

CINVESTAV I.P.N.  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL I.P.N  
Unidad-Querétaro.**

***EFFECTOS DE LA ADICIÓN DE Co EN LAS  
PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS  
DE SiO<sub>2</sub> OBTENIDAS POR SOL-GEL***

**TESIS  
que presenta**



**ALICIA RAMOS MENDOZA**

**Para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias  
en la especialidad de materiales**

**Director  
Dr. Arturo Mendoza Galván**

**Querétaro, Qro., Noviembre 2001**

CLASSIF.	
ACQUIS.	SSI-
PCMA	30 July 2002
PROCED.	DAS-07
\$	

A mi pareja

**Hugo Tototzintle Huitle**

A mis padres

**Gloria Mendoza Sánchez**

**Miguel Ramos Benitez**

A mis hermanos

**Rubí Elsa, Odilia, Luz**

**María, Miguel Ángel,**

**Javier, Gloria, Virginia,**

**Cristina, Josué, Saraí y**

**Abigail**

A todos mis amigos

Quiero agradecer a las siguientes personas que me apoyaron durante la realización de este trabajo:

A mis padres; gracias a usted madre, que siempre trata de entendernos a pesar de todo, y porque nos ha dado un motivo siempre para seguir adelante; mil gracias por todo su amor y apoyo para todos nosotros.

A usted padre, gracias por el gran esfuerzo que hecho para podernos apoyar a todos nosotros a lo largo de nuestras vidas.

A ti Hugo gracias por tu amor, confianza y esfuerzo que siempre me otorgas día a día, y muchas gracias por ese mundo aparte que logramos compartir.

A mis hermanos Rubí Elsa, Odilia, Luz María, Miguel Ángel, Javier, Gloria, Virginia, Cristina, Josué, Saraí y Abigail, quiero agradecerles por todos los años de felicidad compartidos, por que tanto en la buenas como en las malas se que siempre estaremos unidos, por cierto ¿ya saben lo mucho que los quiero?.

A mi larga lista de sobrinos, que de no ser por sus sonrisas no sería feliz.

A mis cuñados que han podido comprender a mis hermanos y que de paso a toda la familia, gracias querernos y por soportar el alboroto que siempre armamos.

A la larga lista de amigos que se hicieron a lo largo de estos años de grata convivencia.

Al Dr. B. Chao por el apoyo otorgado en las mediciones Auger.

A los auxiliares de laboratorio L. Díaz-Flores, M. A. Hernández-Landaverde, J. Márquez-Marín, por el apoyo técnico proporcionado en las mediciones realizadas.

A Irene Amezcua por su amistad, apoyo y su enorme consideración.

A Elvia Araujo por preocuparse y apoyarme en todos los trámites administrativos durante mis estudios.

A toda la comunidad del Cinvestav-Unidad Querétaro por el apoyo proporcionado durante mi estancia en el instituto.

Al CINVESTAV por su apoyo económico durante la realización de esta tesis.

Al CONCyTEQ por su apoyo económico durante la realización de mis estudios de maestría.

Un reconocimiento especial a dos personas de las que siempre tuvimos apoyo y a las que siempre les estaremos agradecidos:

Al Dr. Arturo Mendoza Galván por su dirección durante la realización de mi trabajo de tesis de maestría.

Al Dr. Jesús González Hernández por su apoyo durante mis estudios de maestría en Cinvestav-Unidad Querétaro, y sobre todo, por la confianza otorgada.

# Contenido

## Capítulo 1. Introducción

1.1 Presentación	1
1.2 Objetivo del trabajo	1
1.3 Justificación del trabajo	2
1.4 Aportaciones fundamentales de este trabajo	2
1.5 Resumen del trabajo de tesis	3
1.6 Estructura del trabajo de tesis	4

## Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Principios básicos del proceso <i>sol-gel</i>	5
2.1.1 Generalidades	5
2.1.2 Parámetros que afectan la formación del <i>gel</i>	7
2.1.2.1 Efecto del catalizador	7
2.1.2.2 Efecto de la temperatura	8
2.1.3 Parámetros que afectan la formación de la película	9
2.1.3.1 Efecto de la viscosidad en la solución	9
2.1.3.2 Efecto de la velocidad de sacado del sustrato	9
2.1.3.3 Efecto de la estructura de la solución precursora	10
2.2 Compuestos con Co	10
2.2.1 Teoría del campo cristalino	11
2.2.1.1 Complejos octaédricos	11
2.2.1.2 Complejos tetraédricos	12
2.2.3 Bandas de absorción. Color	14

2.2.4 Trabajos realizados por <i>sol gel</i> con incorporación de Co	15
--	----

### **Capítulo 3. Descripción de las técnicas de caracterización**

3.1 Principios básicos de la microscopia de fuerza atómica (MFA)	16
3.2 Principios básicos difracción de rayos x para cristales	18
3.2.1 Ley de Bragg	18
3.2.2 Estimación del tamaño de cristal	20
3.3 Principios básicos de espectroscopia de reflexión y transmisión	21
3.3.1 Reflexión y transmisión en la frontera entre dos medios	22
3.3.2 Reflexión y transmisión por una capa delgada. Interferencia	23
3.3.3 Curvas de dispersión. Modelo de Drude-Lorentz	25
3.3.4 Procedimientos para el análisis de datos espectroscópicos	27
3.4 Principios básicos de espectroscopia Auger	29
3.4.1 Bases físicas	29
3.4.2 Proceso y espectroscopia Auger	30
3.4.2.1 Ionización	30
3.4.2.2 Relajación y emisión Auger	30
3.4.3 Perfil de profundidad Auger	31

### **Capítulo 4. Descripción experimental**

4.1 Composición de las soluciones a utilizar	33
4.2 Preparación de las soluciones	34
4.3 Mediciones de viscosidad	34
4.4 Obtención de películas delgadas	35
4.5 Secado y tratamiento térmico de las películas	35
4.6 Caracterización de las películas obtenidas	36

<b>Capítulo 5 Presentación y análisis de resultados</b>	
5.1 Viscosidad	37
5.2 Topografía y rugosidad superficial de las películas	39
5.3 Rayos X	44
5.4 Resultados ópticos	47
5.4.1 Efecto del contenido de Co y tratamientos térmicos	47
5.4.2 Modelando la respuesta óptica	49
5.4.3 Formación de la capa superficial de $\text{Co}_3\text{O}_4$	54
5.5 Perfiles Auger de profundidad	58
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b>	60
<b>Referencias</b>	62
<b>Apéndice A</b> Participación en congresos y reconocimientos	
<b>Apéndice B</b> Artículo en extenso en Mejores trabajos del Simposio 2000. La investigación y el desarrollo Tecnológico en Querétaro.	
<b>Apéndice C</b> Artículo en Journal of Vacuum Science and Technology	
<b>Apéndice D</b> Artículo en extenso en Material Research Society Symposium Proceedings	



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 PRESENTACIÓN

El método *sol-gel* es una técnica barata y versátil que permite la incorporación de una gran variedad de elementos, moléculas y partículas nanométricas en una matriz vítrea. Las especies incorporadas modifican de diferente manera las propiedades físicas de los recubrimientos. En particular, se ha reportado que las propiedades ópticas de recubrimientos de SiO<sub>2</sub> preparados por *sol-gel* se ven modificadas ampliamente por la incorporación de metales de transición,<sup>1,2</sup> colorantes orgánicos,<sup>3,4</sup> y nanopartículas de diferentes metales, tales como Au,<sup>5</sup> Ag<sup>6</sup> y Cu.<sup>7,8</sup> Los detalles acerca de la preparación y las aplicaciones de los materiales obtenidos por el proceso *sol-gel* a partir de soluciones metal-orgánicas se han descrito en la literatura.<sup>9</sup>

### 1.2 OBJETIVO DEL TRABAJO

Estudio del efecto de la adición de Cobalto en las propiedades ópticas de películas de SiO<sub>2</sub> obtenidas por *sol-gel*.

### 1.3 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

Los materiales conteniendo cobalto son de interés debido a sus múltiples aplicaciones, tales como: materiales decorativos (coloreados),<sup>1,2</sup> de protección<sup>10</sup>, electrocromicos<sup>11</sup>, magnéticos<sup>12</sup>, catalíticos.<sup>13,14</sup> Debido a esto, se han realizado diversos estudios en vidrios conteniendo cobalto.<sup>15,16</sup> En estos estudios, se encontró que de los dos estados de valencia del cobalto,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ , el primero es el más frecuentemente encontrado, ya sea en la coordinación cuatro o en la coordinación seis, enlazado a los iones del oxígeno en la matriz vítrea. La apariencia óptica de un recubrimiento de vidrio conteniendo  $\text{Co}^{2+}$  depende de los sitios de coordinación que están ocupados. Los vidrios en los que se tiene coordinación cuatro tienen un espectro característico de absorción con tres bandas en el rango visible localizadas aproximadamente a 540, 590 y 640 nm. Estos vidrios tienen un color azul. Los vidrios en los cuales el  $\text{Co}^{2+}$  está en un ambiente octaédrico, muestra un espectro de absorción menos intenso en el cual las bandas están desplazadas a longitudes de onda más cortas. Estos vidrios tienen un color rosa. Para algunos vidrios, se han encontrado algunas evidencias que indican la existencia de ambas coordinaciones.<sup>17,18</sup>

A pesar de existir una amplia cantidad de reportes, hasta donde tenemos conocimiento, no se ha realizado un estudio sistemático de los efectos de la incorporación de cobalto en una matriz de  $\text{SiO}_2$ , por lo que se planteo realizar dicho estudio de las condiciones (concentración y tratamiento térmico) en las que se produce la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , utilizando un análisis óptico detallado de los recubrimientos obtenidos.

### 1.4 APORTACIONES FUNDAMENTALES DE ESTE TRABAJO

- Se obtuvieron recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  conteniendo cobalto con diferentes razones atómicas Si a Co depositados sobre vidrio con buena adherencia y uniformidad.
- Se encontró que en los recubrimientos con baja concentración de cobalto ( $K=3.1-7.1$ ), éste se encuentra principalmente inmerso en la matriz de  $\text{SiO}_2$  ocupando sitios con coordinación tetraédrica, independientemente de la temperatura de tratamiento.
- En el caso de recubrimientos con mayor contenido de cobalto ( $K=1.8-1.3$ ), se observa que los iones de  $\text{Co}^{2+}$  se encuentran en posiciones tetraédrica y octaédrica cuando se trataron a 300 °C.

- Se observó que los recubrimientos preparados con menor concentración ( $K=7.1-3.1$ ) el cobalto queda inmerso en la matriz y que para las concentraciones mayores ( $K=1.8-1.3$ ) el cobalto segrega en la superficie.
- Se modeló la respuesta óptica de los recubrimientos empleando expresiones del tipo del oscilador armónico de Lorentz y del tipo Jellison-Modine.
- Se determinó el espesor de la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en función de la temperatura y tiempo de tratamiento, obteniendo un comportamiento que sugiere que el crecimiento de la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se da por un proceso de difusión controlado.

### 1.5 RESUMEN DEL TRABAJO DE TESIS

En este trabajo hemos analizado recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  depositados por *sol-gel* conteniendo Co, en relación con estudios previos,<sup>1,2</sup> encontrando nuevos resultados, en particular en las muestras con mayor contenido de cobalto que en dichos estudios. Las propiedades de los recubrimientos tratados térmicamente en aire a diferente temperatura (180-500 °C) fueron caracterizadas usando mediciones de microscopia de fuerza atómica (MFA), de rayos x, ópticas y de perfil de profundidad Auger. De las mediciones obtenidas por MFA se determinó la morfología superficial de los recubrimientos. Con los difractogramas obtenidos del análisis de rayos x se determina la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con estructura cúbica spinel y se determinan los parámetros de red. De las mediciones ópticas se ha determinado que el espectro de absorción de muestras con baja concentración de Co muestra solamente bandas asociadas con el  $\text{Co}^{2+}$  tetragonal, independientemente de la temperatura de tratamiento. Las muestras con alta concentración de cobalto, y tratadas a 300 °C, muestran evidencia de  $\text{Co}^{2+}$  con ambas coordinaciones: tetraédrica y octaédrica. Cuando estos recubrimientos son tratados a 500 °C, la mayoría del cobalto migra a la superficie libre del recubrimiento, donde es oxidado por el oxígeno atmosférico para formar una capa superficial de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Las constantes ópticas de los recubrimientos tratados térmicamente son obtenidas de las mediciones ópticas de reflexión y transmisión, usando modelos ópticos apropiados. Para los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  con Co en sitios tetraédricos y octaédricos, encontramos que el modelo del oscilador armónico de Lorentz<sup>19</sup> describe adecuadamente su función dieléctrica compleja. Por otro lado, la respuesta óptica para la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se representa con una generalización de la expresión de Jellison-Modine.<sup>20</sup>

Los perfiles Auger de profundidad revelan que en la muestra con menor contenido de Co ( $K=3.1$ ), éste se encuentra distribuido uniformemente en la película; sin embargo, las muestras con mayor contenido de Co ( $K=1.8$  y  $K=1.3$ ), presentan una capa superficial rica en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cuyo espesor depende de la temperatura y/o tiempo de tratamiento.

## 1.6 ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE TESIS

Este trabajo se desarrolla como se indica a continuación:

En el capítulo 1 se incluyen, la presentación, objetivos, justificación, aportaciones fundamentales, estructura y el resumen del trabajo de tesis presentado.

En el capítulo 2 se dan las nociones básicas referentes a la técnica *sol-gel*.

En el capítulo 3 se exponen los detalles de las técnicas de caracterización, empleadas.

El capítulo 4 describe las condiciones experimentales utilizadas para la obtención de los recubrimientos.

En el capítulo 5 se presentan y discuten los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización empleadas.

Finalmente, el capítulo 6 contiene las conclusiones derivadas de este trabajo.

# Capítulo 2

## ANTECEDENTES

### 2.1 Principios básicos del proceso *sol-gel*

#### 2.1.1 Generalidades

El proceso *sol-gel* ha suministrado una alternativa en la preparación de recubrimientos para diversas aplicaciones. Mediante este proceso, se obtiene una red de un metal base del compuesto organometálico, a través de una serie de reacciones de hidrólisis y condensación, las cuales llevan a la solución inicial de un estado líquido a un *gel*, ésta transición de estados se conoce como *sol-gel*.

Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicos a partir de polvos. Algunas de las ventajas son las siguientes:<sup>21</sup>

- 1.- Se obtienen sistemas homogéneos multi-componentes con solo mezclar las soluciones de los precursores moleculares.
- 2.- La temperatura requerida para el procesamiento de los materiales puede ser notablemente disminuida, lo cual conduce a cerámicos o vidrios con propiedades inusuales.
- 3.- Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas delgadas y monolitos por técnicas tales como: inmersión, centrifugado y rociado.

Antes de seguir adelante con el proceso *sol-gel*, es necesario tener presente algunos conceptos que a continuación definiremos para la comprensión del proceso:<sup>9</sup>

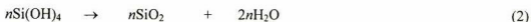
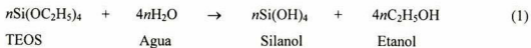
Un *coloide* es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (~1 nm – 1000 nm), que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por las fuerzas de corto alcance, tales como las fuerzas de Van der Waals y la de carga superficial. Se define como un *sol* a una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

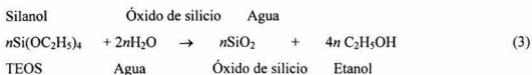
En el proceso *sol-gel*, los precursores (componentes iniciales) para la preparación de una solución coloidal, consiste en un elemento metálico o metaloide rodeado por varios *ligandos* (en su estructura no se incluye otro átomo metálico o metaloide). Los precursores utilizados pueden ser componentes orgánicos o sales inorgánicas (no contienen carbón). En el primer caso se habla de un *alcóxido*, el cual es la clase de precursor más ampliamente utilizado en el área *sol-gel*. Un alcóxido es un ligando formado cuando se remueve un protón del hidroxil de un alcohol, como en el metóxido ( $\cdot\text{OCH}_3$ ) o el etóxido ( $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ).

Los precursores más ampliamente utilizados en investigaciones concernientes al *sol-gel* son los alcóxidos metálicos de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide. El reactivo más importante en este caso es un metalorgánico hidrolizable,  $\text{M}(\text{OR})_x$ , donde M es un metal del grupo IV y OR es un grupo alcoxilo en el que R es un radical hidrocarbonado. El compuesto más estudiado es el tetraóxido de silicio TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Los otros dos reactivos de importancia para que se lleve a cabo el proceso son etanol y agua. El etanol grado analítico (ETOH) y el agua destilada son los más comúnmente utilizados.

El etanol y otros compuestos orgánicos sirven como un solvente mutuo tanto para el TEOS como para el agua, ya que ambos son inmiscibles y solamente con el solvente pueden empezar a reaccionar entre sí.

La química del proceso *sol-gel* está basada en la hidrolización y policondensación de las moléculas precursoras, tan pronto como el TEOS es disuelto en el etanol para hacerlo soluble en agua, empiezan a llevarse a cabo las reacciones de (1) hidrólisis, (2) policondensación y la ecuación (3) para la reacción neta.<sup>22</sup>





La reacción empieza con la hidrólisis de uno o más grupos alcoxil ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) de una molécula TEOS. El agua se consume y se produce un alcohol, como en la reacción (1) Después de la reacción de hidrólisis se realiza la polimerización y/o condensación. Un polímero es una molécula gigante formada de cientos o miles de unidades, con estructura tridimensional aleatoria, denominados “oligómeros” los cuales tienen la capacidad de formar monómeros, dímeros, trímeros, cíclicos y tetrameros, todos ellos de  $\text{SiO}_2$ , los cuales se estarán enlazando monómero con monómero, dímero con dímero, monómero con dímero, dímero con trímero, etc; hasta formar cadenas de bajo peso molecular. La unión entre las moléculas se da entre las cadenas de menor a mayor tamaño, hasta que el crecimiento de ésta es tal que se detiene su crecimiento quedando una cadena de alto peso molecular, que al entrecruzarse con otras cadenas, propicia que la solución empiece a formar el *gel*.

El punto de gelación es el tiempo (o el estado de la solución) en la cual el último enlace es formado para completar una molécula gigante. Así, un *gel* es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo conteniendo una fase líquida continua, de ahí el nombre del proceso *sol-gel*, esto se puede observar físicamente en la solución por el cambio de fluidez, que corresponde al momento en que la solución sufre la transición a *gel*.

### 2.1.2 Parámetros que afectan la formación del *gel*

En las reacciones involucradas en el proceso *sol-gel*, los parámetros más importantes a controlar son: temperatura, tipo y concentración del catalizador.

#### 2.1.2.1 Efectos del catalizador

La hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplean catalizadores. Aunque los ácidos minerales o amoniacos son los más usados en el proceso *sol-gel*, otros catalizadores conocidos son el ácido acético, KOH, aminas, KF, HF, alcóxidos de titanio y alcóxidos de vanadio y algunos óxidos. Muchos autores reportan que los ácidos minerales

son catalizadores más efectivos que sus contrapartes básicas, debido a que provocan un incremento en la acidez de los grupos silanoles con el aumento de las reacciones de hidrólisis y condensación, sin permitir la generación de monómeros sin hidrolizar o procesos de descomposición del polímero. En trabajos anteriores,<sup>23,24</sup> se ha investigado la hidrólisis de TEOS bajo condiciones ácidas usando varios solventes: ETOH, metanol y dioxano, observando que la razón y extensión de la reacción de hidrólisis fueron influenciadas mayormente por la fuerza y concentración del catalizador ácido o básico utilizado. La temperatura y el solvente utilizado fueron de importancia secundaria, encontrando que todos los ácidos fuertes (HF) se comportan de la misma manera, mientras que los ácidos débiles ( $\text{HNO}_3$ ) necesitan tiempos de reacción más largos para producir el mismo efecto en la reacción. Otros estudios<sup>25,26</sup> demostraron que el efecto catalítico del ión del ácido involucra la formación de un compuesto pentavalente que debilita los enlaces Si-OR seguido de un desplazamiento de un  $\text{OR}^-$  vía un mecanismo de ataque nucleofílico en el que el ión del ácido ataca al silicio facilitando la hidrólisis.

#### 2.1.2.2 Efecto de la temperatura

La gelación es un proceso químico y es obviamente dependiente de la temperatura. A pesar de este hecho, existe muy poca información disponible sobre los efectos de la temperatura, los pocos resultados reportados son basados en geles de  $\text{SiO}_2$ .<sup>9</sup> En estos trabajos se reporta que en muestras preparadas empleando HF como catalizador el tiempo de gelación para una temperatura de 4 °C es de 48.5 hrs y a 70 °C es de 0.3 hrs. Cuando el catalizador empleado es HCl, los tiempos de gelación aumentan a 1440 hrs y 20 hrs respectivamente.

Según estos autores, la manera en que la temperatura actúa durante el proceso es principalmente durante la etapa de condensación actuando como un catalizador. Otro factor a considerar en la influencia de la temperatura es la aparente energía de activación del proceso, la cual es relativamente baja, comprendida en el rango de 13-15 kcal/mol.<sup>9,31</sup>

Los efectos de la temperatura son igualmente importantes para las aplicaciones de algún proceso *sol-gel*, pero como ya se mencionó, existe insuficiente entendimiento incluso para  $\text{SiO}_2$ .<sup>22</sup>



### 2.1.3 Parámetros que afectan la formación de la película

#### 2.1.3.1 Efecto de la viscosidad en la solución

Un aumento en la temperatura provoca un aumento en la viscosidad de la solución, causando una disminución en los tiempos de gelación, por lo que se recomienda trabajar a una temperatura de 25 °C en donde la viscosidad se mantiene constante durante un tiempo suficiente y así poder obtener recubrimientos uniformes.<sup>22,27,28</sup>

En el proceso de recubrimiento, la viscosidad es uno de los factores importantes que afectan el espesor de la película obtenida.<sup>28,29</sup> Se ha registrado en la bibliografía que el espesor de la película aumenta conforme la viscosidad se va incrementando hasta llegar a un límite, pero por encima del límite, la película resultante muestra defectos, tales como fractura ó desprendimiento del sustrato.<sup>9</sup>

Las mediciones de viscosidad han sido utilizadas para identificar en la transición *sol-gel*, los puntos en los cuales las soluciones son convenientes para obtener productos tales como fibras, monolitos y películas.<sup>28,29</sup>

#### 2.1.3.2 Efecto de la velocidad de retiro del sustrato

El método empleado para la obtención de los recubrimientos es el de inmersión, donde el sustrato se sumerge dentro de un recipiente que contiene la solución, después es retirado a una velocidad constante, generando una película continua sobre el sustrato, como se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1 Etapas durante el proceso de inmersión empleado para la preparación de recubrimientos

El grosor de la película dependerá de la velocidad con la que el sustrato es retirado de la solución. Existen diversos reportes en donde se investiga esta dependencia<sup>2</sup> para una variedad de soluciones precursoras del SiO<sub>2</sub>, en las cuales los geles están formados por estructuras precursoras tridimensionales débilmente ramificadas así como aquellas altamente condensadas.<sup>2,9</sup> En estas se ha encontrado, que para sistemas poliméricos, el grosor de la película varía aproximadamente como  $v^{2/3}$ . Estudios hechos en muestras a las que se les incorporó alguna sal metálica a la solución precursora muestran resultados similares obteniendo una relación de  $v^n$  donde  $1/2 < n < 2/3$ .<sup>1,9</sup>

### 2.1.3.3 Efecto de la estructura de la solución precursora

La porosidad de las películas obtenidas por inmersión o rotación está altamente determinada por la estructura del polímero.<sup>9</sup> Por ejemplo, especies débilmente ramificadas son bastante complacientes y forman óxidos más densos; sin embargo, polímeros altamente entrecruzados resisten las fuerzas compresivas de tensión superficial durante el secado, dando lugar a poros más grandes que son removidos únicamente en altas temperaturas de sinterizado. En el proceso de inmersión la velocidad de retirada además de variar el espesor de la película, modifica su porosidad. Entre más baja es la velocidad del sustrato, la película es más delgada y mayor es el traslape de las etapas de depósito y secado. Dicho traslape establece una competencia entre evaporación (la cual compacta la película) y reacciones de condensación continuadas (las cuales endurecen la película, incrementando su resistencia a la compactación). De este modo, la porosidad de las películas depende de las razones relativas de condensación y evaporación. Durante la formación de la película, la razón de condensación puede controlarse variando el pH del baño, mientras que la razón de evaporación puede controlarse variando la presión parcial del solvente en el ambiente de depósito mediante el control de la temperatura.

## 2.2 Compuestos con Co

Una característica importante del cobalto proviene del hecho de que la capa electrónica  $d$  es incompleta. Este atributo le confiere diversas propiedades sobresalientes como: su coloración, la capacidad para formar compuestos paramagnéticos, poseer actividad catalítica y, en especial, una gran tendencia a formar iones complejos.<sup>30</sup>

Los estados de oxidación del Co son +2, +3 o ambos, el estado +2 es el más estable, ya que se requiere de mucho más energía de ionización para poder desprender un tercer electrón. Cuando el cobalto forma cationes, los electrones salen primero de los orbitales  $4s$  y después de los orbitales  $3d$  (contrario al orden en el que se llenan los orbitales en los átomos neutros). Por ejemplo, la configuración electrónica externa de  $\text{Co}^{2+}$  es  $3d^7$  no  $4s^2 3d^6$ .

Al estudiar la geometría de un ión de Co en un compuesto de coordinación se encuentra que hay más de una forma de acomodar los ligantes alrededor del átomo central.<sup>30,31</sup> La estructura y el número de coordinación del átomo Co se relacionan entre sí de la siguiente manera, una estructura tetraédrica tiene un número de coordinación de 4 y una estructura octaédrica un número de coordinación de 6.

### 2.2.1 Teoría del campo cristalino<sup>31</sup>

La teoría del campo cristalino explica los colores, propiedades espectrales, magnéticas y estructurales de los compuestos de coordinación, recalcando la naturaleza del ligando para determinar las propiedades de los iones complejos del metal de transición.

