



División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

“Síntesis de nanoestructuras núcleo-cascarón
Si/SiO_x embebidas en ZnO”

Autor: Dante Rodrigo Alfaro Flores

Director de Tesis: Dr. Miguel Ángel Meléndez Lira

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana, al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN.

CONTENIDO

Resumen	3
---------------	---

Capítulo 1

Introducción.....	4
-------------------	---

Estado del arte

Sistemas de nanopartículas de Si embebidos en una matriz de ZnO.....	6
--	---

Sistemas secuenciales con sputtering.....	10
---	----

Sistemas de transición de banda prohibida quasi-directa en semiconductores.....	11
---	----

Sistemas núcleo cascarón Si/SiO ₂	16
--	----

Características de los materiales involucrados: ZnO, Si y SiO ₂	19
--	----

Síntesis de películas delgadas.....	24
-------------------------------------	----

Técnicas de caracterización.....	30
Justificación de la investigación.....	70

Capítulo 2

Metodología experimental.....	72
-------------------------------	----

Capítulo 3

Análisis Resultados.....	75
Conclusiones.....	98
Referencias.....	99

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de Si embebidas en una matriz de ZnO en forma secuencial mediante la técnica de sputtering de radio frecuencia con atmósfera reactiva de Ar/O₂. Las micrografías de MEB y AFM confirman la formación de las nanopartículas de ZnO; además mediante espectroscopia Raman y FTIR es posible observar la formación de ZnO en los sustratos de vidrio y silicio. Los espectros de transmitancia de UV-VVIS arrojan que el silicio nanoestructurado de las muestras sintetizadas a temperatura ambiente y a 300 °C presenta un ancho de banda prohibida de 1.86 y 1.84 eV respectivamente; mientras que el ZnO presenta un ancho de banda prohibida de 3.3 eV. El desempeño fotoluminiscente del ZnO se incrementó debido a la presencia del silicio confinado en las muestras sintetizadas a temperatura ambiente y a 300°C. En cuanto a sus propiedades eléctricas, la muestra crecida a 500°C del sistema ZnO/Si/ZnO mostró el mayor desempeño.

La estructura ZnO/Si/ZnO podría ser potencialmente utilizada en aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas, como material conductor transparente y emisor de luz.

Capítulo 1

Introducción

Actualmente debido al cambio climático y a la tendencia a sustituir combustibles fósiles por energías limpias, se ha optado por el mayor aprovechamiento de una energía prácticamente inagotable como lo es la energía solar. En ese sentido, se ha buscado aprovechar de forma óptima el espectro solar mediante el uso de tecnologías como son las fotoceldas solares, las cuales típicamente se fabrican a base de silicio cristalino. Este semiconductor es un material ampliamente disponible en la naturaleza, ya que ocupa el segundo lugar en abundancia sobre la corteza terrestre; además de poseer una gran estabilidad química y poseer un ancho de banda prohibida óptico de 1.1 eV, lo cual lo hace un candidato adecuado para dichas aplicaciones.

Sin embargo a pesar de estas características, el silicio es un semiconductor de ancho de banda prohibida indirecta [1], lo cual implica que requiere de tres etapas para promover un electrón desde la banda de valencia hasta el borde de la banda de conducción. Por ello, desde hace un par de décadas, distintas investigaciones se han abocado a la búsqueda de materiales alternativos o complementarios al silicio pudiendo ofrecer mejores eficiencias con lo que el desarrollo de materiales fotovoltaicos ha avanzado a través de cuatro generaciones tecnológicas [3], las cuales constan de una diversidad de materiales con estructuras diferentes: capas delgadas, puntos cuánticos, paredes cuánticas, nanotubos, nanoalambres, etc. A partir de estas estructuras se ha buscado mejorar la eficiencia de las celdas fotovoltaicas mediante la utilización de materiales que mejoren la conversión de energía respecto de las celdas convencionales.

De todas estas estructuras, ésta investigación está enfocada al estudio de nanopartículas de silicio embebidas en una matriz de un óxido transparente semiconductor como es el óxido de zinc.

Resulta interesante que las nanopartículas con tamaños cercanos al excitón de Bohr manifiestan confinamiento cuántico, permitiendo que posean un ancho de banda prohibido generalmente mayor al del semiconductor en volumen; una de las ventajas de estas nanopartículas confinadas por ejemplo es que un fotón absorbido por un punto cuántico puede generar más de un excitón [4].

Así también algunas investigaciones con enfoque teórico [5,6,7,8] y experimental [1] han estudiado que el silicio puede poseer una transición de interbanda cuasi-directa a partir de estructuras alotrópicas (modificando parámetros de red) y con tamaños nanométrico cercanos al excitón de Bohr (confinamiento cuántico); lo que permite una modificación en el ancho de banda prohibida permitiendo absorber y emitir radiación electromagnética en diferentes longitudes de onda respecto del silicio.

Por otra parte es interesante embeber nanopartículas de silicio en una matriz de ZnO ya que este semiconductor transparente de ancho de banda prohibida de 3.3 eV absorbe en la región ultravioleta del espectro electromagnético, es químicamente estable y potencialmente absorbe también una parte del espectro solar, que es una región que comprende el 2% del espectro.

El método de síntesis utilizado posee la ventaja de poder hacer depósitos de forma homogénea de semiconductores en superficies grandes a diferentes temperaturas; también permite escalar proyectos de nivel laboratorio a nivel industrial rápidamente por la facilidad de operación de las variables del equipo.

Estado del arte

Sistemas de nanopartículas de Si embebidos en una matriz de ZnO.

Según las investigaciones de Lai y colaboradores [9], utilizaron un sistema de co-sputtering para depositar nano-cúmulos de silicio inmersos en una matriz de óxido de zinc (Si:ZnO) a una baja temperatura sin un recocido posterior. Ajustando la potencia de radiofrecuencia del blanco de Si durante la síntesis, pudieron obtener películas de Si: ZnO con diversas estructuras cristalográficas.

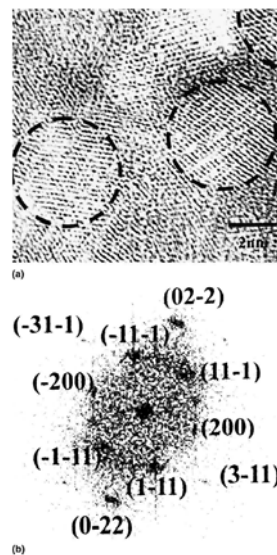


Figura 1.1 Micrografía de microscopía de transmisión de alta resolución de nanocúmulos de Si embebidos en una matriz de ZnO, y (b) patrón de difracción de electrones de nanocúmulos de si embebidos en películas de Si:ZnO. [9]

Los nano-cúmulos de silicio incrustados en la matriz de óxido de zinc, como lo ilustra la figura 1.1, se examinaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, un difractómetro de rayos X y espectrometría de infrarrojo. Al comparar con los espectros de fotoluminiscencia, fue posible identificar claramente el efecto de confinamiento cuántico de los nano-cúmulos de silicio embebidos en la matriz de ZnO.

Los investigadores Kuo y colaboradores [10], fabricaron películas delgadas de ZnO con puntos cuánticos (PQ) de nanocrystalitas de Si (nc-Si) utilizando una estructura multicapa de ZnO/Si y un tratamiento térmico de recocido posterior, como lo indica la figura 1.2 (a).

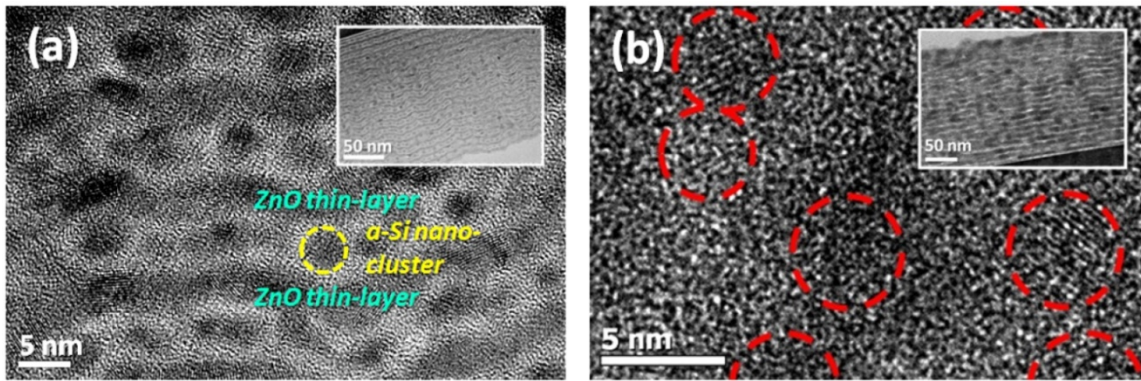


Figura 1.2 Micrografía de la sección transversal de MET de alta resolución de (a) la muestra de síntesis y (b) la muestra recocida a 1000 °C [10].

Fue expuesta la formación de puntos cuánticos de alta cristalinidad de Si embebidos en una matriz cristalina de ZnO, según la imagen de la figura 1.2 (a, b). Para las propiedades ópticas, observaron que se conservan las características esenciales del material de ZnO, una alta transmisión hacia longitudes de onda largas y una alta absorción en rangos de longitudes de onda cortas. Observaron una absorción de luz ampliamente mejorada y un pico de emisión de fotoluminiscencia inusual aportado por los PQ de Si en el rango de longitud de onda media como se aprecia en la figura 1.3.

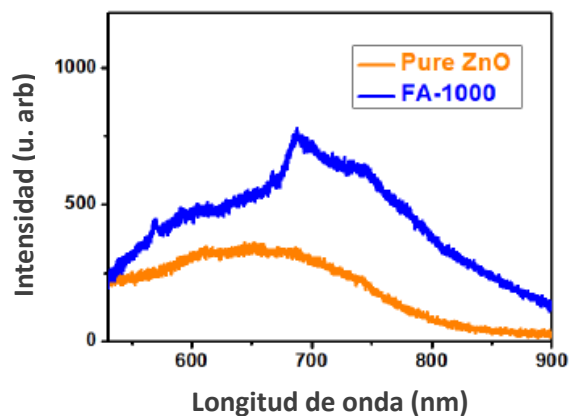


Figura 1.3 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra recocida a 1000°C ZnO/Si (FA-1000) y ZnO puro [10].

Así mismo confirmaron la formación de una sub-banda óptica prohibida, el valor obtenido es bastante cercano al pico de emisión de fotoluminiscencia inusual. Se mostró también que se puede formar una sub-banda significativa en la película delgada de ZnO mediante la incrustación de nanocrisales de Si, según la figura 1.4, mientras se mantienen las propiedades de la matriz de ZnO. También comentaron que el material compuesto desarrollado puede ser útil para diversas aplicaciones electro-ópticas.

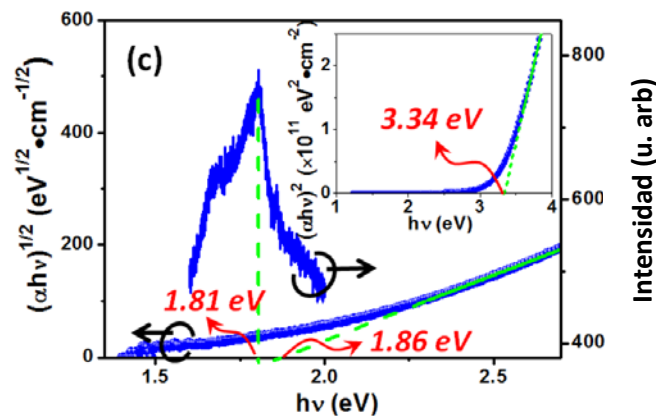


Figura 1.4 Espectro de fotoluminiscencia y gráfico de Tauc incerto de las nanopartículas de Si en el ZnO [10].

En el artículo de Kuo, K. y colaboradores [11], se sintetizaron películas delgadas de ZnO con puntos cuánticos de Si embebidos en dicha matriz, se soportaron en un sustrato de Si de tipo p usando una estructura de múltiples capas de ZnO/Si. La transmitancia óptica de las películas se mejora en gran medida al aumentar la temperatura del tratamiento térmico de recocido, como se aprecia en la figura 1.5 a, debido a la transformación de fase de los puntos cuánticos de Si amorfos a nanocrystalinos incrustadas en la matriz de ZnO. La muestra recocida a 700 ° C, figura 1.5 b, exhibe no solo alta transmitancia óptica en la región de longitud de onda visible, sino también mejores propiedades eléctricas que incluyen baja resistividad, un pequeño voltaje de encendido y alta relación de rectificación como se puede observar en la figura 1.6. Al usar ZnO como la matriz de los puntos cuánticos, el transporte de portadores está dominado por el mecanismo de tunelamiento, que difiere claramente del

que usa los materiales de matriz tradicionales. Por lo tanto, los portadores transportan principalmente en la matriz de ZnO, no a través de los puntos cuánticos de Si.

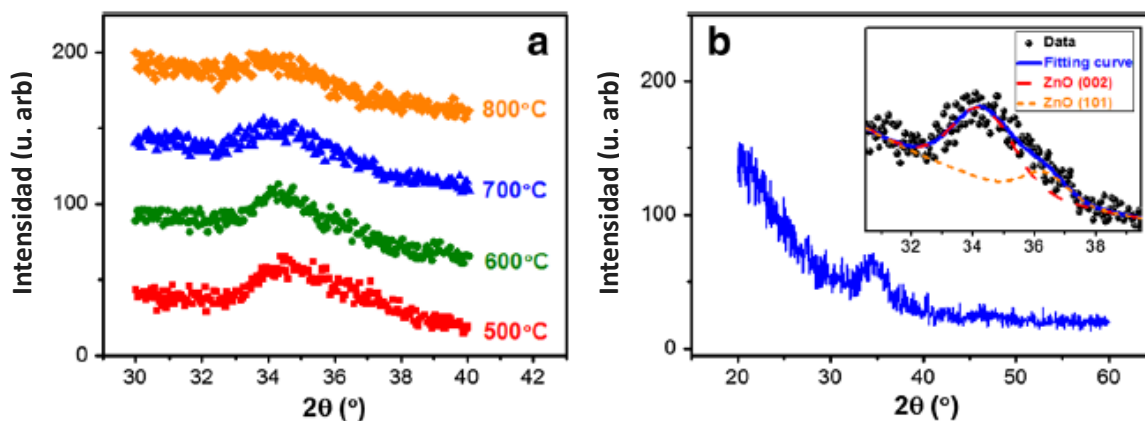


Figura 1. 5 Propiedades estructurales de la matriz de ZnO. (a) Patrones de DRX de las películas delgadas de ZnO incrustadas con puntos cuánticos de Si a diferentes temperaturas. (b) Patrón completo de XRD de la película delgada de ZnO incrustada con puntos cuánticos de Si con tratamiento térmico a 700°C. El recuadro muestra el resultado de ajuste de la curva para la señal de la difracción de rayos X principal [11].

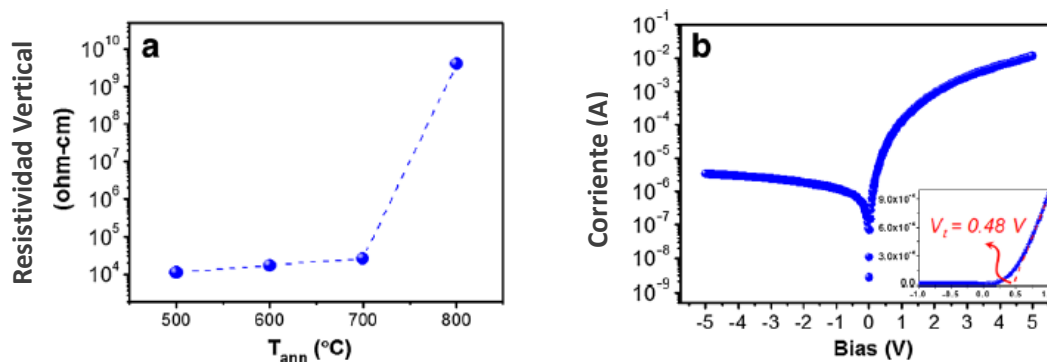


Figura 1.6 Propiedades eléctricas. (a) Resistencia vertical de las películas delgadas de ZnO incrustadas con puntos cuánticos de Si a diferentes temperaturas. (b) Curva logarítmica I-V de la muestra recocida a 700 ° C [11].

Sistemas Secuenciales con sputtering

Estudios previos [12-16] de síntesis de películas delgadas con sistemas secuenciales: $\text{SiO}_2/\text{Ge}/\text{SiO}_2$, SiO_x/Si , $\text{SiO}_2/\text{CdTe}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_x/\text{Ge}/\text{SiO}_x$, $\text{SiO}_x/\text{Si}/\text{SiO}_x$, de nanopartículas semiconductoras embebidas en una matriz de un óxido mediante la técnica de sputtering de radio frecuencia, muestran que es posible ensamblar nanopartículas semiconductoras con tamaños menores a 10 nm de forma dispersa como se confirma en las figuras 1.7 y 1.8.

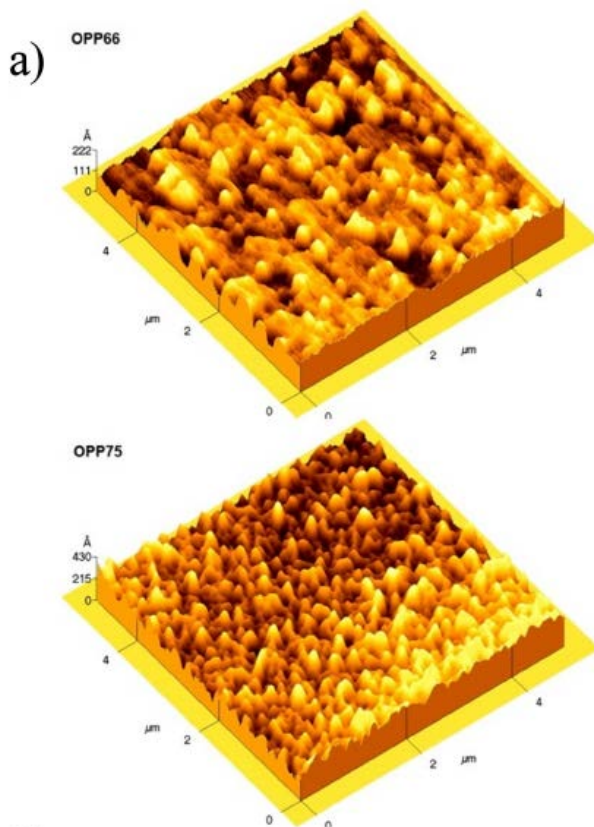


Figura 1.7 Micrografías de Microscopía de Fuerza Atómica de muestras sintetizadas a dos diferentes presiones parciales de oxígeno, OPP66%, OPP75% de MFA del sistema $\text{SiO}_2/\text{Ge}/\text{SiO}_2$ [15].

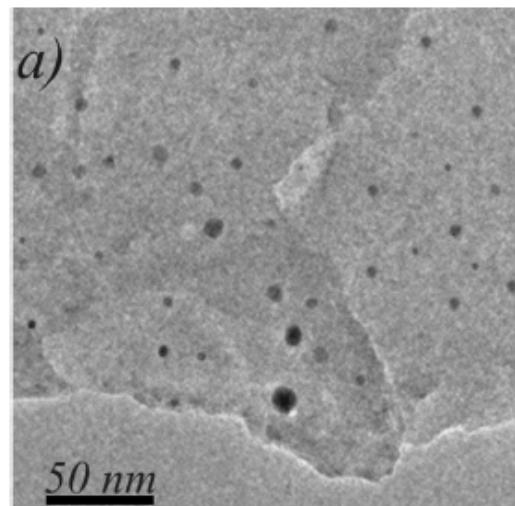


Figura 1.8 a) Micrografía de MET de la muestra de síntesis OPP75, donde se observa la presencia de nanopartículas de Si embebidas en una matriz de SiO_x [12].

Además estos trabajos muestran que debido al tamaño de las especies ensambladas, es posible generar efectos por tamaño cuántico potenciando las propiedades optoelectrónicas de la matriz que no se tendrían sin la influencia de las nanopartículas; permitiendo así obtener materiales con aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas.

Sistemas de transición de banda prohibida quasi-directa en semiconductores

Los investigadores Guo y colaboradores [17], comentan que existe un considerable interés en el desarrollo de estructuras de silicio con ancho de banda directa prohibida para una efectiva captación de luz solar. Para este trabajo utilizaron triángulos de silicio como bloque de construcción, propusieron un nuevo alótropo de silicio con un ancho de banda directa de 0.61 eV, como se indica en la figura 1.9, que es térmica y mecánicamente estable. El análisis de grupos de simetría sugirió que existe una transición permitida de dipolos en la banda prohibida directa. Además, este nuevo alótropo muestra una gran movilidad de portadores ($\sim 10^4$ cm²/V·s) a temperatura ambiente y una baja densidad másica (1.71 g/cm³), lo que lo convierte en un material prometedor para aplicaciones optoelectrónicas.

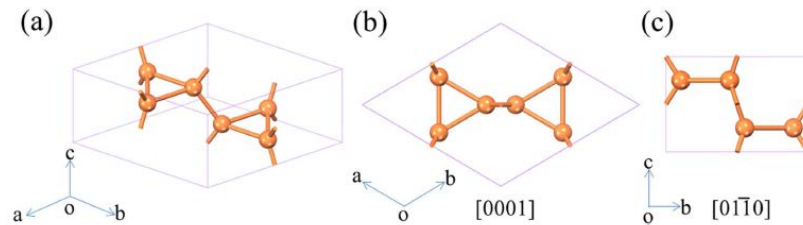


Figura 1.9 Estructura cristalina optimizada de h-Si₆. (a) Vista en perspectiva, (b) vista desde la dirección [0001], y (c) vista desde la dirección [00 $\bar{1}$ 0] [17].

Delley, B. y colaboradores [18], utilizando el enfoque de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para estructuras finitas, encuentran que la estructura electrónica del Si nanocristalino muestra fotoluminiscencia en la región visible del espectro electromagnético. Esta teoría, ha sido ampliamente utilizada para calcular propiedades estructurales y electrónicas de semiconductores, superconductores, metales y otros sólidos.

Para tales cúmulos, encontraron que las transiciones de dipolo a través de la banda prohibida son de simetría permitida. Las estructuras finitas muestran así un ancho de banda prohibida directa que es considerablemente más grande que el del silicio. Para cúmulos más

grandes, encontraron una fuerte disminución de la fuerza del oscilador, consistente con la aparición del ancho de banda prohibida indirecta en el límite volumétrico.

El trabajo de Kúsová, K. y colaboradores [19], expone que el silicio es un semiconductor que sustenta la gran mayoría de la microelectrónica, siendo este un material de banda prohibida indirecta y en consecuencia, es un emisor de luz ineficiente. Esto dificulta el continuo esfuerzo mundial para la integración de la optoelectrónica en obleas de silicio. A pesar de que los nanocristales de silicio son mucho mejores emisores de luz, conservan la naturaleza de la brecha indirecta. Propusieron una solución a este problema: los nanocristales de silicio se pueden transformar en un material con una banda prohibida cuasi-directa a través de una confluencia cuántica y deformación de la estructura en tensión, se puede apreciar en la figura 1.10. Documentaron la transformación mediante cálculos de funcionales de la densidad que mapean la estructura de la banda $E(k)$ de los nanocristales de Si. Las pruebas experimentales se dan primero por un aumento de $10000\times$ en la velocidad de emisión de fotones de nanocristales de silicio filtrados junto con su espectros de absorbancia, ambos apuntan a transiciones directas permitidas, en segundo lugar por espectroscopía de nanocristales individuales, confirmando la reducción de energías de fonones y por lo tanto, la presencia de deformación en tensión y, por último, estudios de fotoluminiscencia bajo presión hidrostática externa.

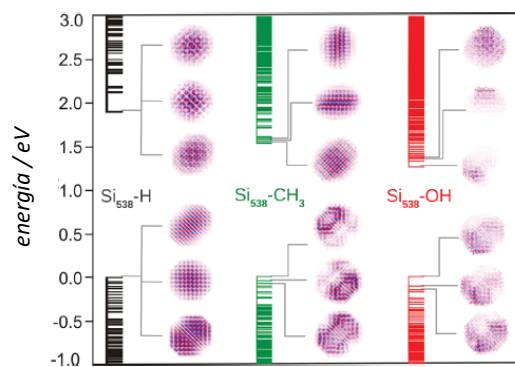


Figura 1.10 Orbitales moleculares en el espacio real de electrón y hueco cerca de los bordes de la banda [19].

Lin, L. y colaboradores [20] proponen que las capas de silicio no soportadas se someten a una transición de banda prohibida indirecta a directa del semiconductor, que predice una nueva forma posible en la ingeniería de la banda prohibida de silicio.

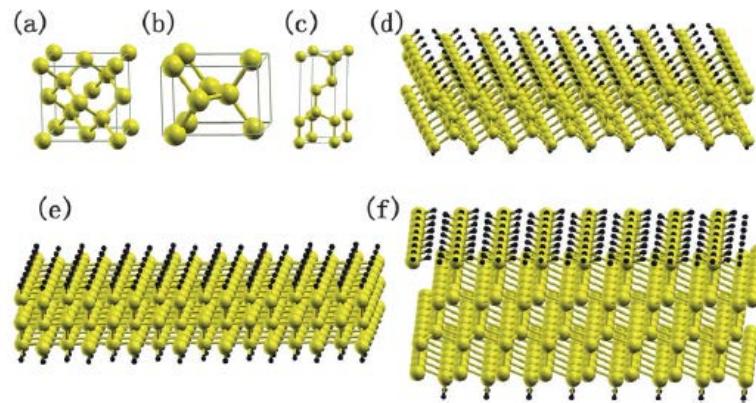


Figura 1.11 Vista esquemática de las celdas de Si (a) (100), (b) (110), (c) (111) y las tres diferentes monocapas con la superficie expuesta de (d) (100), (e) (110) y (f) (111). Las bolas amarillas son Si mientras que las negras son H [20].

Las simulaciones según la figura 1.11 revelaron que las películas (100) con un grosor de ~ 1.05 nm y películas (110) con un grosor de ~ 1.14 nm podrían mantener la estructura de banda prohibida directa. Sin embargo, las películas (111) siempre muestran una estructura de banda prohibida indirecta incluso si se construye la monocapa. También calcularon la densidad de estados de electrones y se considera que la transición de la estructura de banda prohibida está determinada por el confinamiento cuántico y las condiciones de la superficie comprobando las transiciones de banda prohibida directa efectiva para estas películas de muy bajo espesor.

Wang, Q. y colaboradores [21], proponen seis alótropos metaestables de silicio con espacios de banda directa o cuasidirecta de 0.39-1.25 eV mediante cálculos computacionales a presión ambiente; como lo establece la figura 1.12. Cinco de ellos poseen anchos de banda prohibida dentro de un rango adecuado para una alta eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica y también tienen mejores propiedades ópticas que la fase Si-I. Estas estructuras de Si con diferentes anchos de banda prohibida podrían aplicarse a múltiples módulos fotovoltaicos de unión p-n.

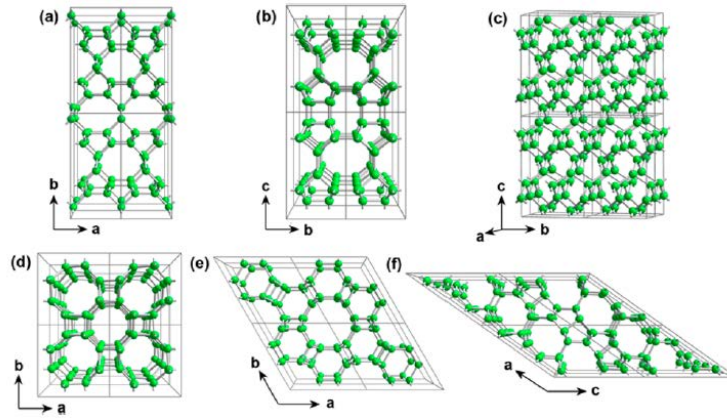


Figura 1.12 Estructuras cristalinas de (a) oC12-Si, (b) tP16-Si, (c) oF16-Si, (d) tI16-Si, (e) hP12-Si y (f) mC12-Si [21].

En El trabajo de Wu, X. y colaboradores [22], se investiga que la estructura de banda electrónica de las nanoestructuras de baja dimensión de Si y Ge, como las nanopelículas y los nanohilos, se calcularon utilizando primeros-principios basados en la teoría del funcional de densidad (DFT) con la aproximación de gradiente generalizada (AGG), la figura 1.13 muestra una simulación de las estructuras de Si. Los resultados del cálculo muestran que se puede obtener una banda prohibida directa a partir de la orientación de Si [100] o en la orientación de Ge [111] en la nanoestructura de baja dimensión confinada. Sin embargo, un espacio en la banda indirecto se mantiene en la orientación del Si [111] o en la orientación Ge [110]. El mecanismo de transición de la franja de banda indirecta a directa en nanoestructuras de baja dimensión se manifiesta.

