>Fig.5-21. Termograma DSC de la solución precursora de NiOx.....</i>	<i>69</i>

Índice de tablas

<i>Tabla.3-1. Grados de libertad requeridos para describir los movimientos de una molécula.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabla.4-1. Parámetros de deposición.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabla.4-2. Condiciones de recocido térmico de las películas de (NiOx).....</i>	<i>49</i>

Resumen

Se sintetizó óxido de níquel (NiO) mediante el método sol-gel modificado, seguido de un proceso de precalcinación a 250 ° C y de calcinación a 800 ° C. Se usaron acetato de níquel, ácido cítrico y etilenglicol como precursores principales. La microscopía electrónica de barrido mostró que después de la calcinación, el material sintetizado presenta partículas con tamaños $\lesssim 10$ micras. La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva y la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) revelaron una alta pureza del material. XPS indicó que el óxido de níquel sintetizado es estequiométrico. Las partículas calcinadas tienen una estructura cristalina cúbica como se demostró por difracción de rayos X. La espectroscopía Raman y la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier confirmaron que el método propuesto puede obtener óxido de níquel de alta pureza de manera eficaz y a bajo costo.

Abstract

Nickel oxide (NiO) powder was synthesized by a modified sol-gel method followed by a precalcination at 250 °C and calcination at 800 °C. Nickel acetate, citric acid and ethylene glycol were used as main precursors. Scanning electron microscopy showed that after calcination the synthesized material exhibits particles with sizes $\lesssim$ 10 microns. Energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed high purity of the material. XPS indicated that the synthesized nickel oxide is stoichiometric. The calcined particles have cubic crystalline structure as proved by X-ray diffraction. Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy confirmed that high purity nickel oxide can be obtained effectively and at low cost by the proposed method.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Breve reseña de los óxidos semiconductores

Los óxidos semiconductores son una familia de materiales funcionales. Sus aplicaciones se fundamentan en dos características estructurales importantes, que son la presencia de cationes con estados de valencia diferentes y una deficiencia de oxígeno ajustable, debido a las vacantes de oxígeno. Cuando se altera o varía alguna de estas características, las propiedades físicas, eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas, se pueden alterar o modificar, dando la posibilidad de fabricar dispositivos "inteligentes". Entre las aplicaciones más importantes de los óxidos semiconductores está su uso como sensores de gases y la fabricación de electrodos conductores transparentes en celdas solares, displays planos y LED's orgánicos [1].

Por su naturaleza resistiva, los óxidos metálicos se comenzaron a usar en la industria como aislantes en una gran cantidad de circuitos electrónicos, en sustitución de los cerámicos, hasta el descubrimiento de sus propiedades semiconductoras en películas delgadas. Cuando se preparan películas delgadas por técnicas de depósito convencionales, por lo general, los óxidos resultan ser no estequiométricos dando lugar a un material de conductividad tipo "n" o portadores tipo "p" para el caso del óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x). Además, la mayoría de estos materiales en forma de película, presentan alta transmisión en el espectro ultravioleta (UV) cercano y visible, por lo que resultan muy convenientes como ventana óptica en dispositivos optoelectrónicos [2].

1.1.1 Aplicaciones del óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x)

Las películas delgadas de óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x) tienen una amplia gama de aplicaciones debido a su excelente estabilidad química, propiedades ópticas y eléctricas, entre otras. Han sido ampliamente utilizadas y estudiadas principalmente como materiales de coloración anódica en ventanas

inteligentes inorgánicas y dispositivos electrocrómicos [3,4]. También se han estudiado como de sensores de gas hidrógeno, transistores de película fina [5] y condensadores [6]. El óxido de níquel no estequiométrico se muestra como un candidato prometedor en la implementación de películas conductoras transparentes tipo “p” [7], películas delgadas de óxido de níquel no estequiométrico se han investigado como capas de transporte de huecos en dispositivos optoelectrónicos [8] y los diodos de película delgada [9].

1.2 Planteamiento del problema

La obtención de óxidos metálicos nanoestructurados en forma de película delgada utilizados para la fabricación de dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos, representa una amplia y novedosa línea de investigación, que avanza constantemente y propone nuevos desafíos en materia de diseño y síntesis de dichos materiales. Los métodos químicos tales como el proceso sol-gel es, en la actualidad, un método consolidado para la síntesis de películas delgadas de óxidos metálicos con una gran variedad de estructuras y aplicaciones. Muestra de ello, es el hecho de haber sido incorporada en la fabricación de un sin número de dispositivos entre ellos los transistores de película delgada transparente, en los cuales recientemente se han venido empleando este tipo de óxidos metálicos semiconductores para su fabricación. Por otro lado estas técnicas ofrecen beneficios tales como el control de la composición química del material, la homogeneidad, tamaño de partícula, pureza y por supuesto son técnicas mucho más económicas puesto que no requieren equipos robustos.

Por esta razón es pertinente el estudio, aplicación y desarrollo de los métodos químicos a partir de precursores en soluciones líquidas para la síntesis de óxido de níquel.

1.3 Justificación

Los grandes avances en la ciencia y la tecnología han permitido el desarrollo sin precedentes de la nanotecnología, conllevando a los científicos y tecnólogos a la búsqueda de nuevas técnicas que permitan facilitar la obtención de materiales a una escala nanométrica para aplicarlos en diversas disciplinas y áreas del conocimiento, y así poder facilitar la vida de la sociedad en general y optimizar el aprovechamiento de los recursos naturales. La síntesis de óxidos metálicos en forma de película delgada ha sido un tema de estudio llamativo para la investigación científica durante los últimos años, puesto que estos materiales presentan muchas propiedades interesantes que les otorgan versatilidad y un amplio uso en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Esto conlleva directamente al desarrollo de metodologías que permitan obtener este tipo de materiales con una alta pureza, que sean amigables con el medio ambiente y por supuesto que sean económicas, por estas y más razones, los métodos de síntesis a través de precursores químicos en soluciones líquidas tales como el proceso sol-gel se imponen cada vez más. Esto es de gran importancia puesto que podemos optimizar el diseño y la fabricación de dispositivos y los procesos de obtención, lo que nos abre un amplio horizonte para el desarrollo y diseño de nuevos materiales.

1.4 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x) a través del método sol-gel modificado.

1.4.1 Objetivos específicos

1. Desarrollar un proceso de síntesis de óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x) a partir del tratamiento térmico de una solución precursora de acetato de níquel y ácido cítrico.
2. Caracterizar los polvos cerámicos de óxido de níquel no estequiométrico mediante técnicas ópticas, estructurales, morfológicas, térmicas y de composición química elemental.
3. Determinar y optimizar los parámetros del proceso de síntesis de óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x).
4. Depositar óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x) en forma de película delgada sobre sustratos de cuarzo.

1.5 Hipótesis

Se pretende sintetizar óxido de níquel no estequiométrico en forma de polvo cerámico con un alto grado de pureza, empleando el método sol-gel modificado y aplicando un tratamiento térmico de precalcinado y calcinado de los geles precursores de NiO_x . Adicionalmente se busca depositar películas delgadas de alta calidad en términos de uniformidad, cristalinidad, rugosidad, tamaño de grano, porosidad y espesor de deposición,

empleando la técnica de recubrimiento por giro (Spin-Coating) y un proceso de recocido térmico.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Propiedades del óxido de níquel no estequiométrico

Entre varios candidatos de óxido tipo p, el NiO_x es un material interesante y prometedor debido a su alta transparencia óptica y estabilidad química. El NiO estequiométrico es un aislador de Mott con una conductividad de $10^{13} \text{ S cm}^{-1}$, mientras que el NiO_x no estequiométrico es un semiconductor de tipo “p” de gran amplitud de banda. La conductividad tipo “p” del NiO_x se origina en dos compensaciones de carga positivas que favorecen las vacantes de Ni²⁺ [10]. Se descubrió que el NiO_x en forma de películas delgadas presentan una alta transparencia óptica, buena estabilidad química, gran potencial de ionización y buena capacidad de bloqueo de electrones [11]. Estas propiedades que exhibe el NiO_x permiten que sea empleado en la fabricación de dispositivos electrónicos tales como transistores de película delgada transparente “TFT”, sin duda alguna es un material que amplía el panorama de la electrónica transparente.

2.2 Métodos de obtención de óxido de níquel no estequiométrico

Existen varios métodos para preparar películas de óxido de níquel no estequiométrico. Entre ellos, los métodos de pulverización catódica por magnetrón reactivo, entre los que se incluyen la corriente directa (DC), la radiofrecuencia (RF) y la pulverización por magnetrón de impulso de alta potencia (HIPIMS); son los métodos convencionales [12,13]. Otros métodos como la deposición química de vapor [14], electrodeposición [15], deposición por láser pulsado [16], epitaxial, síntesis de combustión a baja temperatura, deposición de sol-gel [17], pirólisis por pulverización [18] y la evaporación térmica [19], también se utilizan frecuentemente para preparar películas delgadas de óxido de níquel según diferentes circunstancias. Comparado con los métodos físicos y por técnicas de vacío, el proceso de precursores químicos en solución (sol-gel) ofrece beneficios

adicionales: similitud, bajo costo, alto rendimiento y la capacidad de fabricar una amplia gama de composiciones.

2.2.1 Método sol-gel

Tradicionalmente, el proceso sol-gel se refiere a la hidrólisis y condensación de precursores base alcóxidos como el $\text{Si}(\text{OEt})_4$, (tetraetil ortosilicato, o TEOS). Los primeros trabajos reportados para reacciones semejantes fueron realizados por Ebelmen en 1846 [20]. El proceso sol-gel no tuvo gran atención sino hasta que Geffcken y Berger realizaron una síntesis de óxidos de películas en 1930 [21]. El método sol-gel para la fabricación de materiales cerámicos, es un proceso que se descubrió a finales del siglo XIX aunque no se estudió de manera intensa hasta los años 30. Posteriormente la técnica perdió interés y no fue hasta principios de los 70 cuando se sinterizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas ni fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y una buena resistencia térmica a baja temperatura comparados con los métodos tradicionales más energéticos. Posteriormente, el método sol gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras, y polvo con un tamaño de partícula nanométrico. También permitió el desarrollo de muchas aplicaciones específicas entre las cuales se incluyen las ópticas, capas aislantes de ventanas, dieléctricos y películas de interés electrónico, fibras de refuerzo, rellenos y catalizadores.

Sol-Gel es usado para sintetizar polvos de óxidos cerámicos nanométricos con alto grado de pureza, a baja temperatura. Este proceso involucra la preparación de un sol, la gelación del sol y la remoción del solvente [22].

Un sol es una dispersión coloidal estable de partículas pequeñas suspendidas en un líquido que tienen un diámetro promedio de 1000 Å. Las partículas obtenidas pueden ser amorfas o cristalinas y permanecen en suspensión debido a la repulsión electrostática. Las partículas en algunos soles interactúan para formar

una red continua de conexiones entre partículas llamadas gel [23]. El gel es un sistema polimérico que ha sido formado por una policondensación química. La ruta química se inicia con la hidrólisis de la sal precursora seguida de la condensación de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y de éste sol por polimerización se forma el gel. El proceso de gelación ocurre cuando los aglomerados crecen por condensación de polímeros o agregados de partículas; estos aglomerados colisionan y nuclean para producir un aglomerado denominado gel. En el momento en que el gel se forma, muchos aglomerados están presentes en el sol, con el tiempo se conectan progresivamente a la red y la rigidez del gel aumenta. La viscosidad del gel aumenta a medida que los polímeros crecen y el flujo del sol es más difícil. Generalmente, el tiempo de gelación disminuye debido a la velocidad de condensación. Las reacciones que producen gelación no paran en el punto de gelificación. Hay una fracción considerable de oligómeros que están libres para reaccionar, y aún el aglomerado permite mayores reacciones de condensación.

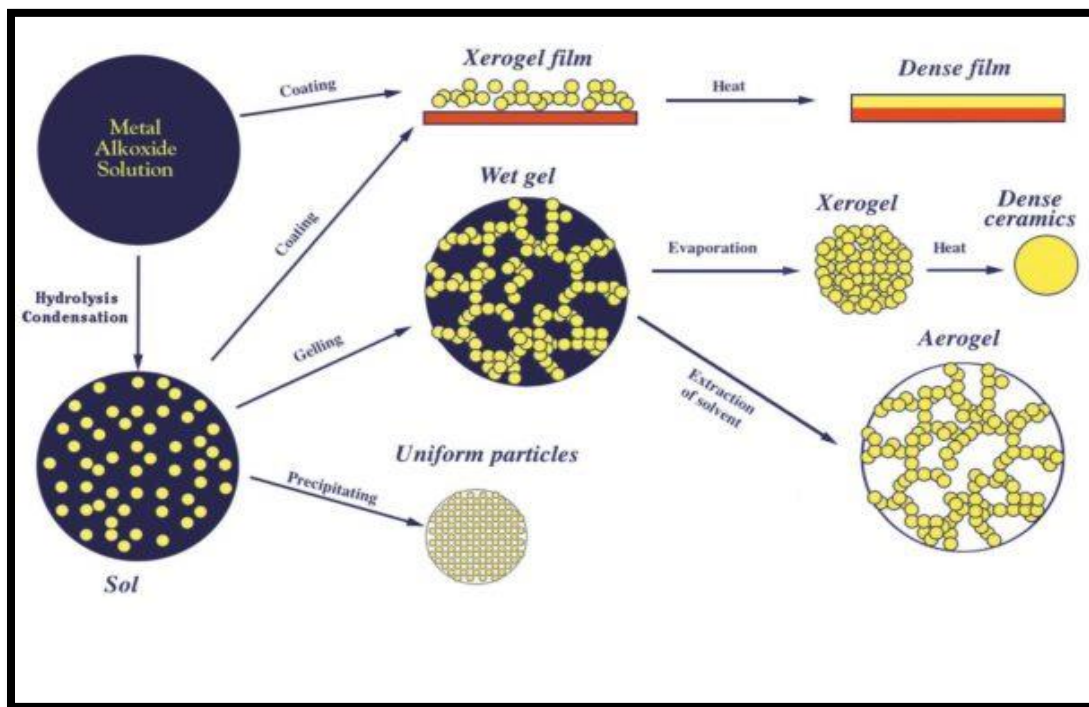


Fig. 2-1. Muestra las diferentes rutas de síntesis del proceso (sol-gel).

2.2.1.1 Método Pichini o (Sol-Gel modificado)

Un método alternativo al proceso sol-gel convencional es el método sol-gel modificado o método Pichini; este proceso está basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos α -hidroxicarboxílicos que contienen al menos un grupo hidroxílico, por ejemplo, el ácido cítrico y cationes metálicos, son mezclados con un alcohol polifuncional, como el etilenglicol, luego una reacción de poliesterificación lleva a la formación de una resina polimérica [24]. Se trata de un proceso secuencial que consiste en las siguientes reacciones: la primera etapa es la formación del quelato, que inicia la distribución uniforme de los iones. Los quelatos experimentan poliesterificación con el etilenglicol convirtiéndose en una red polimérica. El agua en la reacción de condensación es removida por calentamiento formándose una resina. Después del secado, el gel se calienta para iniciar la pirolisis de las especies orgánicas, resultando aglomerados de óxidos de partículas de tamaño submicrométricos. La resina es luego calcinada a una temperatura apropiada para producir partículas finas de óxidos. La estructura polimérica es rota bajo el proceso de calcinado. La ventaja del método sol-gel modificado radica en la adecuada formación de complejos metálicos requeridos para que los agentes quelantes los estabilicen considerando su pH y así poder realizar la síntesis de óxidos de alta complejidad de forma más sencilla [25]. Otras de las ventajas de este método de síntesis con respecto al método tradicional que involucra reacciones en estado sólido son: i) la habilidad para preparar composiciones complejas, la alta homogeneidad y elevada pureza obtenida a través de un mezclado a nivel molecular en solución, ii) mayor control de la estequiometría, y iii) la posibilidad de obtener películas delgadas, fibras y polvos de tamaño nanométrico en pocas horas a temperatura apropiada [26].

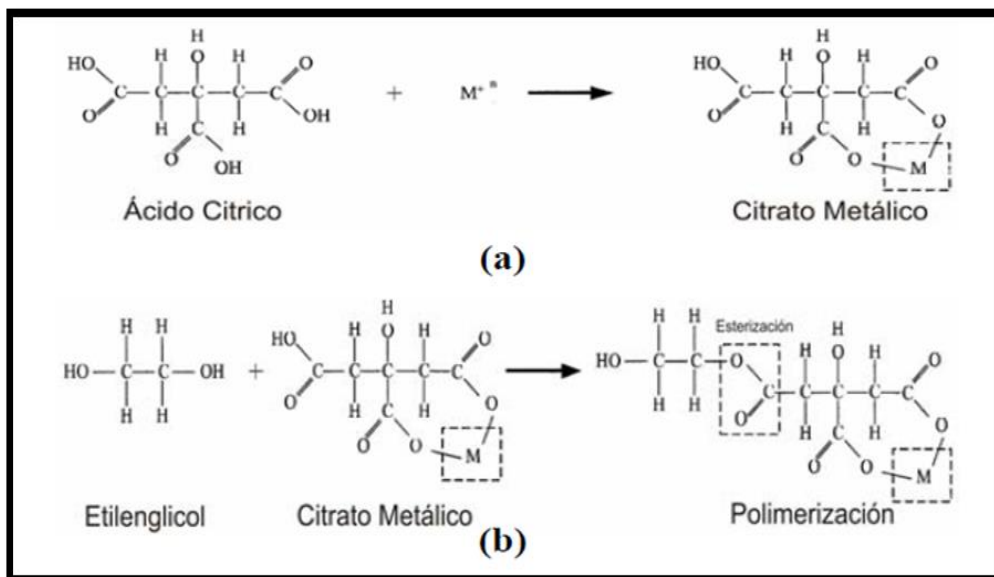


Fig. 2-2. Etapas de formación de la resina en el proceso sol-gel modificado: (a) formación del complejo metal citrato, (b) esterificación y poliesterificación.