#### 2.2.1.1 Complejos octaédricos<sup>30</sup>

Los orbitales  $d$  están orientados en direcciones específicas, en ausencia de una perturbación externa todos tienen la misma energía. Cuando un ión metálico está en el centro de un octaedro rodeado por seis pares de electrones libres (de los seis ligantes), se producen dos tipos de interacciones electrostáticas.<sup>31,32</sup> Primero, existe atracción entre el ión metálico positivo y los ligantes cargados negativamente. Ésta es la fuerza que une los ligantes al metal en el complejo. Además, hay una repulsión electrostática entre los pares libres de los ligantes y los electrones de los orbitales  $d$  del metal. Sin embargo, la magnitud de esta repulsión depende del orbital  $d$  específico que esté implicado. Si se observa (figura 2.2a), el orbital  $d_{x^2-y^2}$  tiene sus lóbulos ubicados a lo largo de los ejes  $(x,y)$  donde están localizados los pares de electrones libres. Así, un electrón que resida en este orbital experimentaría una mayor repulsión hacia los ligantes que un electrón que estuviera, en el orbital  $d_{xy}$ . Por esta razón, la energía del orbital  $d_{x^2-y^2}$  es relativamente mayor que la de los

orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$ . La energía del orbital  $d_z^2$  también es mayor, debido a que sus lóbulos apuntan hacia los ligandos alojados a lo largo del eje z.

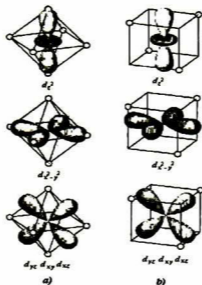


Figura 2.2 a) Orbitales  $d$  en un entorno octaédrico y b) un entorno tetraédrico.

Como resultado de estas interacciones metal-ligante, se nulifica la equivalencia (en energía) de los cinco orbitales  $d$  para dar lugar a dos niveles iguales de alta energía ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_z^2$ ) y tres niveles iguales de baja energía ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$ ), como lo muestra la figura 2.3a.

### 2.2.1.2 Complejos tetraédricos<sup>30</sup>

El patrón de desdoblamiento de un ión tetraédrico es exactamente opuesto al de un complejo octaédrico (figura 2.3b). En este caso, los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  están más dirigidos hacia los ligandos y, por tanto, tienen más energía que los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_z^2$  como se muestra en la figura 2.2b.

Puede ser que el arreglo tetraédrico reduzca la magnitud de las interacciones metal-ligante, que da como resultado un valor menor de desdoblamiento del campo cristalino ( $\Delta$ ). Ésta es una suposición razonable, dado que el número de ligandos es menor que un complejo octaédrico.

La diferencia energética entre estos dos conjuntos de orbitales  $d$ ; para estas estructuras se conoce como desdoblamiento del campo cristalino; la magnitud depende del metal y de la naturaleza de los ligandos.

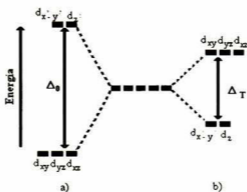


Figura 2.3 Desdoblamiento del campo cristalino en un complejo a) Octaédrico y b) Tetraédrico.

En el caso de cobalto,<sup>33</sup> los términos del ión aislado de interés son  $^4P$ ,  $^4F$ , donde:

$$4=2s+1 \Rightarrow s = 3/2$$

$P \Rightarrow L=1$ , degeneración orbital 3 y

$F \Rightarrow L=3$ , degeneración orbital 7

La presencia de los ligandos, romperá tal degeneración orbital de diferente manera para cada término ( $^4P$ ,  $^4F$ ).

En el caso de un campo tetraédrico el término  $^4F$ , se desdobra de acuerdo con la teoría de la perturbación en

$$^4F \Rightarrow ^4A_2 + ^4T_2(F) + ^4T_1(F)$$

donde:  $^4A_2$  es el modo degenerado y  $^4T_2(F) + ^4T_1(F)$  son triplemente degenerados. Para el término  $^4P$ , el campo se transforma como:

$$^4P \Rightarrow ^4T_1(P)$$

Las transiciones  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(F)$  y  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$  se localizan en el espectro infrarrojo. La transición  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$  se presenta en la región visible del espectro electromagnético como un triplete, debido a la transición a dobletes de estados excitados, adquiriendo cierta intensidad por medio de acoplamiento spin-orbita.

Con el esquema básico de niveles energéticos mostrado en la figura 2.4, se pueden analizar las características de los iones complejos octaédricos y tetraédricos de los metales de transición: el color y las propiedades magnéticas

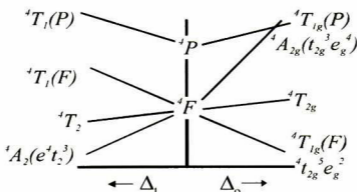


Figura 2.4 Diagrama esquemático de niveles de energía para los cuatro estados de un ion  $d^7$  en un campo tetraédrico y octaédrico.

### 2.2.3 Bandas de absorción. Color

El color característico de cualquier sustancia se debe a que absorbe una o más longitudes de onda de la parte visible del espectro electromagnético (400 nm a 700 nm) y refleja o transmite las otras.<sup>30</sup> En los complejos formados por el cobalto, que generalmente son coloreados, se atribuye la absorción de luz visible a transiciones debidas a electrones de orbitales  $d$ .

El coeficiente de absorción óptico del Co en vidrios del tipo soda-lime, no es afectado por tratamientos térmicos posteriores a la formación, y cualquier cambio debido a la alteración en el contenido del vidrio es ligero. El coeficiente de absorción lineal mostrado en la figura 2.5, es en sus puntos máximos, mayor en al menos cinco veces más que el de los otros iones de los metales de transición. Las unidades son densidad óptica por centímetro por porcentaje en peso  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .<sup>15</sup>

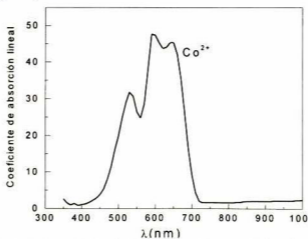


Figura 2.5 Coeficiente de absorción lineal del óxido de cobalto en vidrio soda-lime-silica.

La teoría del campo cristalino explica el mecanismo de la absorción de la luz visible en este tipo de compuestos.<sup>31,32</sup> La diferencia en energía ( $\Delta$ ) entre los orbitales  $d$  corresponde a los valores de energía de los fotones de la radiación UV-visible. Así que los complejos octaédricos formados por el cobalto pueden absorber esta radiación, con lo cual los electrones ubicados en los orbitales de menor energía pasan a estados de energía superiores. Bajo este mecanismo, dependiendo del desdoblamiento de energía, es que se obtienen compuestos con una gran diversidad de tonos.

Como un ejemplo de esto, se tiene el color de una botella de vidrio de color azul por la adición de iones de  $\text{Co}^{2+}$  que ocupan sitios tetraédricos en la matriz de vidrio. El color puede ser cuantificado midiendo el espectro de absorción de la muestra impurificada.<sup>36</sup>

#### 2.2.4 Trabajos realizados por *sol-gel* con incorporación de cobalto

Existen trabajos previos en los cuales se ha incorporado Co en  $\text{SiO}_2$  para recubrir por inmersión substratos de vidrio, usando la técnica *sol-gel*.<sup>1,2</sup> En estos se reporta la existencia de tres bandas de absorción del  $\text{Co}^{2+}$  que son característicos de la coordinación tetraédrica, el cual se encuentra diluido en la red de sílice. Además, utilizando microscopía electrónica de tunelamiento, se observó que para concentraciones altas de cobalto se forman agregados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para la temperatura de 500 °C por segregación del Co.

En dichos trabajos<sup>1,2</sup> describen que las películas obtenidas muestran una apariencia homogénea con color rosa para los recubrimientos sin tratamiento térmico. Cuando se tratan térmicamente a 500 °C, los recubrimientos con concentraciones menores a 20% en peso del óxido metálico expresado como CoO presentan un color azul, y a concentraciones mayores se presentan inhomogéneos con un color café oscuro o negro.<sup>2</sup> En ambos casos, se obtienen recubrimientos con una buena adherencia de un grosor máximo de 0.5  $\mu\text{m}$ . En dichos estudios, solo reportan el haber trabajado con una temperatura de tratamiento, no se hace un estudio sistemático de las condiciones en las que se produce la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , y no se presenta un análisis óptico detallado de las propiedades ópticas de los recubrimientos obtenidos.

# Capítulo 3

## DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS

### 3.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA<sup>34</sup>

La microscopia de fuerza atómica (MFA) es una técnica relativamente nueva (1985) utilizada para el estudio de la topografía superficial en una gran variedad de materiales con resolución tridimensional a nivel atómico. La MFA se basa en el uso de una aguja con una punta muy delgada (idealmente la punta es del tamaño de un átomo) con la que se mide la fuerza de contacto entre la superficie y la aguja. Manteniendo esta fuerza constante, se realiza un barrido superficial para obtener la topografía. Típicamente, esta fuerza es del tipo de Van der Waals. Estas fuerzas de contacto disminuyen rápidamente cuando se aumenta la distancia a la superficie, lo que permite que la interacción se dé casi exclusivamente en la punta de la aguja y la superficie, lo que permite obtener imágenes tridimensionales de alta resolución. Esta técnica puede ser aplicada tanto a superficies conductoras como no conductoras para la obtención de imágenes en las cuales se estima la rugosidad, distancia de valle a pico, etc.

La figura 3.1 ilustra los componentes básicos de un MFA: a) muestra a ser analizada, b) aguja montada en el cantilever, c) sensor de deflexión del cantilever, d) actuador cuya posición vertical es controlada por un circuito electrónico de retroalimentación y que permite hacer un barrido en un área cuadrada de la muestra, e) sistema de posicionamiento para acercar la aguja a la muestra, f) sistema de



retroalimentación electrónico para mantener constante el nivel de deflexión, g) generador para el barrido y h) monitor.

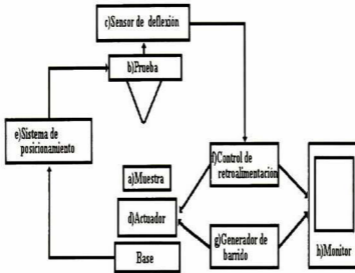


Figura 3.1 Componentes de Microscopio de Fuerza Atómica.

Su funcionamiento se explica a continuación: El sistema de posicionamiento acercará el cantilever a la muestra para obtener una distancia típica entre la superficie y la aguja de 10 Å. La aguja se encuentra montada en el cantilever, el cual tiene una constante elástica conocida. Al mover la aguja sobre la superficie de la muestra, el cantilever sufrirá cambios en su constante que serán determinados midiendo la deflexión del cantilever con el sensor de deflexión. El sistema empleado es un detector óptico que emplea un haz de luz enfocado en la parte posterior del cantilever cercano a la aguja, la luz es reflejada por el cantilever a un sensor de posición. Cuando en el cantilever se deflecta la luz reflejada, se mueve a través del sensor de posición, con lo que la salida del detector cambia. El detector de posición puede medir desplazamientos de 10 Å. Por causa de la magnificación angular del haz reflejado, este desplazamiento corresponde a movimientos de sub-Å de la aguja. El actuador emplea elementos piezoeléctricos para mover la aguja en la sección cuadrada elegida para su análisis. La elección del tamaño, posición, y orientación de la región a analizar depende del generador de barrido. A través de una interface con una computadora se muestra el resultado de este análisis en un monitor.

### 3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR CRISTALES<sup>35</sup>

Uno de los mecanismos en que los rayos x interactúan con la materia es la dispersión, por el cual una parte de la radiación incidente, es desviada de su dirección original por la interacción con el material irradiado. En este fenómeno está basada la difracción de rayos x.

Cuando sobre un átomo incide un haz de rayos x, puede considerarse, desde un punto de vista geométrico, que este se comporta como un radiador puntual que dispersa elásticamente (sin modificar su longitud de onda) la radiación en todas las direcciones del espacio. Si ahora el haz de rayos x incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada una de ellos se producen fenómenos de interferencia que (normalmente), en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente, obteniéndose interferencia constructiva.

#### 3.2.1 Ley de Bragg

Las condiciones necesarias para que se produzca interferencia constructiva vienen determinadas por la Ley de Bragg. Consideremos una familia de planos cristalinos con índices de Miller (hkl) y espaciado  $d_{hkl}$ . Si sobre estos planos figura 3.2 incide un haz de rayos x monocromático, en una dirección que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie de los planos, sólo se producirá interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación, y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación (ley de Bragg):

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

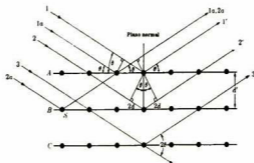
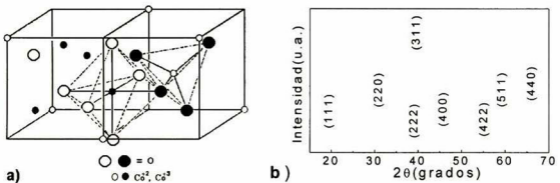


Figura 3.2 Difracción de rayos x para cristales.

La dirección en la que emerge el haz difractado forma también un ángulo  $\theta$  con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo  $2\theta$  con la dirección de incidencia del haz de rayos x. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a las familias de planos que difractan.

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de los rayos x pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las líneas de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celda elemental del cristal. Conociendo estas líneas será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celda. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

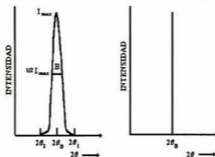


**Figura 3.3** a) Dos octantes de la estructura cristalina *spinel* ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). b) Líneas de difracción correspondientes al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  indicando los índices de Miller para estas líneas.

Por ejemplo, el caso de la estructura cristalina cúbica *spinel* del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de la cual sólo se muestran dos octantes de la estructura en la figura 3.3a, las líneas de difracción que se obtienen son las de la figura 3.3b. Cuando la coordinación tetraédrica está ocupada por  $\text{Co}^{2+}$ , y los sitios octaédricos por  $\text{Co}^{3+}$  la estructura se llama *spinel normal*. Tal y como se muestra en la figura 3.3a.<sup>36</sup>

### 3.2.2 Estimación del tamaño del cristal<sup>37</sup>

Las condiciones para obtener máximos de interferencia, son que dos ondas involucradas deben estar desfasadas por un número entero de longitudes de onda. Si la diferencia en trayectoria de los rayos dispersados por los primeros dos planos es ligeramente distinta de un número entero de longitud de onda, entonces el plano que dispersa un rayo, con la diferencia de fase adecuada con el rayo del primer plano, se encontrará a una mayor profundidad en el cristal. Si el cristal es lo suficientemente pequeño, para que este plano no exista, entonces no tendremos una coincidencia completa de todos los rayos dispersados, por lo que no tendremos el efecto de cancelación o reforzamiento de todos los rayos difractados. Se observa entonces que existe una conexión entre la diferencia total de fase que puede ser tolerada y el tamaño del cristal. Se ha encontrado que cristales muy pequeños causan un ensanchamiento (una pequeña divergencia angular) del rayo difractado, es decir, dispersión alrededor de ángulos cercanos, pero no iguales, al ángulo de Bragg. (figura 3.4) El ancho de la curva de difracción se incrementa cuando el tamaño del cristal disminuye.



**Figura 3.4** Efecto de tamaño de partícula en las curvas de difracción.

El ancho  $B$  es usualmente medido en radianes, a una intensidad igual a la mitad de la intensidad máxima. Para una medida aproximada de  $B$ , se toma la mitad de la diferencia entre los dos ángulos extremos en los que la intensidad es cero, entonces:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (3.1)$$

Se puede demostrar por la ley de Bragg que para estos ángulos y considerando que el cristal está formado por  $m+1$  planos (ancho total) que la relación entre el tamaño del cristal  $T$  y el ancho de la dispersión  $B$ , está dado por:

$$T = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.2)$$

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN<sup>38</sup>

Para muchos materiales, las constantes ópticas –función dieléctrica o índice de refracción complejos- no son bien conocidas, o pueden variar dependiendo del método de preparación del material. La determinación de las constantes ópticas usualmente se realiza a partir de mediciones espectrales de reflexión, transmisión y/o elipsometría. Para ello, se requiere la elaboración de un modelo óptico para la muestra bajo estudio. En el caso de estructuras que incluyen capas múltiples, se requieren técnicas avanzadas de análisis de datos para extraer simultánea y unívocamente las constantes ópticas de varios materiales y los grosores de las películas. Las mediciones ópticas se realizan iluminando la muestra y analizando las propiedades de la luz reflejada y/o transmitida. En el caso de mediciones de reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ), que usualmente se efectúan bajo incidencia cercana a la normal de la muestra, se detecta la intensidad de los haces reflejado y transmitido. La figura 3.5 muestra el esquema para las mediciones  $R$  y  $T$ . Con una calibración adecuada, se puede determinar la razón de dichas intensidades a la intensidad del haz incidente, obteniéndose de esta manera mediciones cuantitativas susceptibles de ser analizadas por medio de un modelo óptico. Los espectros experimentales de  $R$  y  $T$  de este trabajo se obtuvieron con un sistema FilmTek<sup>TM</sup> 3000 (SCI, Inc.), para la región UV-visible del espectro.



Figura 3.5 Componentes básicos para mediciones ópticas.

Las técnicas ópticas determinan las características de películas delgadas midiendo como interactúa la luz con las películas. Estas técnicas pueden medir el grosor,<sup>35,36</sup>

rugosidad y constantes ópticas de la película, y son usualmente el método preferido para medir películas delgadas ya que son bastante precisas, no destructivas y requieren poca o ninguna preparación de la muestra. Las constantes ópticas describen como se propaga la luz a través del material y como es reflejado por este. Una vez conocidas las constantes ópticas, pueden ser relacionadas a otros parámetros del material tales como composición y banda prohibida.

Para obtener información útil referente a la muestra, es necesario efectuar un análisis con un modelo dependiente de las cantidades medidas ( $R$  y  $T$ ).

### 3.3.1 Reflexión y transmisión en la frontera entre dos medios<sup>39</sup>

Las ondas electromagnéticas que se propagan en materiales generalmente entran en el material a través de una frontera entre este y otro medio, quizá aire o el vacío. El tratamiento de este problema requiere la aplicación de las condiciones de frontera para encontrar las expresiones descriptivas del problema.

Un caso de interés es el de la reflexión de una onda plana que incide oblicuamente por el plano de una zona interfacial de un dieléctrico. Al exigir el cumplimiento de las condiciones de frontera en todo tiempo y en toda la frontera plana, se obtienen las tres leyes ópticas bien conocidas:

Los vectores de propagación de las ondas incidente, reflejada y transmitida así como la normal a la frontera son coplanares

- La ley de reflexión,

$$\theta_i = \theta_r . \quad (3.3)$$

-La ley de Snell,

$$n_i \text{Sen} \theta_i = n_t \text{Sen} \theta_t . \quad (3.4)$$

En la ecuación 3.4  $n_i$  y  $n_t$  son los índices de refracción (complejos) de los medios en cuestión. En la deducción de estos resultados no se emplean las condiciones en las fronteras para las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético deducidos de las ecuaciones de Maxwell, el empleo de estas condiciones en la frontera conduce a la obtención de los coeficientes de Fresnel.

Para deducir los coeficientes de Fresnel que nos darán las razones entre las amplitudes de los campos para la incidencia oblicua, solo necesitaremos utilizar las

condiciones en la frontera sobre las componentes tangenciales de los campos, dado que las condiciones sobre las componentes normales resultan ser satisfechas automáticamente. Dado que en general, una onda plana incidente se puede descomponer en una componente con polarización paralela ( $p$ ) y otra con polarización perpendicular ( $s$ ) al plano de incidencia, dichos coeficientes serán referidos también como  $p$  ó  $s$ .

La solución de este problema tomando en cuenta estas condiciones conduce a los siguientes coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel. Para polarización perpendicular:

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (3.5)$$

y para polarización paralela:

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (3.6)$$

Dado que lo que se mide no es el campo eléctrico sino la intensidad, que es proporcional al cuadrado del modulo del campo, la cual es descrita por la función conocida como vector de Poynting se definen la reflectancia y la transmitancia como:

$$R_p = |r_p|^2 \quad T_p = \frac{\operatorname{Re}(n_2 \cos \theta_2)}{\operatorname{Re}(n_1 \cos \theta_1)} |t_p|^2 \quad (3.7)$$

$$R_s = |r_s|^2 \quad T_s = \frac{\operatorname{Re}(n_2 \cos \theta_2)}{\operatorname{Re}(n_1 \cos \theta_1)} |t_s|^2$$

Puesto que las condiciones de frontera para el campo eléctrico y magnético son las mismas cuando se trata de una interface dieléctrico-dieléctrico, dieléctrico-conductor, los coeficientes de Fresnel tienen la misma forma excepto que son complejos cuando se habla de un dieléctrico debido a la naturaleza compleja de las constantes ópticas en este caso.

### 3.3.2 Reflexión y transmisión por una capa delgada. Interferencia<sup>39</sup>

Como un problema de valores en la frontera más realista y más complicado, consideremos una discontinuidad de dos superficies planas paralelas e infinitas, o al menos infinita con respecto al tamaño de las ondas incidentes. Esto representa una placa de material limitada en cualquiera de sus lados por medios semi-infinitos, que pueden tener diferentes propiedades uno del otro. Se asume además que las películas son paralelas entre

sí, homogéneas, de un material isotrópico cuyas propiedades ópticas pueden ser descritas por el índice de refracción complejo  $N=n+ik$ .

Esta situación se presenta en la figura 3.6; en la parte inferior al plano  $x=0$ , supondremos el medio 3, en la parte superior del plano  $x=d$ , el medio 1 y entre estos, el medio 2.

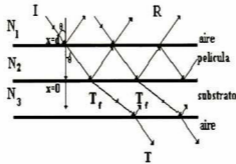


Figura 3.6 Reflexión y Transmisión por una película delgada.

La idea es considerar una onda incidente en el medio 1, que es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida en la primera zona interfacial (aire-película); la onda transmitida es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida en la segunda zona interfacial (película-substrato), esta onda reflejada regresa a la primera zona interfacial, donde es parcialmente reflejada y parcialmente transmitida y así sucesivamente. Como los coeficientes de Fresnel proporcionan las fracciones reflejadas y transmitidas en cada zona interfacial, sólo tenemos que sumar todas las contribuciones diferentes a la onda neta reflejada hacia el medio 1 y la onda neta transmitida hacia el medio 3.

Para una onda incidente normal, las condiciones de continuidad conducen a las siguientes expresiones para la amplitud de los coeficientes de reflexión y transmisión,  $r$  y  $t$  en una película delgada:

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{r}_{12} + \tilde{r}_{23}e^{i\beta}}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23}e^{i\beta}} \quad \tilde{t} = \frac{\tilde{t}_{12}\tilde{t}_{23}e^{i\beta/2}}{1 + \tilde{r}_{12}\tilde{r}_{23}e^{i\beta}} \quad (3.8)$$

donde :

$$r_y = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad t_y = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad (3.9)$$



$$y \quad \tilde{\beta} = \frac{4\pi d}{\lambda} \tilde{n}_2 \quad (3.10)$$

La reflectancia y la transmitancia están dadas por:

$$R = |r|^2 + \frac{R_{31}(1-|r|^2)^2}{1-R_{31}|r|^2} \quad T = T_f \frac{(1-R_{13})}{(1-R_{13}R_{23})} \quad (3.11)$$

donde:

$$R_y = r_y r_y^* \quad y \quad T_f = \frac{\text{Re}(\tilde{n}_1) \tilde{\gamma} \tilde{T}}{\text{Re}(\tilde{n})} \quad (3.12)$$

En el caso de sistemas de más de una película, es preferible utilizar la formulación matricial para los coeficientes de reflexión y transmisión.

### 3.3.3 Curvas de dispersión. Modelo de Drude-Lorentz<sup>39</sup>

Los valores de reflectividad y transmitancia en un medio material lineal están completamente determinados por las constantes ópticas  $n$  y  $k$ . En general, estos parámetros varían en función de la frecuencia (longitud de onda). A esta variación se le llama dispersión.

Desde el punto de vista teórico, la función dieléctrica compleja  $\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$  es la cantidad de mayor importancia dado que es función de la estructura de bandas de energía electrónica, esto es, presenta valores característicos en ciertas energías bien definidas conocidos como energías de puntos críticos. Estas energías corresponden a las transiciones electrónicas que se producen entre los estados ocupados y vacíos en la estructura de bandas. En el caso de los semiconductores, tales transiciones tienen lugar entre los estados de valencia a la banda de conducción. Para el caso de los compuestos de coordinación, estas energías de puntos mínimos han sido explicadas tomando en cuenta estas transiciones, además de un desdoblamiento de las energías debido a la presencia de otras especies en el entorno del átomo excitado (Teoría del campo cristalino).

Debido a esta importancia de  $\epsilon(\omega)$  se han propuesto diversas expresiones que explican este comportamiento y que dependen del modelo empleado para la descripción de la estructura de bandas. Un modelo microscópico de los materiales que predice este comportamiento óptico de  $\epsilon(\omega)$  es el modelo de Drude-Lorentz el cual trata a las partículas

cargadas que forman el material como osciladores armónicos clásicos o como partículas libres las cuales dan lugar a la polarización del material. Para materiales amorfos se reportan expresiones en las que se consideran una energía de corte, un tiempo de vida finito para el estado excitado, ó bien expresiones de tipo oscilador con escalamiento acorde a la banda prohibida de Tauc. Por su parte, el modelo de Drude describe apropiadamente la absorción en metales por portadores libres.

Toda la materia corriente esta compuesta de electrones negativos y núcleos positivos. Si se considera que algunos de los electrones pueden tomarse como fuertemente ligados al núcleo y desplazándose con éste, la entidad formada es un ión cargado. Los electrones o iones serán tratados como osciladores armónicos, esto es, partículas ligadas a una posición de equilibrio por una fuerza lineal restauradora. Para generalizar, la consideraremos como un oscilador armónico amortiguado, incluyéndose una fuerza amortiguadora lineal proporcional a la velocidad. El oscilador es impulsado por el campo eléctrico de la onda.

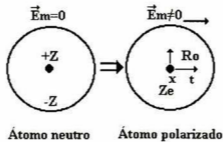


Figura 3.7 Oscilador impulsado por un campo magnético.