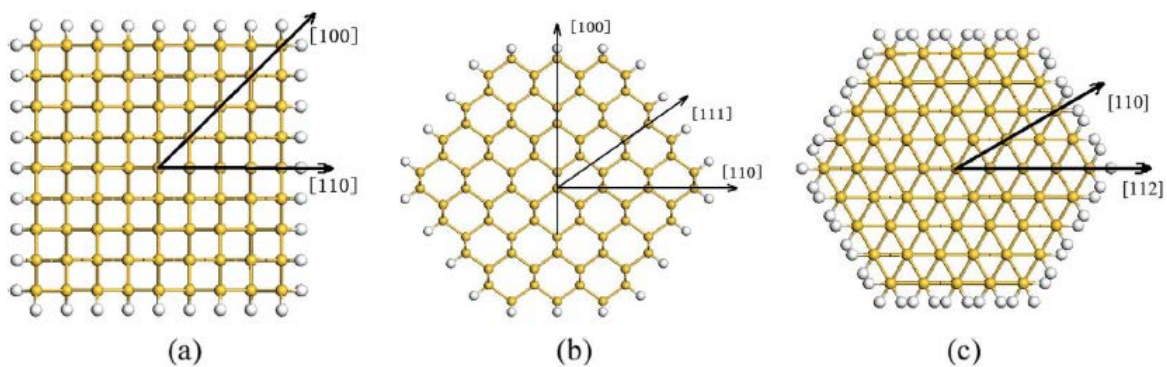


Figura 1.13 Vista esquemática de (a) [100], (b) [110] y (c) [111] del SiNW con la sección transversal indicada [22].

Singh, V. y colaboradores [23] estudiaron las transiciones de banda prohibida pseudodirectas dependientes del tamaño en nanocristales de silicio, como lo muestra la figura 1.14, para las cuales sugieren que dominan la interacción entre los portadores de carga (fotoexcitados) y los fonones, y de ahí las propiedades optoelectrónicas de los nanocristales de silicio. También sugieren que las mediciones de la densidad electrónica de estados (DOS) para nanocristales de silicio de diferentes tamaños revelan que estas transiciones pseudodirectas, que probablemente surgen de la superficie de nanocristales, pueden acoplarse con estados de silicio confinados cuánticamente.

Además, demostraron que dado que estas transiciones determinan las interacciones de los portadores de carga con fonones, cambian la emisión de luz, la absorción y la difusión del portador de carga en el semiconductor de silicio nanoestructurado. Por lo tanto comentan, éstos resultados pueden tener implicaciones importantes para el diseño de dispositivos optoelectrónicos y termoeléctricos basados en silicio nanoestructurado.

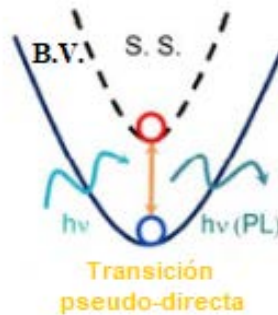


Figura 1.14 Paso de banda pseudo directo de NC de Si, donde la energía incidente crea un par electrón-hueco que se recombina radiativamente, mostrando FL en silicio nanoestructurado (proceso opuesto para la absorción de la luz) [23].

Barbagiovanni, E. G. y colaboradores [24], consideran que el papel del confinamiento cuántico en las nanoestructuras Si y Ge, que incluyen puntos cuánticos, cables cuánticos y pozos cuánticos, se evalúa bajo una amplia variedad de métodos de fabricación en términos de sus propiedades estructurales y ópticas.

Así mismo establecen que las propiedades estructurales incluyen estados de interfaz, estados de defectos en un material como matriz y tensión, todo lo cual altera los estados electrónicos y, por lo tanto, las propiedades ópticas medidas.

Demostraron cómo las variaciones en el método de fabricación conducen a diferencias en las propiedades de las nanoestructuras, donde se destacan los parámetros más relevantes para cada tipo de método de fabricación. El Si incrustado en, o en capas entre, SiO_2 , y el papel de los estados de la interfaz sub-óxido son gran parte de la discusión en la investigación.

Comentan que las nanoestructuras de Si exhiben un espectro óptico complicado, porque el acoplamiento entre los estados interfaciales y los portadores confinados se manifiesta con una magnitud variable dependiendo de la dimensión del confinamiento. Explican también que las nanoestructuras de Ge no producen una luminiscencia bien definida debido a los portadores confinados y debido a la fuerte influencia de los estados de defectos de las vacancias de oxígeno.

Sistemas núcleo cascarón Si/SiO₂

Los investigadores Matsumoto, Y. y colaboradores [25], sintetizaron nanoestructuras núcleo-cascarón de Si/SiO₂ a una temperatura de 200°C mediante la técnica de depósito de vapores químicos, encontrando que el núcleo de silicio y el cascarón de SiO₂ cristalizaron en el sistema cúbico. También exponen que el SiO₂ por su naturaleza químicamente inerte como cascarón ofrece una estabilidad a los núcleos de silicio, además de que el tamaño y forma del núcleo puede ser controlado mediante el espesor y la distribución en el espacio del cascarón.

Así mismo obtuvieron una distribución de partículas cristalinas de Si/SiO₂ en un rango de entre 2-4 nm, como lo muestra la figura 1.15, obteniendo valores de banda prohibida en un rango de 1.5-2.5 eV.

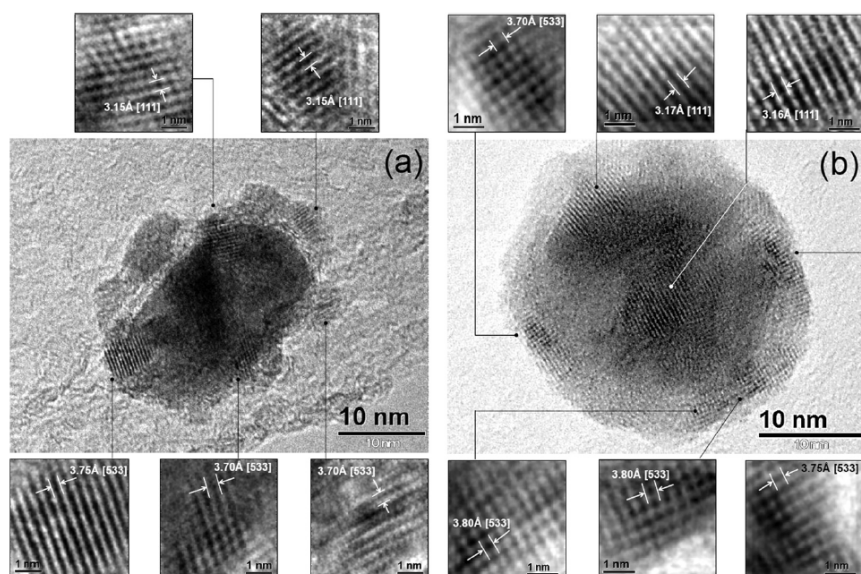


Figura 1.15 Imágenes núcleo-cascarón de Si/SiO₂. (a) Imágenes de MET de sección transversal que muestra una región con nanocristales de Si/SiO₂ de diversos tamaños y orientaciones; (b) Imágenes de MET que muestran la naturaleza núcleo-cascarón de las partículas de Si/SiO₂ en la matriz de SiOx en las regiones cristalinas a 200 y 1800 ° C durante 20 minutos de depósito [25].

Rybaltofskiy, A. O. y colaboradores [26], relizaron síntesis de nanopartículas del tipo núcleo/cascarón Si/SiOx, las cuales presentan fotoluminiscencia en el rango infrarrojo-rojo, obtuvieron por una síntesis de tres etapas basada en la desproporción térmica de SiO microdisperso. Ciertos patrones de transformación de estructura y propiedades espectroscópicas del material durante todas las etapas del proceso (a partir de las micropartículas de SiO iniciales y hasta el Si/SiOx-NP) fueron revelados mediante el uso de Raman, fotoluminiscencia y espectroscopía ESR, XPS, XRD y microscopía electrónica. El recocido de micropartículas de SiO (etapa I) dio como resultado la formación de la nanofase Si amorfa cristalina en la matriz de SiO₂, así como la generación de centros paramagnéticos de Pb con la concentración de hasta 4×10^{18} partículas/g. A la temperatura de recocido, $T_{rec} > 900^\circ\text{C}$, un crecimiento rápido del tamaño de nanocristales se llevó a cabo, y, simultáneamente, un rápido crecimiento produjo la concentración paramagnética del centro de Pb. La eliminación de SiO₂ de la muestra recocida mediante la disolución en HF (etapa II) estimuló la cristalización adicional de del núcleo amorfo-cristalino, causado por la relajación del estrés dentro del núcleo de Si cuando se eliminó la matriz de SiO₂. La funcionalización de nanopartículas de la superficie (etapa III) permitió obtener Si/SiOx-NP núcleo/cascarón con una brillante fotoluminiscencia infrarrojo-rojo. El tamaño promedio del núcleo de Si cristalino aumentó

de 4.7 a 11.1 nm cuando la T_{rec} en la etapa I aumentó de 350 a 1100°C, como lo muestra la imagen 1.16. A relativamente baja $T_{rec}=350^\circ\text{C}$, las nanopartículas con núcleos monocristalinos de Si se formaron principalmente, aunque a $T_{rec} > 1100^\circ\text{C}$, un gran número de nanopartículas de Si policristalinas también se observaron.

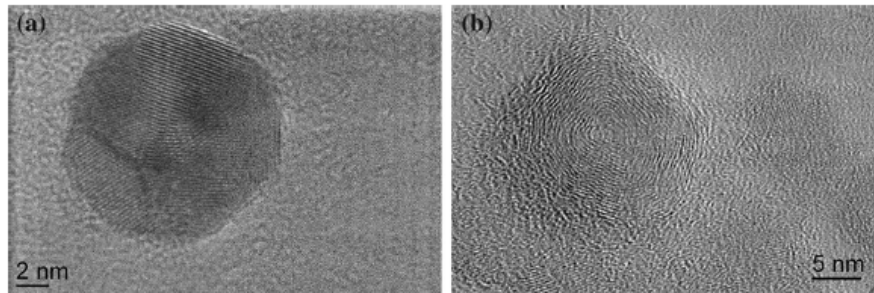


Figura 1.16 Ejemplos de imágenes de MET de nanopartículas de Si policristalino, muestras (a) Si a 900 y (b) Si a 1100°C.

Faraci, G. y colaboradores [27], Utilizando una fuente de microplasma pulsado, se produjeron cúmulos mediante la ablación de un cátodo de Si y una expansión supersónica sucesiva. El haz del cúmulo de Si se depositó sobre diferentes sustratos y la oxidación parcial de la superficie del cúmulo evitó el crecimiento de grandes aglomerados, preservando una morfología nanocristalina.

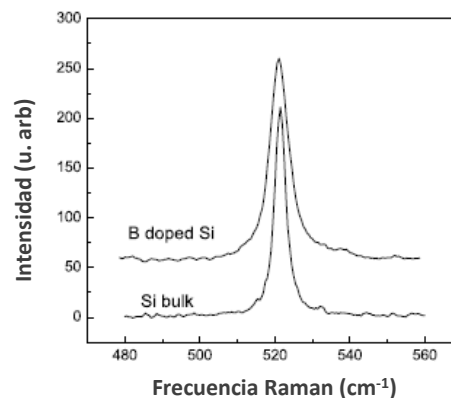


Figura 1.17 Espectro de referencia Micro Raman para el cátodo de Si dopado con B, con respecto a un sustrato de Si. Claramente visible es el mayor ancho de línea (5.1 cm^{-1}) del semiconductor dopado, mientras que el Si puro exhibe un ancho de 3.0 cm^{-1} .

La espectroscopia Micro-Raman se usó para un diagnóstico de tamaño exacto de las nanopartículas depositadas como se observa en la figura 1.17. El tamaño de los puntos de

Si varía entre 2 y aproximadamente 15 nm. Los puntos de Si parecen tener un caparazón de óxido de Si, confirmado también por análisis estructural y de composición a través de microscopía electrónica de transmisión y microscopía de fuerza atómica. Los picos Raman dobles se atribuyeron a pequeños aglomerados de Si que tenían una interfaz subestequiométrica fina de Si-O.

Características de los materiales involucrados: ZnO, Si y SiO₂.

Características del Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un material que exhibe semiconducción, piezoelectricidad y piroelectricidad; además es un material que posee una amplia gama de nanoestructuras como lo muestra la figura 1.18 [28], que además pueden generarse a partir de diversos métodos físico-químicos de síntesis de bajo costo y a bajas temperaturas como son: depósito químico de vapor, crecimiento en solución acuosa, electrodeposición, sputtering, ablación laser, etc.

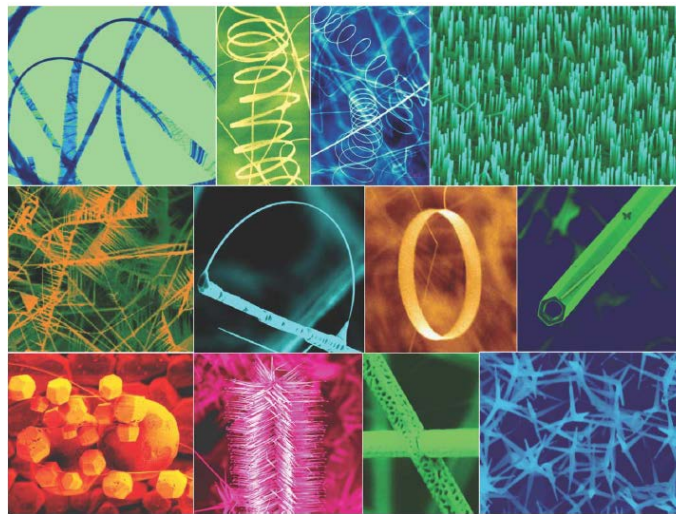


Figura 1.28 Panorama general de nanoestructuras del ZnO [28].

Es un semiconductor tipo-n que posee tres estructuras polimórficas; zinc blenda, cloruro de sodio y wurtzita; de las cuales la tipo wurtzita, que posee una estructura hexagonal, es la más estable a 300 K.

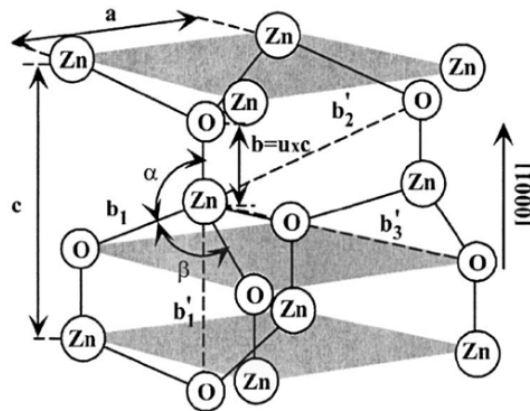


Figura 1.19. Estructura tipo wurtzita del ZnO [29].

La estructura hexagonal, figura 1.19, es la más estable a temperatura ambiente; posee una relación de parámetros $c/a= 1.633$, dicha estructura se caracteriza también por poseer dos subredes que se encuentran interconectadas de iones de Zn^{2+} y O^{2-} , de tal manera que cada ión de Zn se encuentra rodeado de un tetraedro formado por iones de oxígeno y así para el ión de O se encuentra rodeado por un tetraedro de iones de zinc.

Las constantes de red para la estructura tipo wurtzita son $a= 3.2496 \text{ \AA}$ y $c= 5.2042 \text{ \AA}$.

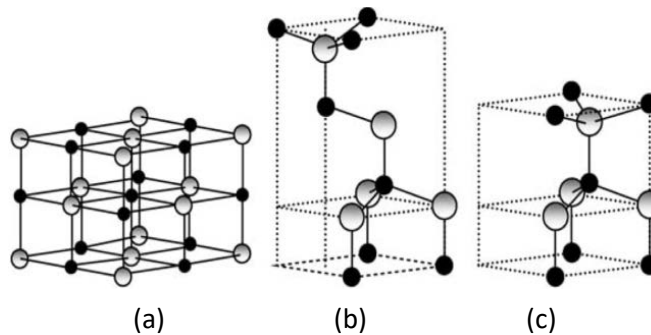


Figura 1.20. Representación de las estructuras polimórficas del ZnO [9].

- (a) Estructura cúbica tipo NaCl, (b) Estructura cúbica tipo zinc blenda, (c) Estructura hexagonal tipo Wurtzita. Las esferas grises y negras denotan los átomos de Zn y O respectivamente.

Esta coordinación de tipo tetraédrica propicia una simetría polar a lo largo del eje hexagonal. Así mismo, esta polaridad es responsable de una gama de propiedades que posee el semiconductor ZnO, incluyendo su piezoelectricidad y polarización espontánea, también es un factor clave en el crecimiento de los cristales, y la generación de defectos cristalinos [29]. El volumen de celda experimental promedio según la referencia [29], tiene un valor de 23.805 \AA^3 .

En cuanto a sus propiedades optoelectrónicas, el ZnO posee un ancho de banda prohibida de 3.4 eV (que lo hace ser semiconductor de banda prohibida amplia), con una transición interbanda directa y una energía de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente [29,30].

Por estas características el óxido de zinc es un semiconductor que tiene aplicaciones [29] en dispositivos como: emisores de luz, láseres, fotodiodos, transistores, conductores transparentes de película delgada, transistores de efecto de campo, dispositivos piezoeléctricos, sensores de gas, fotoceldas solares, etc.

Características del Silicio

El silicio es un semiconductor de transición de banda prohibida indirecta, que a 300K posee una estructura cristalina estable cúbica tipo diamante (figura 1.21), con un parámetro de red de 0.543 nm; además posee un ancho de banda prohibida de 1.1 eV. Es un elemento abundante en la corteza terrestre y además es ampliamente utilizado en la industria electrónica y fotovoltaica. En cuanto a las aplicaciones optoelectrónicas, el silicio ha sido ampliamente utilizado en fotodetectores y celdas fotovoltaicas [31].

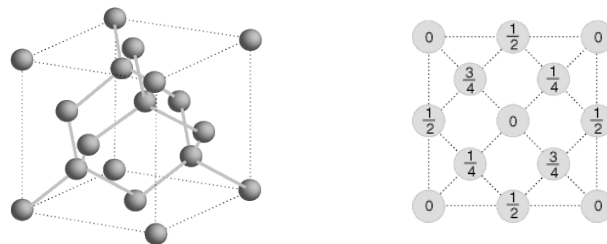


Figura 1.21 Estructura cúbica tipo diamante del silicio [41].

Características del SiO₂

Es un óxido no metálico con un punto de fusión de 1610°C, posee un ancho de banda prohibida de ~9 eV, lo cual implica que es un aislante eléctrico; la figura 1.22 (a) representa la estructura cristalina del SiO₂, mientras que la (b) representa la estructura del vidrio. Este compuesto tiene una gama muy amplia de aplicaciones en la industria del vidrio.

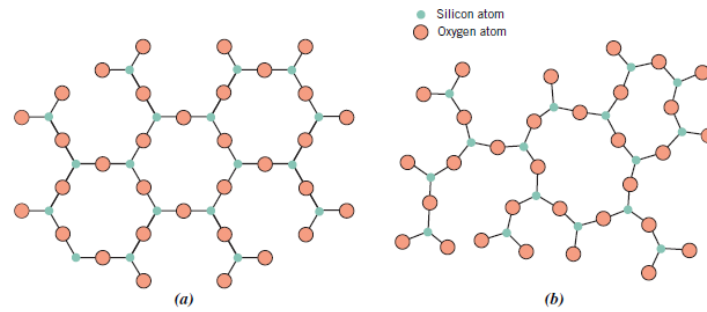


Figura 1.22 Estructuras (a) cristalina y (b) no cristalina, del SiO₂ [33].

Síntesis de películas delgadas

Los procesos típicos de deposición de películas delgadas se muestran en la figura 1.23. El proceso físico se conforma por la Depositación Física de Vapor (PVD) y el proceso químico mediante la Depositación Química de Vapor (CVD) [32].

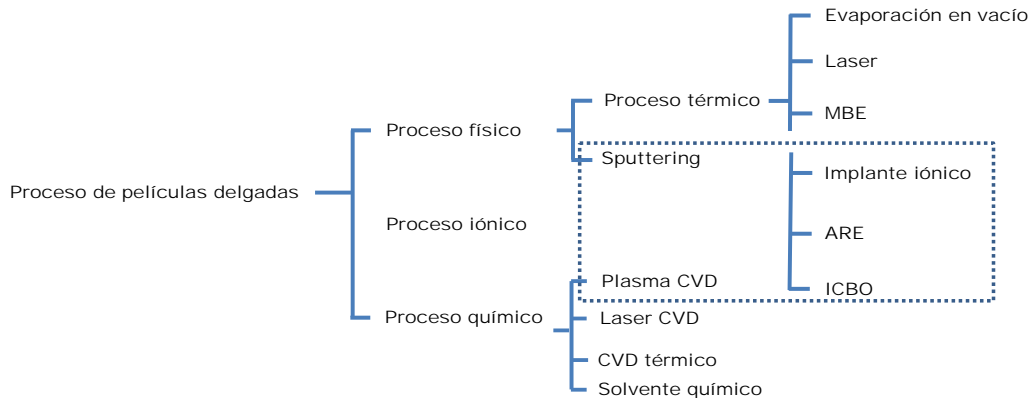


Figura 1.23 Proceso de deposición de películas delgadas [32].

Proceso PVD

El proceso PVD, se divide en dos partes: (1) Evaporación térmica y (2) sputtering.

Evaporación térmica

El proceso de evaporación térmica comprende la evaporación de los materiales fuente en una cámara de vacío por debajo de 1×10^{-6} torr (1.3×10^{-4} Pa) y la condensación de las partículas evaporadas en un sustrato.

El proceso de evaporación térmica se llama de forma general deposición al vacío.

En la figura 1.24 se muestran dos tipos de procesos de evaporación térmica.

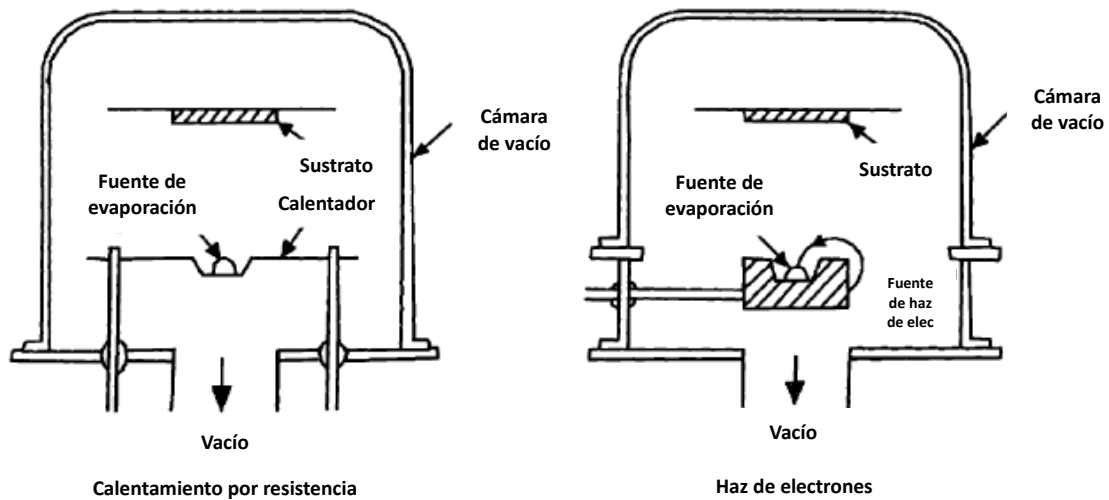


Figura 1.24 Proceso de evaporación térmica [32].

El calentamiento por resistencia es el más comúnmente utilizado para la deposición de películas delgadas. Los materiales objetivos se evaporan mediante un filamento o bote calentado por resistencia eléctrica, generalmente hecho de metales refractarios como W, Mo o Ta, con o sin recubrimientos cerámicos. Los crisoles de cuarzo, grafito, alúmina, berilio, boro-nitruro o zirconia se usan con calentamiento indirecto. Los metales refractarios se evaporan por deposición de haz de electrones ya que el simple calentamiento resistivo no puede evaporar los materiales de alto punto de fusión.

Deposición por láser pulsado (DLP)

Es un proceso térmico utilizado para la deposición de aleaciones y/o compuestos con una composición química controlada. En la deposición por láser, un láser pulsado de alta potencia tal como el láser de KrF (1 J/disparo) se irradia sobre el objetivo de los materiales fuente a través de una ventana de cuarzo. Una lente de cuarzo se usa para aumentar la potencia del láser en la fuente objetivo. Los átomos que se eliminan o se evaporan de la superficie se recolectan en superficies de muestras cercanas para formar películas delgadas. Un sistema típico de DLP se muestra en la figura 1.25. El material objetivo se calienta de forma local hasta el punto de fusión, se funde y se vaporiza en el vacío. El láser pulsado también puede proporcionar electrones fotoemitidos del objetivo para formar un haz de plasma y el mecanismo de evaporación puede ser complejo ya que el

proceso incluye el proceso térmico y el proceso de plasma. La DLP tiene la ventaja de ser simple en diseño, y el objetivo puede tener muchas formas, como polvo, esferas sinterizadas y cristales únicos. Sin embargo, en la actualidad, el proceso tiene un área limitada de depositación uniforme, y se expulsan cúmulos o partículas microscópicas del objetivo.

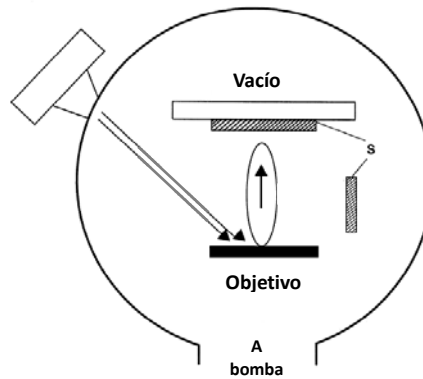


Figura 1.25 La deposición de láser pulsado (DLP) utiliza un láser para eliminar el material de origen de un objetivo. El material se recoge en sustratos (S) en forma de películas delgadas [32].

Otro proceso es el haz epitaxial molecular (MBE), es el proceso de deposición más confiable en la evaporación térmica. La Figura 1.26 muestra un sistema MBE típico. El sistema es un proceso controlado, donde la tasa de evaporación de los materiales de origen se controla in-situ mediante una unidad de control de proceso computarizada. Este proceso se usa ampliamente para la depositación controlada de aleaciones y compuestos. El sistema generalmente está compuesto por una cámara de crecimiento, la cámara de análisis y una cámara de muestra.

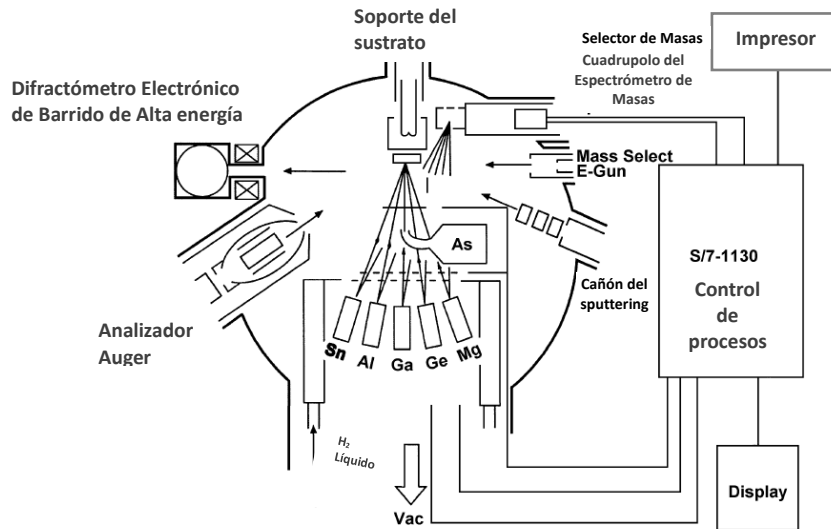


Figura 1.26 Sistema de Haz Epitaxial Molecular (MBE) [32].

Sputtering

Cuando una superficie sólida es bombardeada con partículas energéticas tales como iones acelerados, los átomos superficiales del sólido se dispersan hacia atrás debido a las colisiones entre los átomos de la superficie y las partículas energéticas, como se muestra en la figura 1.27. Este fenómeno se llama sputtering. Cuando una lámina delgada es bombardeada con partículas energéticas, algunos de los átomos dispersos son transmitidos a través de la lámina. El fenómeno se llama sputtering de transmisión. La pulverización catódica se utiliza para la depositación de películas delgadas. Se proponen varios sistemas de bombardeo iónico para la depositación de películas delgada que incluyen de corriente directa, radio frecuencia, magnetron y bombardeo de haz de iones [32].

Entre estos sistemas de pulverización catódica, el más simple es el sistema de bombardeo de corriente directa. El sistema de bombardeo de corriente directa está compuesto por un par de electrodos planos. Uno de los electrodos es un cátodo frío y el otro es el ánodo. La superficie frontal del cátodo se encuentra cubierta con los materiales objetivo que se depositarán; mientras que los sustratos se colocan en el ánodo. La cámara de pulverización se llena con gas típicamente argón a 5 Pa (4×10^{-2} torr). La descarga luminiscente se

mantiene bajo la aplicación de voltaje de corriente continua entre los electrodos. Los iones de Ar^+ generados en la descarga luminosa son acelerados según la tensión del cátodo y el objetivo, lo que resulta en la depositación de las películas delgadas en los sustratos. En el sistema de bombardeo de corriente continua, el objetivo está compuesto de un metal ya que la descarga luminiscente (flujo de corriente) es mantenida entre los electrodos metálicos como en la figura 1.28.

