



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Influencia de un tratamiento térmico en la morfología y  
propiedades ópticas de películas delgadas de óxido de  
cerio**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Físico**

**P R E S E N T A :**

**José Francisco Malagón García**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Mario Fidel García Sánchez**

**Ciudad Universitaria, Cd. Mx. 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

1. Datos del alumno:  
Malagón  
García  
José Francisco  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Físico  
310259730
  
2. Datos del Tutor:  
Doctor  
García  
Sánchez  
Mario Fidel
  
3. Datos del Sinodal 1:  
Maestra en Ciencias  
Avilés  
Mandujano  
Patricia Raquel
  
4. Datos del Sinodal 2:  
Doctor  
Santana  
Rodríguez  
Guillermo
  
5. Datos del Sinodal 3:  
Doctor  
León  
Vargas  
Hermes
  
6. Datos del Sinodal 4:  
Doctora  
Romero  
Ibarra  
Issis Claudette
  
7. Datos del trabajo escrito.  
Influencia de un tratamiento térmico en la miología y propiedades ópticas de películas delgadas de óxido de cerio  
Número de páginas 57  
2019

# Agradecimientos

A mi madre, padre y hermana por su gran apoyo a lo largo de mi vida y mis estudios.

A toda mi familia por su apoyo incondicional.

Al Dr. Mario Fidel García Sánchez, al Dr. Guillermo Santana Rodríguez, al M. en C. Carlos Ramos Vilchis, al Dr. Ateet Dutt, a todo el equipo de MAVER y a mis sinodales.

A todos aquellos que, involucrados directa o indirectamente, permitieron y contribuyeron a la realización de este trabajo. A mis compañeros de la facultad de ciencias y a todo aquel que disfrute de leer este trabajo.

A CONACyT por el apoyo económico otorgado mediante el Proyecto 1373-2015 de la Convocatoria de Problemas Nacionales. A la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México, con el proyecto SECITI 071-2016 y CM-SECITI 069-2018. Al Instituto Politécnico Nacional con el proyecto SIP 20181399.

# Resumen

En este trabajo se evaluó la influencia de un tratamiento térmico en la morfología y propiedades ópticas de películas delgadas de óxido de cerio nanoestructuradas, sintetizadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. El objetivo es obtener películas densas, uniformes y libres de grietas con potencial aplicación en celdas de combustible de estado sólido (SOFC). Se sintetizaron tres series de crecimiento, variando la molaridad de 0.01, 0.02 y 0.03 M, cada una con tres flujos de arrastre y director: bajos (0.5 y 1.0 L/min, respectivamente), medios (1.0 y 1.5 L/min) y altos (1.5 y 2.0 L/min). Posterior a la síntesis se realizó un tratamiento térmico a 900 °C durante 3 horas. Al ser esta temperatura mayor que la temperatura usual de funcionamiento de una SOFC se garantiza así evaluar la estabilidad mecánica y química de la película a condiciones similares a las del funcionamiento en una SOFC.

Las películas se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), elipsometría y fotoluminiscencia. Como resultado de estas caracterizaciones se demostró que mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es posible sintetizar sobre silicio cristalino películas de óxido de cerio nanocristalinas, densas, libre de grietas, uniformes, con defectos de oxígeno, poli-cristalinas, con tamaño de grano manométrico, con buena adherencia al sustrato y estables en una atmósfera no controlada. Los espectros de fotoluminiscencia revelaron la presencia de emisiones en la región visible del espectro, entre 400 nm y 500 nm cuando el tamaño de grano es mayor que 10 nm y de 550 nm a 700 nm cuando el tamaño de grano es mayor que 10 nm. Como tendencias más importantes se observó que al incrementar la molaridad se incrementa el tamaño de grano y se obtienen películas más densas y compactas. El aumento de la velocidad de flujo conlleva también un aumento en el tamaño de grano, aunque en menor medida que la molaridad. La temperatura del sustrato juega un rol importante en el valor del coeficiente de textura y en la dirección preferencial de crecimiento.

# Abstract

In this work the influence of a thermal annealing (900 °C) on the morphology and optical properties of thin films of cerium oxide was evaluated. Ceria thin films were deposited on silica substrate (100) by spray pyrolysis technique. The main objective was to obtain dense, uniform and crack free films with potential application in solid oxide fuel cells. The crystallographic structures, surface morphology and optical properties was studied as a function of carrier and director flows rates (0.5 and 1.0 L/min, 1.0 and 1.5 L/ min, 1.5 and 2.0 L/min), molarity (0.01, 0.02 and 0.03 M) and substrate temperature (400-500 °C). A thermal annealing at 900 °C was performance after the synthesis in order to evaluate the behavior of films at temperatures near to the maximum operating temperatures of solid oxide fuel cells.

The structural, morphological and optical properties of the films were characterized by X - ray diffraction, scanning electron microscopy, photoluminescence and ellipsometry. As a result of these characterizations it was demonstrated that nanocrystalline, dense, crack-free, uniform, oxygen-defective, polycrystalline cerium oxide films can be synthesize on crystalline silicon substrates by ultrasonic pyrolytic spray technique. Films shown good adherence to the substrate and are stable in an uncontrolled atmosphere. The photoluminescence spectra revealed the presence of emissions in the visible region, from 400 nm to 500 nm when the grain size is lower than 10 nm and from 550 nm to 700 nm when the grain size is higher than 10 nm. As major trends, it was observed that increasing the molarity increases the grain size and produces denser and more compact films. The increase in flow velocity also leads to an increase in grain size, although to a lesser extent than molarity. The temperature of the substrate plays an important role in the value of the texture coefficient and in the preferential direction of growth.

<b>Índice</b>	
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Objetivo principal	1
Objetivos particulares	2
<b>Capítulo I. Antecedentes</b>	<b>3</b>
1.1 Principios de operación de una celda de combustible.	4
1.1.1 Celda de combustible de membrana polimérica (PEMFC).	4
1.1.2 Celda de combustible alcalina (AFC).	5
1.1.3 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).	7
1.1.4 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).	8
1.2 Técnicas de caracterización.	11
1.2.1 Difracción de rayos X.	11
1.2.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM).	14
1.2.3 Elipsometría.	15
1.2.4 Fotoluminiscencia.	18
1.3 Rocío pirolítico ultrasónico.	21
<b>Capítulo II. Desarrollo experimental</b>	<b>24</b>
2.1 Microscopía electrónica de barrido.	25
2.2 Difracción de rayos X.	25
2.3 Fotoluminiscencia.	25
2.4 Elipsometría.	25
<b>Capítulo III. Resultados y discusión</b>	<b>26</b>
3.1 Películas crecidas con molaridad 0.01 M.	26
3.1.1 Crecimientos con molaridad 0.01 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).	26
3.1.2 Crecimientos con molaridad 0.01 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).	28
3.1.3 Crecimientos con molaridad 0.01 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min).	29
3.2 Películas crecidas con molaridad 0.02 M.	32
3.2.1 Crecimientos con molaridad 0.02 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).	32
3.2.2 Crecimientos con molaridad 0.02 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).	35
3.2.3 Crecimientos con molaridad 0.02 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min).	39
3.3 Películas crecidas con molaridad 0.03 M.	41
3.3.1 Crecimientos con molaridad 0.03 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).	41
3.3.2 Crecimientos con molaridad 0.03 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).	45
3.3.3 Crecimientos con molaridad 0.03 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min).	47
3.4 Análisis y discusión de los resultados.	51
<b>Conclusiones</b>	<b>53</b>
<b>Trabajos futuros</b>	<b>54</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>55</b>

## Introducción

La generación de energía eléctrica y el cuidado del medio ambiente son dos problemas apremiantes que enfrenta la humanidad. Estos problemas están relacionados entre sí y en ambos casos la solución parte de encontrar nuevos materiales o mejorar el rendimiento de los existentes para incrementar la eficiencia y disminuir los costos de los dispositivos que permiten obtener energía eléctrica de fuentes sustentables o catalizar procesos de degradación de contaminantes. En particular, la nanotecnología abrió muchas posibilidades en este sentido.

Entre los materiales que muestran gran interés en aplicaciones de energía y medio ambiente está el óxido de cerio. El cerio pertenece al grupo de las tierras raras y es el 25<sup>to</sup> elemento más abundante en la corteza terrestre. El óxido de cerio es un material estable química y térmicamente, con aplicaciones como electrolito y ánodo en celdas de combustible, como capa antirreflejante en celdas solares y como catalizador en múltiples procesos. Recientemente se ha descubierto que al disminuir el tamaño de grano a tamaño nanométrico mejora la conductividad iónica del óxido de cerio, aunque es un fenómeno que no tiene aún una explicación clara.

Otro aspecto importante en la implementación de nuevas tecnologías es la reducción de los costos. Para que los dispositivos puedan tener costos accesibles al mercado es necesario implementar técnicas de crecimiento de películas delgadas que sean reproducibles, escalables a grandes áreas y económicas. En este sentido la técnica de rocío pirolítico es una técnica muy adecuada para el depósito de películas delgadas de óxido de cerio. En trabajos previos en el grupo se demostró que variando las condiciones de crecimiento en la técnica de rocío pirolítico es posible modificar la morfología, la textura y las propiedades ópticas de las películas obtenidas. En ese trabajo las muestras se caracterizaron tal cual salen del crecimiento (crecidas a temperaturas entre 400 y 500 °C). Sin embargo, las aplicaciones de estas películas en celdas de combustible, por ejemplo, necesitan temperaturas de operación mayores (700 a 900 °C). Por tanto, es necesario evaluar las películas bajo un tratamiento térmico a estas temperaturas, pues este puede modificar sus propiedades.

La **hipótesis** de este trabajo es que con un tratamiento térmico en aire mejorará la cristalinidad de las películas y la estequiometría, al incorporar oxígeno del ambiente. Estas modificaciones influirán en las propiedades ópticas y morfológicas de los materiales.

## Objetivo general

Evaluar la influencia de la velocidad de flujo, la temperatura y la molaridad de la disolución en las características estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de óxido de cerio crecidas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico con un tratamiento térmico posterior.

## Objetivos particulares

- Preparar películas delgadas de óxido de cerio variando la velocidad de flujo, la temperatura y la molaridad de la solución y efectuar un tratamiento térmico a estas.
- Caracterizar por difracción de rayos X (XRD) en modalidad de haz rasante para obtener información de la estructura cristalina, la textura y calcular el tamaño de cristalita mediante la fórmula de Scherrer.
- Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología superficial y calcular el tamaño de grano.
- Caracterizar por elipsometría las películas crecidas para obtener el índice de refracción.
- Evaluar la respuesta fotoluminiscente teniendo como fuente de excitación un láser He-Ca (325 nm).

La tesis está dividida en tres capítulos:

En el **capítulo I** se muestran los antecedentes al trabajo, las técnicas de crecimiento utilizadas y las técnicas de caracterización.

En el **capítulo II** se presenta la metodología experimental seguida durante el trabajo, indicando los detalles experimentales y las características técnicas de los equipos utilizados.

En el **capítulo III** se exponen los resultados obtenidos y se discuten comparando con la literatura y con los resultados previos del grupo.

Finalmente se presentan las **conclusiones** y la **revisión bibliográfica**.

# Capítulo I. Antecedentes

A través de la historia el mundo ha atravesado por varias crisis energéticas, una de las más importantes en 1973 con el embargo petrolero del bloque de la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) a los países de occidente [1]. En la actualidad la crisis petrolera se ha convertido en una realidad, no solo por cuestiones políticas, también por el desabasto que comienzan a sufrir los yacimientos en todo el mundo [2]. Gran parte de la electricidad producida alrededor del mundo es generada en centrales que utilizan combustibles fósiles. Actualmente se tiene la certeza de que el calentamiento global [2], junto con el aumento de contaminantes, es ocasionado en gran parte por la ignición de combustibles fósiles. Este proceso es más grave por el aumento acelerado en la demanda energética. Los sistemas basados en combustibles fósiles son robustos y confiables, pero con baja eficiencia, lo cual ha desencadenado una búsqueda exhaustiva por desarrollar fuentes alternas de energía.

En lo que se refiere a la generación y uso de las energías renovables se observa que en 2014 tan solo se generaba el 19.2% del total de la energía producida en el planeta. En el año 2015 se tiene un incremento en las energías limpias de 4.5%, por lo que el uso de combustibles fósiles bajo hasta el 73.3 %. [3]. Entre las fuentes alternas de energía más comunes se encuentran: la energía solar, eólica, geotérmica, de biomasa o dispositivos electroquímicos. En esta última categoría se encuentran las celdas de combustible, las cuales a partir de hidrógeno y oxígeno generan una corriente eléctrica, teniendo como residuos calor y agua (lo que las hace una excelente alternativa en la solución al problema energético global actual).

Un tipo de celda de combustible son las celdas de óxido sólido, en las que uno de los componentes principales es el electrolito. El material más utilizado para la fabricación de estos electrolitos es el óxido de zirconio. Este material ofrece excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, pero solo a temperaturas sobre los 900-1000 °C. Una alternativa es buscar nuevos materiales que reemplacen el óxido de zirconio y una de las más interesantes es el óxido de cerio. El cerio (Ce) es el elemento metálico más abundante en el grupo de las tierras raras (casi tan abundante como el cobre). En la última década las películas delgadas de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) han sido de gran interés debido a sus excelentes propiedades tales como un alto índice de refracción [4,5], band gap (3.6 eV), alta constante dieléctrica, alto punto de fusión (2600 °C), alta transparencia en la región del espectro visible (75%) y alta estabilidad térmica y química [5].

Otras de las aplicaciones del cerio en película delgada y bulto son: como catalizador absorbente de UV, reductor de monóxido de carbono (por su alta conductividad iónica), material de soporte para metales nobles en catalizadores, sensores, control de emisiones (debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno), como películas delgadas intermedias para hacer estructuras porosas gruesas [4,6,7].

El cerio puede formar dos estructuras cristalinas, óxido de cerio (IV) ( $\text{CeO}_2$ ), y óxido de cerio (III) ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), siendo el  $\text{CeO}_2$  (llamado generalmente ceria) la fase más estable en condiciones atmosféricas a temperatura ambiente. El  $\text{CeO}_2$  es un compuesto estequiométrico, ya que los elementos que lo forman mantienen proporciones simples y enteras ( $\text{Ce}^{4+} + 2\text{O}_2^- \rightarrow \text{CeO}_2$ ).

## **1.1 Principios de operación de una celda de combustible**

Una celda de combustible es un dispositivo que genera energía eléctrica a partir de la energía química de una reacción que combina hidrógeno y oxígeno. Opera mediante una celda electroquímica, la cual consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. El oxígeno pasa sobre un electrodo (cátodo) y el hidrógeno sobre el otro (ánodo). En el ánodo el hidrógeno es ionizado y se oxida perdiendo un electrón. Al ocurrir esto el ion de hidrógeno y el electrón toman distintos caminos migrando hacia el cátodo: el ion de hidrógeno lo hace pasando a través del electrolito y el electrón a través de un material conductor externo. Al reunirse en el cátodo ocurre una reacción de reducción generando  $H_2O$ . De esta forma una celda de combustible genera una corriente eléctrica, agua y calor mediante una reacción de oxidación reducción que utiliza hidrógeno y oxígeno. Este proceso puede realizarse de igual manera ionizando los átomos de oxígeno y que estos migren hacia el ánodo a través del electrolito.

El hidrógeno utilizado en todas las celdas de combustible se puede almacenar en distintos estados: sólido, líquido o gas por medio de hidruros metálicos. El grado de pureza requerido para cada tipo de celda depende de su electrolito y de los catalizadores empleados.

También se pueden utilizar como fuente de hidrógeno combustibles como: gas LP, gasolina, metanol o gas natural, partiendo del hecho de que todos estos contienen hidrógeno en su estructura química, el cual puede extraerse mediante reformadores. Las celdas de combustible que utilizan hidrógeno directamente se considera que no emiten contaminantes, las que utilizan un reformador se clasifica como de muy bajas emisiones contaminantes [8].

Las celdas de combustible en realidad son una familia de tecnologías que utilizan distintos electrolitos, catalizadores y funcionan a distintas temperaturas dependiendo de las condiciones que requieran los catalizadores y el electrolito. Estas se clasifican principalmente dependiendo del electrolito que utilicen: Celda de combustible de óxido sólido (SOFC), Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC), Celda de combustible de carbono fundido (MCFC), Celda de combustible alcalina (AFC), Celda de combustible de membrana polimérica (PEMFC).

### **1.1.1 Celda de combustible de membrana polimérica (PEMFC)**

Esta celda consiste en un electrolito polimérico intercalado entre electrodos porosos impregnados de platino, los electrodos se encuentran cubiertos de Teflon® para hacerlos hidrófobos. La temperatura de operación de las PEMFC puede estar entre 80-200 °C. La baja temperatura de operación de las PEMFC ofrece una puesta en marcha rápida, pero se requieren catalizadores de platino para promover la reacción electroquímica. Las partículas de platino, que funcionan como catalizador, se depositan sobre los polvos de carbono para alcanzar el área de superficie máxima. El contacto entre el gas, el electrolito y el catalizador de platino debería ser óptimo para la función ininterrumpida de la PEMFC.

El electrolito para esta celda de combustible es un polímero de conducción iónica. La membrana de Nafion forma la base del electrolito para PEMFC. El material de partida para

Nafion es polietileno, este se modifica reemplazando el hidrógeno con flúor, lo que se conoce como perfluoración.

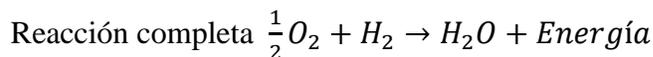
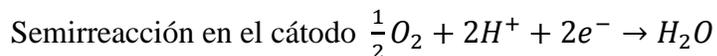
Existen dos rutas para la fabricación de los electrodos: electrodo en el electrolito o electrodo por separado. En el electrodo en el electrolito, el platino en el catalizador de carbono se fija directamente sobre el electrolito usando un proceso de impresión, métodos de pulverización o laminación. En el método de electrodo por separado, el catalizador soportado en carbono se fija en papel o tela de carbono poroso y conductor, esta forma una capa de difusión de gas ya que hace que el gas se difunda sobre el catalizador. Después, en los lados de la membrana del electrolito del polímero se fijan los electrodos. La sulfonación completa de la membrana se hace limpiándola en  $H_2O_2$  al 3% y luego poniéndola en ácido sulfúrico hirviendo. El conjunto de electrodos y la membrana se prensa en caliente a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  y a alta presión durante 3 min. Esto proporciona un conjunto completo de electrodos y membrana. Por lo general, los electrodos se recubren como películas delgadas y se unen a la membrana [9].

Cada celda individual produce aproximadamente  $0.7\text{ V}$  cuando se opera con aire, para generar un voltaje útil, los electrodos de las celdas múltiples deben estar conectados en serie. Además de conectar las celdas debemos asegurarnos de que los gases reactivos aún puedan alcanzar los electrodos y que la resistencia de los electrodos tenga un efecto mínimo. Una placa bipolar se usa para interconectar el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente, la cual debe distribuir equitativamente los gases reactivos sobre la superficie del ánodo y el oxígeno / aire sobre el cátodo.

