



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

*"Influencia del flujo en la estructura, composición y propiedades ópticas de películas delgadas nanoestructuradas de óxido de cerio."*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO  
DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

ISMAEL PONCE ROSAS



DIRECTOR DE TESIS:  
DR. MARIO FIDEL GARCÍA SÁNCHEZ

CIUDAD DE MÉXICO

2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno  
Ponce Rosas  
Ismael  
55-2060-6789  
Universidad Nacional Autónoma  
de México  
Facultad de Ciencias  
Física
2. Propietario:  
Dr. Guillermo Santana  
Rodríguez.
3. Propietario:  
Dr. Mario Fidel García Sánchez.
4. Propietaria:  
Dra. Bertha Molina Brito.
5. Suplente:  
Dra. Monserrat Bizarro Sordo.
6. Suplente:  
Prof. Andrés Valentín Porta  
Contreras.

## **Agradecimientos:**

Agradezco al **Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM** por haberme permitido realizar este trabajo.

Al **Dr. Guillermo Santana Rodríguez**, por permitirme trabajar dentro de su grupo, y por su apoyo en material y en conocimientos.

Igualmente a la **Dra. Issis Claudette Romero Ibarra**, por su apoyo con sus conocimientos.

A la **Dra. Bertha Molina Brito, Dra. Monserrat Bizarro Sordo, y al Prof. Andrés Valentín Porta Contreras**, por su gran aportación a este trabajo.

Agradezco la colaboración de:

**Josué Esaú Romero Ibarra**

**Carlos Flores Morales**

**Omar Novelo Peralta**

Técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

**Luis Lartundo Rojas**

**José Alberto Andraca Adame**

Técnicos académicos del Centro de Nanociencia y Nanotecnología del IPN

**Amaury Serrano Lázard**

Estudiante de Posgrado del IIM UNAM, que me apoyó igualmente con su experiencia y conocimientos.

Se agradece también a todas las instituciones que han contribuido a financiar este Proyecto: al CONACyT, a través del Proyecto 1373 de la convocatoria de Problemas Nacionales 2015 y a través la Red de Almacenamiento de Energía; a la SECITI-CDMX con número de convenio 071-2016 y al Instituto Politécnico Nacional por los proyecto SIP 20172276 y 20170488.

Y sobre todo a mi asesor **Mario Fidel García Sánchez**, por su apoyo y conocimiento incondicional.

## **Con todo cariño:**

A mis padres que en paz descansen, mi familia, hermanos cuñadas sobrinos, tíos y todos que estuvieron siempre apoyándome en lo que pudieron ayudarme.

Al Prof. **Andrés Valentín Porta Contreras** y al Prof. **Javier Fernández García**, dos grandes profesores de la facultad, de gran conocimiento, y además grandes personas, a los cuales les debo gran parte de mi formación tanto como persona, como en conocimiento, y no tengo palabras para agradecerles lo que me brindaron, muchas gracias.

A la Dra. **Issis Claudette Romero Ibarra**, con mucho cariño y respeto, que me brindo su confianza apoyo, gran conocimiento, profesionalismo, y compromiso, además de ser una gran persona y un gran ser humano.

A la Dra. **Bertha Molina Brito**, Dra. **Montserrat Bizarro Sordo**, y al Dr. **Guillermo Santana Rodríguez**, que me apoyaron con su gran conocimiento, sus grandes consejos, y sobre todo su gran amistad.

A la Dra. **Betsabeé Marel Monroy Peláez** (que en paz descansa), una muy fina persona que siempre me dio ánimos y su apoyo en todos los aspectos, y grandes consejos.

A **Josué Esaú Romero Ibarra**, **Carlos Flores Morales**, **Omar Novelo Peralta**, y **Amaury Serrano Lázard** que siempre me apoyaron con sus grandes conocimientos, y consejos.

A los profesores **Alejandro Plutarco Constantino González y Hernández**, **José Luis Navarro Urrutia**, **Antonio González Guzmán**, **Rosa María Hernández Trejo**, **Ricardo César Arzate Trujillo**, grandes personas y grandes profesores que siempre me apoyaron como amigos y como profesores.

A mis amigos, que son muchos y no cabrían si los escribo a todos, gracias porque siempre estuvieron conmigo.

A la **Facultad de Ciencias de la UNAM**, que para mí fue un gran honor y gran orgullo haber realizado mis estudios en esta gran institución, la cual estará siempre en mi corazón.

**Y finalmente sobre todo y con mucho cariño a mi asesor Dr. Mario Fidel García Sánchez**, que me brindo su confianza, conocimiento, apoyo, sacrificio, y paciencia para terminar este trabajo.

A todos les agradezco haber estado conmigo, sobre todo en mis momentos más difíciles.



**MATEA, grupo de investigación al cual pertenezco.**

# Índice

<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	3
1.1 Nanomateriales	5
1.2 Óxido de cerio nanoestructurado	9
1.3 Rocío pirolítico ultrasónico	10
1.4 Técnicas de caracterización	14
1.4.1 Difracción de rayos X	15
1.4.1.1 Fundamentos	15
1.4.1.2 Componentes instrumentales	16
1.4.1.3 Métodos de difracción de rayos X	19
1.4.2 Microscopía electrónica de barrido	20
1.4.3 Fotoluminiscencia	23
1.4.4 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X	25
<b>Capítulo 2. Metodología Experimental</b>	27
2.1 Obtención de películas delgadas por rocío pirolítico	27
2.2 Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido	27
2.3 Microscopía electrónica de barrido	27
2.4 Difracción de rayos X	28
2.5 Espectrometría de fotoelectrones de rayos X	28
2.5 Fotoluminiscencia	28
<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión</b>	30
3.1 Estudio morfológico de las películas	31
3.1.1 Influencia de un tratamiento térmico en la morfología	35
3.2 Estudio estructural de las películas	37
3.3 Análisis químico de las películas	40
3.4 Propiedades ópticas	43
<b>Conclusiones</b>	46
<b>Referencias Bibliográficas</b>	47

## Introducción

El óxido de cerio ha ganado mucho interés en la actualidad debido a sus propiedades físicas y químicas, lo que le concede un lugar importante en aplicaciones relacionadas con la energía y en el desarrollo de tecnologías emergentes para el control ambiental. El óxido de cerio se utiliza en dispositivos electrónicos como memorias de acceso aleatorio dinámico, condensadores de tamaño pequeño, películas superconductoras de alta temperatura, aislantes en estructuras de silicio, sensores de gases, sensores de temperatura, sensores de humedad y dosímetros. Este material es uno de los más estudiados para aplicaciones en celdas de combustible. También ha sido reportado como catalizador para la eliminación de contaminantes emitidos por los coches y para el desarrollo de membranas de transporte de oxígeno. Para muchas de estas aplicaciones, el óxido de cerio nanoestructurado es muy interesante, pues mejora la reactividad redox y el transporte de oxígeno con respecto a los materiales en bulto.

En general, los materiales y estructuras a escala nanométrica han atrapado un gran interés en la actualidad, debido a que las restricciones en su tamaño casi siempre producen propiedades físico-químicas cualitativamente diferentes a sus contrapartes en bulto. La ciencia de estos fenómenos que ocurren a escala nanométrica tiene sus propios principios físicos y descripciones teóricas que apenas estamos en el proceso de entender. Un paso importante en el desarrollo de la nanotecnología, que implica la conversión del conocimiento en soluciones tecnológicas útiles, es exactamente la adquisición de este conocimiento científico fundamental.

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas policristalinas de óxidos de cerio con tamaños de grano menores a 20 nm. Las películas se prepararon por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, una técnica económica que permite obtener películas densas y homogéneas. Se estudió la influencia del flujo de gas director y de arrastre en la estructura y propiedades ópticas de las películas. Para esto se prepararon dos series, la serie 1 a flujos altos (1.0 L/min y 1.5 L/min para el gas de transporte y director, respectivamente) y la serie 2 a flujos bajos (0.5 L/min y 1.0 L/min para el gas de transporte y director, respectivamente). Para cada serie se varió la temperatura del sustrato manteniendo los otros parámetros fijos, buscando encontrar las condiciones óptimas para el crecimiento de la película. La morfología y composición se caracterizó por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X; mientras que sus propiedades ópticas se caracterizarán por fotoluminiscencia.

Acorde a lo anterior, este trabajo se basa en dos hipótesis:

1. Por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es posible obtener películas delgadas nanoestructuradas, densas y homogéneas de óxido de cerio.
2. Las propiedades estructurales y ópticas de las películas se podrán variar disminuyendo el tamaño de grano, lo que a su vez se puede modificar variando los parámetros de depósito y la solución de partida.

El **objetivo principal** de este trabajo es la *síntesis y caracterización estructural y óptica de películas nanoestructuradas de óxido de cerio por rocío pirolítico*. Se elige la técnica de rocío pirolítico por ser una técnica económica, escalable a la industria y que



permite obtener materiales homogéneos y densos. A partir de este objetivo principal proponemos los siguientes objetivos particulares:

1. Optimizar las condiciones de crecimiento para obtener películas delgadas nanoestructuradas de óxido de cerio por la técnica de rocío pirolítico.
2. Caracterizar estructuralmente las películas preparadas buscando obtener películas densas, homogéneas y sin fracturas que puedan afectar el material para la aplicación buscada.
3. Estudiar los efectos de un tratamiento térmico sobre las películas obtenidas.
4. Hacer una caracterización óptica de las películas.

La tesis está dividida en tres capítulos.

- El **Capítulo I** resume algunas propiedades y aplicaciones del óxido de cerio nanoestructurado, los métodos de obtención y de caracterización reportados.
- El **Capítulo II** describe la parte experimental y las particularidades de los equipos de caracterización utilizados en el trabajo.
- En el **Capítulo III** se muestran y se discuten los resultados obtenidos.
- Por último se añaden las **Conclusiones** y **Referencias bibliográficas** utilizadas para este trabajo.

## Capítulo 1. Antecedentes

El rápido desarrollo de la tecnología requiere la búsqueda continua de nuevos materiales que mejoren el desempeño de los dispositivos o procesos existentes. Esta búsqueda de nuevos materiales no se refiere en general a nuevos elementos químicos, sino a modificar la síntesis, estructura o composición de los materiales ya existentes para encontrar nuevas propiedades o mejorar las ya existentes [1].

Uno de los materiales que ha ganado mucho interés en la actualidad debido a sus propiedades físicas y químicas es el óxido de cerio. El cerio, que debe su nombre al asteroide Ceres, es el elemento más abundante de las tierras raras (figura 1). Su símbolo es Ce y tiene número atómico 58. Es uno de los 14 elementos químicos que siguen al lantano en la tabla periódica, denominados por ello lantánidos. Fue descubierto, como óxido, en 1803 por los químicos suecos Jöns Jakob Berzelius y Wilhelm Hisinger, y en el mismo año e independientemente, por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth. Tiene una configuración electrónica  $[Xe] 4f^2 6s^2$ , y presenta dos estados de oxidación  $3^+$  y  $4^+$ .

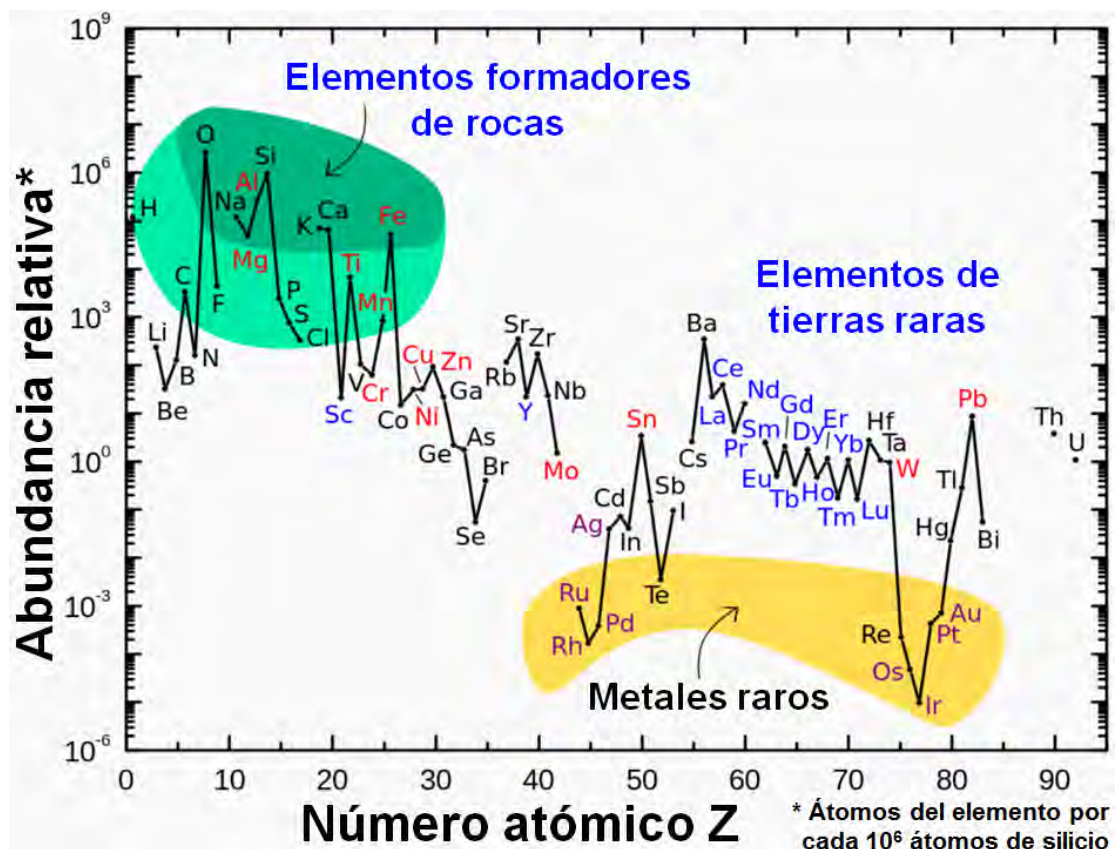


Figura 1. Abundancia relativa de los elementos respecto a la del silicio.

Por otra parte, el óxido de cerio IV ( $CeO_2$ ) es un material con estructura cristalina fluorita y grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (Figura 2). El hecho de que el cerio presente dos estados de oxidación permite también la formación del óxido de cerio III,  $Ce_2O_3$ , el cual es menos estable. En general, este material se presenta en la forma no estequiométrica ( $CeO_x$ ),

donde el valor de  $x$  depende de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. La presencia de la forma no estequiométrica es muy importante, pues permite modificar las propiedades del material y es precisamente lo que le permite una gran versatilidad en múltiples aplicaciones.

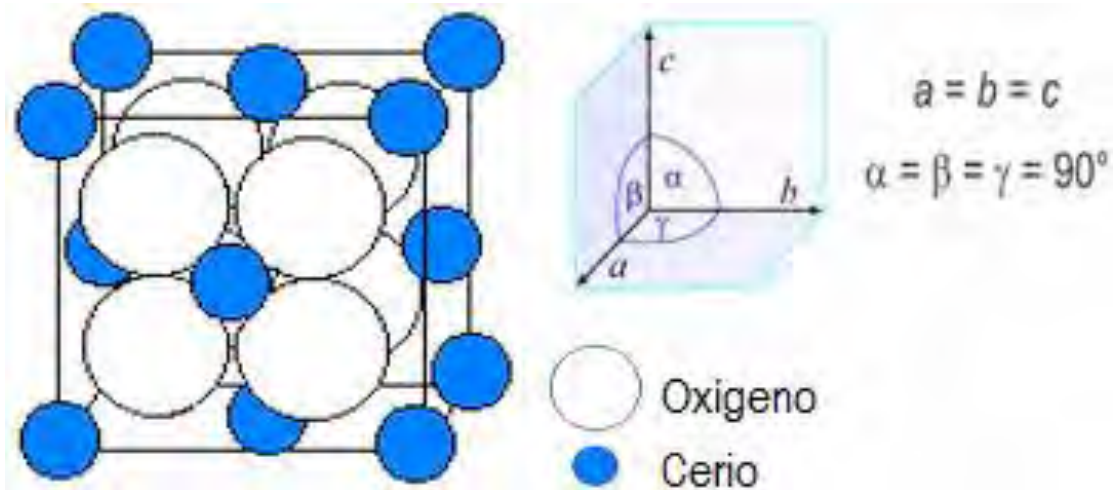


Figura 2. Estructura fluorita del óxido de cerio.

El óxido de cerio ha mostrado que puede utilizarse en una amplia gama de aplicaciones. Una de éstas es en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés *Solid Oxide Fuel Cells*) [2]. Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que permite obtener electricidad directamente a partir del hidrógeno y oxígeno de forma muy eficiente. Una celda de combustible está compuesta de un ánodo, un cátodo y un electrolito entre ellos (Figura 3). En el ánodo ocurre la oxidación del combustible, en el cátodo la reducción del aire y el electrolito tiene que ser un material que permita el paso de los iones ( $O^{2-}$  en las SOFC) sin permitir el paso de los electrones, creando así una diferencia de potencial en los electrodos. Finalmente, el interconector permite la conexión en serie de varias celdas para lograr así el voltaje deseado. El problema que ha enfrentado este tipo de celdas es la alta temperatura de operación (900-1000°C), debido fundamentalmente a la resistencia de los electrolitos [2]. El electrolito utilizado por excelencia en las celdas de combustible es el óxido de circonio estabilizado con algún elemento de menor valencia [2,3]. El óxido de circonio tiene una buena estabilidad mecánica y química, una conductividad electrónica despreciable (lo que es fundamental para el funcionamiento de la celda de combustible), pero presenta una adecuada conductividad iónica solo a temperaturas superiores a los 900 °C. Este es, por tanto, el factor limitante de las SOFC. Una alternativa a este problema es buscar materiales menos resistivos que el óxido de circonio estabilizado con itrio (electrolito por excelencia). El óxido de cerio aparece como un buen candidato por su buena estabilidad, pero a bajas presiones parciales de oxígeno presenta conductividad electrónica. Una alternativa que se plantea es la fabricación de sistemas multicapas, donde se pueda aprovechar la alta conductividad iónica del cerio y que el circonio participe como elemento bloqueante al paso de los electrones [4].

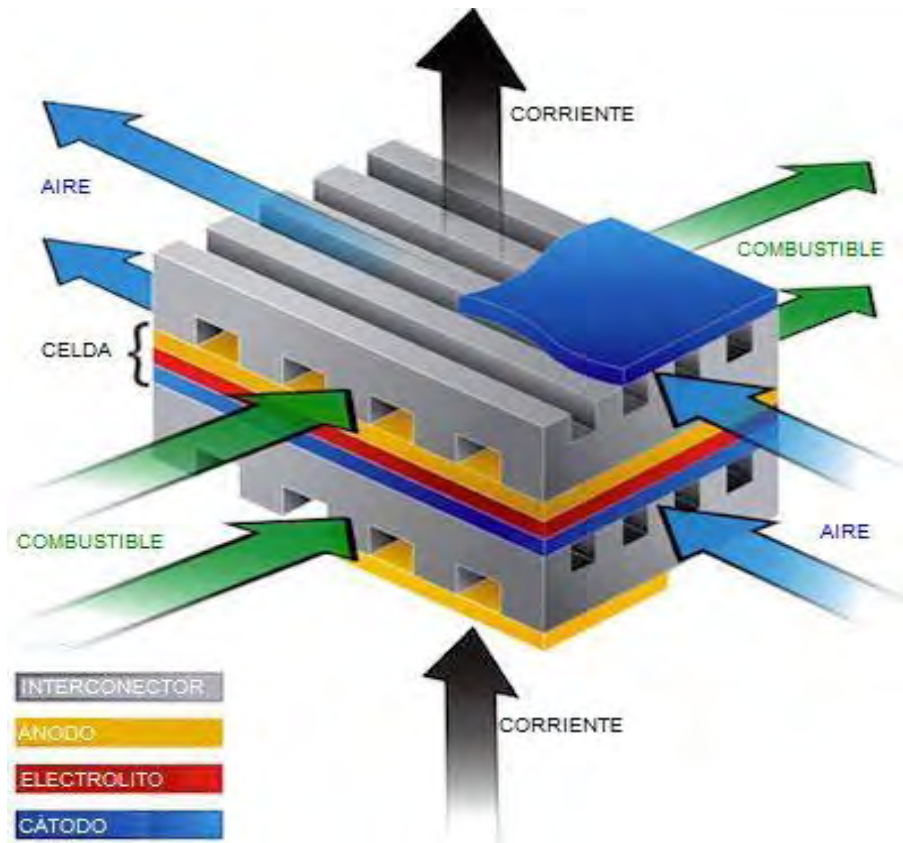


Figura 3. Esquema de una celda de combustible.

Otra aplicación donde el óxido de cerio nanoestructurado ha ganado gran interés es en catálisis. La presencia de dos estados de oxidación en el cerio le permite su uso en la adsorción y degradación de contaminantes en agua [5-8], generación de hidrógeno a partir del agua [9-14] y catalizadores para coches [14-16], entre otros. También se utiliza en membranas de transporte de oxígeno y para almacenamiento de oxígeno [17-19]. Las modificaciones de la conductividad con la variación en la estequiometría y el ambiente le permiten grandes aplicaciones en sensores de gases [20-25] y dosímetros [26]. Por el hecho de presentar una constante de red muy cercana a la del silicio [27], ha sido utilizado como aislante en dispositivos electrónicos como memorias de acceso aleatorio dinámico, condensadores de tamaño pequeño, películas superconductoras de alta temperatura y aislantes en estructuras de silicio [25,28]. Para muchas de estas aplicaciones el óxido de cerio nanoestructurado es muy interesante, pues mejora la reactividad redox y el transporte de oxígeno con respecto a los materiales en bulto [12,22,25].

### 1.1 Nanomateriales

Los materiales y estructuras a escala nanométrica son de gran interés en la actualidad, debido a que las restricciones en su tamaño casi siempre producen propiedades físico-químicas cualitativamente diferentes a sus contrapartes en bulto. Los materiales nanoestructurados o nanomateriales son aquellos que contienen unidades estructurales básicas en la dimensión del nanómetro ( $10^{-9}$  del metro). Las propiedades físico-químicas de los nanomateriales dependen fuertemente de las dimensiones de sus unidades estructurales básicas y suelen ser muy diferentes de las correspondientes al mismo

material no nanoestructurado. Sus propiedades inusuales generan, a menudo, nuevas aplicaciones, muchas de ellas sorprendentes. Los nanomateriales cristalinos poseen una temperatura de fusión en general mucho menor que la de los mismos materiales con tamaño de cristal micrométrico o mayor. Algunas de las fases metaestables de materiales nanocerámicos pueden retenerse a temperatura ambiente. Con la reducción del tamaño aparecen efectos de confinamiento cuántico que permiten modificar las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales. Éstos son solamente algunos de los numerosos cambios observados en las propiedades de los nanomateriales cuando se comparan con las de materiales con unidades estructurales micro o macroscópicas.