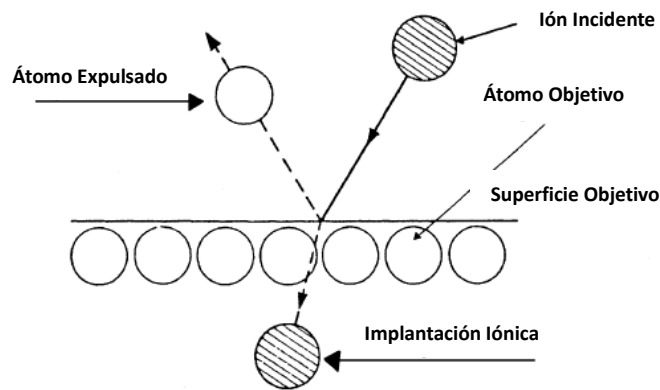


Figura 1.27 Proceso físico de sputtering [32].

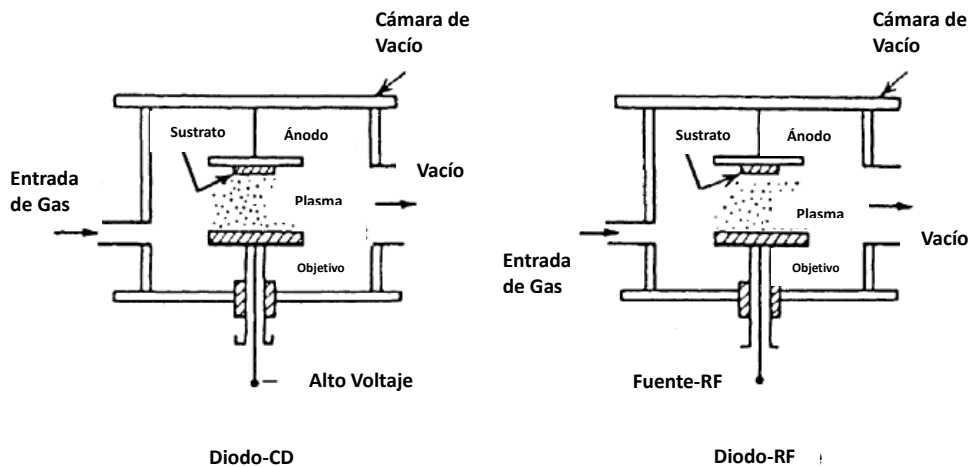


Figura 1.28. Sistemas de deposición por sputtering [32].

Mediante la sustitución de un aislante por un objetivo de metal en el sistema de descarga de pulverización catódica de corriente directa, la descarga de pulverización catódica no puede mantenerse gracias a la acumulación inmediata de cargas superficiales de iones positivos en el la parte frontal del aislador. Para mantener la descarga luminiscente con el objetivo aislante, el voltaje de radio frecuencia se suministra al objetivo. En el sistema de pulverización de radio frecuencia, las películas delgadas del aislante se pulverizan directamente desde el objetivo del aislante. En la figura 1.29 se ilustra un equipo de sputtering de radio frecuencia.

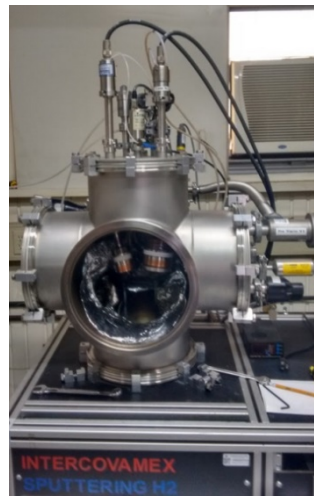


Figura 1.29 Equipo de Sputtering de Radio Frecuencia.

Técnicas de caracterización.

Estructurales

Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de altas energía y longitud de onda corta: longitudes de onda en el orden de las separaciones atómicas para los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una fracción de este haz se dispersa en todas las direcciones por los electrones asociados con cada átomo o ion que se encuentra dentro de la trayectoria del haz. Examinemos ahora las condiciones necesarias para la difracción de rayos X mediante una disposición periódica de átomos.

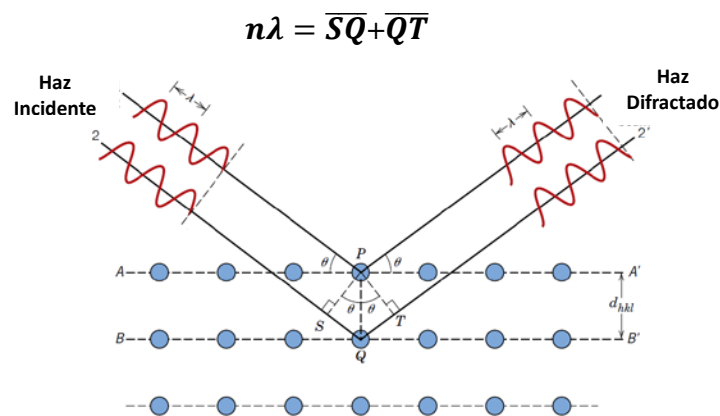


Figura 1.30 Difracción de rayos-x de los planos (A-A' y B-B') [33].

o

$$\begin{aligned} n\lambda &= d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta \\ &= 2d_{hkl}\text{sen}\theta \end{aligned}$$

La anterior ecuación es conocida como la **ley de Bragg**; donde: n es el orden de la reflexión, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3,...). Por tanto, se puede establecer una expresión simple que relaciona la longitud de onda de los rayos X y el espaciado interatómico con el ángulo del haz difractado. Si la ley de Bragg no se cumple, entonces la interferencia no será de tipo constructiva para producir un haz difractado como lo muestra la figura 1.30.

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos adyacentes y paralelos (es decir, el espacio interplanar d_{hkl}) es una función de los índices de Miller (h , k y l), así también los parámetros de red.

Técnicas de Difracción

Una técnica de difracción básica emplea una muestra en polvo o policristalina que consiste en muchas partículas finas y orientadas al azar que se encuentran expuestas a la radiación monocromática. Cada partícula de polvo (o grano) es un cristal, y tiene un número amplio de ellos con orientaciones aleatorias que aseguran que algunas partículas estén orientadas adecuadamente de modo que cada conjunto posible de planos cristalográficos se encontrará disponible para la difracción [33].

El difractómetro es un dispositivo mediante el cual se pueden determinar los ángulos en los que se produce la difracción para las muestras de polvo.

Se permite un espécimen en forma de placa plana para que las rotaciones en el eje rotulado sean posibles; este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos X monocromático se genera en el punto y las intensidades de los haces difractados se detectan con un detector. El espécimen, la fuente de rayos X y el contador son coplanarios. El contador está montado en un carro móvil que también se puede girar alrededor del eje O; la posición angular en términos de 2θ está marcada en una escala graduada. El transporte y la muestra se encuentran acoplados de forma mecánica a través de una rotación de 2θ del contador; esto asegura que el haz incidente y la reflexión de los ángulos permanecen iguales entre sí. Los colimadores se incorporan sobre de la trayectoria del haz para producir un haz bien definido y enfocado. A medida que el contador se mueve a una velocidad angular constante, un detector rastreará de forma automática la intensidad del haz

difractado (monitoreado por el contador) como una función de 2θ ; 2θ se llama ángulo de difracción, que se mide experimentalmente. La Figura 1.31 muestra un patrón de difracción para una muestra de polvo de plomo. Los picos de alta intensidad surgen cuando la condición de difracción de Bragg es cumplida por un conjunto de planos cristalográficos. Estos picos están indexados en el espectro de la figura.



Figura 1.31 Patrón de difracción de rayos-X de plomo en polvo [33].

Uno de los usos principales de la difracción de rayos X es para la determinación de la estructura cristalina en materiales sólidos. El tamaño y la geometría de la celda unitaria pueden localizarse desde las posiciones angulares de los picos de difracción, mientras que la disposición de los átomos dentro de la celda unitaria está asociada con las intensidades relativas de estos picos.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Generalidades

Una herramienta de investigación extremadamente útil en el análisis de estructura de los materiales es el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), la estructura del microscopio se muestra en la figura 1.32. La superficie de una muestra se escanea con un haz de electrones y el rayo de electrones reflejado (o dispersado) se colecta y luego se visualiza a la misma velocidad de escaneo en un tubo de rayos catódicos. La imagen en la pantalla, que se puede fotografiar, representa las características de la superficie de la

muestra. La superficie puede o no estar pulida y grabada, pero debe ser conductora eléctrica; debe aplicarse un revestimiento superficial metálico muy fino a los materiales que no son conductores. Los aumentos que van desde 10X a más de 50,000X son posibles, como lo son también muy grandes profundidades de campo. El equipo accesorio permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición elemental de áreas superficiales muy localizadas [34].

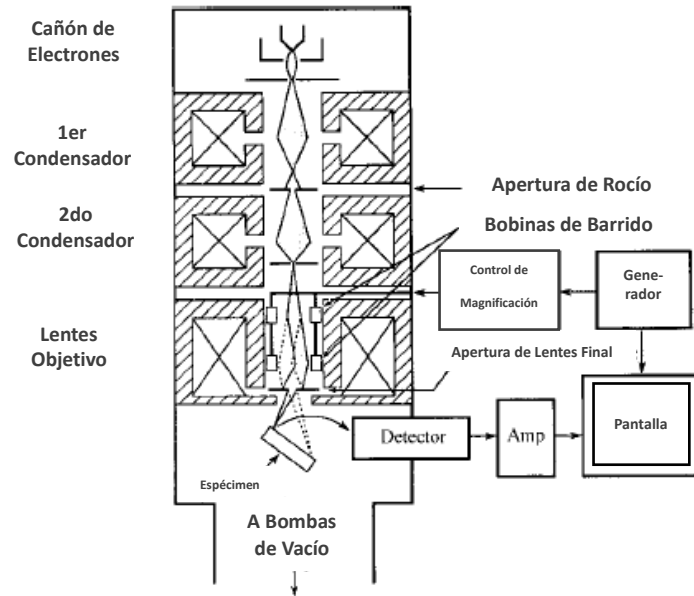


Figura 1.32 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [33].

Interacciones electrón-espécimen

Cuando los electrones de alta energía golpean una muestra, los electrones se dispersan por los átomos de la muestra. La dispersión de electrones da como resultado un cambio en la dirección de desplazamiento de los electrones debajo de la superficie de la muestra. Las trayectorias electrónicas durante la dispersión en una muestra se muestran esquemáticamente en la Figura 1.33.

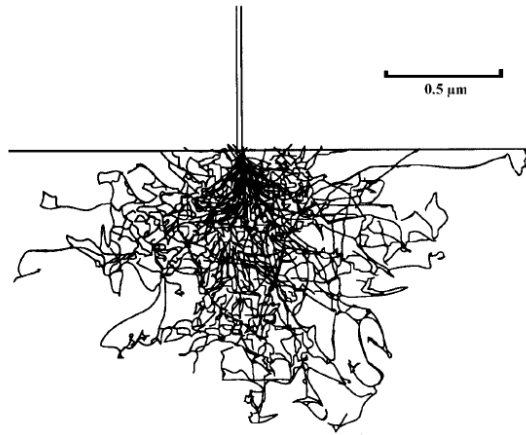


Figura 1.33 Simulación de Monte Carlo de la trayectoria de la interacción de un haz de electrones con hierro $E_0= 20 \text{ keV}$ [34].

Como se muestra en la Figura 1.33, la interacción entre los electrones y los átomos de la muestra ocurre dentro de un cierto volumen debajo de la superficie de la muestra. Tanto los electrones dispersados (ED) como los retrodispersados (ERD) generados por dispersión se utilizan como fuentes de señal para formar imágenes de MEB. Sin embargo, ED y ERD, que son recolectados por un detector, escapan en diferentes ubicaciones en la muestra. La Figura 1.34 ilustra la zona de interacción donde los electrones se dispersan debajo de la superficie de la muestra [34].

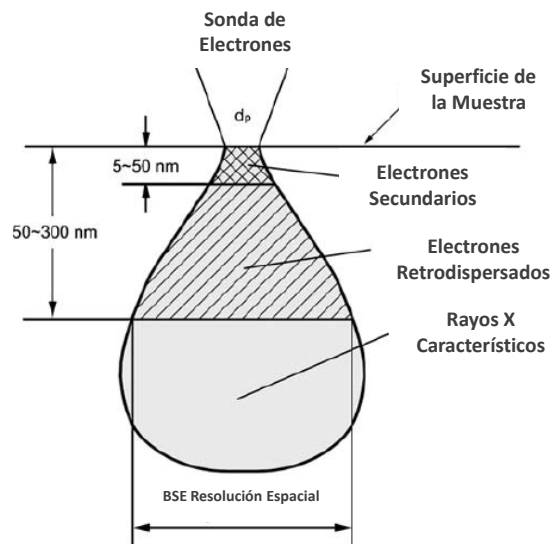


Figura 1.34 Zona de interacción de electrones y átomos de la muestra por debajo de la superficie de la muestra [34].

La zona generalmente se describe en forma de pera, y su tamaño aumenta con la energía de los electrones incidentes en la sonda. Además de SE y BSE, también se producen rayos X

característicos en la zona de interacción, y estos son útiles para el análisis químico. Como se mencionó previamente, los electrones dispersados son los productos de la dispersión inelástica, y tienen un nivel de energía de varios keV. En la zona de interacción, los electrones dispersados pueden escapar de un volumen cerca de la superficie de la muestra con una profundidad de 5-50 nm, a pesar de que se generan en toda la zona en forma de pera. Por el contrario, los electrones retro-dispersados son producto de la dispersión elástica y tienen un nivel de energía cercano al de los electrones incidentes. Su alta energía les permite escapar de un nivel mucho más profundo en la zona de interacción, desde profundidades de aproximadamente 50-300 nm.

Contraste Topográfico

El contraste topográfico en un MEB se refiere a la variación en los niveles de señal que corresponde a la variación en las características geométricas en la superficie de una muestra. El contraste topográfico es la principal fuente de contraste en una imagen MEB. Una imagen de MEB con contraste topográfico comunmente tiene el aspecto estereoscópico de una superficie de muestra rugosa. El contraste topográfico ocurre porque los electrones de la señal surgen de dos efectos: el efecto de la trayectoria y el efecto del número de electrones. El efecto de trayectoria surge de las variaciones en la forma en que la superficie de la muestra está orientada con respecto al detector [34]. Como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.35, los electrones emitidos desde las superficies de la muestra que miran al detector se recogerán abundantemente, y los sitios correspondientes en la imagen aparecerán brillantes.

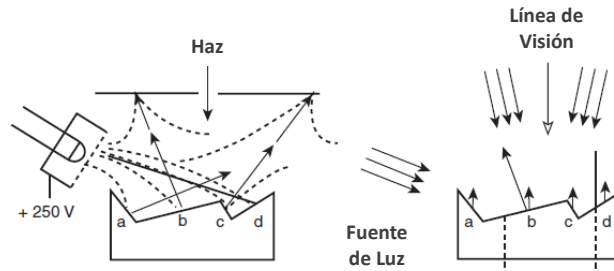


Figura 1.35 Generación de contraste topográfico: (a) el efecto de trayectoria, que surge de la orientación de la superficie con respecto al detector en un MEB, es similar a: (b) efectos de luz reflejada de la orientación de la superficie con respecto a la fuente de luz en un microscopio de luz [34].

Los electrones emitidos desde las superficies que no miran al detector llegarán al detector con dificultad, y por lo tanto los sitios correspondientes en la imagen aparecerán oscuros. El contraste creado por el efecto de la trayectoria es muy similar al contraste que vemos con nuestros ojos de una superficie rugosa iluminada por la luz. Por lo tanto, existe un pequeño problema para nosotros para interpretar el contraste topográfico tal como se muestra en la figura 1.36.

Sin embargo, el contraste topográfico en un MEB no es exactamente igual al contraste logrado por la iluminación con luz inclinada. En una imagen MEB, el efecto del número de electrones creará áreas brillantes en la imagen que no se corresponden con los contornos de la superficie en la muestra.

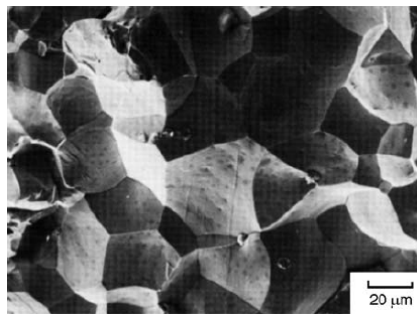


Figura 1.36 Imagen formada por electrones secundarios de una superficie de fractura a lo largo de los límites de grano [34].

Contraste Composicional

El contraste composicional se refiere a la variación en los niveles de gris en una imagen MEB que corresponde a la variación en la composición química en una muestra. Una imagen formada por MEB exhibe un contraste composicional muy útil si la muestra consta de más de un elemento químico [34].

El origen del contraste composicional surge porque la capacidad de los ERD para escapar de la muestra depende de los números atómicos de los átomos de la muestra. El coeficiente de retrodispersión (η) caracteriza dicha capacidad.

$$\eta = \frac{n_{ERD}}{n_i}$$

η es la relación entre el número de ERD que escapan de la muestra (n_{ERD}) y el número de electrones incidentes (n_i). Aumenta monótonamente con el número atómico como se muestra en la Figura 1.37.

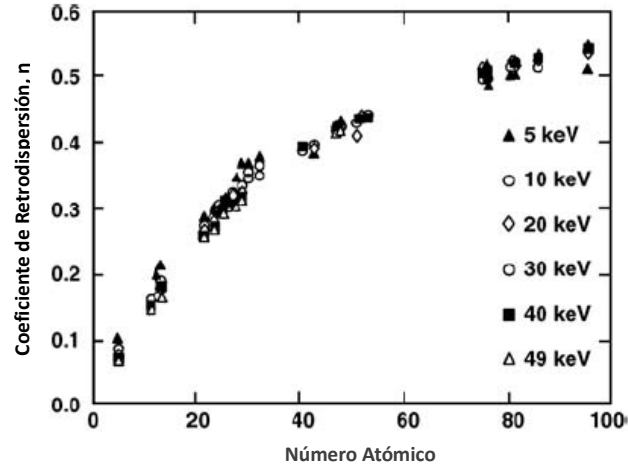


Figura 1.37 Coeficiente de retrodispersión como función del número atómico de los átomos de la muestra [34].

Por lo tanto, cualquier área en una muestra que contenga elementos químicos con un número atómico mayor generará más ERD. La diferencia en el número de ERD recolectados por un detector aparecerá como diferencias en los niveles de gris en una imagen en blanco y negro; es decir, un área con átomos de números atómicos más altos

aparecerá más brillante. Por lo tanto, una imagen de ERD muestra el contraste numérico atómico o el contraste composicional como se muestra en la figura 1.38, en la que hay una comparación lado a lado de una imagen ED y una imagen ERD para la misma superficie de una aleación de níquel. Las señales ED también contribuyen al contraste composicional, pero ese contraste es pequeño e impredecible, principalmente porque la intensidad de una señal de ED no depende en gran medida del número atómico.

Cuando el detector E-T se usa para contraste de composición, la jaula de Faraday debe estar cargada negativamente (-50 V) para excluir ED con energías más bajas que el voltaje de polarización de la jaula. Algunos sistemas SEM están equipados con un detector dedicado para la recolección de ERD, que se coloca encima de la muestra. Para obtener un contraste de composición, podemos cambiar la detección del modo ED al modo ERD simplemente presionando un botón en el panel de control del MEB.

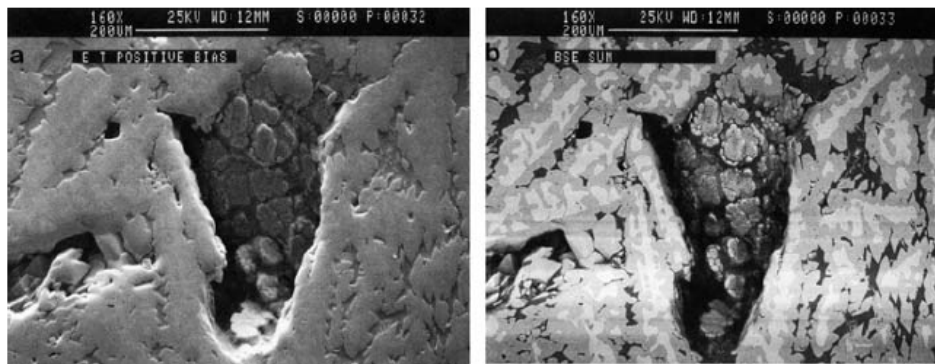


Figura 1.38 Comparación entre: (a) una imagen electrónica secundaria; y (b) una imagen de electrones retrodispersados para la misma área de aleación de níquel. Se obtiene información de la composición adicional a partir de la imagen retrodispersada [34].

Microscopía Electrónica de transmisión (MET)

Generalidades

La imagen vista con un microscopio electrónico de transmisión (MET) está formada por un haz de electrones que pasa a través de la muestra. Los detalles de las características microestructurales internas son accesibles para la observación; los contrastes en la imagen se producen por diferencias en la dispersión del haz o la difracción producida entre varios elementos de la microestructura o defecto. Debido a que los materiales sólidos son altamente absorbentes para los haces de electrones, un espécimen a examinar debe prepararse en forma de una lámina muy fina; esto asegura la transmisión a través de la muestra de una fracción apreciable del haz incidente. El haz transmitido se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica para que se pueda ver la imagen. Los aumentos que se acercan a 1,000,000 X son posibles con microscopía electrónica de transmisión, que se utiliza con frecuencia para estudiar las dislocaciones [33].

Así mismo, la preparación de las muestras a menudo es el paso más tedioso en el examen de MET. Para ser electrónicamente transparente, el grosor del material es limitado. Tenemos que preparar una muestra con al menos parte de su espesor a aproximadamente 100 nm, dependiendo del peso atómico de los materiales de la muestra. Para material de mayor peso atómico, la muestra debe ser más delgada.

Instrumentación

Un microscopio electrónico de transmisión, similar a un microscopio óptico de transmisión, tiene los siguientes componentes a lo largo de su trayectoria óptica: fuente de luz, lente del condensador, etapa de la muestra, lente del objetivo y lente del proyector como se muestra en la Figura 1.39. Las principales diferencias son que, en un MET, el rayo de luz visible es reemplazado por un rayo de electrones y las lentes de vidrio para luz visible son reemplazadas por lentes electromagnéticas para el rayo de electrones. El MET tiene más

lentes (la lente intermedia) y más aperturas (incluida la abertura de área seleccionada). El MET contiene más características derivadas del uso de electrones como iluminación. Por ejemplo, se requiere un entorno de vacío en un MET porque las colisiones entre los electrones de alta energía y las moléculas de aire absorben significativamente la energía de los electrones [34].

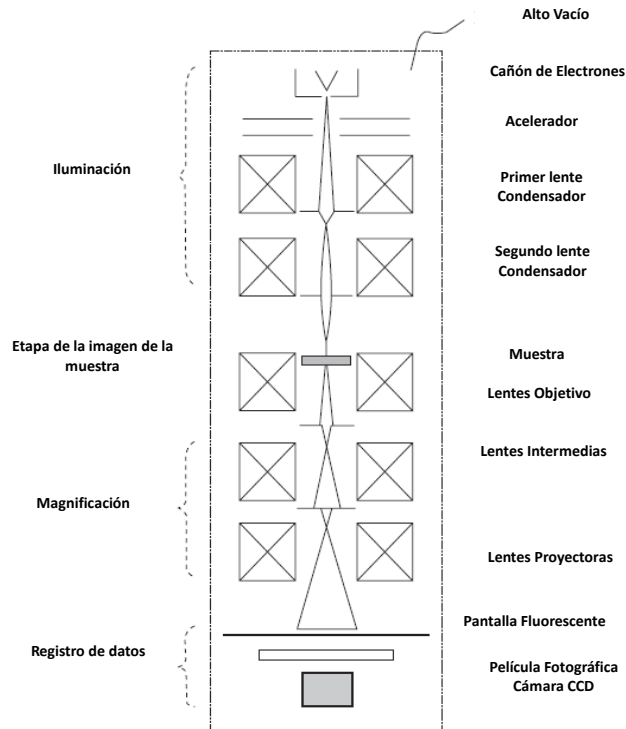


Figura 1.39 Estructura de un MET y la trayectoria óptica [34].

En un sistema MET, un cañón de electrones genera un haz de electrones de alta energía para la iluminación. En el cañón de electrones, los electrones son emitidos desde un cátodo, una superficie sólida, son acelerados por un alto voltaje (V_0) para formar un rayo de electrones de alta energía con energía $E=eV_0$. Debido a que la energía del electrón determina la longitud de onda de los electrones y la longitud de onda determina en gran medida la resolución del microscopio, el voltaje de aceleración determina la resolución en gran medida. La tabla 1.2 muestra la relación entre el voltaje de aceleración y la longitud de onda.

Voltaje de aceleración (kV)	Longitud de onda del electrón (pm)	Resolución de MET (pm)
40	6.01	560
60	4.87	460
80	4.18	390
100	3.7	350
200	2.51	240
500	1.42	130

Tabla 1.2 Correlación entre voltaje de aceleración y resolución [34].

Para lograr una alta resolución, el MET se opera generalmente bajo una tensión de aceleración de más de 100 kV.

La estructura general de un cañón de electrones se compone de tres partes principales: cátodo o fuente de electrones, electrodo Wehnelt y ánodo, como se ilustra en la Figura 1.40. Los electrones se emiten desde la superficie del cátodo y se aceleran mediante un campo eléctrico hacia el ánodo.

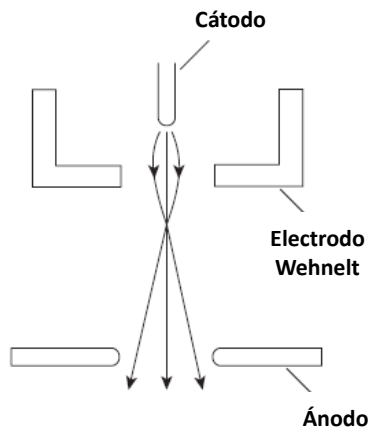


Figura 1.40 Estructura general de un cañón de electrones [34].

Lentes Electromagnéticas

Las lentes en microscopios de luz están hechas de vidrio; sin embargo, las lentes de vidrio no se pueden usar en microscopios electrónicos porque el vidrio no desvía ni enfoca un haz de electrones. Observando que los electrones tienen cargas eléctricas y que las cargas eléctricas interactúan con los campos magnéticos, podemos usar una fuerza magnética para

desviar o enfocar un haz de electrones. Todas las lentes en un microscopio electrónico son electromagnéticas. La Figura 1.41 ilustra la estructura básica de una lente electromagnética. La lente consiste en una caja y dos polos. La caja está hecha de material magnético blando y encierra un solenoide. Los polos son dos piezas ubicadas en la estrecha abertura anular de la caja; están mecanizados con tolerancias muy precisas [33].

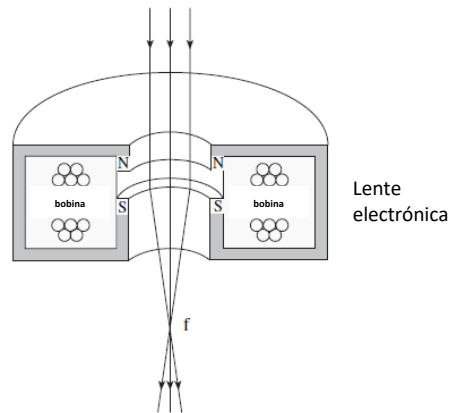


Figura 1.41 Estructura de las lentes electromagnéticas. El campo magnético concentrado entre los polos N y S deflota el haz de electrones [34].

Tal disposición crea un potente campo magnético concentrado en el espacio entre las dos piezas polares (N y S). Por lo tanto, cuando un haz de electrones pasa a través de la lente, se enfoca y desvía por las líneas de fuerza magnéticas del campo. Dado que la fuerza de un campo magnético puede manipularse fácilmente alterando la corriente eléctrica que genera el campo magnético, una lente electromagnética tiene una ventaja especial sobre una lente de vidrio: la potencia de aumento de una lente electromagnética puede alterarse simplemente cambiando la corriente que pasa a través el solenoide de la lente. El sistema de lentes de un MET es más complicado que un microscopio óptico, además de las lentes electromagnéticas. Hay dos o más lentes de condensador para demagnificar el haz de electrones emitido por el cañón de electrones. El sistema de lente del condensador controla el diámetro del haz y los ángulos de convergencia del haz incidente en una muestra. Durante el funcionamiento, el área de iluminación de la muestra y la intensidad de iluminación se pueden ajustar controlando la corriente en las lentes electromagnéticas de los condensadores. El MET tiene tres lentes para asegurar una capacidad de aumento de aproximadamente 10^5 - 10^6 veces: objetivos, lentes intermedios y proyectores. La lente

intermedia se usa para cambiar el MET entre un modo de imagen y un modo de difracción. Para el modo de imagen, la lente intermedia se enfoca en el plano de la imagen de la lente objetivo, y para el modo de difracción se enfoca en el plano focal posterior de la lente objetivo donde se forma el patrón de difracción. La Figura 1.42 ilustra esquemáticamente el cambio entre trayectorias ópticas para modos de imagen y difracción utilizando la lente intermedia. La lente del proyector magnifica aún más la imagen o el patrón de difracción y lo proyecta sobre la pantalla fluorescente para su observación o el plano fotográfico.