La respuesta del medio se obtiene sumando los movimientos de las partículas. Aplicado a los electrones, el modelo describe los electrones ligados en los átomos, pero se puede incluir electrones libres como un caso especial simplemente al suponer que la constante de fuerza restauradora del oscilador es cero.

Tales consideraciones conducen a la expresión:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_o + \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2 + \omega^2 - i\gamma\omega} \qquad \omega_p = \frac{Ne^2}{m\epsilon_o} \qquad (3.13)$$

Si hay diferentes tipos de cargas, es decir, iones, electrones, etc. con diferentes frecuencias características y constantes de amortiguamiento, tendríamos

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_o + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 + \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (3.14)$$

Donde:

$\omega_{pj}$  = Frecuencia de plasma

$\omega_{0j}$  = Frecuencia característica del oscilador

$\gamma_j$  = Constante de amortiguamiento

Esta expresión se conoce como el modelo de Drude-Lorentz y permite el cálculo de las constantes ópticas del material a partir de parámetros microscópicos.

A partir de los valores calculados con la anterior expresión se calcula el valor para  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_i$ ,  $n$  y  $k$  con las expresiones:

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2})} \\ k &= \sqrt{\frac{1}{2}(-\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2})} \end{aligned} \quad (3.15)$$

### 3.3.4 Procedimientos para el análisis de datos espectroscópicos<sup>38,40</sup>

La determinación de la información microestructural y respuesta dieléctrica de una muestra depende de tres factores: 1) Obtención de datos espectroscópicos exactos de la muestra, 2) Construcción de un modelo apropiado para los coeficientes complejos de Fresnel, expresados en términos de la microestructura de la muestra, 3) La determinación sistemática y objetiva de los valores y límites de confianza de los parámetros independientes de la longitud de onda del modelo, empleando algún algoritmo de ajuste. Estos pasos se describen a continuación.

El primer paso es la adquisición de datos en un intervalo espectral (generalmente en el rango UV-visible), que en el caso del equipo empleado para estas mediciones es de 240 nm a 840 nm con incidencia normal.

Con estas consideraciones, se procede a la construcción de un modelo para la estructura óptica de la muestra. Para esto se requiere tener algún indicio físico de la posible estructura de la muestra, tal como homogeneidad, isotropía, etc. Cuando un material que presenta microestructura heterogénea está formado por regiones lo suficientemente

grandes, para poseer sus propias constantes dieléctricas, la muestra se describe en términos de modelos de multicapas y teorías de medio efectivo. Estos modelos permiten la descripción de la respuesta óptica de la muestra con unos pocos parámetros independientes de la longitud de onda tales como la composición, grosor, o densidad, los cuales contienen la información microestructural de la muestra. Por ejemplo, el modelo puede incluir un sustrato y una sola película sobre él, o un sustrato con rugosidad, o estructuras multicapas. Posteriormente se utilizan las ecuaciones de Fresnel correspondientes al modelo supuesto para ajustar las mediciones experimentales realizadas para las longitudes de onda consideradas, suponiendo valores para las constantes ópticas y grosores. Por ejemplo, en el caso de un sistema aire-película-sustrato, las ecuaciones de Fresnel son las dadas en las ecuaciones 3.8 a 3.12. Para las constantes ópticas de los materiales involucrados, se pueden utilizar los valores reportados en las tablas, o bien utilizar una relación de dispersión apropiada. (e. g. ecuación 3.14).

La siguiente parte del proceso es comparar los valores medidos con las predicciones del modelo basadas en las ecuaciones de Fresnel. El procedimiento de análisis usualmente se denomina ajuste de datos, ya que los parámetros ajustables del modelo se varían para encontrar el mejor ajuste de los datos generados a los datos experimentales reales. Los parámetros de ajuste que se varían son, como ya se ha mencionado, los que proporcionan información de la microestructura de la muestra como pueden ser los espesores de las películas, los coeficientes de la relación de dispersión para sus constantes ópticas, fracciones de volumen, etc.

Uno de los algoritmos de ajuste más empleado para la determinación de estos parámetros es el análisis de regresión lineal, otro de estos algoritmos utilizados comúnmente es el de Marquardt-Levemberg. En la actualidad, los equipos comerciales que se utilizan para realizar medidas ópticas de reflexión y transmisión incluyen software comercial para el análisis de datos ópticos, que realizan el ajuste de los datos por diferentes algoritmos de ajuste (FilmWizard<sup>TM</sup> SCI, Inc.). En todos estos casos, el objetivo es determinar rápidamente el modelo que exhibe la menor diferencia (mejor ajuste) entre los datos medidos y los calculados. La raíz del error cuadrático medio (RMSE) se utiliza para cuantificar la diferencia entre los datos experimentales y los predichos. Con estos valores, no solo se obtiene que tan bien se ajustan los datos a un determinado modelo, sino que

además, proporcionan información de si los datos están realmente determinados por los parámetros empleados o si incluso se utilizaron demasiados parámetros.

Generalmente se empieza suponiendo el modelo más simple, para después ir probando modelos cada vez más complejos, hasta obtener el mejor ajuste de los datos. El modelo seleccionado, debe ser lo suficientemente consistente como para modelar toda la estructura de los datos experimentales. Además, se debe contar con la cantidad de información suficiente en los datos para determinar unívocamente todos los parámetros del modelo. Para ello, es conveniente realizar mediciones en un intervalo espectral amplio. Generalmente, el modelo más simple que se ajuste a los datos es probablemente el mejor. En el presente trabajo, del análisis de los datos ópticos se realizó con el software incluido en el equipo de medición (FilmWizard™ SCI, Inc.).

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE AUGER<sup>41</sup>

La espectroscopia Auger de electrones (AES) es una técnica superficial que proporciona información de la composición de la muestra. Utiliza la emisión de electrones de baja energía para determinar la composición de las capas de una muestra. Los electrones emitidos se conocen como electrones Auger.

Este método proporciona información de la composición en un área superficial relativamente grande ( $\sim 1\text{mm}^2$ ) usando un rayo de electrones de prueba enfocado en una zona amplia. De esta manera, una señal suficiente puede ser fácilmente obtenida mientras se mantiene el flujo de electrones bajo, previniendo de esta manera, modificaciones inducidas por el potencial de los electrones en la superficie. Como una consecuencia, la técnica es no destructiva cuando se usa de esta manera.

#### 3.4.1 Bases físicas<sup>42</sup>

La espectroscopia Auger puede ser considerada involucrando tres pasos básicos:

Ionización Atómica. (removiendo un electrón más cercano al núcleo)

Emisión del electrón (el proceso Auger)

Análisis de los electrones Auger emitidos.

### 3.4.2 Proceso y espectroscopia Auger

El proceso Auger, como se muestra en la figura 3.8, es ilustrado usando los niveles  $K, L_1$  y  $L_{2,3}$ . Estos pueden ser los niveles interiores de un átomo en un ambiente molecular o en un estado sólido.

#### 3.4.2.1 Ionización

El proceso Auger es iniciado por la creación de un hueco en los niveles cercanos al núcleo, esto es típicamente llevado a cabo exponiendo la muestra a un rayo de electrones de alta energía (teniendo una energía primaria en el rango de 2-10 keV). Tales electrones tienen suficiente energía para ionizar todos los niveles de los elementos más ligeros, pero de los elementos más pesados solo alcanzan a ionizar los niveles nucleares más altos.

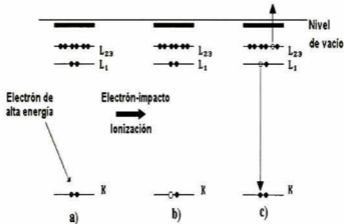


Figura 3.8 a) y b) Proceso de ionización c) Relajación y emisión Auger.

La ionización ocurre removiendo un electrón de la capa  $K$ , pero en la práctica tal método de ionización nos puede conducir a iones con huecos en cualquier lugar de los niveles de las capas interiores. En algunos estudios el proceso de ionización inicial es llevado a cabo usando rayos  $x$  suaves ( $h\nu=1000$  a  $2000$  eV).

#### 3.4.2.2 Relajación y emisión Auger

El átomo ionizado que permanece después de remover el electrón de los niveles de energía esta, por supuesto, en un estado altamente excitado y rápidamente se relajará para regresar a su nivel de energía inferior por alguna de una de las siguientes dos rutas: 1)

Fluorescencia de rayos x, ó 2) Emisión Auger. El último mecanismo es el de interés y se representa en la figura 3.8c

En este caso un electrón cae de un nivel más alto para llenar un hueco del núcleo interior en la capa K y la energía liberada en este proceso es simultáneamente transferida a un segundo electrón, una fracción de esta energía es requerida para sobrepasar la energía de enlace de este segundo electrón, la restante energía es retenida por este electrón Auger emitido como energía cinética. En el proceso Auger ilustrado, el estado final es un átomo doblemente ionizado con huecos en los niveles del núcleo en las capas  $L_1$  y  $L_{23}$ .

En general dado que la ionización inicial no es selectiva y el hueco inicial puede por lo tanto estar en varias capas, habrá posibles transiciones Auger para un elemento dado, algunas de intensidad débil y otras de intensidad fuerte.

La espectroscopia Auger es basada en la medición de la energía cinética de los electrones emitidos. Cada elemento en una muestra que está siendo estudiada dará origen a un espectro característico de varios picos de energía cinética. Frecuentemente, los espectros Auger se muestran en forma diferenciada, consiguiéndose así una detección más sensible.

#### 3.4.3 Perfil de profundidad Auger

Para obtener información acerca de la variación de la composición con la profundidad de la muestra, es necesario remover gradualmente el material de la superficie de la región que está siendo analizada, mientras que continuamente se está monitoreando y grabando el espectro Auger.

Esta "erosión" de la superficie de la región analizada puede ser realizada exponiendo simultáneamente la superficie a un flujo de iones el cual produce dispersión en los átomos de la superficie. Conforme el haz de iones arranca material de la superficie, la señal Auger obtenida corresponderá a los elementos presentes a esa profundidad.

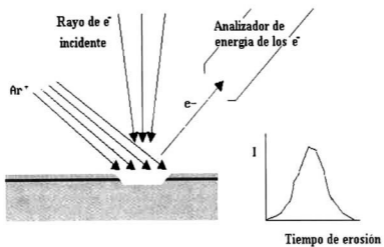


Figura 3.9 Perfil de profundidad Auger.



# Capítulo 4

## DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

### 4.1 Composición de las soluciones a utilizar

El tipo de reactivos utilizados en la solución para preparar las películas de SiO<sub>2</sub> conteniendo cobalto fue: TEOS de 98% de pureza, etanol grado analítico, agua destilada; como dopante nitrato de cobalto Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O marca Aldrich y para acelerar la reacción HNO<sub>3</sub> (concentrado).

Se seleccionaron 4 mezclas diferentes, con las que se obtienen recubrimientos con las siguientes relaciones atómicas ( $K$ ) nominales de Si a Co en los recubrimientos:  $K=7.1$ ,  $K=3.1$ ,  $K=1.8$  y  $K=1.3$ . En la tabla 4.1 se muestran las cantidades empleadas en la preparación de las soluciones.

Relación nominal $K$ [Si/Co]	7.1	3.1	1.8	1.3
TEOS(ml)	20.4	20.4	20.4	20.4
EtOH(ml)	20.9	20.9	20.9	20.9
H <sub>2</sub> O(ml)	16.8	16.3	14.9	13.1
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(gr)	2.32	5.23	8.97	13.95
HNO <sub>3</sub> (μl)	300	300	300	300

**Tabla 4.1** Datos obtenidos para las diferentes concentraciones de cobalto.

Estas composiciones, dieron como resultado que para las soluciones  $K=3.1$  y  $K=7.1$  el tiempo de gelación fue de aproximadamente 17.4 días y para las soluciones  $K=1.8$  y  $K=1.3$  la gelación se produjo aproximadamente en 9.08 días. Se buscó la forma de ampliar el tiempo de gelación y obtener una mayor área superficial en las películas, para esto, a la solución de  $K=1.3$  se le incorporó 30 ml de etanol 2hr y 72hr después, obteniéndose de esta manera una mejor adherencia y homogeneidad de los recubrimientos.

#### 4.2 Preparación de las soluciones

Para la preparación de las soluciones, se utilizó una parrilla eléctrica con agitador magnético marca Thermolyne SP-18425. La función principal de ésta es la de proporcionar una agitación constante durante la etapa de hidrólisis en la formación del *gel*. De esta forma los reactivos principales ( $H_2O$  y TEOS) se mantienen reaccionando entre sí propiciando la etapa de condensación.

Las soluciones precursoras del *sol-gel* fueron obtenidas mezclando TEOS, agua destilada, ETOH y nitrato de cobalto. Las razones molares de etanol a TEOS y de agua a TEOS fueron de 4:1 y 11.7:1, respectivamente. Se utilizó nitrato de cobalto como la fuente para el óxido de cobalto. El nitrato metálico se disuelve en agua con un agitador magnético durante 10 min hasta homogeneizar, lo mismo que el TEOS y ETOH. Las dos soluciones anteriores se mezclan y se homogeneizan, inmediatamente después se agrega la cantidad de  $HNO_3$ , esta homogeneización se realiza aproximadamente en 15 min, tiempo en el cual se efectúa la reacción de hidrólisis.

#### 4.3 Mediciones de viscosidad

La viscosidad de las soluciones fue medida con la ayuda de un viscosímetro manual marca Brookfield con agujas de diferente dimensión. Para las mediciones, se introduce la aguja a la solución cuya viscosidad se desea determinar y se hace girar a una velocidad constante. Para conocer los tiempos de gelación de las diferentes soluciones y el comportamiento de la viscosidad con respecto al tiempo, las mediciones de viscosidad se hicieron directamente sobre cada una de las soluciones, ajustando la aguja S18 del viscosímetro a 60 rpm. Las lecturas se hicieron aproximadamente después de un minuto, tiempo que toma la estabilización de la aguja. Estas lecturas fueron tomadas diariamente

para poder observar los cambios de viscosidad de la solución. Los datos de viscosidad fueron graficados en función del tiempo y a partir de estas curvas se determina el intervalo de tiempo óptimo para la obtención de recubrimientos en un rango aproximado de 6 a 9 cP.

#### 4.4 Obtención de películas delgadas

El dispositivo de inmersión, consta de un motor el cual es controlado por un regulador de voltaje. Este conjunto está montado en una base, el substrato a recubrir se coloca en una pinza para evitar cualquier fricción o movimiento de éste, una vez colocado se introduce en la solución para posteriormente ser retirada. Es importante mantener constante la velocidad de remoción de los substratos y esto se logró con el motor de frecuencia variable, el cual se calibró para obtener una velocidad constante de 10.02 cm/min, velocidad óptima para obtener recubrimientos con mayor área superficial y buena adherencia al substrato.

La obtención de películas se realizó los días durante los cuales la viscosidad era la más adecuada. Los recubrimientos realizados con las soluciones  $K=7.1$  y  $K=3.1$  fueron obtenidos inmediatamente después de haber preparado la solución. Para las relaciones de  $K=1.8$  y  $K=1.3$ , los recubrimientos se obtuvieron aproximadamente después de 72 hrs de preparada la solución, debido a que antes de este tiempo la película no se adhería al substrato. Las películas obtenidas para las soluciones con  $K=1.3$ , a las que se le incorporó etanol a diferentes tiempos, mostraron mejor adherencia y homogeneidad, que las preparadas de las soluciones sin diluir, estos recubrimientos también se obtuvieron en 72 hrs después de realizada la solución.

#### 4.5 Secado y tratamiento térmico de las películas

Después de que se obtienen los recubrimientos, éstos se someten a un secado en una estufa (Felisa) y posteriormente se les da un tratamiento térmico en un horno (Thermolyne 30400), ambos con controlador digital de temperatura.

El secado de los recubrimientos se efectuó en una estufa con control de temperatura a 180 °C durante 10 min, con el fin de remover el alcohol remanente. Posteriormente las muestras se trataron térmicamente a 300 y 500 °C por 10 min, estas condiciones fueron realizadas para todas las relaciones nominales mencionadas anteriormente.

Para la concentración con  $K=1.3$ , además del tratamiento térmico mencionado con anterioridad, se obtuvieron también muestras en las cuales se mantuvo constante el tiempo de tratamiento de 10 min, empleándose las siguientes temperaturas de tratamiento térmico: 300, 400, 450 y 500 °C. Otro conjunto de recubrimientos con  $K=1.3$  fueron sometidos a tratamientos térmicos a 400 °C por diferentes tiempos: 10, 30, 90 y 210 min. En ambos casos los recubrimientos se sometieron previamente a 180 °C durante 10 min.

#### 4.6 Caracterización de las películas obtenidas

Para la caracterización morfológica de las películas se utilizó un microscopio de fuerza atómica, modelo Park Scientific Instrument 210, para observar la topografía superficial y se obtuvieron imágenes en tres dimensiones que muestran la rugosidad de los recubrimientos.

El análisis estructural para conocer su composición química y su estequiometría, se realizó utilizando un difractor convencional Rigaku D/Max-2100, operando a 30 kV y 16 mA, usando radiación  $\text{CuK}_\alpha$  en un ángulo de incidencia de 1.5 grados, utilizando el accesorio para películas delgadas. El intervalo angular  $2\theta$  fue entre 10 y 80°

Las mediciones ópticas de transmisión y reflexión a incidencia normal fueron realizadas en el intervalo espectral UV-visible de 240 a 840 nm, usando un sistema de medición de películas delgadas FilmTek™ 3000, SCI, Inc. Se realizó además análisis de espectroscopia Auger de electrones para obtener perfiles de profundidad.

# Capítulo 5

## PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

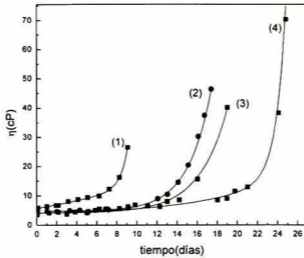
### 5.1 Viscosidad

Las mediciones de viscosidad han sido utilizadas para determinar los puntos en los cuales las soluciones son convenientes para la obtención de recubrimientos.

La figura 5.1 muestra el comportamiento de la viscosidad para soluciones preparadas con baja ( $K=3.1$ ) y alta ( $K=1.3$ ) concentración de cobalto, los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas son una guía visual, la curva 2 corresponde a la solución con  $K=3.1$ .

Las curvas 1, 3 y 4 corresponden a la solución con  $K=1.3$ , para tres diferentes adiciones de etanol: la curva 1 corresponde a la solución con cero incorporación extra de etanol; la curva (3) corresponde a la incorporación extra de etanol (30 ml) aproximadamente 2 hrs después de haberla preparado; la curva 4 se obtuvo adicionando otros 30 ml de etanol 72 hrs después.

En la figura 5.1 la viscosidad inicial se encuentra entre 4 cP y 6 cP y su variación se va dando de manera lenta con respecto al tiempo, manteniéndose este comportamiento hasta aproximadamente los 8.5 cP, después de este valor la viscosidad se incrementa rápidamente hasta formar un *gel*.



**Figura 5.1** Gráfica que presenta las concentraciones de  $K=3.1$  curva (2) y  $K=1.3$  curva (1), (3), (4) con diferentes condiciones de preparación.

La curva 1 presenta una variación en viscosidad rápida, por lo tanto, la gelación se produce de igual forma y el tiempo en que se pueden obtener recubrimientos con buena adherencia al sustrato es de aproximadamente 48 hrs teniendo un intervalo de viscosidad de 8 - 8.65 cP (del 3° al 4° día). Para la curva 3, el tiempo con el que se cuenta para la realización de recubrimientos es de aproximadamente 216 hrs teniendo un intervalo de viscosidad de 4.65 y 8.5 cP (del 5° al 14° día). La solución correspondiente a la curva 4 tiene la variación de viscosidad más conveniente para la obtención de los recubrimientos, debido a que el tiempo de gelación se encuentra en aproximadamente 360 hrs teniendo un intervalo de viscosidad de 4 y 8.45 cP (del 3° al 18° día) lo cual implica que esta solución es la más conveniente para la obtención de películas que las otras dos soluciones antes mencionadas.

Se encontró que para la preparación de recubrimientos, la viscosidad óptima para su preparación se encuentra en el intervalo de 6 a 9 cP. Los recubrimientos obtenidos de estas soluciones presentaban características físicas semejantes, pero los recubrimientos realizados de las soluciones con adición de etanol, presentaron mejores características tales como: homogeneidad, mayor área superficial cubierta y una mejor adherencia al sustrato.

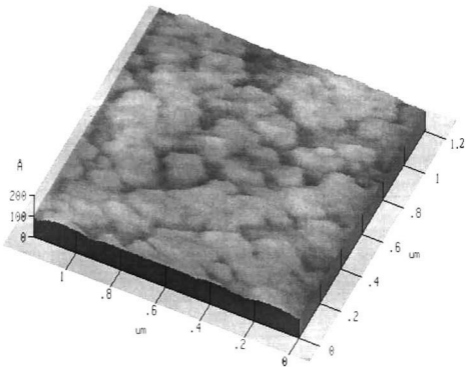
De los resultados presentados, se observa que a medida que se incrementa el tiempo de incorporación de etanol a la solución precursora, se puede hacer uso de la misma durante

más tiempo, ya que el etanol actúa como un solvente, es decir, provoca mayor solubilidad ocasionando que la solución retarde su proceso de gelación.

Se encontró también que para las concentraciones con  $K=7.1$  y  $K=1.8$  se observa el mismo comportamiento exponencial, este comportamiento es característico de las soluciones preparadas por esta técnica (*sol-gel*).

### 5.2 Topografía y rugosidad superficial de las películas

Los recubrimientos preparados con  $K=7.1$ , 3.1, 1.8 y 1.3 tratados térmicamente a una temperatura de 500 °C por 10 min, fueron analizados en el microscopio de fuerza atómica. En la figura 5.2 se presentan las imágenes tridimensionales obtenidas.



**Figura 5.2a** Imagen de AFM de un recubrimiento con  $K=7.1$  tratado a 500 °C.

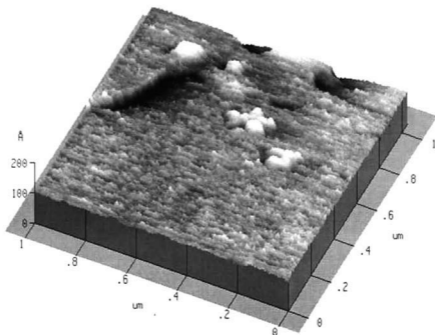


Figura 5.2b Imagen de AFM de un recubrimiento con  $K=3.1$  tratado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

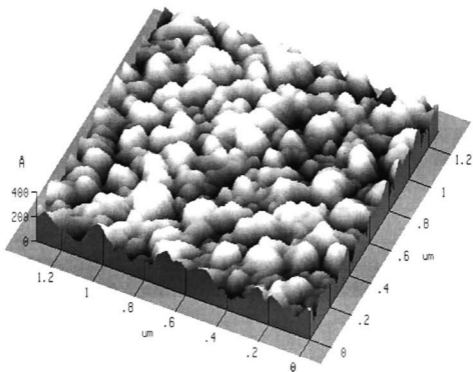
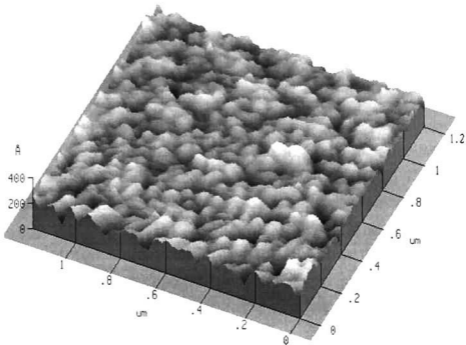


Figura 5.2c Imagen de AFM de un recubrimiento con  $K=1.8$  tratado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .





**Figura 5.2d** Imagen de AFM de un recubrimiento con  $K=1.3$  tratado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La figura 5.2a corresponde a la muestra con la menor concentración de cobalto considerada. Es notorio que para este recubrimiento la superficie es prácticamente lisa, típica de un material vítreo. Para esta muestra no se aprecia la formación de fases cristalinas. La imagen del recubrimiento con  $K=3.1$  que se presenta en la figura 5.2b, exhibe ligeras imperfecciones, sin embargo su superficie aun es prácticamente plana. Las figuras 5.2c y 5.2d que corresponden a las imágenes de la superficie en las dos muestras con mayor concentración de cobalto, presentan un aspecto notoriamente diferente de las figuras 5.2a y 5.2b.

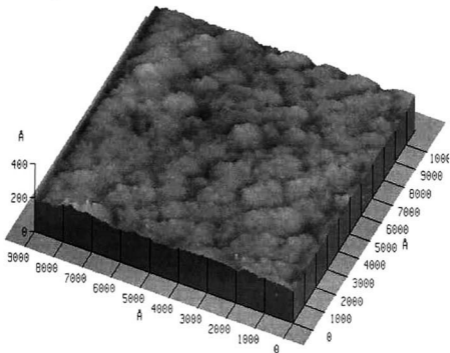
Resulta claro, que al aumentar la concentración de cobalto se produce una modificación en la superficie de los recubrimientos. Como se mostrará más adelante, dicha modificación se debe a la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la superficie, los agregados presentes en las figuras 5.2c y 5.2d corresponden a dicho óxido.

Para concentraciones con alto contenido de cobalto las diferencias de rugosidad ( $r$ ) se ven incrementadas, y por lo tanto la distancia de valle a pico ( $d_{v-p}$ ). La tabla 5.1 presenta los valores obtenidos de  $r$  y  $d_{v-p}$  para las diferentes concentraciones.

Relación nominal $K[\text{Si}/\text{Co}]$	7.1	3.1	1.8	1.3
$r(\text{rms})$ (Å)	7.65	4.96	44.44	45.23
$r(\text{prom})$ (Å)	5.96	3.82	35.08	38.31
$d_{v-p}$ (Å)	78.57	70.94	263.93	492

**Tabla 5.1.** Datos de AFM de muestras tratadas a 500 °C por 10 min.

En la figura 5.3 se presentan las imágenes de AFM obtenidos de recubrimientos con  $K=1.3$  tratados a 400 °C por diferentes tiempos: 10 (a), 30 (b), 90 (c) y 210 (d). Puede notarse que incrementando el tiempo de tratamiento la superficie se modifica gradualmente. Para el menor tiempo de tratamiento (figura 5.3a), la superficie aparentemente es bastante lisa, sin embargo, hay que notar la diferencia en la escala vertical de la figura 5.3a con las escalas correspondientes en las figuras 5.3c y 5.3d. A medida que se incrementa el tiempo de tratamiento, la morfología superficial resulta cada vez más granular, indicando la formación paulatina de una fase cristalina. En la tabla 5.2 se resume el análisis de las imágenes de AFM. Claramente los parámetros ahí listados incrementan su valor al aumentar el tiempo de tratamiento.