2.3 Métodos de deposición de películas delgadas

Las películas delgadas son capas de materiales delgados con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros, las cuales son creadas por condensación una a una de materia, como átomos o moléculas. La fabricación de películas delgadas es ampliamente conocida como una tecnología tradicional ya establecida, debido a que ha estado presente en nuestras vidas desde hace mucho tiempo en el desarrollo de aplicaciones tales como dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, fotodetectores y dispositivos CMOS. En la actualidad existen diversas técnicas para el crecimiento o deposición de películas delgadas, estas se clasifican en dos grandes grupos: métodos físicos y métodos químicos. Entre los métodos físicos destacan las siguientes técnicas: pulverización catódica (sputtering), epitaxia por haces moleculares (MBE) y deposición por láser pulsado (PLD). Y en los métodos químicos destacan las técnicas de: deposición por vapor químico (CVD),

deposición por baño químico (CBD), deposición por capas atómicas (ALD) y deposición por giro (spin-coating).

- **Pulverización catódica (*sputtering*):** Proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos.

En una cámara de vacío se genera un plasma mediante la aplicación de varios centenares de voltios y el suministro de gas de argón comúnmente. Este plasma consiste de argón puro, partículas de argón con carga positiva (iones de argón) y electrones libres. Un campo eléctrico acelera los iones de argón con carga positiva en dirección al blanco con carga negativa (el cátodo). Allí colisionan con la superficie del cátodo con una elevada energía cinética de entre varias decenas y un centenar de electronvoltios (eV). De una forma similar a un juego de billar, las partículas de argón desplazan átomos de la superficie del cátodo para sputtering. De esta manera, el material de recubrimiento es erosionado lentamente. Los átomos liberados del cátodo se trasladan a través de la cámara de vacío hasta colisionar con el substrato dispuesto en dirección contraria al blanco, donde se depositan en forma de una fina capa (similar a un espejo de baño que se cubre de vapor de agua cuando está funcionando la ducha) [27].

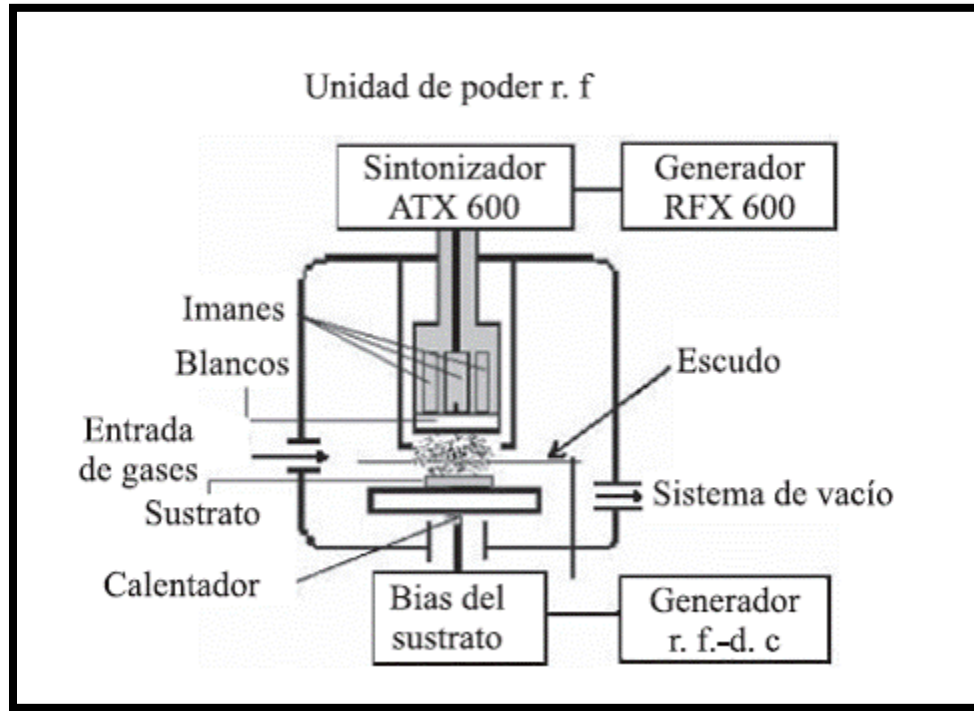


Fig. 2-3. Esquema de deposición por pulverización catódica (sputtering).

- **Epitaxia por haces moleculares (MBE):** La palabra epitaxia proviene del griego epi, que quiere decir sobre o encima, y taxis, que quiere decir orden u ordenación. La traducción describe muy bien el proceso de crecimiento de átomos ordenados sobre el sustrato. Con más rigor, se llama epitaxia al fenómeno de crecimiento orientado de una especie cristalina en la superficie de un cristal a partir de la deposición de átomos del material deseado sobre el sustrato. El propósito de la epitaxia es crear capas finas de alta calidad [28].

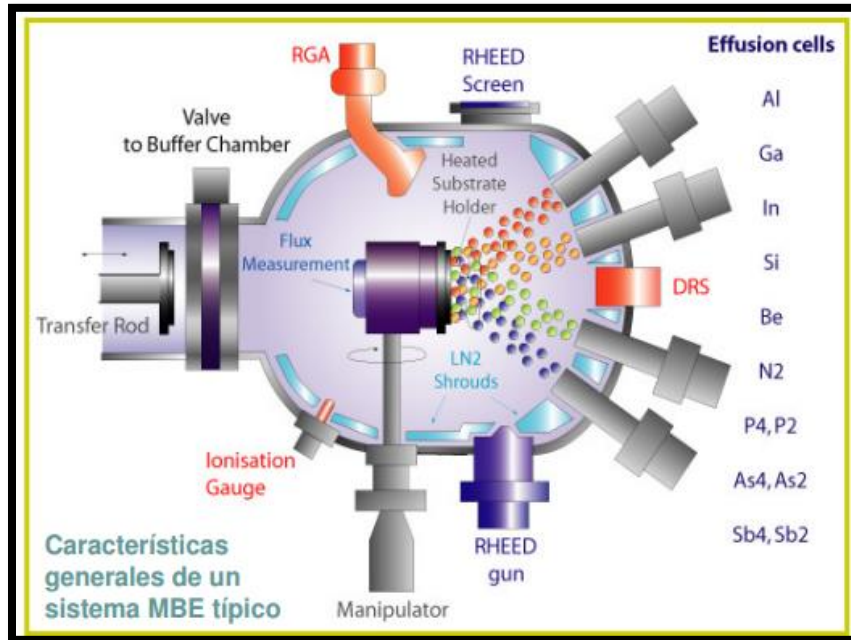


Fig.2-4. Esquema básico de una cámara de deposición por epitaxia de haces moleculares.

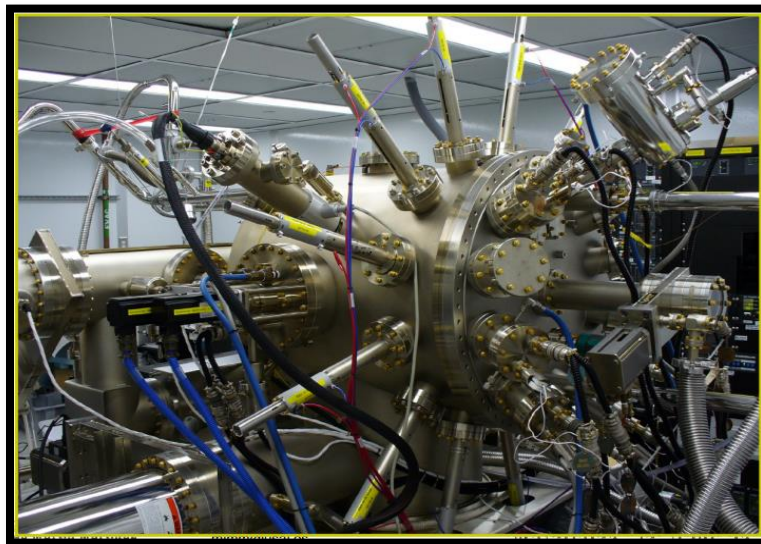


Fig.2-5. Reactor de epitaxia de haces moleculares (MBE).

- **Deposición por láser pulsado (PLD):** La técnica de deposición por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés), es capaz de reproducir casi cualquier tipo de material (óxidos, metales, polímeros) [29]. Su alta

reproducibilidad estequiométrica, y versatilidad, la ubican entre las más poderosas técnicas para la producción de óxidos complejos, materiales multiferróicos, magnetoelectrónicos (ME), y semiconductores magneto-diluidos, entre otros [30].

El proceso de PLD, en contraste con la complejidad de los fenómenos físicos intervinientes, es un proceso conceptualmente simple; consiste en focalizar un haz láser pulsado en un material (blanco) para conseguir así su remoción (ablación). El material removido es eyectado en dirección perpendicular a la superficie del blanco, formando un plasma o “pluma” de ablación. De esta manera, pulso a pulso, el material del blanco es depositado en el sustrato ubicado justo enfrente, consiguiendo así el crecimiento de la lámina. Las características del láser (fluencia, longitud de onda, frecuencia de pulsos), la temperatura del sustrato, la atmósfera de crecimiento, la distancia blanco-sustrato, entre otros, son los parámetros a optimizar para lograr el crecimiento del material de interés.

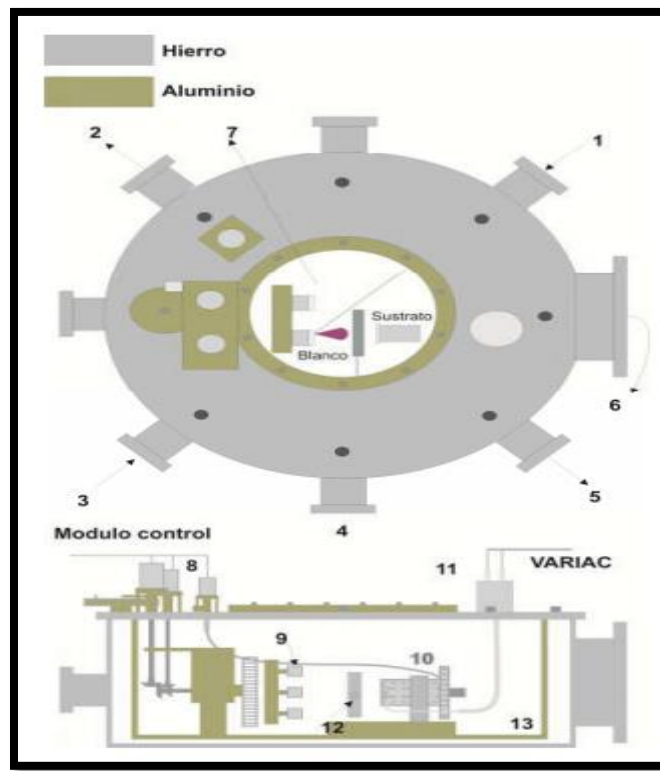


Fig.2-6. Esquema del equipo de deposición por láser pulsado (PLD).

- **Deposición por vapor químico (CVD):** La deposición química en fase vapor se basa en el desplazamiento de un equilibrio químico entre una fase gaseosa y una fuente sólida, la cual formará la película depositada. Unos constituyentes en fase vapor reaccionan químicamente cerca o en la superficie del sustrato para formar un producto sólido.

Los parámetros del proceso, como son la presión parcial del precursor, temperatura superficial, rangos de los componentes, flujo del gas, geometría del reactor; deben de ser optimizados para obtener deposiciones de gran calidad y a la adecuada velocidad. La reacción puede ocurrir en fase gaseosa (descomposición homogénea) o bien en la interfase sólido-gas (descomposición heterogénea), aunque en el primer caso conduce a la formación de polvo que impide alcanzar una elevada adherencia de las películas [31].

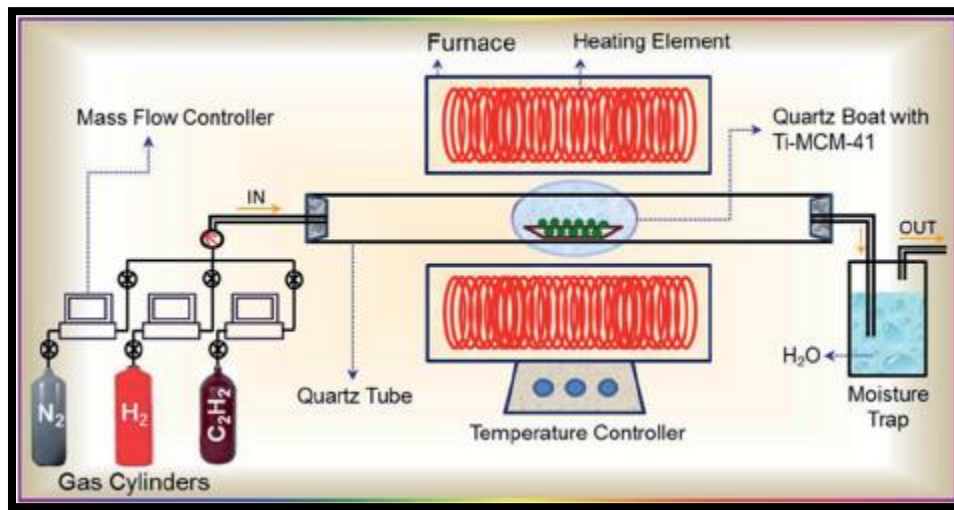


Fig.2-7. Esquema del equipo de deposición por vapor químico (CVD).

- **Deposición por baño químico (CBD):** El depósito por baño químico es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión

atmosférica y baja temperatura. Con este método es posible fabricar películas delgadas de áreas grandes a un bajo costo. Este método se ha utilizado para semiconductores de calcogenuros, principalmente sulfuros y seleniuros, las cuales tienen importantes aplicaciones relacionadas con energía solar. Esta técnica consiste básicamente en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción. El baño químico típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un agente acomplejante. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente acomplejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar los iones metálicos en la reacción y liberarlos de manera paulatina, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio químico. Si queremos que los iones metálicos se liberen lentamente, se debe escoger un agente acomplejante adecuado, que forme un complejo de metal con un alto valor de constante de estabilidad. Por otra parte, el anión se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. Los iones metálicos y los aniones producidos, reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permite la formación de la película. El uso de agentes acomplejantes para la liberación lenta de iones metálicos en la reacción, es un factor importante debido a que los compuestos depositados son altamente insolubles. Si los iones metálicos no se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de estos en la mezcla y por el principio del producto de solubilidad, se tendría una precipitación espontánea y no gradual de los iones metálicos [32].

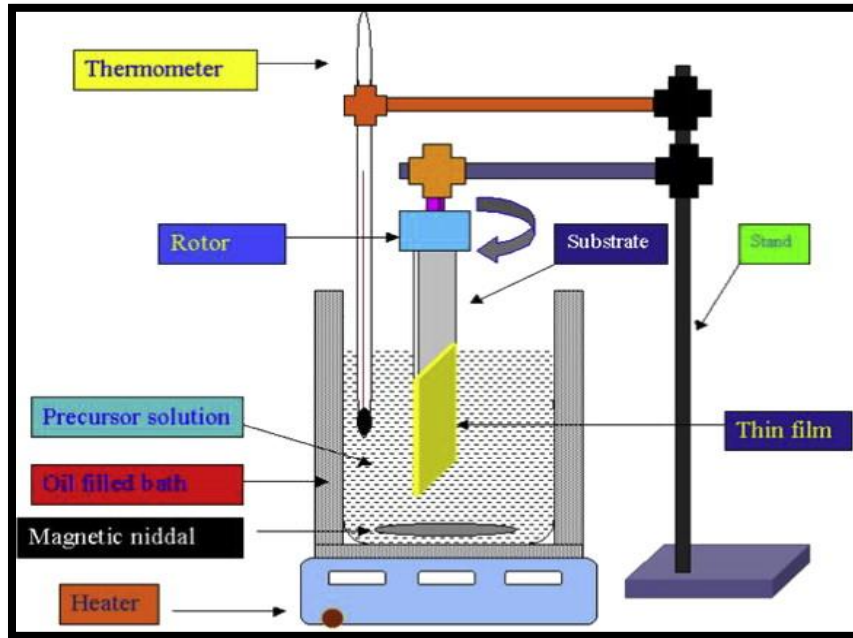


Fig.2-8. Diagrama del método de deposición por baño químico (CBD).

- **Deposición por capas atómicas (ALD):** La técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas atomic layer deposition) se utiliza para depositar recubrimientos con control del espesor a nivel atómico. Es particularmente atractiva porque los depósitos adoptan la geometría nanométrica del sustrato. Permite recubrir sustratos sólidos planos y en polvo, ya sea de superficie lisa, rugosa o porosa. Se destaca por ofrecer un grado de control mucho más preciso que otras técnicas, tales como CVD y erosión iónica. ALD permite sintetizar una amplia variedad de materiales (óxidos, nitruros y metales). Tales características han sido aprovechadas principalmente por la industria microelectrónica, quien ha sido el motor fundamental para el desarrollo de esta técnica [33].

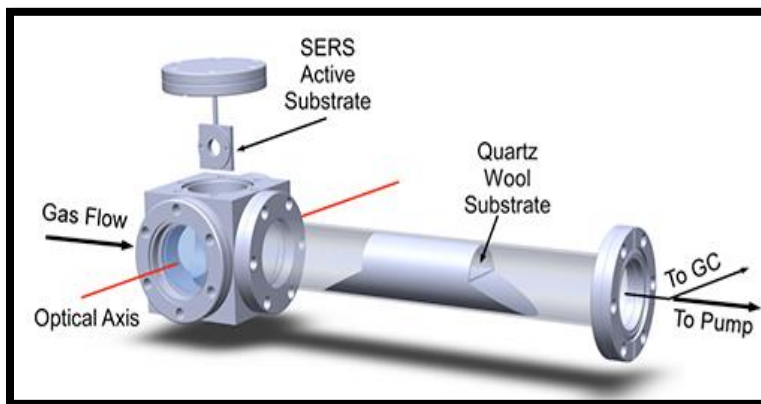


Fig.2-8. Reactor de deposición por capas atómicas (ALD).