A pesar de que el combustible preferido es el  $H_2$  también se ha considerado el uso de combustibles líquidos como ácido fórmico o metanol. La celda de combustible de metanol (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) es un tipo de PEMFC que oxida directamente el metanol ( $CH_3OH$ ) para la generación de electricidad. Actualmente las PEMFC presentan la densidad de potencia más elevada de todos los tipos de celda de combustible ( $300\text{-}1000\text{ mW/cm}^2$ ), así como los tiempos de encendido y apagado más rápidos entre ellas [10].

Las ventajas de las PEMFC son que tienen una densidad de potencia elevada, rápido encendido y apagado y temperaturas de trabajo bajas. Las desventajas que tiene son los costos de los catalizadores de platino y el de la membrana polimérica, susceptible al envenenamiento por CO y S y una menor eficiencia.

Las reacciones en los electrodos son:



### 1.1.2 Celda de combustible alcalina (AFC)

Generalmente el electrolito para este tipo de celda se toma como una solución alcalina de hidróxidos. El hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH) son candidatos

potenciales debido a su bajo costo, fácil disponibilidad, naturaleza menos corrosiva y alta solubilidad. A diferencia de una celda de combustible ácida donde los iones  $H^+$  son transmitidos de ánodo al cátodo, en una celda alcalina los iones  $OH^-$  se mueven del cátodo al ánodo, la figura 1 ejemplifica el funcionamiento de este tipo de celdas.

Las reacciones en los electrodos son:

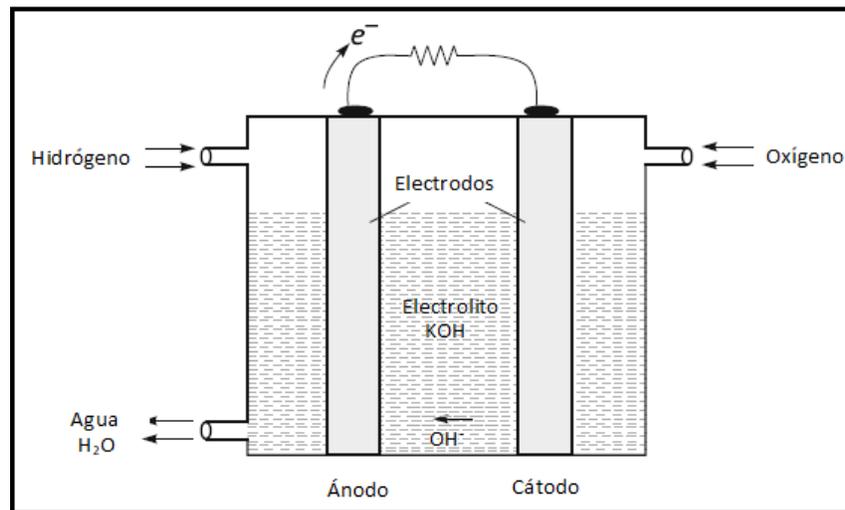
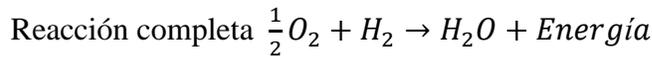
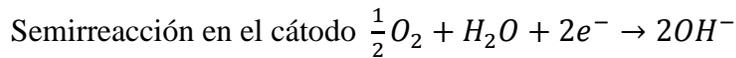
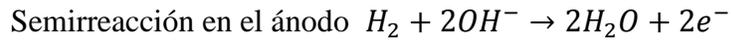
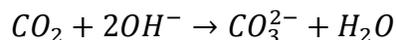


Figura 1. Esquema de una celda de combustible alcalina [11].

Las celdas alcalinas pueden alcanzar diferencias de voltaje de hasta 0.875 V. La temperatura de trabajo depende de la concentración de KOH, por ejemplo, para una concentración de 85 % la temperatura de trabajo ronda los 250 °C, para una concentración entre 35 y 50 % la temperatura es menor a 120 °C. Este tipo de celdas requiere de hidrógeno puro, así como de oxígeno puro, debido a que no soportan ni siquiera los niveles atmosféricos de  $CO_2$ , pues la presencia de  $CO_2$  degrada el electrolito de KOH en agua e iones carbonato:

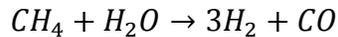


También puede ocurrir la precipitación de  $K_2CO_3$  debido a su baja solubilidad en agua, ocasionando problemas de funcionamiento. Este tipo de celdas se utilizaron en las misiones Apolo, así como en trasbordadores espaciales.

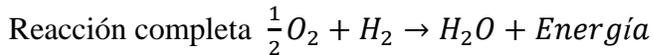
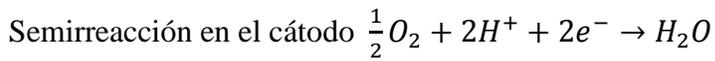
Algunas de las ventajas de este tipo de celdas son bajos costos de los electrolitos, potencial para no utilizar metales nobles como catalizadores. Algunas desventajas son que requiere constante remoción del agua del cátodo, requieren hidrógeno y oxígeno de alta pureza y puede requerir remplazo ocasional del electrolito.

### 1.1.3 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

En las PAFC el electrolito consiste en ácido fosfórico concentrado y una matriz de carburo de silicio que se usa para retener el ácido. Los electrodos están compuestos de platino, por lo tanto, sirven también como catalizadores. Estas celdas pueden producir una potencia de salida de hasta 1 MW, su temperatura de funcionamiento ronda los 200 °C. El ácido fosfórico ( $H_3PO_3$ ) tiene estabilidad térmica, electroquímica y baja volatilidad. El combustible de hidrógeno se puede producir a partir de un hidrocarburo a través del reformado de vapor, es decir:



Las reacciones en los electrodos son:



La figura 2 muestra el esquema de funcionamiento de una PAFC.

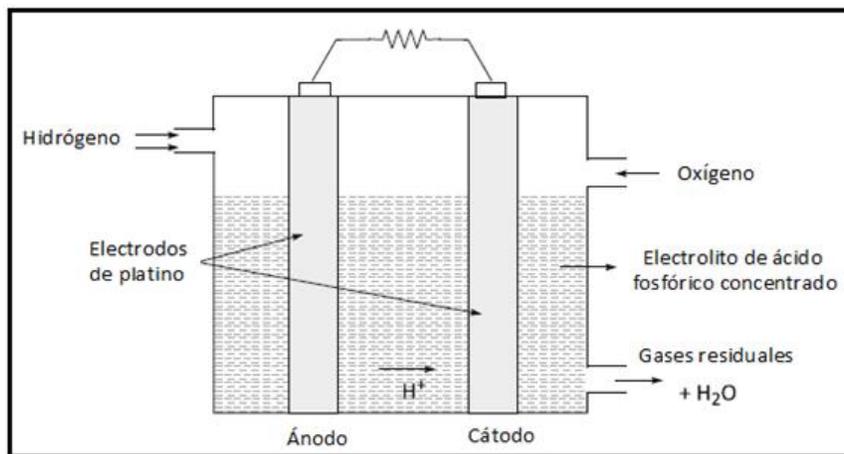


Figura 2. Esquema de una celda de combustible de ácido fosfórico.

Uno de los problemas con este tipo de celda es la producción como residuo de monóxido de carbono, que es venenoso y un problema potencial para la celda de combustible, especialmente para los catalizadores; la tolerancia al monóxido de carbono en el ánodo varía entre 0.5%-1.5%, la tolerancia al azufre se encuentra alrededor de 50 ppm. El ácido está contenido en la matriz de SiC que comprende partículas de tamaños de aproximadamente 1  $\mu m$ . El  $H_3PO_3$  está contenido dentro de los poros de SiC unidos con politetrafluoroetileno (PTFE). Se puede producir una cierta pérdida de  $H_3PO_3$  debido a su baja presión de vapor, por lo tanto, el electrolito perdido debe reponerse para evitar cualquier obstáculo. Para lograr un alto rendimiento de la celda  $H_3PO_3$  se utilizan temperaturas de aproximadamente 200 °C y una presión alrededor de las 8 atm. En la década de 1960, los electrodos eran Pt enlazados

con politetrafluoroetileno con una carga de 9 mg de Pt/cm<sup>2</sup>. Recientemente se ha usado carbón en lugar de PTFE como electrocatalizador. El uso de carbón para soportar el platino ha resultado en una menor carga de platino; es decir, el ánodo se carga con 0.10 mg de Pt/cm<sup>2</sup>. El carbono dispersa los catalizadores de platino y aumenta la conductividad eléctrica de los catalizadores, el carbono también dota a los electrodos de microporos que mejoran el área de la superficie del electrodo con electrolito, así como el proceso de difusión del gas.

El ácido puro se solidifica a 42 °C, por lo que obliga a las PAFC a operar por encima de esta temperatura, ya que la solidificación repetida puede provocar daños causados por estrés en la celda. Además, mientras la celda se encuentra en operación el H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> debe ser continuamente reemplazado pues gradualmente se evapora [10].

PAFC es la tecnología más comercializada en todo el mundo. Mitsubishi Electric Corporation en Japón, Fiji Electric Corporation, Toshiba Corporation e International Fuel Cell Corporation en los Estados Unidos participan activamente en la mejora de la tecnología de PAFC [9].

#### **1.1.4 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)**

A fines del siglo diecinueve Nernst observó en la Universidad de Gotinga que el óxido de zirconio estabilizado (ZrO<sub>2</sub> dopado con Ca, Mg e Y) era un aislante a temperatura ambiente, un conductor iónico de 800-1000 °C y un conductor mixto (tanto electrónico como iónico) a temperaturas alrededor de 1500 °C (fue aquí donde la parte principal de la SOFC fue descubierta) [12]. El concepto SOFC fue demostrado por Baur y Preis [13] en la década de 1930 usando óxido de zirconio dopado, pero se necesitaron muchas mejoras para hacer un dispositivo competitivo y confiable. En la década de 1950, un diseño simple y sencillo hizo posibles procesos de fabricación más baratos, como la fundición de cinta. Las SOFC son los dispositivos más eficientes inventados que pueden convertir la energía química en energía eléctrica. Ambos electrodos (cátodo y ánodo) están hechos de materiales cerámicos, ya que la alta temperatura de funcionamiento determinada por el electrolito impide el uso de metales más baratos y menos refractarios. El principio de funcionamiento de la SOFC es sencillo: los átomos de oxígeno se reducen en la superficie del cátodo poroso por electrones, los iones de óxido resultantes se difunden a través del electrolito al ánodo poroso, donde reaccionan con el combustible (hidrógeno y/o monóxido de carbono) y emiten electrones a un circuito externo [11].

Durante el funcionamiento de la celda la reacción electroquímica produce una gran cantidad de calor, la cual, puede utilizarse mediante un sistema integrado de gestión del calor. Dado que lleva mucho tiempo alcanzar su temperatura de funcionamiento las mejores aplicaciones para SOFC son aquellas que usan tanto el calor como la electricidad generada, como plantas de energía estacionarias y fuentes de alimentación auxiliares.

Las celdas de combustible de óxido sólido han llamado la atención como generadores de energía eléctrica de próxima generación debido a su alta eficiencia de conversión cuando se utilizan en un sistema de cogeneración de energía eléctrica y por su estabilidad, que se atribuyen a sus composiciones cerámicas químicamente inertes. Sin embargo, las SOFC

convencionales requieren altas temperaturas de operación (800-1000 °C) [6,14] para su operación, principalmente por la energía necesaria para la reducción del gas de O<sub>2</sub> en iones de óxido en el cátodo y la migración de iones a través del electrolito.

### **Electrólito**

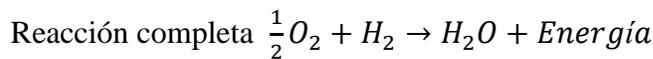
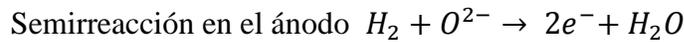
Existen varios criterios que el electrolito tiene que cumplir, no solo en celdas de combustible de estado sólido, sino también en la mayoría de los tipos de celdas de combustible:

- Denso y libre de grietas o fugas.
- Estable en entornos reductores y oxidantes.
- Ser buen conductor iónico y mal conductor de electrones a la temperatura de operación.
- Delgado, para reducir la resistencia iónica.
- Área extendida, para una capacidad de corriente máxima.
- Resistente a los golpes térmicos.
- Económicamente procesable.

En particular, las SOFC utilizan electrolitos conductores de iones de oxígeno, donde la baja movilidad y la alta energía de activación de los iones de oxígeno contribuyen significativamente a la pérdida de energía óhmica durante la operación. Hay dos grupos principales de tales conductores iónicos: los que tienen estructura fluorita y los óxidos de estructura perovskita. Han surgido algunos materiales nuevos, que son óxidos de estructura hexagonal. El material más ampliamente utilizado es el óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ); los siguientes materiales electrolíticos comunes son el óxido de cerio dopado (Y, Zr, Gd) (al ser este el material de estudio en este trabajo se hablará de sus propiedades más adelante), óxido de lantano dopado con gadolinio LaGaO<sub>3</sub> (ambos son conductores de iones de oxígeno) y zirconato de bario (BaZrO<sub>3</sub> un conductor de protones). La concentración y el tipo de dopantes influyen fuertemente en las propiedades del material, el radio iónico y la carga iónica son las principales características. Los dopantes que tienen el mayor efecto sobre la conductividad son los que causan la menor tensión y, por tanto, tienen la menor influencia en la energía potencial de la red matriz. En un conductor de iones de oxígeno, la corriente fluye por el movimiento de iones de óxido a través de la red cristalina. Este es un proceso térmicamente activado, donde los iones saltan de un sitio a otro (de un pozo de potencial a otro) de forma aleatoria. Cuando se aplica un campo eléctrico, hay una deriva en una dirección superpuesta al movimiento térmico aleatorio. La conducción iónica depende de la movilidad de los iones y, por lo tanto, de la temperatura. A altas temperaturas (600-1000 °C), la conductividad puede alcanzar 100 S/m, que es del mismo orden de magnitud que para los electrolitos líquidos. Para el transporte mediante un mecanismo de difusión de vacantes, el cristal debe contener sitios de iones de oxígeno no ocupados. La barrera de energía para la migración de iones desde un sitio ocupado a un sitio desocupado debe ser pequeña ( $\leq 1$  eV). La migración de iones de oxígeno todavía puede parecer poco probable, ya que los iones de oxígeno son más grandes que los iones de metal los cuales son candidatos más probables

para migrar en un campo eléctrico. Solo un número limitado de materiales, como fue mencionado antes los óxidos de estructura fluorita y perovskitas, facilitan la migración rápida de iones de oxígeno [11]. Este hecho indica que se pueden desarrollar nuevos óxidos conductores iónicos generando vacantes por sustitución apropiada en la red del huésped [5], Así, el electrolito es la pieza clave en el desarrollo de celdas de combustible de estado sólido. Este tiene que tener las propiedades de gran conducción iónica y baja conducción eléctrica, estabilidad química y térmica [15].

Las reacciones en los electrodos son:



La figura 3 ejemplifica el funcionamiento de una SOFC

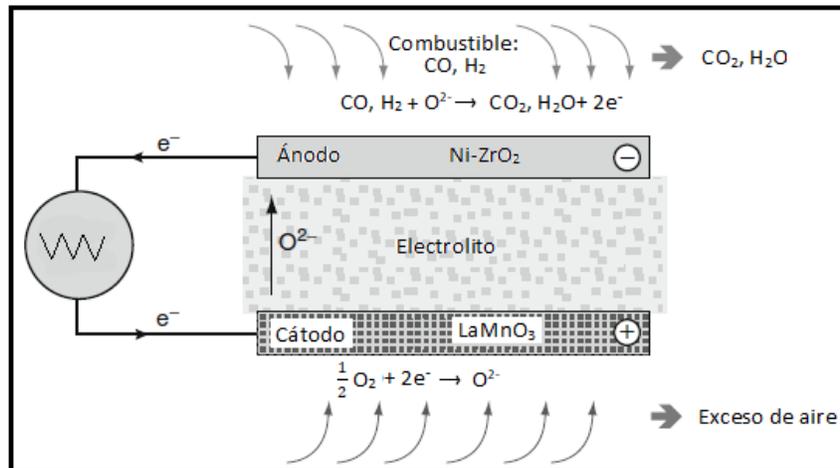


Figura 3. Esquema de una celda de combustible de óxido sólido.

Algunos desafíos con el diseño de las SOFC son: el sellado alrededor de los bordes y la falta de coincidencia de expansión térmica entre las componentes, lo que causa un agrietamiento en ciclos térmicos, porque se utilizan componentes cerámicos intrínsecamente frágiles. Se han desarrollado diseños tubulares para resolver estos problemas. La gran ventaja de la SOFC sobre otros tipos de celdas de combustible es la naturaleza sólida del electrolito, por lo que no se requieren bombas para hacer circular una masa fundida caliente y corrosiva.

Además de los dispositivos convencionales SOFC en bulto, los enfoques basados en la miniaturización de la SOFC con el fin de reemplazar las baterías, por ejemplo, en dispositivos electrónicos móviles, están ganando un interés creciente. Estas llamadas  $\mu$ -SOFC son celdas de combustible con un tamaño de electrodo de  $1 \text{ mm}^2$  y un espesor de membrana de electrolito en el rango de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  o incluso más delgado. El problema es que las altas temperaturas de funcionamiento pueden causar efectos de deterioro en los dispositivos SOFC

debido a reacciones en las diversas interfaces, lo que podría conducir a películas funcionales menos activas o capas de bloqueo. Además, para  $\mu$ -SOFC integrados en silicio, una temperatura superior a 450 °C podría inducir una destrucción del perfil dopante de los transistores [16].

Un aspecto importante de los materiales en películas delgadas son las propiedades micrométricas y entender como estas repercuten en las propiedades macrométricas del material. Para lo cual se utilizan distintos métodos de caracterización con los cuales se miden estas propiedades, pudiendo así relacionar las variables del sistema con el cambio en las propiedades del mismo.

## 1.2 Técnicas de caracterización

### 1.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que permite estudiar la estructura de la materia. El fenómeno de difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente que son capaces de dispersar la onda y están separados una distancia comparable en magnitud a la longitud de onda. Además, la difracción es la consecuencia de relaciones entre las diferencias de fases entre dos o más ondas dispersadas por los obstáculos. En particular los rayos X tienen una longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos.

Ley de Bragg:

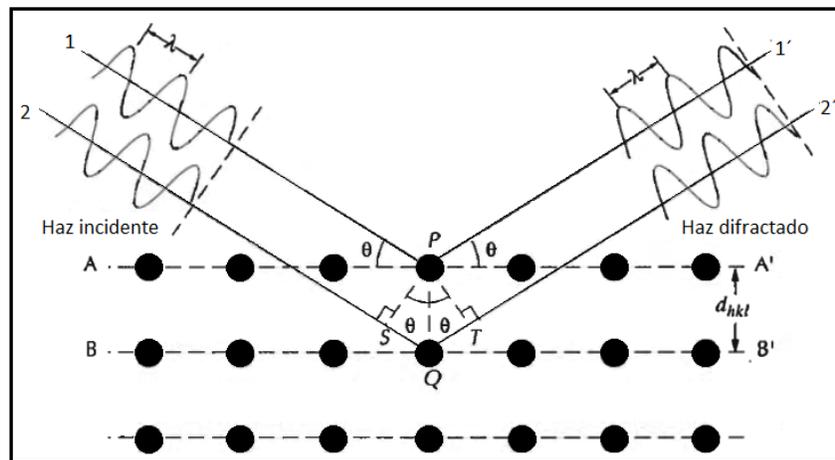


Figura 4. Difracción de un haz por los planos atómicos A-A' y B-B'.