**Figura 5.3a** Imagen de AFM para un recubrimiento con  $K=1.3$ , tratada a 400 °C por 10 min.

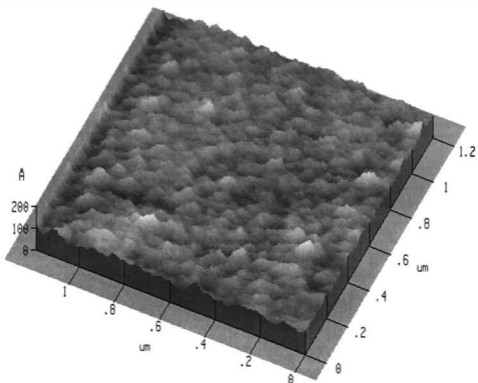


Figura 5.3b Imagen de AFM para un recubrimiento con  $K=1.3$ , tratada a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min.

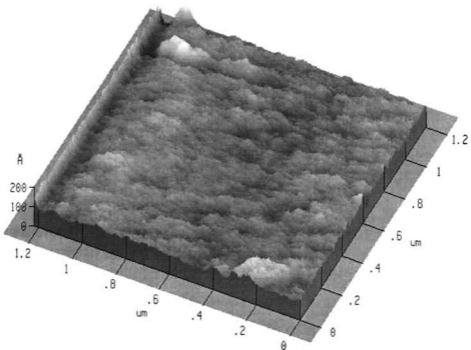
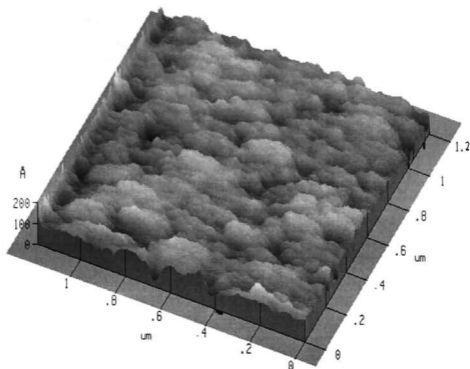


Figura 5.3c Imagen de AFM para un recubrimiento con  $K=1.3$ , tratada a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 90 min.



**Figura 5.3d** Imagen de AFM para un recubrimiento con  $K=1.3$ , tratada a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 210 min.

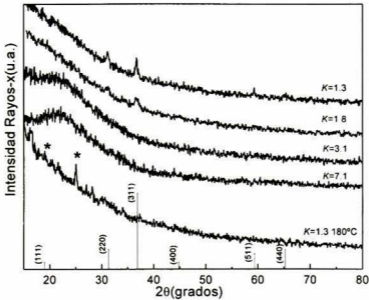
La tabla 5.2 presenta un resumen de los resultados obtenidos.

Tiempo (min)	10	30	90	210
$r(\text{rms})$ ( $\text{\AA}$ )	11.70	14	16.36	25.41
$r(\text{prom})$ ( $\text{\AA}$ )	9.57	10.69	12.37	19.41
$d_{v-p}$ ( $\text{\AA}$ )	53.17	208.51	246.47	277.96

**Tabla 5.2** Datos de AFM de muestras con  $K=1.3$  tratadas a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por diferentes tiempos.

### 5.3 Rayos X

La figura 5.4 muestra los datos de difracción de rayos-x para recubrimientos con  $K=7.1$ ,  $3.1$ ,  $1.8$  y  $1.3$ , tratados a una temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 10 min, y  $K=1.3$  tratada a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  también por 10 min. En la misma figura se incluyen las intensidades relativas y posiciones angulares de la estructura cúbica *spinel* del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Figura 5.4** Difractogramas de rayos x de películas con concentración de  $K=7.1, 3.1, 1.8$  y  $1.3$  tratadas a  $500$  °C y  $K=1.3$  tratadas a  $180$  °C

En la gráfica se observa que para los recubrimientos preparados de soluciones con concentraciones con  $K=1.3$  y  $1.8$  tratadas a  $500$  °C los picos de difracción experimentales, coinciden con las líneas de difracción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , evidenciando así la presencia de este compuesto en este recubrimiento. Las intensidades de los picos para la concentración  $K=1.3$  resultan pequeñas, debido a que la presencia del óxido de cobalto se encuentra en una capa superficial ( $\sim 50$  nm), tal y como se mostrará más adelante. De la posición de la línea principal correspondiente a (311), tenemos que su distancia interplanar  $d$  es  $2.443$  Å, valor muy cercano al de  $2.437$  Å en monocristal. Utilizando la expresión Debye-Scherrer ec(3.2) El tamaño del cristalito es de  $277$  Å.

Para la concentración de  $K=1.8$ , se presentan también las líneas de difracción correspondientes a la estructura  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , obteniéndose una distancia interplanar en estas películas de  $d=2.441$  Å, y con un tamaño de cristal de  $197$  Å. De nuevo el valor de la distancia interplanar es muy cercano al del monocristal y el cristalito resultante es menor que el de la muestra con  $K=1.3$ .

En el caso de recubrimientos con tratamientos efectuados a  $300$  y  $180$  °C los datos de rayos x no presentan las líneas de difracción asociadas al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En las muestras tratadas a  $180$  °C, se observan líneas de difracción muy débiles asociadas con el compuesto

denominado azida de cobalto ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3](\text{N}_3)_2$ ), las cuales desaparecen cuando las muestras son tratadas a una temperatura mayor a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . De acuerdo a estos resultados, los recubrimientos con concentraciones menores o iguales a  $K=3.1$ , no presentan la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , para temperaturas menores o iguales a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

La figura 5.5 presenta los difractogramas obtenidos para la concentración con  $K=1.3$  tratada térmicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  haciendo un seguimiento en tiempo de 10, 30, 90 y 210 min. Nuevamente se incluye intensidad relativa y posición angular de la estructura cúbica *spinel*  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

En los difractogramas correspondientes a muestras tratadas por tiempos menores, resulta difícil evidenciar la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, al aumentar el tiempo de tratamiento la presencia del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se resuelve más claramente.

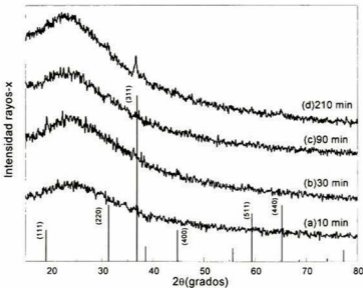


Figura 5.5 Difractogramas de rayos x de películas con  $K=1.3$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con seguimiento en tiempo.

En general los difractogramas presentados en las figuras 5.4 y 5.5 muestran que se puede obtener la misma estructura cúbica *spinel* de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para la concentración con  $K=1.3$  de diferentes maneras. Una mediante un tratamiento térmico a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por un tiempo de 10 min y la otra con una temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pero con mayores tiempos de tratamiento (aproximadamente 210 min).

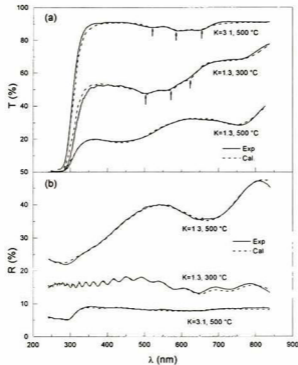
## 5.4 Resultados ópticos

### 5.4.1 Efecto del contenido de Co y tratamientos térmicos

En la figura 5.6 se presentan los espectros ópticos en la región espectral UV-visible para dos recubrimientos, uno con  $K=3.1$  y el otro de  $K=1.3$ . El primero tratado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el último a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las figuras 5.6a y b muestran los espectros de transmisión y reflexión, respectivamente. Las curvas continuas corresponden a los espectros experimentales, y las curvas discontinuas fueron obtenidas usando los modelos que serán descritos posteriormente. En la figura 5.6a, la fuerte disminución en la transmitancia en alrededor de los  $300\text{ nm}$  es debido a la absorción del sustrato de vidrio. En esta figura, la transmitancia para el recubrimiento con  $K=3.1$ , en el rango espectral donde el sustrato de vidrio es transparente, es arriba del  $80\%$ , con tres débiles pero apreciables bandas de absorción localizadas en longitudes de onda de  $525$ ,  $591$  y  $652\text{ nm}$ , indicadas por las flechas. Este resultado es similar a reportes previos de muestras hechas con *sol-gel* con baja concentración de cobalto.<sup>1,2</sup> De acuerdo a resultados previos, basados en la teoría del campo ligante, estas tres bandas de absorción son características de  $\text{Co}^{2+}$  en coordinación tetraédrica, disuelto en la matriz vítrea. El espectro de absorción de  $\text{Co}^{2+}$  con coordinación octaédrica tiene también tres principales bandas de absorción pero corridas a más bajas longitudes de onda.<sup>2</sup> El espectro de reflectividad para la muestra con  $K=3.1$ , figura 5.6b, es básicamente plano con menos de  $10\%$  de reflexión en todo el rango espectral. Esto indica que el recubrimiento tiene un índice de refracción cuyos valores son muy similares a los del sustrato, con oscilaciones de interferencia débiles que no alcanzan a resolverse en la escala de la figura 5.6b. Los recubrimientos con concentración de  $K=7.1$  poseen también las mismas tres bandas de absorción pero con menor intensidad. Las películas con estas relaciones nominales ( $K=7.1$  y  $3.1$ ), tratadas a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $10\text{ min}$  presentan un ligero color azul.<sup>43</sup> Cabe señalar que, para este tipo de muestras ( $K=7.1$ ,  $3.1$ ) la presencia de iones  $\text{Co}^{3+}$  se descartó, ya que dichos iones producen bandas de absorción ubicadas a  $350$ ,  $425$  y  $463\text{ nm}$ , las cuales no se observan en los espectros aquí presentados.<sup>15</sup>

La muestra con  $K=1.3$  y tratada a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  presenta una menor transmitancia, en el rango espectral analizado (figura 5.6a) que las muestras con  $K=3.1$  y  $7.1$ .<sup>43</sup> Esta muestra ( $K=1.3$ ), presenta un color rosa pálido. Este espectro ahora muestra tres bandas de absorción localizadas a longitudes de onda alrededor de  $503$ ,  $563$  y  $620\text{ nm}$ , y otra banda

que aparece a 760 nm. La posición de este triplete está corrido a más bajas longitudes de onda, con respecto a las observadas para el  $\text{Co}^{2+}$  con la coordinación tetraédrica. Este desplazamiento y el cambio en color, probablemente indican la presencia en una mezcla de ambas coordinaciones, tetraédrica y octaédrica del  $\text{Co}^{2+}$ . En sílice fundida dopada con cobalto, un triplete visible de bandas en 515, 610 y 685 nm han sido reportados,<sup>17</sup> y la posibilidad de la presencia de ambas coordinaciones fue sugerida. La banda de 760 nm indica que algo del óxido de cobalto empieza a formarse a esta temperatura de tratamiento. El espectro de reflectividad para esta muestra (figura 5.6b) tiene valores alrededor del 15%, con oscilaciones de interferencia obvias indicando que la película es ahora ópticamente diferente que el sustrato de vidrio.



**Figura 5.6** Espectros de transmisión y reflexión con  $K=3.1$  y  $1.3$  con diferentes tratamientos térmicos.

Después del tratamiento de ésta muestra ( $K=1.3$ ) a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , los espectros de reflexión y transmisión cambian drásticamente. El espectro de transmitancia (figura 5.6a) disminuye a valores entre 20% y 30% y ahora tiene dos fuertes bandas de absorción, en 760 y 440 nm. Las bandas de absorción débiles relacionadas con la coordinación cuatro y seis del cobalto no se aprecian claramente. Por su parte, el espectro de reflectancia



correspondiente de esta muestra presenta valores relativamente altos, y no hay patrones de interferencia presentes, como los mostrados en el espectro de la muestra tratada a 300 °C.

Las características ópticas mostradas en el espectro de la figura 5.6, para la muestra con  $K=1.3$  y tratada a 500 °C, son muy similares a lo reportado para películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .<sup>44,45</sup> Dichas características se presentan también en muestras con  $K=1.8$  tratada a 500 °C.<sup>43</sup>

Como se mostrará en los siguientes párrafos, en muestras con  $K=1.3$  los tratamientos térmicos promueven la migración del cobalto a la superficie libre del recubrimiento. Entonces, el cobalto es oxidado por el oxígeno atmosférico, para formar una capa rica en cobalto. El espesor y composición de esta capa depende de la temperatura de tratamiento, su composición consiste en una mezcla de  $\text{SiO}_2$  y óxido de cobalto, para las muestras tratadas a 300 °C. Para tratamientos térmicos de 500 °C esta capa está formada principalmente por óxido de cobalto. Por otra parte, en muestras con  $K=3.1$  y  $7.1$  tratadas a 300 y 500 °C, el cobalto permanece en el volumen del recubrimiento en forma iónica.

#### 5.4.2 Modelando la respuesta óptica.

Para obtener una mejor descripción de los resultados experimentales, se ajustaron las mediciones ópticas de transmisión y reflexión usando modelos apropiados para los sistemas ópticos específicos bajo consideración, utilizando el software incluido en el instrumento óptico. Los modelos ópticos se construyen con la información que se ha obtenido de rayos x, AFM y reflexión y transmisión.

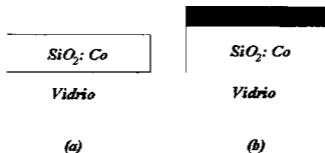


Figura 5.7 Modelos ópticos empleados para (a)  $K=3.1$  y  $7.1$ , (b)  $K=1.8$  y  $1.3$

Se ha encontrado que en muestras tratadas a 500 °C con bajo contenido de cobalto  $K=7.1$  y  $3.1$ , no se detecta la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por rayos x y su superficie presenta un aspecto liso típico de un material vítreo. Sin embargo, los espectros ópticos de estas

muestras presentan las bandas asociadas con  $\text{Co}^{2+}$  en posiciones tetraédricas. Por lo tanto, en estas muestras se considera un sistema óptico aire-película-substrato, en el cual la película es una película de sílice dopada con cobalto, esto es,  $\text{SiO}_2:\text{Co}^{2+}$ . Las constantes ópticas, el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ), para el substrato de vidrio fueron obtenidos de mediciones de  $R$  y  $T$  sobre un substrato sin recubrir. Para el recubrimiento de  $\text{SiO}_2:\text{Co}^{2+}$ , la relación de dispersión usada fue del tipo de oscilador de Lorentz, este modelo toma en cuenta las bandas de absorción introducidas por el cobalto en coordinación tetraédrica. Entonces, la función dieléctrica compleja es de la forma<sup>19</sup>

$$\varepsilon(E) = 1 + \frac{A_0^2}{E_0^2 - E^2} + \sum_1^3 \frac{A_j^2}{E_j^2 - E^2 + iE\Gamma_j} \quad (5.1)$$

Donde los primeros dos términos describen la respuesta óptica de la matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$ , y los tres términos en la sumatoria describen las tres bandas de absorción debidas a la presencia de  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico. En la ecuación,  $A_j$ ,  $E_j$  y  $\Gamma_j$ , son la amplitud, posición, y amortiguamiento del  $j$ -ésimo oscilador, respectivamente. Los siete parámetros desconocidos en la ecuación 5.1 más el grosor de la película son los parámetros usados para el ajuste. Como un ejemplo de este tipo de muestras se ha usado un recubrimiento con  $K=3.1$ . La transmitancia calculada (figura 5.6a) y la reflectancia (figura 5.6b) son mostrados con líneas discontinuas. Como puede verse, hay una buena concordancia con las mediciones experimentales. Las constantes ópticas,  $n$  y  $k$ , para este recubrimiento, son mostradas en la figura 5.8 con líneas continuas. En la figura 5.8c, se muestra el coeficiente de absorción práctico  $\alpha_{\text{prac}}$ , el cual está definido como la densidad óptica dividida por el espesor de la película y el equivalente porcentaje en peso del óxido metálico,<sup>15,17</sup>  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en nuestro caso. Sin embargo, dado que hemos obtenido los valores de  $k$  hemos graficado  $\alpha_{\text{prac}} = 4\pi k / (\lambda(\% \text{ peso}))$ , la cual es una definición equivalente. Para  $K=3.1$  el equivalente en por ciento en peso es 20%. La posición de los osciladores,  $E_j(j=1-3)$  se da en la tabla 5.3 las cuales están de acuerdo con los de la coordinación cuatro.<sup>2</sup> El grosor calculado para la película fue de 355 nm.

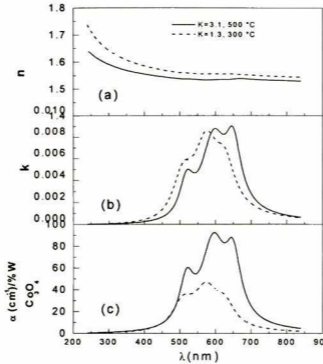


Figura 5.8 (a) y (b) Constantes ópticas, (c) Coeficiente de absorción práctico, para recubrimientos con  $K=3.1-500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $K=1.3-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Por su parte, en los recubrimientos con alto contenido de cobalto tratados a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se detectó por rayos x la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , así como una modificación de la superficie del recubrimiento, lo cual se observa en las imágenes de AFM. Estos resultados junto con los espectros de  $R$  y  $T$  para estas muestras, sugieren que el modelo óptico a emplear sea del tipo aire-capa2-capa1-sustrato (Fig. 5.7b). Donde la capa 2 esta compuesta principalmente por  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Por esta razón, se buscó una relación de dispersión que describiera la respuesta dieléctrica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Se encontró que los espectros de  $n$  y  $k$  reportados para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la referencia 44, en longitudes de onda menores a  $900\text{ nm}$ , pueden ser descritos por una generalización de la expresión de Jellison-Modine(JM) para la función dieléctrica compleja.<sup>20</sup>

$$\varepsilon_2(E) = \sum_1^3 \frac{A_j^2 E_j \Gamma_j (E - E_g)^2}{(E^2 - E_j^2)^2 + \Gamma_j^2 E^2} \frac{1}{E}, \quad E > E_g$$

$$= 0, \quad E \leq E_g \quad (5.2)$$

Aquí,  $E_g$  es la banda prohibida,  $A_j$ ,  $E_j$  y  $\Gamma_j$  son la amplitud, posición y amortiguamiento respectivamente del  $j$ -ésimo oscilador. La parte real correspondiente en la ecuación 5.2 se obtiene por una integración Kramers-Kronig. Esta expresión provee los valores iniciales para los parámetros que describen la respuesta óptica de la capa 2. Por otra parte, la capa 1 consiste de una fase de  $\text{SiO}_2:\text{Co}^{2+}$ , con una relación de dispersión del tipo descrito por la ecuación 5.1. Los valores iniciales para los parámetros ópticos de la capa 1 fueron obtenidos del ajuste de los espectros de  $R$  y  $T$  en un recubrimiento tratado a  $180^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual el óxido de cobalto aun no está formado (figura 5.10). En muestras con la doble capa, el procedimiento de ajuste fue el siguiente: Primero, los parámetros de la capa 1 se mantuvieron fijos y los de la capa 2 se variaron libremente, después los parámetros de la capa 2 se fijaron y ahora los parámetros de la capa 1 se variaron libremente. Este ciclo se repitió hasta que se obtuvo el mejor ajuste. Otra vez, los valores de  $R$  y  $T$  calculados describen adecuadamente los datos experimentales, como puede verse en la figura 5.6a y 5.6b, donde los datos experimentales y calculados son comparados. En la tabla 5.3 se listan las posiciones de energía de los osciladores considerados para cada capa. Para la muestra con  $K=1.3$  y tratada a  $300^\circ\text{C}$ , los grosores calculados para las capas 2 y 1 fueron de 34 y 1620 nm, respectivamente. Las líneas punteadas en las figuras 5.8 y 5.9 representan los espectros de  $n$  y  $k$  de la capa 1 y de la capa 2, respectivamente.

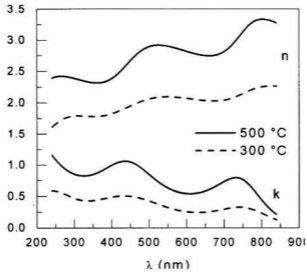
	Capa	$\lambda_1(\text{nm})$	$E_1(\text{eV})$	$\lambda_2(\text{nm})$	$E_2(\text{eV})$	$\lambda_3(\text{nm})$	$E_3(\text{eV})$
$\text{SiO}_2:\text{Co}^{2+}$ $K=3.1$ y $7.1$ ( $500^\circ\text{C}$ )	única	650	1.908	594	2.086	519	2.39
$\text{SiO}_2:\text{Co}^{2+}$ $K=1.3$ y $1.8$ ( $300^\circ\text{C}$ )	1	627	1.98	574	2.16	508	2.44
$\text{CoO}_x+\text{SiO}_2$ $K=1.3$ y $1.8$ ( $300^\circ\text{C}$ )	2	770	1.61	484	2.56	228	5.44
$\text{Co}_3\text{O}_4$ $K=1.3$ y $1.8$ ( $500^\circ\text{C}$ )	2	765	1.62	466	2.66	193	6.4

**Tabla 5.3** Posiciones de energía de las transiciones ópticas observadas para los diferentes tipos de materiales.

El efecto de las constantes ópticas de las capas  $\text{SiO}_2:\text{Co}^{2+}$  debido a la concentración de cobalto, es claramente visto en la figura 5.8. Mayores concentraciones de cobalto,

incrementan los valores de  $n$  indicando un medio más denso y/o más polarizable. También, el incremento en cobalto, de  $K=3.1$  a  $K=1.3$ , resulta en un desplazamiento de las bandas de absorción a longitudes de onda más cortas. Para  $K=1.3$ , el porcentaje en peso equivalente es 40% y el correspondiente coeficiente práctico de absorción se presenta en la figura 5.8c con líneas discontinuas. Como es sabido, en algunos vidrios dopados con cobalto, el coeficiente práctico de absorción debido a los sitios con coordinación seis, tiene valores más bajos que aquellos con coordinación cuatro por un factor de alrededor de diez.<sup>15,16</sup> Sin embargo, en sílica fundida dopada con cobalto las intensidades de las bandas a longitudes de onda largas y cortas, asociadas con los sitios de coordinación 4 y 6, respectivamente difiere solamente por un factor ligeramente mayor que 2. La diferencia entre las intensidades y el desplazamiento entre el espectro de la figura 5.8c, así como el cambio de color en el recubrimiento, sugiere la presencia de ambos entornos (coordinaciones) para los iones de  $\text{Co}^{2+}$  para recubrimientos con  $K=1.3$ .

En recubrimientos con  $K=1.3$  tratados a 500 °C, las mediciones de  $R$  y  $T$  son apropiadamente descritas usando un sistema óptico de una capa de la forma aire- $\text{Co}_3\text{O}_4$ -substrato, a pesar de que sabemos que el sistema real es de la forma, aire- $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ :Co-substrato. La razón por la que capa de  $\text{SiO}_2$ :Co no está definida, es por que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tiene absorción relativamente alta.<sup>44,47</sup> Para el sistema de una capa, el modelo de Jellison-Modine fue usado para ajustar la respuesta óptica de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , los mejores ajustes son graficados en la figura 5.6a y 5.6b para el espectro de  $T$  y  $R$ , respectivamente. De el proceso de ajuste se obtuvo una  $E_g = 1.23$  eV y energías centrales en 1.62, 2.66 y 6.4 eV (listadas en la tabla 5.3). Las bandas  $E_1=1.62$  y  $E_2=2.66$  eV, están en energías cercanas a las reportadas<sup>44</sup> y han sido asignadas a las transiciones relacionadas con los procesos de transferencia de carga. La banda  $E_1=1.62$  eV es del tipo  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  y la banda  $E_2=2.66$  eV con una transferencia de carga del ligante al metal  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{2+}$ <sup>47</sup> El tercer oscilador centrado en 6.4 eV representa una transferencia de energía más alta del ligante al metal. El espesor para la capa del óxido fue de 43.6 nm. En la figura 5.9 son mostradas las constantes ópticas para esta fase, las cuales están en concordancia con las publicadas previamente para películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenidas por diferentes métodos.<sup>44,47</sup>

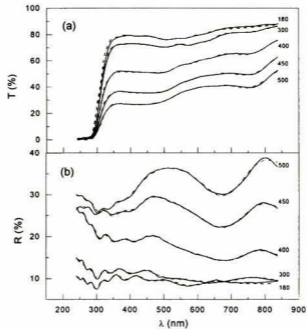


**Figura 5.9** Constantes ópticas calculadas para la capa superior en la muestra  $K=1.3$  tratada a 300 y 500 °C.

En la figura 5.9, puede verse que las constantes ópticas calculadas para la capa superior en la muestra tratada a 300 °C, indican una dispersión similar que la tratada a 500 °C, pero con valores más bajos. Esto concuerda con el modelo propuesto en el cual esta capa está compuesta por una mezcla de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### 5.4.3 Formación de la capa superficial de $\text{Co}_3\text{O}_4$

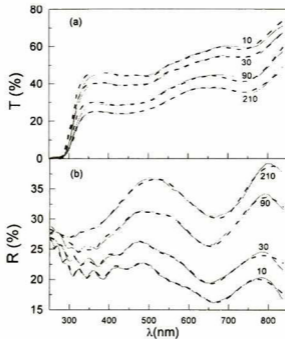
A pesar de existir una cantidad amplia de reportes en los cuales se estudia la incorporación de diversos metales de transición, como por ejemplo Co, Cr, Cu, Fe en la matriz de  $\text{SiO}_2$  por el proceso *sol-gel*, en ninguno de ellos se menciona la posibilidad de la formación de una capa superficial del óxido metálico. Por tal razón, los resultados aquí obtenidos para muestras con alto contenido de cobalto en los cuales se promueve la formación de la capa superficial de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  requieren de más atención. Para estudiar con más detalle la migración de Co a la superficie donde se oxida por el oxígeno atmosférico, se analizó la evolución de los espectros de  $R$  y  $T$  en dos conjuntos de muestras con  $K=1.3$  y secados a 180 °C por 10 min. En el primer conjunto los recubrimientos se sometieron a tratamientos térmicos por 10 min a temperaturas entre 300-500 °C. En el segundo conjunto, los recubrimientos se sometieron a tratamientos térmicos a 400 °C por diferentes tiempos entre 10 y 210 min.