2.3.1 Método deposición por giro (Spin-Coating)

Esta técnica ha sido utilizada por décadas tanto en la ciencia moderna como en la ingeniería, para la aplicación de recubrimientos de capa delgada. En este proceso se pone una pequeña cantidad de sol-gel en el centro del sustrato y posteriormente se somete a altas RPM's, esto con el fin de lograr que la aceleración centrípeta provoque que el sol-gel se distribuya por toda la superficie llegando hasta los bordes de la placa, dejando un delgado recubrimiento. Esta técnica depende de varios factores: velocidad de giro, tiempo, viscosidad de la solución a depositar, volumen de la solución y superficie del sustrato [34].

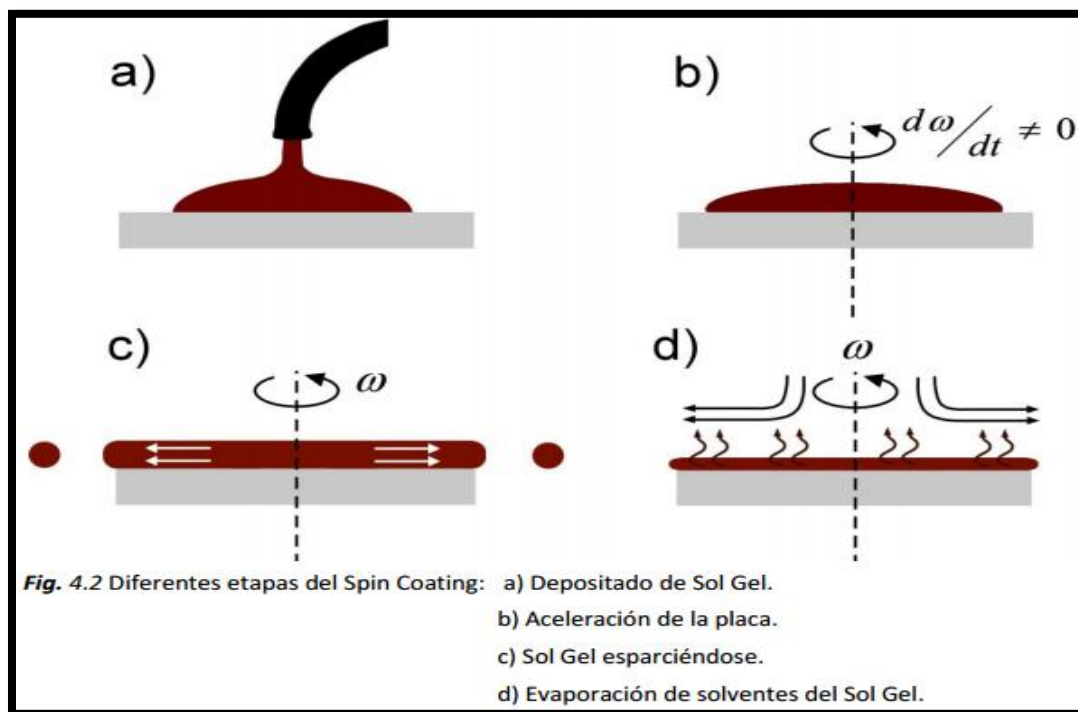


Fig.2-10. Esquema de las diferentes etapas del método de deposición por giro (spin-coating).

En el presente trabajo se utilizó la técnica de deposición por giro (spin-coating), para depositar el sol-gel precursor de óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x) sobre sustratos de cuarzo y obtener películas delgadas de (NiO_x).

Capítulo 3

Fundamento teórico de las técnicas de caracterización

3.1 Técnicas de caracterización espectroscópicas

Las técnicas de caracterización espectroscópicas son de vital importancia en el estudio de las propiedades ópticas, composición química, estructura molecular y tipo de enlaces químicos de las sustancias o materiales a analizar. El principio científico que fundamenta a estas técnicas es el modelamiento de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética, por ende lo que se mide es la absorción o emisión de energía a una longitud de onda determinada y los niveles de energía implicados en las transiciones cuánticas. Existen un sin número de técnicas espectroscópicas, pero nos enfocaremos en describir el fundamento teórico de las técnicas utilizadas en este trabajo. Para el análisis de composición química elemental se empleó la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), para la determinación de la estructura molecular y tipo de enlaces se utilizaron las espectroscopias infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y RAMAN, por último para el análisis de la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que se encuentran en el material en cuestión, se empleó la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).

3.3.1 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Esta técnica proporciona información sobre el contenido elemental de las muestras, las cuales al ser irradiadas con un haz de electrones primarios acelerados a una diferencia de potencial de $\sim 1\text{-}30\text{KeV}$, generan rayos-X que pueden ser detectados y procesados. Los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo, permiten identificar y cuantificar cada elemento presente en la muestra, lo cual es posible debido a que cada elemento le corresponde una longitud de onda o energía característica. Ésta técnica nos permite conocer y analizar la composición elemental de áreas del tamaño de algunos micrómetros

cúbicos. El proceso de emisión de rayos-X se muestra en la Fig. 3-1, donde podemos observar que cuando se incide un electrón y este golpea a otro electrón que se encuentra en uno de los niveles de energía más internos de un átomo, le transfiere suficiente energía como para removerlo de su posición creando un hueco, el cual es ocupado por un electrón de un nivel más externo, ésta transición de un nivel externo a uno interno, genera un fotón de rayos-X [35].

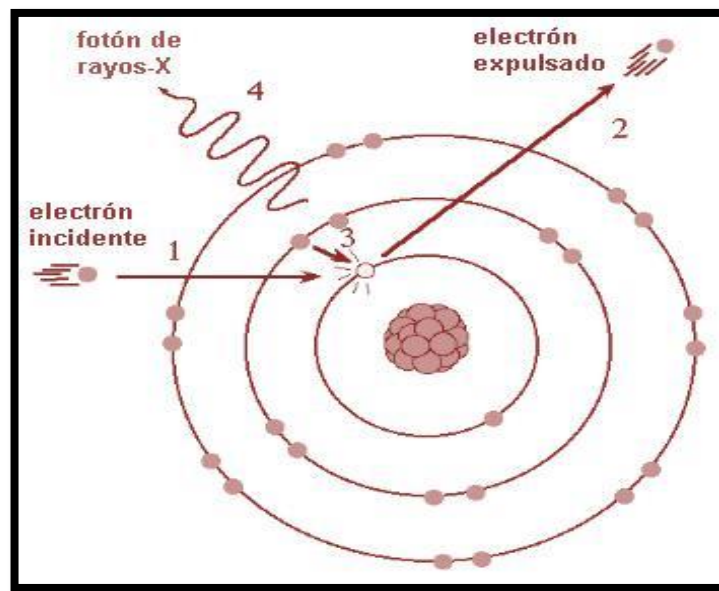


Fig.3-1. Proceso de emisión de rayos-X.

Normalmente, esta técnica se emplea acoplada a un microscopio electrónico de transmisión (TEM) o de barrido (SEM). En la Fig. 3-2, se observa un diagrama del acoplamiento de un sistema (EDS) acoplado a un (SEM).

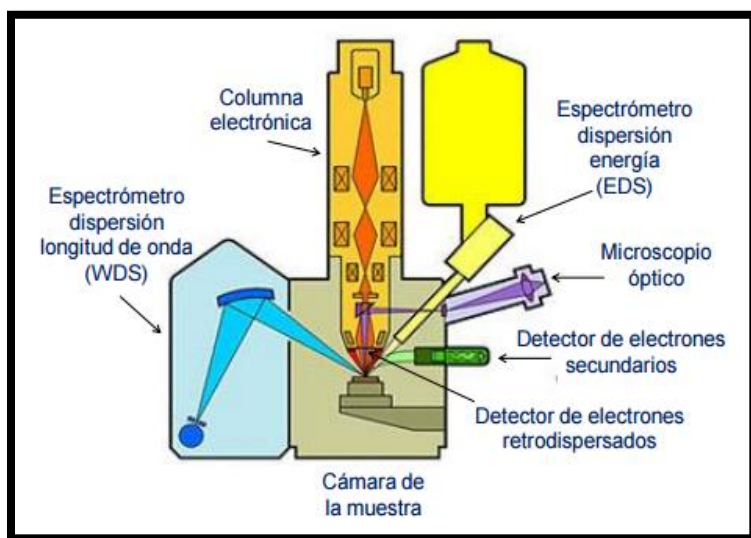


Fig.3-2. Diagrama de un (EDS) acoplado a un (SEM).

3.3.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing [36], quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius [37] obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo (CH_3) exhiben una banda de absorción de $3.45 \mu\text{m}$ y llegó a la conclusión de que la absorción de 'ondas caloríficas' se debe a movimientos intramoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción. También encontró que el efecto no es 'aditivo'; es decir, que no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir del conocimiento de los espectros de los átomos constituyentes. Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos.

Consideremos una molécula formada por N átomos. Si asignamos coordenadas x , y , z para describir la posición de cada átomo en el espacio, tendremos que toda la molécula queda descrita por $3N$ coordenadas. Debido a que la molécula puede presentar movimiento traslacional, rotacional y vibracional las $3N$ coordenadas para describir al sistema pueden asociarse a cada tipo de movimiento de la siguiente manera:

Movimiento	Grados de libertad requeridos para describir el movimiento
Traslación (centro de masas)	3
Rotación (en torno al centro de masa)	2 (para moléculas lineales) 3 (para moléculas no lineales)
Vibración	$3N-5$ (para moléculas lineales) $3N-6$ (para moléculas no lineales)

Tabla.3-1. Grados de libertad requeridos para describir los movimientos de una molécula.

Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio (y también por su posición de máximo desplazamiento) al mismo tiempo. Estas oscilaciones periódicas son llamadas *modos normales de vibración*. Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales [38].

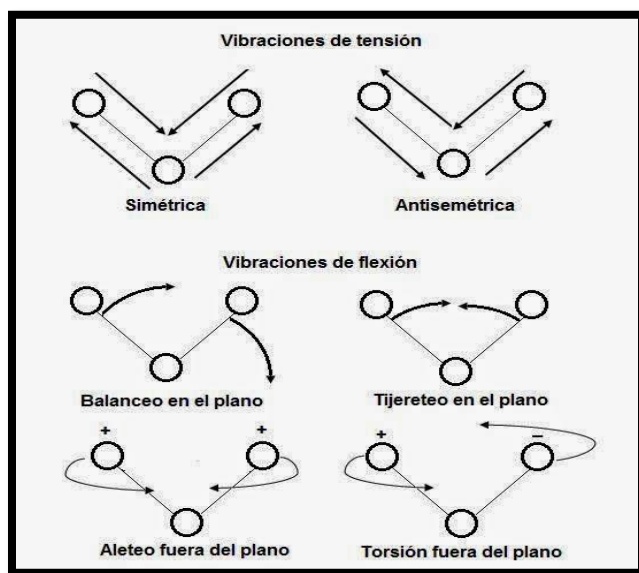


Fig.3-3. Modos normales de vibración en espectroscopia IR.

3.3.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar este ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no destructiva.

El análisis mediante espectroscopia Raman como lo mencionamos anteriormente se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la

misma frecuencia que la luz incidente pero una muy pequeña fracción presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular [46]. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 3-4.

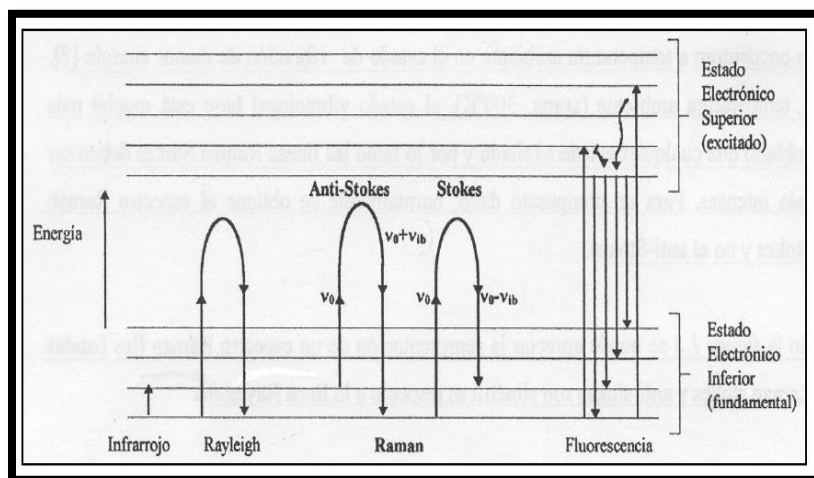


Fig.3-4. Diagrama de los estados de electrónicos en las moléculas.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía hU_0 (donde h es la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Cada material tendrá un conjunto de valores U_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente en ambos lados de la banda Rayleigh [39].

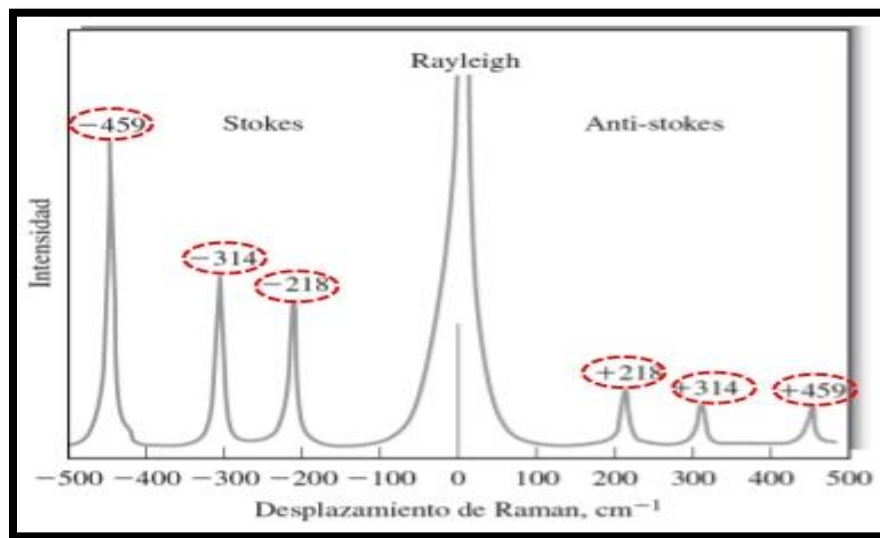


Fig.3-5. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti- Stokes.

3.3.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

Este procedimiento analítico también se conoce popularmente como ESCA, o espectroscopia electrónica para análisis químico. La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de enlace o ligadura:

$$E_b = h\nu - E_k - W$$

Donde $h\nu$ es la energía de los fotones, E_k , la energía cinética del fotoelectrón producido, W , la función de trabajo del espectrómetro y E_b , la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger) [40]. La técnica XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno.

La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. Así, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (típicamente entre 1-3 eV) en la energía de ligadura llamado “chemical shift”, cuantificando con este, la estequiometría del compuesto.

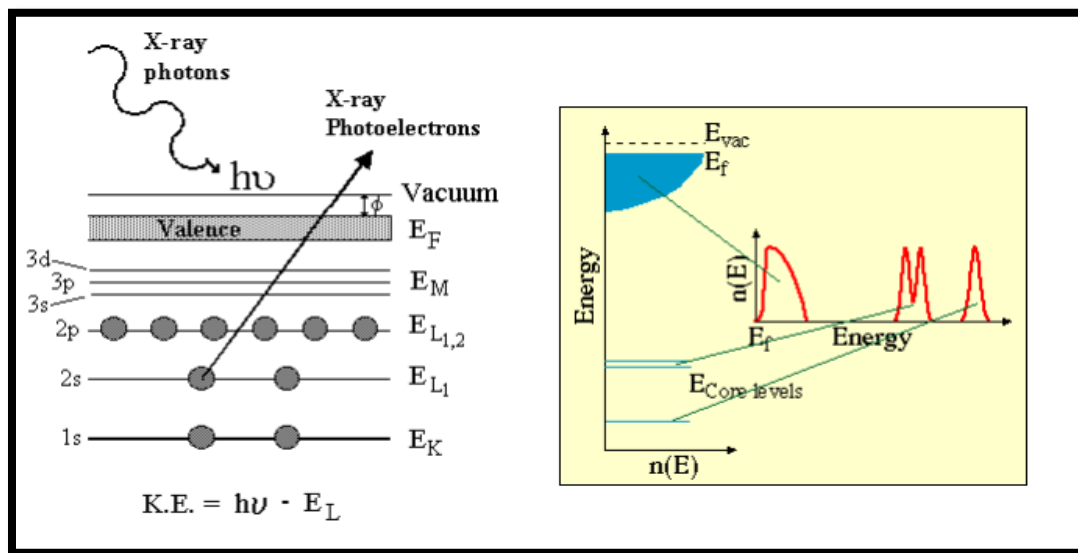


Fig.3-6. (izquierda) Diagrama del proceso de emisión de fotoelectrones de rayos-X, (Derecha) Espectro XPS.

3.4 Caracterización estructural

En esta sección, se describirán los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización estructural utilizadas en este proyecto. Se emplearon las técnicas de difracción de rayos-X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.4.1 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos-X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos-X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos-X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos-X dispersados coherentemente por un cristal.

La difracción de rayos-X en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X [41].

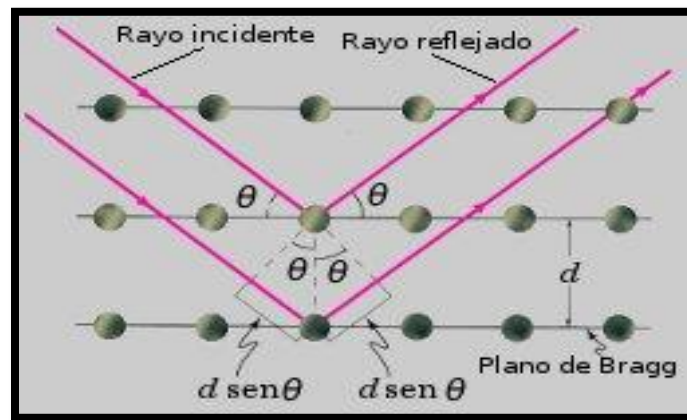


Fig.3-7. Descripción del fenómeno de difracción de rayos-X.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, scanning electron microscope) se hace barrer un haz de electrones (haz primario) sobre la muestra. Al interactuar con la muestra se generan electrones secundarios y retrodispersados. Los retro-dispersados son aquellos que solo cambiaron su momentum, rebotando elásticamente, mientras que los secundarios se generan por la interacción inelástica de los electrones que tienen energía para ionizar los átomos de la muestra, liberando electrones y como consecuencia se dan emisiones de fotones y electrones Auger. A través de la intensidad del haz de

electrones secundarios se puede generar una imagen determinada por la intensidad de la corriente asociándole un color en la escala del blanco al negro de acuerdo a la intensidad [42].