Richard Feynman, considerado el padre de la Nanociencia, fue el primero en proponer la fabricación de productos con base a un reordenamiento de átomos y moléculas. Pasaron muchos años antes de que estas predicciones se hicieran realidad. El amplio desarrollo de la tecnología permite actualmente la preparación de materiales “átomo a átomo”, lo que hace posible la fabricación de este tipo de productos.

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una de sus dimensiones. Actualmente esta escala se toma en el rango de 1 a 100 nm. Existen distintas clasificaciones de materiales nanoestructurados, pero una de las importantes se basa en su dimensionalidad, es decir, el número de ejes que tiene confinado dicho material ( $X, Y$  o  $Z < 100\text{nm}$ ). En la figura 4 se muestra esta representación, donde decimos que un material 0-D es aquel que tiene confinamiento en las tres dimensiones, uno 1-D, es el que está confinado en dos dimensiones, uno 2-D es el que solo está confinado en una dimensión y un material 3-D es el que no presenta confinamiento.

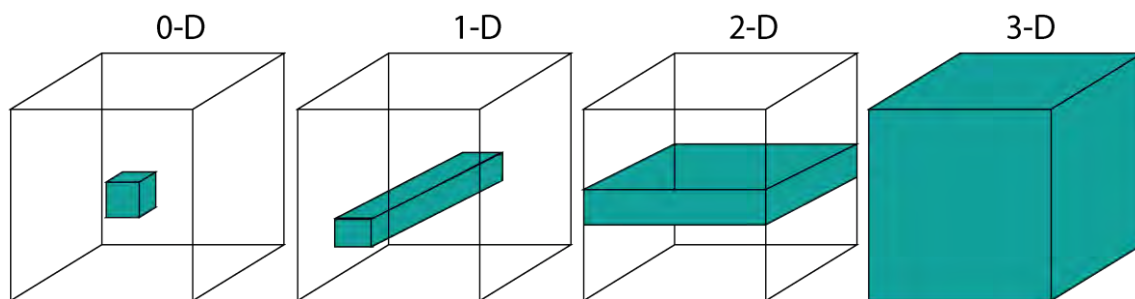


Figura 4. Clasificación de los materiales a escala nanométrica con base a sus dimensiones confinadas.

Una de las propiedades que se modifican en los nanomateriales es su relación superficie-volumen. La superficie es donde ocurren, por ejemplo, las reacciones catalíticas. El hecho de aumentar la superficie del material permite obtener el mismo efecto con menor cantidad de producto y una mayor eficiencia. En la figura 5 se muestra este efecto. En este caso se toma un material con forma cúbica de 1 cm de lado y se calcula el volumen y el área superficial. Este mismo material se divide en 8 cubos, los cuales conservan el mismo volumen, pero el área superficial se duplica. Si continuamos dividiendo el material en 32 cubos, el área se duplica nuevamente y así sucesivamente.

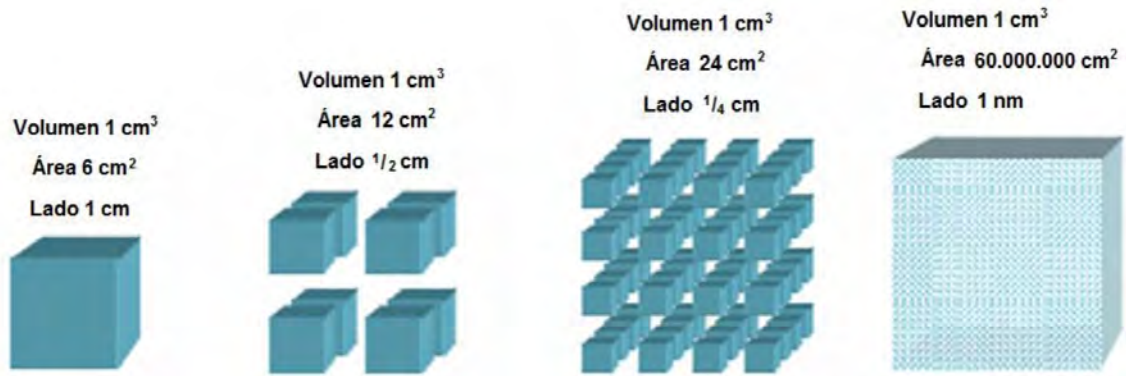


Figura 5. Relación superficie-volumen en nanomateriales.

Esto también podemos visualizarlo si calculamos la cantidad de átomos en la superficie y el volumen del material. La figura 6 muestra este análisis en materiales nanométricos. Se puede observar que para tamaños de partícula de 30 nanómetros, menos del 5 % de los átomos se encuentran en la superficie. A tamaños entre 2 y 3 nanómetros esta relación se equipara. Si continuamos disminuyendo el tamaño de la partícula, más del 80 % de los átomos se encuentran en la superficie del material.

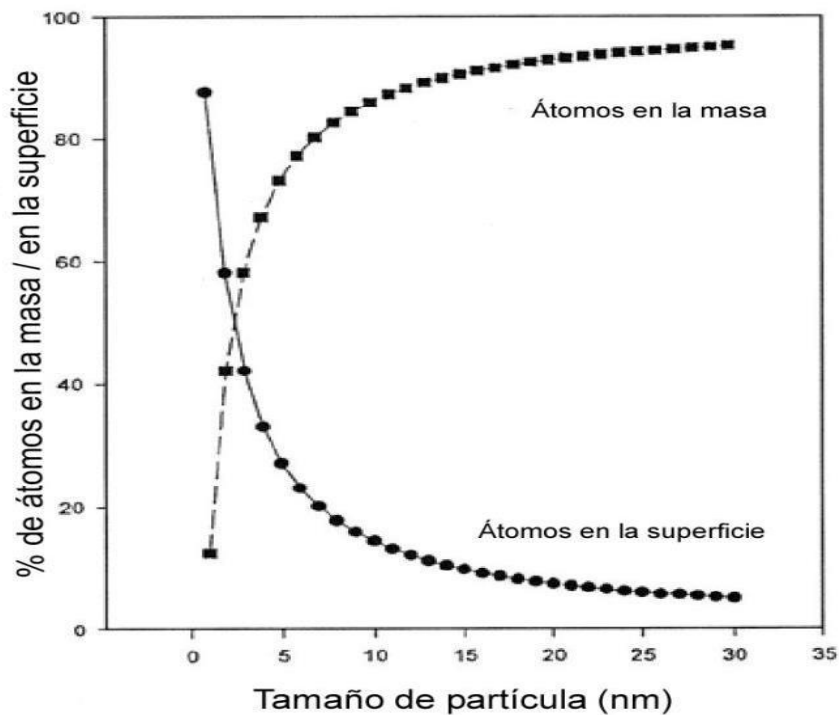


Figura 6. Variación porcentual de la cantidad de átomos en la superficie y el volumen del material al reducir su tamaño.

La reactividad química de los materiales se encuentra en su superficie; el aumento del número de átomos en la superficie a medida que se reduce su tamaño, incrementa la energía libre de superficie y su tendencia a combinarse; los átomos en la superficie son termodinámicamente metastables o inestables, tienden a estar insaturados con una coordinación no satisfecha, poseen una energía asociada a la superficie y presentan una configuración pseudo aleatoria. Esta reactividad química depende de muchos factores:

tamaño, forma, composición química, estructura electrónica, estructura de la superficie, defectos, difusión, energía de superficie de las caras de los nanocristales, interacciones con los átomos vecinos y con su entorno químico.

La elevada área superficial relativa es la causa de que se manifiesten propiedades novedosas en las nanopartículas. Algunas de estas propiedades son:

- Actividades catalíticas de nanopartículas de metales nobles.
- Interacción con microorganismos.
- Reducción de los puntos de fusión y de ebullición.
- Superdifusión.
- Mecánicas: dureza, rigidez, flexibilidad, adherencia, fricción, resistencia a tracción y durabilidad elevadas, con una menor densidad.
- Magnéticas.
- Efecto de auto limpiado.

Otro aspecto de interés en los nanomateriales es el confinamiento cuántico. Las nanopartículas y los materiales nanoestructurados que tienen, al menos, una dimensión de un tamaño menor de 100 nm, tienen los movimientos de los electrones obstaculizados al estar sometidos a un confinamiento cuántico en esa dirección. Como consecuencia del confinamiento electrónico manifiestan propiedades ópticas, electrónicas, electromagnéticas, magnéticas y eléctricas, diferentes a las partículas de mayor tamaño del mismo material. Cuando se reducen las partículas a tamaños muy pequeños, se modifica su estructura electrónica, pasando los electrones confinados a ocupar diferentes niveles de energía; se produce una cuantización de los niveles de energía, de los estados de densidad electrónica y de la carga. El confinamiento puede producirse en una, en dos o en tres dimensiones, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Régimen de confinamiento cuántico

<b>Tipo de nanopartícula</b>	<b>Régimen de confinamiento cuántico</b>
Pozos cuánticos (Quantum well): semiconductores, InGaN, InP/InGaAsP, InGaN/GaN, películas finas.	Débil; estructura 2D $R_{NP} \gg r_{excitón}$
Nanocables (Quantum wires): nanotubos de carbono, nanofibras, nanobarras.	Moderado; estructura 1 D
Puntos cuánticos (Quantum dots): nanocristales, fullerenos, moléculas discretas, semiconductores. Si <4.3 nm, Ge<11.5nm, GaAs<12.4, CdS, CdSe	Fuerte; estructura 0 D $R_{NP} \ll r_{excitón}$

En los puntos cuánticos semiconductores de confinamiento fuerte, se manifiestan de un modo más patente los fenómenos cuánticos; su comportamiento es similar al de los átomos; por esta razón se les suele llamar “átomos artificiales”. Los niveles discretos de energía y la separación entre los niveles discretos de energía se incrementan a medida que disminuye el tamaño de la partícula.

## 1.2 Óxido de cerio nanoestructurado

En los últimos 15 años ha surgido un gran interés en el estudio del óxido de cerio nanoestructurado debido a sus múltiples propiedades. Uno de los primeros resultados sorprendentes se obtuvo al preparar películas nanoestructuradas para celdas de combustible. No solo para el óxido de cerio, sino también para el óxido de circonio se obtuvo un rápido incremento de la conductividad iónica de los materiales al disminuir el tamaño de granos. Igor Kosacki, et al. [29] estudiaron la conductividad eléctrica de películas delgadas nanocrystalinas de óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ) y  $\text{CeO}_2$  como función de la actividad del oxígeno y la temperatura. Ellos reportaron un aumento de la conductividad iónica en dos órdenes de magnitud (en 600 °C) para nanocrystalinos en comparación con el material en bulto. A su vez disminuye la energía de activación de 1.23 a 0.93 eV para el material nanocrystalino, respectivamente. García Sánchez, et al. [30-32] reportaron también una disminución importante de la energía de activación y la conductividad en YSZ, YbSZ y óxido de cerio cuando el tamaño de grano del material se encontraba en el orden de 10 nm. B.B. Patil [33] depositó películas delgadas nanocrystalinas densas y adherentes de  $\text{CeO}_2$  con tamaño de cristal en el rango de 10 a 15 nm por una técnica de pirólisis por pulverización. La película depositada mostró alta conductividad de oxígeno ( $5.94 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a 350 °C) y la energía de activación fue de 0.78 eV. Este aumento de la conductividad es un fenómeno muy interesante que entra en contradicción con lo que se tenía establecido, pues la frontera de granos es normalmente el elemento limitante en la conductividad de materiales policristalinos. Actualmente hay un gran interés en encontrar una teoría que explique este comportamiento [34-36]. Este aumento en la conductividad ha llevado a utilizar materiales nanoestructurados no solo como electrolito, sino como interfase entre el cátodo y el electrolito [37,38] y en el ánodo [39,40].

Por otra parte, Qureshi, et al. [6] prepararon películas con base a nanopartículas usando una variante de spray, las cuales aplican en fotocatalisis para la destrucción de moléculas de ácido esteárico. Xue, et al. [7] prepararon películas con nanogrietas por electrodeposición con excelente resistencia a la corrosión y evaluaron las propiedades hidrofílicas y la función de trabajo para aplicaciones en fotocatalisis. Ji, et al. [5] sintetizaron nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  por precipitación y evaluaron la degradación de tintes por fotocatalisis utilizando luz visible. Eltayeb, et al. [17] prepararon películas de óxido de cerio nanoestructuradas por espurreo catódico variando la atmósfera y evalúan los materiales para almacenamiento de oxígeno. Plantean que los materiales preparados en una atmósfera de argón tienen un mejor comportamiento catalítico. Tsoncheva, et al. [8] prepararon mezclas de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  por distintos métodos y evaluaron la degradación catalítica de acetato de etilo. Muñoz, et al. [41] preparó nanopartículas de óxido de cerio contaminado con gadolinio y comparó la actividad catalítica para la degradación de metano con el método de síntesis.

Otras aplicaciones de los materiales nanoestructurados incluyen sensores de gases y aplicaciones biomédicas. Deus, et al. [20] prepararon películas de  $\text{CeO}_2$  por una ruta hidrotérmica asistida por microondas. Los materiales se probaron como sensores de CO y se discuten los mecanismos basados en la presencia de vacancias de oxígeno en las películas. Arun Kumar, et al. [21] prepararon películas nanoestructuradas de óxido de



cerio por rocío químico y las utilizan como sensores de etanol y trimetilamina. Por otra parte, Krishnamoorthy, et al. [42] investigaron la toxicidad de nanocubos de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) y evaluaron por medio de un método de microdilución la concentración mínima inhibitoria de éstos contra bacterias patógenas. Los valores obtenidos de concentración inhibitoria mínima de  $16\mu\text{g/mL}$  (contra *Escherichia coli*), de  $8\mu\text{g/mL}$  (contra *salmonella typhimurium* y *enterococcus faecalis*), y  $4\mu\text{g/mL}$  (frente a *Bacillus subtilis*) sugieren que los nano cubos de  $\text{CeO}_2$ , tienen actividad antibacterial predominante. La evaluación de la actividad enzimática bacteriana ( $\beta$ -D-galactosidasa) en la hidrólisis del o-nitrofenol- $\beta$ -D-galactopiranosido sugirió la disrupción del mecanismo de la pared celular bacteriana, responsable de la toxicidad bacteriana. Por otra parte, Wason et al. [43] estudiaron un pretratamiento de radiación inducida con nanopartículas de óxido de cerio, observando la producción preferente de especies reactivas de oxígeno mejoradas en soluciones ácidas libres de células, así como en células ácidas de cáncer pancreático humano. En ambientes ácidos, los CONPs favorecen el barrido del radical superóxido sobre el peróxido de hidroxilo resultando en la acumulación de este último mientras que en el pH neutro los CONPs limpian ambos. El tratamiento con estas nanopartículas antes de la radioterapia potenció marcadamente la destrucción de células de cáncer tanto en cultivo como en los tumores y la inhibición del crecimiento del tumor de páncreas sin dañar los tejidos normales. Tomados en conjunto, estos resultados identifican las nanopartículas de óxido de cerio como potencialmente sensibilizador-RT, así como protector para mejorar el tratamiento del cáncer de páncreas.

### 1.3 Rocío pirolítico ultrasónico

El desarrollo de las nuevas tecnologías requiere en muchas ocasiones obtener los materiales en películas delgadas. Existe una amplia gama de rutas tanto químicas como físicas para obtener películas delgadas de los materiales. Los métodos físicos de síntesis son, por lo general, los que logran mejor calidad cristalina en los compuestos sintetizados y minimizan la aparición de fases secundarias indeseables. Otra ventaja de estas rutas de síntesis es la alta velocidad de depósito. Pero estos métodos presentan mayor complejidad tecnológica y elevadas temperaturas de síntesis, provocando un incremento considerable en el costo de síntesis. Por otra parte los métodos químicos son en general más económicos y fáciles de escalar a la industria, pero es más complicado el control de la estequiometría y de las fases secundarias.

Dentro de los métodos químicos, uno de los que ha ganado interés por ser un método económico y fácil de escalar a grandes áreas es el de rocío pirolítico [44,45]. Este método se divide en el neumático (donde el rocío se forma por aire a presión), el electrostático (donde un campo eléctrico dirige las gotas al sustrato) y el ultrasónico, donde el rocío se forma con un nebulizador ultrasónico. Este último método permite un mejor control del diámetro de las gotas y de la morfología de las películas [31].

La pirólisis (del griego *pyro*, 'fuego' y *lisis*, 'ruptura') es la descomposición química de materia orgánica y de todo tipo de materiales, excepto metales y vidrio, causada por el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno (y de cualquier halógeno). Involucra cambios simultáneos de composición química y estado físico, los cuales son irreversibles. Como resultado tenemos la formación de un material en forma de película

o polvo sólido, que puede ser cristalino o amorfo. En este proceso se utilizan sustratos de diferentes materiales como silicio, aluminio, vidrio, zafiro, etc. Una característica de este proceso es que sólo se pueden conseguir películas de pocos micrómetros por hora.

La técnica de rocío pirolítico es útil para obtener películas delgadas de diferentes grupos de materiales como óxidos, sulfuros y metales. En los óxidos, no se requiere un control estricto para la atmósfera en que se deposita, por lo que es muy útil para el depósito de óxidos simples (tierras raras, metales de transición u óxidos mixtos). La estequiometría del compuesto se controla a través de la dosificación apropiada de la solución precursora en la fuente. En los sulfuros, tenemos dos componentes precursores, un metal precursor y un azufre portador. Para el depósito de compuestos que contienen azufre muchas veces es importante el uso de una atmósfera inerte. Y en los metales, es ideal para el depósito de metales nobles y algunos metales de transición con estricto control de la atmósfera.

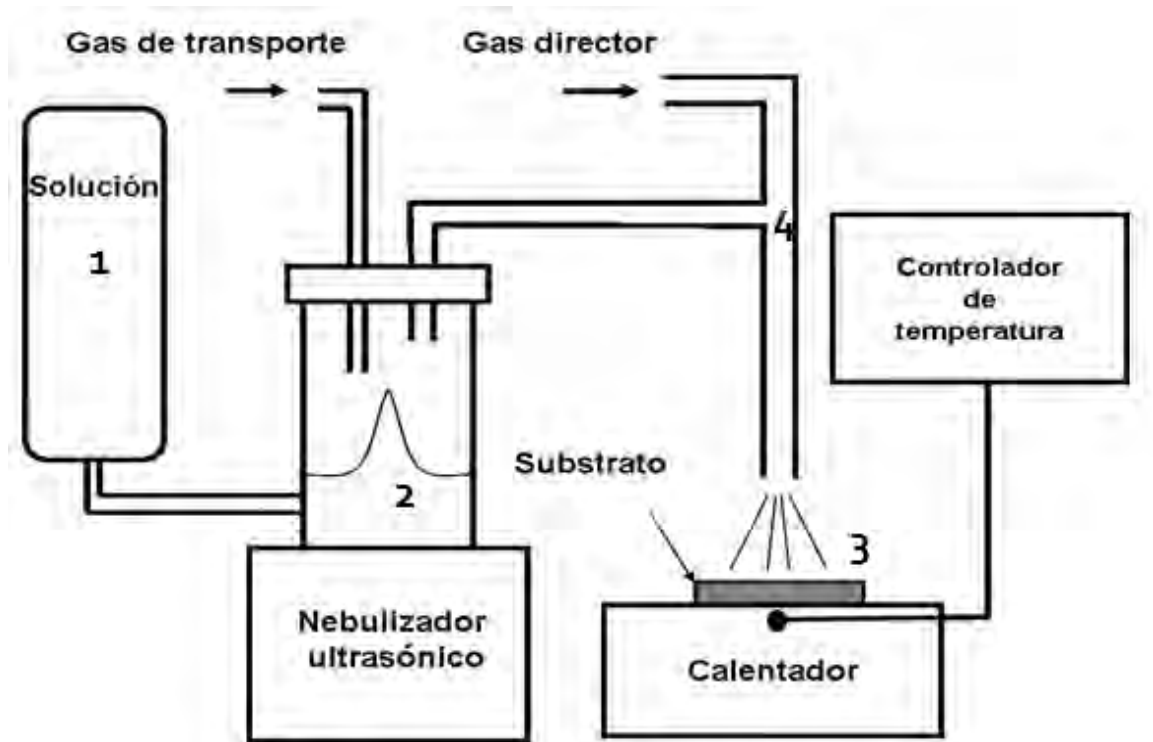


Figura 5. Esquema de un dispositivo de rocío pirolítico.

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico se basa en producir un aerosol a partir de una solución que contiene los elementos del compuesto de interés por medio del ultrasonido (frecuencia de 1.7 MHz) y trasladar este aerosol mediante un gas a un sustrato que está sometido a una temperatura determinada, donde se produce una reacción pirolítica que forma el material deseado. El diseño experimental consta de una cámara de acrílico, cuyo interior contiene (ver figura 5):

- 1) Un elemento calefactor donde se deposita estaño, cuyo punto de ebullición es de 230 °C. Ésta es la **zona de pirólisis** donde ocurre la reacción pirolítica. El estaño se somete a altas temperaturas (mayores a 250 °C) quedando de forma líquida, lo que mejora la transferencia de temperatura al sustrato que se coloca sobre esta

superficie líquida de estaño. El control de la temperatura del sustrato se realiza con un termopar y es uno de los parámetros importantes en este proceso.

- 2) Un nebulizador, que es el que se encarga de la atomización de la sustancia precursora. Este proceso se produce por un cristal piezoeléctrico en el fondo del estanque de agua, que a su vez está conectado a un generador de tensión de alta frecuencia. Con una frecuencia fija en un valor cercano a la frecuencia de resonancia de la cerámica, ésta produce una fuente tipo geiser en el agua, que sale hasta la superficie. Si se coloca sobre este geiser la solución precursora, separada por una membrana plástica, hay una transmisión de la vibración a la sustancia precursora provocando la formación del rocío.
- 3) Finalmente hay controladores de flujo que modifican la velocidad a la que la sustancia nebulizada llega hasta el sustrato.

Antes del crecimiento se debe preparar la solución precursora. Esta solución debe contener los átomos que interesan que formen la película disueltos en un solvente. El solvente debe tener un punto de evaporación bajo, para que se evapore antes de llegar al sustrato y no participe en la reacción pirolítica. Como solventes normalmente se utilizan agua o alcoholes. Los alcoholes tienen menor punto de evaporación, pero no todos los reactivos son solubles en alcohol.