**Figura 5.10** Espectros de transmisión y reflexión con  $K=1.3$  para diferentes temperaturas.

En la figura 5.10 se presenta la evolución de los espectros de  $R$  y  $T$  para los recubrimientos tratados a diferentes temperaturas. En esta figura, las líneas continuas corresponden a los espectros experimentales y las líneas punteadas a los espectros calculados empleando el modelo óptico descrito anteriormente aire-capa2-capa1-substrato. Se puede observar que estos espectros presentan las mismas características descritas previamente para muestras con  $K=1.3$  tratadas a 300 °C. En estas muestras ( $T=300$  °C) se observan las tres bandas de absorción ya discutidas, y que sugieren la presencia de una mezcla de ambas coordinaciones tetraédrica y octaédrica del  $\text{Co}^{2+}$  en el recubrimiento, las cuales disminuyen su intensidad a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Además de estas tres bandas, la banda de absorción alrededor de 760 nm también aparece al igual que en la figura 5.6a indicando el inicio de la formación de óxido de cobalto a partir de esta temperatura. Debe observarse también, que con el incremento de temperatura esta banda se hace más intensa y aparece una nueva banda alrededor de los 470 nm, características estas dos bandas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El incremento en los valores de reflexión con la temperatura de tratamiento indica la formación de una nueva fase en la superficie superior

del recubrimiento con un índice de refracción diferente al del resto del sistema recubrimiento-substrato.



**Figura 5.11** Espectros de transmisión, reflexión y absorción para muestras con  $K=1.3$  para diferentes tiempos.

En la figura 5.11, se muestran con líneas continuas los espectros experimentales y con líneas punteadas los espectros calculados de reflexión y transmisión para el segundo grupo de muestras. Estas muestras fueron tratadas a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  por diferentes periodos de tiempo. Puede observarse que se encuentran presentes todas las características ópticas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ya mencionadas en la discusión de la figura 5.10. El incremento en los tiempos de tratamiento, produce un efecto similar al incremento en temperatura; una disminución en la transmisión y un aumento en la reflexión.

Del procedimiento de ajuste, el espesor calculado de la capa superior se obtuvo como una función de la temperatura y tiempo de tratamiento. Los resultados son mostrados con símbolos en la figura 5.12, donde los círculos corresponden a las diferentes temperaturas de tratamiento y los cuadrados a los diferentes tiempos de tratamiento. Las líneas continuas son una guía visual. Puede observarse que cuando la temperatura de tratamiento aumenta de  $300$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la capa superior crece de  $4$  a  $35\text{ nm}$  siguiendo un comportamiento exponencial, mientras que cuando el tiempo de tratamiento se incrementa



de 10 a 210 min, el espesor aumenta de 13 a 40 nm, siguiendo un comportamiento parabólico.

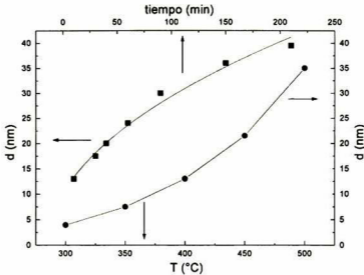


Figura 5.12 Dependencia del espesor de la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con los parámetros de tratamiento.

Con los datos de espesor contra temperatura de tratamiento, se obtuvo una gráfica de Arrhenius, como se muestra en la figura 5.13, para el crecimiento de esta capa superior, de donde se obtiene una energía de activación de  $E_A=0.41$  eV, la cual es el doble de la energía de activación para la difusión del cobalto en zirconia tetragonal.<sup>48</sup>

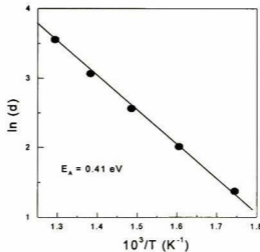


Figura 5.13 Gráfica de Arrhenius en recubrimientos con  $K=1.3$  para el crecimiento de la capa superior de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

En el caso de las muestras tratadas a 400 °C el comportamiento parabólico del grosor con el tiempo de tratamiento sugiere un proceso de difusión controlado.<sup>49</sup> Esto significa que el cobalto se difunde a través de la matriz de SiO<sub>2</sub> a la superficie libre del recubrimiento donde es oxidado por el oxígeno atmosférico, incrementando el espesor de la capa superior de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 5.5 Perfiles Auger de profundidad

La figura 5.14 que se muestra a continuación, presenta los perfiles Auger de profundidad para O, Si, Co, para las diferentes concentraciones de  $K=7.1, 3.1, 1.8$  tratadas a 500 °C a), b), c) respectivamente, y  $K=1.3$  tratados a 300 y 500 °C d), e).

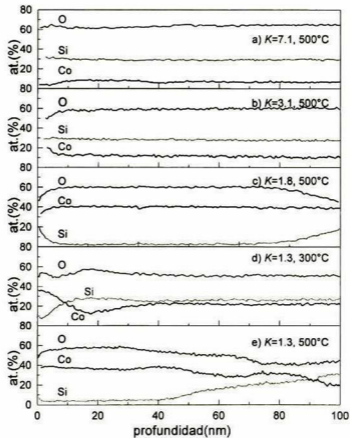


Figura 5.14 a) y b) y c) Perfiles Auger de profundidad de muestras con  $K=7.1, 3.1, 1.8$  tratadas a 500 °C, d) y e)  $K=1.3$  con tratamiento de 300 y 500 °C respectivamente.

Como puede verse en la figura 5.14a, las concentraciones atómicas para el Co, Si, O para los recubrimientos son aproximadamente de 9%, 30% y 60% respectivamente y para la figura 5.14b, estas concentraciones atómicas son 12%, 28% y 60% respectivamente, estos porcentajes son prácticamente constantes en toda la película.

La figura 5.14c muestra los perfiles Auger de profundidad para la muestra con  $K=1.8$  tratada a 500 °C, las concentraciones atómicas para estos recubrimientos son aproximadamente de 40%, 5% y 59%. En esta figura puede verse que el porcentaje de cobalto se ha incrementado, lo cual indica que existe mayor cantidad de cobalto en la superficie.

La figura 5.14d muestra los resultados Auger para los recubrimientos con  $K=1.3$ , tratados a 300 °C, puede observarse que en la parte superior de la película, la concentración de cobalto se incrementa y la del silicio disminuye. Lo anterior indica que el cobalto migrado a la superficie del recubrimiento para formar una capa que consiste de una mezcla de  $\text{CoO}_x$  y  $\text{SiO}_2$ . El grosor de esta capa es de alrededor de 25 nm, en buena concordancia con el análisis de los datos ópticos, para posiciones más profundas en la película, las concentraciones atómicas básicamente permanecen constantes a valores de 21%, 27% y 52%, para el Co, Si, O, respectivamente.

La figura 5.14e muestra los perfiles Auger de profundidad para la muestra con  $K=1.3$  después de tratada a 500 °C. En esta figura puede verse que el grosor de la capa superior con mayor cantidad de cobalto se ha incrementado a cerca de 40 nm lo cual otra vez concuerda con los resultados obtenidos usando el análisis óptico. Puede observarse que en esta capa, cerca del 5% atómico de silicio es aún detectado. Esto básicamente indica que una pequeña cantidad de óxido de silicio permanece en la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Los perfiles Auger de profundidad muestran de forma cuantitativa, el incremento de cobalto en la superficie de las películas con concentración  $K=1.8$  y 1.3. Estos perfiles de profundidad son presentados, ya que partiendo de la concentración de  $K=1.8$  tratada a 500 °C, se establece que el cobalto migra a la superficie, dando lugar a la estructura de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tal y como se presentó en las técnicas de difracción de rayos x y mediciones ópticas.

# Capítulo 6

## CONCLUSIONES

1. Mediante la técnica *sol-gel* fue posible preparar recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  conteniendo cobalto con diferentes razones atómicas ( $K$ ) Si a Co desde 7.1 hasta 1.3. Los recubrimientos resultantes presentaron buena adherencia y homogeneidad.
2. En los recubrimientos con menor contenido de cobalto ( $K=7.1-3.1$ ), éste se incorpora en posición tetraédrica dentro de la matriz vítrea de  $\text{SiO}_2$ , sin dar lugar a la formación de algún óxido de cobalto, aún para tratamientos a temperatura de 500 °C.
3. En los recubrimientos con mayor contenido de cobalto ( $K=1.8-1.3$ ), existe evidencia de iones  $\text{Co}^{2+}$  en posiciones octaédrica y tetraédrica, cuando la temperatura de tratamiento es de 300 °C por 10 min. A esta temperatura, los espectros ópticos evidencian la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
4. Los tratamientos térmicos a temperaturas de 300 a 500 °C promueven la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en recubrimientos con  $K=1.8-1.3$ . La presencia del óxido se resuelve más claramente en los espectros ópticos que en los datos de rayos x.
5. Bajo las condiciones de depósito de viscosidad y velocidad de retiro en muestras con  $K=1.3$  y 1.8, se encontró que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se forma en la región superficial de los recubrimientos.
6. La respuesta óptica de los recubrimientos con bajas concentraciones de cobalto ( $K=3.1-7.1$ ), se modeló apropiadamente con la expresión del oscilador armónico de

Lorentz-Lorenz con tres bandas de absorción en 519, 594 y 650 nm para los iones  $\text{Co}^{2+}$  en posiciones tetraédricas.

7. Los espectros ópticos de los recubrimientos en los cuales se segrega el cobalto a la superficie para formar el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se modelaron con un sistema de dos capas. La respuesta óptica de la capa superior formada principalmente por  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se modeló con una generalización de la expresión de Jellison-Modine, obteniéndose bandas de absorción en posiciones energéticas acordes con las reportadas en la literatura y asociados a procesos de transferencia de carga.
8. En muestras con  $K=1.3$  tratadas a 300 °C, la respuesta óptica de la capa cercana al sustrato se representó con la expresión de Lorentz-Lorenz obteniéndose bandas de absorción en 508, 574 y 627 nm. Estas bandas se asocian con la presencia de iones  $\text{Co}^{2+}$  en posiciones octaédrica y tetraédrica.
9. Siguiendo la evolución de los espectros ópticos de recubrimientos con  $K=1.3$ , como función de la temperatura y tiempo de tratamiento, se determinó el espesor de la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Dicho espesor presenta una dependencia parabólica con el tiempo de tratamiento (a 400 °C), sugiriendo un proceso de difusión controlado. Por otro lado, la dependencia del espesor de la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con la temperatura de tratamiento, reporta una energía de activación de 0.41 eV para su formación.

## REFERENCIAS

1. F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 378 (1986).
2. A. Durán, J. M. Fernández-Navarro, P. Casariego, and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 391 (1986).
3. H. Nakazumi, T. Taro, S. Tanaguchi, and H. Nabto, in *Sol-Gel Optics IV*, Bruce S. Dunn, John D. Mackenzie, Edward J. A. Pope, Helmur K. Schmidt, Masayuki Yamane, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3136, 159 (1997).
4. L. L. Díaz Flores, J. J. Pérez-Bueno, F. J. Espinoza-Beltrán, J. F. Pérez-Robles, R. Ramírez-Bon, Y. V. Voroviev, and J. González-Hernández, *Microelectronic Engineering* **51-52**, 659 (2000).
5. H. Kozuka, in *Sol-Gel Optics IV*, Bruce S. Dunn, John D. Mackenzie, Edward J. A. Pope, Helmur K. Schmidt, Masayuki Yamane, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3136, 304 (1997).
6. G. De, A. Licciulli, C. Massaro, L. Tapfer, M. Catalano, G. Battaglin, C. Meneghini, and P. Mazzoldi, *J. Non-Cryst. Solids* **194**, 225 (1996).
7. M. Nogami, Y. Abe, and A. Nakamura, *J. Mater. Res.* **10**, 2648 (1995).
8. A. Mendoza-Galván, J. F. Pérez-Robles, F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, Y. V. Voroviev, J. González-Hernández, and G. Martínez, *Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1103 (1999).
9. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (pp. 309, Academic Press, San Diego, 1990).
10. R. N. Singh, J. -F. Koenig, G. Poellirat, and P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1408 (1990).
11. P. S. Patil, L. D. Kadam, and C. D. Lokhande, *Solar Energy Mater. Sollar Cells* **53**, 235 (1998).
12. J. W. D. Martens, W.L. Peeters, H. M. Van Noort, and M. Erman, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 411 (1985).
13. K. E. Coulter and A. G. Sault, *J. Catalyt.*, **154**, 56 (1995).

14. M. E. Baydi, G. Poillerat, J. L. Rehspringer, J. L. Gautier, J. F. Koenig, and P. Chartier, *J. Solid State Chem.* **109**, 281 (1994).
15. C.R. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass* (Elsevier, Oxford, 1977) pp. 42-44.
16. G. H. Siegel Jr., In *Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation*, M. Tomozawa editor (Academic Press, New York 1978). Pp. 48-50.
17. P. C. Schultz, *J. Am. Cer. Soc.* **57**, 309(1974).
18. A. Paul, *J. Non-Cryst. Solids* **15**, 517(1974).
19. G. E. Jellison Jr, *Thin Solids Films* 234,416 (1993).
20. G. E. Jellison Jr and F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 371 (1996) 69,2137 (1996)
21. Livage, M. Henry and C. Sánchez, *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides* (pp. 259, Pergamon Press, Great Britain, 1970 ).
22. S. Sakka and K. Kamiya, *J. of Non-Cryst. Solids*, **48**, 31 (1982).
23. R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705(1950)
24. R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *Recueil Travaux Chimiques*, **69**, 61(1950).
25. K. A. Andrianov, *Metal Organic Polimers* (Wiley, New York, 1965).
26. R. J. P. Corriu, D. LeClercq, A. Vioux, M. Pauthe and Phalippou in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, edis. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1988) Pp.113
27. J. D. Mackenzie, *J. of Non-Cryst. Solids*, **100**, 162(1988).
28. M. D. Sacks and R. S. Sheu, *J. of Non-Cryst. Solids*, **92**, 383(1984)
29. S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita and Y. Yamamoto, *J. of Non-Cryst. Solids*, **63**, 223(1984).
30. R. Chang, *Chemistry*, (Mc Graw Hill, New York, 1998)
31. F. R. Longo. *Química General* Mc.Graw Hill.
32. R. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*, (Wiley, New York,1999).
33. Isaac B. Bersuker, *Electronic structure and properties of transition metal compounds* (Wiley, New York, 1996).
34. User's Manual and reference guide for *SFM-BD2 Scanning Force Microscope* (Park Scientific Instruments, California, 1991).
35. J. M. Albelia, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratos, *Introducción a la Ciencia de Materiales*. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1996)

36. R.J Borg and G. J. Dienes *The Physical Chemistry of Solids*.(Academic Press, 1999)
37. B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction* (Wesley, Massachussets, 1978)
38. D. E. Aspnes, in *Characterization Techniques for Semiconductor Technology, Proceedings of SPIE Vol. 276, 188(1981)*.
39. J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Fundamentos de la teoría electromagnética*, (Addison-Wesley Iberoamericana,1996)Pp.447
40. A. Mendoza-Galván. *Modelos para la caracterización óptica de materiales* Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, a publicarse en la Revista Mexicana de Física.
41. A. W. Adamson and A. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, (Wiley, New York, 1998).
42. J.C. Rivière, *Surface Analytical Techniques*, (Oxford Science Pub.1990).
43. H. Tototzintle-Huitle, A. Ramos-Mendoza, A. Mendoza-Galván y J. González-Hernández, *Mejores Trabajos Simposio la Investigación y el Desarrollo Tecnológico en Querétaro 2000*, pp. 8-15, 2000.
44. P. Ruzakowski Athey, F. K. Urban II, M.F. Tabet, and W. A. McGahan, *J. Vac.Sci. Technol. A* 14, 685 (1996).
45. W. Estrada, M. C. A. Fantini, S. C. De Castro, C. N. Polo da Fonseca, and A. Gorenstein, *J. Appl. Phys.* 74,5835 (1993).
46. K. M. Miedzinska, B. R. Hollebhone, and J.G. Cook, *J. Phys. Chem. Solids* 48, 649 (1987).
47. J. G. Cook and M. P. Van der Meer, *Thin Solid Films* 144, 165 (1986).
- 48 C. Zeng, J. Lin and K. L. Tan, *J. Mater. Res.* **10**, 3096(1995)
- 49 J. Cranck, *The Mathematics of Diffusion* , 2a ed. (Oxford University Press, New York, 1999) p.305



# Apéndice A

## Participación en congresos y reconocimientos:

- 2ª Semana del Quehacer Científico y Tecnológico de Querétaro en la modalidad de conferencia con el trabajo: *"CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE SiO<sub>2</sub> PREPARADAS POR EL MÉTODO DE SOL-GEL CONTENIENDO COBALTO"* celebrado en Querétaro, Qro. del 21 al 25 de agosto del 2000.
- XX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío en la modalidad de cartel con el trabajo *"SEGREGATION OF Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> PARTICLES IN SiO<sub>2</sub> COATINGS SOL-GEL OBTAINED"* celebrado en Oaxaca, Oax. del 28 de agosto al 1 de septiembre del 2000.
- 47º Simposio Internacional de la Sociedad Americana de Vacío en la modalidad de cartel con el trabajo *"OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SOL-GEL SiO<sub>2</sub> LAYERS CONTAINING COBALT"* que se celebró en la ciudad de Boston, Massachussets. USA. del 2 al 6 de octubre del 2000.

- En abril en el Encuentro de primavera 2001 de la Sociedad para la Investigación de Materiales en la modalidad de cartel con el trabajo: *FORMATION OF A  $Co_3O_4$  TOP LAYER IN  $SiO_2$  COBALT CONTAINING COATINGS SOL-GEL OBTAINED* que se celebró en Sn. Francisco, Ca. USA del 16 al 20 de abril del 2001.
- Reconocimiento de 1<sup>er</sup> lugar a nivel estatal durante la 2<sup>a</sup> Semana del Quehacer Científico y Tecnológico de Querétaro en el área de desarrollo y tecnologías sustentables noviembre del 2000.

Simposio 2000

La Investigación  
y el Desarrollo  
Tecnológico  
en Querétaro

memorias



## CARACTERIZACION OPTICA Y ESTRUCTURAL DE PELICULAS DE $\text{SiO}_2$ PREPARADAS POR EL METODO DE SOL-GEL CONTENIENDO COBALTO

*H. Tototzinle-Huitle, A. Ramos-Mendoza, A. Mendoza-Galván, y J. González-Hernández.  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.  
Apdo. Postal 1-798, 76001, Querétaro, Qro., México.*

### Resumen

Utilizando la técnica sol-gel se obtuvieron recubrimientos de óxido de silicio conteniendo cobalto de 2 a 11 por ciento en volumen. Los recubrimientos fueron sometidos a tratamientos térmicos de 180°C, 300°C, 500°C en atmósfera oxidante. Su estructura y propiedades ópticas fueron caracterizadas utilizando difracción de rayos X, espectroscopias de infrarrojo, reflexión y transmisión visible-UV. Los espectros de transmisión de muestras con baja concentración de cobalto, presentan únicamente las bandas de absorción que corresponden a Co tetraédrico, independientemente de la temperatura de tratamiento. Los recubrimientos con grandes cantidades de Co, presentan las bandas de absorción correspondientes a cobalto tetraédrico y octaédrico. Cuando estos recubrimientos son tratados térmicamente, una gran cantidad de Co migra a la superficie, siendo oxidado para formar una capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cuyo grosor depende de la temperatura de tratamiento y de la concentración de Co. La presencia de esta capa fue determinada de las mediciones ópticas y de los difractogramas de rayos X.

Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío A. C.

# 20 Congreso Nacional



RESÚMENES

Book of Abstracts

28 de agosto - 1 de septiembre  
Oaxaca, Oaxaca  
México 2000





### **Segregation of $\text{Co}_3\text{O}_4$ particles in $\text{SiO}_2$ coatings sol-gel obtained.**

*A. Ramos-Mendoza, H. Tototzintle-Huitle, A. Mendoza-Galván, and J. González-Hernández.*

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.  
Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., México.*

$\text{SiO}_2$  coatings containing 11 percent of cobalt in volume were prepared on glass substrates, using the sol-gel dipping method. It was found that annealing the coatings in air at  $500^\circ\text{C}$ , the formation of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase is promoted, as is revealed by x-ray diffraction patterns. The UV-visible transmission and reflection spectra show differences depending on the sol aging time, at which the coatings were obtained. Analysis of the optical measurements reveal that, in one case  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is formed mainly at the top surface of the coating, whereas, in another case, segregation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  particles inside the coating is found. For the first case, an air- $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ -glass system was considered to describe the optical measurements, modeling the cobalt oxide optical constants with a generalized Lorentz oscillator expression. The optical system considered for the second case, is of the type air-layer1-layer2-glass, where layers 1 and 2, are a mixture of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{SiO}_2$  in the effective medium approximation; using the Bruggeman expression for layer1, and the Maxwell-Garnett expression for layer2, in order to account the different aggregation stages. It is discussed the origin which turns on the two segregation types.



# American Vacuum Society

## 47th International Symposium:

Vacuum, Thin Films, Surfaces/Interfaces,  
and Processing

**NANO 6**

Technical Program and Registration inside

aturing:

chnical Sessions

ort Courses

hibits



Charles River Boat House and skyline, Boston



Old State House, Boston

October 2-6, 2000  
Hynes Convention Center  
Boston, Massachusetts

You may also register online at:  
[www.vacuum.org](http://www.vacuum.org)

**TF-TuP21 Monochromatized Light Emitter using Si Doped Glass with Dielectric Multilayer Resonator.** T. Ichinohe, Tokyo National College of Technology, Japan, S. Nuzaki, H. Maruaki, The University of Electro-Communications, Japan, S. Masaki, Tokyo National College of Technology, Japan, K. Kawasaki, TDY Co. Ltd., Japan

Extensive studies have been made on nanometer sized Si ultrafine particle films (the Si nano-structured films) as a new functional thin film material applicable to Si based photo-electronic functional devices. Si-doped glass (Si-DG) films, especially, are expected because of the chemical stability and less aging degradation. However, they have wide bandwidth of luminescence spectral. To overcome the drawback for light emitter using Si-DG films, we fabricated a Fabry-Pérot optical resonator with dielectric multilayer reflector. Both Si-IXI films and multilayered reflectors were formed by the ion beam sputter-deposition (IBSD) technique. A conventional method to fabricate Si-DG films was the co-sputtering of a composite target, composed of Si chips placed on a SiO<sub>2</sub> target. The multilayer-reflecting mirror was fabricated by alternate sputtering of 5-nm CeO<sub>2</sub> target and Si/SiO<sub>2</sub> composite one. The quarter-wavelength optical thickness rule was used to design the multilayered reflector. To activate a Si-DG layer for a light emitter, the Si-DG film was heat-treated with about 900 °C. It was found that the heat-treatment was contributed to form Si nano particles with a diameter of about 3-4 nm estimated by TEM observation. The luminescent Si-IXI film showed extremely broad PL spectra, the full width of half maximum (FWHM) being typically 1 eV. In order to improve the spectral distribution, the PL spectrum of Si-DG film with the optical cavity, which was sandwiched by metal (Ag) film and a dielectric multilayered reflector, reduced down about 0.1 eV, using a 20 paired CeO<sub>2</sub>/Si-IXI multilayer reflector. The application to EL device with the narrow band spectrum can be made by the improvement of contact electrode.

**TF-TuP22 Measurement of Boron and Phosphorus Concentration in BPSG Thin Films Using FTIR and Artificial Neural Networks.** M.F. Tubet, W.A. McGahan, Nanometrics Inc.

Borophosphosilicate glass (BPSG) thin films have been widely used in semiconductor device fabrication as interlayer dielectric films due to their excellent planarization, flow properties, and passivation barriers against moisture penetration. FTIR spectroscopy combined with chemometric techniques has been shown to accurately measure boron and phosphorus concentrations in BPSG thin films. A neural network is a set of simple, highly interconnected processing elements imitating the architecture of the human brain, which are capable of learning information presented to them. In this work Reflectometry measured at the same location as the FTIR is used to accurately measure film thickness. The thickness along with the FTIR data are then presented to a trained neural network which predicts the boron and phosphorus concentration in the film. Reflectance, FTIR and an independent measurement of concentration, XRF in this case, from a set of calibration wafers is required to train the neural network. Predicted concentrations from both calibration and test wafers were an average of 1 percent off XRF measurements. This measurement program was implemented on a Nanometrics NanoSpec 8000XSE, a standalone metrology tool, and will simultaneously measure thickness, index and both boron and phosphorus concentrations. This measurement can be easily transferred to the NanoSpec 9000, which is an integrated metrology tool. This measurement system is ultra-compact and was designed specifically for integration into semiconductor processing equipment. Integrated measurements of thickness, optical constants and dopant concentration would improve overall equipment effectiveness through advanced process control. This would provide process engineers immediate feedback and should reduce scrap and monitor wafers.