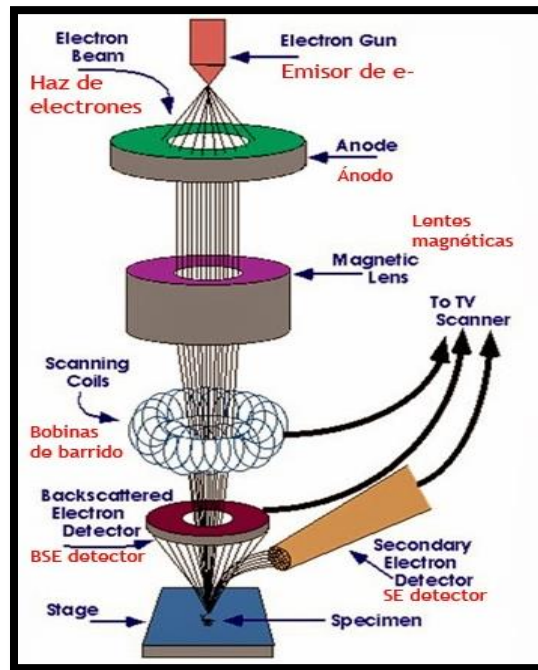


Fig. 3-8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

3.5 Técnicas de análisis termogravimétrico

El análisis térmico comprende un conjunto de técnicas que analizan el cambio de comportamiento de una muestra, cuando está siendo sometida a un proceso programado de temperatura en atmósfera controlada: calefacción, enfriamiento o isotermas. El objetivo es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material. En esta sección se llevara a cabo una descripción del fundamento teórico de la técnica de análisis termogravimétrico (TGA).

3.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [43].

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: 1) una balanza analítica sensible; 2) un horno; 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y 4) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

Capítulo 4

Metodología y detalles experimentales

4.1 Síntesis de (NiO_x) en forma de polvo cerámico

En esta sección, se describe de forma secuencial y detallada la metodología utilizada en el proceso síntesis de óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x) en forma de polvo cerámico.

Metodología: Para la reacción de síntesis de óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x) se utilizó como precursor acetato de níquel tetrahidratado, como agente quelante ácido cítrico y como solvente etilenglicol. Para ajustar el pH se utilizó hidróxido de amonio concentrado.

La solución precursora 0.1 M de Ni²⁺, se preparó disolviendo 2.54 g de acetato de níquel tetrahidratado [Ni (OCOCH₃)₂ • 4H₂O] al 98% de pureza marca Sigma Aldrich en 100 mL de H₂O DI, la cual se sometió a agitación constante hasta obtener una solución saturada. La reacción se llevó a cabo en un vaso de precipitado de 250 mL el cual se colocó sobre una plancha de calentamiento térmico con agitación magnética, a este sistema se le introdujo un termómetro para monitorear y controlar la temperatura de la reacción. Cabe mencionar que la solución fue transferida a un vaso de precipitado de 25 mL, debido a la pérdida considerable del volumen con respecto al volumen inicial, esto se hizo con el objetivo de poder reducir el área y garantizar la agitación magnética y el contacto del termómetro con la solución. Una vez transferida la solución la reacción continuó su curso.

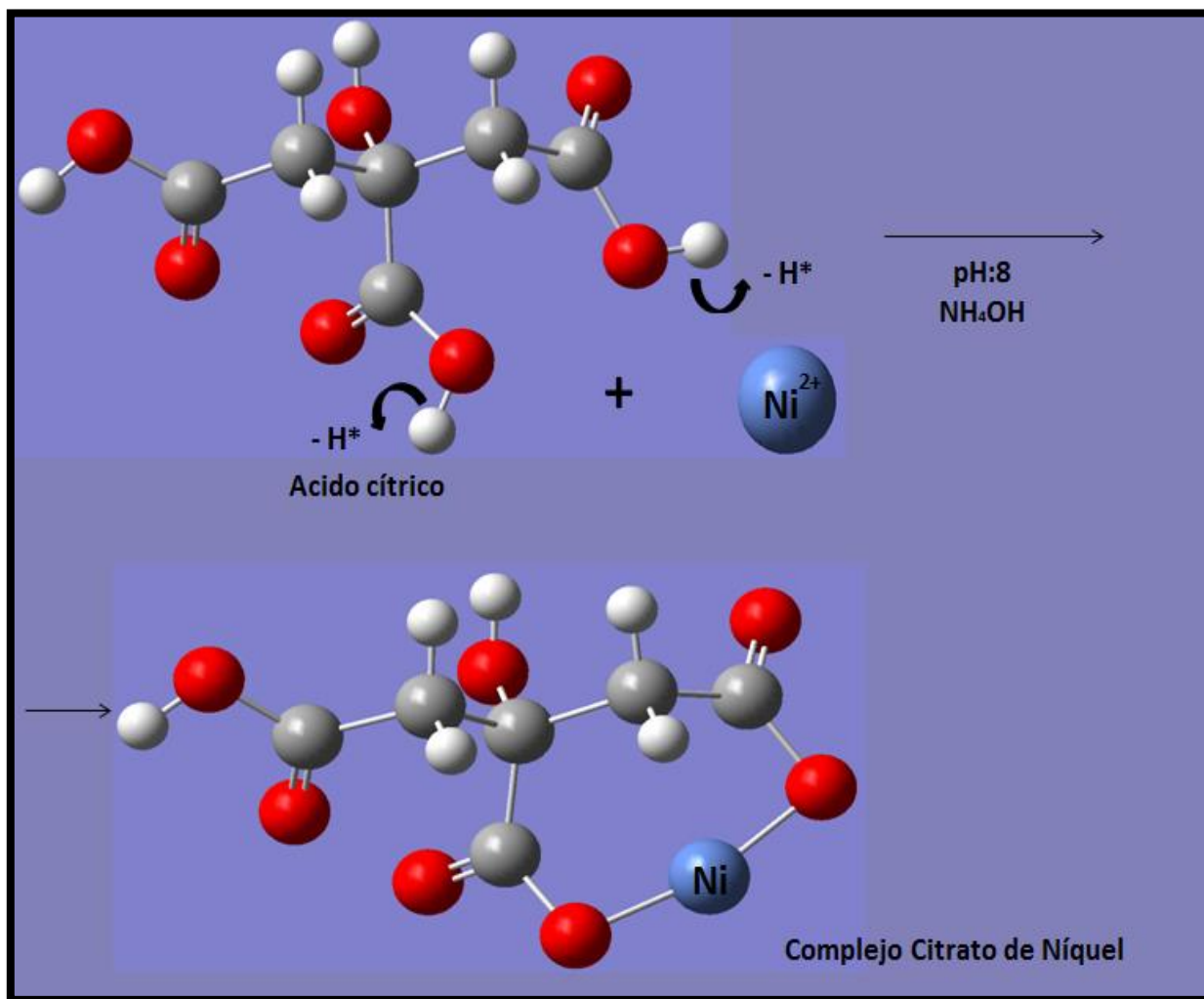
El proceso de síntesis inició con la adición de 1 mL de solución acuosa 1 M de ácido cítrico a la solución 0.1 M de Ni²⁺ la relación molar metal/ácido cítrico fue 1:1. A continuación se agregó a la mezcla anterior 10 mL de etilenglicol, este proceso se realizó a temperatura ambiente y agitación constante. Para ajustar el pH a 8 se adicionó de forma continua hidróxido de amonio (NH₄OH) al 30%. Posteriormente, se incrementó la temperatura hasta 90 °C y se mantuvo por 4 horas con el objetivo de promover las reacciones de hidrólisis, esterificación, poliesterificación y formación de geles. Una vez transcurrido el tiempo de reacción y formación del

gel (solución altamente viscosa), esta se sometió a diferentes procesos térmicos de precalcínación y calcínación. Para el proceso de precalcínación, se tomó la mitad del volumen total de los geles obtenidos y se depositaron en un crisol, la otra mitad se almaceno en un vial sellado para su posterior uso en deposición de películas. La alícuota de los geles transferidos en el crisol se precalcínó a una temperatura de 250 °C durante 2 horas en un horno a condiciones de presión atmosférica. Este proceso térmico dio lugar a una resina polimérica carbonacea de color negro la cual contenía partículas cristalinas de NiOx, esta resina se colocó en un mortero de pistilo y se macero, A continuación se calcino la resina a 800°C durante 1 hora para eliminar el exceso de carbono y dar paso a la formación de NiOx en forma de polvo ultrafino con un alto grado de pureza. Este polvo se macero para homogenizar el tamaño de partícula, seguidamente se realizaron varios lavados con etanol y se sónico durante 10 min. Finalmente se filtró la muestra de NiOx y se colocó en un desecador con sílice durante un día.

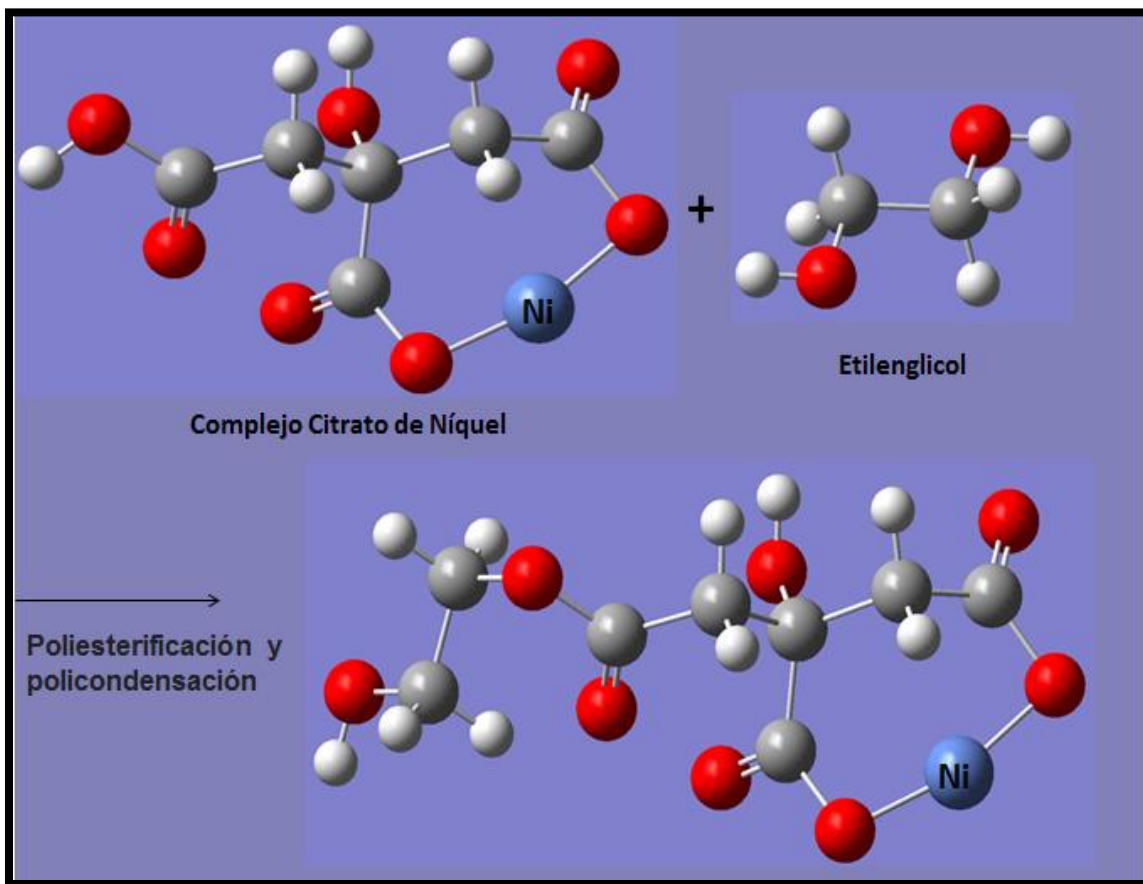
El polvo obtenido se caracterizado por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía Infrarroja (IR), espectroscopía Raman y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).

La metodología del proceso síntesis de NiOx antes descrita se basó en el método sol-gel modificado o método Pechini. Este procedimiento químico permite obtener nanopartículas cerámicas u óxidos metálicos a partir de reacciones de poliesterificación de complejos metálicos ácidos. Este método se basa en la formación de quelatos metálicos entre un ácido carboxílico (ácido cítrico) y una sal metálica. Los quelatos formados al ser calentados en presencia de un alcohol polihidroxílico (etilenglicol) producen una reacción de poliesterificación, generando de esta manera un polímero transparente o resina homogénea. Durante el proceso de calentamiento el gel formado pasa por varias etapas: eliminación de alcoholes, eliminación de agua y del hidróxido de amonio adicionado, formación de poliéster y estabilización del material órgano-metálico como gel polimérico. A continuación

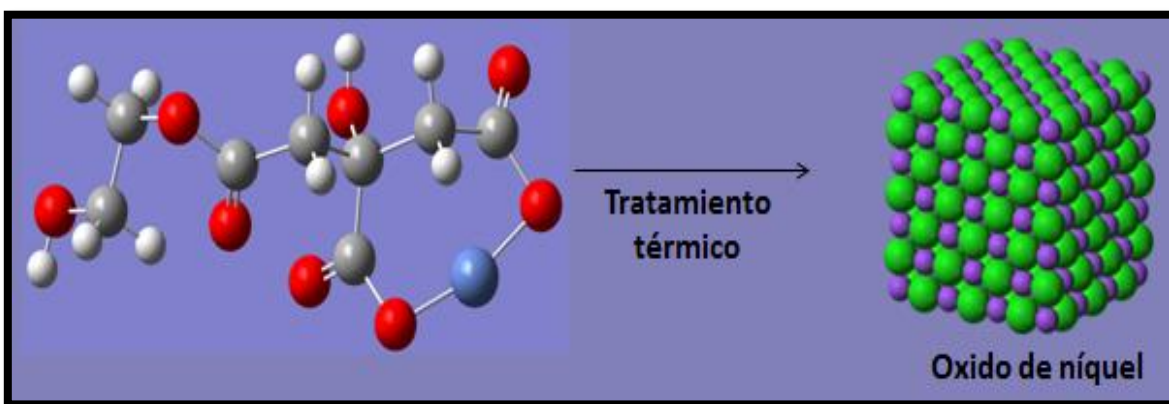
se describen los mecanismos de reacción implicados en cada uno de los pasos del proceso de síntesis de óxido de níquel no estequiométrico (NiOx):



(a)



(b)



(c)

Fig.4-1 (a), (b) y (c) Mecanismo de reacción para la síntesis de óxido de níquel empleando el método sol-gel modificado.

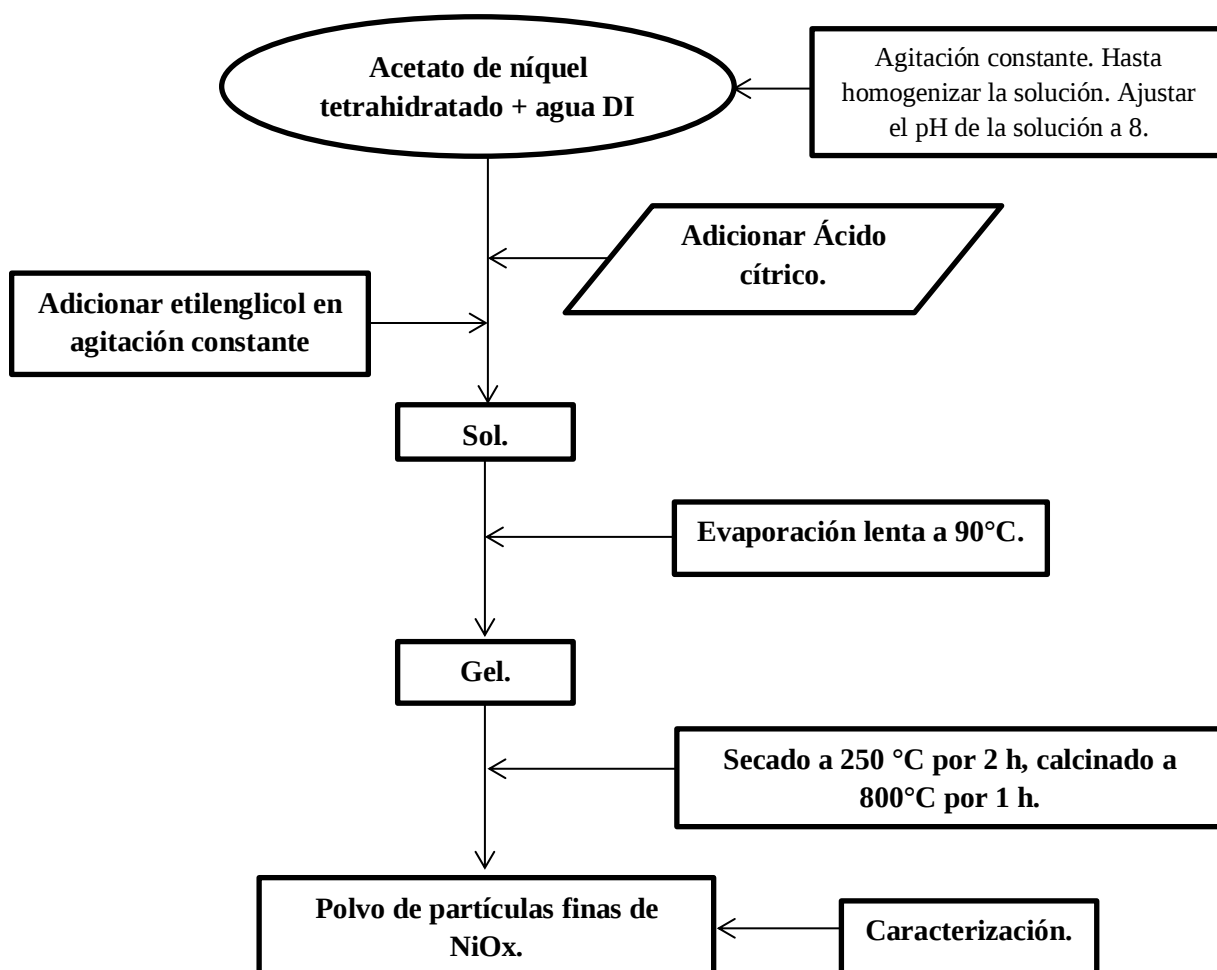


Fig.4-2 Diagrama de flujo del método de síntesis de NiO_x .