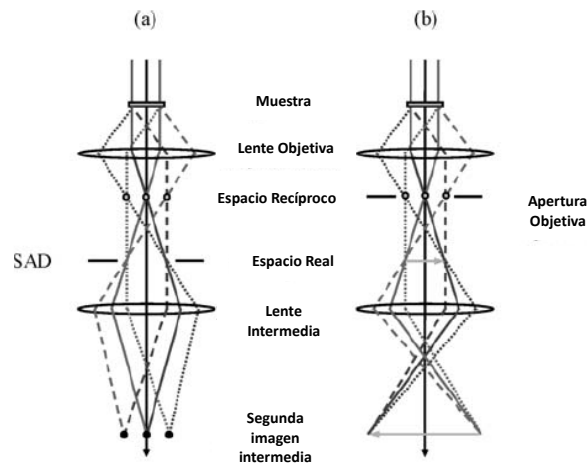


Figura 1.42 Trayectoria óptica de: (a) modo difracción, y (b) modo imagen. SAD, Difracción de Área Selecta [34].

La apertura de un microscopio electrónico es una pieza de metal con un pequeño orificio en el centro, similar a la de un microscopio óptico. Las funciones principales de la apertura son limitar la dispersión de la luz y/o seleccionar los haces no difractados o difractados. La apertura del objetivo en un MET se encuentra en el espacio entre las piezas polares de la lente electromagnética, como se ilustra en la Figura 1.43. El diámetro del agujero de la apertura del objetivo en el MET es solo del orden de decenas de micrómetros.

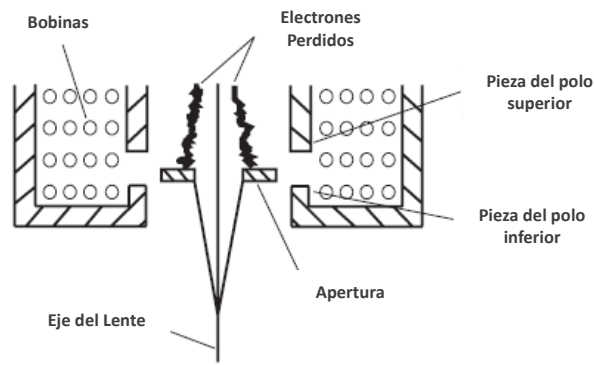


Figura 1.43 Apertura objetiva localizada en la lentes electromagnéticas [34].

Modos de Imagen

Una imagen observable debe mostrar suficiente contraste (una diferencia de brillo entre dos puntos de imagen adyacentes). El contraste en el microscopio de luz de transmisión se genera por diferencias en la absorción de la luz en diferentes regiones de la muestra. En MET, sin embargo, la absorción de electrones juega un papel muy secundario en la formación de imágenes. El contraste MET se basa en cambio en la desviación de electrones de su dirección de transmisión primaria cuando pasan a través de la muestra [34]. El contraste se genera cuando hay una diferencia en el número de electrones dispersos del haz transmitido. Hay dos mecanismos mediante los cuales la dispersión de electrones crea imágenes:

Contraste de densidad de masa: la desviación de los electrones puede ser el resultado de la interacción entre los electrones y un núcleo atómico. La deflexión de un electrón por un núcleo atómico, que tiene mucha más masa que un electrón, es como una colisión entre una partícula y una pared. La partícula (electrón) cambia su camino después de la colisión. La cantidad de dispersión de electrones en cualquier punto específico de una muestra depende de la densidad de masa (producto de densidad y grosor) en ese punto.

Contraste de difracción: también podemos generar contraste en el MET mediante un método de difracción. El contraste de difracción es el mecanismo primario de la formación de imágenes MET en muestras cristalinas. La difracción se puede considerar como una desviación colectiva de electrones. Los electrones se pueden dispersar en

colaboración mediante planos de cristal paralelos similares a los rayos X. La Ley de Bragg, que se aplica a la difracción de rayos X, también se aplica a la difracción de electrones.

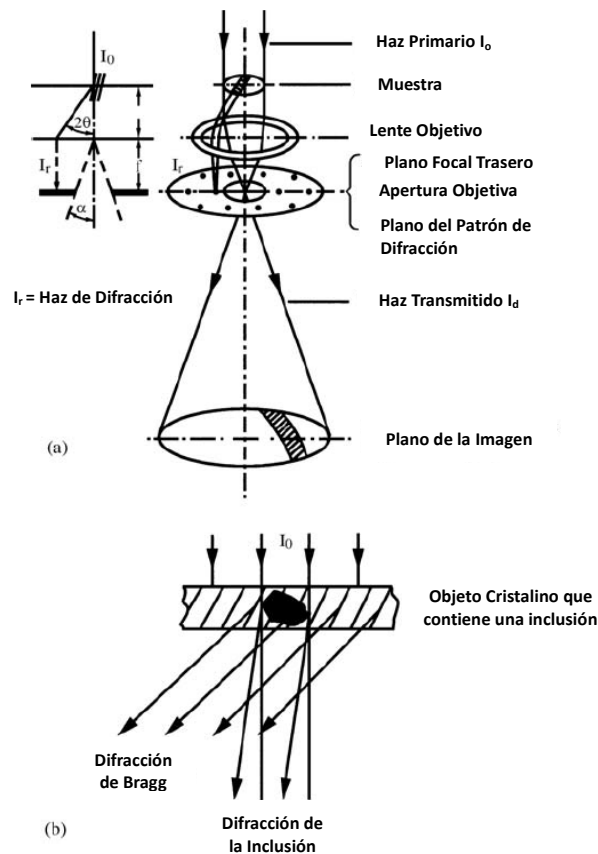


Figura 1.44 Desviación de electrones mediante difracción de Bragg de una muestra cristalina: (a) formación de imágenes en muestras cristalinas; y (b) difracción en los planos de la red cristalina y en los contornos de las inclusiones [34].

Cuando las condiciones de Bragg se satisfacen en ciertos ángulos entre los haces de electrones y la orientación del cristal, se produce difracción constructiva y se produce una fuerte desviación de electrones en una muestra, como se ilustra esquemáticamente en la figura 1.44. Por lo tanto, la intensidad del haz transmitido se reduce cuando la apertura objetiva bloquea los haces de difracción, de forma similar a la situación del contraste de densidad de masa. Tenga en cuenta que la principal diferencia entre los dos contrastes es que el contraste de difracción es muy sensible a la inclinación de la muestra en el portamuestras, pero el contraste de masa máxima solo es sensible a la masa total en espesor por área de superficie. El ángulo de difracción (2θ) en un MET es muy pequeño ($\leq 1^\circ$) y el haz difractado de un el plano cristalográfico (hkl) se puede enfocar como una sola mancha

en el plano focal posterior de la lente objetivo. La esfera Ewald es particularmente útil para interpretar la difracción de electrones en el MET.

Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

La Microscopía de Barrido con Sonda (MBS) es una técnica para examinar materiales con una sonda sólida que explora las superficies. La MBS es relativamente nueva para la caracterización de materiales en comparación con la luz y el microscopio electrónico. Examina las características de la superficie cuyas dimensiones van desde el espaciado atómico hasta una décima de milímetro. La MBS se considera la herramienta más poderosa para el examen de estructura de superficie actualmente disponible porque nos permite "ver" átomos. La MBS comenzó con el microscopio de efecto túnel (MEfT) inventado en 1982 [34]. Un MEfT utiliza una corriente de efecto túnel, un fenómeno de la mecánica cuántica, para examinar las superficies de los materiales. La corriente del túnel fluye a través de un espacio de escala atómica entre una punta metálica afilada y átomos superficiales conductores. El MBS agregó un miembro popular, el microscopio de fuerza de escaneo (MFE), que se inventó a fines de la década de 1980. Un MFE se llama comúnmente microscopio de fuerza atómica (MFA). Utiliza fuerzas de campo cercano entre los átomos del ápice de la punta de la sonda y la superficie para generar señales de topografía de superficie. El MFA es más ampliamente utilizado que el MBS porque no está restringido a superficies eléctricamente conductoras. LA figura 1.45 muestra una micrografía del MFA.

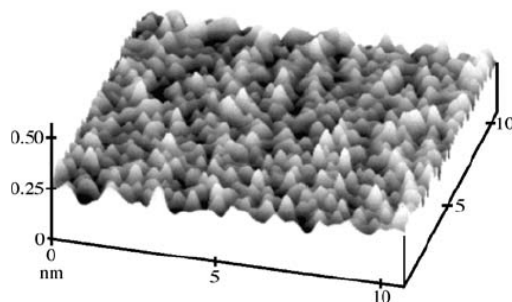


Figura 1.45 Topografía del polietileno cristalino. Los pliegues de la cadena de la estructura cristalina generan la apariencia rugosa [34].

Óptica

Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV-VIS) [35]

La radiación ultravioleta (UV) y visible comprende sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, que incluye otras formas de radiación como radio, infrarrojo (IR), cósmica y rayos X (figura 1.46).

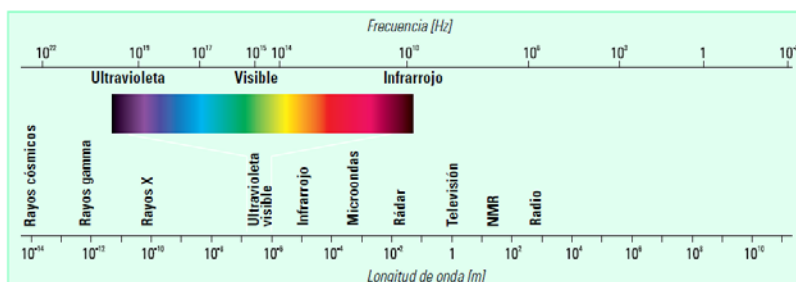


Figura 1.46 Espectro electromagnético [35].

La energía asociada con la radiación electromagnética se define por la siguiente ecuación:

$$E=hf$$

donde E es la energía (en julios), h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js) y f es la frecuencia (en segundos).

Origen de los espectros UV-visible

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbanza, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorbanza y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable que ocurra absorbanza. Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electronica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo, sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados siguen el orden:

$$E_{\text{electrónica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}}$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior. La Figura 1.47 muestra un ejemplo de transiciones electrónicas en el formaldehído y las longitudes de onda de la luz que las causan.

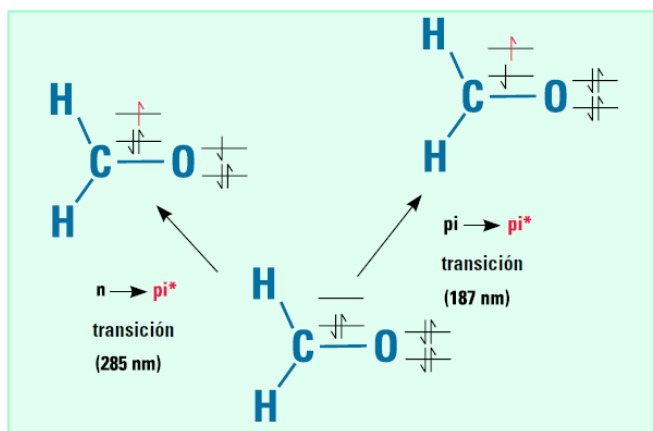


Figura 1.47 Transiciones electrónicas en el formaldehído [35].

Estas transiciones deben resultar en bandas de absorbancia muy estrechas, a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía de las especies absorbentes. Esto es cierto para los átomos, como se muestra en la Figura 1.48.

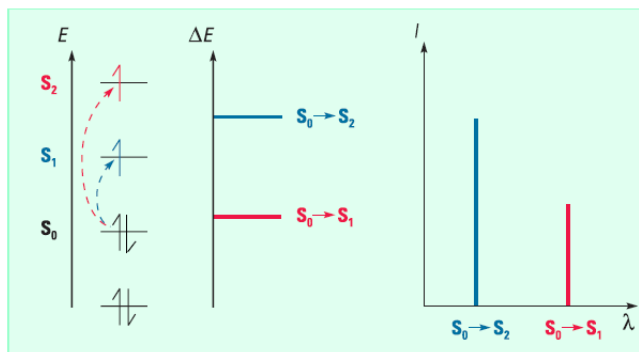


Figura 1.48 Transiciones electrónicas y espectros de los átomos [35].

Sin embargo en las moléculas, los niveles de energía vibracional y rotacional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónica. Como pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensanchan (Figura 1.49). El ensanchamiento es incluso mayor en las disoluciones, debido a las interacciones disolvente-soluto.

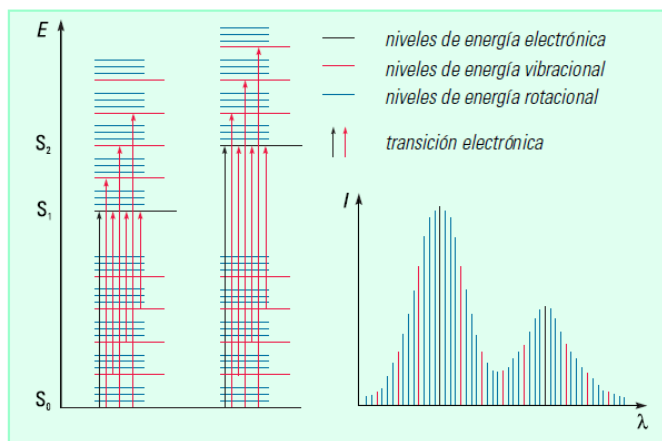


Figura 1.49 Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas [35].

Transmitancia y absorbancia

Cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la transmitida (I). La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se da en términos de una fracción de 1 o como porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ o } \%T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \times 100$$

La absorbancia se define:

$$A = -\log T$$

Para la mayoría de las aplicaciones se utilizan valores de absorbancia, ya que la relación entre ésta y tanto la concentración como el paso óptico es, normalmente, lineal.

Identificación:

Espectros y Estructura

Generalmente, los espectros UV-visible muestran algunas bandas anchas. Comparada con técnicas como infrarrojo, que produce muchas bandas estrechas, la espectroscopía UV-visible proporciona información cualitativa limitada. La mayor parte de la absorción de los compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces π (es decir, insaturados).

Un cromóforo es un grupo molecular que, normalmente, contiene un enlace π . Cuando se inserta en un hidrocarburo saturado (que no exhibe un espectro de absorción UV-visible), se forma un compuesto con una absorción entre 185 y 1000 nm.

La presencia de una banda de absorción a una determinada longitud de onda es una buena indicación de la presencia de un cromóforo. Sin embargo, la posición del máximo no es fija sino que depende, en parte, del entorno molecular del cromóforo y del disolvente en el que pueda disolverse la muestra. Otros parámetros, como pH y temperatura, también pueden causar cambios tanto en la intensidad como en la longitud de onda de los máximos de absorción.

Conjugando el doble enlace con otros dobles enlaces, aumenta tanto la intensidad como la longitud de onda de las bandas de absorción. Para algunos sistemas moleculares, como hidrocarburos conjugados o carotenoides, la relación entre intensidad y longitud de onda ha sido investigada sistemáticamente.

Los iones de los metales de transición también tienen niveles de energía electrónica que causan absorción de 400–700 nm en la región visible.

Confirmación de la identidad

Aunque los espectros UV-visible no permiten una identificación absoluta, se usan frecuentemente para confirmar la identidad de una sustancia mediante la comparación del espectro medido con uno de referencia.

Cuando los espectros son muy similares, pueden utilizarse espectros derivados. Como se muestra en la Figura 1.50, el número de bandas aumenta con el orden de derivada. Este aumento de complejidad de los espectros derivados puede ser útil en el análisis cualitativo,

para caracterizar materiales o para identificación. Por ejemplo, el espectro del esteroide testosterona muestra una única banda ancha, sin estructura, centrada alrededor de 330 nm, mientras que la segunda derivada muestra seis picos distintos. El efecto de mejora de resolución puede utilizarse también en la identificación. La Figura 1.50 muestra una simulación por ordenador. Cuando dos bandas gaussianas con una anchura de banda espectral natural (NBW) de 40 nm, separadas por 30 nm, se suman en el modo de absorbancia, resulta una banda con un máximo entre los dos componentes, es decir, no están resueltos. En la cuarta derivada, estas dos bandas son claramente visibles, con máximos centrados cerca de la λ_{max} de las bandas de los componentes.

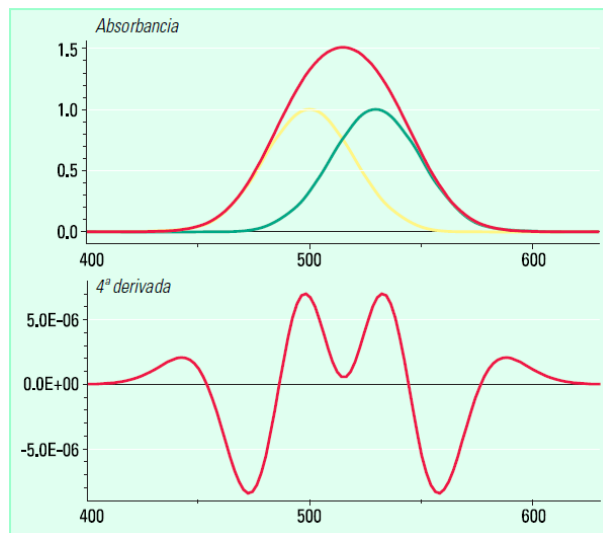


Figura 1.50 Mejora de la resolución [35].

Instrumentación:

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra, en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Los componentes clave de un espectrofotómetro, son:

- una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética

- un dispositivo de dispersión que selecciona una longitud de onda particular (o más correctamente, una banda de ondas) de la radiación de la fuente
- un área de muestra
- uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación

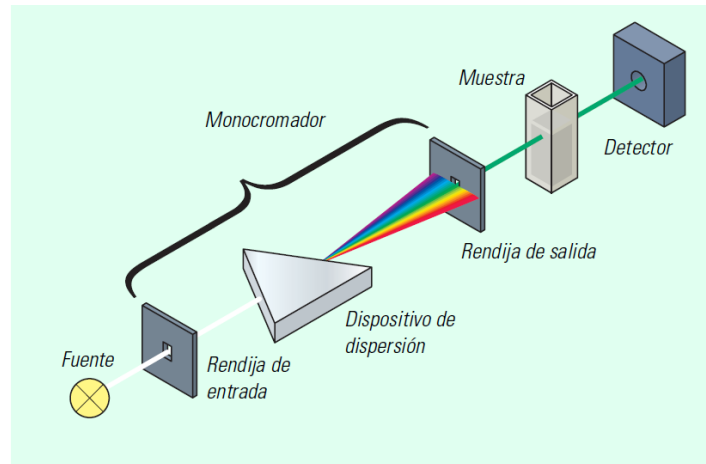


Figura 1.51 Esquema de un espectrofotómetro convencional.

Este diseño es el adecuado para medir la absorbancia en un solo punto del espectro como lo muestra la figura 1.51. Es menos apropiado, sin embargo, para medir diferentes compuestos a diferentes longitudes de onda o para obtener espectros de muestras. Para realizar estas tareas con un espectrofotómetro convencional, deben rotarse las partes del monocromador, lo que introduce el problema de irreproducibilidad mecánica en las medidas. Además, la adquisición de datos en serie es un proceso inherentemente lento.

Semiconductores directos e indirectos

El mínimo de la banda de conducción en materiales indirectos está en un momento diferente al del máximo de energía de la banda de valencia [43]. Los aspectos críticos de las estructuras de bandas de energía de estos dos tipos de semiconductores se muestran esquemáticamente en la figura 1.52. Los electrones en la banda de conducción se relajan

rápida a la energía mínima de la banda. Los agujeros se mueven igualmente rápidamente en el máximo de energía de la banda de valencia. Por lo tanto, los electrones y los agujeros normalmente no tienen el mismo impulso en un semiconductor indirecto, mientras que en un material de banda prohibida directa estos momentos son iguales. Esto tiene consecuencias para las vidas de los portadores minoritarios y las propiedades ópticas de los semiconductores.

La absorción/emisión óptica implica la absorción/creación de un fotón con el consiguiente cambio en la energía de un electrón, que generalmente resulta en la transferencia de ese electrón a/desde la banda de conducción desde/hacia la banda de valencia. Sin embargo, debido a que los fotones casi no tienen momento, solo se permiten transiciones verticales en un diagrama de bandas $E(k)$ en procesos puramente ópticos. La única alternativa a esto es el caso raro cuando un fonón está presente junto con un fotón. Los fonones tienen un gran momento (implican el movimiento colectivo de átomos masivos) y una energía relativamente baja. Para fines prácticos, se puede suponer que los fotones conducen a transiciones verticales entre bandas en el diagrama $E(k)$ mientras que los fonones hacen transiciones horizontales (ver figura 1.53).

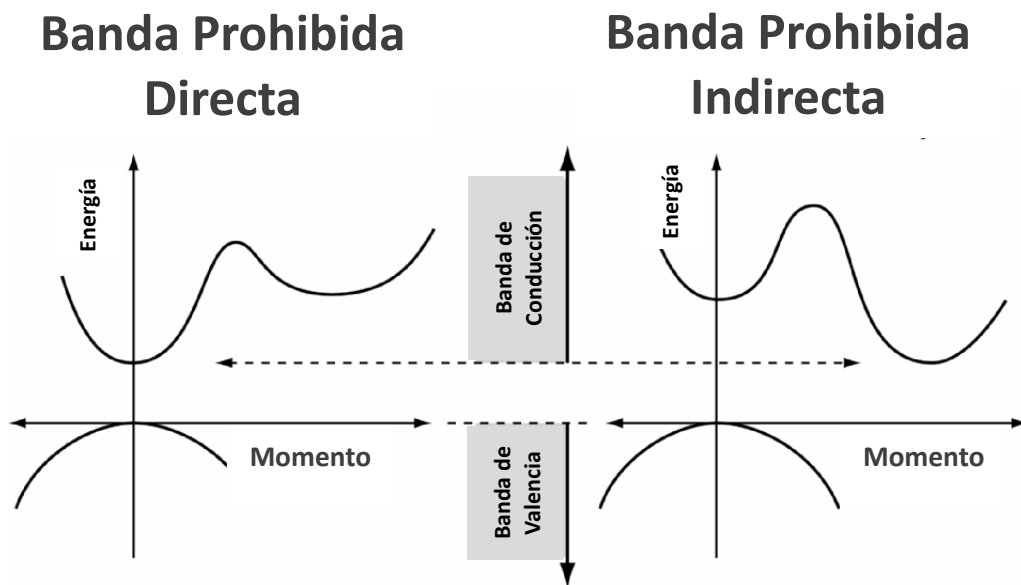


Figura 1.52 Esquema de la diferencia entre un semiconductor de banda prohibida directa y un semiconductor de banda prohibida indirecta [43].

Para hacer una transición indirecta diagonal, tanto un fotón de energía apropiado como un fonón de momento apropiado deben estar presentes junto con el electrón. Esto se conoce

como una interacción de tres cuerpos porque hay tres partículas (electrón, fonón y fotón) que participan. Tales colisiones son más de 1000 veces menos probables que una simple interacción electrón-fotón a temperaturas comunes. Esto significa que los electrones y los huecos de diferentes momentos no se recombinan rápidamente. Típicamente, los electrones y huecos en semiconductores de espacio directo puro no duran más de $\sim 10^{-8}$ s, mientras que en materiales de espacio indirecto la vida útil de los portadores libres puede ser 1000 veces más larga.

Además, cuando se produce la recombinación en materiales con banda prohibida indirecta, la mayor parte de la energía se emite generalmente en forma de calor en el sólido en lugar de en forma de luz. Es por eso que la mayoría de los dispositivos emisores de luz utilizan materiales de banda prohibida directa. La generación de portadores en materiales de separación indirecta es igualmente difícil, por lo que los materiales indirectos tienden a tener bajos coeficientes de absorción óptica por debajo del punto donde se convierten las transiciones directas.

Debido a que en los semiconductores de banda prohibida indirecta, la generación y la recombinación de portadores son igualmente difíciles, la distribución de electrones y agujeros está gobernada por la función Fermi. Debido a que la energía de Fermi nunca puede estar más allá de la mitad de la banda prohibida desde un borde de la banda u otro, la densidad de los portadores en un material de banda prohibida indirecta aún está determinada por la brecha de energía mínima a pesar de la diferencia en momentos de los mínimos de la banda en materiales de banda prohibida indirecta.

Las consecuencias de la necesidad de un fonón para permitir que un electrón y un hueco interactúen en materiales de banda prohibida indirecta incluyen el tiempo de recombinación máximo para electrones y huecos es mucho más largo (del orden de microsegundos) en un material de banda prohibida indirecto que en un semiconductor de banda prohibida directa (nanosegundos).

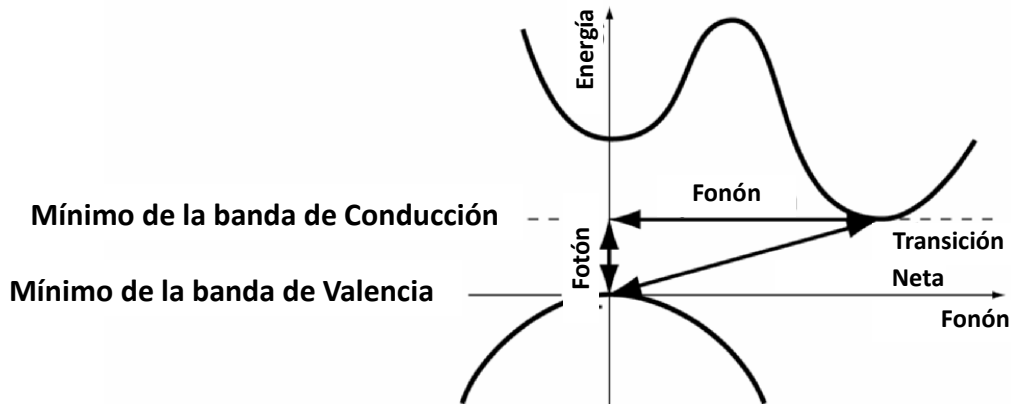


Figura 1.53 Un esquema de las transiciones producidas por un fonón (horizontal) y un fotón (vertical) en un diagrama E (k). Las transiciones indirectas requieren ambas y, por lo tanto, son menos probables [43].

Determinación del valor del ancho de Banda Prohibida en semiconductores.

A partir del espectro de absorción es posible determinar los valores del ancho de banda prohibido en un semiconductor. El coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$, cercano al borde de absorción se calcula mediante la expresión

$$\alpha(\nu) = (1/d) \ln(I_0/I_t)$$

donde d es el ancho de la muestra, I_0 e I_t son las intensidades de la radiación incidente y transmitida respectivamente, y $\ln(I_0/I_t)$ corresponde a la densidad óptica (A) [44].

De acuerdo con la teoría de Mott y Davis [45], el coeficiente de absorción se calcula utilizando la siguiente ecuación $\alpha(\nu)h\nu = B(h\nu - E_{opt})^r$, donde r puede tener valores como 1/2, 1/3, 2, y 3 dependiendo de la naturaleza de las transiciones electrónicas entre bandas, como transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas, respectivamente. B es el parámetro de cola de la banda, E_{opt} es el valor del ancho de la banda prohibida y $h\nu$ es la energía del fotón incidente.

Los valores del ancho de la banda prohibida se pueden obtener extrapolando la región lineal de las gráficas $h\nu$. La figura 1.54 muestra la gráfica de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ ($r=1/2$) para las transiciones directas permitidas de vidrios de boro-telurio. Los valores de

E_{opt} de la banda prohibida directa se obtuvieron extrapolando la región lineal de las curvas a la absorción con valor cero en la que $(ahv)^2 = 0$.

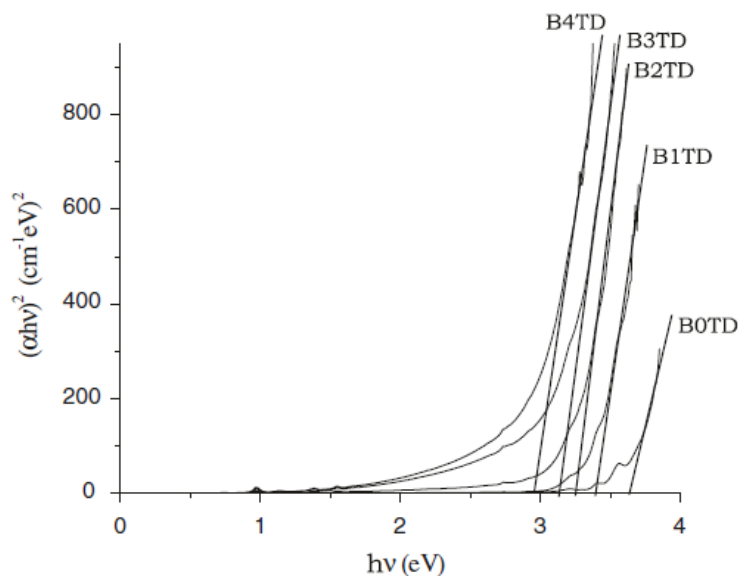


Figura 1.54 Gráfica de Tauc de $(ahv)^2$ versus $h\nu$ para mediciones de la banda prohibida directa de vidrios de boro-telurio dopado con Dy^{3+} [44].