Para comenzar el proceso de crecimiento, la plancha sobre la que se coloca el sustrato ya debe estar a la temperatura idónea (Figura 5). Este proceso debe hacerse con todas las medidas de seguridad indicadas en el laboratorio, es decir, usar bata, guantes, mascarilla, etc. Una vez que se cumplen estas condiciones, la solución precursora (1 en Figura 5) se hace llegar al recipiente que se encuentra sobre el ultrasonido (2 en Figura 5). Al llegar la sustancia hasta este lugar se nebuliza, creando una niebla de partículas con tamaño homogéneo. Este recipiente a su vez está conectado a dos mangueras, una le transmite un flujo controlado de gas al depósito (flujo de arrastre), para que cuando se nebulice la sustancia arrastre la niebla por la otra manguera hasta la parte superior (4 en Figura 5) donde se encuentra otra conexión de manguera que transmitirá otro flujo de gas (flujo director) que impulsará al atomizado sobre el sustrato caliente donde ocurre la pirólisis (3 en Figura 5). En términos generales, dejamos pasar poco a poco la sustancia precursora hacia el nebulizador, ahí se nebuliza la solución debido a la vibración de alta frecuencia. Las partículas desprendidas se transportan a través de una manguera por medio de un gas de arrastre, hasta una campana donde caen, impulsadas por el flujo director, hasta el sustrato que se encuentra en la plancha (ya a la temperatura de deposición) donde ocurre la reacción pirolítica. Todo el sistema se encuentra en una cámara de acrílico conectada a un extractor, pues los solventes evaporados en el proceso pueden ser tóxicos (Figura 5). Acorde a lo anteriormente mencionado, en este proceso tenemos varios parámetros que modifican la calidad de las películas obtenidas. Entre los más importantes tenemos:

- \*) Velocidades de flujo de los gases de arrastre y director.
- \*) Temperatura del sustrato.
- \*) Molaridad de la sustancia precursora.
- \*) Tiempo de crecimiento de película.

**Velocidades de flujo de los gases de arrastre y director:** Las velocidades de flujo tienen generalmente una gran influencia en la morfología de la película, además de variar el

proceso de crecimiento, pues este parámetro se encuentra directamente relacionado con la temperatura. Al aumentar la velocidad de flujo se espera que aumente la velocidad de crecimiento, pero también se requiere aumentar la temperatura del sustrato para que la reacción pirolítica ocurra en la superficie de éste. Otro aspecto a tomar en cuenta es el aumento de la velocidad de flujo que favorece la coalescencia de las gotas que conforman el rocío, provocando un cambio en la distribución de tamaños de éstas y modificando por tanto la morfología de las películas. Para disminuir estos efectos durante el transporte de la solución se utiliza un segundo flujo (gas director) que aumenta la velocidad del rocío cuando se encuentra sobre el sustrato. El valor óptimo depende por tanto de la temperatura de depósito, de la distancia boquilla-sustrato, etc.

**Temperatura del sustrato:** El rocío pirolítico involucra muchos procesos que ocurren de manera simultánea o secuencial. Entre los más importantes figuran la generación del aerosol, el transporte del mismo, la evaporación del solvente y la reacción pirolítica. La temperatura rige estos últimos procesos, por lo que es uno de los parámetros más importantes en el proceso de depósito de películas por rocío químico. Existen muchos modelos que analizan la influencia de este parámetro. La figura 6 muestra esquemáticamente los 4 mecanismos de depósito y tipos de reacción ocurridos por una reacción pirolítica en función de la temperatura manteniendo los demás parámetros constantes [46].

En la figura 6 se muestran cuatro mecanismos (A-D) que ocurren al aumentar la temperatura del sustrato. Estos mecanismos se basan en la evaporación del solvente y la ocurrencia de la reacción pirolítica. A continuación se describen brevemente estos mecanismos.

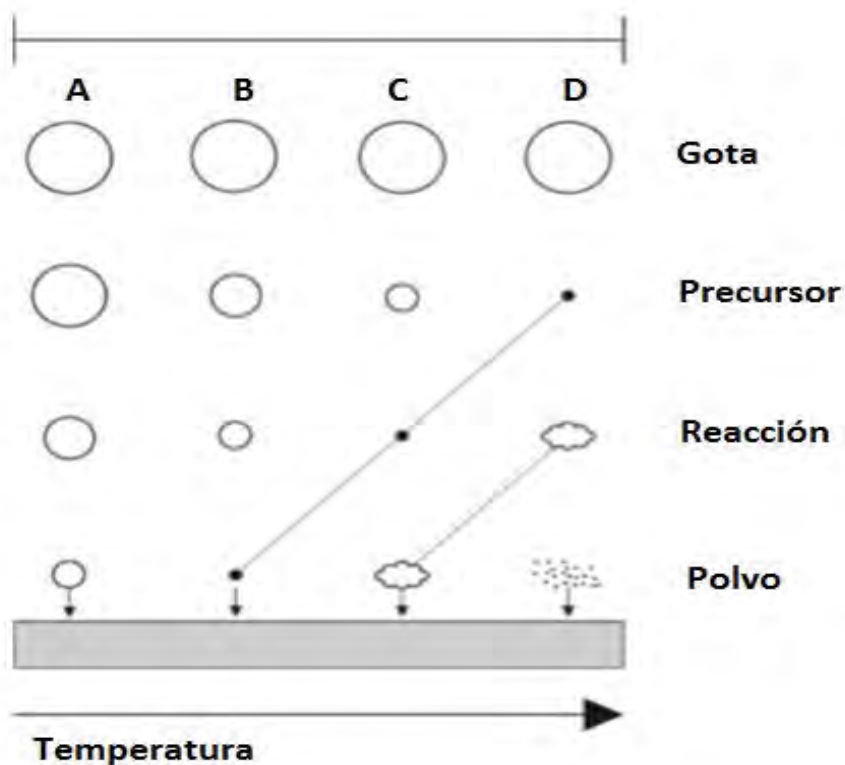


Figura 6.- Mecanismos y tipos de reacción del rocío pirolítico como función de la temperatura (tamaño de gota constante).

Para el proceso **A**, la temperatura del sustrato es tal que las gotas llegan en estado líquido al sustrato. El solvente en que está disuelto el compuesto principal se evapora violentamente en la superficie del sustrato dejando un precipitado sobre éste. Esto da lugar a reacciones muy agresivas de escape por parte de los solventes, causando agrietamientos (*cracks*) y rajaduras en la película.

Para el proceso **B**, la temperatura es mayor que en A en todo el entorno físico alrededor del sustrato, de forma que el solvente tiene tiempo de evaporarse (durante el vuelo) antes de alcanzar la superficie del sustrato y los precursores sin descomponerse llegan al sustrato en estado sólido. Esto quiere decir que la reacción pirolítica ocurre en la superficie del sustrato y puesto que este tipo de reacción requiere de la descomposición de determinadas especies volátiles que buscan escapar del sustrato, éstas causan agrietamientos (*cracks*) y rajaduras en la película al igual que en el caso anterior.

Para el proceso **C**, la temperatura es lo suficientemente alta (mayor que en B) como para lograr la evaporación del solvente y que la reacción pirolítica ocurra en fase vapor exactamente en la superficie del sustrato. De esta forma, al sustrato solamente llegan los productos de la reacción que se desean depositar en fase vapor y se obtiene, por tanto, una película densa y homogénea. Esto es lo que se conoce en la literatura como proceso CVD (*Chemical Vapor Deposition*, por sus siglas en inglés).

Finalmente, para el proceso **D** (altas temperaturas, mayores que en C), el precursor reacciona antes de que se alcance la superficie del sustrato. Se forma un polvo del compuesto antes de llegar al sustrato y los productos de esta reacción química se depositan sobre el sustrato en forma de un polvo muy fino.

Por tanto, el proceso C es el que mejor se ajusta a la obtención de películas densas, homogéneas y sin fracturas.

**Molaridad de la solución precursora:** Un factor que influye en la velocidad de crecimiento es la molaridad de la solución precursora. Aumentar la molaridad implica que hay más precursores en la solución (y en cada gota), lo que se espera que aumente la cantidad de sustancia depositada. Pero hay un límite a la molaridad y está dado por la solubilidad del precursor en el solvente. Con el aumento de la molaridad se espera que aumente el tamaño de los granos en la película depositada.

**Tiempo de depósito:** El tiempo de depósito solo debe influir en el espesor de la película, pues no está directamente relacionado con los procesos de crecimiento. Sin embargo, si la conductividad térmica de la película no es buena, al aumentar el espesor (tiempo de depósito) puede disminuir la temperatura en la superficie de crecimiento y verse afectada la calidad de la película. Para disminuir este efecto se pueden realizar crecimiento pulsados, donde se detiene el crecimiento cada cierta cantidad de tiempo.

#### 1.4 Técnicas de caracterización

Una vez obtenida la película, ésta se somete a diferentes pruebas para conocer sus características importantes, a lo que se le llama *Caracterización*. A través de la caracterización podemos conocer las propiedades físicas o el tipo de estructura del material utilizado. Pueden determinarse propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas, así como propiedades de estructura cristalina (arquitectura atómica del cristal),

microestructura (el grano, su tamaño, etc.), y la composición química. A continuación describiremos las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

## 1.4.1 Difracción de rayos X

### 1.4.1.1 Fundamentos

La difracción de rayos X permite la identificación de los compuestos sólidos, tamaños de cristal, cambios de fase, cristalinidad, etc. Tiene las ventajas de obtener una alta especificidad para sólidos cristalinos, puede distinguir diferentes fases específicas por compuesto. Una limitación es que la detección y la sensibilidad dependen de la cristalinidad y del tamaño de los cristales, y sólo es aplicable a sólidos cristalinos. La información que se puede obtener de materiales amorfos es muy limitada.

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta, su intervalo de longitudes va de  $10^{-5}$  Å hasta alrededor de los 100 Å. La espectroscopía de rayos X convencional abarca la región aproximadamente de 0.1 a 25 Å.

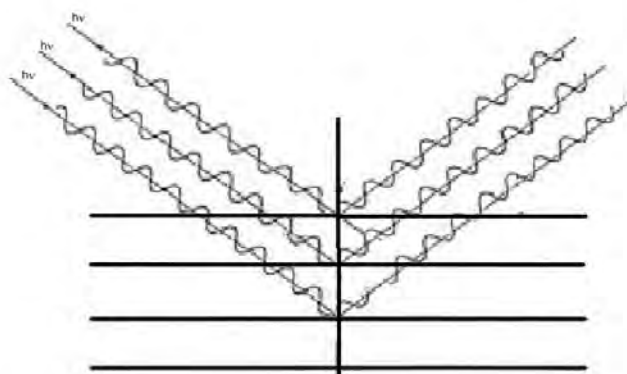


Figura 7. Difracción de rayos X.

Al interaccionar los rayos X con la materia se producen una serie de efectos, de los cuales algunos se aplican al análisis químico. Al interaccionar los rayos X particularmente con un cristal, da lugar a la dispersión de éstos, y tiene lugar el fenómeno denominado interferencia. Esta interferencia entre los rayos dispersados puede ser destructiva, o constructiva, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de la magnitud que la longitud de onda de la radiación. Este proceso da lugar a la difracción. Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción se dispersa por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde a su vez una parte se dispersa y otra atraviesa a una tercera capa de átomos, y así sucesivamente (Figura 7). El conjunto de rayos dispersados desde los centros regularmente espaciados del cristal es lo que produce la difracción del haz.

La Ley de Bragg establece las condiciones para que la interferencia sea constructiva, lo que ocurre cuando la diferencia de camino recorrido entre los distintos haces difractados corresponde a un número entero de longitudes de onda. Acorde a la figura 8, se deduce que:

$$AP + PC = n\lambda \quad (1)$$

Pero  $AP = PC = d \sin\theta$  donde  $d$  es la distancia interplanar. De aquí la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (2)$$

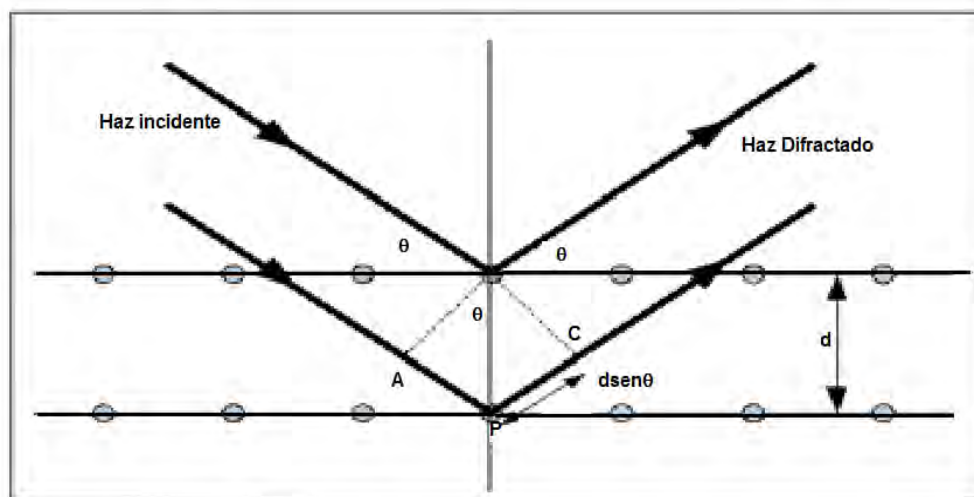


Figura 8. Esquema de la difracción de rayos X.

#### 1.4.1.2 Componentes instrumentales

En términos generales, los instrumentos que se utilizan tienen los siguientes componentes:

- Fuente
- Dispositivo para seleccionar la longitud de onda (Filtros)
- Soporte para la muestra
- Detector de radiación
- Procesador de la señal
- Dispositivo de lectura

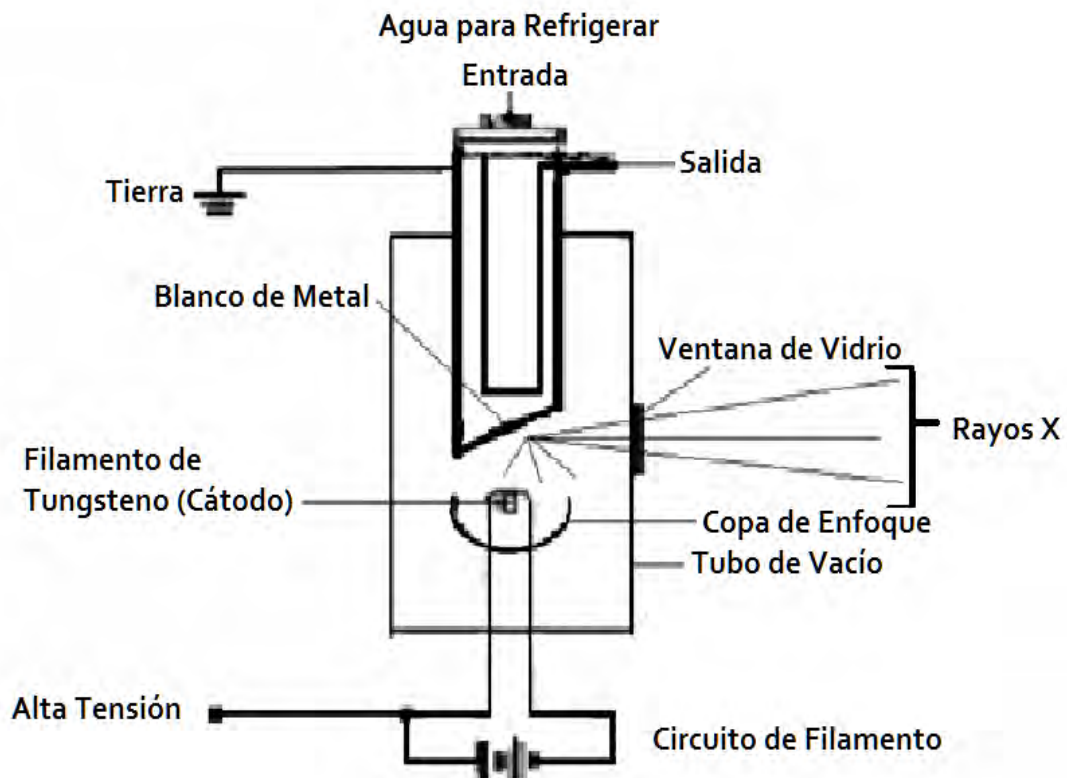


Figura 9. Esquema de un tubo de rayos X.

### Fuente (tubo de rayos X)

Para algunas aplicaciones donde se usan rayos X, se han utilizado diferentes sustancias radioactivas como fuente de rayos X, pero la más común es el tubo de rayos X (ver figura 9). Consiste en un tubo al alto vacío, donde se coloca un cátodo de filamento de tungsteno y un ánodo sólido (normalmente un bloque pesado de cobre con un blanco de metal empotrado en la superficie de cobre). Los materiales que sirven de blanco incluyen tungsteno, cromo, cobre, molibdeno, rodio, plata, etc. Para calentar el filamento, y para acelerar los electrones, se utilizan circuitos separados. El circuito de calentamiento, permite controlar la intensidad de los rayos X emitidos, el potencial determina su energía o longitud de onda.

### Filtros

Al generarse los rayos X se obtiene un espectro continuo y generalmente dos picos intensos. Para restringir la señal a un intervalo de longitudes de onda más estrecho se utilizan filtros, o monocromadores. En la figura 10 se muestra un ejemplo de un filtro de circonio, el cual se utiliza para filtrar la emisión de rayos X de un blanco de molibdeno. En línea continua se tiene la señal de rayos X, mientras que en línea punteada se muestra la parte de la señal que se absorbe por el filtro. Se puede ver que con un filtro de circonio de aproximadamente 0.01 cm de grosor se elimina la línea  $K_{\beta}$  y la mayoría de la radiación continua de la emisión de un blanco de molibdeno. Existen otras combinaciones blanco-filtro para aislar diferentes líneas del elemento del blanco. El número de combinaciones es limitado.

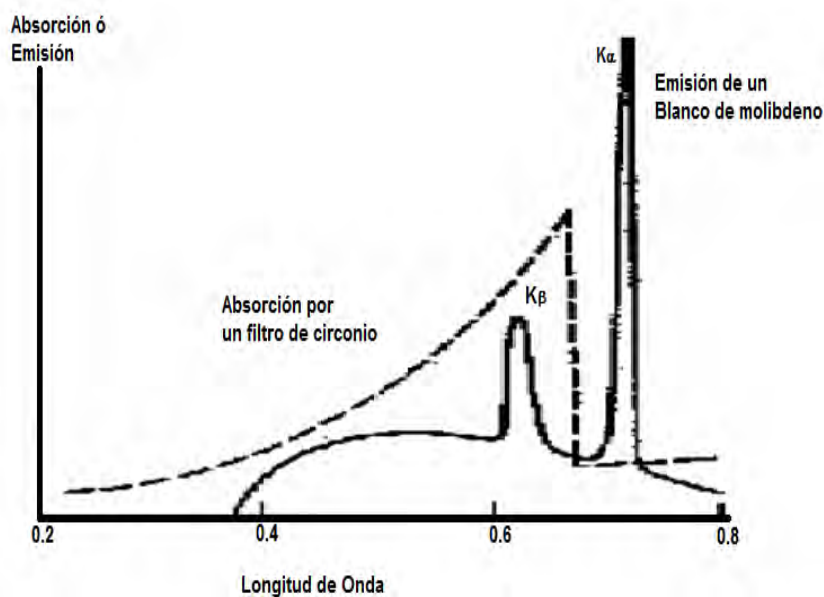


Figura 10. Esquema del funcionamiento de un filtro para radiación monocromática. La línea punteada indica la cantidad de energía que deja pasar el filtro, es la función de transferencia de intensidad del filtro.

### Monocromadores

En la figura 11 aparecen los componentes de un espectrómetro de rayos X. Particularmente el monocromador está conformado por un par de colimadores y un elemento dispersante. Un colimador es un implemento que sirve para que, partiendo de



una fuente (de luz, electrones, etc) divergente, se obtenga un haz paralelo. O sea, homogeniza las trayectorias de los rayos provenientes de una fuente que salen en varias direcciones. A través del colimador se obtienen rayos, o conjuntos de partículas con las mismas propiedades. En nuestro caso, el colimador consta de placas paralelas, o tubos de metal poco espaciados que absorben todos los haces de radiación, excepto los paralelos.

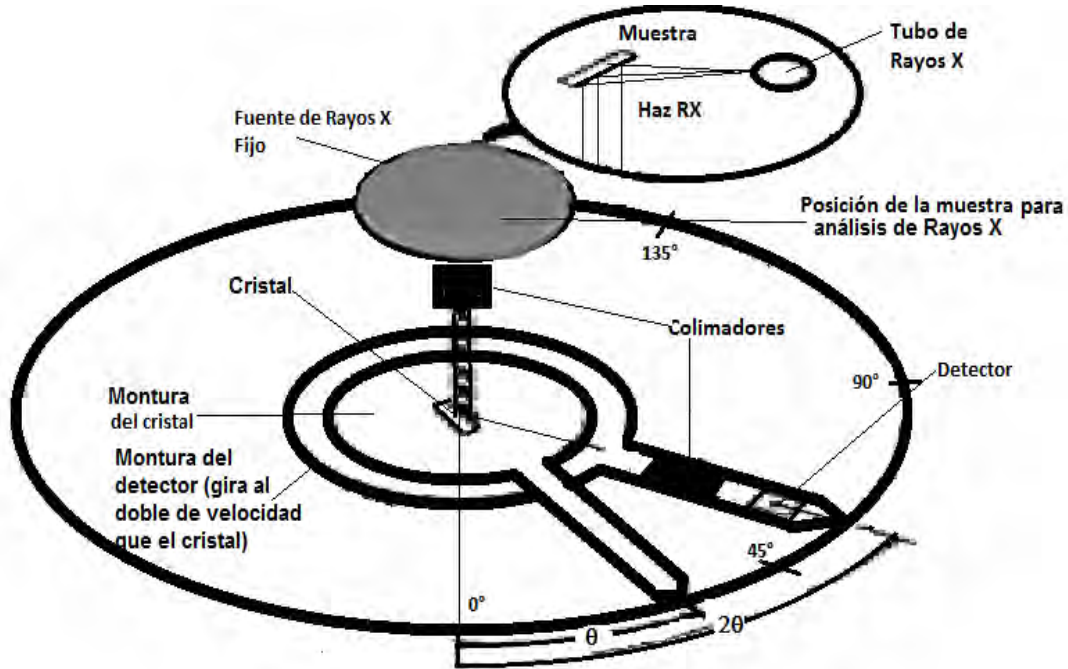


Figura 11. Detector y monocromador de rayos X.