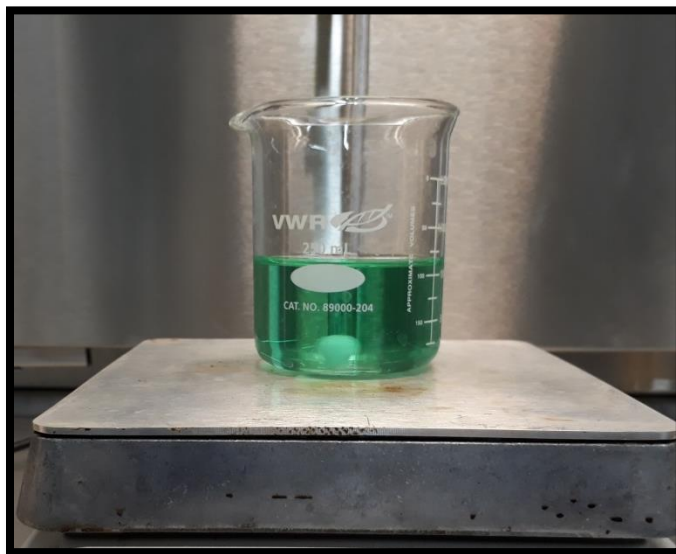


Fig.4-3. Solución precursora 0.1 M de Ni^{2+} en H_2O DI.

El color verde de la solución se atribuye al ion níquel II (Ni^{2+}) coordinado octaédricamente con 6 moléculas de H_2O , formando así el hexaacuocomplejo de níquel (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Estas transiciones electrónicas metal-ligando en el níquel coordinado con ligandos oxígenos se dan en longitudes de onda de 660 y 725 nm del espectro visible.



Fig.4-4. Solución precursora 0.1 M de Ni^{2+} + ácido cítrico + etilenglicol, ajustada a pH 8 con NH_4OH .

El cambio de color de la solución se atribuye a un desplazamiento hipsocrómico debido al aumento del desdoble energético, provocado por la formación del complejo hexaamin de níquel (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ una vez agregado el NH_4OH para ajustar el pH a 8. Este comportamiento es consistente con el color azul de la solución.



Fig.4-5. Geles precursores de NiOx, solución altamente viscosa.

Los geles exhiben un color verde parecido a la solución inicial, esto se debe a la formación de la red polimérica entre el Ni^{2+} , el ácido cítrico y la esterificación con el etilenglicol. El níquel queda enlazado con los oxígenos de grupos ácidos carboxílicos del ácido cítrico y este a su vez se policondensa con el etilenglicol formando el gel (solución altamente viscosa).



Fig. 4-6. Geles depositados en un crisol para ser sometidos al proceso de precalcinado.



Fig. 4-7. Resina polimérica carbonacea producto del proceso de precalcinación del gel a 250°C durante 1 hora.



Fig. 4-8. Resina polimérica carbonacea macerada y lista para el proceso de calcinación.



Fig.4-9. Polvo cerámico de NiO_x obtenido después del proceso de calcinado a 800°C durante 1 hora.

Desde la Fig.4-2 hasta la Fig.4-8, se muestran las imágenes que describen cada una de las etapas llevadas a cabo en el proceso de síntesis de polvo cerámico de óxido de níquel no estequiométrico.

4.2 Deposición de películas delgadas de (NiO_x)

Para la deposición de los geles precursores de NiO_x, se empleó la técnica de deposición por giro (spin-coating) y su posterior recocido térmico para la formación de películas de NiO_x. En este apartado se describen a detalle la metodología implementada y las variables involucradas en el proceso de deposición de las películas de NiO_x.

4.2.1 Condiciones para la deposición de las películas por (Spin- Coating)

Para la deposición de los geles se realizaron a priori varios ensayos, con el objetivo encontrar las mejores condiciones de depósito. Para ello se tuvieron en cuenta las siguientes variables: tiempo, volumen y velocidad de giro.

Para los ensayos de deposición se tomó un sustrato de cuarzo virgen de forma circular con un diámetro de 2.5 cm. Sobre este sustrato se depositó el gel utilizando una pipeta de transferencia, se emplearon 3 volúmenes estos fueron: 5,8 y 10 gotas. Los tiempos fueron: 20,40 y 60 s respectivamente y se emplearon 3 velocidades de giro medidas en rpm. Cabe mencionar que el equipo de (spin-coating) utilizado para la deposición, es un equipo genuino y no posee un sistema digital que permitiera conocer las velocidad de giro, por esta razón se realizaron 3 señalizaciones en el botón regulador de velocidad, señal 1: velocidad inferior, señal 2: velocidad intermedia y señal 3: velocidad máxima. Luego de repetir los ensayos una y otra vez, se determinó que las mejores condiciones de depósito eran 10 gotas que cubrieran toda la superficie del sustrato y aplicar la velocidad máxima durante 40 s.

Tiempo	Velocidad de giro	Volumen
40 s	Máxima rpm	10 gotas

Tabla.4-1. Parámetros de deposición.

Los parámetros descritos en la tabla 4-1, se utilizaron para depositar geles en 3 sustratos de cuarzo con las mismas características a estas 3 muestras se les vario únicamente las temperatura y condiciones de recocido, en la sección 4.2.2 se describen las condiciones de recocido térmico de las películas depositadas.

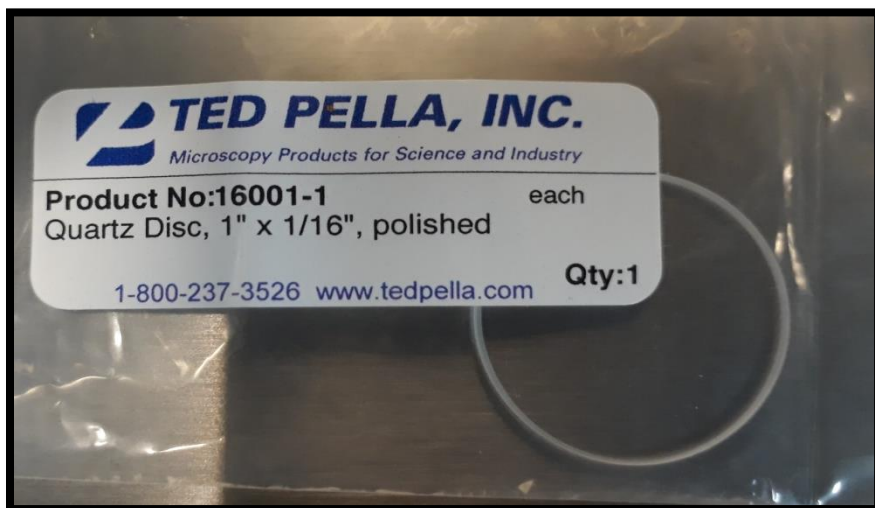


Fig.4-10. Sustrato de cuarzo.



Fig.4-11. Equipo de deposición por giro (spin-coating).

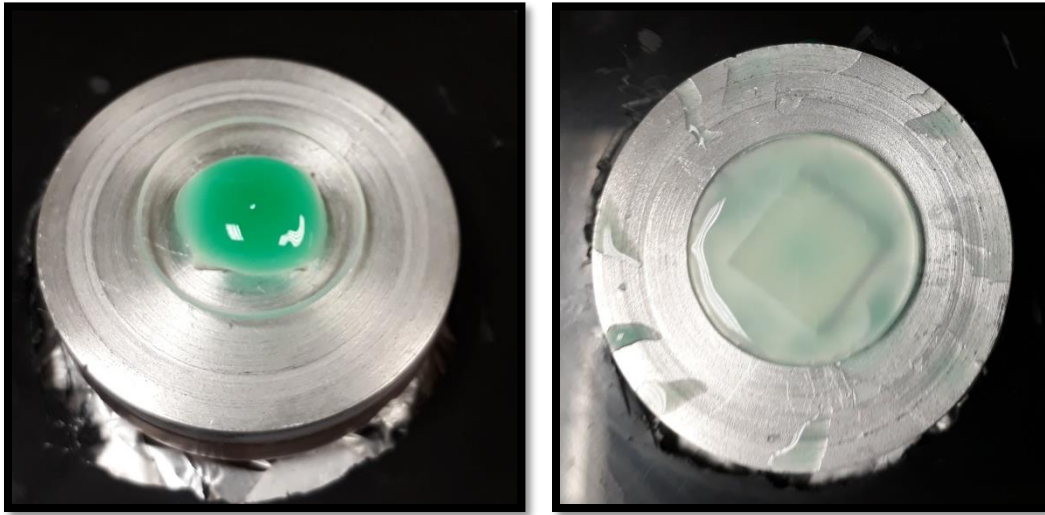


Fig.4-12. (izquierda) deposición del gel antes del giro, (derecha) recubrimiento del gel sobre el sustrato después del giro.

El sustrato se fijó al soporte metálico del equipo de deposición utilizando una cinta adhesiva.



Fig.4-13. Película de gel preparada para recocido térmico.

4.2.3 Proceso de recocido de las películas delgadas depositadas

Las temperaturas utilizadas en el proceso de recocido térmico se determinaron a partir del análisis del termograma arrojado por la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) (ver capítulo 5, sección 5.4). La etapa de recocido térmico es muy crítica en el proceso de crecimiento de materiales sobre una superficie, las películas a crecer tienen una dependencia directa del tiempo y la temperatura de recocido, por esta razón es muy importante optimizar estas variables, puesto que la generación de defectos en las películas son a causa del tratamiento térmico. En la literatura se reportan tiempos de 1 a 2 horas y temperaturas de 275 a 400°C para películas de óxido de níquel no estequiométrico (NiOx) [44]. Teniendo en cuenta lo anterior se establecieron las siguientes condiciones de recocido:

Muestra	Temperatura de recocido	Tiempo de recocido	Rampa
NiOx-350	350 °C	1 h	-
NiOx-400	400 °C	1 h	-
NiOx-400	400 °C	-	5°C/min

Tabla.4-2. Condiciones de recocido térmico de las películas de (NiOx).

Capítulo 5

Resultados y discusiones

5.1 Caracterización por espectroscopias

5.1.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FT-IR)

La presencia del enlace Ni-O presente en la muestra de óxido de níquel no estequiométrico en forma de polvo cerámico, se determinó por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). El equipo de espectroscopia utilizado fue un *SPECTRUM ONE FT-IR SPECTROMETER PERKIN ELMER* el cual se muestra en la siguiente figura:



Fig.5-1. Espectrómetro FT-IR.

El análisis de la muestra se realizó en modo transmisión, para ello se preparó una pastilla de KBr con la muestra a caracterizar, en este caso polvos de NiOx. El análisis de la muestra por espectroscopia (FT-IR) en modo transmisión arrojó los siguientes resultados:

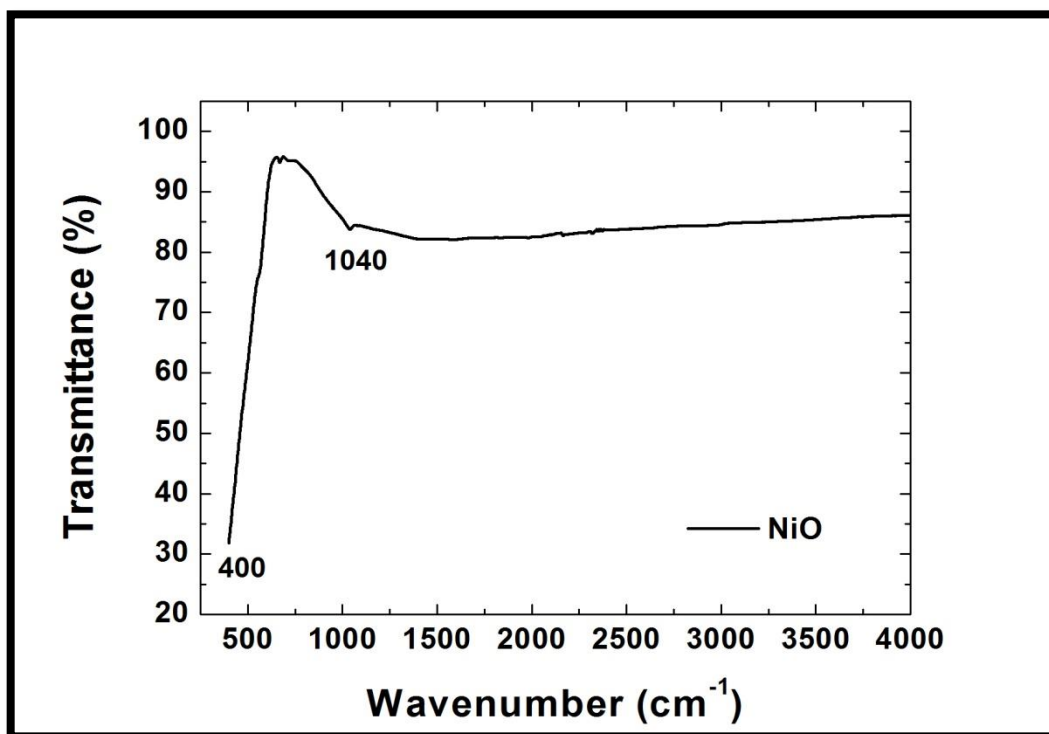


Fig.5-2. Espectro FT-IR de NiO_x en forma de polvo calcinado a 800°C .

Los enlaces metal-oxígeno por lo general absorben en la longitud de ondas comprendidas en el rango del espectro infrarrojo lejano, estas transiciones son débiles y las bandas de absorción de compuestos tales como óxidos metálicos experimentan absorción en este rango del espectro. El espectrómetro utilizado para el análisis, trabaja en el rango del IR medio y por tanto no se logra ver por completo la banda de absorción del enlace Ni-O. Sin embargo se puede observar en el espectro el inicio de la banda de absorción característica debido al estiramiento del enlace Ni-O a 405 cm^{-1} , esta información nos confirma la presencia del enlace Ni-O presente en la muestra y corrobora los valores reportados en la literatura [45,46].

5.1.2 Espectroscopía Raman

La caracterización por espectroscopia Raman, se realizó en un espectrómetro *RAMAN STATION 400F PERKIN ELMER*. Con una fuente de laser de 280 mW de potencia y una longitud de onda de 785 nm.



Fig.5-3. Espectrómetro Raman.

Para el análisis de la muestra de NiO_x , se preparó una pastilla con el material con el objetivo de compactar el polvo de NiO_x y obtener una mejor señal en Raman. La pastilla de NiO_x de forma circular con un diámetro de 1cm, se preparó utilizando en un pastillero con presa hidráulica (mismos empleados en FT-IR, para preparación de pastillas de KBr), se aplicó una presión de 20 MPa, logrando así compactar el polvo de NiO_x .

El análisis de la muestra por espectroscopia Raman, arrojó los siguientes resultados:

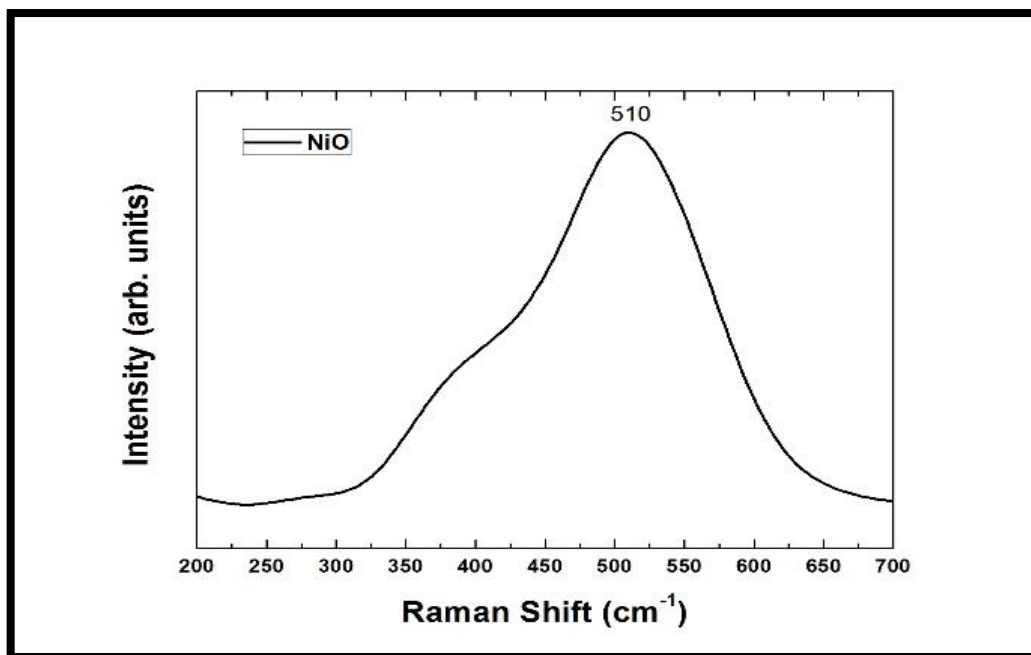


Fig.5-4. Espectro Raman de NiO_x en forma de polvo calcinado a 800°C .