Espectroscopía Infrarroja

Generalidades

La espectroscopía vibracional es una técnica para analizar la estructura de las moléculas al examinar la interacción entre la radiación electromagnética y las vibraciones nucleares en las moléculas [34]. La espectroscopía vibracional es significativamente diferente de los métodos espectroscópicos; la espectroscopía vibracional utiliza ondas electromagnéticas con longitudes de onda mucho más largas, en el orden de 10^{-7} m, que los rayos X que son también ondas electromagnéticas pero con longitudes de onda del orden de 10^{-10} m. Las ondas electromagnéticas típicas en la espectroscopia vibratoria son luz infrarroja. Las energías de la luz infrarroja coinciden con las energías vibratorias de las moléculas. La espectroscopía vibracional detecta las vibraciones moleculares mediante la

absorción de luz infrarroja o mediante la dispersión inelástica de la luz por una molécula. La espectroscopía vibracional se puede usar para examinar gases, líquidos y sólidos. Es ampliamente utilizado para examinar materiales inorgánicos y orgánicos.

Sin embargo, no se puede usar para examinar materiales metálicos porque reflejan fuertemente las ondas electromagnéticas. Este capítulo presenta dos métodos espectroscópicos: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía Raman (también llamada micro-Raman), que son las técnicas de espectroscopía vibracional más comúnmente utilizadas por científicos e ingenieros para la caracterización de materiales.

Absorción infrarroja

La espectroscopía infrarroja se basa en el fenómeno de absorción infrarroja por vibraciones moleculares.

Cuando una molécula es irradiada por ondas electromagnéticas dentro del rango de frecuencia infrarroja, una frecuencia particular puede coincidir con la frecuencia vibratoria de la molécula [34].

En consecuencia, la vibración molecular será excitada por ondas de cierta frecuencia. La excitación significa que la energía de la vibración molecular aumentará. Mientras tanto, las radiaciones electromagnéticas con la frecuencia específica ν_{ph} serán absorbidas por la molécula porque la energía del fotón se transfiere para excitar las vibraciones moleculares. La transición fundamental de $\nu = 0$ a $\nu = 1$ domina la absorción infrarroja, aunque pueden ser posibles otras transiciones.

Cuando se excita por esta frecuencia de radiación electromagnética, la intensidad de la radiación en esa frecuencia (8.67×10^{13} Hz) se reducirá (absorberá) en el espectro infrarrojo, mientras que la propia molécula se moverá a un nivel de energía vibratoria más alto. La intensidad de absorción depende de cuán efectivamente la energía del fotón infrarrojo puede transferirse a la molécula.

La figura 1.52 muestra un ejemplo de un espectro de infrarrojos en el que la intensidad de la radiación infrarroja transmitida se traza en un rango de números de onda de radiación. En

la figura, un valle profundo individual representa una sola banda de vibración que corresponde a una determinada frecuencia de vibración molecular.

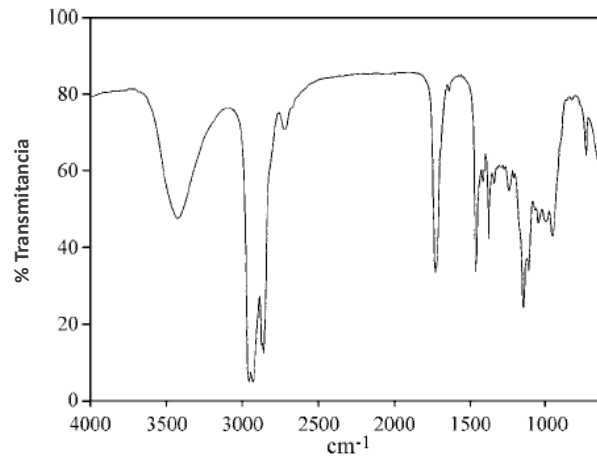


Figura 1.52 Espectro de Absorción de IR del hexanal [34].

Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es la técnica espectroscópica vibratoria más ampliamente utilizada. FTIR es una espectroscopia de infrarrojos en la que se utiliza el método de transformada de Fourier para obtener un espectro de infrarrojos en toda una gama de números de onda simultáneamente. Difiere del método dispersivo, que implica la creación de un espectro mediante la recopilación de señales en cada número de onda por separado. Actualmente, FTIR ha reemplazado casi totalmente el método dispersivo porque FTIR tiene una relación señal/ruido mucho más alta que la del método dispersivo [34].

Un diagrama de intensidad de interferencia de luz en función de la diferencia de camino óptico se denomina interferograma. La figura 1.53 ilustra los interferogramas de una radiación con dos longitudes de onda λ y 3λ . El interferograma en la parte superior es la suma de los interferogramas de dos ondas de luz con longitud de onda λ y 3λ . La radiación IR de la fuente FTIR se compone de numerosas longitudes de onda.

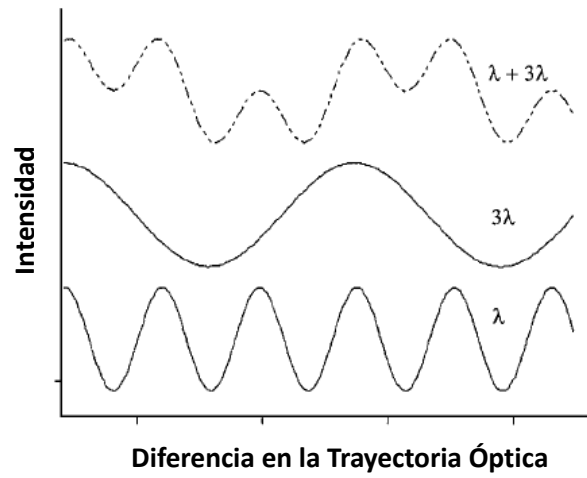


Figura 1.53 Interferogramas: (a) suma de (b) y (c); (b) interferograma de luz con longitud de onda 3λ ; y (c) interferograma de luz con longitud de onda λ [34].

La transformación de Fourier es necesaria para convertir un interferograma en un espectro infrarrojo, que es un gráfico de la intensidad de la luz frente al número de onda, como se muestra en la figura 1.54.

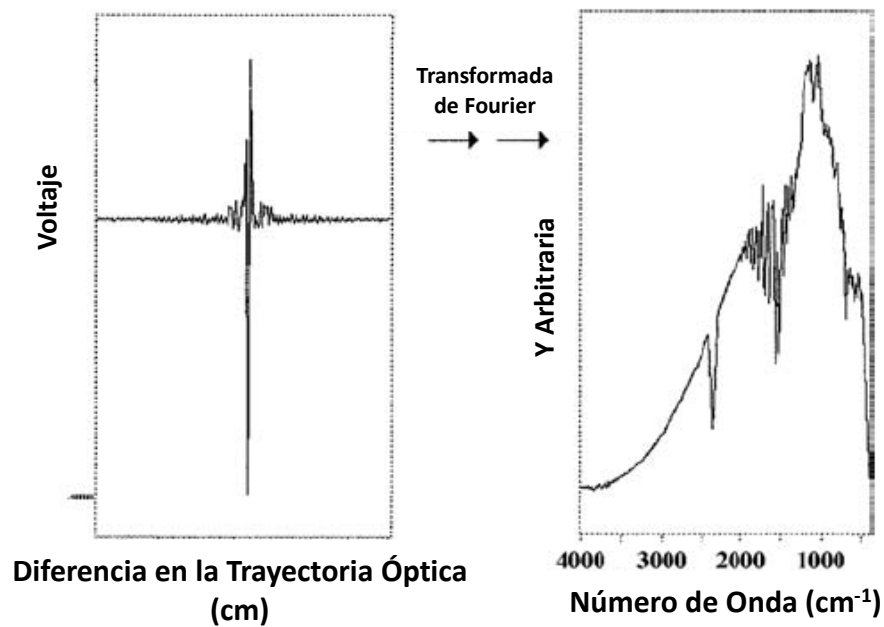


Figura 1.54 Gráficos de: (a) un interferograma; y (b) espectro de infrarrojo a partir de una transformada de Fourier de un interferograma [34].

La transformada de Fourier se basa en el hecho de que cualquier función matemática se puede expresar como una suma de ondas sinusoidales. Toda la información de la intensidad de la onda en función de la longitud de onda se incluye en la suma de las ondas sinusoidales. Una computadora equipada con FTIR construye el espectro infrarrojo usando un algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT) que reduce sustancialmente el tiempo de cálculo.

La transformada de Fourier como una herramienta matemática se utiliza cuando se analiza la relación entre el espacio real y el espacio recíproco. Aquí se enfatiza como una herramienta que transfiere información entre una función en el dominio del tiempo (t) y su correspondiente en el dominio de la frecuencia (ω).

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt$$

En un instrumento FTIR, la transformada de Fourier convierte la intensidad frente a la diferencia de trayectoria óptica a la intensidad en función del número de onda. La diferencia de trayectoria óptica se puede considerar en el dominio del tiempo porque se obtiene al multiplicar el tiempo por la velocidad de un espejo en movimiento. El número de onda se puede considerar en el dominio de la frecuencia porque es igual a la frecuencia dividida por la velocidad de la luz.

Espectroscopía Raman

Dispersión Raman

La espectroscopía Raman se basa en el fenómeno de dispersión Raman de radiación electromagnética por moléculas. Al irradiar materiales con radiación electromagnética de frecuencia única, la luz se dispersará por las moléculas de forma elástica e inelástica. La dispersión elástica significa que la luz dispersa tiene la misma frecuencia que la de la radiación [34].

La dispersión inelástica significa que la luz dispersa tiene una frecuencia diferente a la de la radiación. La dispersión elástica se llama dispersión Rayleigh mientras que la dispersión inelástica se llama dispersión Raman.

LA figura 1.55 muestra un espectro Raman de grafito policristalino en el cual se observan las bandas asociadas a dicho material .

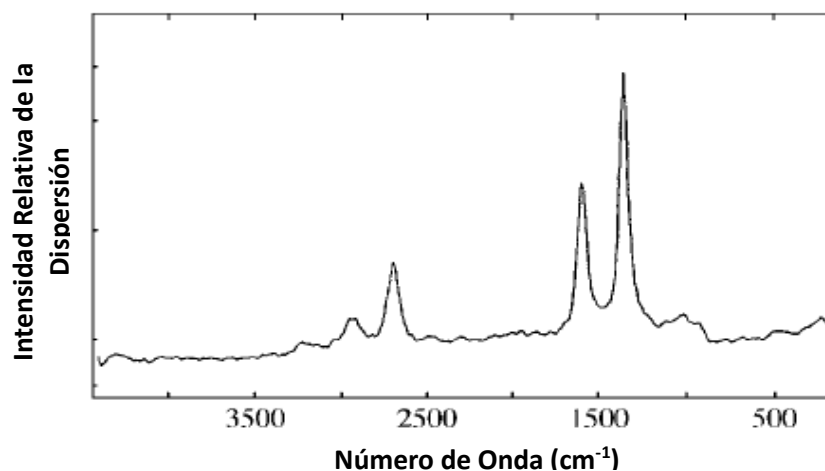


Figura 1.55 Espectro Raman de grafito policristalino [34].

Aplicaciones [34]

La espectroscopía Raman es atractiva como técnica de examen para materiales cerámicos y poliméricos porque puede simplemente examinarlos al iluminar sus superficies independientemente del grosor y la forma de la muestra. La microscopía Raman es aún más

atractiva porque puede examinar un área microscópica con diámetros del orden de $1\mu\text{m}$. La microscopía Raman se utiliza cada vez más para la caracterización de materiales, que incluye:

- *Identificación de fase de sólidos polimórficos;
- *Identificación de polímeros;
- *Determinación de la composición;
- *Determinación de tensión residual; y
- *Determinación de orientación cristalográfica.

Espectroscopía de Fotoluminiscencia

La luminiscencia es el caso general en el que se absorbe un fotón de mayor energía y se emite un fotón de menor energía (tal proceso se denomina proceso de Stokes) [36]. En este caso, el exceso de energía es absorbido por el sólido y aparece como energía de vibración reticular (calor). Usaremos fluorescencia y luminiscencia indistintamente, aunque, hablando estrictamente, no son equivalentes. La fosforescencia implica un proceso donde ocurre la absorción de fotones pero el proceso de reemisión se retrasa. Este retraso puede ser una función del tipo de metal de transición empleado, o una función de la acción de los defectos de estado sólido, incluidas las vacancias y similares que "atrapan" la energía durante un tiempo. Esto ocurre con mayor frecuencia en los fósforos de sulfuro.

Por lo tanto, necesitamos definir un tiempo característico de descomposición asociado con la luminiscencia y la fosforescencia. En general, encontramos que la tasa de descomposición es un proceso exponencial. Los tipos de caries que encontramos en los fósforos incluyen los siguientes:

Tiempos de decaimiento asociados con procesos luminiscentes

RANGO DE TIEMPOS DE DECAIMIENTO ($t = 1/e$)

Fluorescencia 10^{-9} seg. a 10^{-3} seg.

Fosforescencia 10^{-3} seg. a 100 segundos

El tiempo de decaimiento, t , se define por convención como el tiempo para que la intensidad de fluorescencia en estado estable decaiga a 0.3679 ($1/e$) de su valor original.

Téngase en cuenta que hay algunos materiales que brillan durante horas después de haber recibido radiación. Esto no se debe a la fosforescencia, sino a la presencia de trampas, es decir, defectos de la red, colocados deliberadamente durante su fabricación. Dichos fósforos, notablemente CaS activados por diversos cationes, incluido Bi^{3+} , a veces se denominan fósforos "diurnos" ya que pueden ser excitados por la luz visible. Una vez activados, brillarán durante horas.

Ahora podemos definir un fósforo como un material de estado sólido que emite en la parte visible del espectro electromagnético (esto no es estrictamente cierto ya que algunos fósforos emiten luz ultravioleta y otros emiten luz infrarroja). La figura 1.56 muestra los mecanismos de transferencia de energía que ocurren una vez que se excita el fósforo.

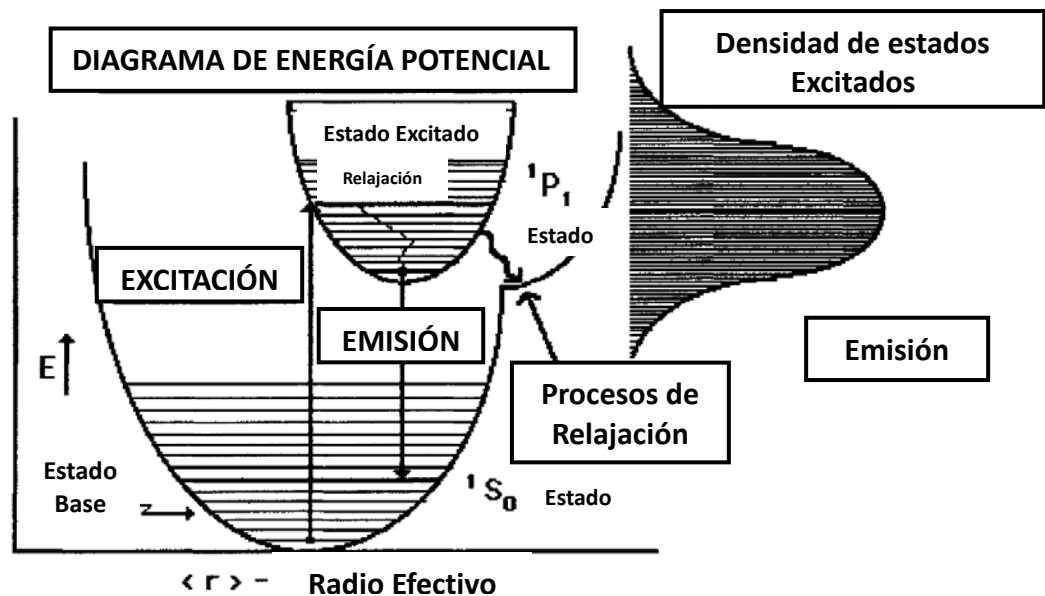


Figura 1.56 Representación de un centro activador [36].

La fotoluminiscencia (PL) es una técnica de caracterización de espectroscopía de emisión muy común para estudiar las propiedades de los nanomateriales, ya que es simple y directo [42]. Una configuración experimental común para las mediciones de fotoluminiscencia se ilustra en la figura 1.57, y generalmente consiste en un láser, soporte de muestra, óptica y un monocromador con un detector. Para la caracterización de nanoestructuras, la obtención de los espectros de nanoestructuras individuales es a menudo de interés.

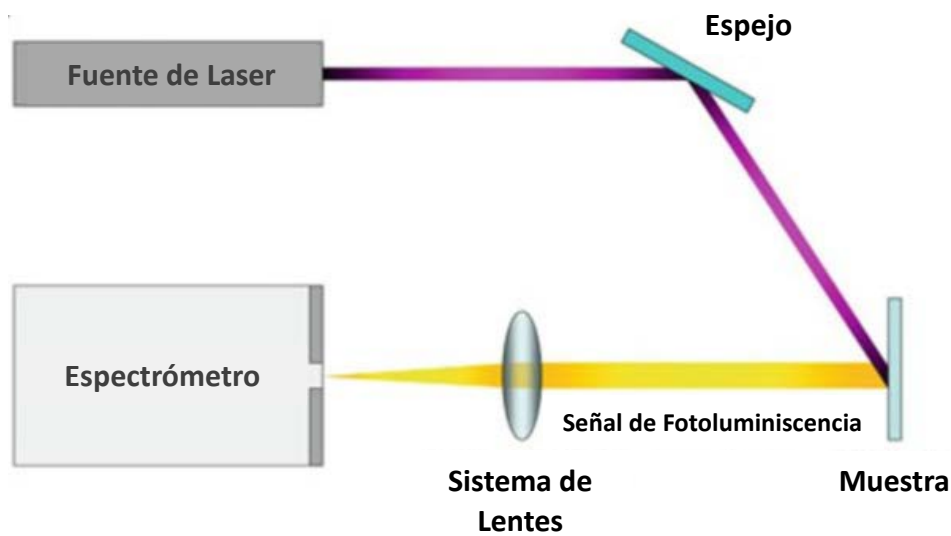


Figura 1.57 Diagrama esquemático de un equipo de fotoluminiscencia [42].

Eléctrica

Corriente – Voltaje (IV)

Las Curvas características I-V, que son abreviadas para curvas características de voltaje actual o simplemente curvas I-V de un dispositivo o componente eléctrico, son un conjunto de curvas gráficas que se utilizan para definir su funcionamiento dentro de un circuito eléctrico. Como su nombre indica, las curvas características I-V muestran la relación entre

la corriente que fluye a través de un dispositivo electrónico y la tensión aplicada a través de sus terminales [37].

Las curvas características de I-V generalmente se usan como una herramienta para determinar y comprender los parámetros básicos de un componente o dispositivo y que también se pueden usar para modelar matemáticamente su comportamiento dentro de un circuito electrónico. Pero como ocurre con la mayoría de los dispositivos electrónicos, hay un número infinito de curvas características I-V que representan las diversas entradas o parámetros y, como tal, podemos mostrar una familia o grupo de curvas en el mismo gráfico para representar los diversos valores.

Por ejemplo, las "características de tensión de corriente" de un transistor bipolar pueden mostrarse con varias cantidades de accionamiento de base o las curvas características I-V de un diodo que funcionan tanto en su región delantera como inversa.

Pero las características de voltaje de corriente estática de un componente o dispositivo no necesitan ser una línea recta. Tomemos por ejemplo las características de una resistencia de valor fijo, esperaríamos que fueran razonablemente rectos y constantes dentro de ciertos rangos de corriente, voltaje y potencia, ya que es un dispositivo lineal u óhmico.

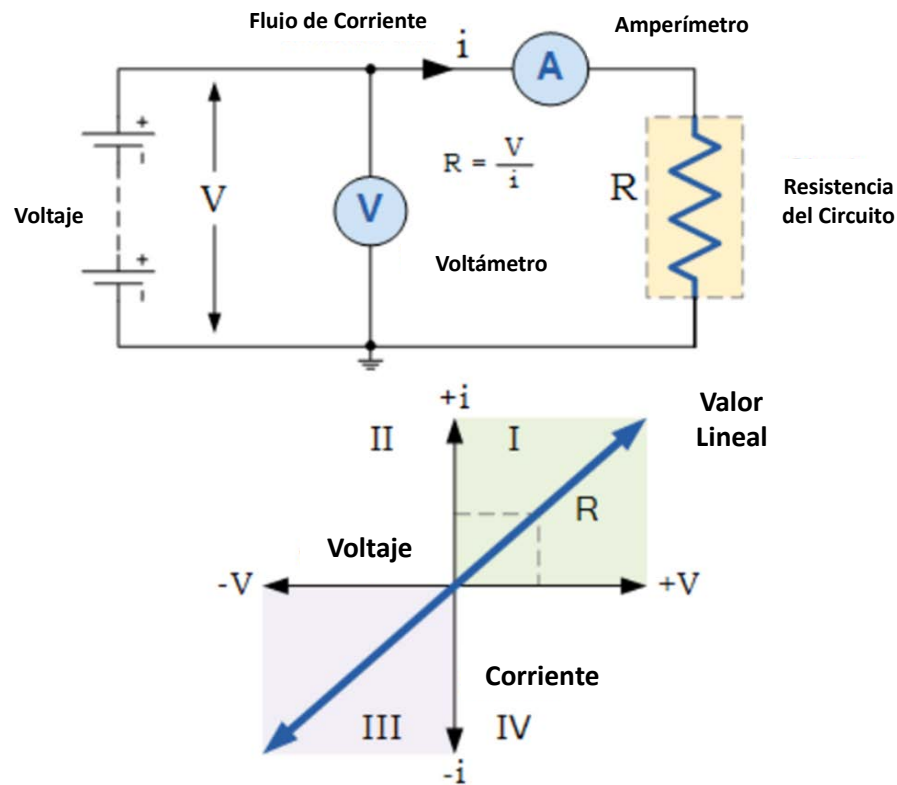
Sin embargo, existen otros elementos resistivos como LDR, termistores, varistores e incluso la bombilla, cuyas curvas características IV no son lineales o rectas, sino curvadas o conformadas, por lo que se denominan dispositivos no lineales porque sus resistencias no son lineales. Resistencias lineales.

Si el voltaje de suministro eléctrico, V aplicado a los terminales del elemento resistivo R anterior fue variado, y la corriente resultante, medida, esta corriente se caracterizaría como: $I = V / R$, siendo una de las ecuaciones de la Ley de Ohm.

Sabemos por la Ley de Ohm que a medida que aumenta la tensión en la resistencia también lo hace la corriente que fluye a través de ella, sería posible construir un gráfico para mostrar la relación entre la tensión y la corriente como se muestra con el gráfico que representa el

volt-amperio características (sus curvas características $i-v$) del elemento resistivo. Considera el circuito a continuación.

Curvas I-V características de una resistencia ideal



Las curvas características anteriores de $i-v$ definen el elemento resistivo, en el sentido de que si aplicamos cualquier valor de voltaje al elemento resistivo, la corriente resultante se puede obtener directamente a partir de las características I-V. Como resultado, la potencia disipada (o generada) por el elemento resistivo también puede determinarse a partir de la curva I-V.

Si el voltaje y la corriente son de naturaleza positiva, entonces las curvas características I-V serán positivas en el cuadrante I, si el voltaje y, por lo tanto, la corriente son de naturaleza negativa, entonces la curva se mostrará en el cuadrante III como se muestra.

En una resistencia pura, la relación entre el voltaje y la corriente es lineal y constante a temperatura constante, de modo que la corriente (i) es proporcional a la diferencia de

potencial V veces la constante de proporcionalidad $1 / R$ que da $i = (1 / R) \times V$. Entonces la corriente a través de la resistencia es una función del voltaje aplicado y podemos demostrar esto visualmente usando una curva de características IV.

En este ejemplo simple, la corriente i frente a la diferencia de potencial V , es una línea recta con pendiente constante $1 / R$ ya que la relación es lineal y óhmica. Sin embargo, las resistencias prácticas pueden exhibir un comportamiento no lineal bajo ciertas condiciones, por ejemplo, cuando se exponen a altas temperaturas.

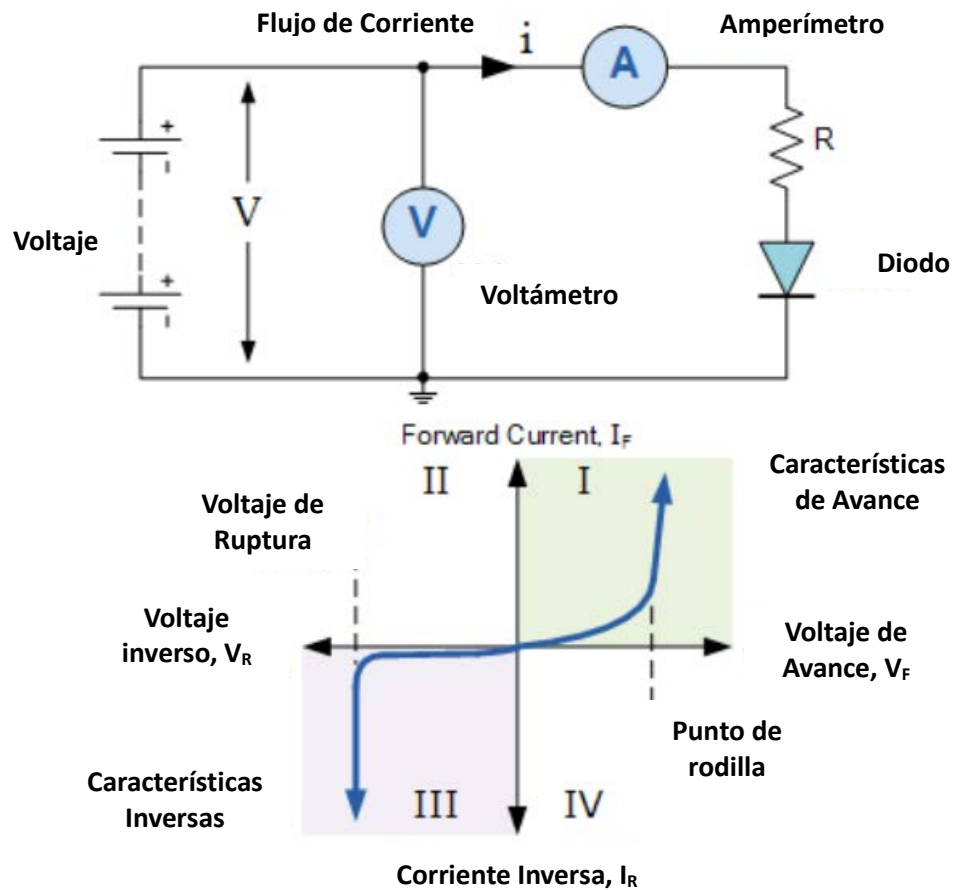
Hay muchos componentes y dispositivos electrónicos que tienen características no lineales, es decir, su relación V / I no es constante. Los diodos semiconductores se caracterizan por características de tensión de corriente no lineal ya que la corriente que fluye a través de un diodo de silicio común con polarización directa está limitada por la resistencia óhmica de la unión PN.

I-V Curvas características de semiconductores

Los dispositivos semiconductores, como diodos, transistores y tiristores, se construyen utilizando uniones PN semiconductoras conectadas entre sí y, como tales, sus curvas de características I-V reflejarán el funcionamiento de estas uniones PN. Entonces estos dispositivos tendrán características I-V no lineales, a diferencia de las resistencias que tienen una relación lineal entre la corriente y la tensión.

Entonces, por ejemplo, la función principal de un diodo semiconductor es la rectificación de CA a CC. Cuando un diodo está polarizado hacia adelante (el potencial más alto está conectado a su Ánodo), pasará corriente. Cuando el diodo está polarizado inversamente (el potencial más alto está conectado a su cátodo), la corriente está bloqueada. Entonces, una unión PN necesita un voltaje de polarización de cierta polaridad y amplitud para que la corriente fluya. Esta tensión de polarización también controla la resistencia de la unión y, por lo tanto, el flujo de corriente a través de ella. Considere el circuito de diodos a continuación.

Curva I-V Característica de un Diodo



Cuando el diodo es polarizado hacia adelante, positivo al ánodo con respecto al cátodo, una corriente directa o positiva pasa a través del diodo y opera en el cuadrante superior derecho de sus curvas de características I-V como se muestra. Comenzando en la intersección cero, la curva aumenta gradualmente en el cuadrante delantero pero la corriente directa y el voltaje son extremadamente pequeños.

Cuando el voltaje directo excede el voltaje de barrera interno de las uniones P-N de los diodos, que para el silicio es de aproximadamente 0,7 voltios, se produce una avalancha y la corriente directa aumenta rápidamente para un aumento muy pequeño de voltaje produciendo una curva no lineal. El punto de "rodilla" en la curva hacia adelante.

Del mismo modo, cuando el diodo es polarizado inversamente, positivo para el cátodo con

respecto al ánodo, el diodo bloquea la corriente a excepción de una corriente de fuga extremadamente pequeña, y opera en el cuadrante inferior izquierdo de sus curvas características I-V. El diodo continúa bloqueando el flujo de corriente a través de él hasta que el voltaje inverso a través del diodo llega a ser mayor que su punto de voltaje de ruptura resultando en un aumento repentino en la corriente inversa produciendo una curva bastante descendente de línea recta a medida que las pérdidas de voltaje controlan. Este punto de voltaje de ruptura inversa se usa con buenos efectos con los diodos Zener.