**TF-TuP23 Investigation of the W-TiN Metal Gate for Metal-Oxide-Semiconductor Devices.** S. Yoon, K. Roh, S. Kang, Y. Roh, Y.C. Jang, K.S. Kim, N.-E. Lee, Seungyeonkwan University, Korea

Several research groups recently proposed that W-TiN metal gate deposited on thin SiO<sub>2</sub> may be suitable for the deep-submicron MOSFETs. Although the previous work demonstrates the promising results, the roles of TiN have not been systematically studied. We present experimental results in the present work that the change of Ar to N<sub>2</sub> ratio during the TiN deposition by the reactive sputtering decides the crystallinity of LPCVD W, as well as the electrical properties of the W-TiN/SiO<sub>2</sub>/Si capacitor. In particular we show that the threshold voltage can be controlled via changing the Ar to N<sub>2</sub> ratio. MOS capacitors were fabricated on 4-7 $\mu$ m, (100) p-type Si wafers. Thermal oxidation of the Si was carried out at 850°C for 80 s using RTP, resulting in an oxide thickness of ~110Å. TiN thin films were then deposited directly on SiO<sub>2</sub> by a reactive sputtering system. The Ar/N<sub>2</sub> flow was changed from 1/6 to 6/6 sccm. RTP was used for the annealing of TiN at 600-800°C for 3 min. Then LPCVD W films were deposited on TiN; the temperature, pressure, and flow rate were 350°C, 0.7 Torr, and

WF<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub>/12-5/100/500 sccm, respectively. The LPCVD W/SiO<sub>2</sub>/Si MOS capacitor was also fabricated to investigate the roles of TiN. As compared to the results obtained from the LPCVD W/SiO<sub>2</sub>/Si MOS capacitor, the insertion of approximately 20 nm TiN film effectively prohibits the fluorine diffusion during the deposition and annealing of W films, resulting in negligible leakage currents at the low electric fields. In addition, XRD analysis indicated that the preferred orientations of TiN and W films were determined by the change of Ar to N<sub>2</sub> ratio. For example, if the ratio of Ar/N<sub>2</sub> flow increases, a strong W(211) peak was developed and the resistivity of CVD W-TiN gate slightly decreases. In addition, the flatband voltage of MOS capacitors was shifted to the positive gate voltage when the ratio of Ar/N<sub>2</sub> flow increases. We interpreted that this positive shift may be caused by the work-function difference that is caused by the incorporation of N<sub>2</sub> during the sputtering process.

**TF-TuP24 Effect of Interlayer on Thermal Stability of Nickel Silicide.** J.S. Man, Y. Ono, F. Zhang, S.T. Hsu, Sharp Laboratories of America, Inc.

Nickel silicide is one of the silicide material for future IC devices with ultra-shallow junctions. It has a low Si consumption rate. Low resistance nickel monosilicide can be applied easily to sub-100nm structures. The major challenge is its poor thermal stability for film of about 20nm. Here we study the effect of interlayer materials of Ti, Al, Pt, and Pd on the structure and thermal stability of nickel silicide. Ti and Al can enhance the epitaxial growth of nickel disilicide, but Pt can improve the thermal stability of nickel monosilicide. Pd was found not as effective as Pt. By using sequential deposition and RTA annealing, stable silicide can be formed on ultra-shallow junction with a 40nm junction depth. It is demonstrated that this structure is stable at 800 degree C with very low junction leakage.

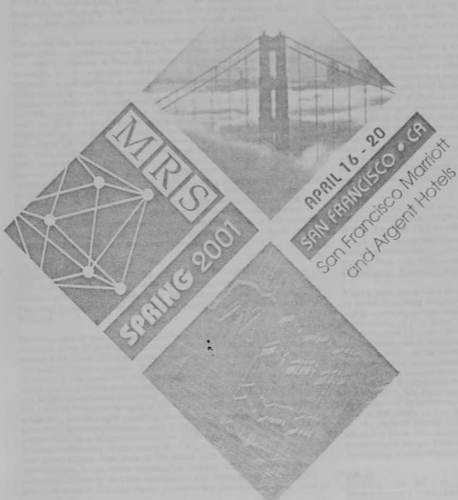
**TF-TuP25 Optical and Structural Properties of Sol-gel SiO<sub>2</sub> Layers Containing Cobalt.** A. Ramos-Mendoza, H. Totatzintle-Huile, A. Mendoza-Galván, J. González-Hernández, CINVESTAV-IPN, México, B.S. Chao, Energy Conversion Devices, Inc.

SiO<sub>2</sub> layers containing cobalt in the range of 2 to 11 percent in volume were prepared using the sol-gel method. The layers with a thickness of about 600 nm were heat treated in air at 300 and 500 °C. Their structure and optical properties were characterized using optical transmission and reflection measurements, x-ray diffraction and Auger depth profile. The optical transmission data in the UV-visible range, of samples with low cobalt concentrations, show only the absorption bands corresponding to the tetragonal Co, regardless of the heat treatment temperature and the Co concentration. Layers with larger amount of Co, show absorption bands corresponding to both, tetragonal and octahedral Co. When these layers are heat treated, most of the cobalt migrates to the layer surface, being oxidized by the atmospheric oxygen, to form a conducting top layer of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, which thickness depends on the heat treatment temperature and Co concentration. The presence of this top layer has been deduced from optical and Auger depth profile measurements. The cobalt oxide layer thickness ranges from about 100 to 7 nm. In order to describe the absorption bands of both, tetragonal and octahedral Co, it was used the Lorentz oscillator model for the complex effective dielectric function of the SiO<sub>2</sub> cobalt doped layers. The frequency dependence of the optical constants of the cobalt oxide top layer, in the UV-visible range, was obtained with a generalized Lorentz oscillator model. These latter results are in a good agreement with previous reports.

**TF-TuP26 Perpendicular Magnetic Anisotropy in Ultrathin YIG Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Technique.** E. Popova, N. Keller, Versailles University, France, F. Gendron, Pierre and Marie Curie University, France, M. Guyot, M.-C. Briançon, M. Tessier, Versailles University, France

The development of high frequency and magneto-optical memory devices increases the interest in thin ferrite film preparation and investigation of their physical properties. A change of these properties is expected when the film thickness becomes of the order of a few lattice parameters. We report on thin and ultrathin yttrium iron garnet (YIG) film preparation by pulsed laser deposition technique. The films deposited on the quartz substrates are polycrystalline with slightly distorted lattice, though the average lattice parameter is the same as for bulk YIG (12.376 Å). The bulk Curie temperature of 557 K is observed for these films by means of magneto-optical Faraday rotation measurements. However, the saturation magnetization is slightly inferior to the bulk value in the range of 5 - 380 K. Ferromagnetic resonance (FMR) studies of samples with thicknesses 100 - 3800 Å were performed in different measurement geometries and in the temperature range of 3.5 - 300 K. We observed a change of sign of the effective magnetization ( $4\pi M_{eff}$ ) appearing below a film thickness of approximately 120 Å. The inversion of the easy magnetization direction from in-plane to out-of-plane, i.e. the perpendicular magnetic anisotropy





# ABSTRACTS

Explore future MRS meeting activities on our Web site:

[www.mrs.org](http://www.mrs.org)

films exhibited good adherence and were amorphous. XPS also revealed that the TiO films were contamination-free and that the TiO reduced the thin native oxide of the copper substrate from Cu(II) into Cu(I) or Cu(0) and transformed the TiO into TiO<sub>2</sub> at the interface. No reaction between the copper and the TiO was detected. The low-energy ion scattering spectra (LEIS) of the TiO films up to several monolayers of equivalent thickness indicated the presence of copper, thus implying that the TiO grows by the nucleation of islands even at room temperature. Complete coating of the copper film, as revealed by LEIS, was assured only for TiO deposits above 5 nm.

#### 08.20

**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SnO<sub>2</sub> THIN FILMS DOPED WITH BI AND SI FOR NEGATIVE ELECTRODE OF MICROBATTERY.** Young-I Kim, Hee-Soo Moon, Kwang-Sun Ji, Hanyang Univ, Div. of Materials Science and Engineering, Seoul, KOREA; You-Kee Lee, Uiduk Univ, Dep. of Semiconductor Engineering, Kyongju, KOREA; Jong-Wan Park, Hanyang Univ, Div. of Materials Science and Engineering, Seoul, KOREA.

Tin oxide has been proposed as a promising alternative anode material for microbatteries. It has been reported that its theoretical volumetric capacity is four times larger than that of carbon-based material, while its gravimetric capacity is twice as large. In this experiment, an optimal amount of Si dopant added to SnO<sub>2</sub> film was determined. Then, Bi was added to Si doped SnO<sub>2</sub> films which were prepared with e-beam evaporation to improve both the cycle performance and the reversible capacity. The effects of Si and Bi addition to the SnO<sub>2</sub> films on the microstructure of the thin films deposited on the Mo/Si substrates were investigated. The films with addition of Si only exhibited reductions in aggregation of tin particles and formation micro-cracks, especially at 5mol% Si. However, there still remained cracks, which induce capacity loss during cycling. To improve capacity retention, Bi was added with Si to SnO<sub>2</sub> films, which exhibited the highest reversible capacity of 200  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  at 200th cycle. The film doped with Bi and Si were found to be ill-defined and featureless without noticeable particle aggregation and cracks. However, the films, which underwent cycling tests showed again aggregated tin particles and re-appearing cracks, which induce cell failure during cycling. We believe that some types of Li-Bi phases as mixed-conductor matrices have improved the cycle life.

#### 08.27

**LUMINOUS EFFICIENCY OF AC PLASMA DISPLAY PANELS WITH MgO-TiO<sub>2</sub> PROTECTIVE LAYERS.** Younghyun Kim, Rakhwon Kim, Yonguk Lee, Sung Hoon Chung, Jong-Wan Park, Hanyang University, Div. of Material Science and Engineering, Seoul, KOREA.

Development of the protective layers with higher secondary electron emission yield than that of the conventional MgO is necessary to attain both lower driving voltage and higher luminous efficiency in AC plasma display panels. TiO<sub>2</sub> was added to the pure MgO in order to improve the electrical characteristics of AC Plasma Display Panel using electron beam evaporation. As the [TiO<sub>2</sub>]/[MgO] ratio in the starting materials increased, the cation ratio of [Ti]/[Ti+Mg] and the ratio of metal to oxygen of [(Ti+Mg)/O] in the films increased gradually, which might result in the change of energy state. The secondary electron emission yield of MgO-TiO<sub>2</sub> films was found to be larger than that of the conventional MgO protective layer. The luminous efficiency of the panel with MgO-TiO<sub>2</sub> protective layer was also much higher than that of the panel with MgO protective layer probably due to its lower discharging voltage. The increase in the luminous efficiency and the decrease in the driving voltage were in good agreement with the result of secondary electron emission yield as expected.

#### 08.28

**HETEROEPITAXIAL AND POLYCRYSTALLINE INDIUM OXIDE FILMS PREPARED BY OXYGEN ION ASSISTED DEPOSITION.** Jun-Sik Cho, Youngjun Han, Seon-Ju Kwon, Young-Woon Beag, Seok-Kyun Koh, Korea Institute of Science and Technology, Thin Film Technology Research Center, Seoul, KOREA.

Heteroepitaxial and polycrystalline growth of undoped indium oxide films was carried out on polished YSZ (001) and glass substrates by oxygen ion assisted deposition. The oxygen ion energy was varied from 60 to 500 eV during indium thermal evaporation. The crystallinity and microstructure of the films were closely related to the oxygen ion energy bombarded on the growing surface. Domain structure and preferential orientation in the [100] direction were obtained in the film deposited at 60 eV. Upon increasing the ion beam energy to 500 eV, the domain structure was changed into the grain structure. Depending on the range of ion beam energy, the main effect of energetic ions on the growing surface of the film may be divided into two categories: the enhancement of adatom mobility and the creation of additional nucleation sites by lattice damage. The

dependency of electrical properties of the films on the crystal and microstructure will be discussed.

#### 08.29

**YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA THIN FILMS PROCESSED BY COMBUSTION CHEMICAL VAPOR DEPOSITION.** Zhigang Qian, Qingling Wei, Jang Sanbun, NSF Center For Advanced Materials Structures, North Carolina A&T State University, Greensboro, NC.

Yttria fully stabilized zirconia (YSZ) is a conductor of oxygen ions. It has been widely used as electrolyte in solid oxide fuel cells. Due to its relatively low ionic conductivity, thin films of YSZ is favored to minimize the current path in the electrolyte. Combustion chemical vapor deposition (CCVD) has been used to deposit thin films of diamond, especially many kinds of oxides, such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, YBCO and YSZ. Among techniques to prepare the YSZ electrolyte thin film for fuel cells, CCVD in the open atmosphere has potential of high deposition rate and low operational cost. We have established a liquid fuel CCVD system. Basically, this system consists of a quaternary HPLC pump, an atomizer, a pilot flame and a substrate cooling/holding supporter. Substrate is placed near the end of the aerosol flame. A series of parametric experiments has been conducted. Zirconium 2-ethylhexanoate and yttrium 2-ethylhexanoate dissolved in toluene are used as reagents. Thin films are deposited on Si(100) and MgO(100) substrates. Effects on morphology and microstructure of factors such as concentration of solutions, temperature and position of the substrate in the flame are being investigated to obtain uniform and dense films. The correlation between the reagent composition and film composition is being studied in order to get cubic phase zirconia at room temperature. The high temperature annealing on the microstructure is also being studied. Phases of the films are characterized by X-ray diffraction. The morphologies and microstructures of them are studied with scanning and transmission electron microscopy.

#### 08.30

**FORMATION OF YCrO<sub>3</sub> THIN FILMS USING RADIO-FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING METHOD FOR WIDE RANGE THERMISTOR APPLICATION.** Sang-Ha Lee, Ilyeok Kim, Jong-Ha Moon, Chonnam National University, Inorganic Materials Engineering, Kwangju, SOUTH KOREA; Byung-Traek Lee, Chonnam National University, Dept. of Materials Engineering, Kwangju, SOUTH KOREA.

YCrO<sub>3</sub> thin films were prepared on thermally oxidized silicon by radio-frequency magnetron sputtering method for their use as wide range thermistor materials. Microstructure and crystallinity of thin films, deposited and then post annealed at temperatures between 600°C/h and 800°C/h, were characterized using transmission electron microscopy and x-ray diffraction. It was observed that an as-deposited sample has an amorphous structure. Mixtures of an amorphous phase and a crystalline phase were observed in a sample annealed at 600°C/h, and completely crystallized YCrO<sub>3</sub> thin films were observed in samples annealed above 700°C/h. Resistance change of a YCrO<sub>3</sub> thin film was measured as a function of temperature. A YCrO<sub>3</sub> thin film, deposited with a RF power of 100 W, working pressure of 4 mTorr and an Ar/O<sub>2</sub> ratio of 25sccm/25sccm, and then annealed at 800°C for 100 h, showed a linear characteristic in the log  $\Delta R/R$  vs  $1/T$  plot in the temperature ranges between 300°C and 800°C, showing potential for developing a temperature sensor.

#### 08.31

**FORMATION OF A Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> TOP LAYER IN SiO<sub>2</sub> COBALT CONTAINING COATINGS SOL-GEL OBTAINED FROM TATZINTLE-HUILTE, A ROMAN MINERAL.** A. Mendoza-Cabrera, González-Hernández, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, MEXICO; B.S. Chao, Conversion Devices, MI.

We have prepared SiO<sub>2</sub> coatings containing cobalt by the sol-gel method on glass substrates. It has been found that in coatings with high Co content, the formation of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> top layer is possible under thermal annealing in air. We have studied coating composition and nominal atomic ratio of 1.3 with optical, x-ray and Auger spectroscopy profile measurements. Thermal annealing were performed by isothermal at temperatures from 300 to 500°C in steps of 50°C. Above 400°C, annealing at 400°C at different times from 10 to 210 min were carried out. From the x-ray diffraction patterns the cubic spinel structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was detectable. The reflection and transmission optical properties in each, temperature and time annealing series, can be modeled using an air-CO<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Co<sup>2+</sup>-substrate system. From this model, the optical oxide thickness was obtained as a function of both annealing parameters, temperature and time. For the temperature range studied, it was found an activation energy of 0.41 eV for the oxide growth, from an Arrhenius plot. The layer thickness was measured by



El Gobierno del Estado de Querétaro  
a través de su Consejo de Ciencia y Tecnología

Otorga el presente

# Reconocimiento

**Al L.E Hugo Tototzintle Huitle**  
**L.E. Alicia Ramos Mendoza**  
**Dr. Arturo Mendoza Galván**  
**Dr. Jesús González Hernández**

Por haber obtenido el 1.º lugar en el Simposio La Investigación y el Desarrollo Tecnológico en Querétaro con el artículo: "Caracterización óptica y estructural de películas  $\text{SiO}_2$  obtenidas por sol-gel conteniendo cobalto" en el área Desarrollo, Adaptación y Aplicación Sustentable de Tecnologías Pertinentes a las Condiciones Sociales, Ambientales y Económicas de Querétaro.

Querétaro, Qro., 14 de noviembre del 2000

**DR. ALEJANDRO LOZANO GUZMAN**  
DIRECTOR GENERAL DEL CONCYTEQ

# Apéndice B

## **Artículo en extenso en:**

Mejores Trabajos del Simposio 2000 La Investigación y el Desarrollo Tecnológico en Querétaro.

“Caracterización óptica y estructural de películas de SiO<sub>2</sub> preparadas por el método de *sol-gel* conteniendo cobalto”

H. Tototzintle-Huitile, A. Ramos-Mendoza, A. Mendoza-Galván, y J. González-Hernández.  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.

Simposio 2000  
La Investigación  
y el Desarrollo  
Tecnológico  
en Querétaro

mejores trabajos



# Desarrollo, Adaptación y Aplicación Sustentable de Tecnologías

Pertinentes a las Condiciones Sociales, Ambientales y Económicas de Querétaro



2000

EN QUERETARO

2ª semana

## CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE $\text{SiO}_2$ PREPARADAS POR EL MÉTODO DE SOL-GEL CONTIENIENDO COBALTO

*H. Tototzintle-Huitle, A. Ramas-Mendoza, A. Mendoza-Galván, y J. González-Hernández.  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.  
Apdo. Postal 1-798, 76001, Querétaro, Qro., México.*

### Resumen

Utilizando la técnica sol-gel se obtuvieron recubrimientos de óxido de silicio conteniendo cobalto de 2 a 11 por ciento en volumen. Los recubrimientos fueron sometidos a tratamientos térmicos de 180°C, 300°C, 500°C en atmósfera oxidante. Su estructura y propiedades ópticas fueron caracterizadas utilizando difracción de rayos x, espectroscopias de infrarrojo, reflexión y transmisión visible-UV. Los espectros de transmisión de muestras con baja concentración de cobalto, presentan únicamente las bandas de absorción que corresponden a Co tetraédrico, independientemente de la temperatura de tratamiento. Los recubrimientos con grandes cantidades de Co, presentan las bandas de absorción correspondientes a cobalto tetraédrico y octaédrico. Cuando estos recubrimientos son tratados térmicamente, una gran cantidad de Co migra a la superficie, siendo oxidado para formar una capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cuyo grosor depende de la temperatura de tratamiento y de la concentración de Co. La presencia de esta capa fue determinada de las mediciones ópticas y de los difractogramas de rayos x.

### Introducción

Los métodos de preparación de películas delgadas de óxidos metálicos puede clasificarse en dos grupos. Un grupo incluye procesos en seco, tales como evaporación en el vacío, erosión catódica y deposición por vapores químicos. El otro grupo incluye procesos húmedos, como el depósito por baño químico, la inmersión en sol-gel, etc. Ambos grupos de métodos presentan sus propias ventajas y desventajas. Para los primeros métodos, se requiere de un aparato especial para la deposición de las películas, mientras que se ha encontrado que los procesos convencionales húmedos no son adecuados para el recubrimiento de superficies de sustratos con una gran área superficial y/o morfología compleja. Sin embargo, en los métodos en seco se logra un buen control en composición y la principal ventaja de los métodos húmedos es su bajo costo.

De las técnicas arriba mencionadas, la de sol-gel permite preparar muestras en diferente forma: recubrimientos, polvos y monolitos.<sup>1</sup> Esta técnica se denomina sol-gel debido a que se inicia con una solución y a través de una serie de procesos bien definidos la solución (también llamada sol) experimenta una transición a gel para después convertirse en un material sólido poroso. La técnica también permite la incorporación de átomos y aglomerados de diferentes materiales en la matriz, lo que da como resultado la obtención de recubrimientos coloreados, al influirse fuertemente el espectro de absorción en el rango visible. Las propiedades del material

así obtenido dependen, principalmente, de los agregados incorporados a la muestra. En particular, al incorporar cobalto se han reportado la obtención de recubrimientos coloreados que van de tonos rosas a tonos azulados intensos.<sup>2</sup> El material que se obtiene presenta propiedades electrocrómicas que tiene aplicaciones potencialmente interesantes como pantallas inteligentes de alta eficiencia energética con salida controlable de la radiación emitida, espejos con reflectancia variable<sup>3</sup> y pantallas de información de alto contraste que no emiten radiación.<sup>4</sup> Otra ventaja que puede ofrecer este material incluye su capacidad de memoria en circuito abierto y su bajo requerimiento de energía. Además, estos metales de transición se presentan en las baterías de estado sólido recargables en donde se emplean a los óxidos metálicos para la construcción de cátodos y al carbón para los ánodos. Las baterías obtenidas de esta forma presentan altos valores de densidad de energía lo que da tamaños de baterías que permiten aplicaciones tanto en dispositivos electrónicos portátiles como en vehículos motorizados de emisión cero. Otras aplicaciones del óxido de cobalto se encuentran en sensores ópticos de gas que llegan a presentar varias ventajas sobre los sensores convencionales.<sup>5</sup> Estos muestran alta resistividad al ruido electromagnético, menor peligro de ignición, compatibilidad con fibras ópticas y la posibilidad de detectar varios gases y reconocimiento usando diferencias en la intensidad, longitud de onda, fase y polarización de la señal de salida. Otro tipo de aplicación se da en dispositivos para microondas así como en medios para grabación magnética formando parte en compuestos con propiedades magnéticas, catalizadores de hidrotreatmento y desulfuración para petróleo y gas,<sup>6</sup> ruedas para mollienda, etc.

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización estructural y óptica de recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  conteniendo cobalto, obtenidos por la técnica de sol-gel. De acuerdo con los espectros de transmisión óptica, para concentraciones de Co menores al 5% en volumen, se presentan únicamente las bandas de absorción de Co con coordinación 4, sin importar la temperatura de tratamiento. Para concentraciones de Co mayores al 5% en volumen, se presentan las bandas de absorción correspondientes a ambas coordinaciones: 4 (tetraédrico) y 6 (octaédrico). El tratamiento térmico en estas últimas muestras, provoca migración a la superficie de una gran cantidad de Co, el cual es oxidado produciéndose una capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cuyo grosor depende de la temperatura de tratamiento y de la concentración de Co. La presencia de esta capa se confirma en los difractogramas de rayos x y en los espectros de transmisión óptica. Los espectros de absorción infrarroja de polvos provenientes del gel resultante de la preparación de los recubrimientos, presentan las bandas de absorción correspondientes a ambas coordinaciones.

## Procedimiento Experimental

Las soluciones iniciales para la preparación de los recubrimientos se hicieron mezclando ortosilicato de tetractilo (TEOS), agua destilada, etanol y nitrato de cobalto. Las razones molares de etanol a TEOS y de agua a TEOS fueron de 4:1 y 11.7:1, respectivamente. Se utilizó nitrato de cobalto como la fuente para el óxido de cobalto. La cantidad de nitrato de cobalto se calcula para obtener concentración de 10%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, en peso de óxido metálico, suponiendo oxidación total. El nitrato metálico se disuelve en agua con un agitador magnético durante 10 min. hasta homogeneizar, lo mismo que el TEOS y etanol. Las dos soluciones anteriores se mezclan y se homogeneizan durante 5 min. Se utilizó ácido nítrico como catalizador. Los recubrimientos se obtienen sumergiendo el vidrio (porta objetos) en la solución requerida, manteniéndolo por 20 seg. para después retirarlo a una velocidad constante de 10.2 cm/min. De este modo, se obtuvieron recubrimientos uniformes con buena adherencia al



substrato. El secado y remoción de solventes se efectúa a una temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, las muestras son tratadas térmicamente en aire a temperaturas de  $300^{\circ}\text{C}$  y  $500^{\circ}\text{C}$ .

Los datos de rayos x se obtuvieron utilizando un difractómetro convencional Rigaku D/Max-2100, operando a 30 kV y 16 mA, usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  en un ángulo de incidencia de  $1.5^{\circ}$  grados, utilizando el accesorio para películas delgadas. El rango angular  $2\theta$  fue entre  $10^{\circ}$  y  $80^{\circ}$ . Los espectros de absorción infrarroja (FTIR) se obtuvieron utilizando un equipo Nicolet modelo 205 FT-IR, usando la técnica de reflexión difusa sobre polvos del gel obtenido. Los espectros de reflexión y transmisión óptica a incidencia normal se obtuvieron con un sistema FilmTek™ 3000 (SCI, Inc.), en el intervalo espectral de 240 a 840 nm.

## Resultados y Discusión

### Rayos X

La figura 1 muestra los datos de difracción de rayos x para recubrimientos con concentraciones de 11.27, 8.07 y 4.88% en volumen de Co, (a), (b) y (c), respectivamente. Los datos corresponden a muestras tratadas a  $500^{\circ}\text{C}$  en aire. En la misma figura se incluyen las intensidades relativas y posiciones angulares de la estructura cúbica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .<sup>7</sup>

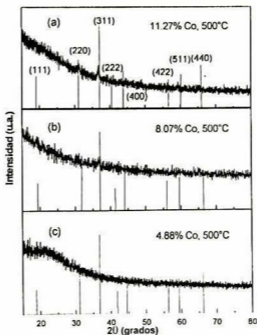


Figura 1. Datos de rayos x de muestras tratadas a  $500^{\circ}\text{C}$  con: (a) 11.27; (b) 8.07; (c) 4.08 % Co.

En la **figura 1(a)**, se observa que los picos de difracción de la muestra con la máxima concentración de Co (11.27%) y tratada a 500 °C, coinciden con las líneas de difracción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , evidenciando así la presencia de este compuesto en este recubrimiento. Las intensidades de estos picos resultan pequeñas debido a que la presencia del óxido de cobalto se encuentra en una capa superficial de 50 nm, tal y como se mostrará más adelante. Para una concentración de 8.07% de Co, figura 1(b), también son apreciables los picos de difracción del óxido de cobalto. Sin embargo, para una concentración de 4.88% de Co, las líneas de difracción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  están ausentes, siendo solo apreciable un pico demasiado ancho alrededor de  $20^\circ$ , el cual corresponde al sustrato amorfo. En el caso de tratamientos efectuados a 300 °C, los datos de rayos x no presentan ninguna línea de difracción, para todas las concentraciones consideradas. De acuerdo a estos resultados, los recubrimientos con concentraciones menores o iguales a 4.88% de Co, no presentan la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , para temperaturas menores o iguales a 500 °C. Para las muestras con 11.27 % de Co, el tamaño de partículas calculado usando la fórmula de Scherrer fue aproximadamente de 19 nm.