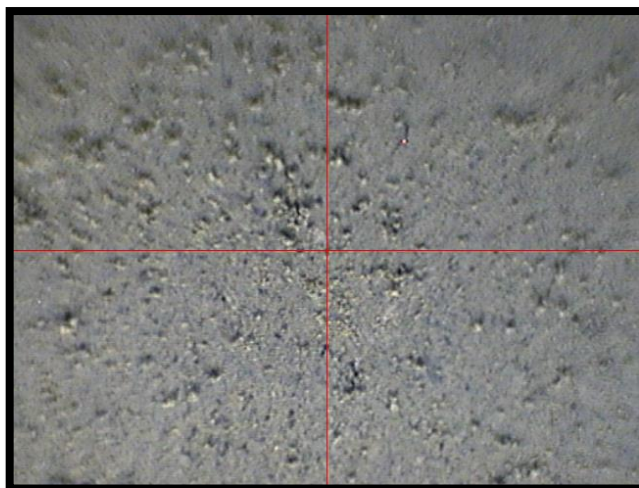


Fig.5-5. Fotografía de la muestra de NiO_x tomada en la cámara del espectrómetro Raman y enfocada con la fuente laser.

El espectro Raman exhibió un pico fuerte y amplio a 510 cm^{-1} debido al modo de estiramiento del enlace Ni-O [47]. Esta información confirma y fortalece los resultados obtenidos por espectroscopia FT-IR.

5.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

Los espectros XPS a nivel del núcleo de NiO_x se obtuvieron utilizando un sistema de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), equipado con una fuente de rayos X monocromática Al K α (1487 eV) con un tamaño de punto de 400 μm . La presión base del sistema fue de 6×10^{-10} mTorr. Las muestras de polvo se montaron en una cinta de carbono de doble cara. La energía del paso del analizador para el espectro inspección fue de 150 eV, mientras que para los escaneos de Ni 2p de alta resolución (no se muestra en este trabajo), los O 1 y C 1 fueron 50 eV. Se obtuvieron escaneos especiales con una resolución de 10 eV para Ni 2p $_{3/2}$. La referencia interna para la corrección por desplazamiento de carga fue C 1s a 284,6 eV. Los datos brutos de Ni 2p $_{3/2}$ se ajustaron con parámetros determinados en [48] donde el pico principal de Ni^{2+} (para NiO) se combinó con 4 satélites con intensidades y posiciones relativas dadas. Los datos de O 1s se ajustaron teniendo en cuenta los resultados en [49, 50] donde se llevó a cabo un estudio exhaustivo para la interpretación del espectro de XPS de diferentes compuestos de níquel. Los empates teóricos presentados en este trabajo combinan Gaussian-Lorentzian (70% -30%) curvas y fondo de tipo Shirley. Dado que los picos de Ni 2p del hidróxido de níquel y otras especies químicas de níquel son amplios y cercanos en la energía de unión, se agruparon en un único pico (y un satélite).

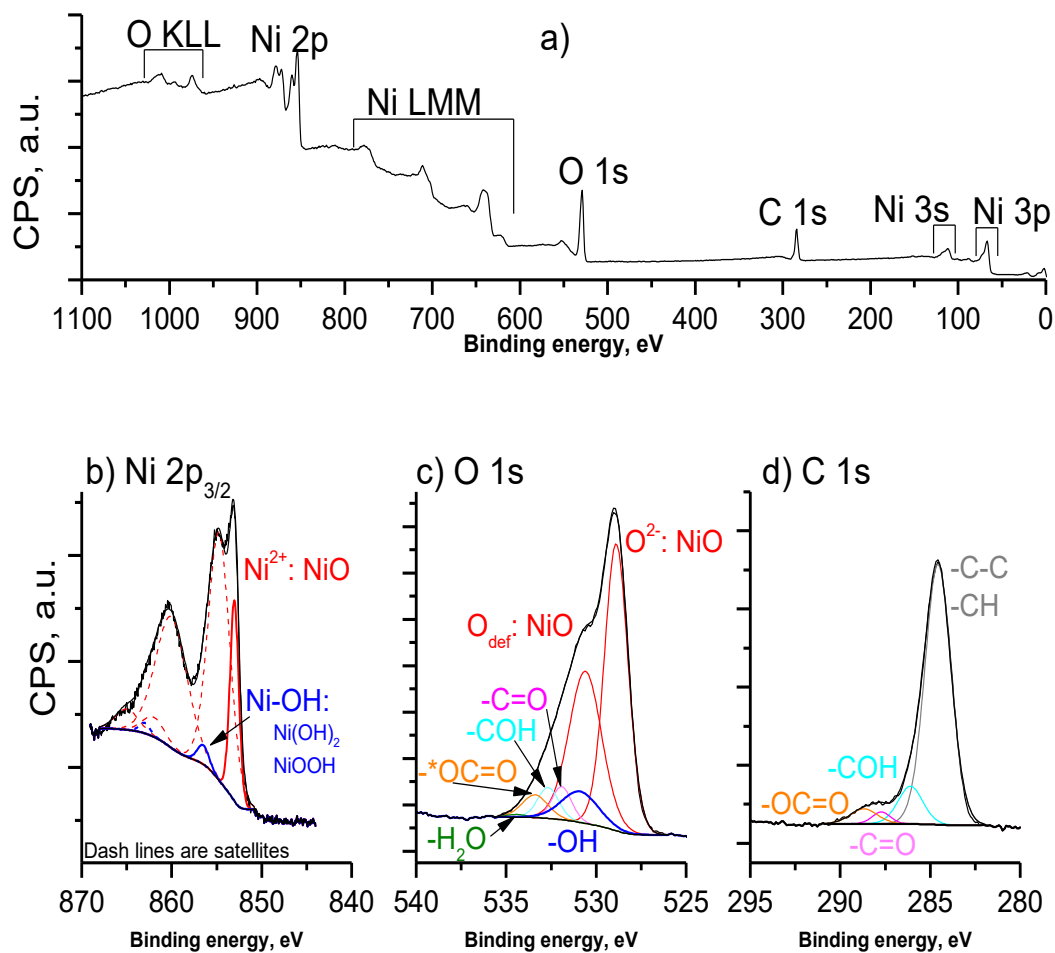


Fig. 5-6. Espectro de inspección XPS (a) y espectros de alta resolución (b), (c), (d) de la muestra de NiO.

La Figura 5-6 (a) muestra el espectro de la encuesta XPS de la muestra de NiOx. Solo se ven tres picos de Ni, O y C, lo que confirma que no hay contaminaciones extrañas. Las Figuras 5-6 (b) - (d) muestran los espectros de Ni 2p_{3/2}, O 1s y C 1s, respectivamente. Ni 2p_{3/2} fue equipado empatado con un pico principal a 853.0 eV para Ni²⁺ en NiO. Además, se observa un pequeño pico a 856,5 eV de compuestos de hidróxido de Ni como Ni(OH)₂ y/o NiOOH (etiquetados como Ni-OH). La relación de intensidad de hidróxido de NiO:Ni es de aproximadamente 8:1, que muestra una concentración mucho mayor de NiO. La región O 1s se empató con dos picos relacionados con NiO, a 528.9 y 530.6 eV. El primero fue asignado al oxígeno dentro del cristal de óxido (O²⁻) y el segundo al oxígeno adyacente a las vacantes de Ni (Odef). Se asignó un pico relativamente pequeño a 530,9 eV a los grupos -OH, lo que se correlaciona con el pico de hidróxido de níquel encontrado a 856,5 eV. Además, se detectaron algunas especies de oxígeno asociadas al carbono. Estas especies también se ven en la región C 1s. -COH (286,1 eV), -C = O (287,7 eV) y -OC = O (288,7 eV). El pico C-C / -CH a 284,6 eV es el pico dominante.

5.2 Caracterización estructural

5.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

A continuación se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos-X:

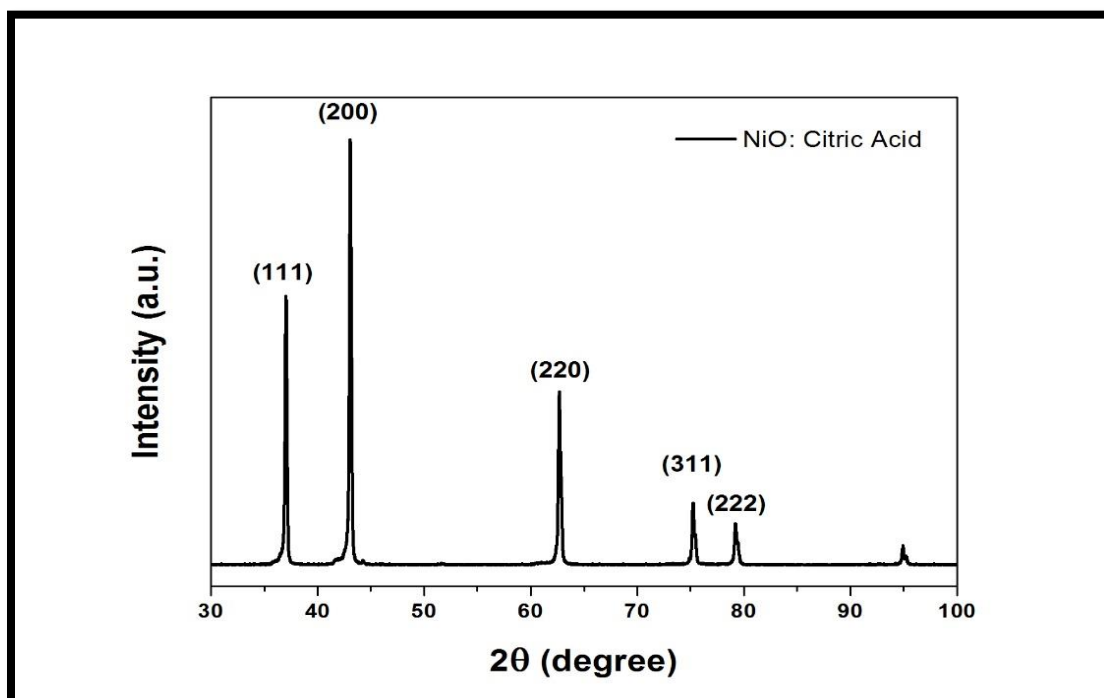


Fig.5-9. Difractograma de NiO_x en forma de polvo.

El difratograma muestra los patrones típicos de difracción de rayos-X de nanocristales de NiO_x obtenidos después del tratamiento de calcinación en atmósfera de aire a 800 ° C. Este difratograma exhibe la existencia de picos de difracción fuertes y agudos a 2θ valores 36.7, 42.86 y 62.5, los cuales muestran los planos cristalográficos del material correspondientes a (1 1 1) (2 0 0) y (2 2 0) estos indicaron la formación de óxido de níquel cúbico con elevado grado de pureza en fase (bunsenita, estructura de tipo NaCl) [50,51]. Por consiguiente la muestra de NiO_x a alta temperatura presenta una cristalinidad bien definida. Esto robustece los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, puesto que el espectro obtenido por esta técnica muestra un comportamiento típico de materiales en fase cristalina.

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia dispersiva de rayos-X (EDS)

La caracterización morfológica, estructural y de composición química elemental de NiOx en forma de polvo cerámico y de película, se realizó mediante un equipo de microscopia electrónica de barrido modelo (JEOL-JSM60LA), el cual tiene acoplado un sistema de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS), este detector permitió la determinación de la composición química elemental de las muestras en áreas específicas de las superficies de estas.



Fig.5-10. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

- **Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis EDS de NiO_x en forma de polvo cerámico:**

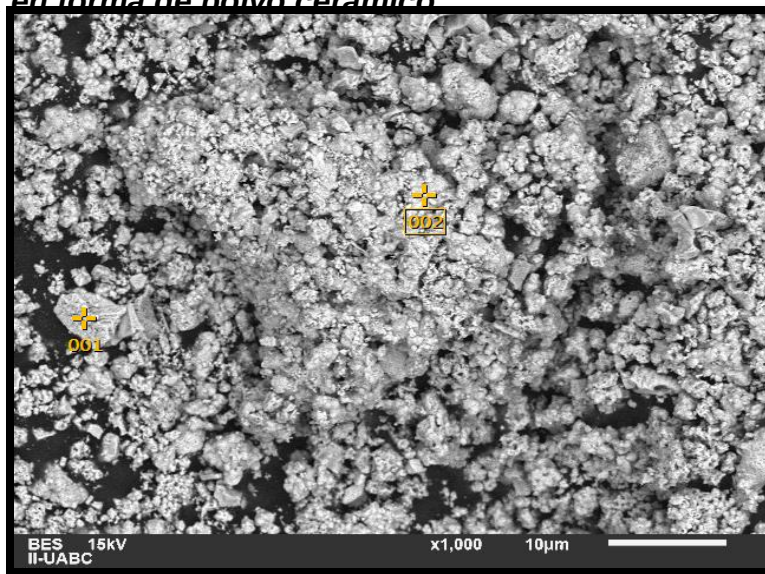


Fig.5-11. Imágenes SEM de NiO_x -calcinado a 800°C.

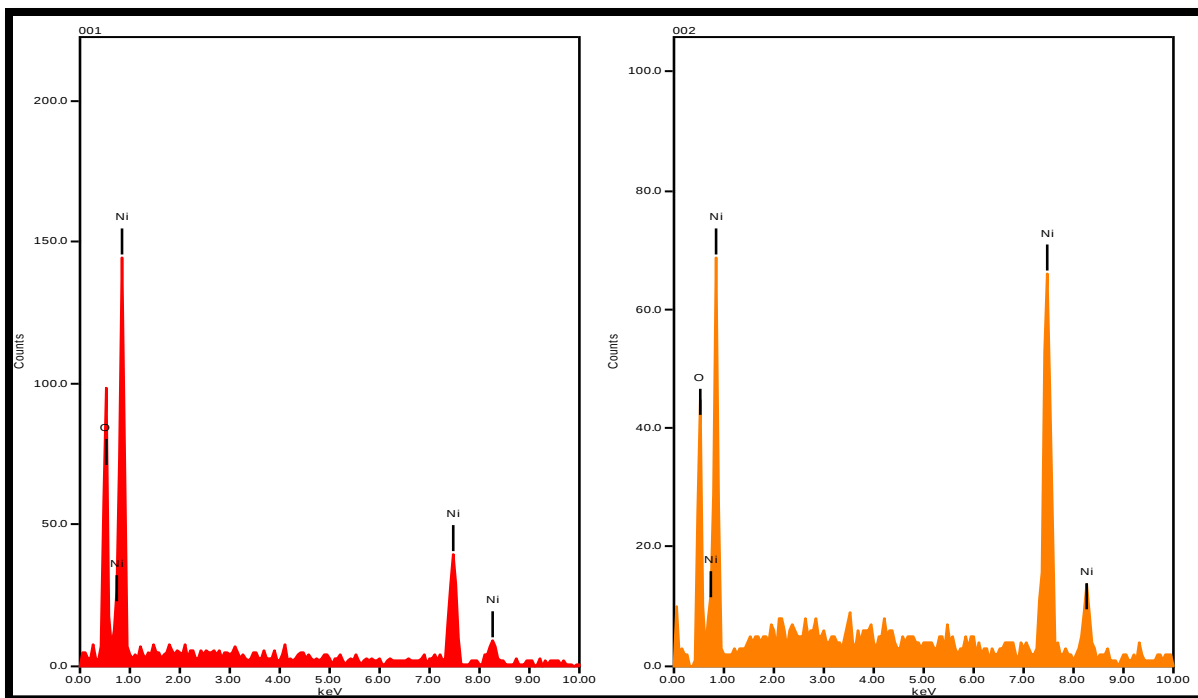


Fig.5-12. Espectros EDS de NiO_x -calcinado a 800°C.

El análisis químico elemental por EDS revela la composición química de la muestra de NiO_x . Los espectros tomados en 2 puntos de la superficie del polvo de NiO_x , muestran que los únicos átomos presentes en la muestra son níquel y oxígeno efectivamente. Las imágenes de SEM muestran el tamaño en el orden de micrómetros de los cristales de NiO_x sintetizados. Esta información confirma que el proceso de síntesis utilizado conlleva a la obtención de un material con elevado grado de pureza y sin rastros de otros elementos.

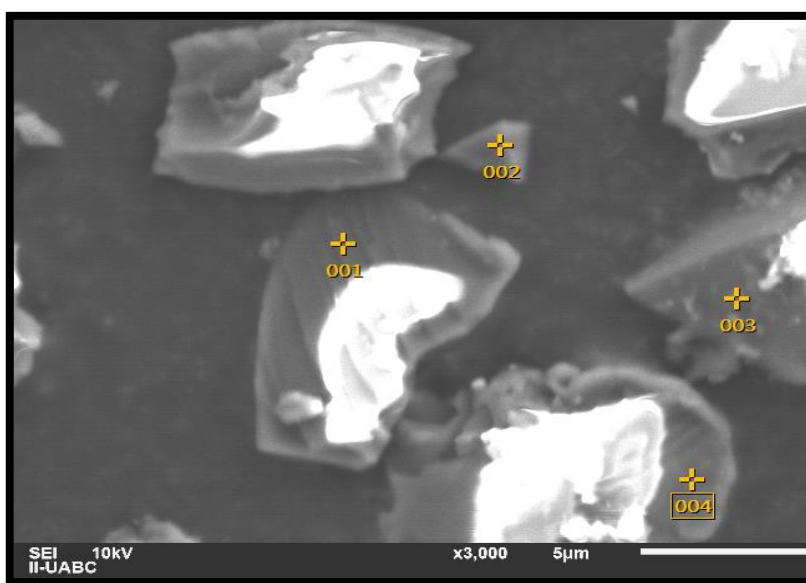


Fig.5-13. Imágenes SEM de NiO_x - precalcinado a 250°C.