Entonces podemos ver que las Curvas características I-V para un diodo de silicio no son lineales y muy diferentes a las curvas I-V lineales de las resistencias anteriores ya que sus características eléctricas son diferentes. Las curvas de características de voltaje actual se pueden usar para trazar el funcionamiento de cualquier componente eléctrico o electrónico desde resistencias, amplificadores, semiconductores y células solares.

Las características de voltaje actual de un componente electrónico nos dicen mucho sobre su funcionamiento y pueden ser una herramienta muy útil para determinar las características de funcionamiento de un dispositivo o componente en particular al mostrar sus posibles combinaciones de corriente y voltaje, y como una ayuda gráfica puede ayudar visualmente comprender mejor lo que está sucediendo dentro de un circuito.

Justificación de la Investigación

El interés de este trabajo es el de estudiar las propiedades de un semiconductor novedoso que se pretende sintetizar bajo la técnica de sputtering de radio frecuencia reactivo, mediante un sistema secuencial ZnO/Si-SiO_x/ZnO, con lo que se espera se formen especies del tipo núcleo cascarón Si/SiO_x embebidas en una matriz de ZnO.

Dichas especies núcleo cascarón se espera serán de tamaño nanométrico formando puntos cuánticos que se pretende absorban luz con una mayor eficiencia ya que el silicio podría modificar su transición interbanda de indirecta a cuasi-directa.

Sistemas similares al que se propone en esta investigación respecto de nanopartículas embebidas en una matriz de ZnO muestran que es posible embeber nanopartículas de tamaños del orden de 5 nm, y además es posible modificar el gap del silicio.

El silicio es el semiconductor más utilizado en la industria electrónica, por ello, es motivante emplearlo como material semiconductor pero ahora en forma de punto cuántico, con miras de volverlo un semiconductor de transición de interbanda prohibida cuasi-directa, embebido en una matriz de óxido de zinc, de tal forma que pueda incrementar las propiedades fotovoltaicas y optoelectrónicas del ZnO permitiendo hacer más eficiente la absorción de radiación electromagnética; aunado a esto el óxido de zinc es un material semiconductor de banda prohibida amplia (3.3 eV), no tóxico, transparente, con estabilidad química a altas temperaturas y de bajo costo utilizado en la industria fotovoltaica y optoelectrónica.

La técnica de síntesis de sputtering de radio frecuencia es conveniente ya que es posible depositar películas delgadas del orden de nanómetros y de forma homogénea a diversas temperaturas y con una aplicación industrial directa.

Es conveniente estudiar las propiedades optoelectrónicas de nanopartículas núcleo-cascarón de Si/SiO_x embebidas en ZnO ya que es un material poco explorado y que se prevé podrá tener aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas donde se requieran la absorción de luz.

En este trabajo se plantea realizar la síntesis de un material en el cual en lugar de doparlo se pretende incorporar silicio como punto cuántico en forma secuencial ZnO/Si-SiO_x/ZnO.

Capítulo 2

Metodología Experimental

Para la síntesis de los materiales fueron utilizados sustratos de vidrio con 99% de pureza de 2.5X2.5 cm y sustratos de silicio monocristalino (111) tipo-p con 99.9% de pureza de 1X1 cm. como los de la figura 2.1.

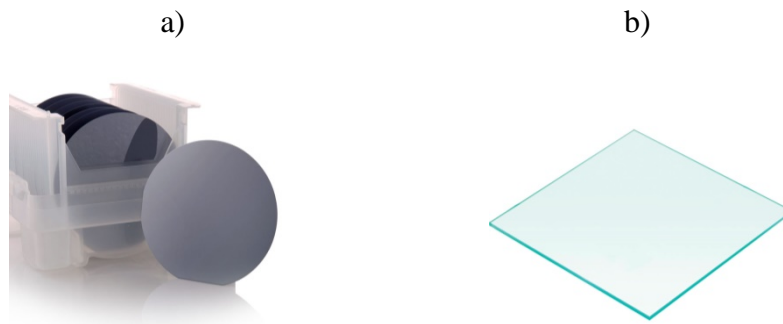


Figura 2.1 a) Sustrato de silicio (111) y b) vidrio.

Previo a los depósitos, los sustratos de Silicio y Vidrio fueron limpiados con Xileno, acetona y etanol en un baño ultrasónico durante 5 minutos respectivamente. Los sustratos de silicio recibieron un tratamiento adicional con ácido sulfúrico al 5% a una temperatura de 70°C por un minuto en baño ultrasónico; posteriormente se trataron con acetona y etanol por 5 minutos en baño ultrasónico.

Posterior a la limpieza de los sustratos fueron secados con nitrógeno a temperatura ambiente; dichos sustratos para el depósito de los materiales en la cámara del equipo de sputtering, fueron colocados en un arreglo como el de la figura 2.2 sobre el soporte del equipo.

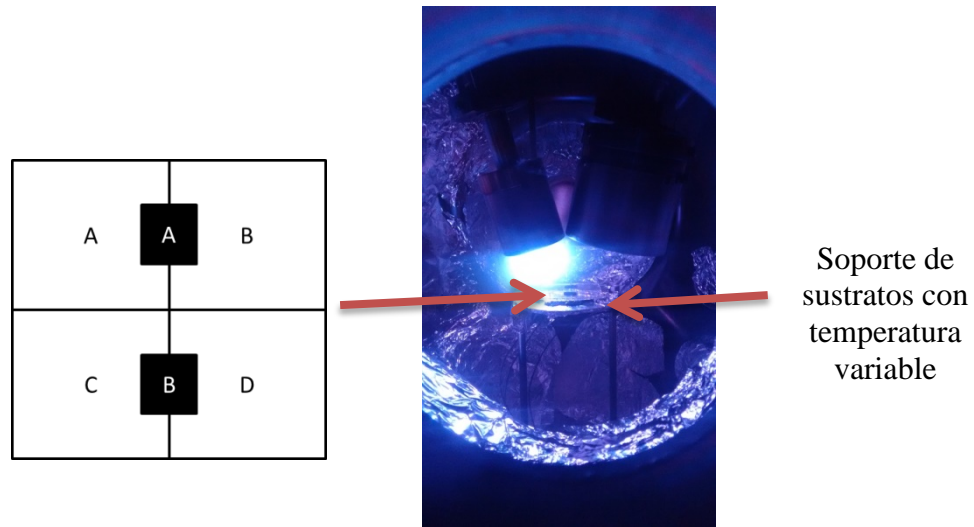


Figura 2.2 Arreglo de sustratos montados en el interior de la cámara sobre el soporte con temperatura variable.

En la figura 2.3 se muestran los blancos de Zn (izquierda) y silicio (derecha) montados en el equipo de sputtering, los cuales durante el proceso se depositarán en los sustratos.



Figura 2.3 Arreglo de blancos de Zn (izquierda) y silicio (derecha) en el equipo de RF-sputtering.

En el experimento fue utilizada una atmósfera reactiva de O_2 con la finalidad de oxidar el Zn para dar paso al ZnO .

En la cámara del equipo, previo a los depósitos se generó un vacío de $<1 \times 10^{-5}$ Torr; mientras que para llevar a cabo los depósitos, se introdujo oxígeno y argón para depositar el

ZnO y para depositar el silicio se introdujo solamente argón. En los dos tipos de depósito, para generar el plasma (figura 2.2) se alcanzó una presión en la cámara de 30 mTorr.

La síntesis de los semiconductores se llevó a cabo en forma secuencial a tres temperaturas de depósito, 25°C, 300°C y 500°C; y sobre 2 sustratos diferentes, con lo que se obtuvo un total de 18 muestras, como lo muestra la tabla 2.1.




Primer depósito			
Segundo depósito			
Tercer depósito			
Blanco	Zn	Si	Zn
Relación Ar/O₂	33/67 %	100/0 %	33/67 %
Potencia	20 W	100 W	20 W
Tiempo de depósito	30 min	1 min	30 min

Tabla 2.1 Condiciones de depósito de los semiconductores en sustratos de vidrio y silicio.

En cuanto a la composición de la atmósfera reactiva, se ha seleccionado debido a que hay trabajos previos [11-15] donde se realizan síntesis de nanopartículas mediante la técnica de sputtering de radio frecuencia en forma secuencial; en estos trabajos se menciona que la presión parcial de oxígeno (PPO) juega un papel fundamental para formar una superficie rugosa en la capa del primer depósito, de tal forma que dicha capa funciona como soporte donde se alojarían las nanopartículas del segundo depósito. Según la literatura, con la manipulación de este parámetro de operación del equipo es posible controlar el tamaño de los nanocristales embebidos.

Los equipos utilizados para la caracterización estructural fueron: Microscopía (JEOL JSM 7401F). La caracterización eléctrica se llevó a cabo con un equipo NIPXI-1033 en campo oscuro.

Capítulo 3

Análisis de Resultados

Análisis estructural

Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de DRX proporcionó información acerca de la estructura de las películas delgadas de ZnO; en la figura 3.1 se aprecia que las películas crecidas a 25°C presentan una estructura cristalográfica con una orientación preferencial en el plano (002) de la estructura tipo wurtzita del ZnO con tamaños de partícula de 5.7, 2.7 y 3.0 nm, de las muestras T1Z, T1ZS y T1ZSZ respectivamente.

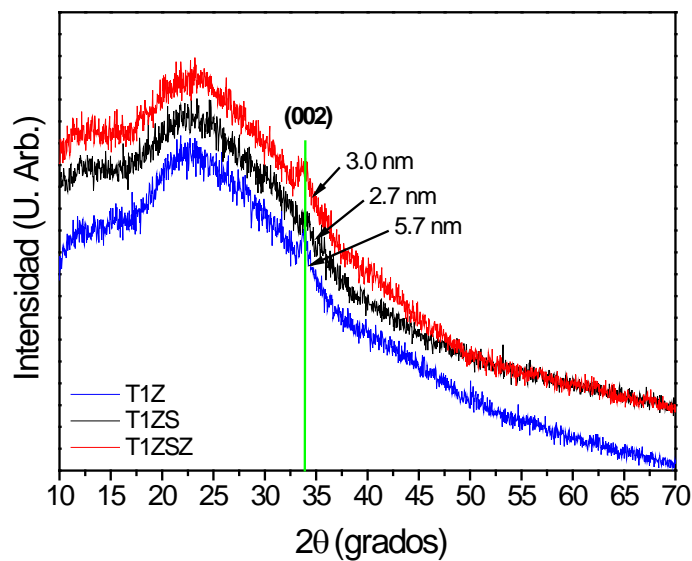


Figura 3.1 Espectro de difracción de rayos X de las muestras crecidas a 25°C y tamaño de cristalita de ZnO.

El tamaño de las cristalita se determinó a partir de la ecuación de Scherrer:

$$B_{\text{Cristalita}} = \frac{k\lambda}{L \cos\theta}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X usados, θ es el ángulo de Bragg, L es el tamaño promedio de cristalita, K es una constante. B es el ancho a la altura media de la reflexión más intensa del espectro medido en radianes.

Del espectro anterior se determinó que las nanopartículas de ZnO de la primera capa depositada (T1Z) poseen un tamaño promedio de 5.7 nm; sin embargo cuando se agrega el silicio en la segunda capa (muestra T1ZS), se presume que éste genera desorden en la estructura del ZnO lo cual se ve reflejado en una disminución en el tamaño de partícula. Posteriormente al depositar la segunda capa de ZnO (muestra T1ZSZ) se observa que el tamaño de las nanopartículas incrementa, lo que sugiere que el método de sputtering podría favorecer el ordenamiento de la estructura del ZnO quedando el silicio embebido en la matriz de ZnO.

El espectro de la figura 3.2 evidencia que a una temperatura de depósito de 300°C existe la formación de ZnO (002) en la primera capa (muestra T2Z). Cuando se deposita el silicio según la muestra T2ZS, se observa que el ZnO mantiene su tamaño; es posible que el silicio se encuentre muy disperso en la película de ZnO e inhiba el crecimiento del ZnO. En el caso del depósito del sistema ZnO/Si/ZnO de la muestra T2ZSZ, se aprecia una reflexión asociada al plano (002) del ZnO y una reflexión asociada al Zn₂SiO₄, un compuesto que podría ser promovido por el método de síntesis. La gran intensidad del pico asociado al ZnO (002) se atribuye al crecimiento del tamaño de las nanopartículas con estructura cristalina debido a la exposición a una temperatura de 300°C.

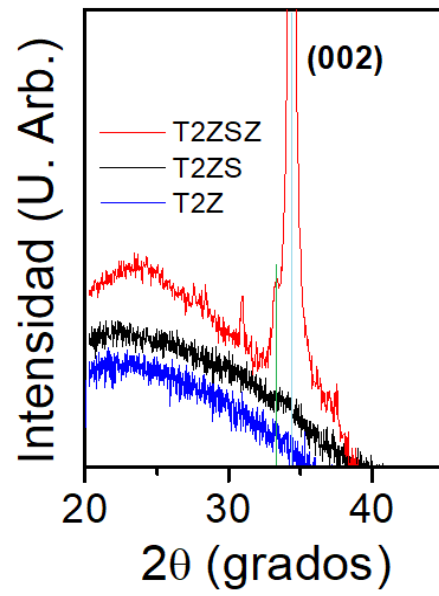


Figura 3.2 Espectro de DRX de las muestras crecidas a 300°C.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías de MEB para las tres temperaturas muestran evidencia de nanopartículas depositadas en forma dispersa y con un tamaño homogéneo, como lo muestran las micrografías y el análisis elemental.

Es importante la homogeneidad en el depósito de los semiconductores, debido a que se aprovecha la superficie del sustrato de forma eficiente permitiendo el mismo desempeño de las nanopartículas como absorbedoras de radiación electromagnética.

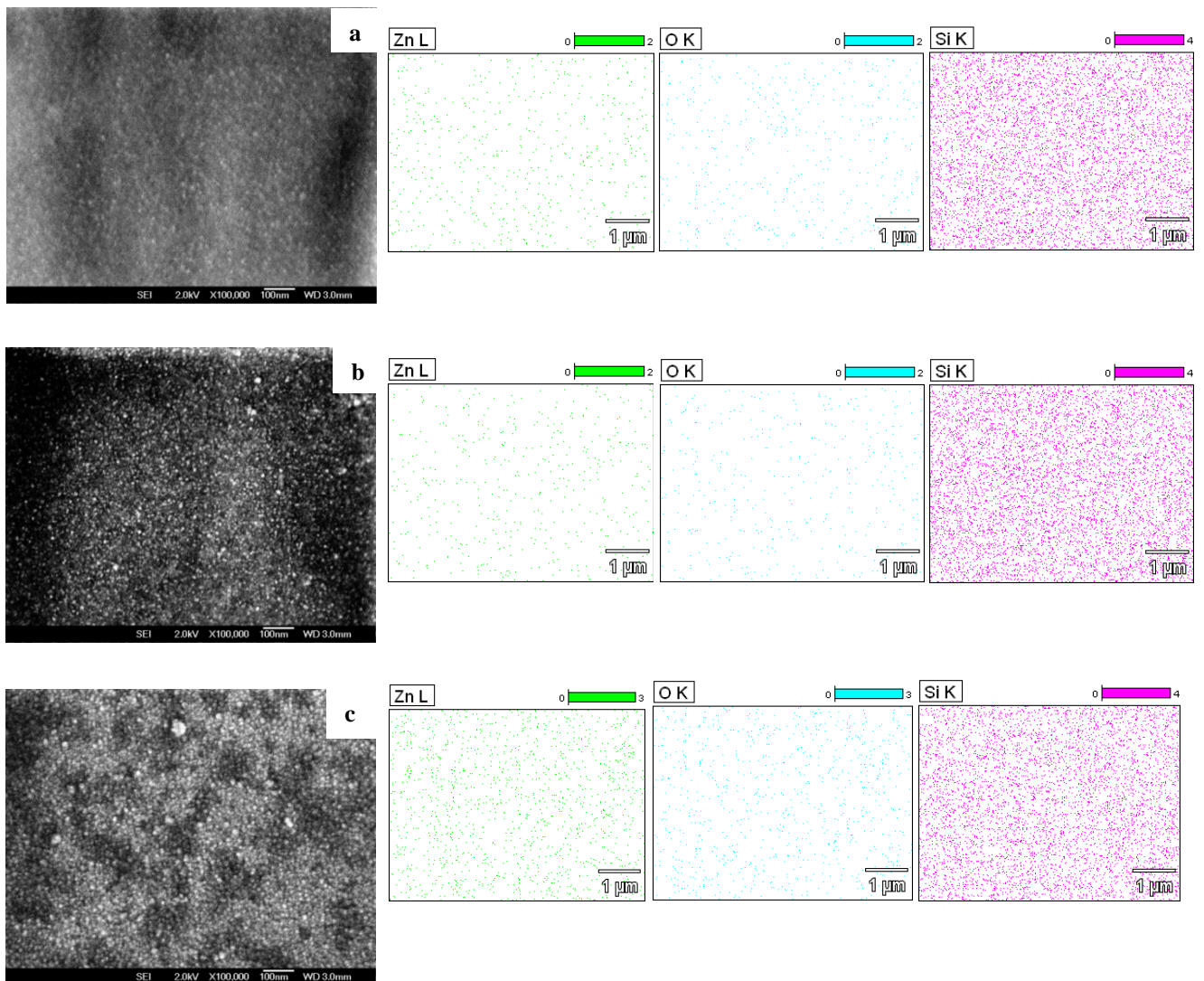


Figura 3.3 Micrografías de MEB a X100000 y micro análisis cuantitativo elemental (EDS) de las muestras a) T2Z, b) T2ZS y c) T2ZSZ a una temperatura de 25°C.

Es apreciable según la figura 3.3 que el depósito de las nanopartículas a temperatura ambiente es homogéneo; así lo confirma también el mapeo por elementos de Zn y Si.

Las nanopartículas depositadas a 300°C fueron depositadas de forma uniforme; sin embargo las micrografías 3.4a y 3.4b no sufrieron un cambio relevante en su tamaño comparado con las nanopartículas depositadas a temperatura ambiente, no siendo así para micrografía 3.4c, en la cual se aprecia un incremento en el tamaño de las nanopartículas; lo cual es congruente con el difractograma de la figura 3.2 para la muestra T2ZSZ.

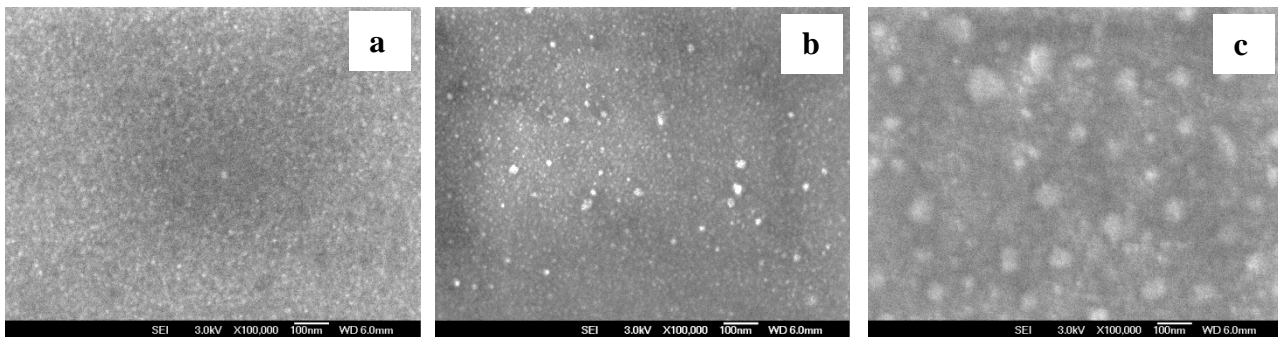


Figura 3.4 Micrografías de MEB a X100000 de las muestras a) T2Z, b) T2ZS y c) T2ZSZ a una temperatura de 300°C.

Para el caso de las películas crecidas con una temperatura de sustrato de 500°C se encontró que para la muestra T3ZSZ se presenta la dispersión más homogénea en tamaños de las nanopartículas, del orden de 50 nm.

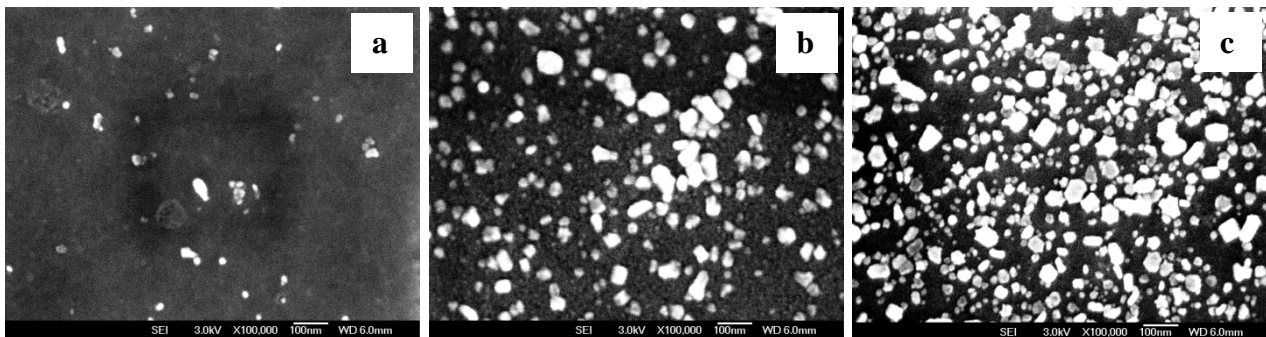


Figura 3.5 Micrografía de las muestras de MEB a X100000 de las muestras a) T3Z, b) T3ZS y c) T3ZSZ a una temperatura de 500°C.

Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

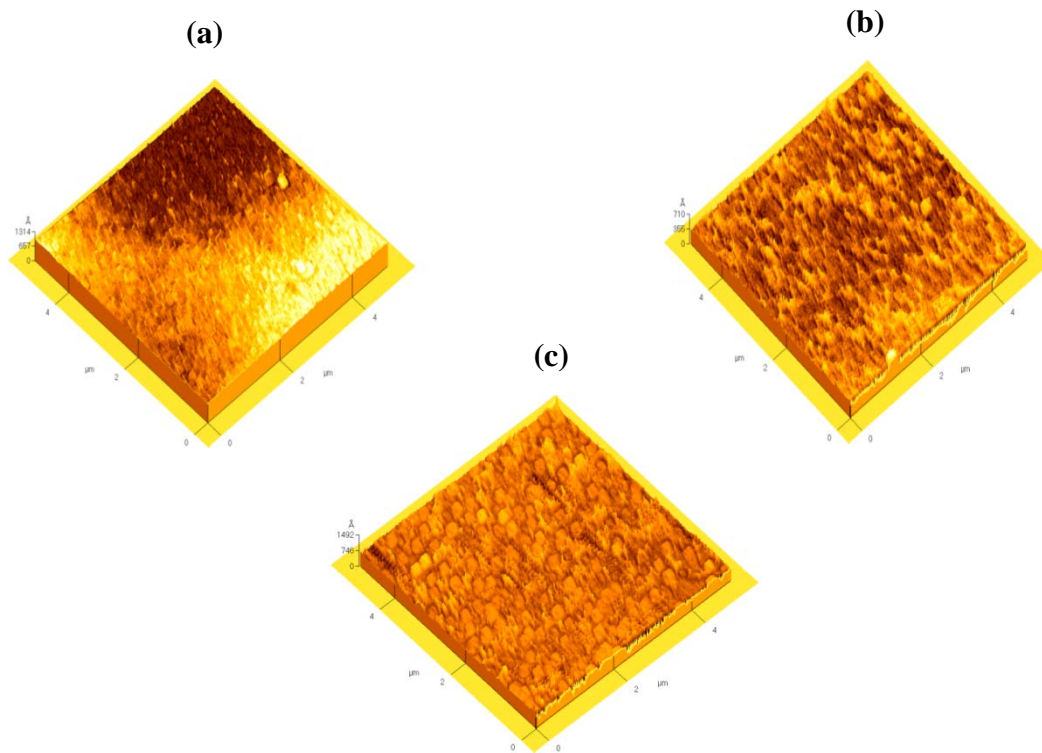


Figura 3.6 Micrograffias de MFA de las muestras depositadas a temperatura ambiente, realizadas en una región de $36 \mu\text{m}^2$. (a) sistema ZnO, (b) sistema Zn/Si, (c) sistema ZnO/Si/ZnO.

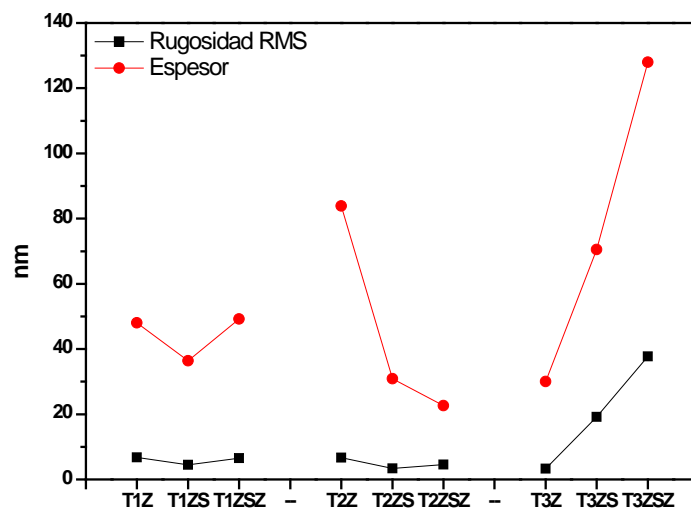


Figura 3.7 Gráfico con representación de la Rugosidad RMS y espesor de las películas con mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica.

El análisis por MFA arroja que el método de síntesis utilizado de sputtering de radio frecuencia en atmósfera reactiva genera una superficie rugosa sobre la superficie del ZnO con cavidades del orden nanométrico, las cuales funcionan como soportes para el auto-ensamblaje de las nanopartículas de silicio permitiendo así alojar nanopartículas de Si, y en ese sentido con el depósito de una segunda capa de ZnO queden embebidas dichas nanopartículas en la matriz de ZnO.

Investigaciones previas [12-16] con sputtering de radio frecuencia han demostrado que la presión parcial de oxígeno (PPO) juega un papel importante en la generación de la rugosidad sobre la superficie del material depositado en la síntesis.

Con ayuda del gráfico de la figura 3.7 es posible visualizar que las capas sintetizadas a temperatura ambiente mantienen su espesor en un rango por debajo de los 50 nm.

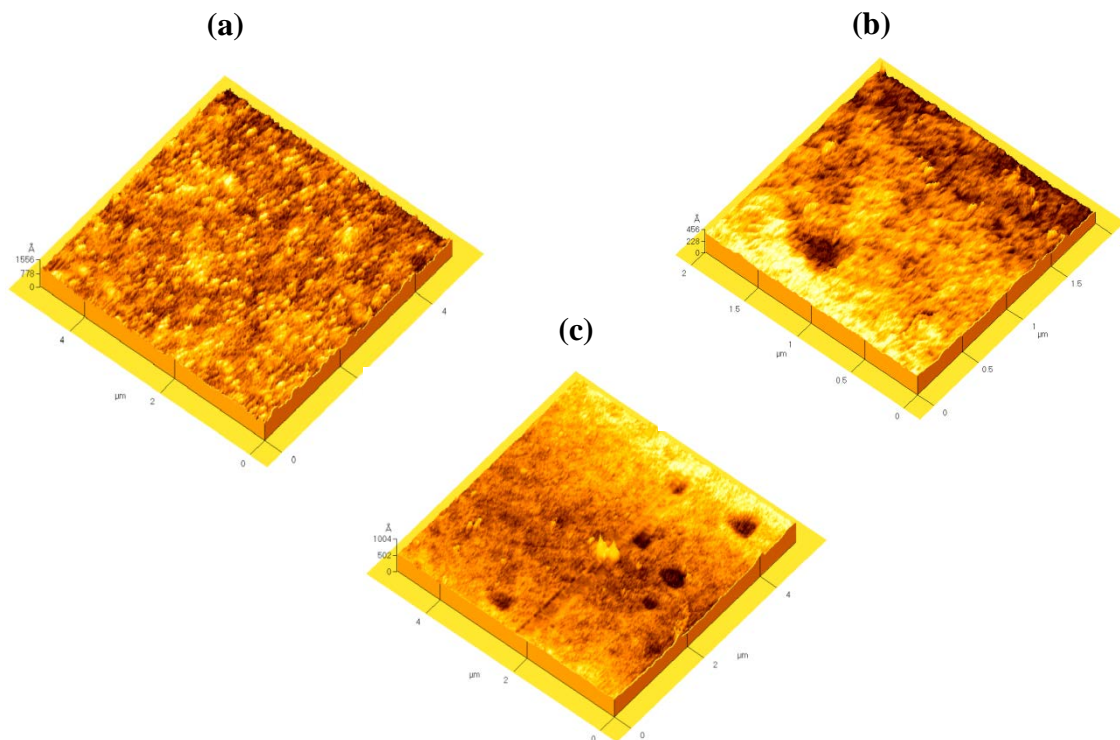


Figura 3.7 Micrografías de MFA de las muestras depositadas a 300°C. (a) Sistema ZnO, (b) sistema Zn/Si, (c) sistema ZnO/Si/ZnO.