## Espectroscopía de Infrarrojo

En la **figura 2** se muestran los espectros de absorción infrarroja de polvos provenientes del gel con 11.27% de Co, para diferentes temperaturas de tratamiento. En la misma figura, se incluyen los espectros de absorción de polvos de  $\text{SiO}_2$  sin cobalto y de nitrato de cobalto calcinado a 800°C, figuras 2(a) y 2(b), respectivamente.

En la figura 2 se puede observar que la banda alrededor de  $1370\text{ cm}^{-1}$ , asociada a los nitratos de cobalto que aparece para la temperatura de 180°C, está ausente a temperaturas de 300 y 500 °C, indicando que los compuestos volátiles han sido eliminados. El espectro de absorción del  $\text{SiO}_2$ , figura 2(a), presenta varias bandas características. La banda intensa en alrededor de  $1070\text{ cm}^{-1}$ , se debe al modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O. Las bandas menos intensas en  $950$ ,  $800$  y  $447\text{ cm}^{-1}$ , tienen las siguientes asignaciones: la banda de  $950\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento de grupos terminales no enlazados Si-OH (silanoles), la de  $800\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento simétrico de los grupos Si-O y la de  $447\text{ cm}^{-1}$  al modo de balanceo del grupo Si-O-Si.<sup>8</sup> Estas bandas están presentes en las muestras conteniendo cobalto, siendo modificadas en diferente medida.

Del espectro de absorción del nitrato de cobalto calcinado, figura 2(b), se identifican las bandas en  $670\text{ cm}^{-1}$  y  $592\text{ cm}^{-1}$ ; que corresponden a los modos vibracionales longitudinal óptico del  $\text{Co(III)}_0$  y polidrico del  $\text{Co(II)}_0$ .<sup>9,10</sup> Estas bandas se encuentran presentes en los polvos del gel con Co, figuras 2(c), 2(d) y 2(e), en posiciones desplazadas ligeramente hacia números de onda menores,  $660$  y  $582\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Los espectros correspondientes a concentraciones menores de Co, presentan las mismas bandas características del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sólo que con menor intensidad.

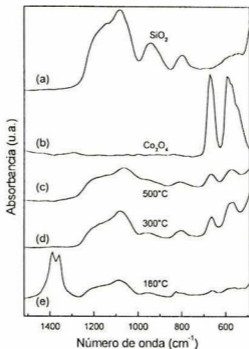
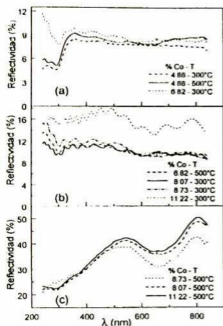


Figura 2. Espectros de absorción infrarroja: (a)  $\text{SiO}_2$ ; (b) nitrato de cobalto calcinado a  $800^\circ\text{C}$ ; polvos de sol-gel con 11.27 % Co, (c)  $500^\circ\text{C}$ , (d)  $300^\circ\text{C}$ , (e)  $180^\circ\text{C}$ .

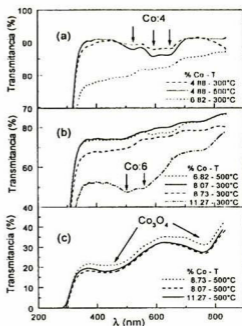
## Propiedades Ópticas

Las figuras 3 y 4 presentan los espectros de reflectividad y transmitancia, respectivamente, en el intervalo de 240 a 840 nm, para diferentes concentraciones de cobalto y a las dos temperaturas de tratamiento consideradas. En la figura 3 (a) se observa que los espectros de reflectividad para las muestras indicadas, poseen valores similares a aquellos del sustrato de vidrio (aproximadamente 7 %) en todo el intervalo de medición. Sin embargo, se pueden apreciar las oscilaciones de interferencia producidas por los haces reflejados en las interfaces aire-película y película-sustrato. El hecho de que las amplitudes de dichas oscilaciones sean pequeñas, se debe a que los índices de refracción de ambos, película y sustrato, son de valores muy similares entre sí. Los espectros de reflectividad de las muestras incluidas en la figura 3 (b), poseen valores mayores que los descritos anteriormente, indicando la presencia de una capa con un índice de refracción bastante diferente al del sustrato de vidrio. Es apreciable el incremento en los valores de reflectividad para la muestra con 11.27 % Co tratada a  $300^\circ\text{C}$ , en la figura 3 (b) donde aún se observan las oscilaciones de interferencia. De los espectros de reflectividad se encuentra que el grosor de los recubrimientos incrementa con la concentración de Co, siendo de 380 nm para la muestra con 4.88 % y de 1500 nm para aquella con 11.22 %. Sin embargo, para las muestras con

las mayores concentraciones de cobalto 8.07, 8.73 y 11.22 % y tratadas a 500 ° C, los espectros de reflectividad, **figura 3(c)**, carecen de oscilaciones de interferencia, presentando una variación suave con la longitud de onda con dos máximos en 650 y 800 nm. Estos espectros son típicos de un material semiconductor, donde los máximos corresponden a las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción.<sup>11</sup>



**Figura 3.** Espectros de reflectividad para las diferentes concentraciones de Co a las temperaturas de tratamiento.



**Figura 4.** Espectros de transmitancia para las diferentes concentraciones de Co a las temperaturas de tratamiento.

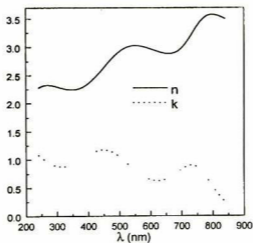
Los espectros de transmitancia de las muestras con concentraciones de Co menores a 5 %, presentan sólo las bandas de absorción correspondientes al Co tetraédrico sin importar la temperatura de tratamiento. Lo anterior queda de manifiesto en la **figura 4(a)**, donde se observa que para ambos tratamientos de 300 y 500 ° C, se presentan tres bandas en las longitudes de onda de 525, 591 y 652 nm (indicadas con flechas). Estas longitudes de onda son cercanas a las reportadas por otros autores en vidrios conteniendo Co, y que se han asignado a Co tetraédrico de acuerdo con la teoría del campo ligante.<sup>2,12-14</sup> Para concentraciones mayores a 5 % de Co y temperaturas mayores o iguales a 300 ° C, los espectros de transmitancia presentan características adicionales a las antes mencionadas. En la misma **figura 4(a)**, se presenta el espectro de transmitancia para la muestra con 6.82% tratada a 300 ° C. Se observa que dicho espectro manifiesta adicionalmente a la presencia de las bandas de Co tetraédrico, una absorción que aumenta al disminuir la longitud de onda, indicando la existencia de un compuesto con absorción en todo el intervalo espectral considerado. Para temperaturas y concentraciones mayores, esta absorción adicional se hace más evidente ya que los espectros de transmitancia disminuyen, lo

cual es evidente en la **figura 4(b)**.

Para la muestra con 11.22% de Co, tratada a 300 °C se observa, en la **figura 4(b)**, que las bandas asociadas al Co tetraédrico son menos notorias y en su lugar son evidentes dos bandas de absorción en 503 y 563 nm (indicadas con flechas), las cuales se asocian a cobalto octaédrico.<sup>14</sup>

Las muestras con concentraciones mayores a 6.82 % de Co y tratadas a 500 °C, presentan espectros muy similares entre sí, como se aprecia en la **figura 4(c)**, presentando dos bandas anchas en 440 y 760 nm, las cuales son características del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .<sup>15,16</sup> De hecho, la banda en 760 nm aparece de forma incipiente en la **figura 4(a)** para la muestra con 6.82% de Co tratada a 300 °C, remarcándose en los espectros de las muestras de la **figura 4(b)**. Lo anterior indica la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en las muestras mencionadas, dando lugar a la disminución de los valores de transmitancia al disminuir la longitud de onda.

Como se mencionó anteriormente, la película de la muestra con 11.27% de Co, tratada a 300 °C, posee un grosor de 1500 nm determinado del análisis de las oscilaciones de interferencia del espectro de reflectividad, **figura 3(b)**. Sin embargo, al calentar esta muestra a 500 °C desaparecen dichas oscilaciones de interferencia, **figura 3(c)**, y de la discusión de su espectro de transmitancia, **figura 4(c)**, la formación de la capa superficial de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no permite distinguir ópticamente la región entre ésta capa y el sustrato. Por lo tanto, ópticamente el sistema se puede modelar como un sistema aire- $\text{Co}_3\text{O}_4$ -sustrato, siendo desconocidos el grosor y las constantes ópticas del óxido de cobalto, es decir, índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ). Las constantes ópticas se pueden modelar con una relación de dispersión generalizada de la expresión de osciladores de Lorentz, incluida en el software del equipo (FilmTek™ 3000, SCI, Inc.). La dependencia de  $n$  y  $k$  con la longitud de onda encontrada para la muestra con 11.22% de Co, tratada a 500 °C se presenta en la **figura 5**. El grosor de la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es de 60 nm.



**Figura 5.** Constantes ópticas para la capa de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la muestra con 11.22% de Co, tratada a 500 °C.

Las constantes ópticas de la **figura 5**, están en buen acuerdo con las reportadas para el óxido de cobalto obtenidas por erosión catódica<sup>15</sup> y por rocío pirolítico.<sup>16</sup> Para las muestras con 8.73 y 8.07 % de Co, tratadas a 500 °C, se obtienen resultados similares.

Utilizando los valores de  $n$  y  $k$  de la **figura 5**, es posible determinar el grosor de la capa superficial de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para las muestras tratadas a 300 °C, obteniendo los valores de 10, 6, 4 y 2 nm, para las concentraciones de 11.22, 8.73, 8.07 y 6.82 % de Co, respectivamente. Estos resultados indican que para concentraciones mayores o iguales al 6.82 % de Co parte del cobalto migra a la superficie donde se oxida. El proceso bajo el cual tiene lugar la migración aún no ha sido identificado.

## Conclusiones

Se prepararon recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  conteniendo cobalto en diferentes concentraciones. Se encuentra que para concentraciones menores al 5 % de Co, éste se incorpora en coordinación 4 (tetraédrica) con átomos de oxígeno. Lo anterior se determina de las bandas de absorción presentes en 525, 591 y 652 nm. Para concentraciones mayores, aparecen adicionales en 503 y 563 nm, las cuales se asignan a Co en coordinación 6 (octaédrica). Para concentraciones mayores a 6.82 % de Co, y tratamientos a temperaturas de 500 °C se encuentra que la formación de una capa superficial de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La presencia de esta capa se revela en los datos de rayos x, así como en los espectros de reflexión y transmisión en el intervalo visible-UV.

## Referencias

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic, San Diego, 1990)
2. C.R. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass* (Elsevier, Oxford, 1977).
3. J.S.E.M. Svesson, C.G. Granqvist, *Solar Energy Matter* 12, 391 (1985).
4. C.G. Granqvist, *Solid State Ionics* 53, 479 (1992).
5. M. Ando, T. Kobayashi, S. Tijima and M. Haruta, *J. Mater. Chem.* 7, 1779 (1997).
6. T. Baird, K.C. Campell, P.J. Holliman, R.W. Hoyle, M. Huxam, *J. Mater. Chem.* 9, 599 (1999).
7.  $\mu$ -PDSM Micropowder Diffraction Software.
8. J.R. Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles and J. González-Hernández, *J. Chem. Phys.* 109, 7511 (1998).
9. F. Svegl, B. Orel and M. Hutchins, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 8, 765 (1997).
10. R. A. Nyquist, I. Curtis and M. Putzing, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts* (Academic, San Diego).
11. J. L. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1975), p 63.
12. K.M. Miendziska, B.R. Hollebone and J.G. Cook, *J. Phys. Chem. Solids*, 48, 649 (1987).
13. F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* 82, 378 (1986).
14. A. Durán, J. M. Fernández-Navarro, P. Casariego, and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids* 82, 391 (1986).
15. J.G. Cook and M.P. Van der Meer, *Thin Solid Films*, 144, 165 (1986).
16. P. Ruzakowsky Athey, F.G. Urban III, M.F. Tabet and W.A. McGahan, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 685 (1996).

# Apéndice C

## **Artículo en:**

Journal of Vacuum Science and Technology A.

“Optical and Structural Properties of Sol-gel SiO<sub>2</sub> Layers Containing Cobalt”

A. Ramos-Mendoza, H. Tototzintle-Huitile, A. Mendoza-Galván, y J. González-Hernández.  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.

# Optical and structural properties of sol-gel SiO<sub>2</sub> layers containing cobalt

A. Ramos-Mendoza,<sup>a)</sup> H. Tototzintle-Huitile,<sup>a)</sup> A. Mendoza-Galván,<sup>b)</sup>  
and J. González-Hernández

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798,  
Querétaro,  
Qro. 76001, Mexico

B. S. Chao

Energy Conversion Devices, Inc., 1675 W. Maple Road, Troy, Michigan 48084

(Received 8 September 2000; accepted 12 March 2001)

SiO<sub>2</sub> coatings containing cobalt were prepared using the sol-gel method and the Si to Co nominal atomic ratio in the coatings was varied from 1.3 to 7.1. The structure and optical properties of the coatings, heat-treated in air at 300 and 500 °C, were characterized using optical, x-ray diffraction, and Auger depth profile measurements. The optical transmission data in the UV-visible range, in samples with low cobalt concentrations, show only the absorption bands associated with the tetragonal Co<sup>2+</sup>, regardless of the heat treatment temperature. Coatings with a larger amount of Co treated at 300 °C show absorption bands associated with both tetragonal and octahedral Co<sup>2+</sup>. When these coatings are heat treated at 500 °C, most of the cobalt migrates to the free surface of the coatings, where it is oxidized by the atmospheric oxygen and forms a top layer of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The thickness of the cobalt oxide layer depends on the heat treatment temperature and on the Co concentration. To describe the absorption bands of both tetragonal and octahedral Co, the Lorentz oscillator model was used to represent the complex effective dielectric function of the SiO<sub>2</sub> cobalt doped layers. The frequency dependence of the optical constants, in the UV-visible range for the top cobalt oxide layer, was obtained with a Jellison–Modine model. © 2001 American Vacuum Society. [DOI: 10.1116/1.1369787]

## I. INTRODUCTION

The sol-gel method is an inexpensive and versatile technique, which allows the incorporation of a wide variety of elements, molecules, and nanosized particles into a vitreous matrix. The incorporated species modify in different ways the physical properties of the coatings. In particular, it has been reported that the optical properties of sol-gel prepared SiO<sub>2</sub> coatings are greatly modified by the incorporation of transition metals,<sup>1,2</sup> organic dyes,<sup>3,4</sup> and nanoparticles of different metals, such as Au,<sup>5</sup> Ag,<sup>6</sup> and Cu.<sup>7,8</sup> Details about the preparation and application of materials obtained by the sol-gel process from metalorganic solutions are described in the literature.<sup>9</sup>

Cobalt containing materials are of interest due to their multiple applications, for instance, as decorative (colored),<sup>1,2</sup> protective,<sup>10</sup> electrochromic,<sup>11</sup> magnetic,<sup>12</sup> and catalytic.<sup>13,14</sup> Many studies have been carried out on glasses-containing cobalt.<sup>15,16</sup> In these studies, it was found that among the two valence states of cobalt, Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup>, the former is the most frequently found, in either the fourfold or sixfold coordination to the glass oxygen ions. The optical appearance of a glass coating containing Co<sup>2+</sup> depends on the coordination sites where it is placed. Glasses where the Co<sup>2+</sup> is four-coordinated have a characteristic absorption spectra composed by three bands in the visible range located at approximately 540, 590, and 640 nm and they have a light blue color. The glasses where the Co<sup>2+</sup> is in an octahedral

environment show a less intense absorption spectra in which the bands are shifted to shorter wavelengths and have a pink color. For some glasses, some evidence has been found that indicates the existence of both coordinations.<sup>17,18</sup>

In this work we have analyzed sol-gel made SiO<sub>2</sub> coatings containing Co and compared the results with previous studies in similar samples.<sup>12</sup> New results have been found in samples with cobalt contents higher than in previous studies. The properties of coatings heat-treated in air at 300 and 500 °C were characterized using optical, x-ray, and Auger depth profile measurements. In agreement with previous studies, the absorption spectra of samples with low Co concentration show only bands associated with the tetragonal Co<sup>2+</sup>, regardless of the annealing temperature. Samples with high cobalt concentration, and annealed at 300 °C, show evidence of Co<sup>2+</sup> with both the fourfold and sixfold coordinations. When these coatings are annealing at 500 °C, most of the cobalt migrates to the free surface of the coating, where it is oxidized by the atmospheric oxygen to form a top Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layer. From the optical reflection and transmission measurements, the optical constants of the heat-treated coatings are obtained using appropriate models. For the SiO<sub>2</sub> coatings with Co at tetrahedral and/or octahedral sites, we found that the Lorentz harmonic oscillator model<sup>19</sup> adequately describes their complex dielectric function. On the other hand, the optical response for the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layer is well-described by the Jellison–Modine expression.<sup>20</sup>

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

The coatings were prepared by the sol-gel method on Corning 2947 glass slides using the dip coating procedure.<sup>9</sup>

<sup>a)</sup>Concyteq Fellow. Querétaro, México.

<sup>b)</sup>Electronic mail: amendoza@ciqatq.mx



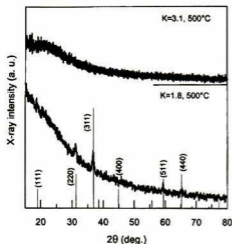


FIG. 1. X-ray patterns from two samples with different Si to Co atomic ratios ( $K$ ) and annealed at 500 °C.

The sol-gel precursor solutions were obtained mixing tetraethyl orthosilicate (TEOS), ethanol, and water at the following molar ratios: ethanol to TEOS, 4 to 1 and water to TEOS, 11.7 to 1. Cobalt nitrate was used as the source of cobalt. Samples with four different Si to Co atomic ratios ( $K$ ) were prepared, and the amount of cobalt nitrate dissolved into the precursor solution was calculated to obtain nominal values of  $K$  of 1.3, 1.8, 3.1, and 7.1. The values of  $K$  assume that all the silicon is converted into silica, and that all the cobalt is dissolved into the precursor solution. The layers were only deposited on one side of the Corning glass and the other side was covered with adhesive tape that was removed after the layer was deposited. This glass side was then cleaned for the optical measurements. The withdrawal speed was fixed at 10.2 cm/min. The coatings were prepared two days after the precursor solution was prepared, because for this aging time the solutions have an optimum viscosity to obtain optically smooth coatings with good adhesion. All samples were dried at a temperature of 180 °C for 10 min under air conditions. Subsequent thermal treatments were performed in air at temperatures of 300 and 500 °C for 10 min. It was found that the thickness of the layers ranged from about 350 to 1650 nm, and were thicker for larger amounts of cobalt.

The transmission and reflection optical measurements at normal incidence were carried out in the UV-visible spectral range from 240 to 840 nm, using a thin film metrology system FilmTek™ 3000, SCI, Inc. The x-ray diffraction measurements were obtained using a Rigaku diffractometer equipped with copper radiation. Auger electron spectroscopy was performed to obtain the depth profile.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. X-ray results

Figure 1 shows the x-ray diffraction data from two coatings annealed at 500 °C, one with  $K = 3.1$  (top) and the other

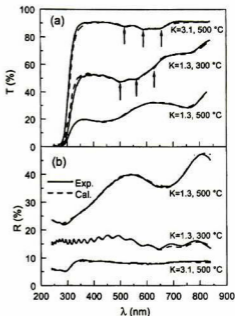


FIG. 2. Transmittance (a) and reflectivity (b) spectra from two  $\text{SiO}_2$  layers with different Si to Co atomic ratios ( $K$ ), treated at the indicated temperatures.

with  $K = 1.8$  (bottom). The pattern belonging to the sample with  $K = 3.1$  only shows a broadband centered at about 23°, which is associated with the glass substrate. Similar patterns were found in samples with lower cobalt contents, regardless of the annealing temperature. For the samples with  $K$  equal to 1.8 annealed at 500 °C, some sharp diffraction lines appear in the pattern. These lines have been identified with the cubic spinel structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and some of the Miller indexes are indicated in Fig. 1. Similar results were obtained in coatings with  $K = 1.3$ .

#### B. Optical results

Figure 2 shows the optical spectra in the UV-visible range for two coatings, one with  $K = 3.1$  and the other with  $K = 1.3$ . The former annealed at 500 °C and the latter at 300 and 500 °C. Figures 2(a) and 2(b) show the transmittance and the reflectivity for these two samples, respectively. The solid curves correspond to the experimental spectra, and the broken curves were calculated using the models that will be described later in the text. In Fig. 2(a), the steep decrease in the transmittance at about 300 nm is due to the absorption of the glass substrate. In this figure, the transmittance for the coating with  $K = 3.1$  in the spectral range where the glass substrate is transparent is above 80% with three weak but appreciable absorption bands located at wavelengths of approximately 525, 591, and 652 nm, indicated by the arrows. This result is similar to previous reports on sol-gel made samples with low cobalt concentration.<sup>1,2</sup> According to previous results, based on the ligand field theory, these three absorption bands are characteristic of  $\text{Co}^{3+}$  in tetrahedral co-

ordination, dissolved into a glass matrix. The absorption spectra of Co<sup>2+</sup> with octahedral coordination also has three main absorption bands but shifted to shorter wavelengths.<sup>2</sup> The reflectivity spectrum for the sample with  $K=3.1$  [Fig. 2(b)] is basically flat with less than 10% reflection in the whole spectral range, this indicates that the coating and substrate have very similar refractive index values. The spectrum also shows weak interference oscillations not resolved at the scale of Fig. 2(b). Coatings with  $K=7.1$  show the same three absorption bands but with lower intensity.

The sample with  $K=1.3$  and annealed at 300 °C shows lower transmittance in the analyzed spectral range [Fig. 2(a), middle curve] than in the previous sample and shows a pale pink color. This spectrum now shows three absorption bands located at wavelengths at approximately 503, 563, and 620 nm, and another band appears at 760 nm. The position of the triplet band is shifted to lower wavelengths, with respect to the one observed for the Co<sup>2+</sup> with the tetrahedral coordination. This shift and the change in color probably indicate the presence of a mixture of both tetrahedral and octahedral Co<sup>2+</sup>. In Co-doped fused silica, a visible triplet band at 515, 610, and 685 nm were found,<sup>17</sup> and the presence of both coordinations was mentioned. The band at 760 nm indicates that some cobalt oxides start to form at this annealing temperature (this statement will be clear after reading the next few lines). The reflectivity spectrum for this sample [Fig. 2(b), middle curve] has values of about 15%, with obvious interference oscillations indicating that the film is now optically different than the glass substrate. After annealing this sample at 500 °C, the transmittance and reflectivity spectra change drastically. The transmittance spectrum [Fig. 2(a), bottom curve] decreases to values between 20% and 30% and contains two strong absorption bands at 760 and 440 nm. The weak absorption bands related with the fourfold and sixfold coordination cobalt are not resolved. Furthermore, the corresponding reflectivity spectrum of this sample shows relatively high values, and no interference fringes are present, as those in the spectrum of the sample annealed at 300 °C.

The optical characteristics in the spectra of Fig. 2, for the sample with  $K=1.3$  and annealed at 500 °C, are very similar to those reported for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films.<sup>21,22</sup>

As it will be shown in the following discussion, in samples with  $K=1.3$  and 1.8 the annealing promotes the migration of the cobalt to the front surface of the sol-gel coating where it is oxidized by the atmospheric oxygen and forms a top layer rich in cobalt. The thickness and composition of this layer depends on the annealing temperature, in samples annealed at 300 °C it is composed of a mixture of SiO<sub>2</sub> and cobalt oxide and in samples annealed at 500 °C this layer is mainly composed of cobalt oxide. On the other hand, in samples with  $K=3.1$  and 7.1, annealed at 300 and 500 °C, the cobalt remains in the volume of the coating in ionic form.

### C. Modeling the optical response

In order to obtain a better description of the experimental results we have fitted the optical transmittance and reflectivity

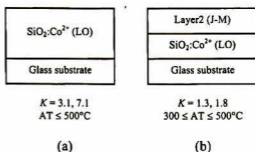


FIG. 3. Models used to describe  $R$  and  $T$  spectra. The values of  $K$  and the annealing temperatures (AT), where each model applies, are indicated as well as the layer dispersion relation (JM or LO) used.

measurements using appropriate models for the specific optical system under consideration. All the fittings were carried out with the software included in the optical instrument, using the modified Levenberg–Marquardt method.

Two different models will be used: one for the samples in which no formation of cobalt oxide is observed because of low cobalt concentration ( $K=3.1$  and  $7.1$ ), and the other, for the samples with high cobalt content, where the cobalt oxide is formed at the top free surface of the coating ( $K=1.3$  and  $1.8$ ).