Para explicar la ley de Bragg nos basaremos en la figura 4. En esta figura se muestran dos planos paralelos A-A' y B-B' que tienen los mismos índices de Miller  $h, k, l$  y están separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Tenemos también un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X con longitud de onda  $\lambda$  que incide en estos dos planos con un ángulo de incidencia  $\theta$ . Al tomar dos rayos de este haz, (1 y 2) dispersados por los átomos P y Q. Para que ocurra un fenómeno de interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2',

la diferencia de camino óptico entre 1-P-1' y 2-Q-2' debe ser un número entero ( $n$ ) de la longitud de onda, es decir:

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}(\theta) + d_{hkl}\text{sen}(\theta) = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad \text{Ec. 1}$$

La ecuación 1 es conocida como Ley de Bragg, donde  $n$  es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3, etc). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos ( $d$ ) es función de los índices de Miller ( $h, k, l$ ) así como de los parámetros de red ( $a$ ). Por ejemplo, para una estructura cristalina de simetría cúbica:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $a$  es el parámetro de red o la longitud de la arista de la celda unitaria.

La ley de Bragg, ecuación 1, es una condición necesaria pero no suficiente en cristales reales. Esta ley especifica condiciones para que ocurra la difracción en celdas unitarias con átomos solo en los vértices. Los átomos situados en otras posiciones, como por ejemplo las caras y en el interior de la celda, como en la estructura FCC y BCC, actúan como centros extras de dispersión que a ciertos ángulos pueden producir dispersión desfasada, teniendo como resultado la ausencia de algunos haces difractados que deberían estar presentes. Como ejemplo, para que tenga lugar la difracción en la estructura cristalina BCC  $h+k+l$  debe de ser un número par, mientras que para una FCC  $h, k$  y  $l$  deben ser todos impares o pares.

La relación general que predice el ángulo de difracción para cualquier conjunto de planos se obtiene combinando la ley de Bragg (ecuación 1) y la ecuación para el espaciado aplicable al cristal particular del que se trate, por ejemplo, para el sistema cúbico (ecuación 2) se tiene:

$$\text{sen}^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Ec. 3}$$

La ecuación 3 predice los ángulos a los que puede presentarse la difracción para una longitud de onda y un cristal cúbico particular. Así las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y el tamaño de la celda unidad, lo que hace que el patrón de difracción sea único para cada sistema [17].

El difractómetro (figura 5) es un dispositivo utilizado para determinar los ángulos en los que ocurre el fenómeno de difracción en la muestra en forma de lámina plana. Con una fuente de rayos X se genera un haz monocromático y las intensidades de los haces difractados son medidos por un detector o contador. La muestra, la fuente de rayos X y el detector se encuentran en un mismo plano. El detector se instala en un lugar que pueda girar en torno a la muestra y la posición angular, en función de  $2\theta$ , se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación de  $\theta$  de la muestra representa un giro de  $2\theta$  del detector, lo cual asegura el mantenimiento de los ángulos incidente y difractado, el ángulo  $2\theta$  se denomina ángulo de difracción [18].

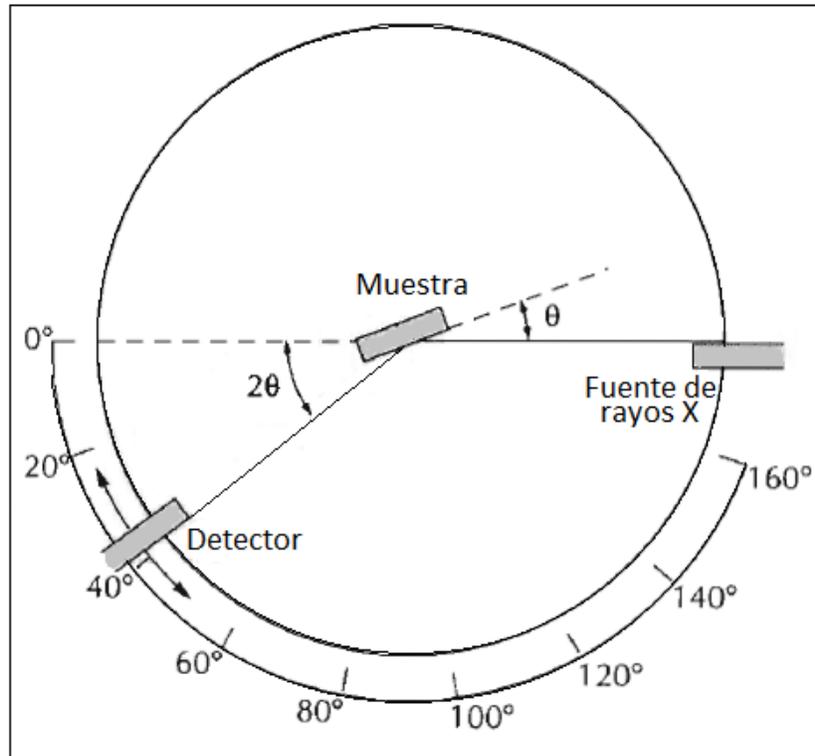


Figura 5. Esquema de un difractómetro de rayos X.

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la determinación de estructuras cristalinas. También se puede determinar el tamaño de cristales en materiales nanocristalinos que está dada por la ecuación de Scherrer ( Ec.4):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde D es el tamaño de grano,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación monocromática de rayos X,  $\beta$  (radianes) es la anchura a media altura en el pico de difracción (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Otra de las aplicaciones que tiene esta técnica es determinar el coeficiente de textura, que está dado por la ecuación 5. Este coeficiente representa la textura de un plano particular, cuya desviación de la unidad implica una orientación preferencial de crecimiento,  $T_{C(hkl)}$  está cerca de la unidad para una muestra de polvo distribuida aleatoriamente, mientras que  $T_{C(hkl)}$  es mayor que 1 cuando el plano (hkl) está orientado preferentemente [19].

$$T_{C(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_n [I(hkl)/I_0(hkl)]} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde I (hkl) es la intensidad relativa de los picos de difracción,  $I_0(hkl)$  es la intensidad estándar la cual puede obtenerse de ICDD (International Centre for Diffraction Data) y N el número de picos de difracción.

### 1.2.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La morfología de los materiales determina muchas de sus aplicaciones. Esta propiedad puede analizarse directamente a partir de la microscopía. El límite de aumento de un microscopio óptico es de aproximadamente 2000 aumentos, por lo que algunos elementos estructurales son demasiado pequeños para poder observarlos mediante microscopía óptica. En el caso de la microscopía electrónica, el límite de aumentos se encuentra alrededor de 1000000 aumentos. Esto es posible porque la estructura es analizada utilizando haces de electrones en lugar de radiación lumínica, ya que de acuerdo con la mecánica cuántica un electrón bajo ciertas condiciones actúa como una onda, con longitud de onda inversamente proporcional a su energía.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones se produce en un cañón de electrones, pasa a través de las lentes condensadoras y objetivo, y el haz es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector mide cada punto en la superficie (figura 6). El haz de electrones con los que trabaja generalmente tiene energías de 1 kV a 15 kV, con resolución de 1-0.8 nm [20]. Los electrones generan varios eventos al interactuar con la muestra: emisión de electrones secundarios (SE) con energías de unas cuantas decenas de eV; electrones retro dispersados (BSE) con mayores energías; transmitidos; así como también generación de rayos X con energía y longitud de onda característicos de los elementos que forman la muestra. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía, permitiendo por tanto formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados. Con un detector adecuado, se pueden detectar los rayos X emitidos, lo cual da un mapa de distribuciones elementales en el cual la variación de contraste refleja la concentración del elemento elegido.

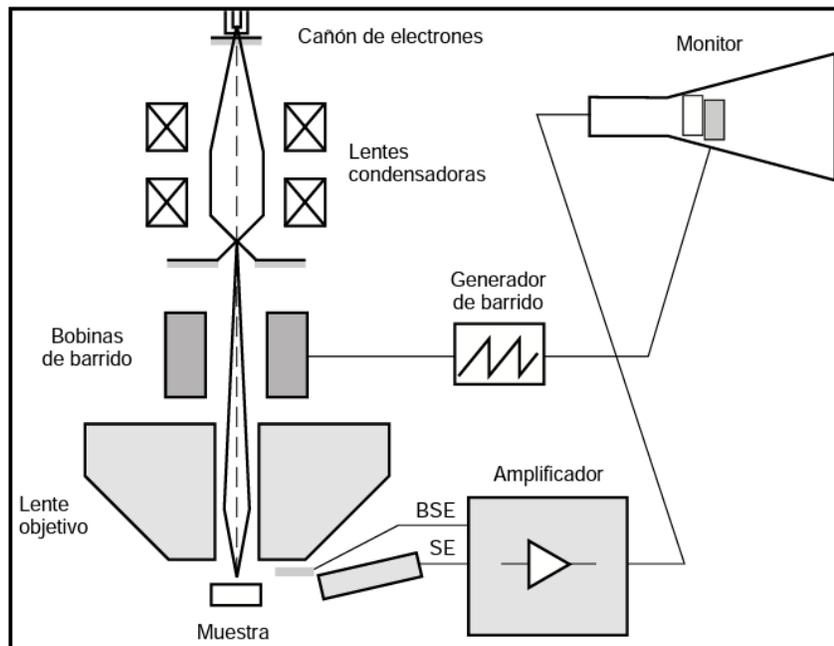


Figura 6. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía (hasta 50 eV), vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar del espécimen tan solo los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Por esta razón, los detectores de electrones secundarios distinguen mejor los bordes y la morfología superficial y por tanto, la caracterización de la superficie de la muestra se realiza usualmente a partir los electrones secundarios.

Los electrones retrodispersados son la fracción de los electrones del haz incidente que abandonan el material, con su energía reducida por interacciones inelásticas con el espécimen, por convenio se consideran BSE aquellos electrones con energía entre 50 eV y la energía del haz incidente. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra, pues los elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados. Por tanto, con los detectores de electrones secundarios podemos evaluar la homogeneidad de muestra.

Las lentes en SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se utilizan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la muestra, lo que le da a SEM una gran ventaja en la profundidad de campo de la imagen y la ampliación de la misma. La profundidad de campo es la propiedad por la que se pueden enfocar objetos a distintas alturas, esta depende de la divergencia en el haz de electrones, el cual está definido por el diámetro en la apertura del lente objetivo y la distancia entre la muestra y la apertura.

La señal procedente del detector de electrones secundarios o retro dispersados se utiliza para modular la intensidad del haz de electrones del monitor, el cual es a la vez barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formando así la imagen.

### **1.2.3 Elipsometría**

La técnica de elipsometría mide el cambio en la polarización de un haz monocromático polarizado al interactuar (reflexión o transmisión) en la superficie de la muestra. Cuando la luz monocromática se refleja, tanto la fase como la amplitud de vector de campo eléctrico cambian, lo que hace que el estado de polarización más general sea el elíptico. La mayor ventaja de la elipsometría es que nos puede proporcionar información sobre el espesor, la densidad y lo compacta de la capa de la muestra [21].

En general en una medición de elipsometría, el haz monocromático pasa a través de un polarizador, posteriormente incide a un cierto ángulo sobre la superficie de la muestra, definiendo así el plano de incidencia como aquel que contiene los haces de luz incidente y reflejado, además de que es normal a la superficie de la muestra. El sistema de coordenadas usado para describir los estados de polarización son las coordenadas  $p$ - $s$ , la dirección  $s$  es perpendicular a la dirección de propagación y paralela a la superficie de la muestra, la dirección  $p$  es perpendicular a la dirección de propagación y contenida en el plano de incidencia (figura 7).

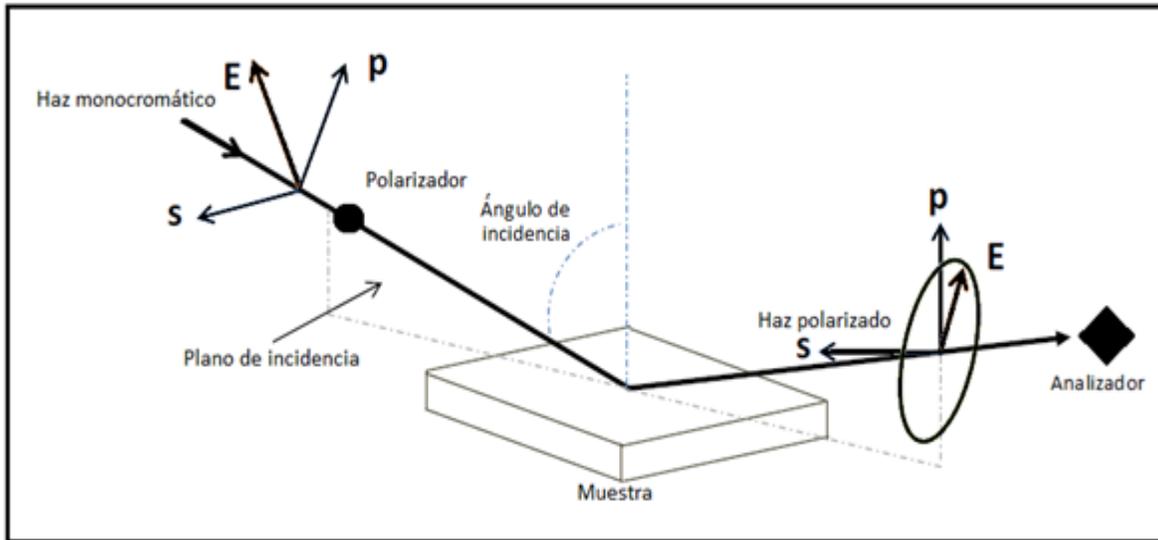


Figura 7. Esquema de un elipsómetro.

El estado de polarización del haz monocromático se ajusta de manera conocida al pasar por el polarizador. Al interactuar el haz con la muestra a analizar cambia nuevamente su estado de polarización debido a sus propiedades ópticas, y el modulador fotoelástico hace variar la elipticidad de la polarización como una función del tiempo, el cambio en la polarización es medido por el polarizador.

El cambio en el estado de polarización al interactuar con la muestra se parametriza mediante las dos variables elipsométricas,  $\Psi$  y  $\Delta$ , que describen el cambio en la amplitud y la fase de la onda reflejada. Estas variables están relacionadas con los coeficientes de Fresnel para reflexiones en una interface (Ecuación 6) o con los coeficientes de reflexión total en el caso de sistemas multicapa, los cuales están relacionados con las propiedades ópticas del material a analizar. Este último caso es el más común, pues el análisis de sistemas multicapa es el utilizado para analizar películas delgadas.

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} = f(\lambda, \phi_0, n_0, n_i, \dots etc) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde  $r_p$  y  $r_s$  son los coeficientes de reflexión de Fresnel con los subíndices  $p$  y  $s$  como en el sistema de coordenadas mencionado anteriormente. Vemos también que la ecuación 6 depende de parámetros como la longitud de onda del haz ( $\lambda$ ), el ángulo de incidencia ( $\phi_0$ ), el índice de refracción del aire y de la muestra ( $n_0, n_i$ ), etc. El ángulo  $\Psi$  se relaciona con la razón de las razones de amplitud del vector de campo eléctrico antes y después de la reflexión, y el ángulo  $\Delta$  se define como el cambio de fase inducida por la reflexión de la luz:

$$\Delta = \delta^p - \delta^s \quad \text{Ec. 7}$$

Con  $\delta^s$  como la diferencia de fase de la onda  $s$  antes y después de la reflexión de la onda, análogamente para  $\delta^p$ .

El elipsómetro utiliza un modelo físico y un modelo geométrico para realizar el análisis. El modelo geométrico estudia la interacción del haz con el sistema completo, por ejemplo; una interface, un sustrato con una película o con multicapas depositadas, ya que en cada interface la onda del haz es reflejada o refractada. El ejemplo más sencillo es aquel donde solo hay una interface (figura 8), donde los coeficientes de reflexión de Fresnel se definen como la relación entre la amplitud de la onda reflejada y la amplitud de la onda incidente, siendo diferentes para la onda  $s$  y para la onda  $p$  y están dados por [22]:

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos(\phi_1) - \tilde{N}_1 \cos(\phi_2)}{\tilde{N}_2 \cos(\phi_1) + \tilde{N}_1 \cos(\phi_2)} \quad \text{Ec. 8}$$

$$r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos(\phi_1) - \tilde{N}_2 \cos(\phi_2)}{\tilde{N}_1 \cos(\phi_1) + \tilde{N}_2 \cos(\phi_2)} \quad \text{Ec.9}$$

Donde  $\tilde{N}_1$  y  $\tilde{N}_2$  son como los índices de reflexión complejos para el medio 1 y 2 respectivamente,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  el ángulo de incidencia y refracción del haz ( $\phi_1$  y  $\phi_2$  están relacionados por la ley de Snell).

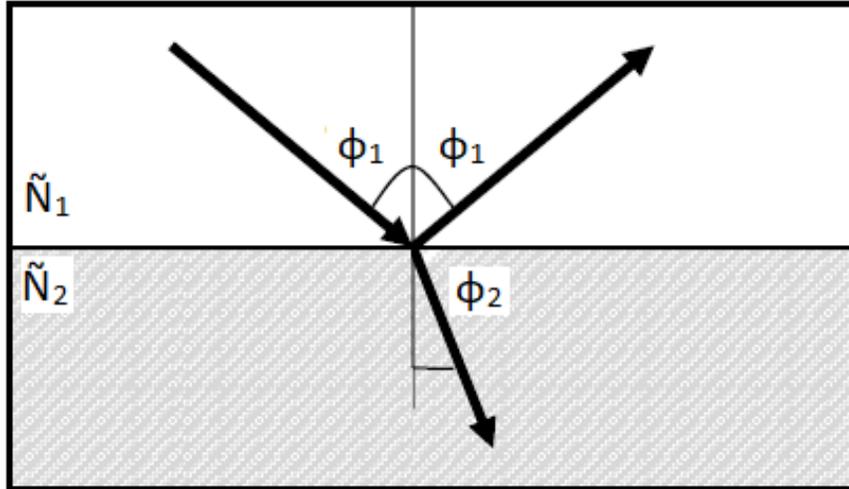


Figura 8. Esquema de un haz monocromático al interactuar en una interface.