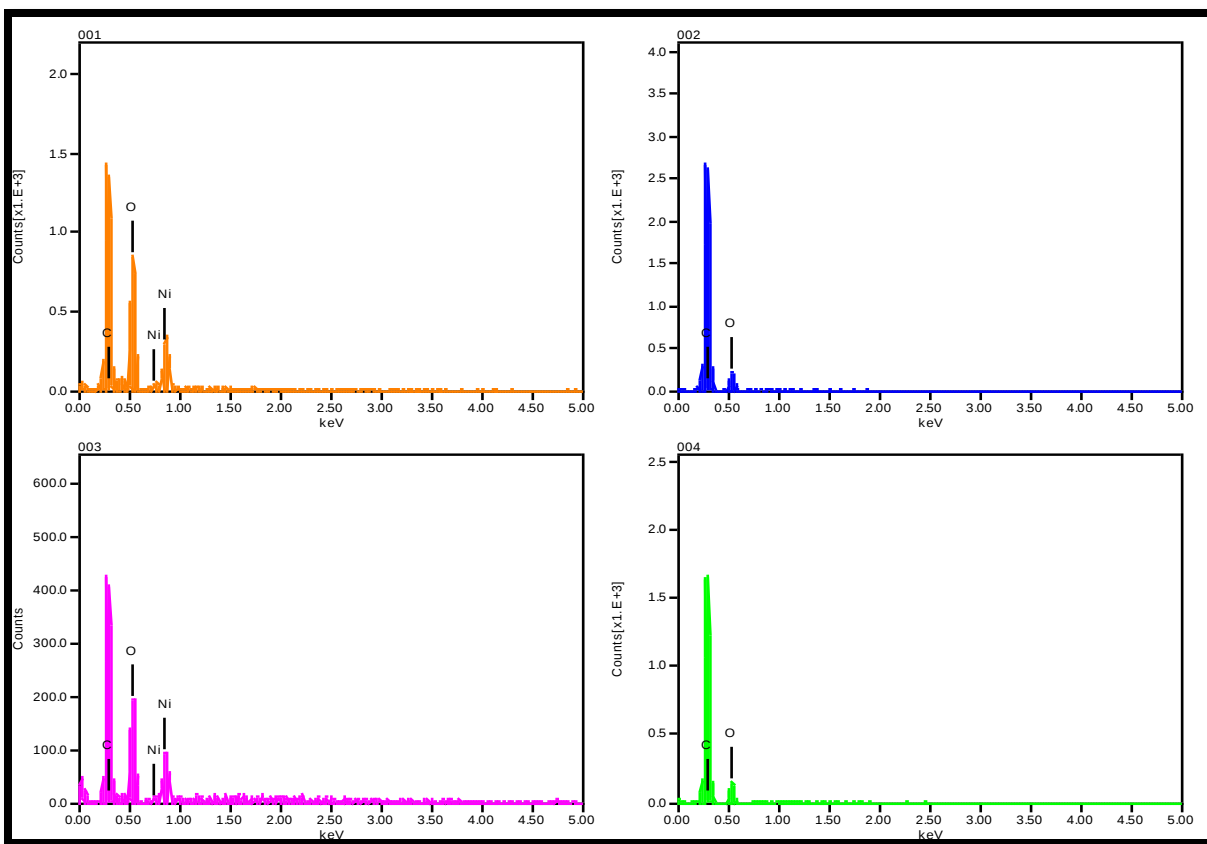


Fig.5-14. Espectros EDS de NiO_x -precalcinado a 250°C .

El análisis de EDS de la muestra de NiO_x -precalcina a 250°C , muestra la presencia de átomos de carbono en el material, esto es a causa de la formación de la resina polimérica carbonacea. Estos resultados también se atribuyen a que la temperatura de precalcina no es suficiente para eliminar la materia orgánica presente en el material por esta razón aparece la presencia de carbono. La comparación de los resultados de las dos muestras (precalcina y calcina) determinan que la temperatura y el proceso de tratamiento térmico son cruciales en la eliminación de impurezas y obtención de un material libre de estas.

- **Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis EDS de películas de NiO_x depositadas sobre sustratos de cuarzo y recocidas a diferentes temperaturas:**

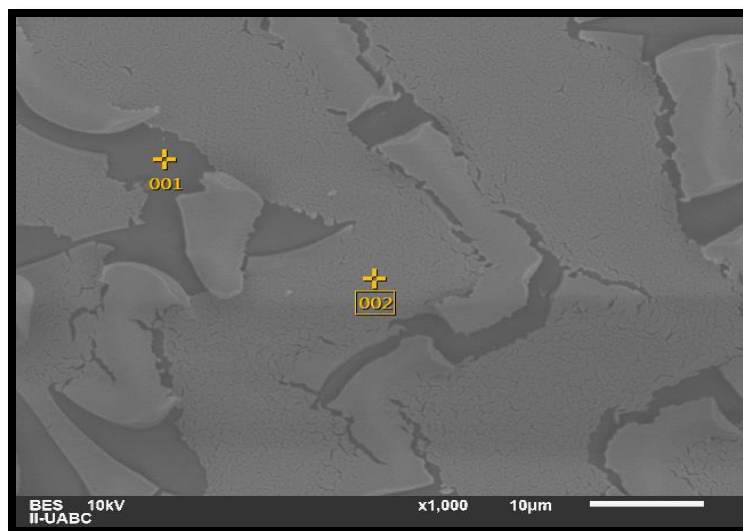


Fig.5-15. Imagen SEM de películas de NiO_x recocida a 350°C durante 1 h.

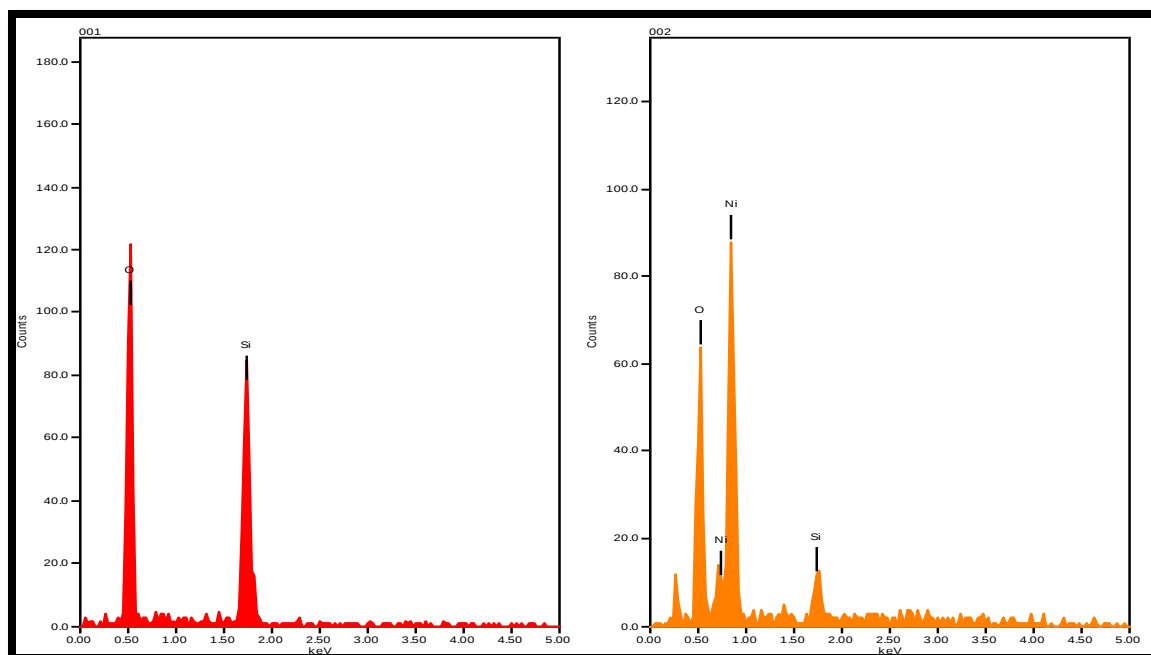


Fig.5-16. Espectros EDS de la película de NiO_x recocida a 350°C durante 1h

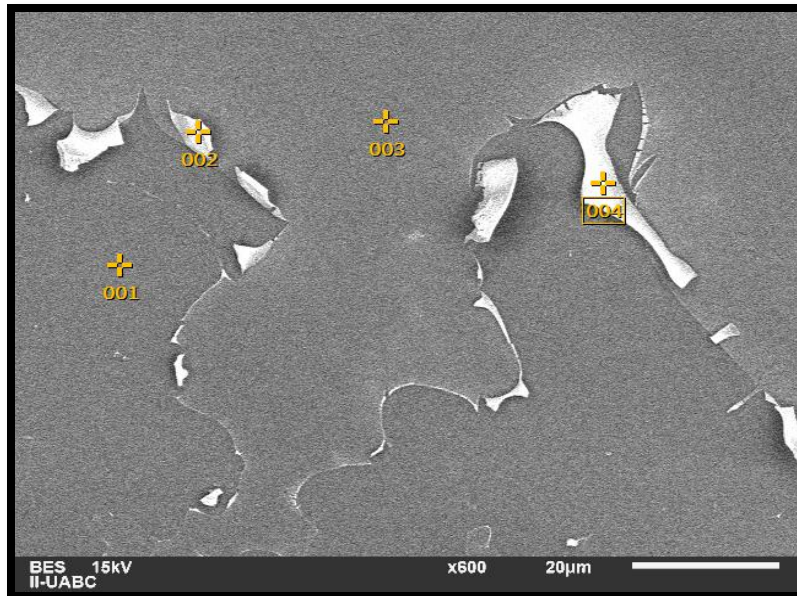


Fig.5-17. Imagen SEM de películas de NiO_x recocida a 400°C durante 1 h.

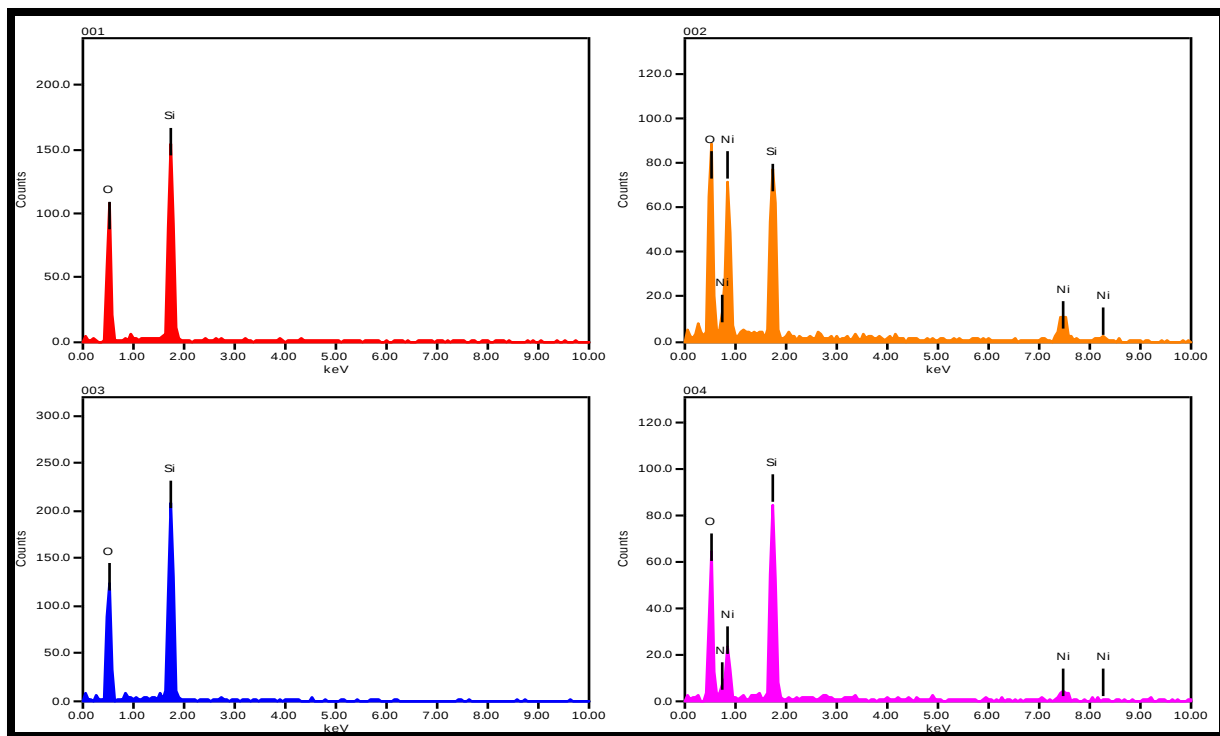


Fig.5-18. Espectros EDS de la película de NiO_x recocida a 400°C con rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$

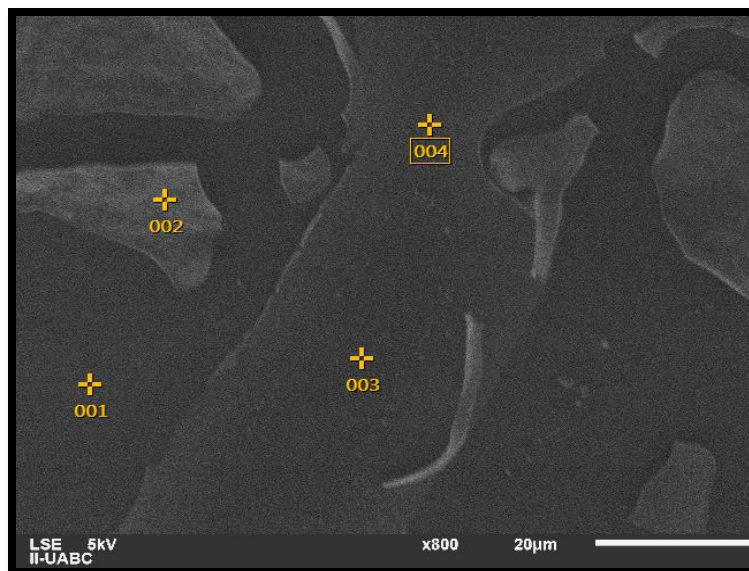


Fig.5-19. Imagen SEM de películas de NiOx recocida a 400°C con rampa de 5°C/min.

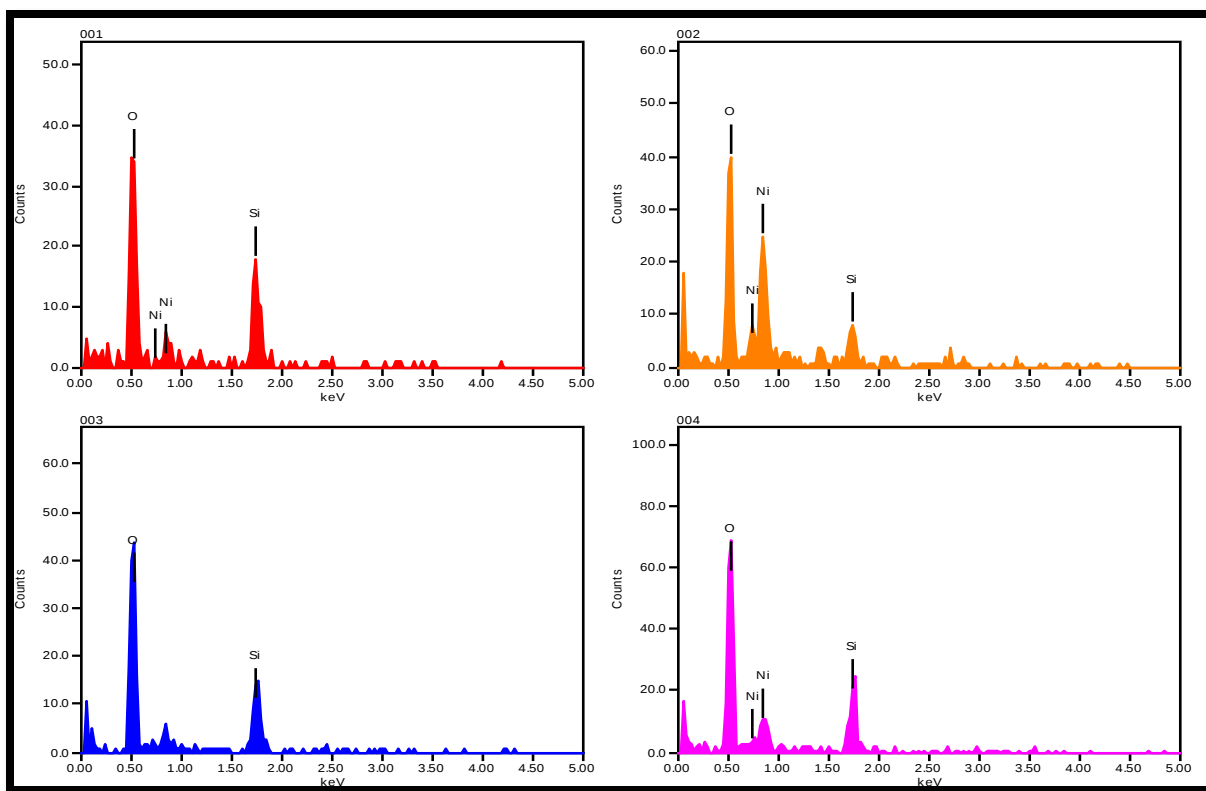
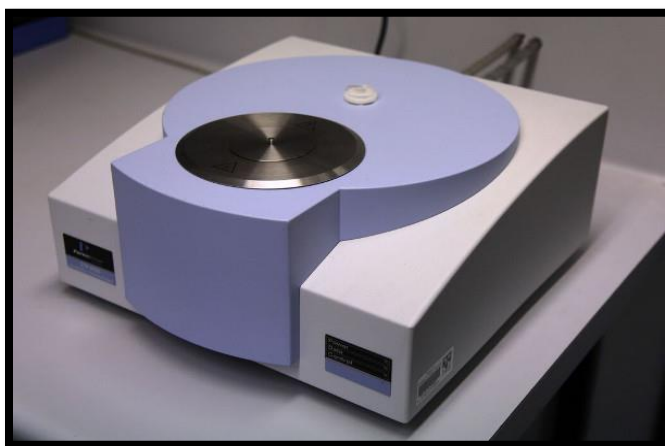


Fig.5-20. Espectros EDS de la película de NiOx recocida a 400°C con rampa de 5°C/min.