El elemento dispersante es un cristal montado sobre un goniómetro o sobre una placa rotatoria, que permite la variación y determinación exacta del ángulo entre la cara del cristal y el haz incidente proveniente del colimador. Para obtener un espectro es necesario que si el cristal rota un ángulo  $\theta$ , el detector gire un ángulo  $2\theta$ . Para esto, el colimador de la salida del haz y el detector están montados en una segunda placa que gira a una velocidad del doble que la primera. Como la atmósfera absorbe las longitudes de onda más largas, se trabaja en un flujo continuo de helio o haciendo vacío. La pérdida de intensidad en un monocromador equipado por un cristal plano es alta, porque el 99% de la radiación es altamente divergente para que los colimadores la absorban. Se puede aumentar la intensidad si se utiliza una superficie de cristal curvada que permita no sólo difractar, sino también enfocar un haz divergente desde la fuente hacia la salida del colimador.

### Detectores de Rayos

#### I) Detector de Gas:

Al atravesar la radiación X un gas inerte como el argón, xenón o criptón se producen interacciones que generan iones positivos y electrones (pares iónicos) por cada fotón de rayos X.

#### II) Contadores de Centelleo:

Utiliza productos químicos (denominados centelladores) para convertir energía radiante en luz.

### III) Detector de semiconductor:

Son en general detectores de silicio dopado con litio, o detectores de germanio dopado con litio. Se forma este detector con tres capas: una capa de semiconductor tipo p, una capa intrínseca y una de semiconductor tipo n. Sobre el conductor tipo p se pone una capa de oro y por ese lugar entra la señal, que permite la conexión eléctrica. En ocasiones también se pone una capa de berilio, fina, transparente a los rayos X. La señal de salida en la capa tipo n, recubierta con aluminio, está dirigida a un preamplificador con factor de amplificación de 10.

La capa intrínseca de un detector de silicio funciona de un modo análogo al argón de un detector de gas. Inicialmente, la absorción de un fotón da lugar a la formación de un fotoelectrón muy energético, el cual pierde su energía cinética por la excitación de varios miles de electrones del silicio a la banda de conducción, con lo cual aumenta de manera importante la conductividad. Cuando se aplica un potencial al cristal, la absorción de cada fotón produce un impulso de corriente. El tamaño del pulso es directamente proporcional a la energía de los fotones absorbidos, pero no es necesaria una amplificación secundaria de la señal.

#### 1.4.1.3 Métodos de difracción de rayos X

Por medio de la difracción de rayos X se ha obtenido mucha información sobre el orden atómico en los cristales, su espaciamento, además de la identificación cualitativa y cuantitativamente del compuesto cristalino.

Aplicando el método de cristal rotatorio, los rayos X monocromáticos inciden sobre un cristal que está sometido a una rotación, registrándose los haces reflejados (figura 12). En el mismo aparato (figura 12), se obtienen las gráficas de difracción, o difractograma. Éstos se obtienen en un barrido giratorio automático, tal como se obtienen para un espectro de emisión o de absorción. A medida que la muestra gira en un plano un ángulo  $\theta$ , en otro plano, el detector gira dos veces más rápido, es decir, un ángulo  $2\theta$  en relación con el haz irradiante. Este tipo de instrumentos ofrece una elevada precisión en las medidas de las intensidades. La identificación del compuesto se basa en la posición en las líneas en la gráfica de difracción del cristal (en términos de  $2\theta$  y de sus intensidades relativas)

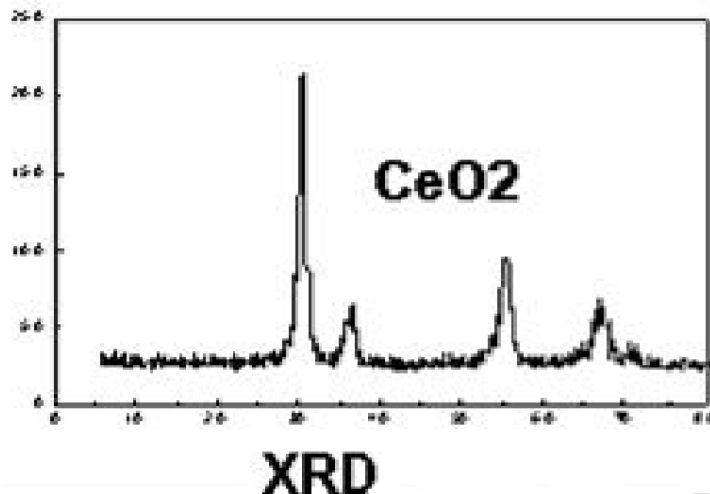


Figura 12. Difractograma de nanopartículas de  $CeO_2$ .

Para identificar el difractograma de una muestra, éste se puede comparar con los diagramas de sustancias conocidas, hasta tener el mejor ajuste. Pueden compararse los valores de  $d$  (distancia interplanar) calculados a partir del diagrama de difracción de la muestra con los valores de sustancias conocidas que se encuentran almacenadas en tarjetas, microfichas, discos de ordenador, etc.

Ya en el archivo, para identificar la muestra, primero se observa el valor de  $d$  que corresponde a la reflexión más intensa de la muestra. Probablemente exista más de un componente que coincida con el valor, entonces será necesario comparar los valores de las siguientes líneas decrecientes en intensidad, y se comparan las tarjetas de los archivos involucrados. Se requiere que coincidan todas las líneas observadas de la muestra con las del archivo.

Cuando la muestra corresponde a una mezcla, se debe identificar individualmente cada componente de la misma. Primero se busca un ajuste con los valores de  $d$  obtenidos como si fuera un compuesto puro, después de que se logra el ajuste para uno de los componentes, se omiten todas las líneas del compuesto identificado y las intensidades de las líneas restantes se reclasifican asignando 100 a la línea de máxima intensidad entre ellas. Posteriormente se repite el proceso inicial, así sucesivamente hasta finalizar.

Comparar directamente la intensidad de un pico de difracción con el patrón obtenido para la mezcla, a veces presenta dificultades. En éstos casos se necesita corregir las diferencias en los coeficientes de absorción entre el compuesto a determinar y la matriz. Se deben evitar orientaciones preferenciales, para lo cual ayuda el uso de estándares internos, pero no elimina todas las dificultades.

#### **1.4.2 Microscopía electrónica de barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) fue inventado en 1937 por Manfred von Ardenne. Se basa en el principio de la microscopía óptica, donde se sustituye el haz de luz, por un haz de electrones. Esta modificación permite a la vez que se enfoque una gran parte de la muestra, por su gran profundidad de campo, y lograr longitudes de onda menores a la luz visible. Todo esto permite observar los materiales a escala atómica, lo que ha sido fundamental en el desarrollo de la nanotecnología.

Un esquema del funcionamiento de este instrumento se muestra en la figura 13. Los electrones se generan mediante un cañón de electrones (Pistola eléctrica), que contiene un filamento caliente de tungsteno, normalmente de diámetro de 0.1 mm, doblado en forma de horquilla con un extremo en forma de V (ver figura 14). Al filamento (cátodo) se le aplica un potencial de 1 a 50 kV, respecto del ánodo colocado en el cañón. Alrededor del filamento tenemos la lente magnética condensadora, que es un cilindro de Wehnelt, que provoca que los electrones emitidos converjan en un solo punto  $d$ , homogenizando el haz de electrones. Este sistema o lente magnética condensa y enfoca la zona de paso del haz de electrones de un rango de 10 a 50  $\mu\text{m}$ , a un rango de 5 a 200 nm. Este sistema puede constar de una o más lentes (digamos bobinas), y dirige el haz hacia las lentes de enfoque, o bobinas de barrido.

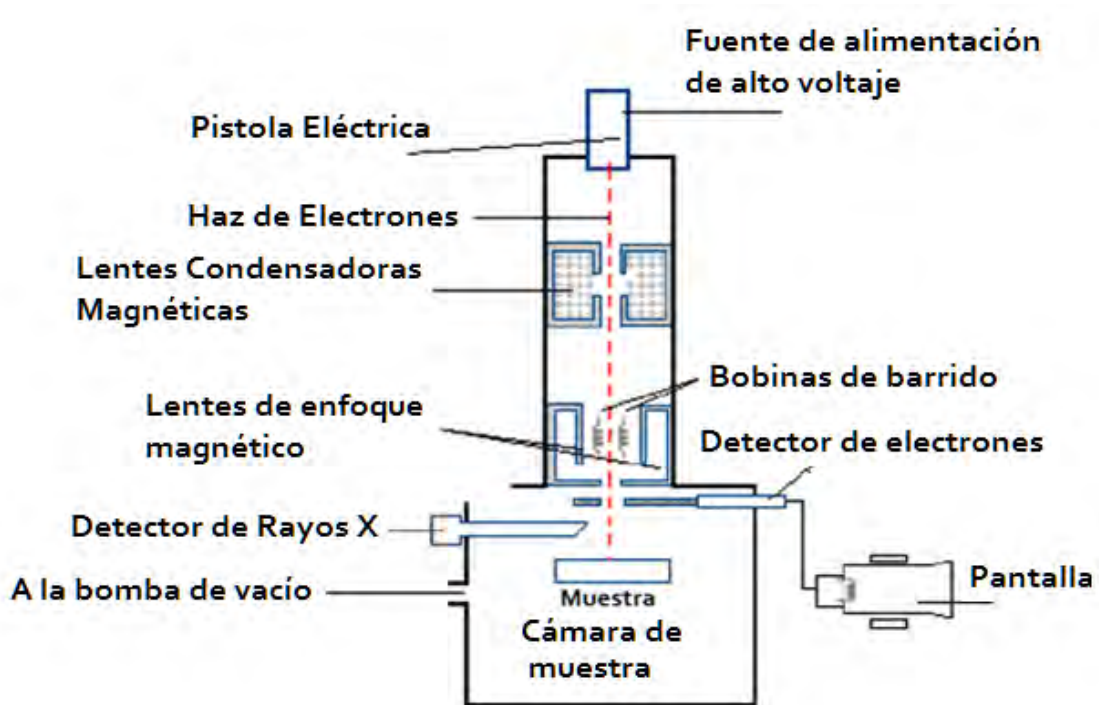


Figura 13. Esquema general del microscopio electrónico de barrido.

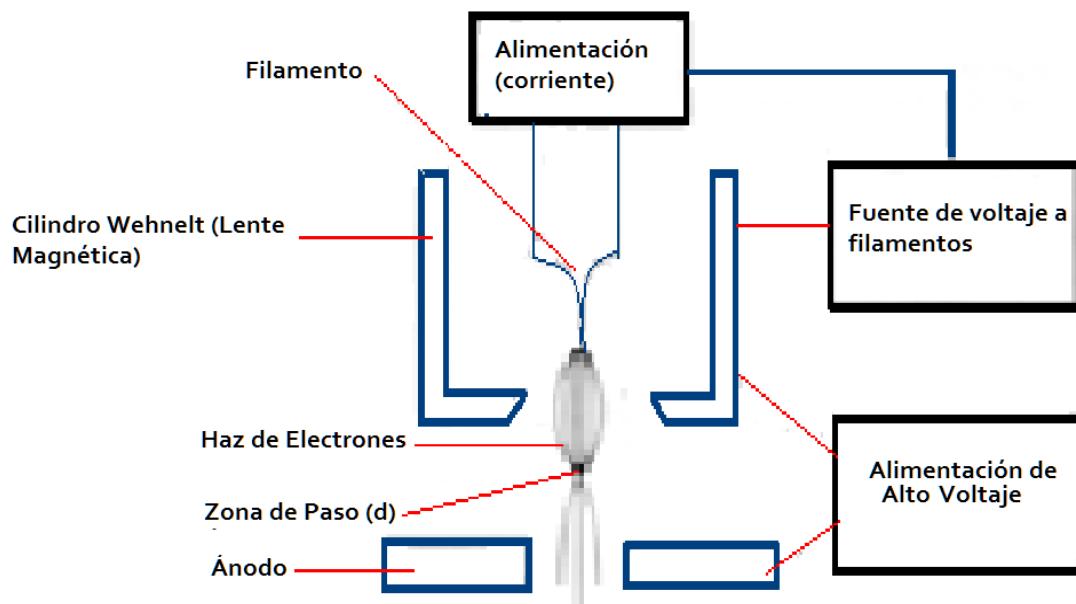


Figura 14. Diagrama de bloque de una fuente de filamento de tungsteno [47].

Las bobinas de barrido (Figura 13) se forman de dos sistemas de pares de bobinas. Uno de los pares de bobinas desvía el haz barriendo la dirección X en la muestra, y el otro par barriendo la dirección Y en el plano donde se encuentra la muestra. El barrido se controla mediante la aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de un par de bobinas (en este caso las bobinas X), el haz de electrones se mueve en una línea recta a lo largo de la muestra en la dirección del eje x y entonces regresa a su posición inicial. Después de este

barrido lineal, con el otro par de bobinas (bobinas Y) se desvía el haz ligeramente, y de nuevo se repite el movimiento en su totalidad mediante las bobinas X. De ésta forma el haz de electrones barre toda la muestra. Las señales que controlan a las bobinas de barrido pueden ser digitales o analógicas. Los barridos digitales tienen la ventaja de que ofrecen movimiento y colocación muy reproducibles del haz de electrones y la señal de la muestra puede codificarse y almacenarse en forma  $S(x,y)$ .

Al llegar los electrones a la muestra, interactúan de varias formas:

- 1) Algunos se reflejan elásticamente sin pérdida de energía (electrones retrodispersados).
- 2) Pueden absorberse y producir electrones secundarios de baja energía.
- 3) Pueden absorberse y producir rayos X.
- 4) Pueden absorberse y producir luz visible (Fotoluminiscencia).

Todos estos efectos sirven para producir una imagen. Lo común es utilizar los electrones secundarios. Los electrones secundarios que emite la muestra los captura un colector de electrones. Este colector traduce las señales de los electrones y envía estas señales a un amplificador, el cual envía las señales que conforman la imagen.

Igualmente las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones x-y, se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo el barrido produce un mapa de la muestra en la que hay una relación única entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla del CRT.

En comparación con otras formas de microscopía, en la de barrido de electrones no existe una imagen verdadera de la muestra. La información sobre la muestra se obtiene directamente del mapa de la superficie de la muestra. El aumento  $M$  alcanzado en la imagen de SEM está dado por:

$$M=W/w \quad (3)$$

Donde  $W$  es la anchura de la pantalla CRT, y  $w$  es la anchura de una única línea de barrido de la muestra.  $W$  es constante, y el aumento crece si disminuye  $w$ .

Las cámaras de muestras se diseñan para permitir cambios rápidos de muestras, y para ello se utilizan bombas de vacío de alta capacidad que permiten hasta  $10^{-4}$  Torr, o incluso menos. Generalmente el soporte de la muestra tiene la capacidad de sujetar muestras de varios centímetros, moverse en las direcciones X, Y o Z, y rotar alrededor de cada uno de los ejes. Consecuentemente, las muestras se pueden observar desde casi cualquier perspectiva.

Las muestras conductoras son más fáciles de observar, porque la circulación de los electrones minimiza los problemas asociados a la generación de carga. Además las muestras que son buenas conductoras de electricidad, también lo son del calor, esto permite minimizar su degradación térmica. La mayoría de las muestras no son conductoras, por este motivo se han desarrollado gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes SEM de muestras no conductoras.

### 1.4.3 Fotoluminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz por una sustancia a partir de un estímulo externo. Esta emisión puede ser causada por reacciones químicas, por energía eléctrica, movimientos subatómicos, o esfuerzos de un cristal. Esto distingue la luminiscencia de la incandescencia, que es la luz emitida por una sustancia como resultado de su calentamiento. Históricamente la radiactividad fue considerada una forma de "radioluminiscencia", aunque en la actualidad se considera un fenómeno aparte, ya que implica algo más que la radiación electromagnética.

El término *Luminiscencia* fue introducido en 1888 por Eilhar Wiedemann. En la literatura se pueden distinguir una gran cantidad de procesos que dan lugar a la luminiscencia, como por ejemplo:

- Quimioluminiscencia: resultado de una reacción química.
- Bioluminiscencia: aunque generalmente es una quimioluminiscencia, recibe este nombre cuando la realiza un organismo vivo.
- Electroquimioluminiscencia: es el resultado de una reacción electroquímica.
- Cristaloluminiscencia: es producida por una cristalización.
- Electroluminiscencia: es el resultado de una corriente eléctrica que pasa a través de una sustancia.
- Triboluminiscencia: resultado de una acción mecánica sobre un sólido.
- **Fotoluminiscencia**: es el resultado de la absorción de un fotón.
- Fluorescencia: es un tipo de fotoluminiscencia en el que los fotones emitidos son de menor energía que los absorbidos.
- Fosforescencia: es una fluorescencia ligeramente retardada después de la absorción inicial de radiación (en escala de segundos a horas)
- Radioluminiscencia: es el resultado del bombardeo de una sustancia con radiaciones ionizantes.
- Sonoluminiscencia: es resultado de la implosión de las burbujas en el líquido cuando es excitado por el sonido.
- Termoluminiscencia: es la re-emisión de la luz absorbida cuando una sustancia se calienta.

Cuando una especie química absorbe radiación electromagnética ultravioleta o visible pasa a un estado electrónico excitado. Algunas sustancias en dicho estado disipan el exceso de energía en forma de calor, mediante colisiones con átomos o moléculas vecinas, como ocurre en la espectrofotometría de absorción. Pero en otras sustancias parte de este exceso de energía se pierde en forma de calor, y la energía remanente se emite en forma de radiación electromagnética con una frecuencia distinta que la absorbida (figura 15).

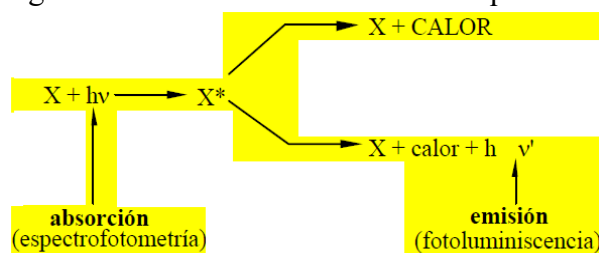


Figura 15. Esquema de la emisión por fotoluminiscencia.

Para que una sustancia origine emisión foto-luminiscente es necesario que previamente tenga lugar la absorción de radiación electromagnética. Para poder observar este fenómeno se requiere, además, que la radiación tenga una energía mayor que la banda prohibida del material, de modo que pueda absorberse. Por tanto, la fotoluminiscencia es el proceso de emisión de luz que se observa en un material después de ser excitado con fotones con energías que generalmente se encuentran en la región del ultravioleta. Los electrones del sólido absorben la energía de los fotones incidentes ( $h\nu_{ex}$ ) y pasan hacia la banda de conducción a través de una brecha de energía prohibida ( $E_g$ ). Para regresar a su estado de menor energía en la banda de valencia, debe ocurrir una transición electrónica que libera un fotón de energía  $h\nu_{em}$ .

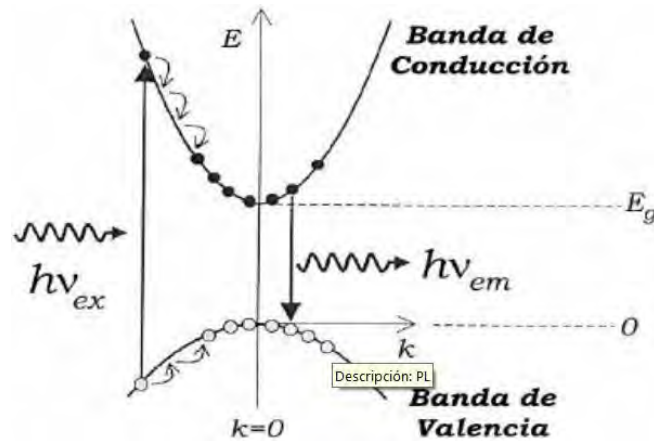


Figura 16. Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor.

Para la caracterización por fotoluminiscencia se requiere un sistema como el que se representa esquemáticamente en la figura 17. A la muestra se le hace incidir un haz continuo de luz monocromática que se utiliza como fuente de excitación. La muestra emite luz por fotoluminiscencia, la cual se colima con un sistema óptico y se dirige hacia un espectrómetro y un detector. El espectro se forma como una gráfica de intensidad de luz vs. longitud de onda (o energía).

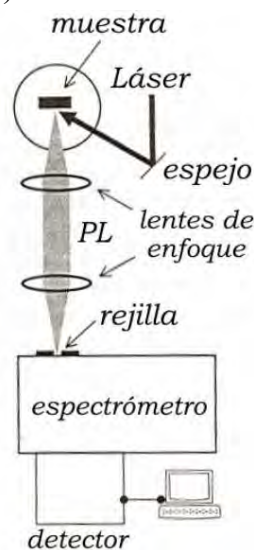


Figura 17. Esquema de un sistema de fotoluminiscencia

#### 1.4.4 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) es una técnica que permite obtener mucha información sobre la estequiometría, estado químico y estructura electrónica de una gran variedad de muestras. El análisis básico de XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. La técnica permite medir concentraciones elementales mayores al 0.1% y determinar semicuantitativamente la composición química de la superficie (con error < 8 %). Además, nos aporta información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazados, orbitales moleculares, etc [48].

Esta técnica se basa en la interacción de un fotón con un electrón de un orbital atómico, de modo que el fotón transmite totalmente su energía al electrón y este último es emitido del átomo (figura 18). Si la frecuencia de excitación del fotón es muy baja, no se emite ningún electrón. Pero si continuamos aumentando la energía del fotón se empiezan a observar electrones fotoemitidos del átomo (Efecto fotoeléctrico). A partir de una frecuencia dada (frecuencia umbral), el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de haz. Al continuar aumentando la frecuencia, la energía adicional se utiliza para aumentar la energía cinética del electrón que se emite.

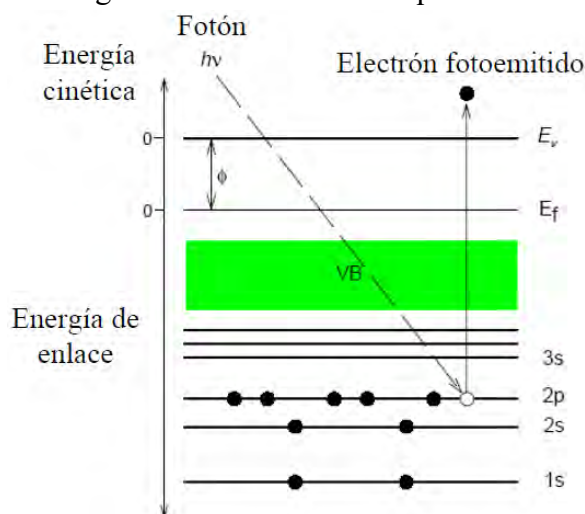


Figura 18. Esquema de la emisión de un electrón por la presencia de un fotón.