For samples with  $K=3.1$  and  $7.1$  an air–film–substrate system was considered, where the film is a cobalt doped silica film (SiO<sub>2</sub>:Co<sup>2+</sup>). The refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ) for the glass substrate were obtained from  $R$  and  $T$  measurements on an uncoated slide. For the SiO<sub>2</sub>:Co<sup>2+</sup> coating the dispersion relation used was of the Lorentz oscillator (LO) type, which takes into account the absorption bands introduced by the tetrahedrally coordinated Co. Thus the complex dielectric function is of the form<sup>19</sup>

$$\epsilon(E) = 1 + \frac{A_0^2}{E_0^2 - E^2} + \sum_j \frac{A_j^2}{E_j^2 - E^2 + iE\Gamma_j} \quad (1)$$

where the first two terms describe the optical response of the amorphous SiO<sub>2</sub> matrix, and the three terms in the summation describe the three absorption bands due to the presence of the tetrahedral Co<sup>2+</sup>. In Eq. (1),  $A_j$ ,  $E_j$ , and  $\Gamma_j$  are the amplitude, position, and damping of the  $j$ th oscillator, respectively. The eleven unknown parameters in Eq. (1) plus the film thickness are fitting parameters. Figure 3(a) shows schematically the structure of this type of sample. The calculated transmittance [Fig. 2(a), top curve] and reflectivity [Fig. 2(b), bottom curve] are shown as the broken curves. As can be seen, there is agreement with the experimental measurements. The optical constants,  $n$  and  $k$ , for this coating are shown with continuous lines in Figs. 4(a) and 4(b), respectively. The practical absorption coefficient  $\alpha_{\text{pract}}$  is defined as the optical density divided by the thickness and the equivalent weight percent of metal oxide;<sup>17</sup> Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in our case. Since we have obtained  $k$ , in Fig. 4(c) we have plotted  $\alpha_{\text{pract}} = 4\pi k / (\lambda \text{ wt } \%)$ , which is an equivalent definition. For  $K=3.1$  the equivalent weight percent is 20 wt %. The

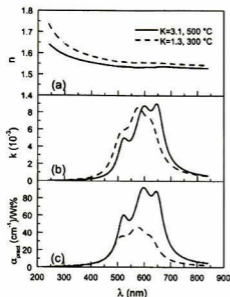


Fig. 4. Calculated optical constants for the Co doped SiO<sub>2</sub> layer (a) and (b). (c) Practical absorption coefficient.

position of the oscillators  $E_j$  ( $j=1-3$ ) are given in Table I and are in agreement with that of fourfold coordination.<sup>2</sup> The calculated film thickness was 355 nm.

As was previously pointed out, the structure of heat-treated coatings with  $K=1.3$  and 1.8 is composed of two layers on the glass substrate, as in Fig. 3(b): air-layer 2-layer 1-substrate. From x-ray data it has been determined that in samples heated at 500 °C, layer 2 is mainly composed of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, which explains the relatively high values in the  $R$  spectrum. For this reason, we first looked for a dispersion relation to describe the dielectric response of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. We found that the  $n$  and  $k$  spectra reported in Ref. 21, for wavelengths shorter than 900 nm, can be described by the Jellison–Modine (JM) expression for the complex dielectric function,<sup>20</sup>

$$\epsilon_2(E) = \sum_j \frac{A_j^2 E_j \Gamma_j (E - E_g)^2}{(E^2 - E_j^2)^2 + \Gamma_j^2 E^2} \frac{1}{E},$$

$$E > E_g = 0, \quad E \leq E_g, \quad (2)$$

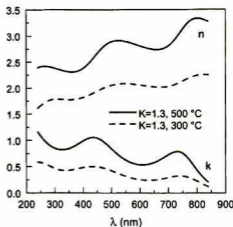


Fig. 5. Calculated optical constants for the top layer in sample with  $K=1.3$ , annealed at 300 and 500 °C.

where  $E_g$  is the band gap and  $A_j$ ,  $E_j$ , and  $\Gamma_j$  are the amplitude, position, and damping of the  $j$ th oscillator, respectively. The corresponding real part in Eq. (2) is obtained by a Kramers–Kronig integration. This provides starting values for the parameters describing the optical response of layer 2. On the other hand, layer 1 consists of a SiO<sub>2</sub>:Co<sup>2+</sup> layer, with a dispersion relation of the type described by Eq. (1). The initial values for the optical parameters of layer 1 were obtained from fitting the  $R$  and  $T$  spectra in a coating annealed at 180 °C, where the cobalt oxide is not yet formed. In samples with the double layer, the fitting procedure was the following: first, the parameters of layer 1 were fixed and those of layer 2 were varied freely, then the parameters of layer 2 were fixed and those of layer 1 were varied freely. This cycle was repeated until the best fit was obtained. The results are shown in Fig. 2 where the experimental and calculated  $R$  and  $T$  spectra are compared. In Table I are listed the energy positions of the oscillators considered for each layer. For the sample with  $K=1.3$  and annealed at 300 °C the calculated thickness for layer 2 and layer 1 was 34 and 1620 nm, respectively. The broken curves in Figs. 4 and 5 show the  $n$  and  $k$  spectra of layer 1 and layer 2, respectively.

The effects of the Co concentration on the optical constants of the SiO<sub>2</sub>:Co<sup>2+</sup> layers are clearly seen in Fig. 4.

TABLE I. Energy positions of the optical transitions observed for the different types of materials. Values in parenthesis are in eV.

	Layer	$E_1$ (nm)	$E_2$ (nm)	$E_3$ (nm)
SiO <sub>2</sub> :Co <sup>2+</sup>				
$K=3.1$ and 7.1 (500 °C)	Single	650 (1.908)	594 (2.086)	519 (2.39)
SiO <sub>2</sub> :Co <sup>2+</sup>				
$K=1.3$ and 1.8 (300 °C)	1	627 (1.98)	574 (2.16)	508 (2.44)
CoO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub>				
$K=1.3$ and 1.8 (300 °C)	2	770 (1.61)	484 (2.56)	228 (5.44)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				
$K=1.3$ and 1.8 (500 °C)	2	765 (1.62)	466 (2.66)	193 (6.4)

Larger Co concentrations increase the  $n$  values, indicating a more dense and/or polarizable medium. Also, the increase in Co from  $K=3.1$  to  $K=1.3$  results in a displacement of the absorption bands to shorter wavelengths. For  $K=1.3$ , the equivalent Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> weight percent is 40 wt%, and the corresponding practical absorption coefficient is shown in Fig. 4(c) as broken lines. As is known, in some Co-doped glasses, the practical absorption coefficient due to sixfold coordination sites have lower values than those due to fourfold coordination by a factor of about 10.<sup>15,16</sup> However, in Co-doped fused silica<sup>17</sup> the intensities of the bands at long and short wavelengths associated with 4- and 6-coordinated sites, respectively, differ only by a factor slightly larger than 2. Therefore the difference in intensities and the shift between the spectra in Fig. 4(c), as well as the change in the color of the coatings, suggest the presence of both environments for the Co<sup>2+</sup> ions for  $K=1.3$ . From the fitting an  $E_g$  value of 1.23 eV is obtained and the central energies are listed in Table I. The first two bands  $E_1$  and  $E_2$  have been reported before,<sup>21</sup> and they have been assigned to transitions related with charge transfer processes. The  $E_1$  of the Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup> type and the  $E_2$  with the ligand to metal charge transfer O<sup>2-</sup>→Co<sup>2+</sup>.<sup>23</sup> The third oscillator represents a higher energy ligand to metal charge-transfer band. The thickness for the cobalt oxide layer was 43.6 nm. Figure 5 shows the optical constants for this phase, which are in good agreement with those previously published for Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films obtained by different methods.<sup>21,24</sup> In Fig. 5 it is seen that the calculated optical constants for the top layer in the sample annealed at 300 °C show a similar dispersion than that annealed at 500 °C, but with lower values. This agrees with the model proposed in which this layer is composed of a mixture of both SiO<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### D. Auger depth profiles

Auger depth profiles for oxygen, silicon, and cobalt were taken in some samples. The results are shown in Fig. 6 for samples with two different Co concentrations:  $K=3.1$ , annealed at 500 °C (top) and  $K=1.3$ , annealed at 300 °C (middle) and 500 °C (bottom). As seen in Fig. 6(a), the Co, Si, and O atomic concentrations for the coating with  $K=3.1$  are approximately 12%, 28%, and 60%, respectively, and are basically constant throughout the film. Figure 6(b) shows the Auger results for the coating with  $K=1.3$  annealed at 300 °C. In the top part of the film the concentration of Co increases and Si concentration decreases. The latter indicates that the Co has migrated to the surface of the coating to form a layer that consists of a mixture of cobalt oxide and SiO<sub>2</sub>. The thickness of this layer is about 25 nm, in good agreement with the results from the optical data. For deeper positions in the film, the atomic concentrations remain basically constant at values of 21%, 27%, and 52% for Co, Si, and O, respectively. For the sample with  $K=1.3$  and after annealing at 500 °C the Auger depth profiles are shown in Fig. 6(c). In this figure the thickness of the front layer with a larger amount of cobalt has increased to about 40 nm, which again is in good agreement with the result obtained from the

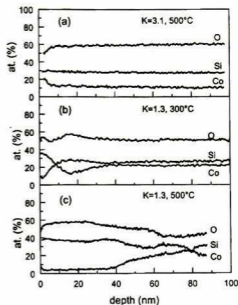


Fig. 6. Auger depth profile from two samples with different Si to Co atomic ratios ( $K$ ).

optical analysis. In this layer the oxygen to cobalt atomic ratio is about 0.68, lower than that corresponding to Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.75), and about 5 at. % of Si is still detected. This basically indicates that a small amount of silicon oxide remains in the Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> layer.

#### IV. CONCLUSIONS

The optical constants of SiO<sub>2</sub> layers containing cobalt, prepared by the sol-gel technique, have been obtained from optical reflection and transmission measurements. It was found that in samples with low Co concentrations, most of the cobalt is at fourfold coordination sites, regardless of the annealing temperature. In coatings with high Co concentration and annealed at 300 °C, the cobalt is found in both fourfold and sixfold coordinated sites. At this annealing temperature some cobalt migrates to the free surface of the coating and forms a layer containing a mixture of Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>. When these samples are annealed at 500 °C, more cobalt migrates to the coating surface forming a layer mainly composed of Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The thickness and composition of these layers have been determined using optical, x-ray, and Auger depth profile measurements.

#### ACKNOWLEDGMENT

This work was partially supported by CONACYT from México.

<sup>1</sup>F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 378 (1986).

<sup>2</sup>A. Durán, J. M. Fernández Navarro, P. Casariego, and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 391 (1986).

<sup>3</sup>H. Nakazumi, T. Tarao, S. Taniguchi, and H. Nabto, *Proc. SPIE* **3136**, 159 (1997).

- <sup>4</sup>L. L. Díaz-Flores, J. J. Pérez-Bueno, F. J. Espinoza-Beltrán, J. F. Pérez-Robles, R. Ramírez-Bon, Y. V. Vorobiev, and J. González-Hernández, *Microelectron. Eng.* **51**–52, 659 (2000).
- <sup>5</sup>H. Kozuka, *Proc. SPIE* **3136**, 304 (1997).
- <sup>6</sup>G. De, A. Licciulli, C. Massaro, L. Tapfer, M. Catalano, G. Battaglin, C. Meneghini, and P. Mazzoldi, *J. Non-Cryst. Solids* **194**, 225 (1996).
- <sup>7</sup>M. Nogami, Y. Abe, and A. Nakamura, *J. Mater. Res.* **10**, 2648 (1995).
- <sup>8</sup>A. Mendoza-Galván, J. F. Pérez-Robles, F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, Y. V. Vorobiev, J. González-Hernández, and G. Martínez, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1103 (1999).
- <sup>9</sup>C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Academic, New York, 1990).
- <sup>10</sup>R. N. Singh, J.-F. Koenig, G. Poillerat, and P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1408 (1990).
- <sup>11</sup>P. S. Patil, L. D. Kadam, and C. D. Lokhande, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **53**, 235 (1998).
- <sup>12</sup>J. W. D. Martens, W. L. Peeters, H. M. van Noort, and M. Erman, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 411 (1985).
- <sup>13</sup>K. E. Coulter and A. G. Sault, *J. Catal.* **154**, 56 (1995).
- <sup>14</sup>M. E. Baydi, G. Poillerat, J. L. Rehspringer, J. L. Gautier, J.-F. Koenig, and P. Chartier, *J. Solid State Chem.* **109**, 281 (1994).
- <sup>15</sup>C. R. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass* (Elsevier, Amsterdam, 1977), pp. 42–44.
- <sup>16</sup>G. H. Siegel, Jr., in *Treatise on Materials Science and Technology. Vol. 12, Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation*, edited by M. Tomozawa and R. Doremus (Academic, New York, 1978), pp. 48–50.
- <sup>17</sup>P. C. Schultz, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 309 (1974).
- <sup>18</sup>A. Paul, *J. Non-Cryst. Solids* **15**, 517 (1974).
- <sup>19</sup>G. E. Jellison, Jr., *Thin Solid Films* **234**, 416 (1993).
- <sup>20</sup>G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 371 (1996); **69**, 2137 (1996).
- <sup>21</sup>P. Ruzakowski Athey, F. K. Urban II, M. F. Tabet, and W. A. McGahan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 685 (1996).
- <sup>22</sup>W. Estrada, M. C. A. Fantini, S. C. De Castro, C. N. Polo da Fonseca, and A. Gorenstein, *J. Appl. Phys.* **74**, 5835 (1993).
- <sup>23</sup>K. M. E. Miedzinska, B. R. Hollebone, and J. G. Cook, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 649 (1987).
- <sup>24</sup>J. G. Cook and M. P. Van der Meer, *Thin Solid Films* **144**, 165 (1986).

# Apéndice D

## **Artículo en extenso en:**

Material Research Society Symposium Proceedings.

"Formation of a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  top layer in  $\text{SiO}_2$  cobalt containing coatings sol-gel obtained"

H. Tototzintle-Huitle, A. Ramos-Mendoza, A. Mendoza-Galván, y J. González-Hernández, and B. S. Chao.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro.

## Formation of a $\text{Co}_3\text{O}_4$ Top Layer in $\text{SiO}_2$ Cobalt Containing Coatings Sol-gel Obtained

H. Tototzintle-Huitle<sup>1</sup>, A. Ramos-Mendoza<sup>1</sup>, A. Mendoza-Galván<sup>1</sup>, J. González-Hernández<sup>1</sup>, and B. S. Chao<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798, C.P. 76001, Querétaro, Qro., México.

<sup>2</sup>Energy Conversion Devices, Troy, MI.

### ABSTRACT

$\text{SiO}_2$  coatings containing cobalt were prepared on glass substrates using the sol-gel method. It has been found that in coatings with a Si to Co ratio of 1.3, a layer of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is formed at the free surface of the coating upon thermal annealings in air. The properties of the coatings were studied using optical, x-ray and Auger depth profile measurements. The thermal annealings in the temperature range of 300 to 500 °C, in steps of 50 °C, were performed for 10 min. Some samples were subjected to an isothermal annealing at 400 °C for different times from 10 to 210 min. From the x-ray diffraction patterns the cubic spinel structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  was detected after the thermal treatments. The optical reflection and transmission spectra for each annealing temperature and annealing time, are described with an air- $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ : $\text{Co}^{2+}$ -substrate system. From this, the cobalt oxide thickness was obtained as a function of the annealing temperature and annealing time. From the Arrhenius plots, in the temperature range studied, it was found that the activation energy for the growth of the cobalt oxide layer is 0.41 eV. The layer thickness follows a parabolic behavior with time, which suggests a diffusion-controlled process. The Auger depth profiles obtained from a sample annealed at 500 °C confirm the optical model used.

### INTRODUCTION

The sol-gel method is an inexpensive and versatile technique, which allows the incorporation of a wide variety of elements, molecules and nanosized particles into a vitreous matrix. The incorporated species modify strongly the physical properties of the coatings, in particular the optical properties. Details about the preparation and applications of sol-gel obtained materials are described in the literature [1]. The chemical state of incorporated metals depends on the preparation conditions and on the nature of the post-deposition thermal treatments (oxidizing or reducing atmospheres). In  $\text{SiO}_2$  sol-gel derived materials, previous works have shown that metals can be incorporated in the form of ions [2-4], metal oxide particles [2-5] or nanosized metal particles [6-8]. In all the literature cited above, the incorporated species are found homogeneously distributed in the volume of the matrix. In a previous work it has been found that in  $\text{SiO}_2$  coatings with high Co content, a thin layer of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is formed at the free surface of the coating after thermal annealing in air [9]. In the present work, the mechanism involved in the formation of this cobalt oxide layer in coatings with a Si to Co atomic ratio of 1.3 was studied. The characterization was carried out using x-ray, optical and Auger depth profile measurements. From the analysis of the optical data, an activation energy of 0.41 eV has been obtained for the growth of the

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> top layer. Analysis of the isothermal treatments shows that the layer thickness has a parabolic time dependence. The latter suggest a diffusion-controlled process.

## EXPERIMENTAL DETAILS

The coatings were prepared by the sol-gel method on 2947 Corning glass slides using the dip coating apparatus [1]. The sol-gel precursor solutions were obtained mixing tetraethyl orthosilicate (TEOS), ethanol and water at the molar ratios (water:ethanol:TEOS) of 11.7:4:1, respectively. Cobalt nitrate was used as the source of cobalt. A nominal Si to Co atomic ratio of 1.3 was calculated, assuming that all Si is converted in silica and that all cobalt is dissolved into the precursor solution. The coatings were deposited only on one side of the glass substrate, with a withdrawal speed of 10.2 cm/min. After deposition, all samples were dried at 180 °C for 10 min. One set of samples was thermally annealed in air for 10 min, at temperatures from 300 to 500 °C in steps of 50 °C. Another set of samples was prepared four day after the solution was made and annealed at 400 °C at different times ranging from 10 to 210 min. The thickness of the coatings were of about 620 and 760 nm for the first and second set, respectively.

The x-ray diffraction measurements were obtained using a Rigaku diffractometer equipped with copper radiation. The optical transmission and reflection measurements at normal incidence were carried out in the UV-visible spectral range from 240 to 840 nm, using a thin film metrology system FilmTek™ 3000, SCI, Inc. Auger electron spectroscopy was performed to obtain the depth profile.

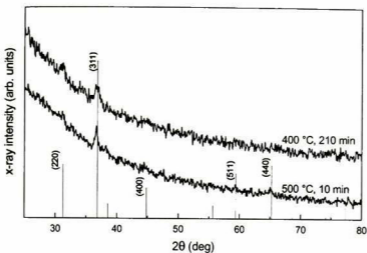
## DISCUSSION

Figure 1 shows the x-ray diffraction data from two coatings; one after annealed at 500 °C by 10 min and the other after annealed at 400 °C for 210 min. In both patterns the sharp diffraction lines were identified with the cubic spinel structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, some of the Miller indexes for that oxide are indicated. The patterns from samples annealed at temperatures lower than 500 °C for 10 min, and from those annealed for times shorter than 210 min at 400 °C, show less intense cobalt oxide diffraction lines.

The evolution of the transmission and reflection experimental spectra (continuous lines) for increasing annealing temperature in the range of 300 to 500 °C, are shown in Figs. 2(a) and 2(b). In this figures the dotted lines are calculated spectra with a model that will be described later in the text. Figures 2(c) and 2(d) show the transmission optical spectra from coatings annealed at 400 °C as a function of annealing time. The steep decrease in the transmission spectra in Figs. 2(a) and 2(c) at about 300 nm is due to the absorption of the glass substrate.

The increase in the annealing temperature produces a decrease in the transmission values (Fig. 2a) and an increase in the reflection (Fig. 2b), in the whole spectral range. In addition, the transmission spectrum from the sample annealed at 300 °C shows absorption bands at approximately 510, 560, 630 and 760 nm. The position of the first three bands indicates the presence of Co<sup>2+</sup>, in the SiO<sub>2</sub> matrix, with both the four and the six-fold coordination [2,3], that is a cobalt doped SiO<sub>2</sub> coating (SiO<sub>2</sub>:Co<sup>2+</sup>). These three bands associated with Co<sup>2+</sup> ions are less resolved as the annealing temperature increases. It is also



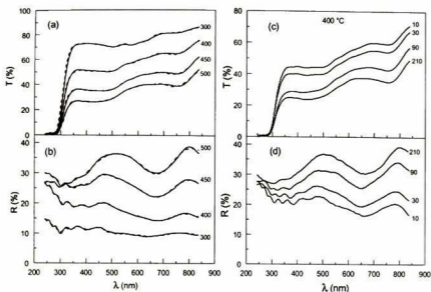


**Figure 1.** X-ray patterns from two samples annealed at the indicated conditions.

observed that, the band at 760 nm becomes more intense with the increase in the annealing temperature, and a new band appears at about 470 nm. The latter two bands are characteristic of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  compound [10,11]. In Fig. 2(b) the reflection spectra show some interference fringes, being better appreciated for wavelengths shorter than 400 nm. The increase of the reflection values with annealing temperature indicate that a new phase is being formed at the front surface of the coating with a refractive index different than that of the rest of the coating and substrate.

Figures 2(c) and 2(d) show respectively the optical transmission and reflection spectra for samples annealed at 400 °C for different annealing times. It can be noticed that all the optical characteristics discussed above for the samples annealed at different temperatures are also present in these spectra. In the later figures, can be observed that the transmission decreases and that the reflection increases with the increase in the annealing time

From the x-ray and optical results discussed above, one can deduce that a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layer can be formed on the free surface of the  $\text{SiO}_2:\text{Co}^{2+}$  coating, either by increasing the annealing temperature from 300 to 500 °C or by annealing at a fixed temperature of 400 °C for various periods of time from 10 to 210 min. The optical spectra of the coatings were analyzed using the optical model of the type  $\text{air-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2:\text{Co}^{2+}$ -glass substrate. In this model, the optical response of the two layers,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{SiO}_2:\text{Co}^{2+}$ , are described by a generalized form of the Jellison-Modine expression [12] and by the Lorentz oscillator model [13], respectively. The details about of the fitting procedure will be published elsewhere [9]. Fitting the parameters in the model we obtained the calculated spectra represented by the dotted lines in Figures 2(a) and 2(b). Similar results were found for the spectra shown in Figures 2(c) and 2(d). From the fitting procedure, the calculated thickness of the top layer was obtained as function of both the annealing temperature and the annealing time. The results are shown in Figure 3(a), where the solid circles are for different annealing temperature and the solid squares for various annealing times. It can be noticed that as the annealing temperature increases from 300 to 500 °C, the top layer



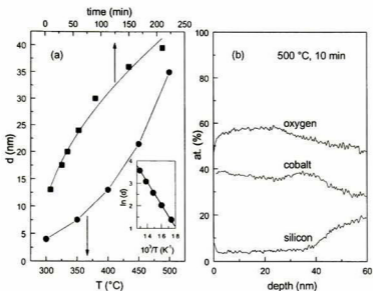
**Figure 2.** (a) and (b) Optical spectra from samples annealed by 10 min at the indicated temperatures in °C. (c) and (d) Optical spectra from samples annealed at 400 °C by the time indicated in min.

growths from 4 to 35 nm. In the insert of Figure 3(a), an Arrhenius plot for the growth of this top layer gives an activation energy of  $E_A=0.41$  eV, which is twice the activation energy for diffusion of cobalt in tetragonal zirconia [14]. In the case of samples annealed at 400 °C, the thickness for the top layer are between 13 and 40 nm, for the considered times. The parabolic behavior of thickness with annealing time suggests a diffusion-controlled process [15]. This means that the cobalt diffuses throughout of the  $\text{SiO}_2$  matrix to the free surface of the coating where it is oxidized by the atmospheric oxygen, increasing the thickness of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  top layer.

In Figure 3(b) is shown the Auger depth profile for oxygen, silicon and cobalt taken in a sample annealed at 500 °C by 10 min. It can be observed that at the free surface of the coating a Co and O rich layer is formed, with a thickness of about 40 nm. In this top layer there are few atomic percent of Si. These data show that cobalt has migrated to the coating surface to form a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  rich layer. This top layer is detected by the x-ray measurements, supporting the optical model.

## CONCLUSIONS

It has been shown that in sol-gel made  $\text{SiO}_2$  coatings with high cobalt content, the formation of a rich  $\text{Co}_3\text{O}_4$  top layer is promoted by thermal annealing. This was deduced from x-ray, optical and Auger depth profile measurements. The rate of growth of the top  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layer, as a function of annealing temperature and annealing time, was deduced from transmission and reflection measurements. From the measurements as a function of



**Figure 3.** (a) Dependence of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  layer thickness on the annealing parameters. (b) Auger depth profile from a sample annealed at the indicated conditions.

temperature, an activation energy for the growth process of 0.41 eV was found. From the isothermal treatment, it is found that the layer thickness follows a parabolic time dependence.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by CONACyT from México by project No. 31303-U.

## REFERENCES

1. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Academic Press, New York, 1990).
2. F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 378 (1986).
3. A. Durán, J. M. Fernández Navarro, P. Casariego, and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 391 (1986).
4. J. M. Yáñez-Limón, J. F. Pérez-Robles, J. González-Hernández, R. Zamorano-Ulloa, and D. Ramírez-Rosales, *Thin Solid Films* **373**, 184 (2000).
5. J. F. Pérez-Robles, F. J. García-Rodríguez, S. Jiménez-Sandoval, and J. González-Hernández, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 1099 (1998).
6. A. Mendoza-Galván, J. F. Pérez-Robles, F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, Y. V. Vorobiev, J. González-Hernández, and G. Martínez, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1103 (1999).

7. G. De, M. Gusso, L. Tapfer, M. Catalano, F. Gonella, G. Mattel, P. Mazzoldi, and G. Battaglin, *J. Appl. Phys.* **80**, 6734 (1996).
8. G. Ennas, A. Mei, A. Musinu, G. Piccaluga, G. Pinna, and S. Solinas, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 587 (1998).
9. A. Ramos-Mendoza, H. Tototzintle-Huitle, A. Mendoza-Galván, J. González-Hernández, and B. S. Chao, *J. Vac. Sci. Technol. A*, to be published.
10. W. Estrada, M. C. A. Fantini, S. C. de Castro, C. N. Polo da Fonseca, and A. Gorenstein, *J. Appl. Phys.* **74**, 5835 (1993).
11. P. Ruzakowski Athey, F. K. Urban III, M. F. Tabet, and W. A. McGahan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 685 (1996).
12. G. E. Jellison Jr. and F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 371 (1996); 69, 2137(E) (1996).
13. G. E. Jellison Jr., *Thin Solid Films* **234**, 416 (1993).
14. H. C. Zeng, J. Lin and K. L. Tan, *J. Mater. Res.* **10**, 3096 (1995).
15. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2<sup>nd</sup> ed. (Oxford University Press, New York, 1999) p. 305.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA SRITA. ALICIA RAMOS MENDOZA, TITULADA: "EFECTOS DE LA ADICION DE  $Co$  EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE  $SiO_2$  OBTENIDAS POR SOL-GEL", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTITRÉS DÍAS DEL MES DE NOVIEMBRE DE DOS MIL UNO.



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN  
Director de Tesis



DR. JESÚS GONZÁLEZ HERNÁNDEZ  
Sinodal



DR. JOSE MARTÍN YÁNEZ LIMÓN.  
Sinodal



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003794