Antes de analizar los resultados de microscopia electrónica y EDS, es importante mencionar que se realizaron múltiples ensayos de recocido térmico de las películas de NiO_x depositadas, esto se llevó a cabo con el objetivo de optimizar las variables comprometidas en el tratamiento térmico de las películas depositadas por (spin-coating). Las variables que se estudiaron fueron los tiempos y temperaturas de recocido. También se tuvo en cuenta las rampas de enfriamiento y calentamiento de las muestras. Al final de estos pruebas preliminares, se tomaron las 3 muestras que presentaron mejores resultados, cabe mencionar que estas muestras no son excepcionales en comparación con los depósitos y recocidos térmicos de las muestras de ensayo. Todas las películas depositadas bajo las condiciones establecidas resultaron con defectos y daños en la superficie. En términos generales no se logró obtener una película homogénea, continua ni mucho menos delgada, desde el proceso de deposición hasta la etapa de recocido se presentaron defectos superficiales y morfológicos, sin embargo se puede rescatar el hecho de que los análisis de EDS muestran que si hubo crecimiento del material de interés (NiO_x). Por otro lado, también es importante mencionar que el análisis elemental arroja porcentajes de composición elemental para silicio (Si), oxígeno (O) y níquel (Ni) en las 3 muestras caracterizadas respectivamente. El silicio proviene del sustrato de cuarzo, un porcentaje de oxígeno proviene del óxido de níquel formado y el otro porcentaje del sustrato. Las figuras 5-15, 5-17 y 5-1, muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de las películas de NiO_x depositadas. Se puede observar que guardan una relativa similitud en cuanto a la morfología. Las películas presentan estrés lateral, esto se debe al rompimiento de los enlaces de la red polimérica orgánica, que al ser sometida al tratamiento térmico se separa y genera grietas en la superficie, por consiguiente se desprenden del sustrato. Este fenómeno no permite el crecimiento adecuado del film continuo sobre el sustrato y por tal motivo estas películas formadas no pueden ser empleadas para la fabricación de dispositivos electrónicos, los cuales requieren una película delgada de alta calidad en términos de cristalinidad, uniformidad, espesor y tamaño de grano. Todas las variables anteriores son difíciles de controlar utilizando la técnica de spin-coating.

5.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las temperaturas de recocido y demás procesos térmicos estudiados y aplicados en este trabajo, se determinaron mediante la técnica de termogravimetría (TGA), se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico modelo (*THERMAL FURNACE THERMCO BLUE M*).



.Fig.5-20. Equipo de termogravimetría

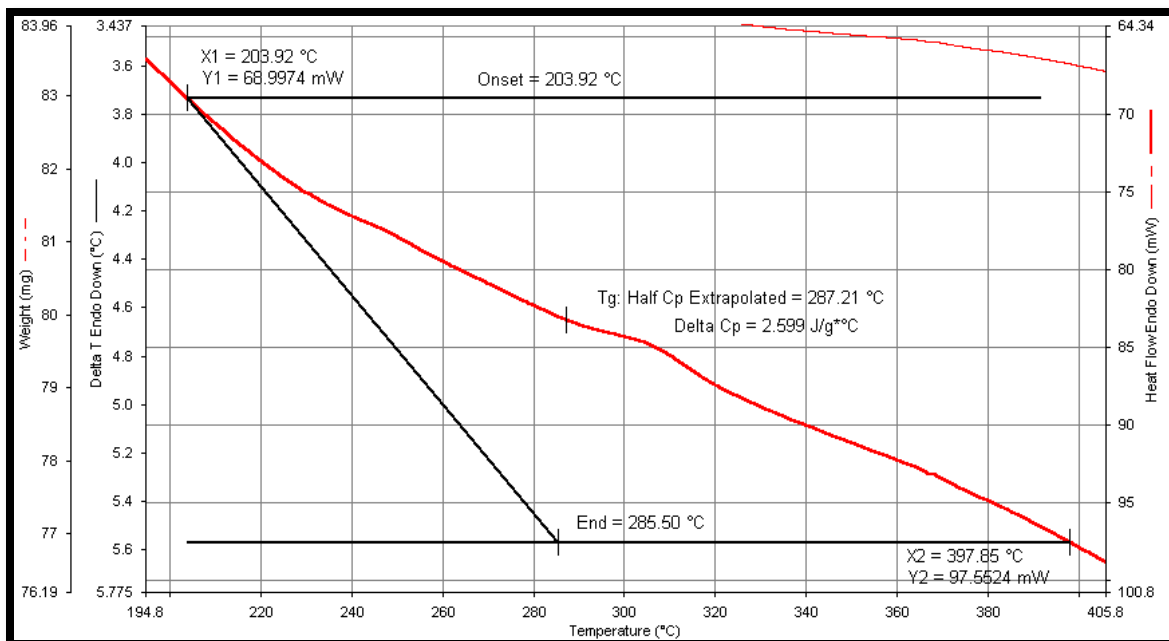


Fig.5-21. Termograma de la solución precursora de NiOx.

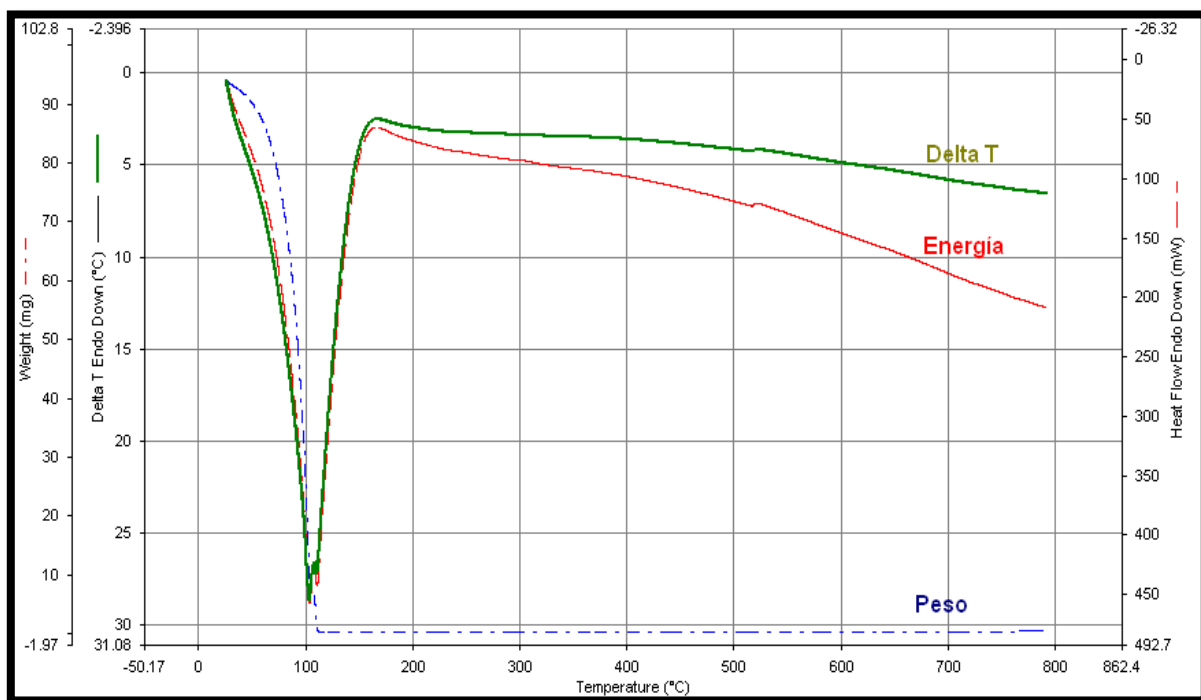


Fig.5-21. Termograma DSC de la solución precursora de NiOx.

El análisis termogravimetrico (TGA) de la solución precursora de NiOx, se realizó tomando una alícuota muy pequeña de la muestra, esta se transfirió a un crisol para TGA y se hizo un barrido desde la temperatura ambiente hasta 800 °C, la rampa utilizada fue de 10°C/min. El termograma muestra una temperatura de transición vítrea de 397.85 °C y el diagrama de DSC muestra un cambio de energía y de peso considerable a 100°C aproximadamente, está perdida de energía y peso de la muestra se debe a las reacciones de hidrolisis y evaporación del solvente (pico endotérmico). Luego se produce un ligero cambio exotérmico debido a las reacciones de cristalización y cambio de fase vítrea. A partir de este análisis se determinaron los rangos de temperatura de los recocidos térmicos. Los resultados arrojados por esta técnica son consistentes con la literatura [44].

Capítulo 6

Conclusiones y trabajos futuros

6.1 Conclusiones generales

El método de sol-gel modificado propuesto en este trabajo conduce a una síntesis exitosa de óxido de níquel de alta pureza. Las imágenes SEM de muestra calcinada muestran cristales con un tamaño del orden de micrómetros. Los resultados de EDS y XPS revelaron solo la presencia de níquel y oxígeno en el material calcinado. Adicionalmente, los espectros de XPS indicaron que el óxido de níquel obtenido es estequiométrico. Las mediciones de Raman y FTIR muestran los picos característicos de NiOx. El patrón de difracción de XRD reveló una estructura cristalina cúbica del material sintetizado. El método propuesto tiene varias ventajas, que lo hacen atractivo para posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, los más importantes de los cuales son: es simple, efectivo, respetuoso con el medio ambiente y económico.

Por otro lado, podemos concluir que la técnica de spin coating no es la apropiada para la deposición de películas delgadas de óxido de níquel, puesto que las películas obtenidas presentan muchos defectos provocados por el control de los parámetros de deposición por el método empleado y por el proceso de recocido térmico.

6.2 Trabajos futuros

- ❖ Continuar con el proceso de formación académica del posgrado, desarrollando el proyecto de investigación titulado (Síntesis y caracterización de NiO_x, Al₂O₃ y ZnO para aplicaciones en dispositivos electrónicos) para obtener el grado de doctor en ciencias.
- ❖ Sintetizar y caracterizar otros óxidos metálicos tales como ZnO y Al₂O₃ para su aplicación en forma de película delgada en dispositivos electrónicos.
- ❖ Sinterizar los polvos de ZnO, Al₂O₃ y NiO_x, para preparar target que se utilizaran para depositar las películas delgadas sobre diferentes sustratos mediante la técnica de sputtering.
- ❖ Realizar estancias nacionales e internacionales que permitan el intercambio de conocimientos y el fortalecimiento del proyecto de investigación y a su vez poder depositar los materiales por medio de otras técnicas.
- ❖ Fabricar los dispositivos multicapas y realizar las caracterizaciones eléctricas.
- ❖ Elaborar textos científicos y productos de investigación.
- ❖ Desarrollar, fortalecer y consolidar la línea de investigación en síntesis de cerámicas para aplicaciones en dispositivos electrónicos.

Referencias

1. Granqvist, C.G. (2012). *Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99, 1-13.
2. Warasawa, M., Kaijo, A., y Sugiyama, M. (2012). *Advantages of using amorphous indium zinc oxide for window layer in Cu(In,Ga) Se₂ solar cells*. *Thin Solid Films*, 520 (6), 2129-2122.
3. R.T. Wen, C.G. Granqvist, G.A. Niklasson, *Anodic electrochromism form energy-efficient windows: cation/anion-based surface processes and effects of crystal facets in nickel oxide thin films*, *Adv. Funct. Mater.* 25 (22) (2015) 3359–3370.
4. I. Bouessay, A. Rougier, P. Poizot, J. Moscovici, A. Michalowicz, J.M. Tarascon, *Electrochromic degradation in nickel oxide thin film: a self-discharge and dissolution phenomenon*, *Electrochim. Acta* 50 (18) (2005) 3737–3745.
5. P.C. Chou, H.I. Chen, I.P. Liu, C.C. Chen, J.K. Liou, K.S. Hsu, W.C. Liu, *Hydrogen sensing performance of a nickel oxide (NiO) thin film-based device*, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (1) (2015) 729–734.
6. D.J. Yun, S.W. Rhee, *Deposition of NiOx thin films with radio frequency magnetron sputtering and their characteristics as a source/drain electrode for the pentacene thin film transistor*, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26 (5) (2008) 1787–1793.
7. K.C. Liu, M.A. Anderson, *Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors*, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1) (1996) 124–130.
8. P. Zhai, Q. Yi, J. Jian, H. Wang, P. Song, C. Dong, X. Lu, Y. Sun, J. Zhao, X. Dai, Y. Lou, H. Yang, G. Zou, *Transparent p-type epitaxial thin films of nickel oxide*, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1854–1856.
9. 5J. R. Manders, S. W. Tsang, M. J. Hartel, T. H. Lai, S. Chen, C. M. Amb, F. R. Reynolds, and F. So, *Adv. Funct. Mater.* 23, 2993 (2013).

10. 6J. Jiang, X. Wang, Q. Zhang, J. Li, and X. Zhang, *Phys. Chem. Phys.* 15, 6875 (2013).
11. H.L. Chen, Y.S. Yang, *Effect of crystallographic orientations on electrical properties of sputter-deposited nickel oxide thin films*, *Thin Solid Films* 516 (16) (2008) 5590–5596.
12. D.T. Nguyen, A. Ferrec, J. Keraudy, M. Richard-Plouet, A. Goullet, L. Cattin, L. Brohan, P.Y. Jouan, *Ellipsometric and XPS characterization of transparent nickel oxide thin films deposited by reactive HiPIMS*, *Surf. Coat. Technol.* 250 (2014) 21–25.
13. T. Maruyama, S. Arai, *The electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by chemical vapor deposition*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 30 (3) (1993) 257–262.
14. A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, *Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition*, *J. Alloys Compd.* 489 (2) (2010) 667–673.
15. I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin, J.B. Leriche, *Pulsed laser-deposited nickel oxide thin films as electrochromic anodic materials*, *Appl. Surf. Sci.* 186 (1–4) (2002) 490–495.
16. A.E. Jiménez-González, J.G. Cambray, *Deposition of NiOx thin films by sol–gel technique*, *Engineering* 16 (1) (2000) 73–76.
17. P.S. Patil, L.D. Kadam, *Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films*, *Appl. Surf. Sci.* 199 (1–4) (2002) 211–221.
18. I. Porqueras, E. Bertran, *Electrochromic behaviour of nickel oxide thin films deposited by thermal evaporation*, *Thin Solid Films* 398–399 (2001) 41–44.
19. Ebelmen, M. *Ann. Chim. Phys.* 1846, 16, 129.
20. Geffcken, W.; Berger, E. *German Patent* 736,411, May, 1939.
21. Alessandro T. *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Vol. 2, Ed. Imperial College Press.
22. C. Jeffrey B., George W.S., *Sol-Gel Science*, Ed. Academic Press.
23. Pechini, M. P. *U.S. Patent* 3,330,697, July 11, 1967.
24. Lessing, P. A. *Ceram. Bull.* 1989, 68, 1002.
25. W. Schafer, A. Koch, U. Herold-Shmidt, D. Stolten, *Materials, interfaces and production techniques for planar solid oxide fuel cells*, *Solid State Ion.* 86–88 (1996) 1235–1239.
26. L. Ambrasio, R. De Santis y col., *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 6, 212 (1998).

27. *Magnetron sputtering technology for microvias metallization* by Janusz Borecki, Jan felba, Witold M. posadowski, Krzysztof Wojtalik.
28. L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Films Materials*, Cambridge University Press (2004). - D. Chrisey, G. Hubler, *Pulser Laser Deposition of Thin Films*, J. Wiley&Sons (1994).
29. C. I. Zandalazini "Generación de películas delgadas mediante ablación láser". Tesis Doctoral presentada en el 2012 en la FaMAF-UNC, Córdoba, Argentina.
30. M. I. Oliva, C. I. Zandalazini, J. C. Ferrero, H. R. Bertorello. *Mod. Instrum.* 1, p41-48 (2012).
31. D. Tonneau y H. Dallaporta. «Chemical Vapor Deposition». 1st COMETT Summer School on «Thin Film Processing and Characterization». Faculté des Sciences, Luminy. Marsella (1994).
32. G. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, Marcel Dekker, Inc. pág. 4 y 5.
33. H. Tiznado, *Introducción a la técnica de depósito de capas atómicas ALD*, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, B. C. México (2014).
34. Voevodin, N., Grebasch, N., Soto, W., Arnold, F., & Donley, D. (2001). *Surface Coating Technology*. USA.
35. D. Mateos, tesis de doctoral "Caracterización Eléctrica y Óptica de Estructuras Metal-Óxido-Semiconductor con Ensamblajes de Nanopartículas Semiconductoras", Instituto de ingeniería, Universidad Autónoma de baja California, Mexicali, B.C. México (2015).
36. N. Alpert, *IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum/Roseta, New York (1983).
37. R. Chang, *Basic principles of Spectroscopy*, Mc-Graw-Hill, New York (1971).
38. G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1945).
39. S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic aspects and practical applications*, 2a edición, Springer (1992).

40. S. Feliu (Jr). *“Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales”, Revista de Metalurgia de Madrid, (1993) 29, 5, 307-319.*
41. Ladd, M.F.C., R.A. Palmer, and R.A. Palmer, *Structure determination by X-ray crystallography. 1985: Springer.*
42. Liao, Y., *Practical Electron Microscopy and Database. 2012.*
43. D.A. Skoog et al. *Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).*
44. Ao Liu, , Guoxia Liu, , Huihui Zhu, Byoungchul Shin, Elvira Fortunato, Rodrigo Martins, and Fukai Shan, *Hole mobility modulation of solution-processed nickel oxide thin-film transistor based on high-k dielectric, APPLIED PHYSICS LETTERS 108, 233506 (2016).*
45. H. Guan, C. Shao, S. Wen, B. Chen, J. Gong, X. Yang, *Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 1302.*
46. P.S. Patil, L.D. Kadam, *Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 211.*
47. N. Dharmaraj et al. *Materials Science and Engineering B 128 (2006) 111–114.*
48. Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W. M., Gerson, A., & Smart, R. S. C. (2009). *X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. Surface and Interface Analysis, 41(4), 324–332.*
49. Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C., & McIntyre, N. S. (2006). *New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. Surface Science, 600(9), 1771–1779.*
50. Payne, B. P., Biesinger, M. C., & McIntyre, N. S. (2009). *The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 175(1–3), 55–65.*
51. D. Tao, F. Wei, *Mater. Lett. 58 (2004) 3226.*