Los electrones tienen carga negativa, por lo que tienen una interacción electrostática con el núcleo. Para los electrones externos esta interacción electrostática es apantallada por los electrones internos, o sea, la energía de enlace aumenta en la medida en que nos acercamos al núcleo. Esta energía depende también del tipo de átomo, pues a mayor número atómico, mayor carga nuclear. Otro factor que influye es la forma en que esté enlazado el átomo en el caso de compuestos formados por varios elementos. En general, por XPS se miden energías de enlace asociadas a enlaces iónicos o covalentes. Otro aspecto que determina la energía medida es el estado de oxidación del elemento en el compuesto. Durante el proceso de fotoemisión se afectan otros electrones de la muestra y pueden responder con la creación de un hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la energía del átomo ionizado. La reducción de energía que se produce de esta manera se conoce como energía de relajación, y ocurre



tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica).

El estado inicial de energía es el estado fundamental de energía del átomo antes de ser sometido a un proceso de fotoemisión. Y el cambio de energía de enlace es lo que se conoce como ajuste químico, y en principio este ajuste químico será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento. Los efectos de relajación (atómica y extra-atómica) pueden tener una importancia significativa en la energía de enlace medida. En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de energía de enlace del electrón en el átomo.

Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la  $E_B$  (energía de enlace) son el desdoblamiento en multipletes y la aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar un electrón hacia un orbital desocupado.

Dado que la energía de enlace del electrón se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso, por lo que se requiere que el espectrómetro XPS se calibre y referencie, se necesita medir la energía cinética y conocer la función de trabajo del espectrómetro. La calibración se realiza con medidas reiteradas y al ultra alto vacío, que asegure que las superficies de las muestras no tienen contaminación alguna. Esta técnica solo puede medir y evaluar las capas superficiales de la muestra, alrededor de 5 nm de profundidad. El área de muestra que puede irradiarse por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 100 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X. Actualmente también se puede reducir la zona de medición con los lentes electrónicos del medidor de electrones.

## **CAPITULO 2. Metodología Experimental**

En este capítulo exponemos las condiciones para el crecimiento de las películas delgadas objeto de estudio. Posteriormente se describen las técnicas experimentales usadas para su caracterización estructural.

### **2.1. Obtención de películas delgadas por rocío pirolítico**

En este trabajo se utilizó una boquilla de vidrio la cual tiene un diámetro de 16 mm y una distancia fija al sustrato de 20 mm. Las muestras se depositaron sobre sustratos de silicio tipo n de alta resistividad orientado en la dirección (100). Este sustrato permite medir fotoluminiscencia sin la presencia de emisiones. Los sustratos se limpiaron con ultrasonido en tricloroetileno y acetona, para eliminar la grasa. Posteriormente se somete a un ataque en solución p (una mezcla de ácido nítrico, fluorhídrico y agua) para eliminar el óxido nativo.

El precursor utilizado en este trabajo fue acetilacetato de cerio (cerium acetylacetonate hydrate  $[\text{Ce}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_x = \text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ ), y el disolvente fue metanol anhidro de 99% de pureza, todos de Sigma-Aldrich Chemicals. La solución se preparó mezclando una concentración de 0.02 M de acetilacetato de cerio en el disolvente bajo agitación continua a una temperatura de 40 °C. Además se añadió un aditivo, en este caso 1 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Marca Fermont, 99% de pureza), con el objetivo de favorecer la formación de una solución estable.

Se prepararon dos series de muestras. En la serie 1 los flujos de gases (aire comprimido en todos los casos) utilizados fueron 1.0 L/min y 1.5 L/min para el gas de transporte y director, respectivamente, mientras en la serie 2 fueron 0.5 L/min y 1.0 L/min. La temperatura del sustrato se varió entre 400 °C y 500 °C, con un paso de 25 °C, y el tiempo de crecimiento se fijó en 20 min.

### **2.2 Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido**

Los perfiles de pérdida de masa se registraron simultáneamente por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido utilizando un equipo TA Instruments modelo SDT Q600 versión 8.3. Para procesar los datos se utilizó el software de control del instrumento “Universal Analysis”. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min y se trabajó en un flujo de aire.

### **2.3 Microscopía electrónica de barrido**

En este trabajo se realizó una observación microscópica de los materiales con el propósito de observar la homogeneidad morfológica de las muestras y calcular los tamaños de grano. Los análisis de SEM se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo JSM-7600F-FE-SEM (Field Emission - Scanning Electron Microscope) de Jeol. No se utilizó ningún tipo de recubrimiento para observar las muestras. Se trabajó a 1 kV utilizando el sistema “Gentle Beam” para disminuir los efectos de carga sobre la muestra.

## 2.4 Difracción de rayos X

Con el objetivo de identificar la fase presente en la película y determinar los parámetros de la celda unidad y el tamaño de grano, el producto obtenido se analizó con difracción de rayos-X (DRX). Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se llevan a cabo experimentalmente mediante el empleo de un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MRD, con un foco lineal (radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$ , 45 kV, 40 mA) sobre haces paralelos de alta resolución, con una geometría tipo Bragg – Brentano ( $\theta - 2\theta$ ) en el rango de colección ( $20 - 90$ )°, con pasos de  $0.05^\circ$  y un tiempo de integración de 5 segundos. El ángulo de incidencia fue de  $2^\circ$  buscando que el haz atravesase la mayor cantidad de muestra y evitar reflexiones provenientes del sustrato.

La designación de los índices de Miller y el cálculo de los parámetros de celda se han llevado a cabo mediante el programa Celref [49]. El tamaño de grano se estimó a partir de los patrones de DRX para el pico (111) utilizando la fórmula de Scherrer [30]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \Theta_B} \quad (4)$$

En esta ecuación,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $\beta$  es el ancho intrínseco a la mitad del máximo de la línea  $hkl$  y  $\Theta_B$  es el ángulo de difracción de Bragg.

## 2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

La composición química de los materiales se midió por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Se utilizó un espectrómetro de fotoelectrones modelo K-Alpha de Thermo Fisher Scientific con una fuente monocromada de Alka (1486.6 eV). Las muestras permanecieron a presión de vacío de  $10^{-9}$  mbar por más de 20 h antes de colocarlas en la cámara de análisis. Los espectros generales y de alta resolución se adquirieron empleando una energía de paso de 160 y 60 eV respectivamente. Para cada muestra se analizaron tres zonas de aproximadamente  $400 \mu\text{m}^2$  a partir de las cuales, además de los espectros generales, se obtuvieron los espectros de alta resolución para las regiones de C1s, O1s y Ce3d. El análisis de los espectros de alta resolución se realizó en espectros promedio, empleando una línea base tipo Shirley y las contribuciones se encuentran constituidas por funciones tipo Voigt, mezcla de Gaussiano-Lorenziana. Debido a efectos por acumulación de carga positiva, particularmente en materiales aislantes como fue el caso de estas muestras, es necesario hacer uso de un elemento o estándar de referencia para determinar si hubo desplazamiento en los espectros por efecto de carga. En este caso se hizo la comparación entre la región de C1s a 284.6 eV y la región de O1s a 529.6 eV, que corresponde al óxido de cerio, a fin de establecer la magnitud del efecto y, se determinó que la región que mejor permita compensar el efecto de carga fue la del O1s.

## 2.6 Fotoluminiscencia

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron utilizando como fuente de excitación un láser de He-Cd con longitud de onda  $\lambda=325 \text{ nm}$ . El haz del láser se refleja en un par de espejos que lo redirigen a la muestra; estos espejos son necesarios para hacer coincidir

el haz con la entrada del monocromador que se encuentra a una mayor altura. Se emplearon dos filtros para poder eliminar las líneas de emisión secundarias producidas por el haz. El haz incide sobre la muestra y la emisión de ésta se enfoca y dirige al monocromador Acton SpectraPro 2500i con un par de lentes de distancia focal corta. Por último, la señal se registra con la computadora mediante un software para luego analizarla. El sistema de PL es un sistema continuo, ya que el láser excita la muestra en todo momento y la detección de la señal de emisión es con excitación simultánea.

### CAPITULO 3. Resultados y Discusión

En el epígrafe 1.3 se comentó que uno de los parámetros fundamentales en la técnica de crecimiento de rocío pirolítico es la temperatura del sustrato. En este trabajo buscamos obtener películas densas y homogéneas, lo cual se corresponde con el esquema de crecimiento C discutido en ese epígrafe y presentado en la figura 6. Para lograr esto se requiere que la temperatura del sustrato sea lo suficientemente alta como para lograr que la reacción pirolítica ocurra exactamente en la superficie del sustrato, que es lo que se conoce en la literatura como proceso CVD. Por tanto, el primer paso en este trabajo fue la determinación de la temperatura de descomposición del material utilizado como precursor, en este caso acetilacetonato de cerio. En la figura 19 se muestra el resultado del análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido de dicho precursor.

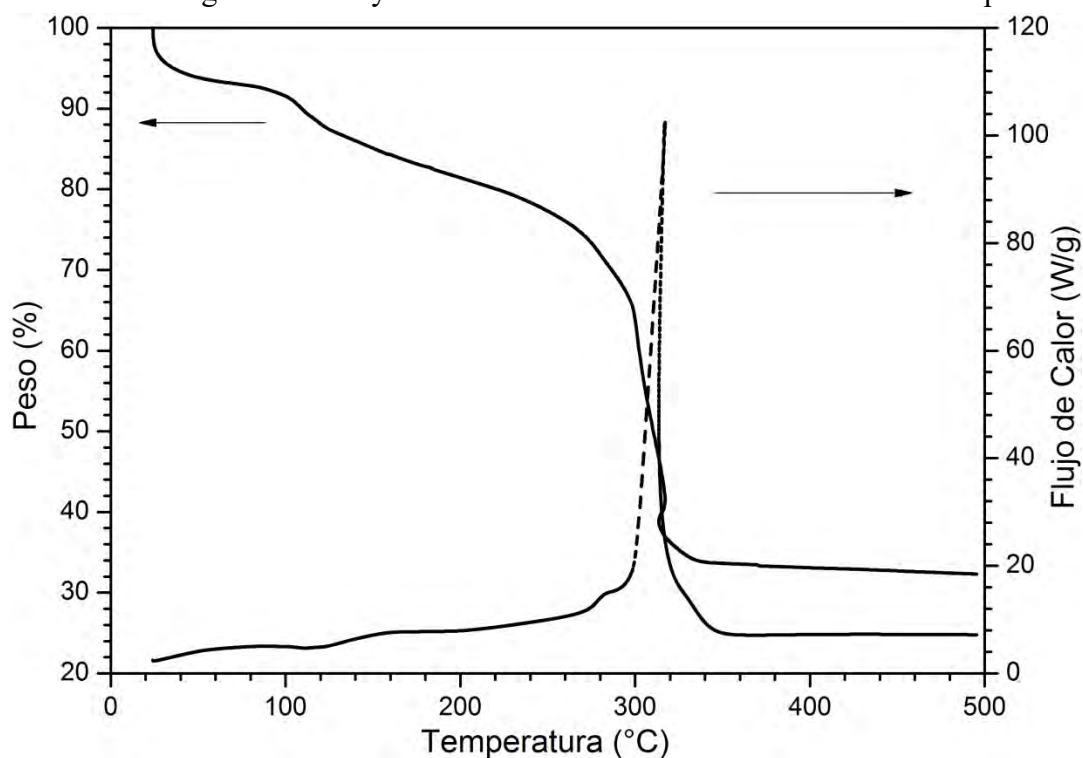


Figura 19. Análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido para el  $\text{Ce}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_x$  en aire.

En la curva de peso con la temperatura se observan tres caídas de peso bien definidas. Las primeras dos caídas comienzan a temperatura ambiente y terminan a aproximadamente  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , a la vez que representan una pérdida de peso de aproximadamente el 13 %. Esas pérdidas de peso pueden atribuirse a la desorción de agua, lo que es esperado considerando que el precursor está hidratado. Esto se justifica también por el hecho de que esta pérdida de peso no está acompañada por un intercambio de calor (no se observa ningún pico en la curva de flujo de calor). Entre  $275$  y  $325\text{ }^\circ\text{C}$  ocurre una pérdida de peso brusca (de aproximadamente un 53%). Esta caída está acompañada por un pico exotérmico muy bien definido en la curva de flujo de calor, el cual puede atribuirse a la descomposición del precursor para formar óxido de cerio. Por tanto podemos decir que la descomposición del óxido de cerio termina aproximadamente entre  $340\text{ }^\circ\text{C}$  y  $360\text{ }^\circ\text{C}$ . A

partir de este resultado, y considerando que hay un enfriamiento del sustrato al incidir el rocío sobre éste, se decidió trabajar temperaturas del sustrato entre 400 y 500 °C.

### 3.1 Estudio morfológico de las películas

Como ya se señaló, uno de los parámetros más importantes en la obtención de materiales por rocío pirolítico es la temperatura del sustrato. La figura 20 muestra las imágenes de SEM de las películas crecidas a mayores velocidades de flujo (serie 1) por 20 min.

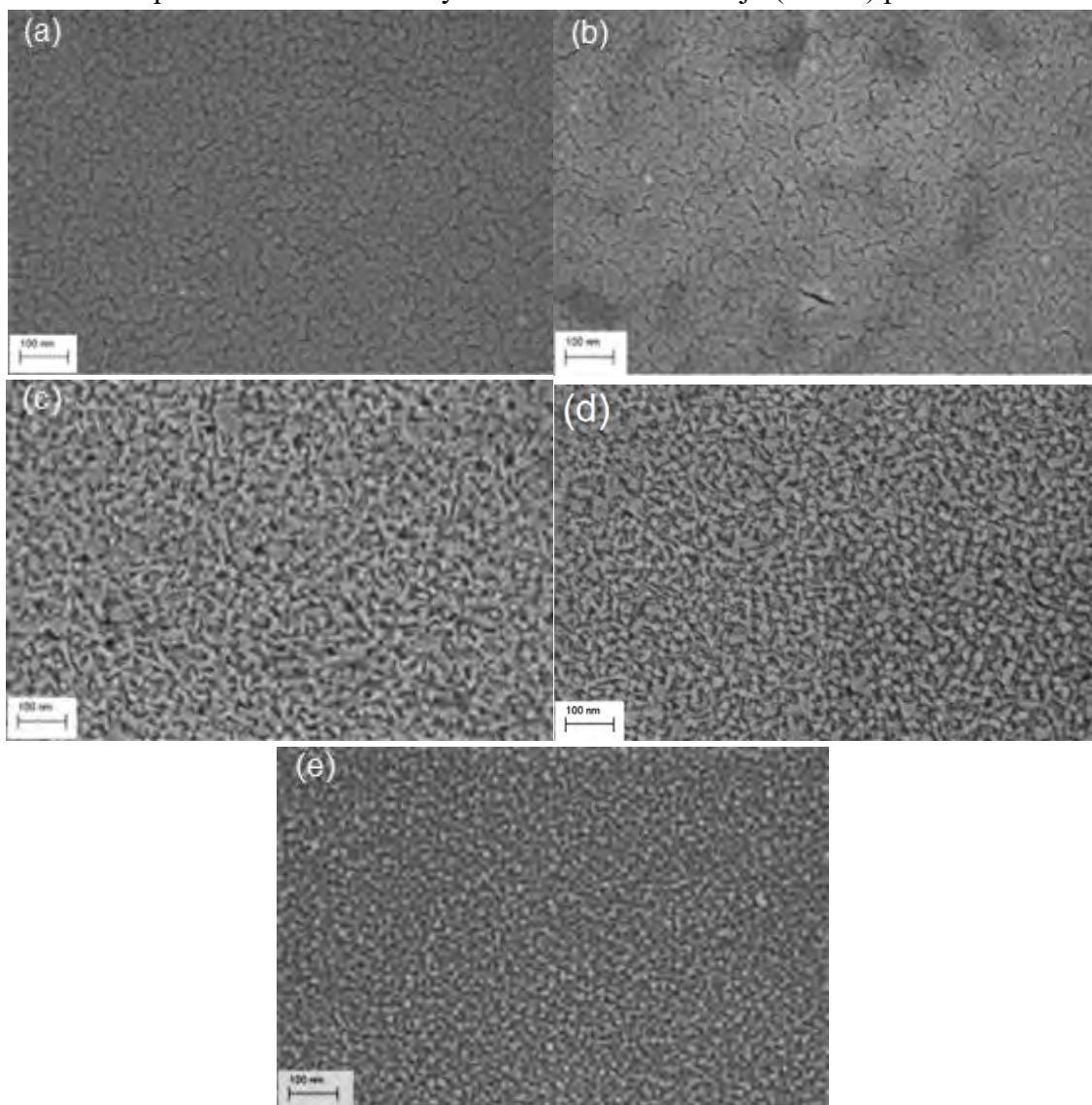


Figura 20. Imágenes de SEM de las películas de CeO<sub>2</sub> para la serie 1 crecidas por 20 min a (a) 400 °C, (b) 425 °C, (c) 450 °C, (d) 475 °C y (e) 500 °C.

En la imagen 20 (a) se presenta la muestra crecida a 400 °C. Se puede apreciar una película donde no se define claramente la presencia de granos característicos de las películas policristalinas obtenidas por este método de crecimiento. Llama la atención también en esta imagen la presencia de cuarteaduras muy pequeñas. Esto es un efecto indeseado, pues en general se requieren materiales densos y estas cuarteaduras afectan las propiedades mecánicas de la película. La presencia de estas cuarteaduras se asocia a que la temperatura del sustrato no es suficientemente alta y la reacción pirolítica ocurre en la superficie del

substrato. Durante la reacción hay gases subproducto de ésta que escapan y podrían ser la causa de estas nanogrietas en la superficie. Al aumentar la temperatura a 425 °C, figura 20 (b), se mantiene este mismo comportamiento. Sin embargo, al continuar aumentando la temperatura a 450 °C, figura 20 (c), se observa un cambio morfológico importante en las películas. En vez de observarse una película lisa con cuarteaduras, ahora se observan granos bien definidos formando un enrejado compacto. Estos granos tienen una forma alargada no muy bien definida. Si continuamos aumentando la temperatura este comportamiento se mantiene, aunque se observa una disminución del tamaño de los granos. El hecho de tener granos con bordes bien definidos nos da una idea de que los granos son cristalinos y por tanto estamos trabajando con las condiciones buscadas de crecimiento.

En la figura 21 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido donde realizamos un acercamiento a las muestras crecidas a 450, 475 y 500 °C con el objetivo de distinguir mejor la forma y tamaño de los nanocristales.

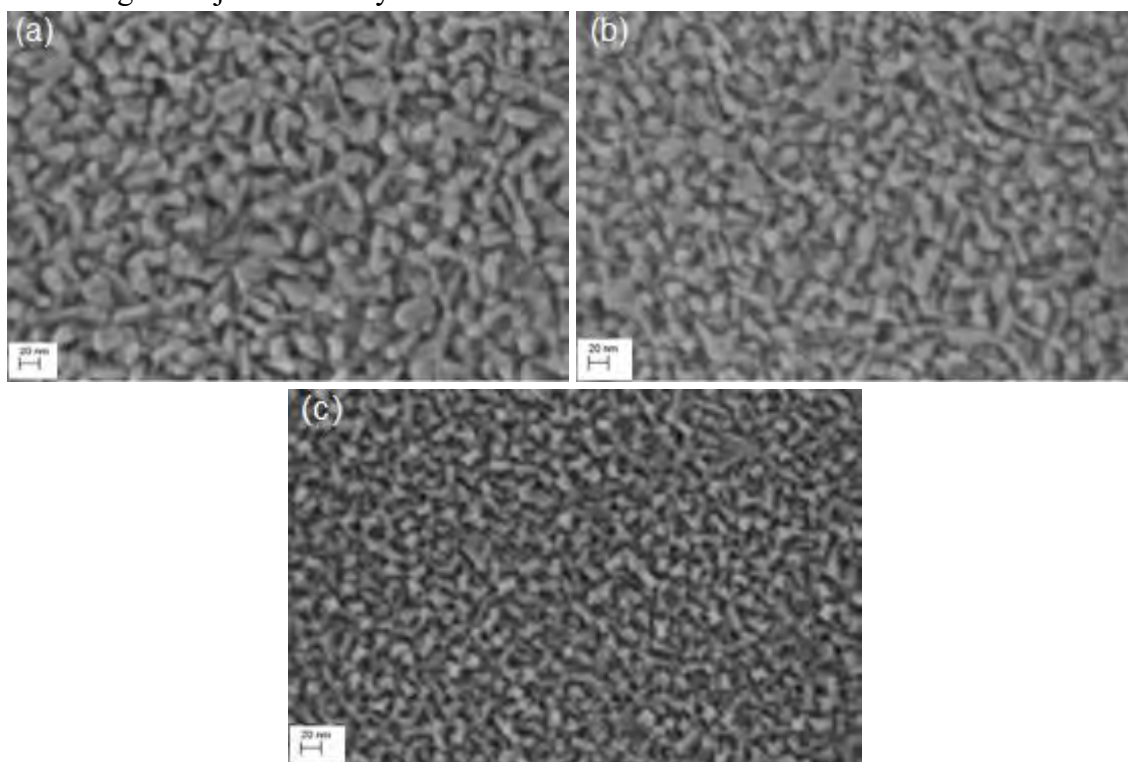


Figura 21. Imágenes de SEM con magnificación de 200x de las películas de  $\text{CeO}_2$  para la serie 1 crecidas por 20 min a (a) 450 °C, (b) 475 °C y (c) 500 °C.

En la figura 21 se observa que en la medida que aumenta la temperatura disminuye el tamaño de los granos. Se observa también, como ya se había comentado, que los granos tienen formas alargadas. Es difícil medir el tamaño de los granos por su forma. Si consideramos, a modo de comparación, la zona más redondeada de los granos, tenemos que los tamaños oscilan entre 25 y 18 nm para la muestra crecida a 450°C, entre 13 y 18 nm para las muestras crecidas a 475 °C y entre 10 y 15 nm para las muestras crecidas a 500 °C. Acorde al esquema de crecimiento propuesto para este método, al aumentar la temperatura del substrato lo que variamos es la zona donde ocurre la reacción pirolítica. Si asumimos que a 450 °C la reacción pirolítica ocurre en fase vapor justo sobre el

substrato (proceso tipo CVD), los productos de la reacción se van incorporando a los granos previamente formados aumentando el tamaño de éstos. Al aumentar la temperatura, la reacción se va alejando de la superficie y por tanto los granos de  $\text{CeO}_2$  se van formando a cierta altura del substrato (y no sobre éste). Como los tamaños de gotas que tenemos son nanométricos, producto del método ultrasónico de obtención de éstas, lo que puede estar ocurriendo es que los granos nanométricos se van depositando directamente. De esta forma, posteriores incrementos de la temperatura llevarían a la obtención de polvos nanométricos en lugar de una película.