En el caso de una película delgada sobre un sustrato (Figura 9), el modelo requiere agregar una interface más. El haz reflejado en la primera interface se suma a una serie de haces reflejados en la segunda interface y la relación de la amplitud de la onda resultante refleja a la amplitud de la onda incidente es el *coeficiente de reflexión total* ( $R$ ), así el coeficiente de reflexión de Fresnel es:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-i2\beta)} \quad \text{Ec. 10}$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-i2\beta)} \quad \text{Ec. 11}$$

Con  $\beta = 2\pi(d/\lambda)\tilde{N}_2 \cos(\phi_2)$

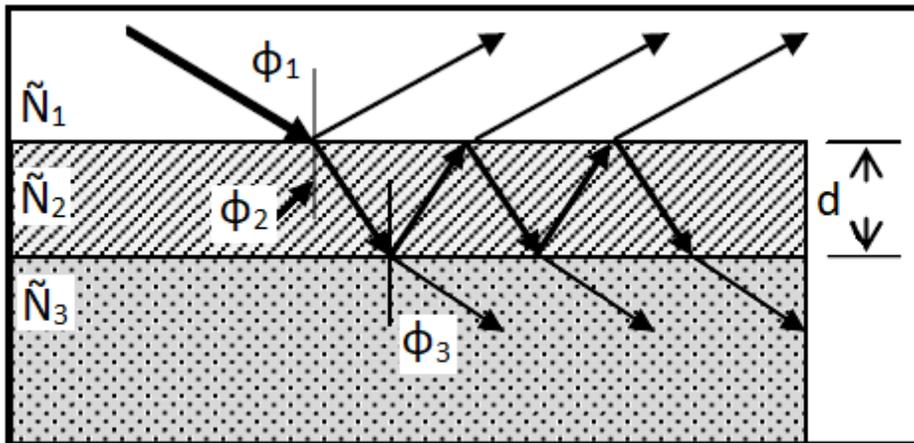


Figura 9. Esquema de un haz monocromático al interactuar con dos interfaces.

Los materiales reales tienen en la superficie una rugosidad que varía dependiendo del material, lo que ocasiona cierta dispersión, por lo que generalmente se considera esta rugosidad como una interface adicional donde se conjuga tanto la película como un espacio con aire.

El modelo físico describe la forma en la que la materia responde al campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente para la mayoría de los materiales y en las frecuencias de las señales ópticas. La principal interacción puede ser descrita en términos del vector de campo eléctrico con los electrones del material, el cual puede inducir polarización o transiciones electrónicas. Ambos fenómenos afectan la propagación de la luz en el material generando cambios de estado de polarización al ser reflejada. Existen varios modelos que describen la respuesta de los electrones del material provocada por el campo eléctrico, como el modelo de Lorentz [23] o el modelo de Drude que es una modificación del modelo de Lorentz.

La elipsometría no mide las constantes ópticas de las películas delgadas directamente, lo que hace es calcular las propiedades ópticas y el espesor de la película mediante el modelo geométrico y el modelo físico o de dispersión elegido, estimando los parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$ . Después de compararlos con los medidos se analiza si las propiedades ópticas corresponden o no a los valores medidos  $\Delta$  y  $\Psi$ .

#### 1.2.4 Fotoluminiscencia

La luminiscencia es el proceso de absorción y posterior emisión de radiación electromagnética por parte de átomos o moléculas electrónicamente excitables, esto es, que el analito (componente de interés) debe tener la capacidad de absorber y emitir fotones.

Átomos, moléculas o partes de estas que absorben fotones se denominan cromóforos, los cromóforos que se desactivan emitiendo toda o parte de su energía de excitación en forma de radiación electromagnética se denominan fluoróforos, las energías absorbidas y emitidas son características de cada analito (la intensidad, longitud de onda y vida media), estando

normalmente la fluorescencia desplazada a longitudes de onda mayores que el espectro de absorción.

El estado oxidado del analito es estable durante solo un tiempo que puede ser del orden de  $10^{-9}$  segundos, posteriormente regresa a su estado base con la correspondiente emisión de fotones. La excitación puede producirse por radiación electromagnética, radiación muy energética como los rayos X, energía mecánica, campos eléctricos o magnéticos, ondas sonoras, bombardeo de electrones acelerados, o energía calorífica y se denomina foto-, radio-, tribo-, electro-, sono-, cato-, y termoluminiscencia respectivamente dependiendo de la fuente de excitación.

Mientras la fluorescencia cesa tan pronto lo hace la fuente excitadora, la fosforescencia continua cuando se interrumpe la radiación causante de la misma.

La energía total de una molécula es la suma de las energías translacional, rotacional, vibracional, electrónica, electrónica de orientación de spin y nuclear de orientación de espín; pero únicamente los niveles electrónicos, rotacionales y vibracionales están involucrados en la absorción de fotones. Cuando un fotón es absorbido crea un par electrón-hueco debido a la transferencia de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (figura 10A). El no equilibrio de la distribución de electrones y huecos tiende a relajarse de nuevo a su estado base. La relajación inicial es causada por la transferencia de energía de la red cristalina, es decir, se genera una excitación que provoca vibraciones en la red (figura 10B), finalmente, el par electrón-hueco se recombina generando la emisión de un fotón (figura 10C).

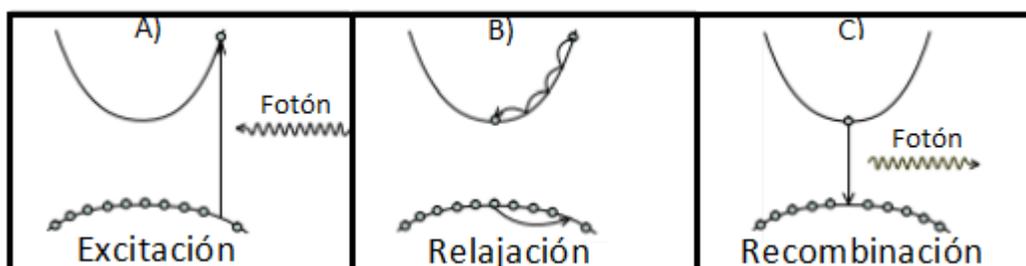


Figura 10. A) absorción de un fotón por un electrón que pasa de la banda de valencia a la de conducción. B) relajación mediante vibraciones en la red. C) el electrón regresa a su estado base mediante la emisión de un fotón.

De este modo, la técnica de fotoluminiscencia es una técnica espectroscópica no destructiva utilizada para el estudio de propiedades intrínsecas y extrínsecas de materiales en bulto o nano estructurados, tales como: la determinación del ancho de banda (band gap) para materiales semiconductores o aislantes, niveles de impureza y detección de defectos, comprensión de los mecanismos de recombinación, etc. Esta técnica depende de parámetros externos tales como la temperatura de la muestra, energía e intensidad de la radiación de excitación y de campos aplicados.

Para la caracterización por fotoluminiscencia se requiere un sistema similar al de la figura 11, el cual es el sistema en particular que se utilizó en la realización de este trabajo.

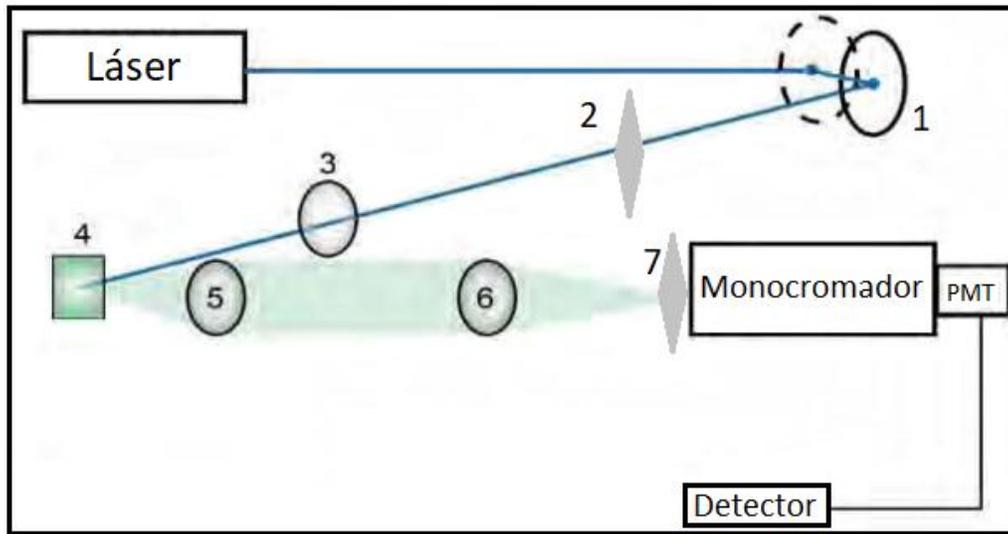


Figura 11. Esquema del sistema empleado en la caracterización de fotoluminiscencia.

Primero se tiene una fuente de luz monocromática, la cual es la fuente de excitación, enseguida se tiene un periscopio de primera superficie (1) el cual es utilizado para dirigir el haz en dirección a la muestra, a continuación se tiene un filtro que deja pasar el haz del láser pero impide el paso de la luz en la longitud de onda del visible (2), llega a una lente convergente (3) con su foco en la muestra (4) para maximizar la focalización del haz, enseguida se tiene una lente divergente (5) con foco en la muestra y una lente convergente (6) con foco en la entrada del monocromador las cuales tienen como propósito dirigir los fotones generados por la muestra a analizar, en la entrada del monocromador se coloca un filtro que permite el paso de la luz en la región del visible y obstruye el paso tanto del haz del láser y del segundo armónico, el cual es generado por un fenómeno óptico no lineal de segundo orden.

El monocromador es un dispositivo que se basa en la difracción para descomponer un haz de luz incidente en los diferentes colores que lo componen. El monocromador es el que selecciona la longitud de onda de los fotones que son dirigidos a tubo fotomultiplicador (PMT por sus siglas en inglés). Los componentes básicos en un monocromador son: la ranura o rendija de entrada que proporciona una imagen óptica rectangular, una lente o espejo colimador que produce un haz paralelo de radiación, generalmente una rejilla de difracción o en ocasiones un prisma que dispersa la radiación en las longitudes de onda que la componen, un elemento de enfoque que reformula la imagen de la ranura de entrada y la enfoca sobre una superficie plana denominada plano focal y una rendija de salida en el plano focal que aísla la banda espectral deseada. Una rejilla de difracción es una colección de elementos separados unas distancias comparables a la longitud de onda de la luz incidente.

Los fotones al salir del monocromador con una determinada longitud de onda llegan al PMT, el cual pasa de fotones a electrones, los cuales son medidos como pulsos eléctricos por el

detector. Los fotomultiplicadores están compuestos de un fotocátodo que genera una señal de electrones cuando sobre él inciden fotones. Un campo eléctrico acelera estos electrones y los dirige hacia una serie de electrodos denominados dinodos (un PMT contiene entre 10 a 20 dinodos). Cada dinodo está cargado más positivamente entre 50 - 100 Volts que su predecesor. Cuando el electrón impacta sobre la superficie del primer dinodo provoca la emisión de un número mayor de electrones secundarios que son dirigidos hacia un segundo dinodo, y así sucesivamente hasta llegar al ánodo receptor con el resultado de haber aumentado hasta un millón de veces ( $10^5$  a  $10^7$ ) la señal inicial.

### 1.3 Rocío pirolítico ultrasónico

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. En este proceso se pueden utilizar sustratos de diferentes materiales como silicio, vidrio, cuarzo.

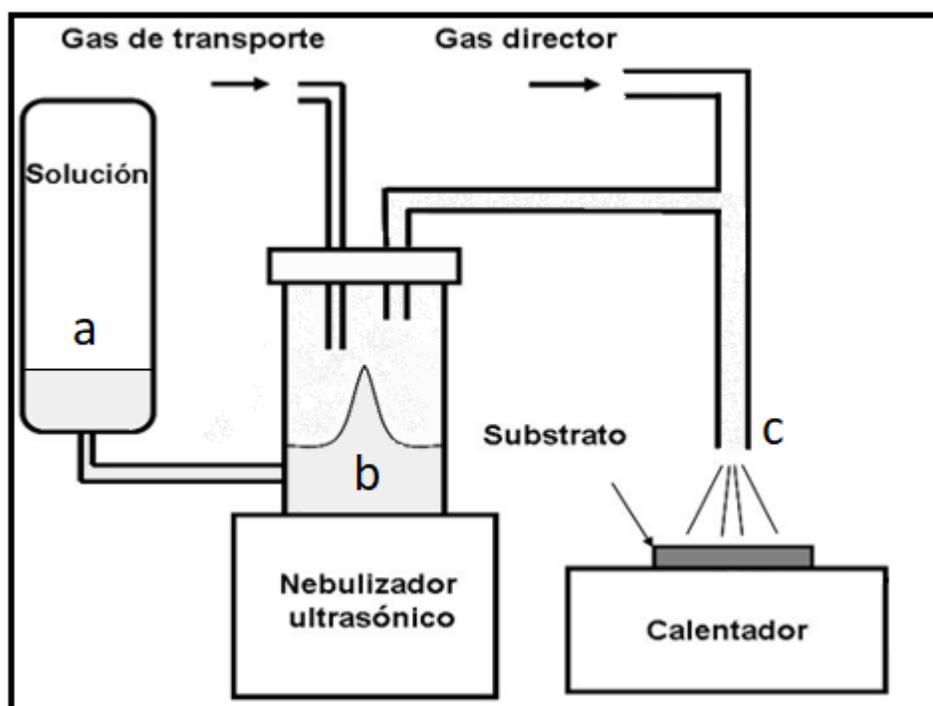


Figura 12. Esquema de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

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), y la estequiometría del compuesto se controla a través de dosificación apropiada de la solución precursora en la fuente. En los sulfuros, tenemos dos componentes precursores, un metal precursor y un azufre portador que

son importantes para el depósito de componentes sulfúricos en una atmósfera inerte. En los metales, es perfecto para el depósito de metales nobles y algunos metales de transición con estricto control de la atmósfera.

El diseño experimental (figura 12) consiste en una cámara de acrílico, cuyo interior contiene:

**Depósito de la Disolución:** Normalmente es un embudo de decantación, el cual envía la solución hasta la cámara de nebulización (12a).

**Cámara de Nebulización:** Espacio donde es nebuliza la disolución (12b).

**Nebulizador:** Es un instrumento que nebuliza la solución por medio de la vibración de un piezoeléctrico.

**Gas de Transporte:** Es un gas que dirige a la solución ya nebulizada a través de una tubería hasta la fase previa de precipitación sobre el sustrato.

**Gas Impulsor:** Es un gas que impulsa a la sustancia nebulizada sobre el sustrato.

**Calentador:** Consiste en un recipiente con estaño líquido, debido a las temperaturas en que se trabaja, donde se coloca el sustrato para que alcance la temperatura deseada. Ahí (en el sustrato) se depositarán la solución nebulizada y se producirá la reacción pirolítica.

Para realizar un crecimiento primero se coloca la solución precursora en el depósito de la solución (12a), de ahí se transporta a la cámara nebulizadora (12b)), donde se nebuliza y por medio del gas de transporte, la sustancia nebulizada se transporta por un ducto para llegar a la campana (12c), donde el gas director la impulsa al sustrato que se encuentra a la temperatura de crecimiento. Todo el sistema se encuentra en una cámara de acrílico conectada a un extractor, pues hay solventes evaporados en el proceso en toda la cámara.

En esta técnica de crecimiento existen varios parámetros a controlar. Entre los más importantes tenemos [24]:

- 1) Velocidades de flujo de los gases de arrastre y director.
- 2) Temperatura del sustrato.
- 3) Molaridad de la sustancia precursora.
- 4) Tiempo de crecimiento de película.
- 5) Distancia de la boquilla al sustrato.
- 6) Densidad de la “neblina” nebulizada.
- 7) Atmósfera.
- 8) Tamaño de gota.
- 9) Velocidad de enfriamiento.

De acuerdo a la variación de estos parámetros, podemos obtener películas con diferentes características. La mayoría de estos parámetros son dependientes entre sí.

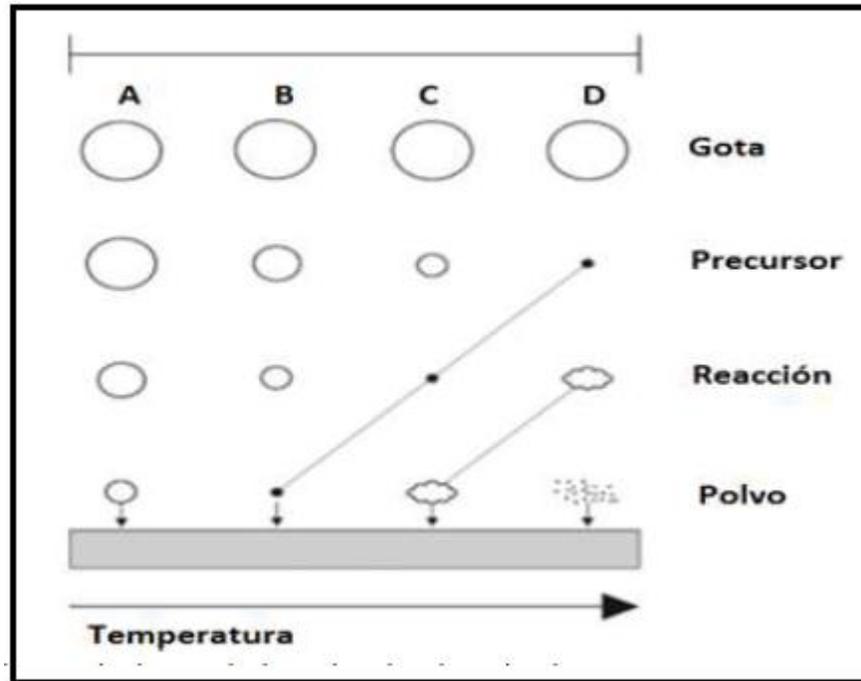


Figura 13. Formas en que puede variar el depósito al cambiar la temperatura en el rocío pirolítico [25].

Al variar la temperatura del sustrato se presentan 4 condiciones de crecimiento diferentes (Figura 13):

A: A bajas temperaturas, el disolvente no se evapora y la reacción ocurre en el sustrato.

B: Aumentando la temperatura, el disolvente se evapora antes de llegar al sustrato, por lo tanto, solo llegarían los precursores y la reacción ocurre en el sustrato.

C: A temperaturas suficientemente altas, la reacción ocurre en la superficie del sustrato.

D: En exceso de temperatura, la reacción tiene lugar antes de llegar al sustrato, por lo tanto, lo que llega es un polvo fino.

La adherencia en los procesos A, B, y D es pobre, pues la reacción pirolítica ocurre fuera del sustrato, mientras en C, la reacción ocurre en la superficie de éste, obteniéndose una excelente adherencia al sustrato, y alta calidad óptica [26].

## Capítulo II. Desarrollo experimental

Para la realización de este trabajo las películas se sintetizaron por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico en un sistema similar al descrito en la figura 12. En este caso se utilizó una boquilla de vidrio la cual tiene un diámetro de 16 mm y una distancia fija al sustrato de 12.4 mm. Las muestras se depositaron sobre sustratos de silicio tipo n de alta resistividad orientado en la dirección (100). Fue elegido este sustrato ya que permite: medir fotoluminiscencia sin la presencia de emisiones, caracterizar por elipsometría y tiene un parámetro de red similar al de cerio cristalino. Además, permite hacer el tratamiento térmico sin afectar el sustrato o la película.