Las muestras crecidas a 300°C presentan rugosidades y tamaños en las nanopartículas respecto de las crecidas a temperatura ambiente, y la rugosidad es muy similar también.

En el caso de las películas de las muestras crecidas a 500°C, es considerable el crecimiento de las nanopartículas en las películas respecto de las muestras crecidas a 300°C y a 500°C. Es además apreciable que para la temperatura de depósito de 500°C se generan los cúmulos más grandes de ZnO.

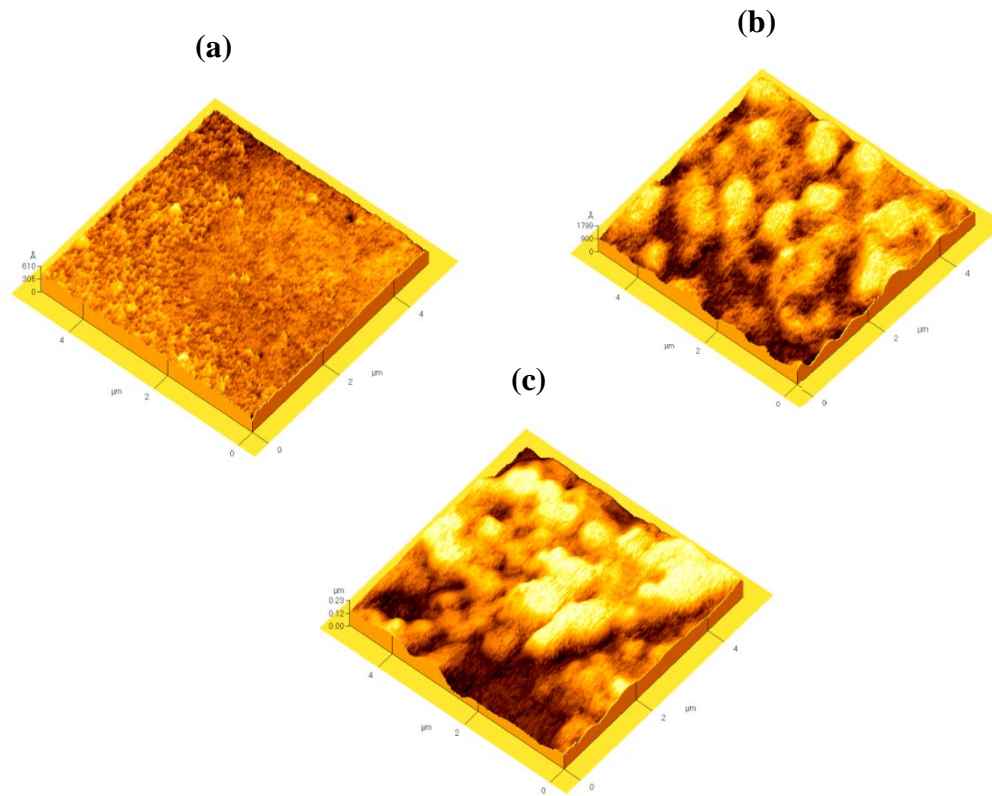


Figura 3.8 Micrografías de MFA de las muestras depositadas a 500°C. (a) Sistema ZnO, (b) sistema Zn/Si, (c) sistema ZnO/Si/ZnO.

ÓPTICA

Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-VIS)

Las figuras 3.9, 3.11 y 3.13 muestran espectros de transmitancia de los materiales sintetizados a tres temperaturas diferentes (25, 300 y 500 °C). Es posible observar que para las tres temperaturas de depósito las muestras presentan una transmitancia superior al 80%, siendo que las muestras sintetizadas a 500°C manifiestan la mayor transmitancia.

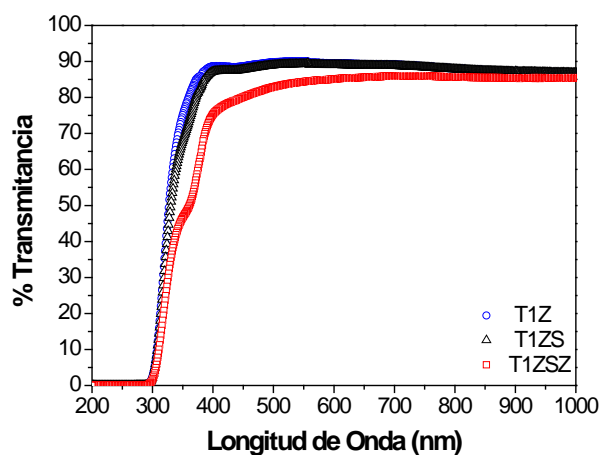
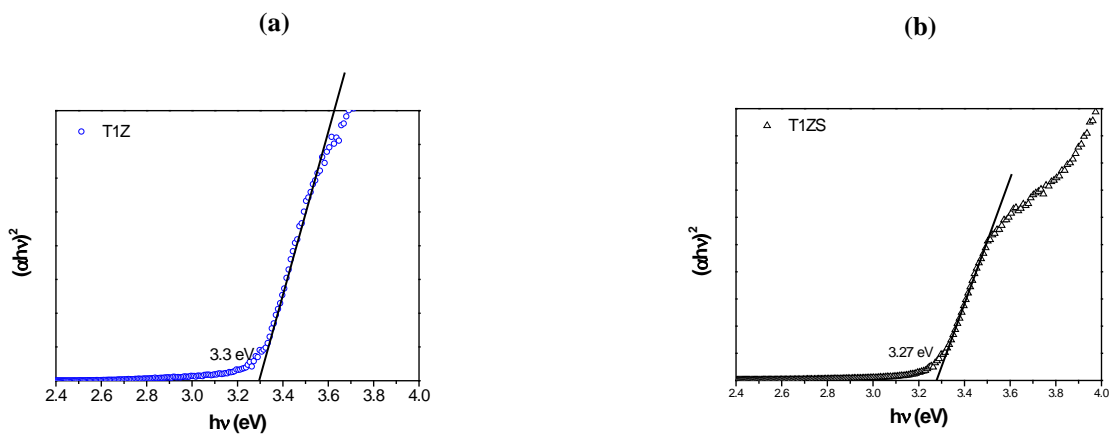


Figura 3.9 Espectro de transmitancia de las muestras sintetizadas a temperatura ambiente.



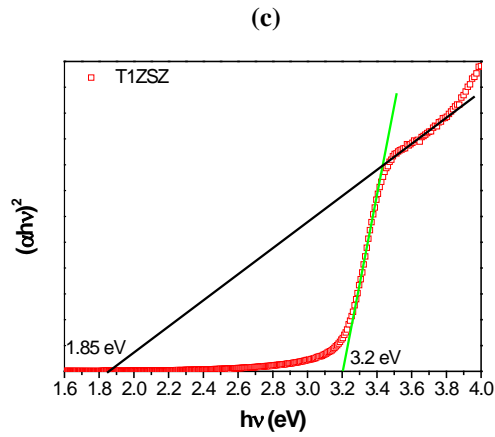


Figura 3.10 Gráficos de Tauc de los anchos de banda prohibida de las muestras crecidas a temperatura ambiente. (a) Primera capa de ZnO, (b) sistema ZnO/Si, (c) sistema ZnO/Si/ZnO.

Los gráficos de Tauc de las muestras crecidas a temperatura ambiente (figura 3.10) arrojan que para la muestra que solo tiene el depósito de ZnO hay un valor de ancho de banda prohibida de 3.30 eV, mientras que para la muestra que tiene una capa de silicio existe un valor de ancho de banda prohibida de 3.27 eV y la muestra con la segunda capa de ZnO tiene un valor de 3.20 eV. La muestra T1ZSZ manifiesta una región en el espectro de transmitancia con un corrimiento hacia el rojo, lo cual podría atribuirse al confinamiento cuántico del silicio; el cual tiene un ancho de banda prohibido de 1.1 eV en forma volumétrica, mientras que según el diagrama de Tauc de la figura 3.10c tiene un valor de 1.85 eV.

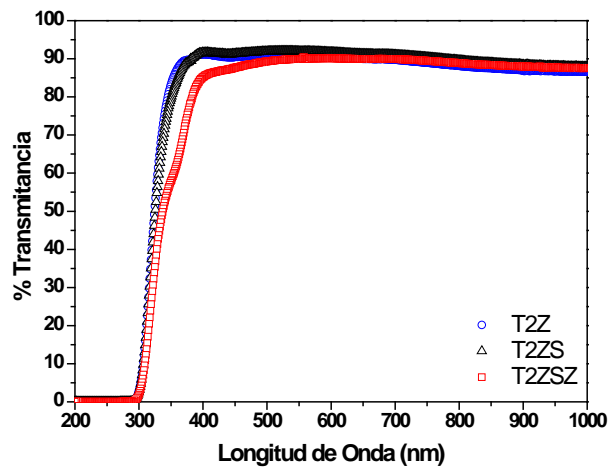


Figura 3.11 Espectro de transmitancia de las muestras sintetizadas a 300°C.

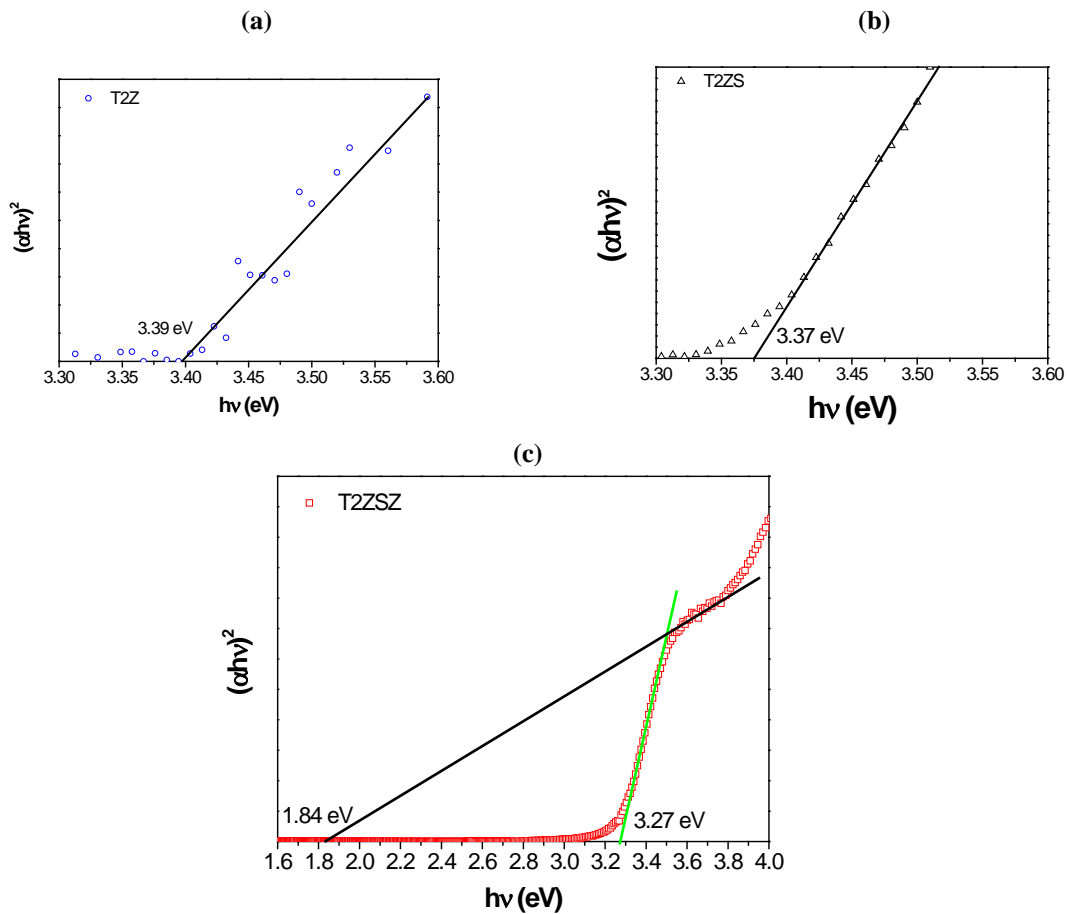


Figura 3.12 Gráficos de Tauc de los anchos de banda prohibida de las muestras crecidas a 300°C. (a) Primera capa de ZnO, (b) sistema ZnO/Si, (c) sistema ZnO/Si/ZnO.

En las figuras 8.2.1.1 y 8.2.1.3, podemos observar que las muestras T1ZSZ y T2ZSZ que son las que corresponden al sistema ZnO/Si/ZnO presentan un corrimiento hacia energías más bajas, lo cual sugiere que existe una heterounión entre el ZnO y el Si embebido; mientras que para el caso de las muestra sintetizada a 500°C no se presenta este fenómeno, lo que se propone es que la temperatura segrega el silicio en cúmulos con tamaños que se encuentran fuera del régimen de confinamiento cuántico para el Si (> 4.3 nm).

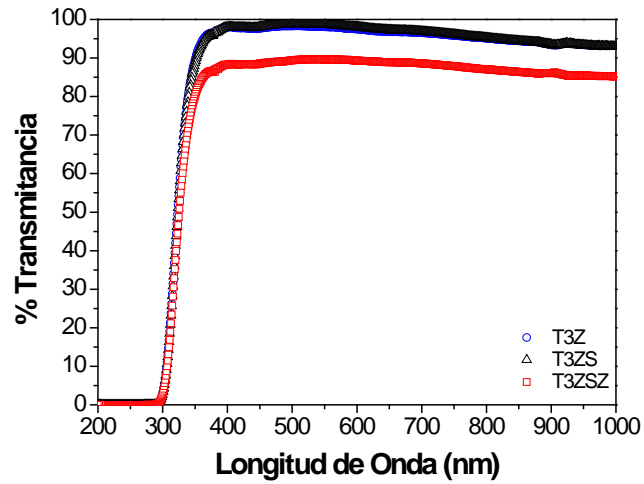


Figura 3.13 Espectro de transmitancia de las muestras sintetizadas a 500°C.

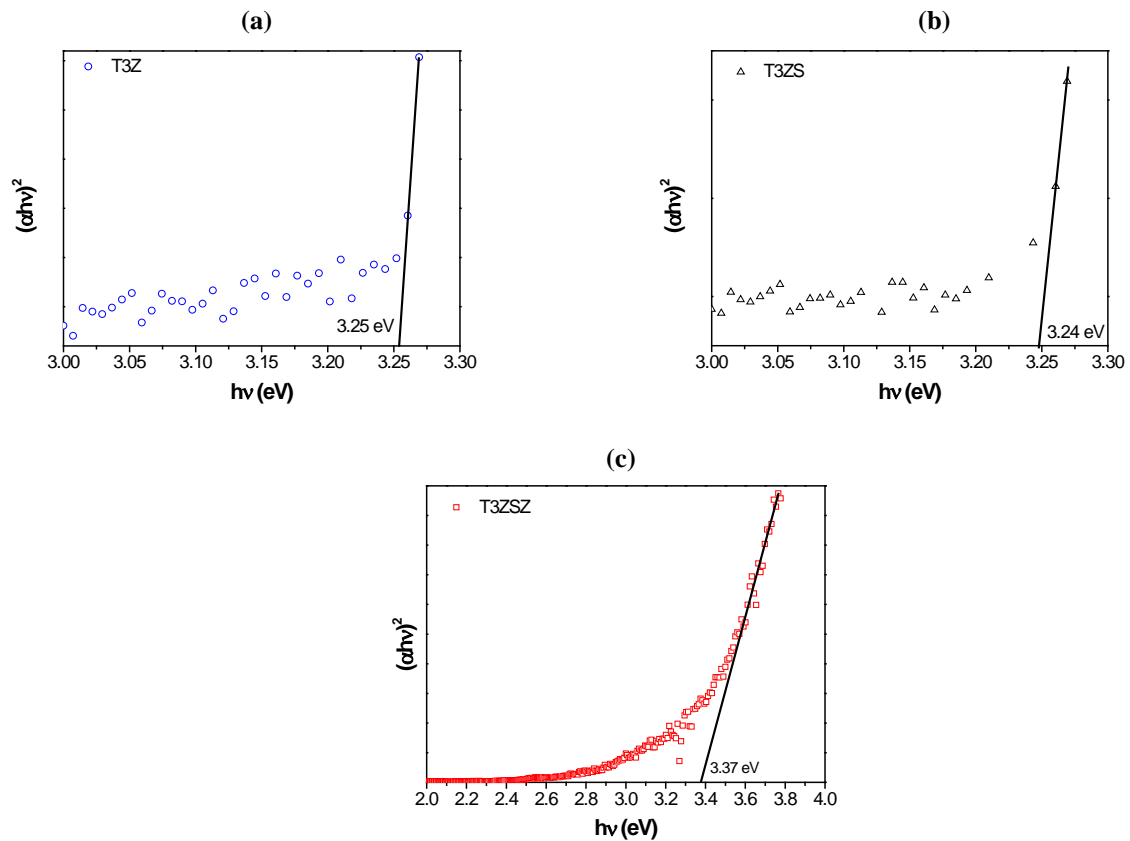


Figura 3.14 Gráficos de Tauc de los anchos de banda prohibida de las muestras crecidas a 500°C. (a) Primera capa de ZnO, (b) sistema ZnO/Si, (c) sistema ZnO/Si/ZnO.

El estudio de los anchos de banda prohibida para el ZnO, el cual presenta una transición de banda prohibida directa, según las figuras anteriores arroja que para las muestras T1ZSZ, T2ZSZ y T3ZSZ los valores son de 3.2, 3.27 y 3.36 eV respectivamente.

Así mismo en las figuras 8.2.1.2 y 8.2.1.4, se puede apreciar que para los espectros T1ZSZ y T2ZSZ hay una transición de 1.86 y 1.84 eV, lo cual podría deberse al confinamiento cuántico debido al tamaño nanométrico del silicio alojado en las cavidades del ZnO. En ese sentido las nanopartículas de silicio al aumentar su ancho de banda prohibido poseen la capacidad de absorber radiaciones de mayor energía, lo cual implica que en caso de destinar ese material para aplicaciones fotovoltaicas, estaría generando electrones de energías mayores respecto de los que generan con el silicio volumétrico.

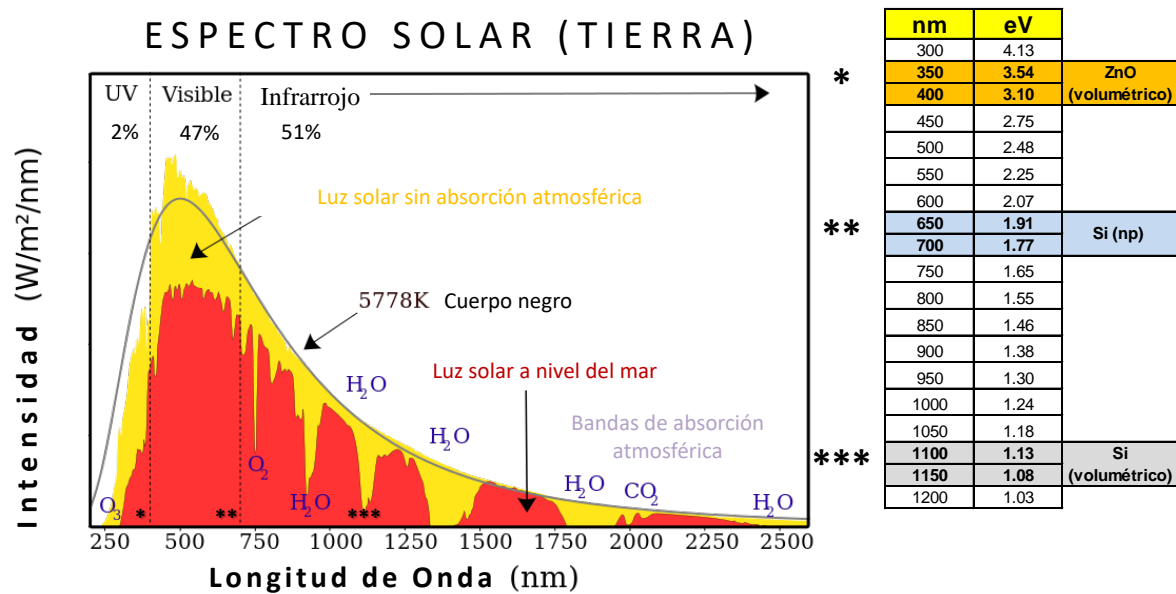


Figura 3.15 Correlación de los valores de los anchos de banda prohibida del silicio volumétrico, óxido de zinc volumétrico; silicio nanoestructurado de las muestras depositadas a temperatura ambiente.

En la figura 8.2.1.7 se establece la región en la que pueden absorber los semiconductores sintetizados respecto al espectro de emisión solar, lo cual implica que los nanocristales de silicio permiten absorber radiación en la región visible del espectro.

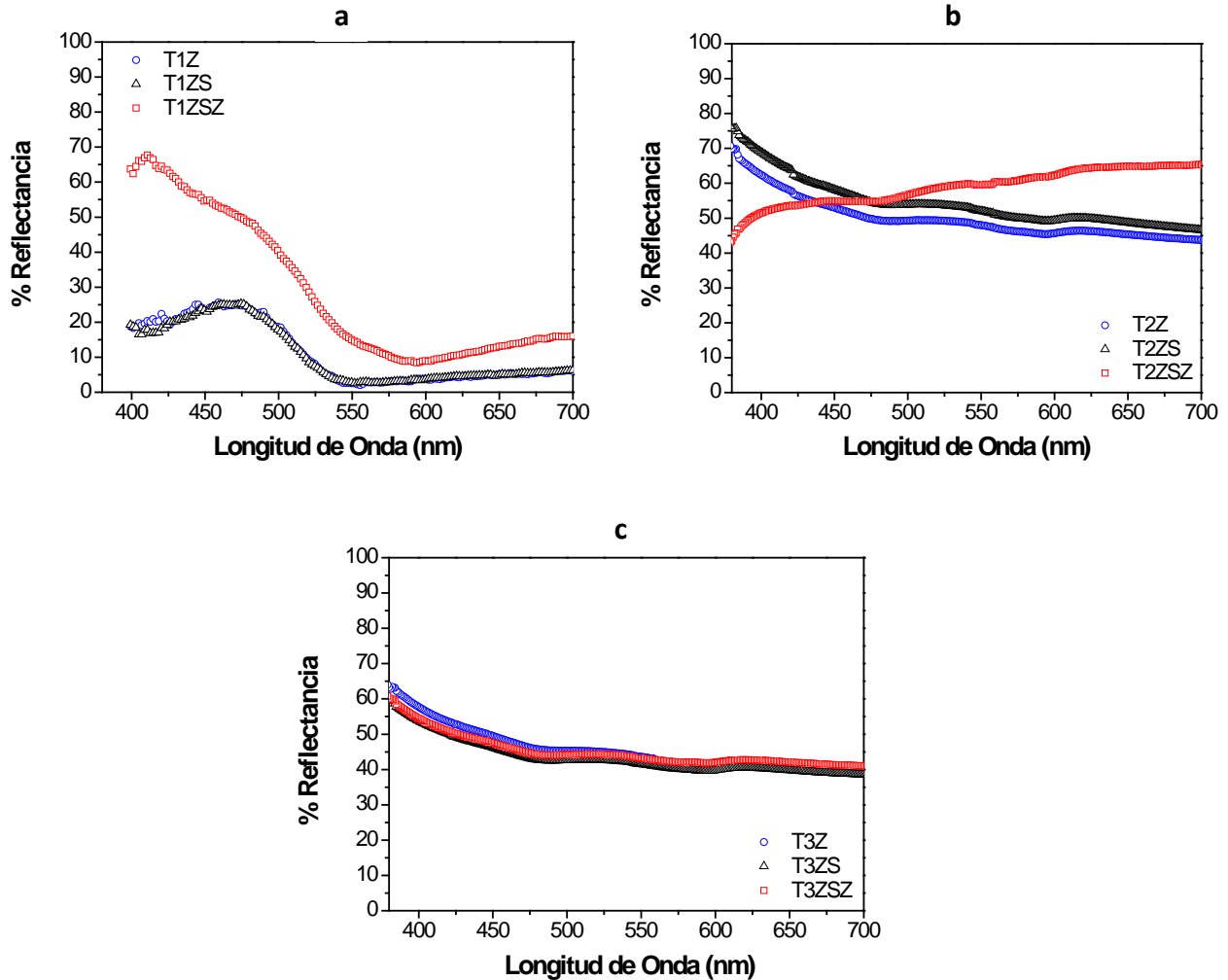


Figura 3.16 Espectros de reflectancia de las muestras crecidas a (a) temperatura ambiente, (b) 300°C, (c) 500°C.

En los espectros de reflectancia se aprecia que el mejor desempeño se ubica en las muestras sintetizadas a temperatura ambiente, ya que para longitudes de onda mayores de 550 nm se obtiene un valor de ~20%; mientras que las muestras sintetizadas a 300°C los valores se encuentran cercanos a 70% en longitudes de onda en el rango de 400 a 700 nm; y para la muestras sintetizadas a 500°C los valores obtenidos en un rango de 400 a 700 nm es del orden de 45%.

Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y Raman

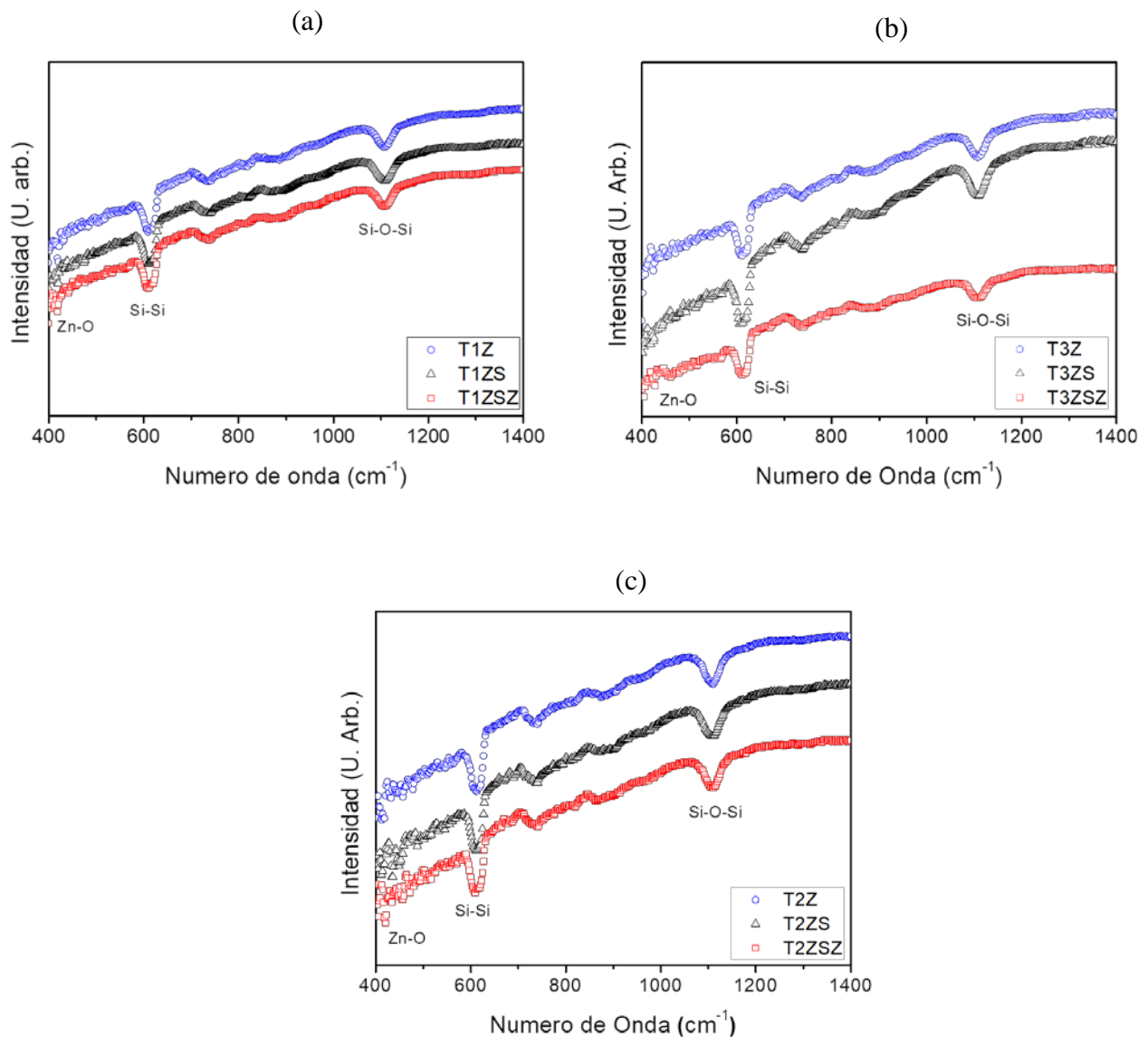


Figura 3.17 Espectroscopía FTIR de Transmitancia de las muestras crecidas a, (a) temperatura ambiente, (b) 300°C, (c) 500°C.

Con la espectroscopía FTIR se puede estudiar de forma complementaria la presencia de ZnO depositado en los sustratos. La banda de interacción del Zn-O se encontró en 417 cm⁻¹; mientras que la de Si-Si en 614 cm⁻¹, y la interacción Si-O-Si se encontró alrededor de los 1160 cm⁻¹ en las muestras depositadas a las tres temperaturas.