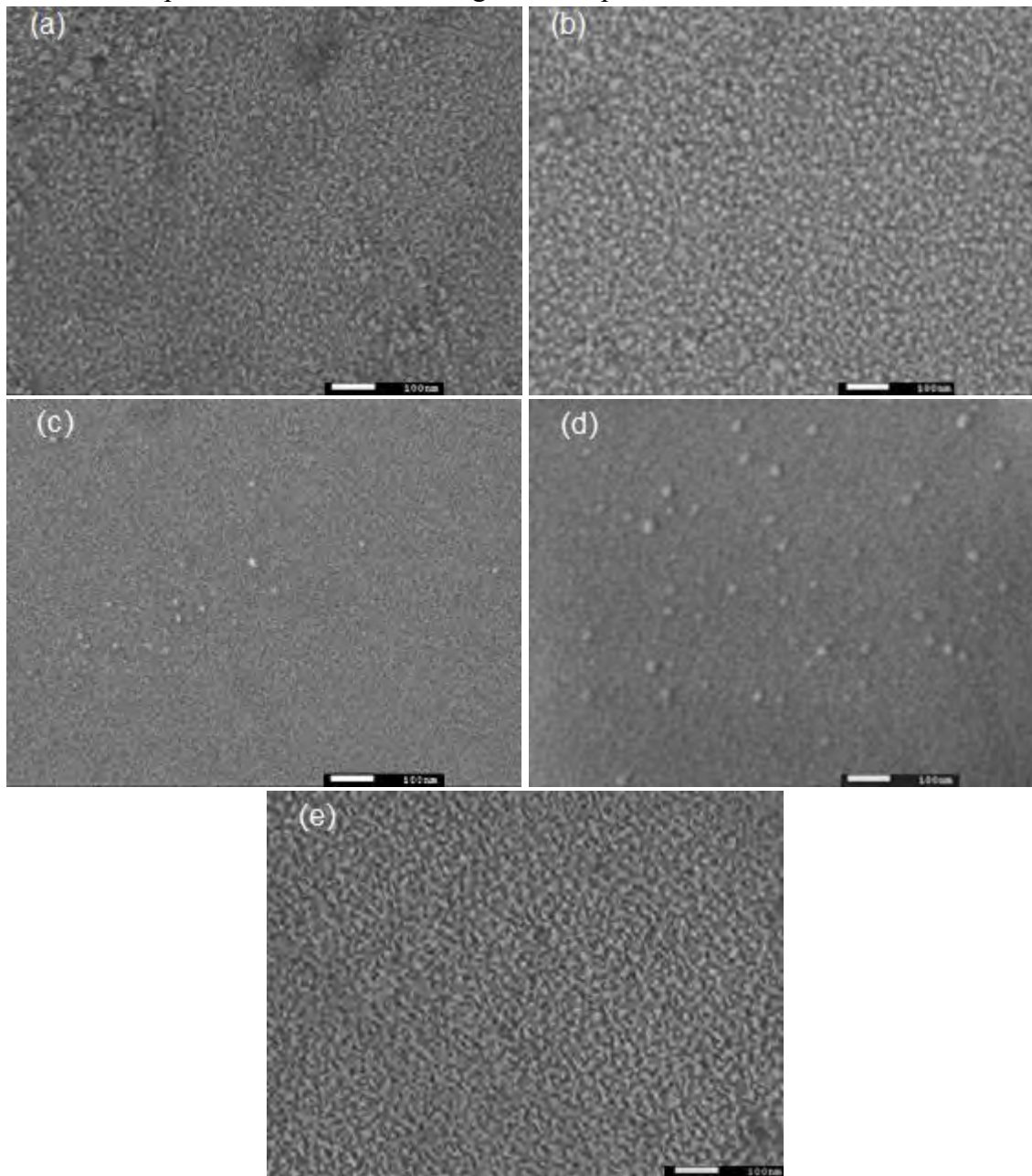


Figura 22. Imágenes de SEM de las películas de  $\text{CeO}_2$  para la serie 2 crecidas por 20 min a (a) 400 °C, (b) 425 °C, (c) 450 °C, (d) 475 °C y (e) 500 °C.

La figura 22 muestra las imágenes de SEM de las muestras crecidas a menores velocidades de flujo (serie 2) por 20 min. En la imagen 22 (a) se presenta la película crecida a 400 °C. A diferencia de las películas crecidas a altas velocidades de flujo, a



bajas temperaturas se puede observar la naturaleza policristalina de la película. Para entender esto es importante señalar que al calentar el sustrato, en realidad se crea un gradiente de temperaturas alrededor de éste. El solvente comienza a evaporarse desde que las gotas salen de la boquilla. Al tener menores velocidades de flujo se favorece que la reacción pirolítica ocurra a menores temperaturas. De todas formas, se pueden observar en la película crecida a 400 °C unas marcas en los extremos superior izquierdo e inferior derecho que sugieren que posiblemente parte de la reacción ocurrió en la superficie del sustrato, y que esta temperatura no es la óptima. Al aumentar la temperatura a 425 °C, figura 22 (b), se observa una estructura densa más definida y homogénea. Esta estructura puede estar relacionada con un proceso tipo CVD, tal y como se busca. Al continuar aumentando la temperatura a 450 y 475 °C, figuras 22 (c) y (d), ya no fue posible observar claramente la presencia de granos. Esto pudiera relacionarse a una disminución del tamaño de éstos con el aumento de la temperatura, tal y como ocurre en la serie a mayores velocidades de flujo. Pero lo que si se destaca en estas dos imágenes es la presencia de partículas o granos de mayor tamaño en la superficie, los cuales aumentan en tamaño y concentración con la temperatura. Esto pudiera relacionarse con la presencia de partículas de CeO<sub>2</sub> que se formaron a cierta distancia de la superficie del sustrato y se fueron depositando sobre éste. Finalmente, al aumentar la temperatura a 500 °C, figura 22 (e), nuevamente se observa una estructura definida de granos en la superficie del sustrato. Este resultado pudiera quizás relacionarse con una coalescencia de los granos a estas temperaturas. En cualquier caso, desde el punto de vista práctico, se busca que la temperatura sea lo menor posible, con lo cual se considera que para esta serie la temperatura óptima se encuentra sobre los 425 °C. Con el propósito de evaluar el tamaño de granos a esta temperatura, en la figura 23 se muestra una imagen de microscopía realizada con mayor aumento de esta película. En esta figura se observa una distribución más homogénea de tamaños y formas de los granos. Los tamaños de estos oscilaron entre 15 y 20 nm, aunque no es posible definir con tanta nitidez los contornos de estos.

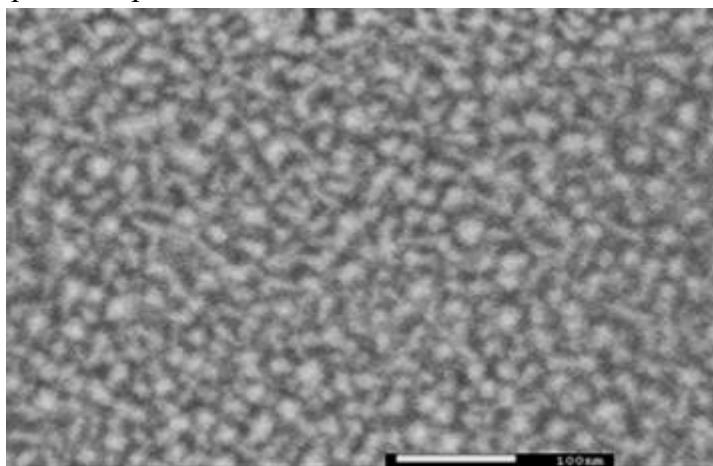


Figura 23. Imagen de SEM de una película de CeO<sub>2</sub> de la serie 2 crecida por 20 min a 425 °C.

### 3.1.1 Influencia de un tratamiento térmico en la morfología

Un aspecto importante de las películas es su estabilidad térmica. Si estas películas se van a utilizar en un dispositivo, posiblemente se requiera aplicar un tratamiento térmico en alguna etapa del proceso de fabricación. Por otra parte, si se quisieran utilizar en celdas

de combustible, la temperatura mínima de operación de estos dispositivos es de 600 °C. Por tanto se decidió estudiar la influencia de un tratamiento térmico a 650 °C por dos horas en las películas. La figura 24 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas de la serie 1 con tratamiento térmico.

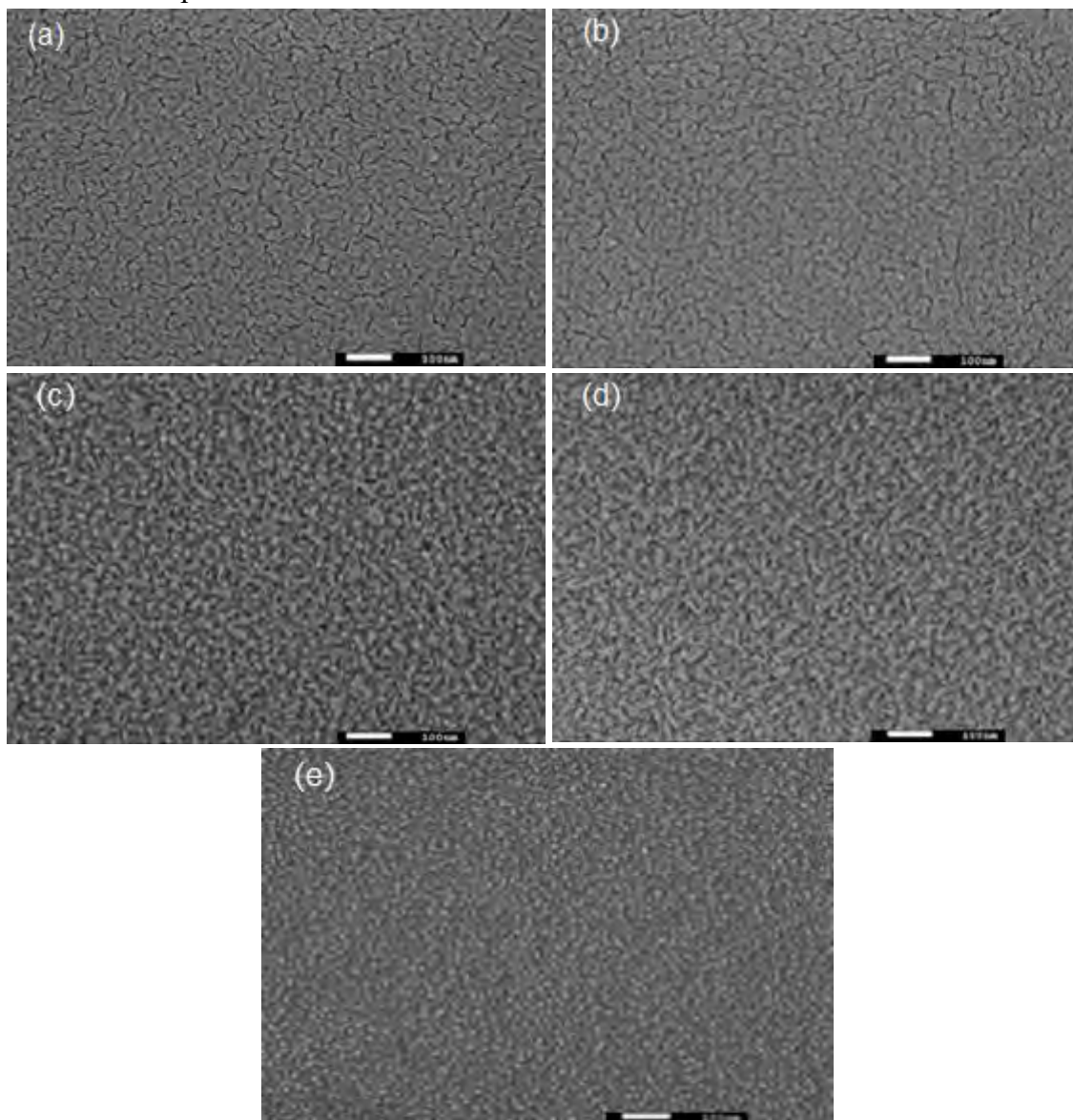


Figura 24. Imágenes de SEM de las películas de CeO<sub>2</sub> para la serie 1 crecidas por 20 min a (a) 400 °C, (b) 425 °C, (c) 450 °C, (d) 475 °C y (e) 500 °C.

En las figuras 24 (a) y (b), correspondientes a las muestras crecidas a bajas temperaturas (400 y 425°C), se observa que las cuarteaduras son más pronunciadas que antes del tratamiento térmico. Incluso se observó, en algunos casos, que la película se desprendía del sustrato. Esto confirma que la temperatura no era suficiente como para producir un proceso tipo CVD. Sin embargo, el resto de las películas conservan sus propiedades. Un aspecto importante a destacar es que no hay un crecimiento pronunciado del tamaño de grano. En muestras nanocristalinas es común que con el tratamiento térmico ocurra un incremento de granos por procesos de coalescencia o por los conocidos como *Ostwald*

*ripping* [50]. Para visualizar mejor este aspecto del tamaño de grano, en la figura 25 se presentan imágenes con mayor aumento de las películas crecidas a mayores temperaturas.

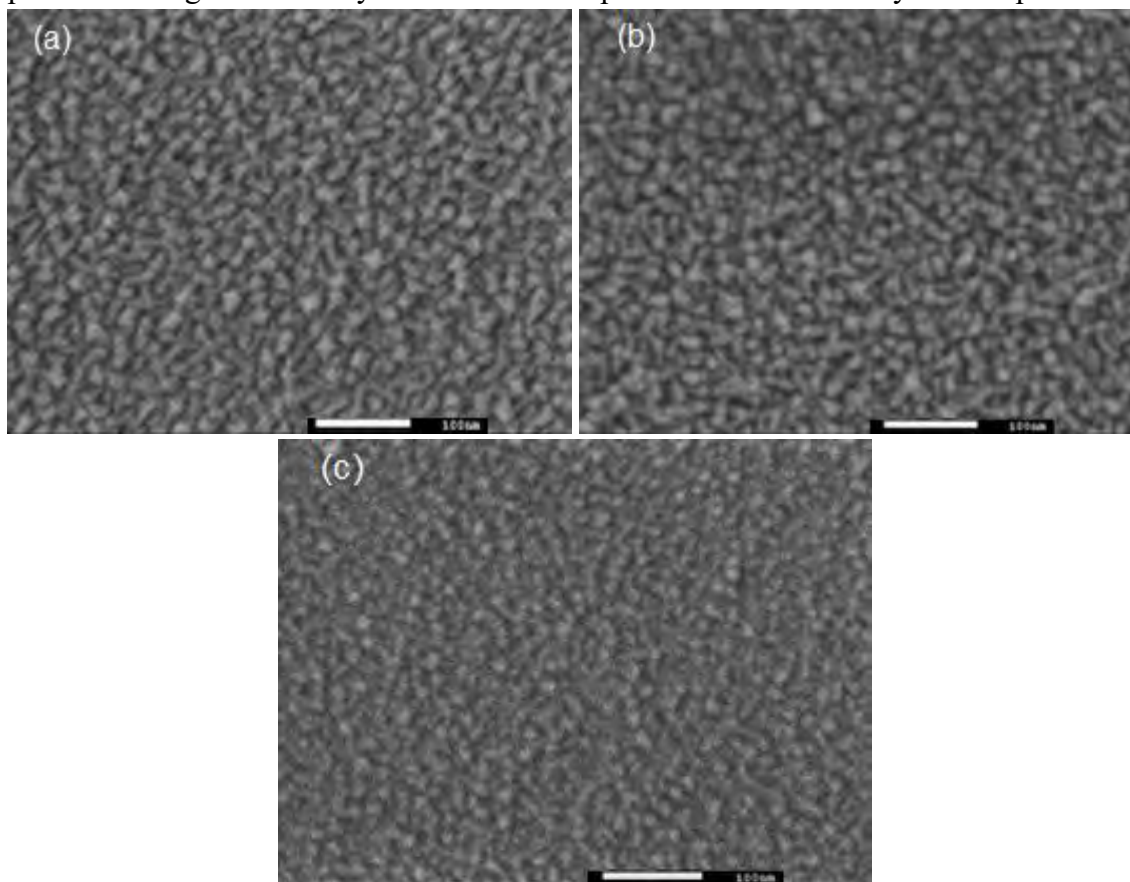


Figura 25. Imágenes de SEM con magnificación de 200x de las películas de CeO<sub>2</sub> para la serie 1 crecidas por 20 min a (a) 450 °C, (b) 475 °C y (c) 500 °C.

En la figura 25 se observa que el tamaño de granos se mantiene, e incluso pareciera haber una pequeña reducción de éste. Este resultado es muy importante, pues muchos materiales nanométricos se preparan en polvos, y al hacer las películas pierden las propiedades nanométricas. En este caso, sin embargo, ya obtenemos películas nanométricas directamente y el tamaño de grano no cambia apreciablemente con el tratamiento térmico. Una vez más, es importante resaltar que no se observan “huecos” entre los granos, lo que da una medida de una alta densidad de las muestras.

En la figura 26 se muestra una comparación de las muestras de la serie 2. En la figura 26 (a) se observa la muestra crecida a 400 °C, la cual comienza a mostrar pequeñas cuarteaduras alrededor de los granos más grandes. Si aumentamos la temperatura a 425 °C ya no se observan las cuarteaduras, pero si pequeños huecos en la muestra y la formación de granos más grandes en la estructura. Esto puede relacionarse a un proceso de coalescencia de los granos más pequeños. Los huecos pueden estar también relacionados con el desprendimiento de algunos granos grandes. Estos huecos se hacen más notorios en la figura 26 (c), al aumentar la temperatura a 450 °C. Es importante notar que a esta temperatura se obtenían más partículas en la superficie de la muestra. Otro aspecto a considerar es que al disminuir la velocidad de flujo, también disminuye la velocidad de crecimiento. Por tanto, estas muestras pueden tener espesores muy bajos que

impidan la correcta formación de la película. Este es un aspecto que debe considerarse para trabajos futuros.

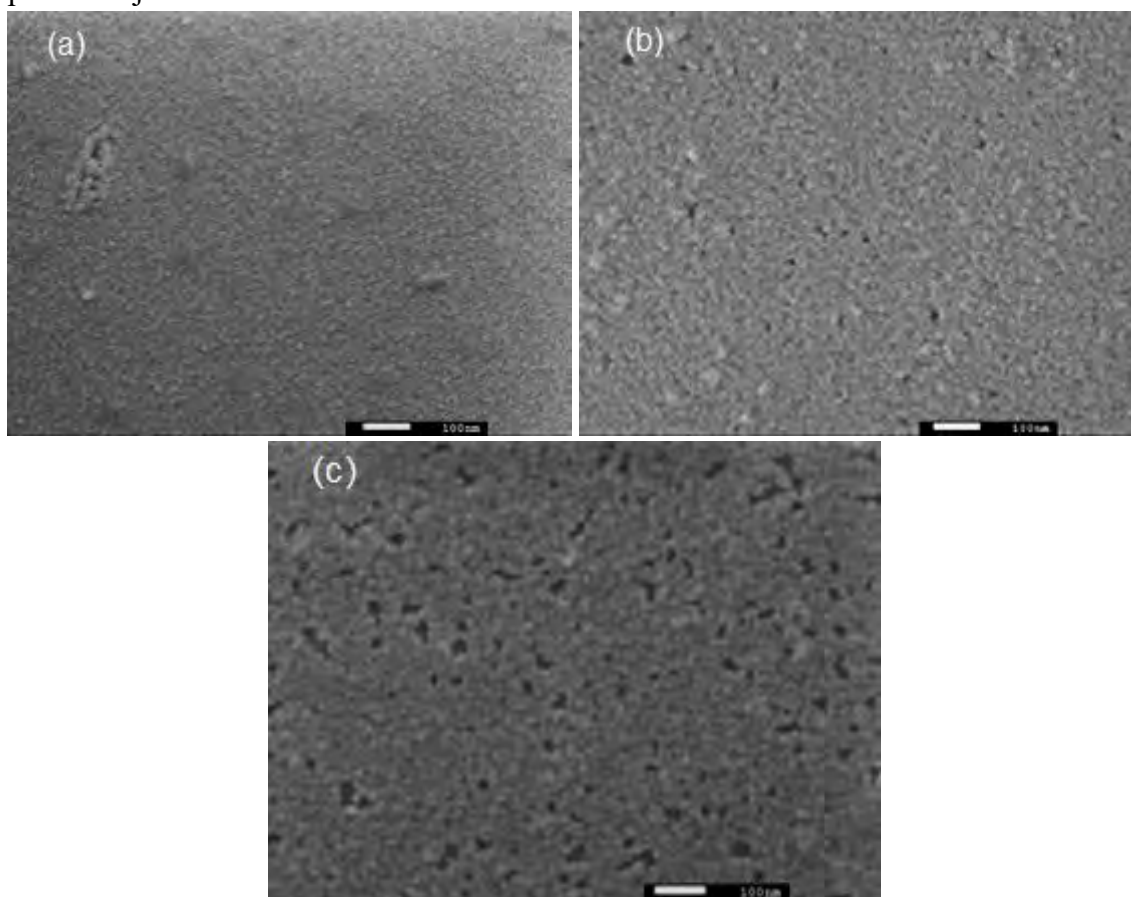


Figura 26. Imágenes de SEM de las películas de CeO<sub>2</sub> con un tratamiento térmico por dos horas para la serie 2 crecidas por 20 min a (a) 400 °C, (b) 425 °C y (c) 450 °C.

### 3.2 Estudio estructural de las películas

En la figura 27 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la película crecida a 450 °C a altos flujos (serie 1). Se pueden distinguir nueve picos coincidentes con los picos correspondientes a la fase cúbica del CeO<sub>2</sub> (JCPDS No. 34-0394), típicos de la estructura fluorita (grupo espacial *Fm3m*) en el intervalo de medición realizado. La presencia de varias reflexiones indica que la muestra es policristalina, como ya se pudo observar en las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Además, no se distinguen picos de otras fases. Es interesante que la reflexión más importante es la correspondiente a la dirección (200), mientras la más intensa reportada para este material es la (111). Esto puede estar relacionado con que las películas crecen preferencialmente en la dirección del substrato de silicio en el que se depositan. Una vez más, ésta es una indicación de que estamos creciendo las películas directamente desde la fase vapor.