Los sustratos se limpiaron primero con ultrasonido en tricloroetileno, acetona e isopropanol para eliminar grasas y cualquier otro contaminante. Antes de comenzar el depósito se somete a un ataque en solución p (una mezcla de ácido nítrico, fluorhídrico y agua) para eliminar el óxido nativo.

Como gas de arrastre y director se utilizó aire comprimido en todos los casos. El precursor utilizado en este trabajo fue acetilacetato de cerio y el disolvente fue metanol anhidro de 99% de pureza, todos de Sigma-Aldrich Chemicals. La solución se preparó mezclando una concentración previamente calculada de acetilacetato de cerio en el disolvente bajo agitación continua a una temperatura de 40 °C. Después de aproximadamente 15 min de agitación se añadió un aditivo, en este caso ácido acético (Marca Fermont, 99% de pureza) a una cantidad de 0.1 mL por cada 100 mL de solución. En trabajos previos se ha comprobado que la presencia de este aditivo permite obtener películas densas y sin fracturas, lo que se asocia a que inhibe la formación de hidróxidos no solubles en la solución [27], por lo que en el caso de molaridad 0.03 M se añadió 0.15 mL por cada 100 mL de solución.

En este trabajo se busca estudiar la influencia de un tratamiento térmico en las propiedades morfológicas y ópticas de las películas obtenidas. Para esto se sintetizaron tres series de crecimiento, variando la molaridad de 0.01, 0.02 y 0.03 M.

Para cada serie se van a trabajar tres flujos de arrastre y director: bajos (0.5 y 1.0 L/min, respectivamente), medios (1.0 y 1.5 L/min) y altos (1.5 y 2.0 L/min). Para cada serie y cada flujo se modificó la temperatura, desde 400 °C hasta 500 °C con un paso de 25 °C, buscando obtener películas densas, uniformes, libres de grietas y nanoestructuradas. La temperatura se controló con un error de  $\pm 2$  °C. El tiempo de crecimiento se fijó en 30 minutos, salvo en las muestras de la serie 1 donde se fijó en 40 min, ya que de resultados previos se sabe que la velocidad de crecimiento es menor a menor molaridad. Si las películas son muy delgadas se dificultan tanto las caracterizaciones de rayos X y de microscopía electrónica de barrido, como las de fotoluminiscencia.

En el caso de las muestras crecidas a molaridad 0.03 M no se lograba la formación de una solución estable, ya que se precipitaba el precursor. Por esta razón la solución se preparó un día antes del crecimiento, lo que facilitó que las muestras no presentaran sedimentos y los crecimientos se pudieran hacer de forma homogénea. Por esta misma razón no se pudieron

trabajar molaridades mayores. En el caso de la velocidad de flujo se fijó el límite en 1.5 y 2.0 L/min para los gases de arrastre y director respectivamente, pues no era posible mantener una generación de niebla en el ultrasonido a valores mayores que los utilizados.

## **2.1 Microscopía electrónica de barrido**

En este trabajo se realizó una observación microscópica de los materiales con el propósito de observar la morfología de las muestras, si hay nanoestructuras y calcular los tamaños de grano. Los análisis de microscopía electrónica de barrido (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.

## **2.2 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 cristalita, el producto obtenido se analizó con difracción de rayos-X (DRX). Los análisis de difracción de rayos X 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 [28]. El tamaño de cristalita se estimó a partir de la Ecuación 4 y el coeficiente de textura con la Ecuación 5.

## **2.3 Fotoluminiscencia**

Para estudiar los defectos en el material se utilizó fotoluminiscencia. El sistema empleado para caracterizar por fotoluminiscencia es el mostrado en la figura 11. Las mediciones se llevaron a cabo en un cuarto frío a temperatura de  $18^\circ\text{C}$  en un espectrómetro *Acton Research, SpectraPro 2500i*. Como fuente de excitación se empleó un láser de helio-cadmio (He-Cd) marca *Kimmon* (325 nm o 3.82 eV y 18.6 mW de potencia). El intervalo del espectro electromagnético en el que se realizó la medición de emisión de las películas fue de 400 a 700 nm.

## **2.4 Elipsometría**

En este trabajo se empleó un elipsómetro de nulidad *Gaertner modelo L11F* para llevar a cabo la medición del índice de refracción, el cual utiliza un láser de He-Ne clase dos de 1 mW con un ángulo de incidencia de  $70^\circ$ .

# Capítulo III. Resultados y discusión

## 3.1 Películas crecidas a una molaridad de 0.01 M.

### 3.1.1 Crecimientos con molaridad 0.01 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).

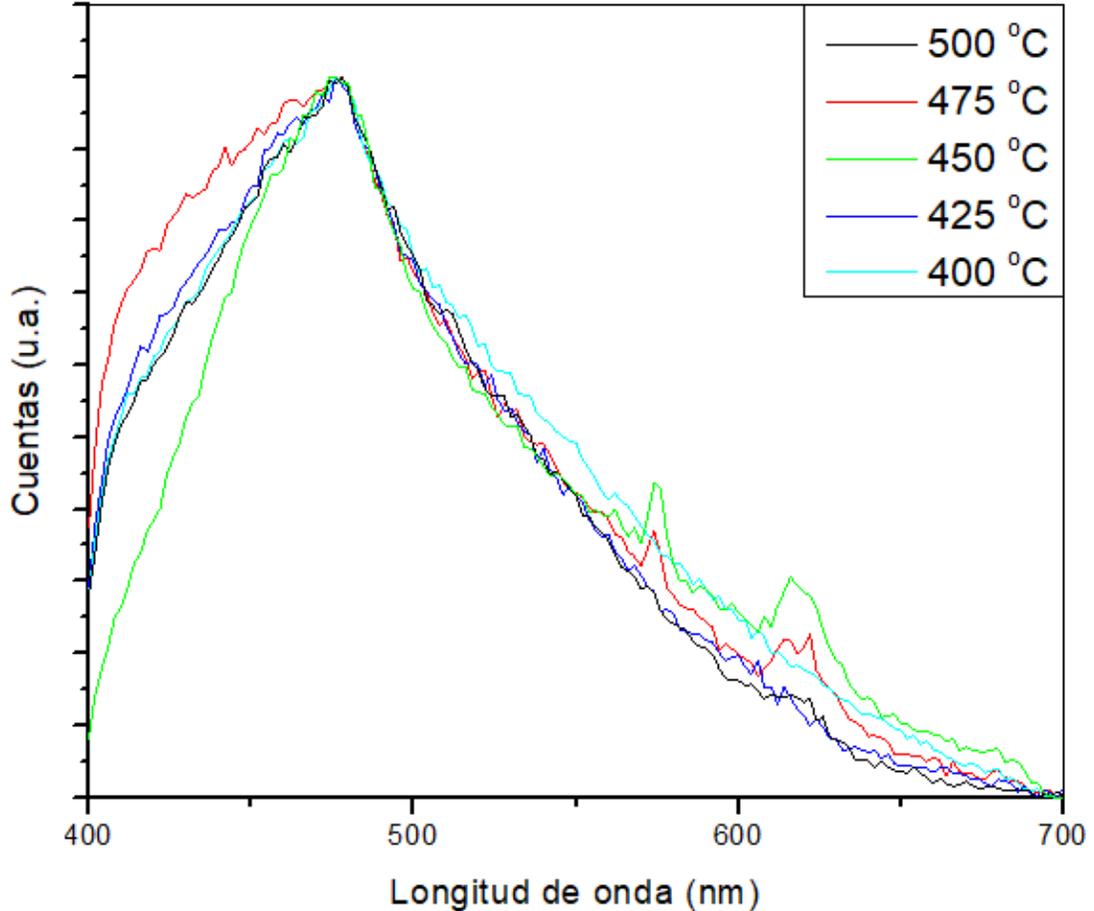


Figura 14. Espectro de fotoluminiscencia de películas las sintetizadas con una molaridad de 0.01 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).

La figura 14 muestra el espectro de emisión de las películas crecidas a molaridad de 0.01 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min). A una temperatura de sustrato de 400 °C se comienza con una pendiente positiva partiendo de 400 nm, alcanzando su máximo valor en 476 nm para después continuar con una pendiente negativa hasta alcanzar los 700 nm. Esta señal está asociada en la literatura a la distribución de defectos de oxígeno en el material [29]. La estructura fluorita permanece intacta sobre un intervalo amplio de composiciones no estequiométricas, derivadas en general de la inclusión de vacancias de oxígeno. Esas vacancias producen niveles de energía dentro de la banda de energía prohibida, los cuales poseen energías menores que las de los estados  $4f$  del cerio. Esos defectos posiblemente actúan como centros de recombinación radiativos para los electrones inicialmente excitados desde la banda de

valencia a la banda  $4f$  del cerio [30,31]. En todas las demás temperaturas se tiene un espectro muy similar al anterior. En el caso de 450 °C adicionalmente se tienen dos picos extras en 574 nm y 618 nm. A la una temperatura de 475 °C estos picos adicionales se encuentra en 574 nm, 614 nm y 622 nm. Estos últimos picos adicionales tendrán un papel importante en espectros más adelante donde se hablará más de ellos. En las imágenes de microscopía electrónica de barrido no se pudo distinguir nada, al igual que en difracción de rayos X. Esto puede estar relacionado a películas muy delgadas, con tamaños de grano menores a 5 nm o con un grado bajo de cristalinidad.

La figura 15 muestra los resultados obtenidos para el índice de refracción para las películas sintetizadas con una molaridad de 0.01 M a flujos bajos (0.5/1.0 L/min), medios (1.0/1.5 L/min) y altos (1.5/2.0 L/min). Para flujos bajos los valores del índice de refracción no cambian dentro del rango de error del experimento. Se parte de un índice de refracción de 1.43 a 400 °C donde se obtuvo su valor máximo. Al subir la temperatura el índice de refracción tiene una tendencia a descender hasta 450 °C donde alcanza su mínimo para después aumentar ligeramente. El error asociado a cada una de las mediciones no es el propio del equipo, sino la desviación estándar en el índice de refracción calculado en al menos tres puntos en una vecindad cercana al punto de medición (alrededor de 1 mm). La diferencia en todos los casos no fue mayor a 0.01, dando así una idea de la homogeneidad de las muestras y siendo este valor mayor en dos órdenes de magnitud a las cifras significativas que proporciona el equipo.

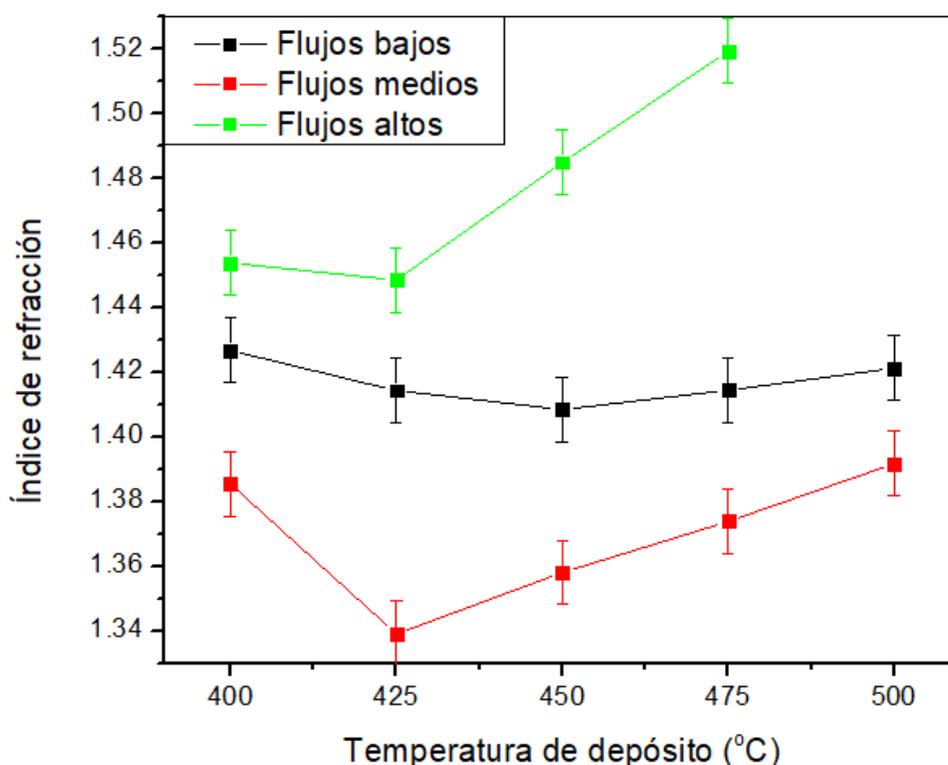
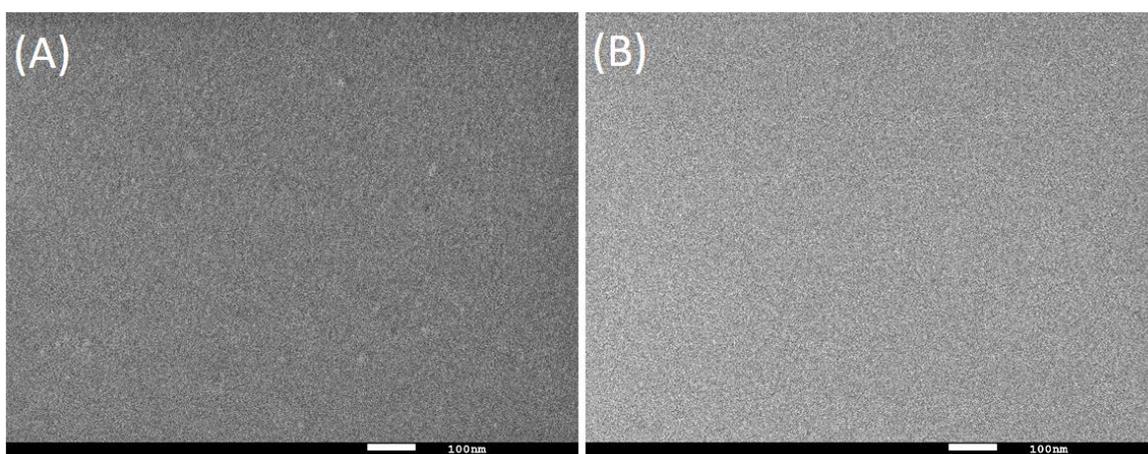


Figura 15. Índice de refracción de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.01 M a flujos bajos (0.5/1.0 L/min), medios (1.0/1.5 L/min) y altos (1.5/2.0 L/min).

### 3.1.2 Crecimientos con molaridad 0.01 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).

La figura 16 muestran imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.01M y flujos medios (1.0/1.5 L/min) crecidas a 500 °C (figura 17 A) y 475 °C (figura 16 B). En ellas no se puede distinguir una morfología definida, aun a 100000x aumentos (las películas crecidas a menor temperatura no se muestran por tener un comportamiento similar). En la figura 17 A apenas se logran observar unos granos aislados en la superficie de la película, típicos de esta técnica de crecimiento. Estos granos surgen usualmente por aglomeración de las gotas durante el transporte hasta el sustrato. El hecho de no poder distinguir la morfología puede estar relacionado con espesores muy delgados de la película debido a la baja molaridad o bajos flujos, y la presencia de tamaños de granos menores a 10 nm. Las películas también se maltrataban un poco durante la medición.



*Figura 16. Imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.01 M y flujos medios (1.0/1.5) L/min crecidas a A) 500 °C, B) 475 °C.*

La figura 17 muestra los espectros de fotoluminiscencia a flujos medios con una molaridad de 0.01 M. A una temperatura de 400 °C la intensidad del espectro de emisión comienza creciendo al aumentar la longitud de onda hasta alcanzar su máximo en 432 nm, para después caer continuamente de forma asimétrica hasta los 700 nm. Sobre los 476 nm se observa otra señal poco definida a esta temperatura. A 425 °C se observa un comportamiento similar, aunque se define mejor la señal centrada en 476 °C. Al aumentar la temperatura a 450 °C se repite el mismo comportamiento. A temperaturas de crecimiento de 475 °C y 500 °C se observa un comportamiento similar, pero ya está muy bien definida la señal centrada en 476 nm. Las bandas de emisión con un máximo que varían entre 400 nm y 500 nm en las películas delgadas de óxido de cerio se atribuyen generalmente al salto de electrones de diferentes niveles de defectos existentes (de la banda Ce 4f a O 2p) [24, 32, 33]. Todo esto indica que las películas no crecen totalmente estequiométricas en esta técnica de crecimiento. Este comportamiento ha sido observado también en películas crecidas por otras técnicas [30] y está relacionado a la presencia de vacancias de oxígeno que el cerio compensa cambiando su estado de oxidación de Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup>.