El espectro Raman de la figura 3.18 muestra dos bandas asociadas a las interacciones Si-Si en 135 y 179 cm^{-1} ; y una banda en 201 cm^{-1} que podría asociarse a los modos de vibración A_1 y E_1 en el ZnO [40].

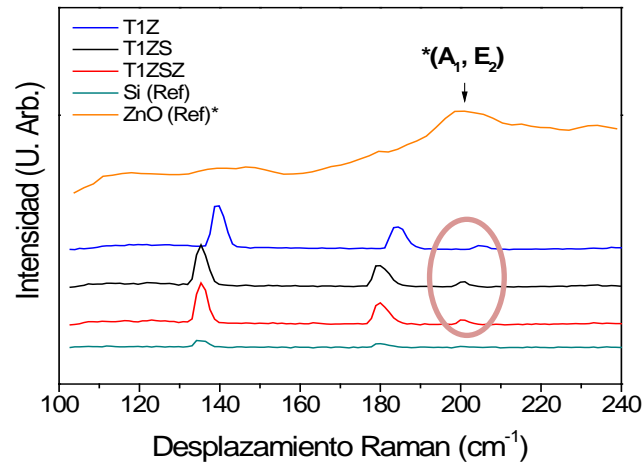


Figura 3.18 Espectro de Raman de las muestras depositadas a temperatura ambiente.

Fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia muestran las bandas de emisión del ZnO. Para el análisis fue utilizada una longitud de onda de excitación de 280 nm, la cual pertenece al rango ultravioleta. Debido a que el ZnO posee un ancho de banda prohibida en el rango ultravioleta, es como fue seleccionada dicha energía de excitación.

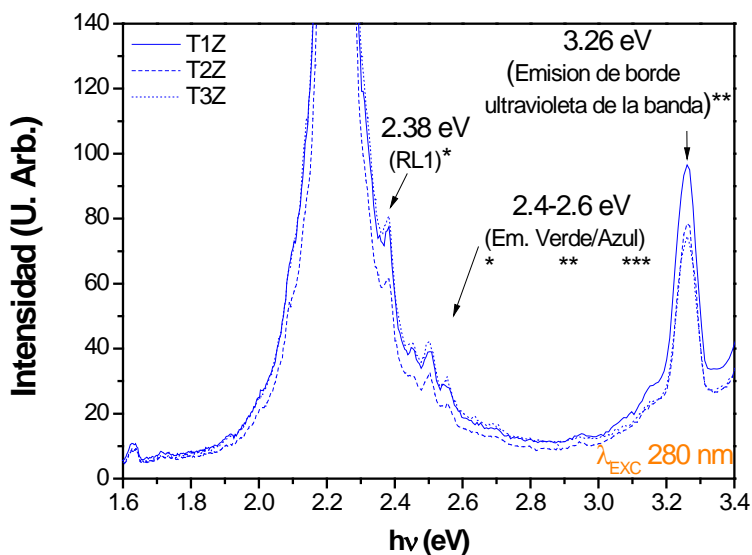


Figura 3.19 Espectro de fotoluminiscencia, comparativo a diferentes temperaturas de las muestras con el primer depósito de ZnO.

En todos los espectros presentados de fotoluminiscencia, es posible observar tres regiones en las que el ZnO emitió radiación, una banda en 2.38 eV, otra banda en la región de 2.4 – 2.6 eV y otra banda en 3.26 eV. La tabla 8.2.4.1 fue requerida para asignar ciertos valores a las bandas de emisión del ZnO.

Según la literatura, la emisión azul/verde del ZnO está asociada con estados relacionados con defectos, los cuales están ubicados en la banda prohibida de ZnO, que implican vacantes de oxígeno, intersticios de oxígeno, vacancias de Zn, intersticios de Zn y/o defectos antisitio de O_{Zn} .

Así mismo se ha visto que las emisiones en las bandas verde y naranja en películas de ZnO no impurificadas se originan debido a vacancias de oxígeno e intersticios de oxígeno, respectivamente [38*, 39**, 9***].

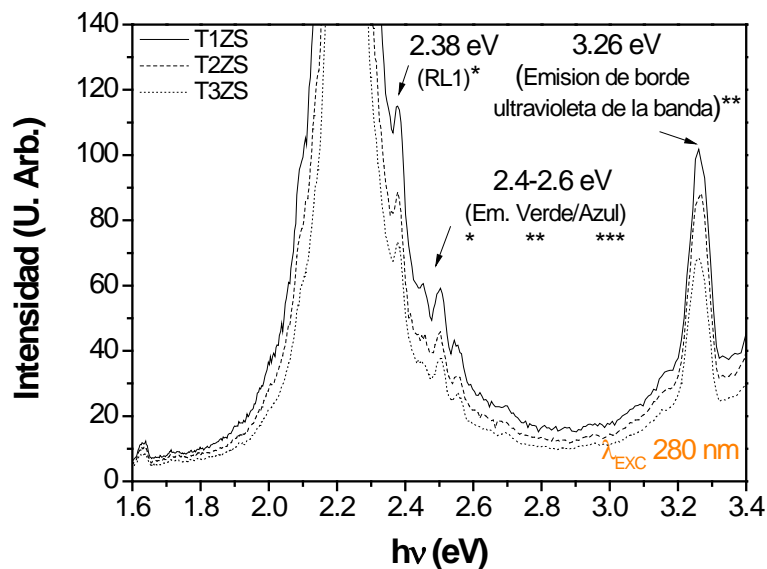


Figura 3.20 Espectro de fotoluminiscencia, comparativo a diferentes temperaturas de las muestras con dos depósitos ZnO/Si.

En los espectros de las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 se realizó un comparativo de los sistemas ZnO, ZnO/Si, y ZnO/Si/ZnO respectivamente a diferentes temperaturas de depósito.

Dichos espectros arrojaron que las intensidades en el sistema ZnO, para las bandas en 2.38 y 2.4 - 2.6 eV, de la muestra sintetizada a 500°C fueron las más altas; mientras que en la banda de 3.26 eV, la intensidad más alta la generó la muestra sintetizada a temperatura ambiente.

En el sistema ZnO/Si la intensidad más alta en todas las bandas fue manifestada por la muestra sintetizada a temperatura ambiente.

Para el sistema ZnO/Si/ZnO las intensidades más altas se observaron para la muestra sintetizada a 300°C.

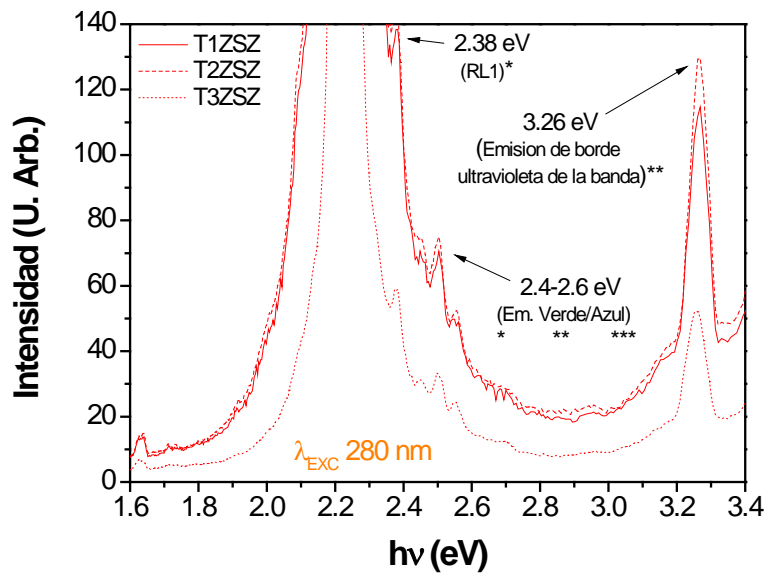


Figura 3.21 Espectro de fotoluminiscencia, comparativo a diferentes temperaturas de las muestras con tres depósitos ZnO/Si/ZnO.

Las figuras 3.22, 3.23 y 3.24, ejemplifican los comparativos de los tres sistemas a temperatura de síntesis fija.

Para la primera temperatura de depósito el mejor desempeño lo tiene la muestra del sistema ZnO/Si/ZnO, lo cual podría deberse a la contribución de las nanopartículas de silicio.

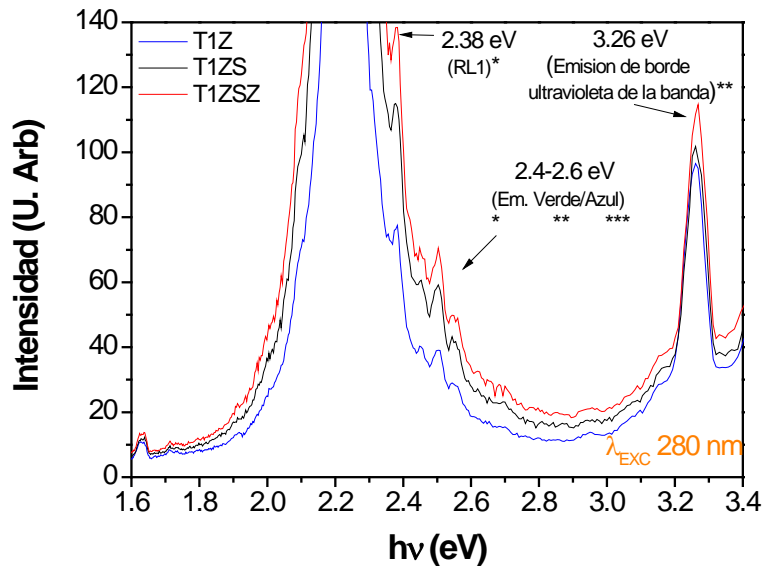


Figura 3.22 Espectro de fotoluminiscencia de las muestras crecidas a temperatura ambiente.

Para la segunda temperatura (300°C) el mejor desempeño también fue observado para la muestra del sistema ZnO/Si/ZnO.

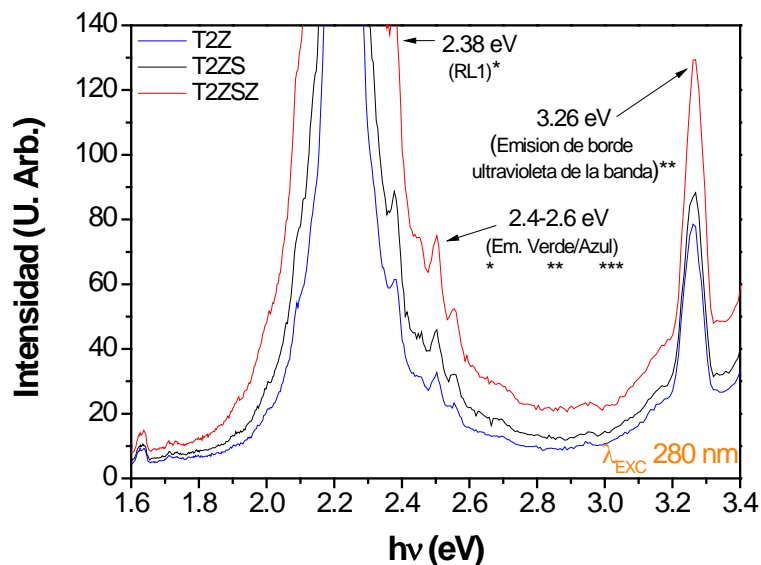


Figura 3.23 Espectro de fotoluminiscencia de las muestras crecidas a 300°C.

En el caso del comparativo de las muestras sintetizadas a 500°C, el mejor desempeño lo tuvo la muestra del sistema ZnO; esto sugiere que podría deberse a que a esa temperatura las nanopartículas de silicio ya no se encuentran en un régimen de confinamiento cuántico debido a su tamaño.

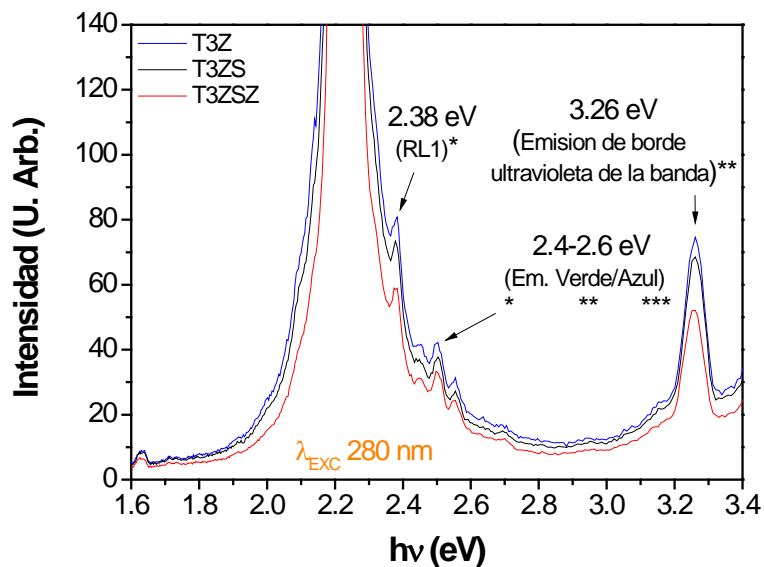


Figura 3.24 Espectro de fotoluminiscencia de las muestras crecidas a 500°C.

Banda de Fotoluminiscencia	Posición del Pico (eV)	
	10 K	300 K
RL1	1.75	~1.75
RL2	1.8	~1.9
OL	1.95	2.12
YL1	2.15	–
YL2	2.19	2.2
YL3	2.25	–
GL1	–	~2.3
GL2	2.38	–
GL3	2.42	2.44
GL4(Cu)	2.47	2.47
GL5	2.6	–

Tabla 3.1 Características principales de la bandas de fotoluminiscencia en la región visible en el ZnO [38].

Eléctrica

Corriente Voltaje (IV)

Se realizaron mediciones I-V oscura aplicando un barrido de potencial de -3 a 3 V. El arreglo del dispositivo de la heterounión del ZnO, las nanopartículas de silicio y el sustrato de silicio, se muestra en la figura 3.25.

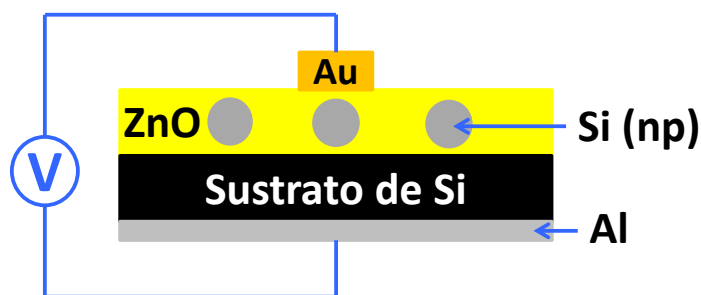


Figura 3.25 Dispositivo esquemático de la heterounión del ZnO/Si (np)/Si.

Los gráficos mostrados de las figuras 3.26 y 3.27 corresponden a mediciones I-V de las muestras del sistema ZnO/Si y ZnO/Si/ZnO respectivamente a diferentes temperaturas de depósito.

En el caso del gráfico 9.4.1 se aprecia que al aplicar un barrido de corriente entre -3 y 3 V, la corriente generada va de un rango de entre -0.0003 hasta 0.0015 A; mientras que en la figura 3.26 se aprecia que para el mismo barrido en voltaje, de generan valores de corriente de entre -0.04 y 0.012; este hecho sugiere que la corriente generada en las muestras del sistema ZnO/Si/ZnO es más eficiente al generar corrientes mayores.

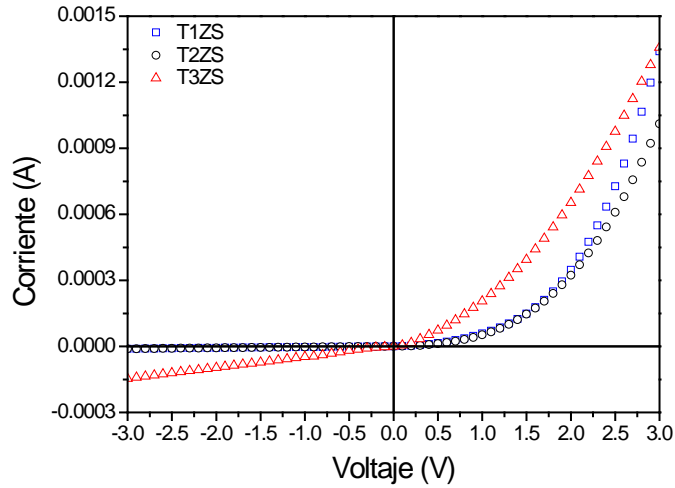


Figura 3.26 Gráfico de corriente –voltaje del sistema ZnO/Si.

También de forma particular es posible observar que para el sistema ZnO/Si y también para el sistema ZnO/Si/ZnO las mayores corrientes fueron obtenidas con las muestras depositadas a 500°C; los cual podría estar asociado con el menor número de defectos estructurales en la matriz de ZnO.

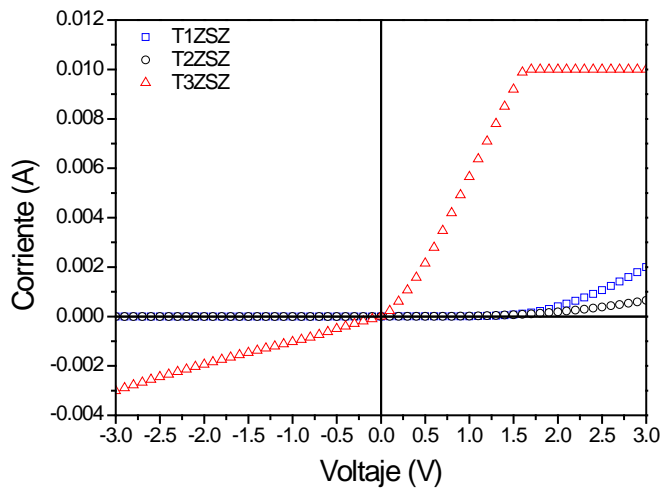


Figura 3.27 Gráfico de corriente voltaje del sistema ZnO/Si/ZnO.

Conclusiones

1. Se logró sintetizar nanopartículas de ZnO mediante la técnica de sputtering de radio frecuencia. Las técnicas de caracterización estructural permitieron observar que la técnica de síntesis propició la formación de una capa rugosa de ZnO que posteriormente permitió alojar nanopartículas de silicio. El ZnO se encuentra en forma nanocristalina como lo arroja el estudio de DRX. El estudio de FTIR y Raman de forma complementaria arroja también que fue depositado ZnO en la superficie de los sustratos.
2. Los resultados del estudio de fotoluminiscencia indican que el ZnO sintetizado mediante la técnica sputtering de radio frecuencia tiene bandas de emisión en la región visible del espectro electromagnético. La mayor intensidad en los espectros fue de las muestras T1ZSZ y T2ZSZ del sistema ZnO/Si/ZnO; lo que podría deberse a la presencia de las nanopartículas de silicio confinadas en el ZnO.
3. Los espectros de transmitancia de UV-VIS muestran que las muestras crecidas a las tres temperaturas tienen una transmitancia por encima del 80%. Las muestras T1ZSZ y T2ZSZ presentan un corrimiento hacia el rojo, lo cual se puede atribuir a un confinamiento cuántico debido a las nanopartículas de silicio, el cual manifiesta un valor de ancho de banda prohibida de 1.84 y 1.86 eV respectivamente. Estos valores sugieren que el rango de absorción de las nanopartículas de silicio se encuentra en la región del espectro visible; por lo que este material podría tener aplicaciones como componente de absorción de radiación en dicha región.
4. Los resultados de I-V muestran que las nanopartículas del sistema ZnO/Si/ZnO tienen el mejor desempeño en transporte de corriente eléctrica; siendo la muestra T3ZSZ la que presenta el mejor resultado.

Bibliografía

- [1] Priolo, F., Gregorkiewicz, T., Galli, M., & Krauss, T. F. (2014) "Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics". *Nature Nanotechnology*, 9(1). 19-32.
- [2] Sohrabi, F., Nikniazi, A., & Movla, H. (2013). "Optimization of Third Generation Nanostructured Silicon Based Solar Cells". INTECH Open Access Publisher.
- [3] Urja, A. (2016). "NEXT GENERATION SOLAR CELLS". *RE Feature*. Retrieved from www.teriin.org
- [4] Vachaspati, P. (2013). "Quantum Dots: Theory, Application, Synthesis".
- [5] Guo, Y., Wang, Q., Kawazoe, Y., & Jena, P. (2015). "A New Silicon Phase with Direct Band Gap and Novel Optoelectronic Properties". *Scientific Reports*, 5(1).
- [6] Wang, Q., Xu, B., Sun, J., Liu, H., Zhao, Z., Yu, D., He, J. (2014). "ChemInform Abstract: Direct Band Gap Silicon Allotropes". *ChemInform*, 45(47).
- [7] Lin, L., Li, Z., Feng, J., & Zhang, Z. (2013). "Indirect to direct band gap transition in ultra-thin silicon films". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(16), 6063.
- [8] Kůsová, K., Hapala, P., Valenta, J., Jelínek, P., Cibulka, O., Ondič, L., & Pelant, I. (2013). "Direct Bandgap Silicon: Tensile-Strained Silicon Nanocrystals". *Advanced Materials Interfaces*, 1(2).
- [9] Lai, L., Liu, C., Lee, C., Lou, L., Yeh, W., & Chu, M. (2008). Investigation of silicon nanoclusters embedded in ZnO matrices deposited by cosputtering system. *Journal of Materials Research*, 23(09), 2506-2511. doi:10.1557/jmr.2008.0309.
- [10] Kuo, K., Hsu, S., Huang, P., Chuang, W., Liu, C., & Lee, P. (2012). Optical properties and sub-bandgap formation of nano-crystalline Si quantum dots embedded ZnO thin film. *Optics Express*, 20(10), 10470. doi:10.1364/oe.20.010470.
- [11] Kuo, K., Liu, C., Huang, P., Hsu, S., Chuang, W., Chen, Y., & Lee, P. (2013). Improvement of optical transmittance and electrical properties for the Si quantum dot-embedded ZnO thin film. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 439. doi:10.1186/1556-276x-8-439
- [12] M. Z.-T. E Mota-Pineda, M Meléndez-Lira and P. del A. A Pérez-Centeno, M A Santana-Aranda, (2009). "Effect of the plasma composition on the structural and electronic properties of as-grown SiO_x / Si heterolayers deposited by reactive sputtering," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, 105028,.
- [13] P. del A. E. Mota-Pineda, M. Meléndez-Lira, M. Zapata-Torres and M. A. S.-A. A.

- Pérez-Centeno, S. Jiménez-Sandoval, (2010)“Photoluminescence of as-grown and thermal annealed SiO_x / Si-nanocrystals heterolayers grown by reactive rf sputtering,” pp. 1–6.
- [14] T. P. A. Hernández-Hernández, V. T. Rangel-Kuoppa and M. M.-L. F. De Moure-Flores, J. G. Quiñones-Galván, J. Santoyo-Salazar, M. Zapata-Torres, L. A. Hernández-Hernández, (2012) “Synthesis of visible light emitting self-assembled Ge nanocrystals embedded within a SiO₂ matrix.,” *J. Appl. Phys.*, vol. 44327.
- [15] M. M.-L. E. Mota-Pineda, “Room temperature photoluminescence of CdTe nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix deposited on silicon by reactive rf sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 64316, pp. 23–26, 2008.
- [16] G. S.-R. A. Hernández-Hernández, L.A. Hernández-Hernández, B. Marel Monroy, J. Santoyo-Salazar and M. M.-L. A. Márquez-Herrerae, S. Gallardo-Hernández, P.G. Mani-González, (2016) “Synthesis of self-assembled Ge nanocrystals employing reactive RF sputtering,” *Rev. Mex. Física*, vol. 62, pp. 558–564.
- [17] Guo, Y., Wang, Q., Kawazoe, Y., & Jena, P. (2015). A New Silicon Phase with Direct Band Gap and Novel Optoelectronic Properties. *Scientific Reports*, 5(1). doi:10.1038/srep14342.
- [18] Delley, B., & Steigmeier, E. F. (1993). Quantum confinement in Si nanocrystals. *Physical Review B*, 47(3), 1397-1400. doi:10.1103/physrevb.47.1397
- [19] Kůsová, K., Hapala, P., Valenta, J., Jelínek, P., Cibulka, O., Ondič, L., & Pelant, I. (2013). Direct Bandgap Silicon: Tensile-Strained Silicon Nanocrystals. *Advanced Materials Interfaces*, 1(2), 1300042. doi:10.1002/admi.201300042
- [20] Lin, L., Li, Z., Feng, J., & Zhang, Z. (2013). Indirect to direct band gap transition in ultra-thin silicon films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(16), 6063. doi:10.1039/c3cp50429h
- [21] Wang, Q., Xu, B., Sun, J., Liu, H., Zhao, Z., Yu, D., He, J. (2014). Direct Band Gap Silicon Allotropes. *Journal of the American Chemical Society*, 136(28), 9826-9829. doi:10.1021/ja5035792
- [22] Wu, X., Huang, W., Huang, Z., & Tang, Y. (2017). Indirect to direct gap transition in low-dimensional nanostructures of Silicon and Germanium. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 90, 24-27. doi:10.1016/j.physe.2017.03.004
- [23] Singh, V., Yu, Y., Sun, Q., Korgel, B., & Nagpal, P. (2014). Pseudo-direct bandgap transitions in silicon nanocrystals: Effects on optoelectronics and thermoelectrics. *Nanoscale*, 6(24), 14643-14647. doi:10.1039/c4nr04688a

- [24] Barbagiovanni, E. G., Lockwood, D. J., Simpson, P. J., & Goncharova, L. V. (2014). Quantum confinement in Si and Ge nanostructures: Theory and experiment. *Applied Physics Reviews*, *1*(1), 011302. doi:10.1063/1.4835095
- [25] Matsumoto, Y., Dutt, A., Santana-Rodríguez, G., Santoyo-Salazar, J., & Aceves-Mijares, M. (2015). Nanocrystalline Si/SiO₂ core-shell network with intense white light emission fabricated by hot-wire chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, *106*(17), 171912. doi:10.1063/1.4919527
- [26] Rybaltovskiy, A. O., Ischenko, A. A., Zavorotny, Y. S., Garshev, A. V., Dorofeev, S. G., Kononov, N. N., Bagratashvili, V. N. (2014). Synthesis of photoluminescent Si/SiO_x core/shell nanoparticles by thermal disproportionation of SiO: Structural and spectral characterization. *Journal of Materials Science*, *50*(5), 2247-2256. doi:10.1007/s10853-014-8787-x
- [27] Faraci, G., Gibilisco, S., Russo, P., Pennisi, A. R., Compagnini, G., Battiato, S., Rosa, S. L. (2005). Si/SiO₂ core shell clusters probed by Raman spectroscopy. *The European Physical Journal B*, *46*(4), 457-461. doi:10.1140/epjb/e2005-00274-4
- [28] Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, (6), 26-33. doi:10.1016/s1369-7021(04)00286-x.
- [29] H. Morkoc and U. Ozgur, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009.
- [30] V. A. Coleman and C. Jagadish, (2006). “Basic Properties and Applications of ZnO,” *Zinc Oxide Bulk, Thin Film. Nanostructures*, no. December, pp. 1–20.
- [31] Meier, C., Gondorf, A., Lüttjohann, S., Lorke, A., & Wiggers, H. (2007). Silicon nanoparticles: Absorption, emission, and the nature of the electronic bandgap. *Journal of Applied Physics*, *101*(10), 103112. doi:10.1063/1.2720095.
- [32] Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). *Thin film materials technology: Sputtering of compound materials*. Norwich, NY: William Andrew Pub.
- [33] Callister, W. D. (2001). *Fundamentals of materials science and engineering: An interactive e.text*. New York: John Wiley & Sons.]
- [34] Leng, Y. (2013). *Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Weinheim: Wiley-VCH
- [35] <https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/5980-1397ES.pdf>
- [36] Ropp, R. C. (2004). *Luminescence and the solid state*. Amsterdam: Elsevier.
- [37] I-V Characteristic Curves or Current-Voltage Curves. (2018, February 16). Retrieved

from <http://www.electronics-tutorials.ws/blog/i-v-characteristic-curves.html>

- [38] Lee, C. (2010). Fabrication Methods and Luminescent Properties of ZnO Materials for Light-Emitting Diodes. *Materials*, 3(4), 2218-2259. doi:10.3390/ma3042218
- [39] Gao, W., & Li, Z. (2004). ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International*, 30(7), 1155-1159. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.197
- [40] Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Artús, L., Jiménez, J., Wang, B., & Callahan, M. J. (2007). Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, 75(16). doi:10.1103/physrevb.75.165202
- [41] Kittel, C., & McEuen, P. (2015). *Introduction to solid state physics*. New Delhi: John Wiley & Sons.
- [42] Kumar, C. S. (2013). *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [43] Rockett, A. (2010). *The materials science of semiconductors*. New York, NY: Springer.
- [44] Sathiyamoorthy, S., Caroline, B. E., & Jayanthi, J. G. (2012). *Emerging trends in science, engineering and technology: Proceedings of international conference, INCOSET 2012*. New Delhi: Springer.
- [45] Mott NF, Davis EA (1979) *Electronic processes in non-cryst mater*, 2nd edn. Clarendon Press, Oxford.