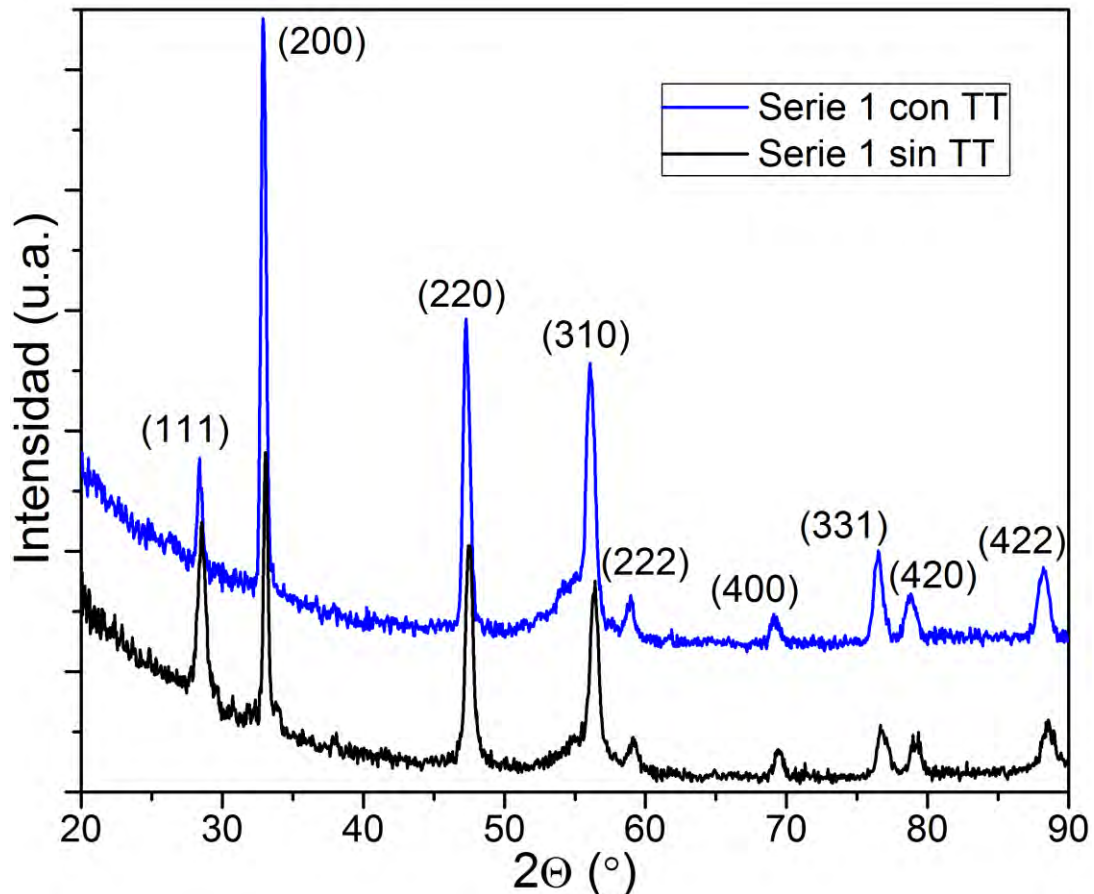


Figura 27. Patrón de difracción de rayos X de una película crecida a 450 °C para la serie 1 a altos flujos. En la misma figura se presenta el patrón de difracción de la muestra con tratamiento térmico.

A partir de las posiciones de los picos se calculó el parámetro de red utilizando un procedimiento iterativo [49]. El valor del parámetro de red calculado fue de  $(0.5406 \pm 0.0004)$  nm. El valor obtenido del parámetro de celda para esta muestra sin tratamiento térmico está en concordancia con el reportado para el óxido de cerio nanoestructurado [30]. Por otra parte, al realizar el tratamiento térmico se observa un pequeño desplazamiento de los picos. Al calcular el parámetro de red se obtiene un valor de  $(0.5424 \pm 0.0007)$  nm, el cual se encuentra más cerca del reportado para el óxido de cerio en bulto o con tamaños de granos no nanométricos [51]. Este cambio en el parámetro de red creemos se debe a una relajación de la red por el tratamiento térmico, pero se requiere más información para poder estudiar este fenómeno. Para estimar el tamaño de grano  $D$  por esta técnica de caracterización se utilizó la fórmula de Scherrer (ecuación 4). Este cálculo se realizó para todos los picos y se encontró una diferencia importante entre los valores obtenidos para el pico más intenso y el resto de los picos. Esto puede relacionarse con algún tipo de fenómeno asociado a la orientación preferencial, o a la forma no homogénea de los granos, la cual ya se había observado por microscopía electrónica de barrido que no era homogénea. Para las muestras sin tratamiento térmico, el tamaño de grano considerando el pico más intenso fue de  $\sim 23$  nm, mientras que para el resto de los picos fue de  $\sim 14$  nm. Para las muestras con tratamiento térmico, el tamaño de grano

considerando el pico más intenso fue de  $\sim 19$  nm, mientras que para el resto de los picos fue de  $\sim 15$  nm. Esta disminución en el tamaño de grano, al menos para el pico más intenso, también se observó por microscopía electrónica de barrido. Sin embargo, el resto de los picos mantiene su tamaño o lo aumenta ligeramente. Esto quizás podría estar relacionado con el aumento del tamaño de la celda, aunque no hay información suficiente para establecer conclusiones.

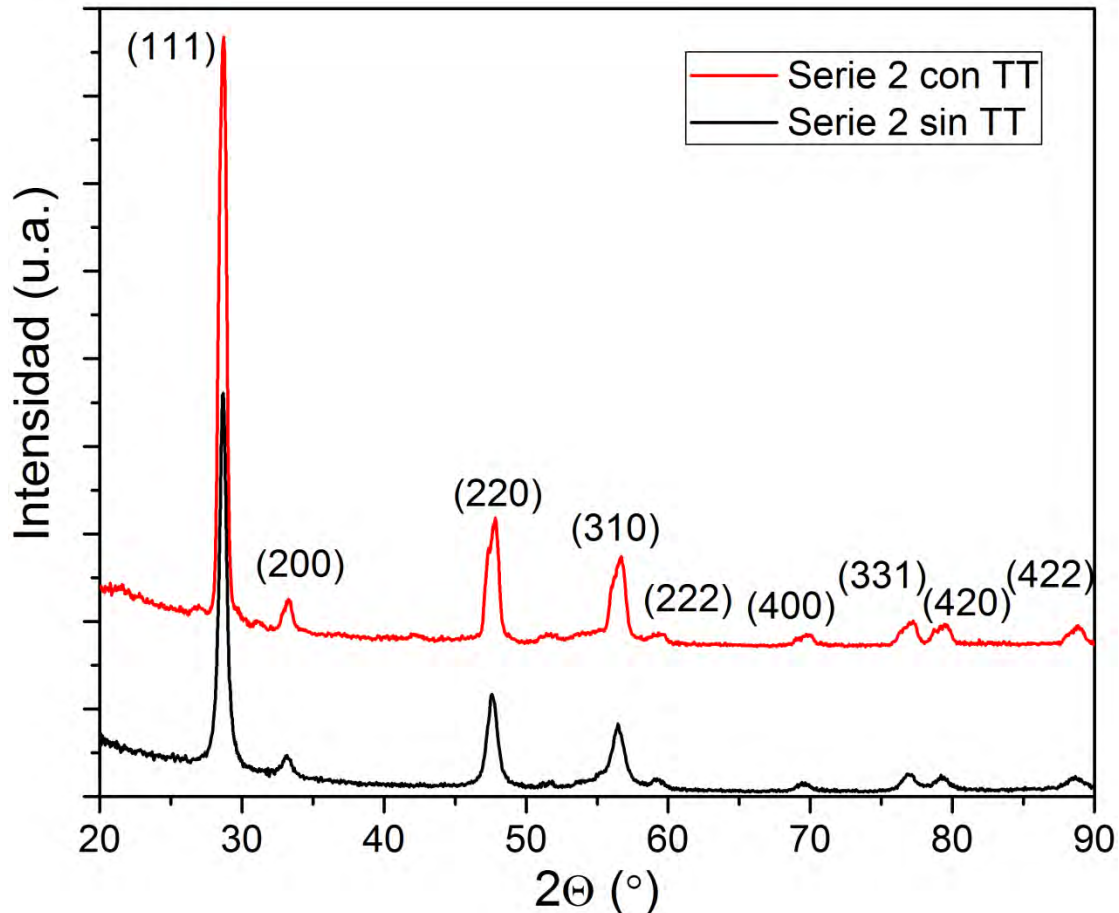


Figura 28. Patrón de difracción de rayos X de una película crecida a  $425$  °C para la serie 2 a bajos flujos. En la misma figura se presenta el patrón de difracción de la muestra con tratamiento térmico (TT: tratamiento térmico).

En la figura 28 se muestra el patrón de difracción de rayos X de una muestra crecida a  $425$  °C a bajos flujos (serie 2). Del mismo modo se pueden distinguir nueve picos coincidentes con los picos principales correspondientes a la fase cúbica del óxido de cerio (JCPDS No. 34-0394), correspondiente a la estructura fluorita. Como ya se comentó, la presencia de varias reflexiones indica que la muestra es policristalina y no se distinguen picos correspondientes a otras fases. En este caso la reflexión más importante es la correspondiente a la dirección (111), lo que se ajusta a los patrones reportados para este material. Esto indica que en este caso, a diferencia del anterior, no tenemos una dirección preferencial de orientación. La diferencia podría estar dada por el hecho de usar una menor temperatura del sustrato, que implica una menor movilidad de las especies que alcanzan la superficie del sustrato. Esta también podría ser la causa de haber obtenido un menor tamaño de grano en las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Es

importante entonces notar que el hecho de disminuir la velocidad de flujo no solo modifica la temperatura óptima de depósito, también modifica las condiciones de crecimiento de éste.

A partir de las posiciones de los picos se calculó el parámetro de red utilizando un procedimiento iterativo. El valor del parámetro de red calculado fue de  $(0.5400 \pm 0.0005)$  nm para las muestras sin tratamiento térmico y de  $(0.5398 \pm 0.0006)$  nm para las muestras con tratamiento térmico. Se puede observar que en este caso no se obtiene una variación del parámetro de red con el tratamiento térmico. Además los valores obtenidos coinciden con los obtenidos en muestras nanoestructuradas como se comentó anteriormente [30]. Finalmente, utilizando la fórmula de Scherrer se obtuvieron valores de tamaño de grano para las muestras sin tratamiento térmico de  $\sim 14$  nm para al pico más intenso, mientras que para el resto de los picos fue de  $\sim 12$  nm. Para las muestras con tratamiento térmico hubo una ligera siminución de estos parámetros a  $\sim 13$  nm para al pico más intenso, mientras que para el resto de los picos fue de  $\sim 10$  nm, lo que está en concordancia con los valores obtenidos de microscopía electrónica de barrido. Es importante señalar que en este caso se obtuvieron valores similares del tamaño de grano para los picos más intensos, con lo que se hizo un promedio de los valores obtenidos. Los tamaños calculados están en concordancia con los valores estimados a partir de microscopía electrónica. Aun cuando cada una de estas técnicas tiene limitaciones en cuando a medir tamaño de granos, el hecho de que las tres coincidan da una mayor seguridad de los resultados obtenidos.

### 3.3 Análisis químico de las películas

En la figura 29 se muestra un espectro general obtenido por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de la película de la serie 1 crecida a 450 °C.

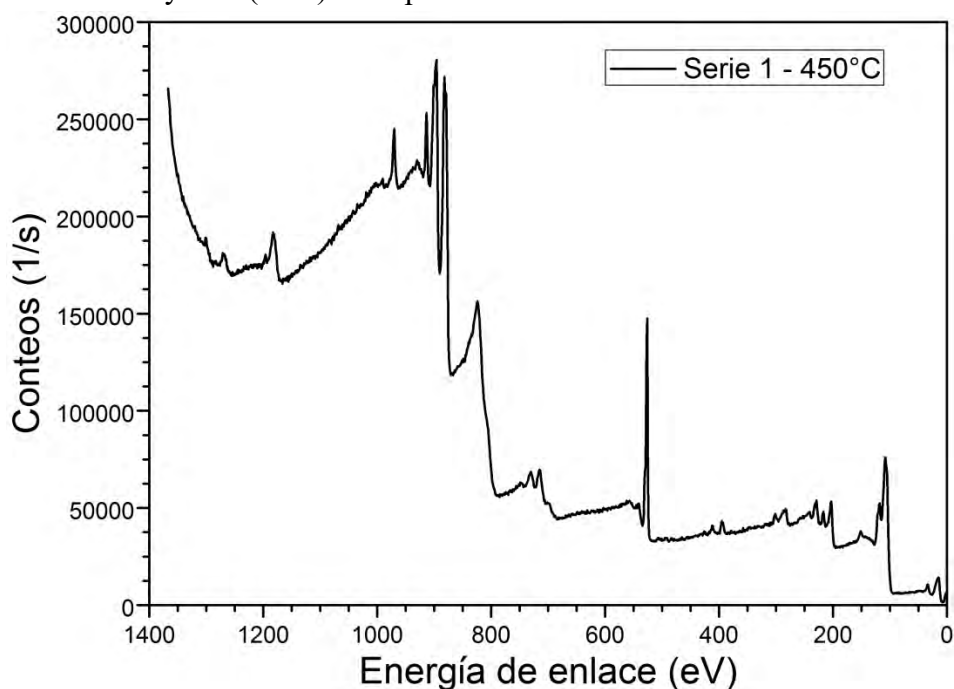


Figura 29. Espectro general de una película de la serie 1 crecida a 450 °C obtenido por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

En la figura 29 se puede observar la presencia de varios picos, cada uno de los cuales puede ser relacionado a la presencia de un elemento químico. Para todas las muestras se

obtuvieron resultados similares, incluida la película con tratamiento térmico. En este espectro se puede observar una señal aguda sobre los 525 eV referida al orbital 1s del oxígeno. Los orbitales 2p de este mismo elemento pueden ser identificados por el doblete sobre los 100 eV. Sobre los 285 nm se puede observar una señal proveniente del orbital 1s del carbono, señal que al igual que la del orbital 2p del argón (sobre los 250 nm) surgen de la manipulación de la muestra. Para el caso del cerio podemos distinguir los orbitales  $3p_{1/2}$  a 1272 eV,  $3P_{3/2}$  a 1184 eV,  $3d_{3/2}$  a 902 eV,  $3d_{5/2}$  a 884 eV, 4s a 290 eV,  $4p_{1/2}$  a 223 eV,  $4p_{3/2}$  a 207 eV,  $4d_{3/2}$  a 112 eV,  $4d_{5/2}$  a 109 eV y 5s a 36 eV [52]. En nuestro caso particular las señales de más interés se centran en la región comprendida entre 870 y 930 eV, que es donde se centran los orbitales 3d del cerio. Este interés se centra en que estos orbitales sufren modificaciones importantes en su posición si tenemos en la película  $Ce^{3+}$  o  $Ce^{4+}$ . Por tanto se realizaron mediciones con mayor precisión en esta región. Ya se intuye la presencia de ambos estados de oxidación, pues de los espectros generales se obtiene una deficiencia de oxígeno en todas las películas.

En la figura 30 se muestra un ejemplo de la desconvolución realizada a los espectros de alta resolución en la región de los picos asociados a los orbitales  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$  para cuantificar la relación  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  en las películas [53,54]. Los picos se ajustaron buscando la combinación óptima de gaussianas con coeficientes de correlación mayor a 0.99. Los resultados de estos ajustes se muestran en la tabla V para las distintas muestras procesadas.

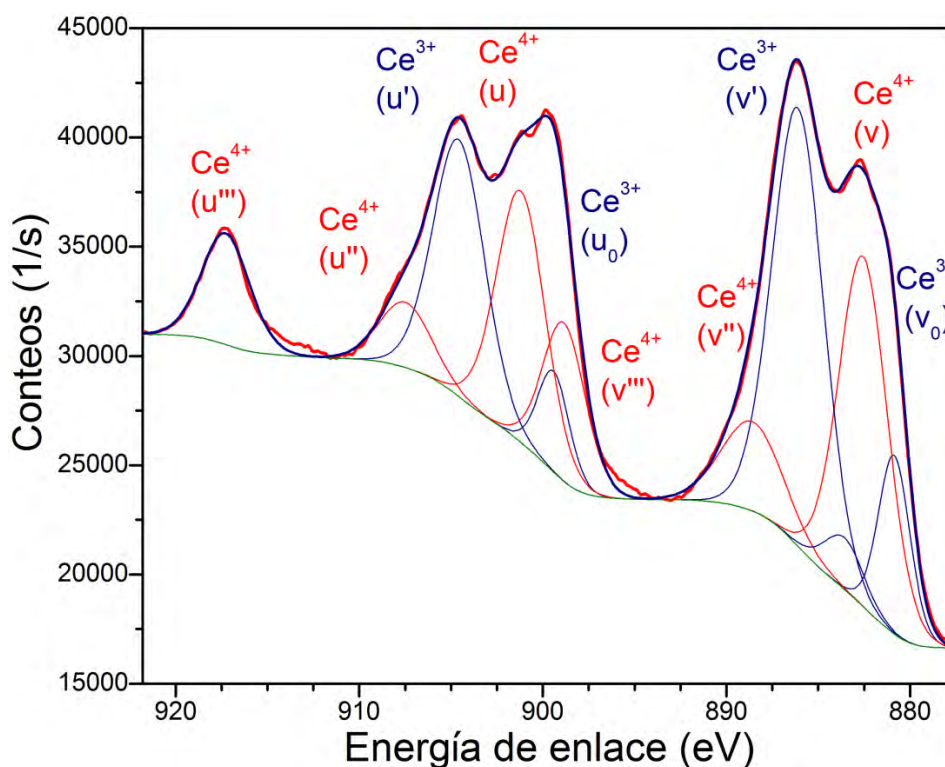


Figura 30. Análisis de la región de energía donde se encuentran las señales correspondientes al  $CeO_2$  para la película de la serie 1 crecida a 450 °C con tratamiento térmico. En la imagen se muestra la desconvolución realizada para calcular la relación  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  en las películas.

En la figura 30 se pueden observar dos curvas superpuestas que incluyen bajo ellas todas las demás curvas; la curva roja es el espectro medido y la azul representa el espectro



simulado. En la figura se observa también una curva verde que representa la línea base simulada. Finalmente se pueden observar una serie de gaussianas que representan la simulación del espectro general en función de las posiciones reportadas para el  $Ce^{3+}$  (curvas azules) y el  $Ce^{4+}$  (curvas rojas). Además en 883.6 eV se ajustó una señal de poca intensidad asociada al orbital 3s del estaño, posiblemente producto del baño de éste que se utiliza para mejorar el contacto térmico entre el sustrato y el calefactor. La desconvolución de los espectros muestra la presencia de dos multipletes ( $u$  y  $v$ ), los que se corresponden al desdoblamiento spin órbita de los orbitales  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$ , como ya se señaló [53,54]. Las señales con más alta energía,  $u'''$  y  $v'''$ , son resultado del estado  $3d^{10}4f^0$ , característicos del estado de oxidación 4+ del cerio. Algunos investigadores señalan a la componente  $u'''$  como una huella digital de los compuestos Ce(IV). A este estado de oxidación se asocian también las señales  $u''$ ,  $v''$ ,  $u$  y  $v$ . Finalmente las bandas etiquetadas como  $u'$ ,  $v'$ ,  $u_0$  y  $v_0$  son resultado del estado  $3d^{10}4f^1$ , asociadas al Ce(III) [53].

Tabla V. Valores porcentuales de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$  obtenidos para las películas de la serie 1 sin tratamiento térmico y para la crecida a 450°C con tratamiento térmico.

T (°C)	Ce <sup>3+</sup> (%)	Ce <sup>4+</sup> (%)	Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup>
425	56.1	43.9	1.3
450	54.9	45.1	1.2
475	56.1	43.9	1.3
500	56.9	43.1	1.3
450(con TT)	24.9	75.1	0.3

De los valores reportados en la tabla V se obtienen dos consecuencias importantes. La primera es la presencia de una alta cantidad de  $Ce^{3+}$  en las muestras sin tratamiento térmico, superior al 50 % en todos los casos. Esto indica la presencia de muchas vacancias de oxígeno en el material y es congruente con la deficiencia de oxígeno obtenida en los espectros generales. Otra consecuencia importante es que la relación  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  no cambia con la temperatura de crecimiento. Esto indica que aunque estos cambios de temperatura si modifican la morfología de las películas, no son suficientes para variar su estequiometría. Una variante que podría permitir una mayor incorporación de oxígeno en las películas preparadas podría ser utilizar un flujo de oxígeno en lugar de aire como gas de arrastre, pero esto encarecería más el proceso de crecimiento. Finalmente se calculó la relación  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  para la muestra con tratamiento térmico y se obtuvo un incremento considerable en la concentración de oxígeno. De todas formas es importante notar que aún se observa una presencia de un 25 % de Ce(III) en las películas, lo que debe inducir una cantidad considerable de defectos en el material.

### 3.4 Propiedades ópticas

Los resultados de fotoluminiscencia de las películas de la serie 1 (altas velocidades de flujo) crecidas a 450 °C sin y con tratamiento térmico se muestran en la figura 31.