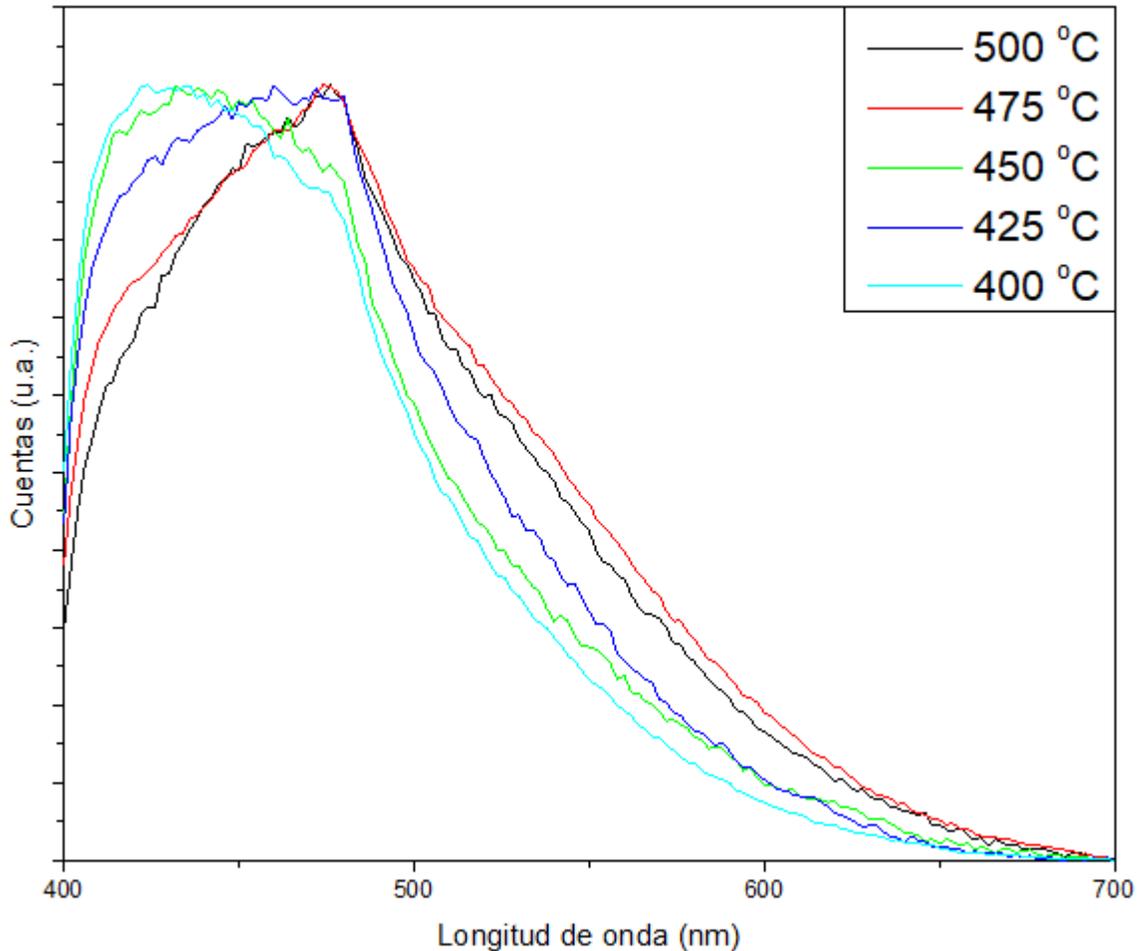


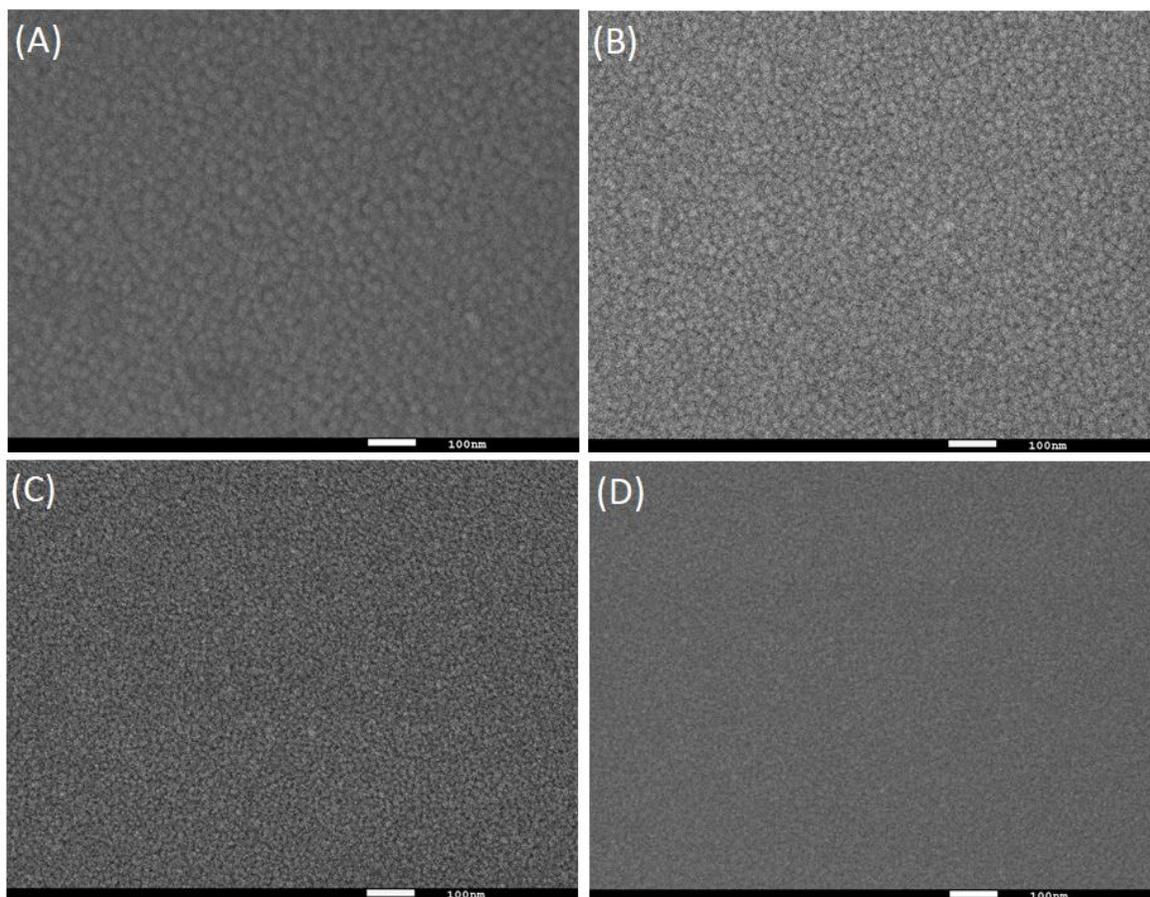
Figura 17. Espectro de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.01 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).

Los resultados del índice de refracción para la velocidad de flujo media (1.0/1.5 L/min) y molaridad 0.01 M se muestran en la figura 15. En este caso se tiene que el índice de refracción es el menor obtenido para todas las series. Se parte de un índice de refracción de 1.39 a 400 °C, siendo este el valor máximo (al igual que para el caso de flujos bajos). Al elevar la temperatura a 425 °C alcanza su valor mínimo para después aumentar el valor del índice de refracción casi constantemente hasta llegar a los 500 °C.

### 3.1.3 Crecimientos con molaridad 0.01 M y con flujos altos (1.5/2.0 L/min).

La figura 18 muestra las micrografías de SEM a 200000x de las películas con molaridad 0.01 M y flujos altos (1.5/2.0) L/min crecidas a A) 500 °C, B) 475 °C, C) 425 °C y D) 400 °C. A una temperatura de 400 °C (figura 18 D) es difícil distinguir una estructura de grano bien definida (similar a la figura 16). Aumentando la temperatura a 425 °C (figura 18 C) comienzan a definirse mejor los límites de grano teniendo un tamaño menor a los 10 nm. A 475 °C (figura 18 B) se tiene una distribución en los tamaños de grano que van principalmente desde los 9-16 nm, todos con una morfología casi circular. Al llegar a los 500 °C (figura 18 A) la morfología continúa siendo casi circular pero la distribución en los

tamaños de grano aumenta a 15-22 nm. En todos los casos se observan superficies regulares, sin fracturas en la superficie de la película y con distribuciones de tamaño de grano homogéneas.



*Figura 18. Imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.01M y flujos altos (1.5/2.0) L/min crecidas a A) 500 °C, B) 475 °C, C) 425 °C y D) 400 °C.*

La figura 19 muestra el espectro de emisión de las películas crecidas a molaridad de 0.01 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min). Para el caso de 400 °C y 425 °C se comienza con un rápido crecimiento en la intensidad del espectro y se distingue un pico ancho entre 450 nm y 500 nm. Como ya se comentó, esto se atribuye a vacancias de oxígeno [28]. Adicionalmente se tienen otros 3 picos en 574 nm, 614 nm y 622 nm con una menor intensidad en comparación con el máximo en 450-500 nm. Al aumentar la temperatura a 450 °C el pico ancho entre 450-500 nm disminuye su intensidad y ahora los máximos dominantes son los de 622 nm, 614 nm y 574 nm respectivamente. Al continuar aumentando la temperatura a 475 °C el pico ancho con máximo entre 450-500 nm desaparece, comenzando un lento crecimiento desde los 400 nm hasta alcanzar su primer máximo en 574 nm, con máximos bien marcados en 614 nm, 622 nm y 650 nm y tres pequeños en 586 nm, 660 nm y 680 nm. Para 500 °C se tiene un espectro muy similar que al de 475 °C con la diferencia de que no tiene el máximo en 650 nm. Este comportamiento es interesante pues estas señales solo han sido reportadas para películas de óxido de cerio impurificadas con Eu, Sm o In [24, 34, 35], lo cual no es el caso

de este trabajo. Si comparamos con las imágenes de SEM (figura 18), estas señales con máximos en la región entre 580 nm y 680 nm se intensifican al definirse mejor los límites de grano y tener los granos un tamaño mayor a los 15 nm. Tomando en cuenta que las películas crecidas no tienen ningún dopante, estos efectos se asocian más a defectos estructurales en la película como estados localizados en la superficie de los granos [36]. Lo anterior indica que la temperatura del sustrato juega un papel importante en los tipos de defectos radiativos formados en la estructura del material.

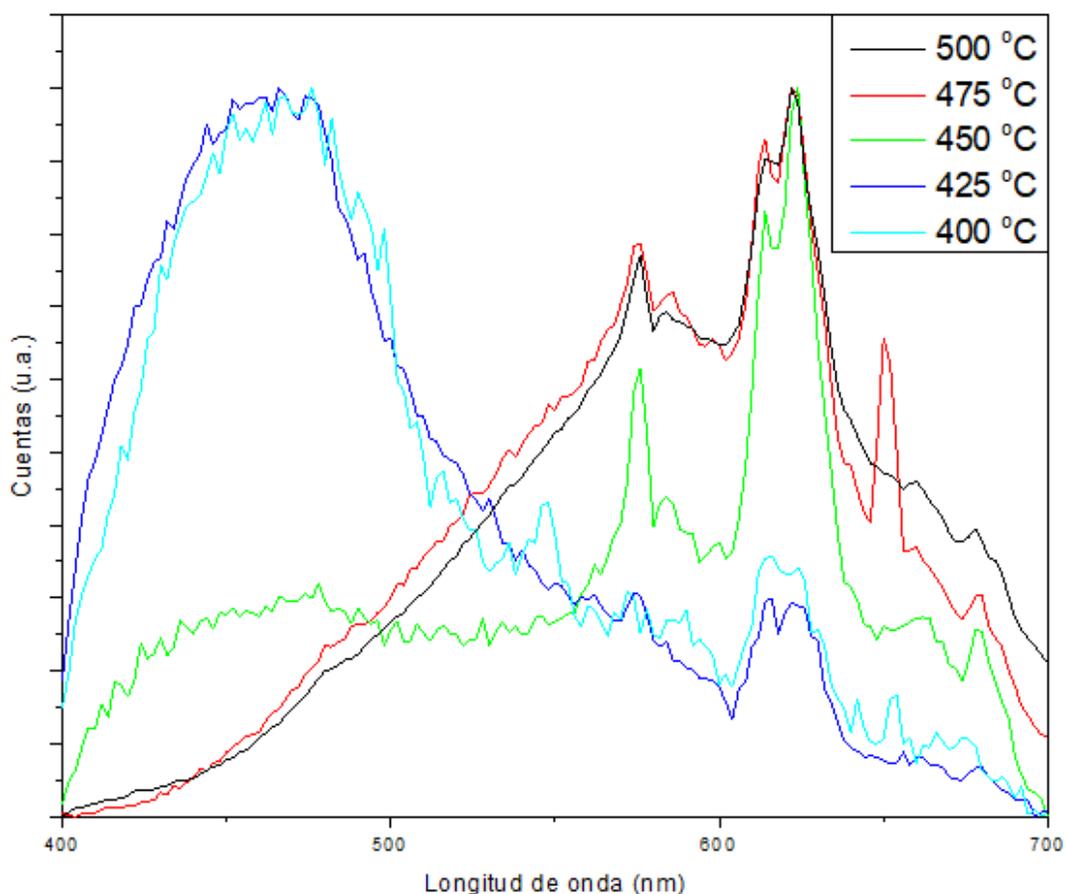


Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.01 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min).

En la figura 20 se muestra el patrón de difracción de rayos X de una muestra crecida a 475 °C. En esta figura 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. 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) al igual que en la ficha cristalográfica, sin embargo, al calcular el coeficiente de textura (Ecuación 5) en la dirección (200) se obtiene un valor de 1.56 siendo el único mayor a 1, lo que nos indica una dirección preferencial de crecimiento. Utilizando la fórmula de Scherrer (Ecuación 4) se obtuvo el valor de los tamaños de cristalita, el cual para el pico más intenso es de aproximadamente

9.5 nm, lo cual entra en el rango de los tamaños de grano observados en las imágenes de SEM. Esto sugiere que cada grano está formado por una cristalita. Finalmente se calculó el valor del parámetro de red utilizando un procedimiento iterativo [28] el cual fue de 5.38 nm  $\pm$  0.03 nm, el cual está en concordancia con el reportado para el óxido de cerio nanoestructurado [36].

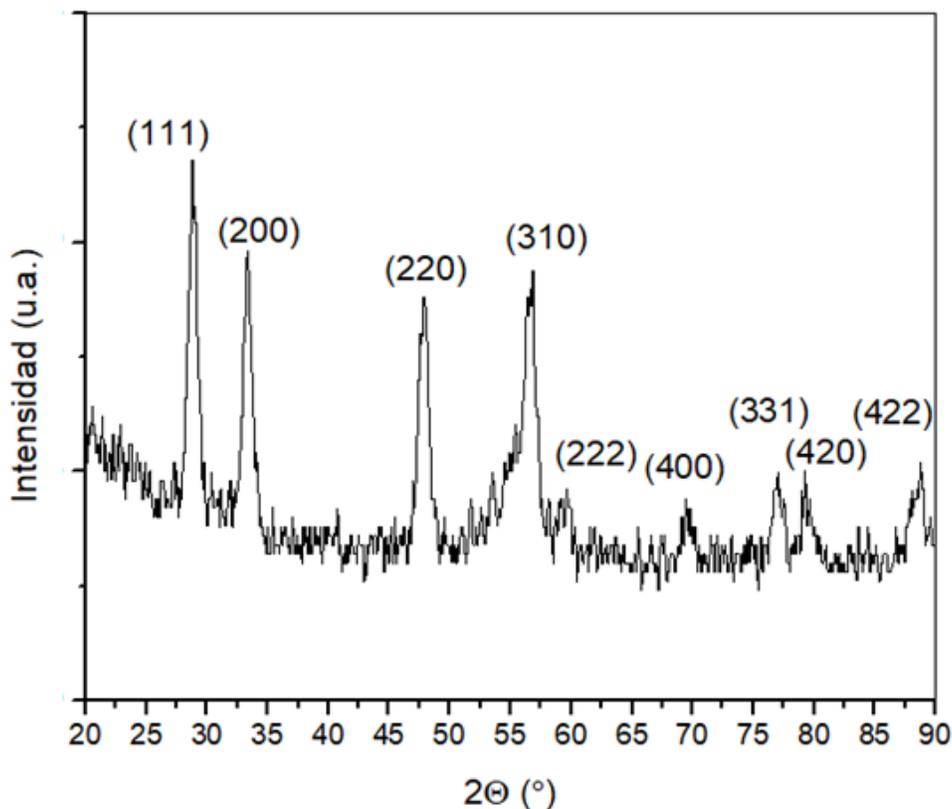


Figura 20. Difracción de rayos X para la muestra con molaridad de 0.01 M, flujos altos (1.5/2.0 L/min) y temperatura del substrato de 475 °C.

La figura 15 muestra el índice de refracción para el caso de flujos altos (1.5/2.0 L/min). Los valores obtenidos son superiores al de los otros flujos en toda la curva, el comportamiento es similar al de flujos medios pero desplazado hacia arriba, parte de 1.45 a 400 °C y alcanza su mínimo a 425 °C para después subir continuamente. En este último caso no fue posible obtener un valor para la temperatura de 500 °C. El valor de los índices de refracción para la molaridad de 0.01 M indica que a flujos altos se tienen películas más densas y compactas que a las otras velocidades de flujos, siendo 475 °C (o 500 °C si la tendencia se mantiene) la temperatura óptima.

### 3.2 Películas crecidas a una molaridad de 0.02 M.

#### 3.2.1 Crecimientos con molaridad 0.02 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).

La figura 21 muestra los espectros de fotoluminiscencia para las películas crecidas con molaridad 0.02 M y con flujos bajos (0.5/1.0 L/min).

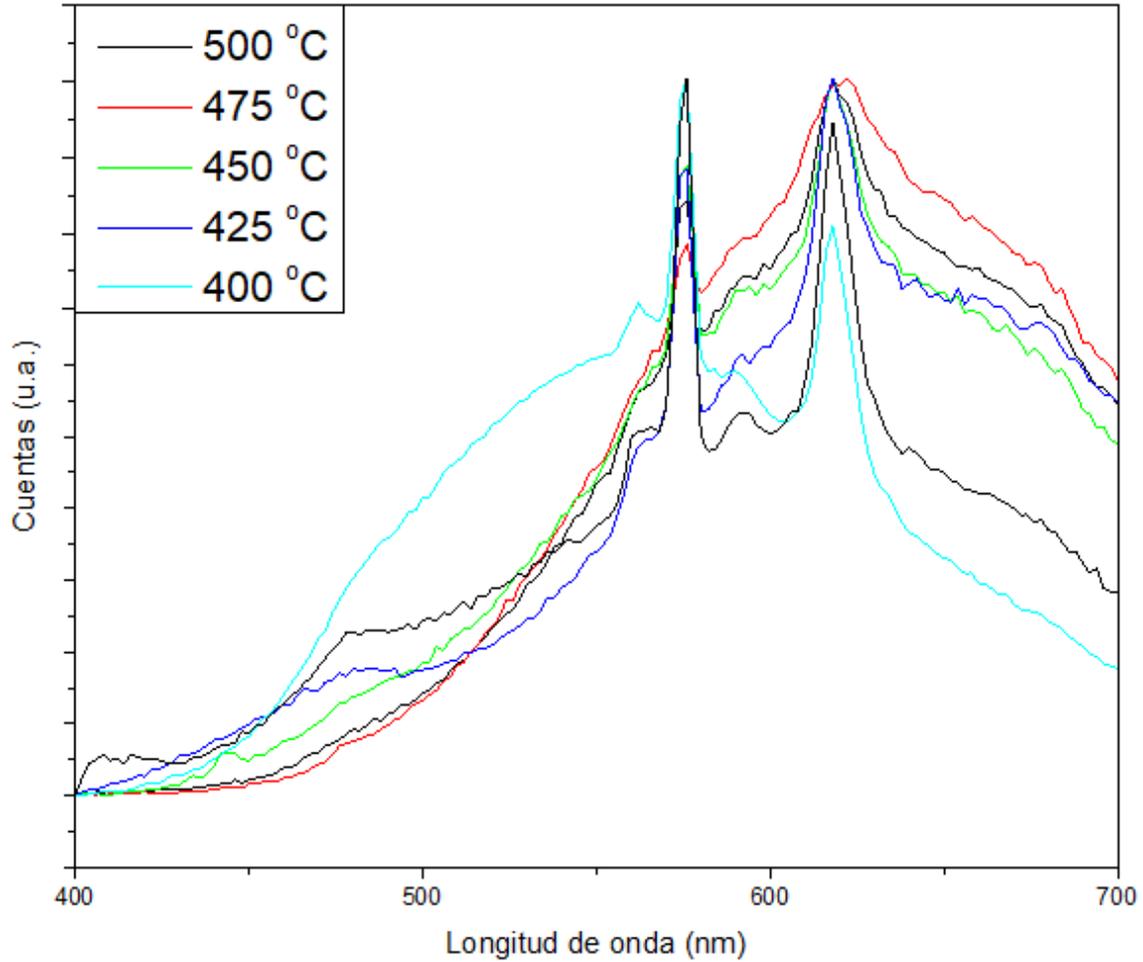


Figura 21. Espectro de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.02 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).

Para una molaridad de 0.02 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min) los resultados en fotoluminiscencia (figura 21) muestran en todos los casos un lento y constante aumento en la intensidad del espectro hasta llegar a un máximo bien definido en 574 nm, después disminuye la intensidad en la señal hasta que se llega a otro pico de una intensidad similar en 618 nm para después continuar descendiendo lenta y continuamente. Adicionalmente se tienen algunos picos pequeños en algunos casos. En las películas crecidas a 400 °C se observan dos picos pequeños en 562 nm y 590 nm. A 425 °C se tiene un pequeño pico en 592 nm y una señal ancha en 478 nm. A 500 °C se tiene una pequeña loma en 478 nm y una adicional en 410 nm. Esta señal en 410 nm se atribuye a saltos electrónicos de la banda  $Ce\ 4f$  a la banda  $O\ 2p$  [24,32,33]. Como ya se comentó, los máximos entre 550 nm y 700 nm son asociados en este trabajo a defectos estructurales en la película como estados localizados en la superficie de los granos [25].

El patrón de difracción de rayos X de la muestra crecida a 425 °C con una molaridad de 0.2 M se muestra en la figura 22.

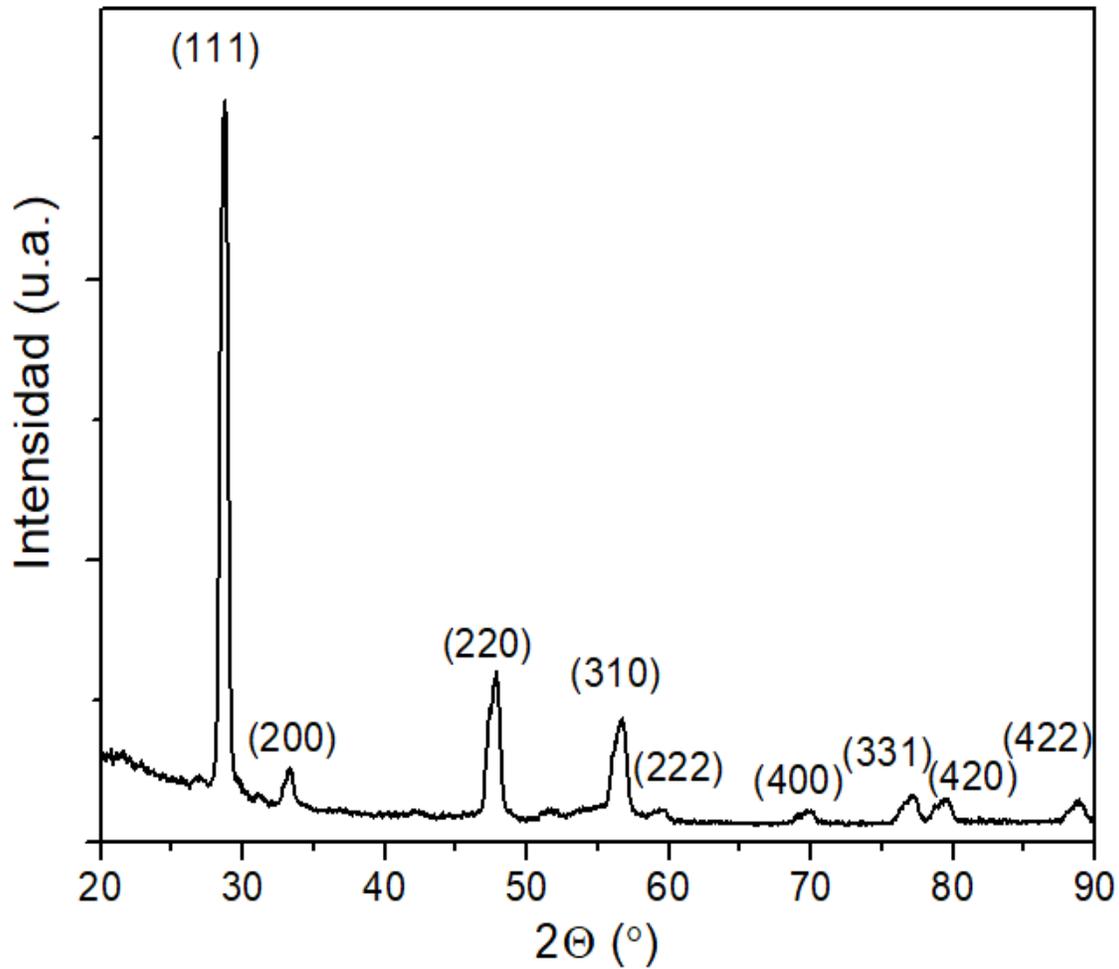


Figura 22. Difractograma de una película sintetizada con una molaridad de 0.02 M, flujos bajos (0.5/1.0 L/min) y una temperatura de 425 °C.

En esta figura 22 se pueden distinguir nuevamente los nueve picos coincidentes con los picos principales correspondientes a la fase cúbica del óxido de cerio al igual que en la figura 20, correspondiente a la estructura fluorita. En este caso la reflexión más importante es la correspondiente a la dirección (111), teniendo como coeficiente de textura (Ecuación 5) un valor de 3.13 lo que nos indica una importante dirección preferencial de crecimiento. El valor del parámetro de red utilizando nuevamente un procedimiento iterativo [28] fue de 5.39 nm  $\pm$  0.01 nm. Finalmente utilizando la fórmula de Scherrer (Ecuación 4) se obtuvo el valor de los tamaños de cristalita, el cual abarca de 8.5 nm a 15 nm siendo el valor más pequeño y grande obtenido. Si comparamos con los resultados de fotoluminiscencia (figura 21), una vez más para estos valores de tamaño de grano es que observamos que los máximos en la región de 550 nm a 700 nm comienzan a crecer en intensidad. Esto refuerza la hipótesis de que estas señales se relacionan con estados superficiales en los granos.

La figura 23 contiene los resultados obtenidos para el índice de refracción para las películas sintetizadas con una molaridad de 0.02 M a flujos bajos (0.5/1.0 L/min), medios (1.0/1.5 L/min) y altos (1.5/2.0 L/min).

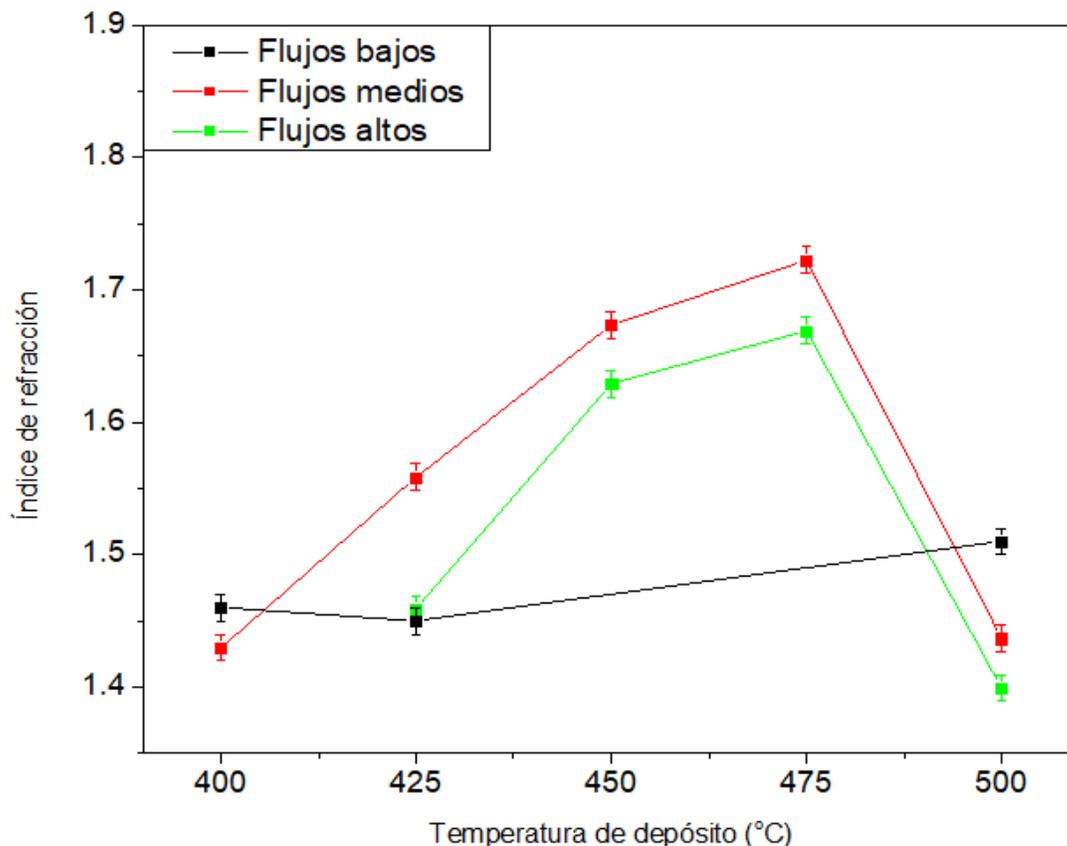


Figura 23. Índice de refracción de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.02 M a flujos bajos (0.5/1.0 L/min), medios (1.0/1.5 L/min) y altos (1.5/2.0 L/min)

La figura 23 muestra que para flujos bajos (0.5/1.0 L/min) el índice de refracción es aproximadamente constante, con un valor medio sobre 1.46 e incrementa ligeramente a temperaturas de 500 °C con un valor de 1.51. Comparando los valores del índice de refracción con los de una molaridad de 0.01 M y mismos flujos se observa que la molaridad de 0.02 M tiene valores superiores en todos los casos, lo que indica que al subir la molaridad de la solución se obtienen películas más densas y compactas.

### 3.2.2 Crecimientos con molaridad 0.02 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).

La figura 24 muestra las micrografías de SEM a 200000x de las películas con molaridad 0.02 M y flujos medios (1.0/1.5) L/min crecidas a A) 500 °C, B) 475 °C y C) 450 °C. Se observa que la película crecida a 450 °C, tiene fronteras de grano perfectamente delimitadas y con una forma más circular que antes, la distribución en los tamaños de grano oscila mayormente entre los 20 y 33 nm. Al incrementar la temperatura de depósito a 475 °C (figura 24 B) se obtiene una imagen menos nítida y una ligera disminución en los tamaños de grano, los cuales se encuentran entre 20 y 28 nm. Al subir a 500 °C ocurre nuevamente lo mismo, fronteras de grano menos marcadas y una pequeña disminución de los tamaños de grano, ahora entre 18 y 28 nm. También se observa con el aumento de la temperatura que los granos están más compactos, lo cual podría sugerir un aumento de la densidad de la película.

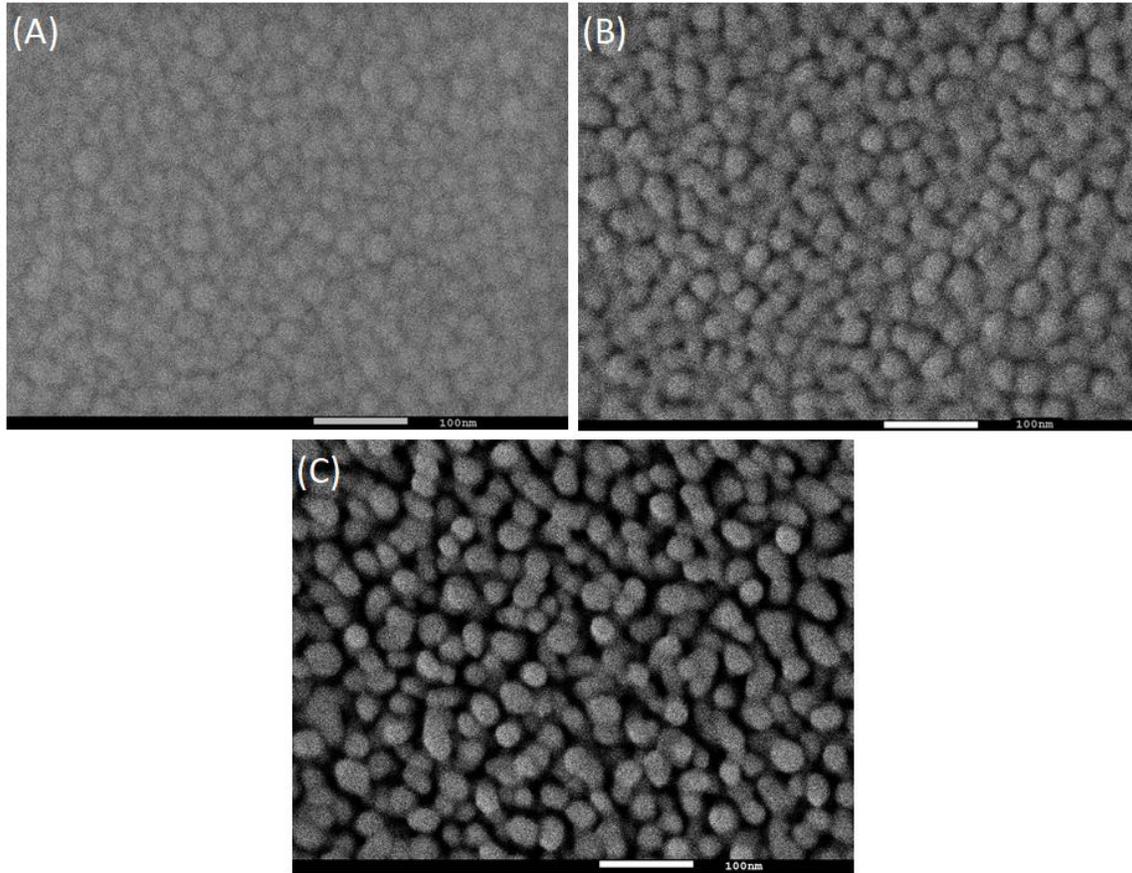


Figura 24. Imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.02 M y flujos medios (1.0/1.5) L/min crecidas a A) 500 °C, B) 475 °C y C) 450 °C.

La figura 25 muestra imágenes de las mismas películas a menor aumento.

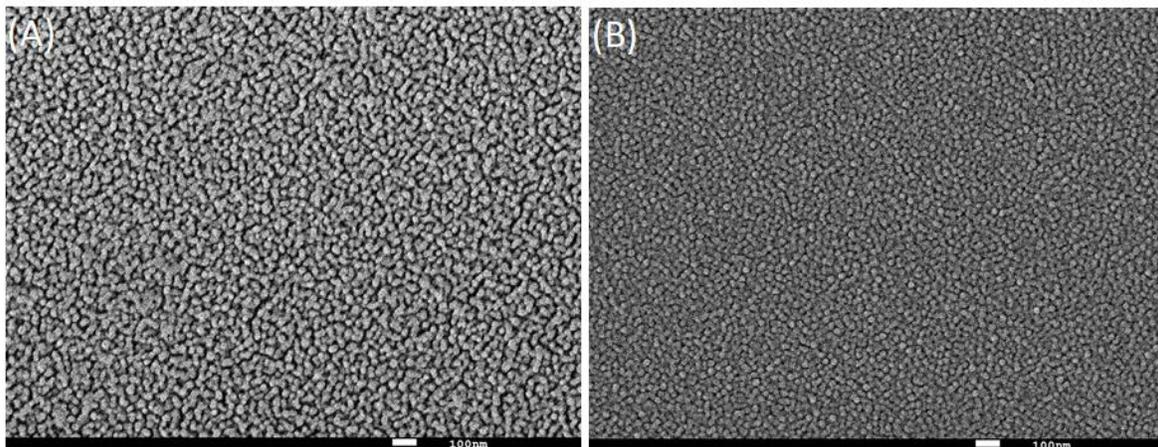


Figura 25. Imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.02 M y flujos medios (1.0/1.5) L/min crecidas a A) 475 °C, B) 450 °C .

En la figura 25 A) tenemos la imagen de SEM de la muestra crecida a 475 °C a 50000x. En ella podemos apreciar que las películas son muy homogéneas y que la morfología mantiene a través de toda la película. Además, no se aprecian grietas o cuarteaduras en la superficie. Igualmente, la muestra a 475 °C (figura 25 B) se puede apreciar uniforme y libre de grietas.

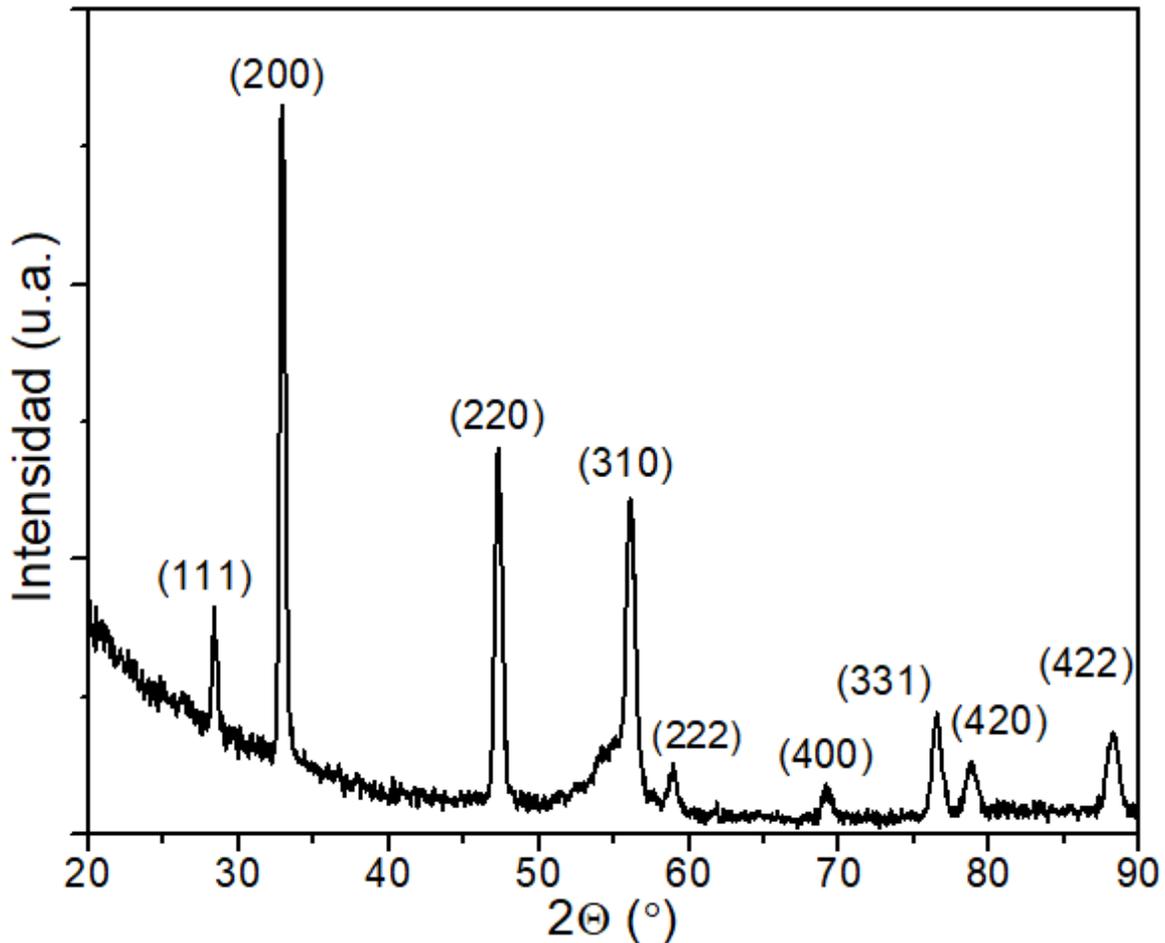


Figura 26. Película sintetizada con una molaridad de 0.02 M, flujos medios (1.0/1.5 L/min) y temperaturas del sustrato de 450 °C.