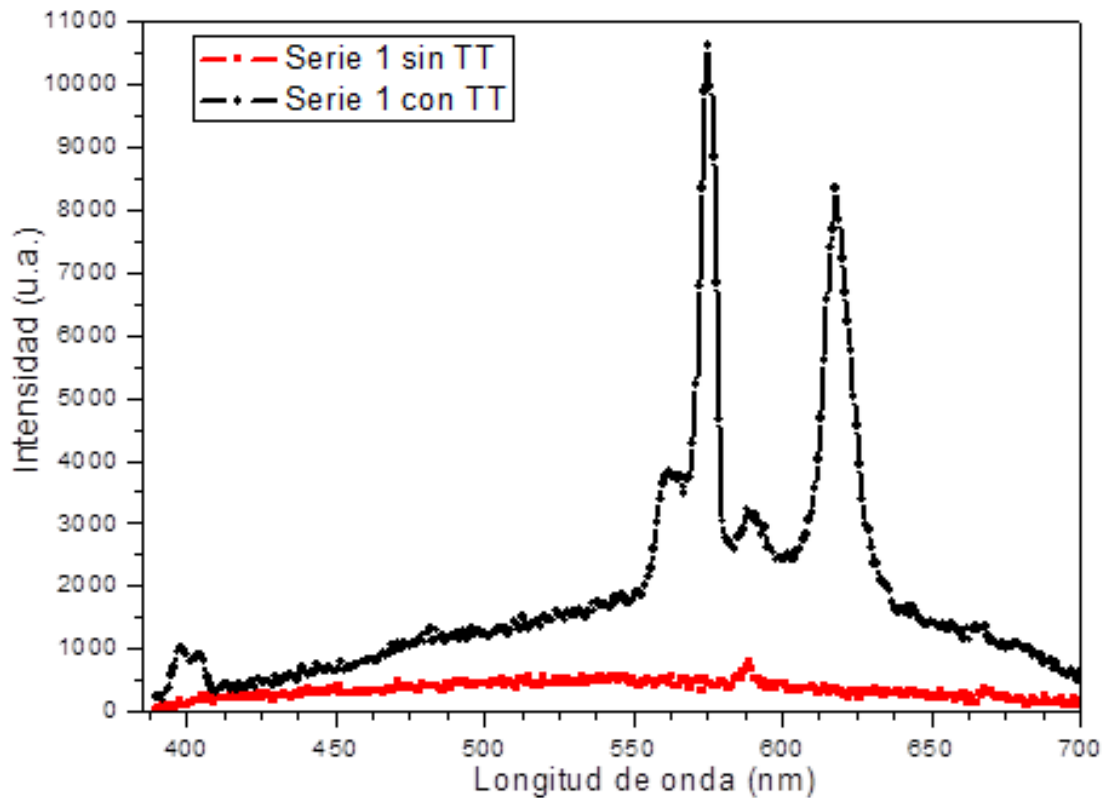


Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia de la película correspondiente a la serie 1 crecida a 450 °C sin y con tratamiento térmico.

En la figura 31 se observa que para la muestra sin tratamiento térmico se obtiene una banda de poca intensidad que parece alcanzar su máximo sobre los 540 nm. Sobre esta señal se puede distinguir un pico bien definido en 590 nm. Los reportes de fotoluminiscencia en óxido de cerio son escasos y en ocasiones divergentes. La banda ancha ha sido reportada anteriormente para el óxido de cerio en películas delgadas y se asocia a la presencia de defectos de oxígeno en el material [19,55], lo cual es congruente con los resultados de XPS. Por otra parte, hay pocos reportes sobre la señal situada sobre los 590 nm ya que la mayor parte de los estudios reportan solamente longitudes de onda menores. Sun et al. [14] ya mostró esta señal en los espectros de fotoluminiscencia de polvos de  $\text{CeO}_2$  mesoporosos, pero no se menciona en la discusión de los resultados. Por otra parte, Kim et al. [56] reporta una señal intensa en la región de 450-670 nm en el sistema  $\text{Si}/\text{In}/\text{CeO}_2/\text{Si}$  preparados por evaporación por haz de iones. Ellos asocian esta señal a la posible difusión de indio en el óxido de cerio, aunque no tienen evidencia del indio en difracción de rayos X o por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Esta señal ha sido reportada también en materiales dopados con Eu y Sm, incluso a niveles muy bajos de dopaje (0.1%) [27,57,58]. En este trabajo el óxido de cerio no tiene ningún tipo de dopaje, con lo cual esta señal debe estar asociada a algún nivel creado presumiblemente por vacancias de oxígeno.

Al realizar el tratamiento térmico hay un cambio brusco en la señal de fotoluminiscencia (figura 31). En primer lugar se pueden distinguir claramente dos picos solapados ubicados en 398 y 404 nm. A mayores energías se pueden distinguir cuatro picos de gran intensidad centrados en 562, 575, 590 y 618 nm. El óxido de cerio es un material de un ancho de

banda mayor a 5 eV (longitudes de onda menores a 250 nm). La presencia de transiciones a energías cercanas a los 3 eV (~400 nm) es asociada a saltos desde niveles del  $Ce^{3+}$  4f, localizados en la banda prohibida, a O 2p [22]. Los picos sobre los 400 nm ya se han reportados con anterioridad y se asocian en general a estructuras nanocristalinas o películas muy delgadas [16,19,57]. Morshed et al. [59] relaciona este pico a la existencia de una fase  $Ce_6O_{11}$ , la cual está asociada a la presencia de iones  $Ce^{3+}$  en el óxido. Por otra parte, la presencia de señales a energía menores a 3 eV se asocia a niveles de defectos localizados entre la banda Ce 4f y la banda O 2p. Estas señales son más comunes en materiales nanoestructurados y dopados, mostrando valores diferentes dependiendo de los autores que lo reportan. Espectros de fotoluminiscencia en nanorodillos y microesferas en la literatura mostraron señales en longitudes de onda menores a 400 nm, pero los picos se ubican generalmente entre los 400 y los 500 nm [14,22]. Las señales centradas en 562, 575 y 618 nm solo han sido reportadas en óxido de cerio dopado con Eu o Sm [27,57,58], y se asocian a la presencia de estos materiales de valencia 3+ localizados en posiciones del  $Ce^{4+}$ . En este trabajo no se utilizó ninguno de esos dopantes, por lo que suponemos que la presencia de estos picos se relaciona a la presencia de iones  $Ce^{3+}$  en la estructura.

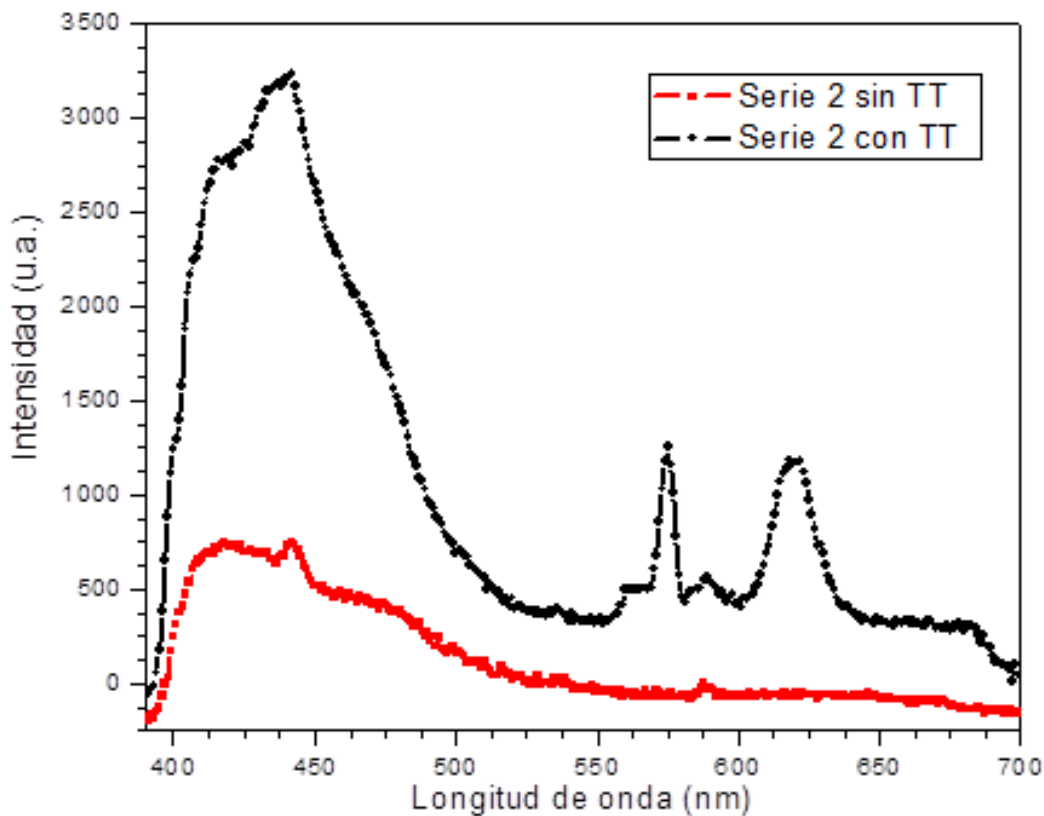


Figura 32. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra crecida a 450 °C a altos flujos (serie 2) con y sin tratamiento térmico.

La figura 32 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las películas de la serie 2 (altas velocidades de flujo) crecidas a 450 °C sin y con tratamiento térmico. Se puede observar una diferencia considerable con los espectros de la serie 1. Para las muestras sin tratamiento térmico se observa una banda ancha, la cual tiene dos máximos sobre 415 y

440 nm. Además se puede observar otro hombro sobre los 475 nm y una señal débil sobre los 590 nm. Un comportamiento muy similar fue reportado para las dos primeras bandas en microesferas de CeO<sub>2</sub> por Sun et al. [14]. Ellos asocian este comportamiento a una alta concentración de defectos de oxígeno, lo que potencia su material como catalizador. Resultados parecidos fueron reportados por Phoka et al. [16] en nanopartículas de óxido de cerio. En este caso ellos asocian la presencia de estos picos a defectos superficiales en las nanopartículas.

Al realizar un tratamiento térmico a las películas se intensifican las señales anteriores, a la vez que se observan nuevamente las señales en 562, 575, 590 y 618 nm. De esta forma se puede comprobar que el hecho de cambiar la velocidad de flujo, no solamente modifica la temperatura de depósito, sino que se modifica la orientación preferencial, el tamaño de grano y las concentraciones de defectos de las películas. Es importante continuar con estos estudios para buscar una mejor comprensión de los defectos que dan lugar a la fotoluminiscencia en estos materiales, ya que pueden estar relacionados con diversas aplicaciones de estos.

Complementando las diferentes técnicas de caracterización se puede observar que al aumentar la velocidad de flujo se requiere también aumentar la temperatura del sustrato para obtener películas óptimas. Este aumento de la temperatura del sustrato modifica la orientación preferencial de las películas en el sustrato y repercute en el tamaño de granos. Además, por fotoluminiscencia pudimos observar que también se modifica la distribución de defectos en el material. Todo esto indica que es necesario ser muy cuidadosos con cada uno de los parámetros experimentales al preparar las películas si se quiere tener una buena reproducibilidad de los resultados. En todas las películas obtenidas se observa la presencia de Ce<sup>3+</sup>, lo que debe ser considerado al evaluar las propiedades eléctricas de estos materiales.

## Conclusiones

- Por la técnica de rocío pirolítico se pueden preparar películas de óxido de cerio densas, homogéneas, poco rugosas, sin fracturas y con buena adherencia al sustrato. El ultrasonido genera gotas pequeñas, lo que permite obtener películas policristalinas con tamaño de granos menores a 20 nm.
- Al aumentar la velocidad de flujo de los gases de arrastre y director es necesario aumentar también la temperatura de depósito para obtener condiciones de crecimiento óptimas.
- El tratamiento térmico mejora la cristalinidad y produce en general una ligera disminución del tamaño de grano, pero no afecta la morfología de la película.
- Las películas obtenidas sin tratamiento térmico son muy defectuosas en oxígeno, lo que se puede observar a partir de una concentración de  $Ce^{3+}$  superior al 50 % respecto al  $Ce^{4+}$ , la cual es independiente de la temperatura de crecimiento. Con el tratamiento térmico la concentración de  $Ce^{3+}$  disminuye a un 25 %, pero se mantiene presente en las películas.
- Las mediciones de fotoluminiscencia indican también una alta cantidad de defectos en el material, pero es necesario continuar estos estudios para poder entender mejor el origen de estos defectos y controlarlos para aplicaciones futuras.
- Las modificaciones en la velocidad de flujo cambian la temperatura de depósito, la orientación cristalina y la distribución de defectos en el material.

## Referencias Bibliográficas

1. A. Martínez Vázquez (Ed.), *Cien preguntas y respuestas sobre materiales*. Editorial Terracota (2011).
2. Q. N. Minh, "Ceramic Fuel Cells". *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 563-588.
3. Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu "Advanced synthesis of materials for solid oxide fuel cells" *Progress Mater. Sci.* 57 (2012) 804 – 874.
4. D. Perednis, L. J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis" *Solid State Ionics* 166, (2004) 229.
5. P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, "Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO<sub>2</sub> under visible light irradiation" *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2009) 148-154.
6. U. Qureshi, C. W. Dunnill, I. P. Parkin "Nanoparticulate cerium dioxide and cerium dioxide–titanium dioxide composite thin films on glass by aerosol assisted chemical vapour deposition" *Applied Surface Science* 256 (2009) 852–856.
7. M. Xue, N. Peng, J. Ou, F. Wang, X. Li, W. Li "Hierarchically nanostructured CeO<sub>2</sub> films with superhydrophilicity and corrosion resistance by coupling of surface topography and oxygen vacancies" *Materials Chemistry and Physics* 160 (2015) 406-412.
8. T. Tsoncheva, R. Ivanova, J. Henych, M. Dimitrova, M. Kormunda, D. Kovacheva, N. Scotti, V. Dal Santo, V. Štengl, "Effect of preparation procedure on the formation of nanostructured ceria–zirconia mixed oxide catalysts for ethyl acetate oxidation: Homogeneous precipitation with urea vs template-assisted hydrothermal synthesis" *Applied Catalysis A: General* 502 (2015) 418–432.
9. S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puntes, "Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude" *Angewandte Chemie International Edition* 2004, 43, 2538 –254.
10. C. T. Campbell, C. H. F. Peden, "Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces" *Science* 309 (2005) 713-714.
11. J. A. Rodríguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, "Activity of CeO<sub>x</sub> and TiO<sub>x</sub> nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction" *Science* 318 (2007) 1757-1760.
12. B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, " Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2367 – 2373.
13. W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile, A. Steinfeld, "High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O using nonstoichiometric ceria" *Science* 330 (2010) 1797-1801
14. C. Sun, H. Li, L. Chen, "Study of flowerlike CeO<sub>2</sub> microspheres used as catalyst support for CO oxidation reduction" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1785-1790.

15. G. Wang, Q. Mu, T. Chen, Y. Wang, "Synthesis, Characterization and photoluminescence of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by a facile method at room temperature" *Journal of Alloys and Compounds* 493 (2010) 202-207.
16. S. Phoka, P. Laokul, E. Swatsitang, V. Promarak, S. Seraphin, S. Maensiri, "Synthesis, structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route" *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 423-428.
17. A. Eltayeb, R. K. Vijayaraghavan, A. McCoy, A. Venkatanarayanan, A. A. Yaremchenko, R. Surendran, E. McGlynn, S. Daniels, "Control and enhancement of the oxygen storage capacity of ceria films by variation of the deposition gas atmosphere during pulsed DC magnetron sputtering" *Journal of Power Sources* 279 (2015) 94-99.
18. J. Fan, D. Weng, X. Wu, X. Wu, R. Ran "Modification of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by coprecipitated/impregnated Sr: Effect on the microstructure and oxygen storage capacity" *Journal of Catalysis* 258 (2008) 177-186.
19. S. Mochizuki, F. Fujishiro, "The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO<sub>2</sub> bulk, film and nanocrystals" *Physica Status Solidi B* 246 (2009) 2320-2328.
20. R. C. Deus, R. A. C. Amoresi, P. M. Desimone, F. Schipani, L. S. R. Rocha, M. A. Ponce, A. Z. Simoes, E. Longo, "Electrical behavior of cerium dioxide films exposed to different gases atmospheres" *Ceramics International* 42(2016)15023-15029.
21. K. L. Arun Kumar, S. Durgajanani, B. G. Jeyaprakash, J. B. Balaguru Rayappan "Nanostructured ceria thin film for ethanol and trimethylamine sensing" *Sensors and Actuators B* 177 (2013) 19- 26
22. C. Sun, H. Li, H. Zang, Z. Wang, L. Chen, "Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods by a solvothermal method" *Nanotechnology* 16 (2005) 1454-1463.
23. E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao, " Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications" *Sensors and Actuators B* 109 (2005) 57-63.
24. P. Jasinski, T. Suzuki, H. U. Anderson, " Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor" *Sensors and Actuators B* 95 (2003) 73-77.
25. P. Nagararu, Y. Viyakumar, D. M. Phase, R. J. Choundary, M. V. Ramana Reddy, "Microstructural, optical and gas sensing characterization of laser ablated nanostructured ceria thin films" *Journal of Materials Science* 27 (2016) 651-658.
26. K. Arshak, O. Korostynska, "γ-Radiation sensing properties of cerium oxide based thick film structures" *Sensors and Actuators A* 115 (2004) 196-201.
27. L. Li, S. W. Wang, G. Y. Mu, X. Yin, Y. Tang, W. B. Duan, L. X. Yi, "Investigation on photoluminescence properties of CeO<sub>2</sub>/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer films based on Si substrates" *Physica Status Solidi B* 251 (2014) 737-740.
28. A. Eltayeb, R. K. Vijayaraghavan, A. McCoy, J. Cullen, S. Daniels, E. McGlynn, "Control of crystal structure, morphology and optical properties of ceria films by post deposition annealing treatments" *Thin Solid Films* 603 (2016) 363-370.

29. I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H. U. Anderson "Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films" *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 1225-1233.
30. M. F. García-Sánchez, A. Ortiz, G. Santana, M. Bizarro, F. Cruz Gandarilla, M. A. Aguilar-Frutis, J. C. Alonso, "Nanostructured CeO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis" *Journal of American Ceramic Society* 93 (2010) 155-160.
31. M. F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandiño, F. Cruz, J. C. Alonso, "Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells by ultrasonic spray deposition" *Solid State Ionics* 179 (2008) 243-249.
32. A. Benítez-Rico, M. F. García Sánchez, B. M. Monroy-Peláez, J. Santoyo-Salazar, M. López-López, G. Santana-Rodríguez. "High ionic conduction in nanocrystalline ytterbium stabilized zirconia grown by ultrasonic spray pyrolysis" *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology* 3 (2014) 156-165.
33. B. B. Patil, S. H. Pawar, "Structural, morphological and electrical properties of spray deposited nano-crystalline CeO<sub>2</sub> thin films" *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 414–420.
34. X. Guo "Can we achieve significantly higher ionic conductivity in nanostructured zirconia?" *Scripta Materialia* 65 (2011) 96–101.
35. J. L. M. Rupp "Ionic diffusion as a matter of lattice-strain for electroceramis thin films" *Solid State Ionics* 207 (2012) 1-13.
36. "Understanding the high ionic conductivity in nanostructured ytterbia stabilized thin films" A. Benítez-Rico, **M. F. García-Sánchez**, M. Picquart, B.M. Monroy-Peláez. G. Santana-Rodríguez. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 692648 (2015) 7 pág.
37. H.-S. Noh, K. J. Yoon, B.-K. Kim, H.-J. Je, H.-W. Lee, J.-H. Lee, J.-W. Son "The potential and challenges of thin-film electrolyte and nanostructured electrode for yttria-stabilized zirconia-base anode-supported solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources* 247 (2014) 105-111.
38. J. Hierso, P. Boy, K. Vallé, J. Vulliet, F. Blein, Ch. Laberty-Robert, C. Sanchez, "Nanostructured ceria based thin films ( $\leq 1$  mm) as cathode/electrolyte interfaces" *Journal of Solid State Chemistry* 197 (2013) 113–119.
39. Y. Takagi, S. Adam, S. Ramanathan, "Nanostructured ruthenium - gadolinia-doped ceria composite anodes for thin film solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources* 217 (2012) 543-553.
40. J. H. Park, S. M. Han, K. J. Yoon, H. Kim, J. Hong, B.-K. Kim, J.-H. Lee, J.-W. Son, "Impact of nanostructured anode on low-temperature performance of thin-film-based anode-supported solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources* 315 (2016) 324-330.
41. F. F. Muñoz, A. G. Leyva, R. T. Baker, R. O. Fuentes, "Effect of preparation method on the properties of nanostructured gadolinia-doped ceria materials for IT-SOFCs" *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14854-14863.
42. K. Krishnamoorthy. M. Veerapandian, L.-H. Zhang, K. Yun, S. J. Kim, "Surface chemistry of cerium oxide nanocubes: Toxicity against pathogenic bacteria and their mechanistic study" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 3513–3517.



43. M. S. Wason, J. Colon, S. Das, S. Seal, J. Turkson, J. Zhao, "Sensitization of pancreatic cancer cells to radiation by cerium oxide nanoparticle-induced ROS production" *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 9 (2013) 558-570.
44. B. W. Mwakikunga, "Progress in ultrasonic spray pyrolysis for condensed matter sciences developed from ultrasonic nebulization theories since Michael Faraday" *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 39 (2014) 46–80.
45. P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique" *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198.
46. A. Nakaruk, C. C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films" *Journal of Coatings Technology and Research* 7 (2010) 665–676.
47. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental* 6ta Edición, Mc Graw Hill (2008).
48. J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* John Wiley & Sons (2003).
49. J. Laugier, B. Bochu, Cell parameters refinement program, *Celref. V3* (1995).
50. F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, S. Roso, C. I. Salas-Pérez, M. F. García-Sánchez, G. Santana, B. Marel Monroy, "Plasma versus thermal annealing for the Au-catalyst growth of ZnO nanocones and nanowires on Al-doped ZnO buffer layers" *Materials Research Express* 3 (2016) 065013.
51. A. Ramírez Duvergel, A.R. Ruiz Salvador, M.P. Hernández Sánchez, M. F. García Sánchez, G. Rodríguez Gattorno. "CeO<sub>2</sub> thin film by flash evaporation" *Solid State Ionics* 96 (1997) 89-93.
52. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Ed. Jill Chastain. Perkin-Elmer Corporation USA (1992).
53. W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi, C. Zhang "A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>" *Applied Catalysis B: Environmental* 115– 116 (2012) 100– 106.
54. E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant "Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)" *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 264–267.
55. C. Chunlin, Y. Shaoyan, L. Zhikai, L. Meiyong, C. Nuofu, "Violet/blue photoluminescence from CeO<sub>2</sub> thin film" *Chinese Science Bulletin* 48 (2003) 1198-1200.
56. C.-G. Kim, "Green emission from cerium hydroxide layers formed in Si/In/CeO<sub>2</sub>/Si structures" *Applied Physics Letters* 79 (2001) 3047-3049.
57. V. V. Ursaki, V. Lair, L. Z\_ Živković, M. Cassir, A. Ringuedé, O. Lupan, "Optical properties of Sm-doped ceria nanostructured films grown by electrodeposition at low temperature" *Optical Materials* 34 (2012) 1897–1901.
58. L. Li, H. K. Yang, B. K. Moon, Z. Fu, C. Guo, J. H. Jeong, S. S. Yi, K. Jang, H. S. Lee, "Photoluminescence properties of CeO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles synthesized by a sol-gel method" *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 610-617.

59. A. H. Morshed, M. E. Moussa, S. M. Bedair, R. Leonard, S. X. Liu, N. El-Masry, "Violet/blue emission from epitaxial cerium oxide films on silicon substrates" *Applied Physics Letter* 70 (1997) 1647-1649.