El patrón de difracción de rayos X de la muestra crecida a 450 °C con una molaridad de 0.02 M se muestra en la figura 26. Nuevamente tenemos los nueve picos coincidentes con los picos principales correspondientes a la fase cúbica del óxido de cerio, correspondiente a la estructura fluorita. En este caso la reflexión más importante es la correspondiente a la dirección (200), el cual tiene un coeficiente de textura con un valor de 3.5 siendo este el más alto obtenido en todos los crecimientos. El valor del parámetro de red obtenido fue de 5.42 nm  $\pm$  0.01 nm, el cual coincide con el calculado anteriormente para las otras películas. Finalmente utilizando la fórmula de Scherrer se obtuvo el valor de los tamaños de cristalita, el cual es de aproximadamente 20 nm para el pico más intenso. Este valor una vez más coincide con el tamaño de grano observado en las imágenes de SEM, indicando una coincidencia entre estos parámetros.

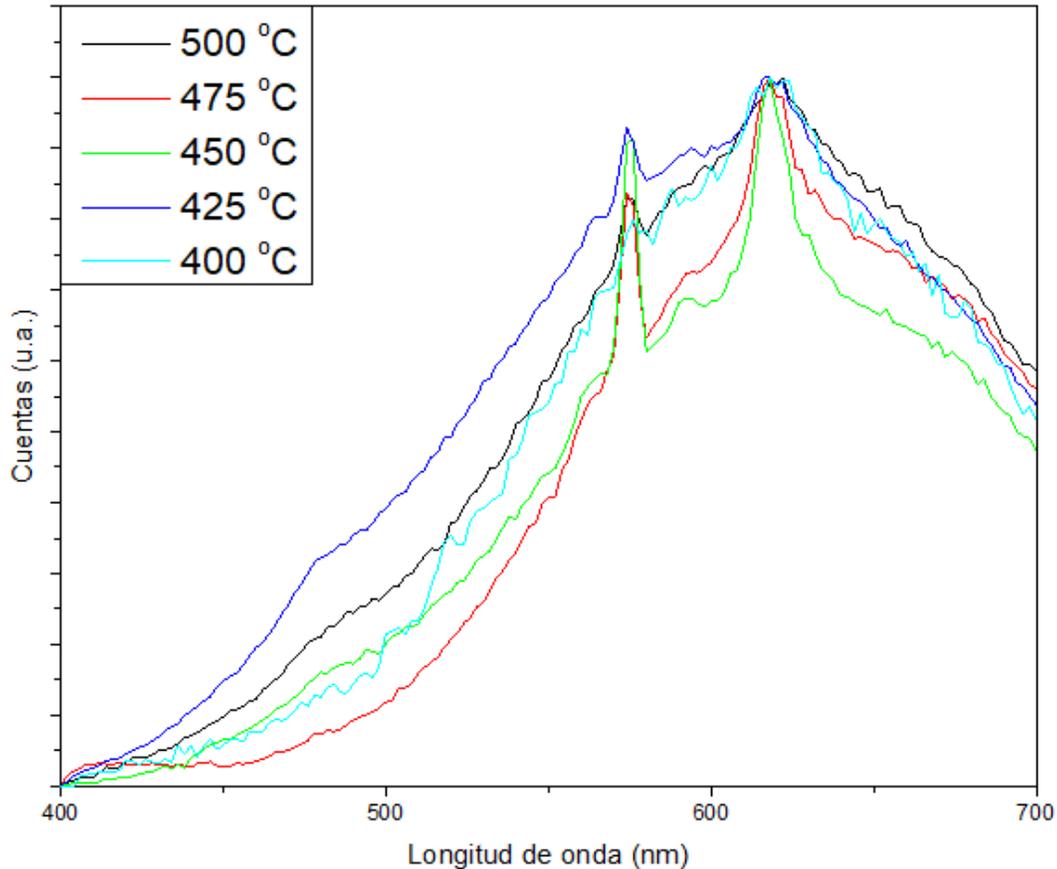


Figura 27. Espectro de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.02 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).

Los resultados de fotoluminiscencia en el caso de una molaridad de 0.02 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min) (figura 27) muestran un comportamiento similar para todas las temperaturas, el cual se parece al observado en los espectros de las películas crecidas con menor velocidad de flujo y la misma molaridad (figura 21). Se comienza en 400 nm con un aumento continuo y lento en la intensidad de la señal hasta alcanzar el primer máximo principal en 574 nm, seguido de otro máximo con intensidad similar en 618 nm. Adicionalmente se tienen dos pequeños picos extras solo en 2 temperaturas, uno en 520 nm para una temperatura de 400 °C y el otro en 594 nm para una temperatura de 450 °C. Los máximos en esta zona (500 nm a 700 nm) y la ausencia de picos en la región de 400 a 500 nm se relacionan con los resultados obtenidos en las imágenes de SEM, ya que obtenemos picos bien definidos en la región 550 a 650 nm al tener límites de grano bien definidos y tamaños de grano mayores a 10 nm.

La figura 24 muestra que el índice de refracción aumenta desde un valor mínimo de 1.43 y hasta alcanzar su máximo en 475 °C y cae en 500 °C. Teniendo así la película más densa y compacta a una temperatura del sustrato de 475 °C con un valor del índice de refracción de 1.74 siendo este el valor más alto alcanzado con una molaridad de 0.02 M a los distintos flujos. Este resultado es coincidente con lo discutido en las imágenes de microscopía, salvo para la muestra de 500 °C. Es necesario estudiar más esta película para encontrar la causa de la disminución del índice de refracción.

### 3.2.3 Crecimientos con molaridad 0.02 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min).

La figura 28 muestra las imágenes de SEM a flujos altos (1.5/2.0 L/min) y una molaridad de 0.02 M, a 400 °C.

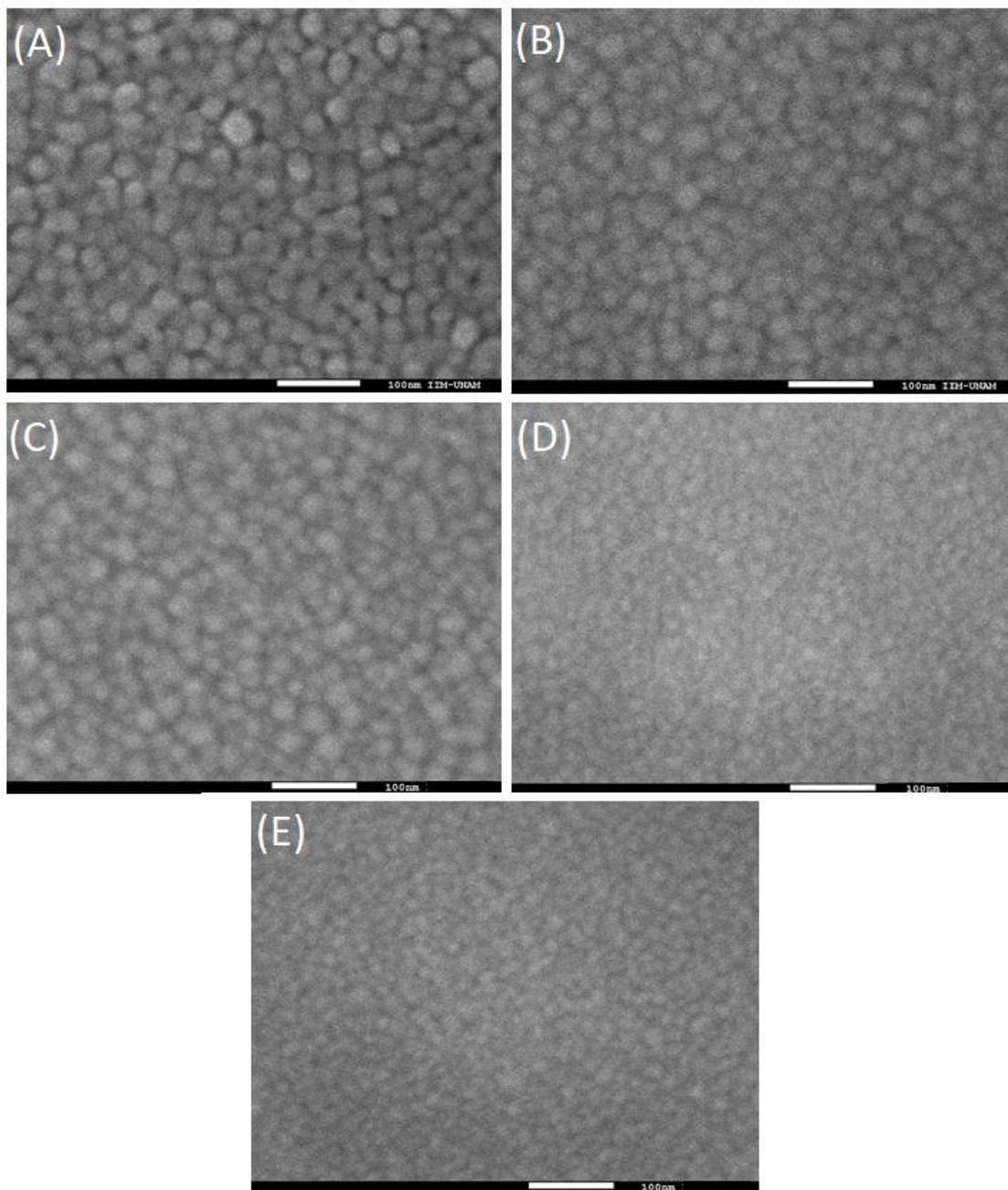


Figura 28. Imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.02 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min) crecidas a A) 500 °C, B) 475 °C, C) 450 °C, D) 425 °C y E) 400 °C.

En la figura 28 (E), correspondiente a la película crecida a 400 °C, se observa una estructura no tan bien definida donde se pueden apreciar granos con tamaños que van mayormente de

los 9 a los 14 nm, casi circulares. Al incrementar la temperatura a 425 °C (Figura 28 D) el tamaño y la distribución en los tamaños de grano crece a valores de entre 10 nm y 22 nm. A una temperatura de 450 °C (Figura 28 C) se observa nuevamente un incremento en los tamaños de grano con valores entre 21 nm y 31 nm mayormente. Elevando la temperatura a 475 °C (Figura 28 B) se tienen límites de grano más definidos y otro incremento en los tamaños de grano, ahora entre 22 nm y 36 nm. Finalmente, a 500 °C (Figura 28 A) se tiene una distribución en los tamaños de grano similar a la muestra a 475 °C pero con fronteras de grano más definidas, sugiriendo así que esta muestra es la que tiene una mayor cristalinidad de todas.

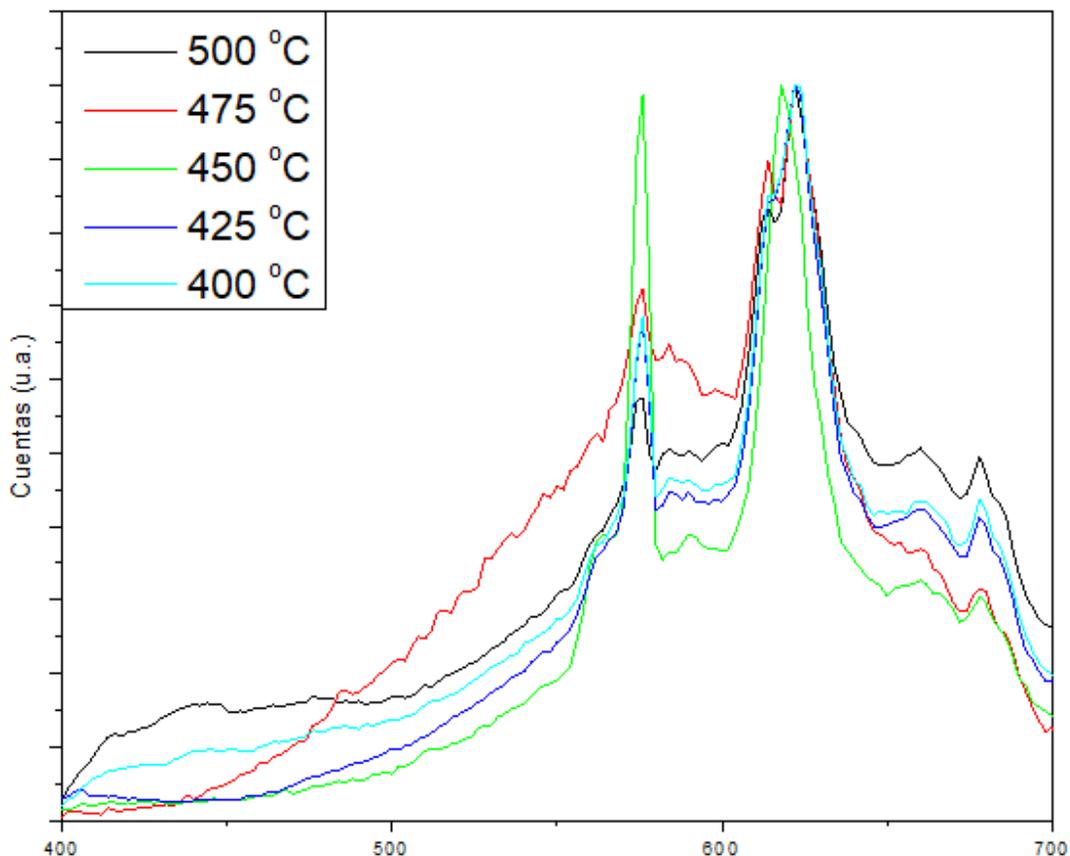


Figura 29. Espectro de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.02 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min).

La figura 29 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las muestras con molaridad de 0.02 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min). Se observa que para una temperatura de 400 °C la intensidad comienza aumentando ligeramente hasta llegar a un pico principal en 574 nm, al continuar se tiene otro pico menos intenso en 614 nm y otro en 622 nm, siendo este último el más intenso de todos. Se tienen también 4 picos pequeños en 584 nm, 590 nm, 660 nm y 678 nm. Para las demás temperaturas se tiene un comportamiento análogo manteniendo todos sus máximos, con la excepción de que a 450 °C el pico en 574 nm tiene la misma intensidad que el pico en 622 nm. Todos estos picos se asocian a estados localizados en la superficie de

los granos nanométricos [36] que actúan como centros de recombinación radiativos, lo cual esta concuerda con los tamaños de grano apreciados en las imágenes de SEM y el tamaño de cristalita obtenido.

El valor del índice de refracción para flujos altos (1.5/2.0 L/min) se muestra en la figura 24. Se observa un comportamiento muy similar que al de flujos medios (al igual que ocurrió para una molaridad de 0.01 M con estos dos flujos), aumenta con la temperatura del sustrato alcanzando su valor máximo a la temperatura de 475 °C y posteriormente disminuye a 500 °C. Para una temperatura de 400 °C no fue posible obtener un valor, pero observando la tendencia de la curva de flujos medios se espera un valor del índice de refracción similar al obtenido a 500 °C.

### 3.3 Películas crecidas a una molaridad de 0.03 M.

#### 3.3.1 Crecimientos con molaridad 0.03 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).

La figura 30 muestra las imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.03 M y flujos bajos (1.0/1.5 L/min) crecidas a A) 500 °C, B) 450 °C y C) 425 °C a 25000x.

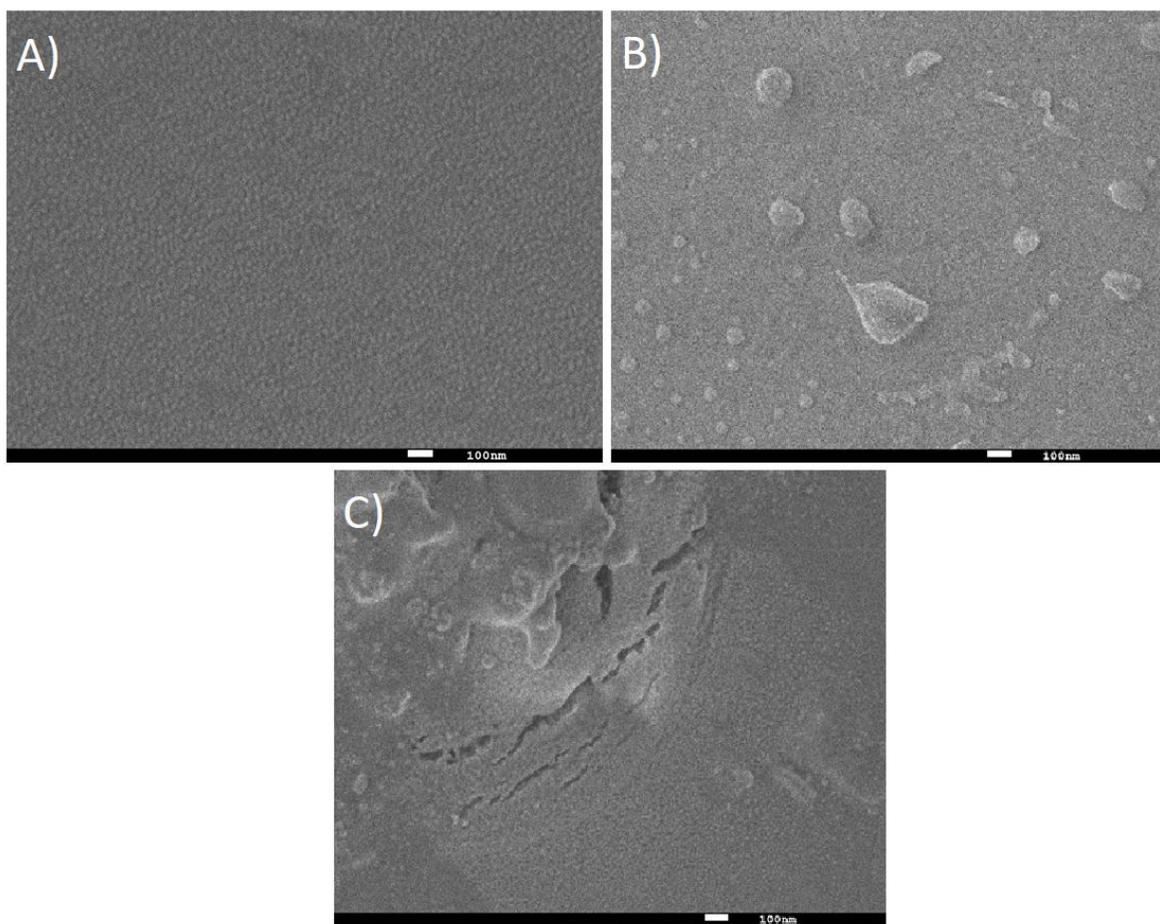


Figura 30. Imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.03 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min) crecidas a A) 500 °C, B) 450 °C, y C) 425 °C.

En las figuras 30 (B) y (C) se observan grandes partículas o gotas en la superficie, lo cual es indicativo de no estar trabajando en las condiciones óptimas de depósito, y es difícil identificar una estructura de grano definida. La película sinterizada a 400 °C tiene una morfología superficial análoga a las muestras a 450 °C y 425 °C. A una temperatura de 500 °C ya no se observa la presencia de gotas o grandes partículas y se define mejor la frontera de grano, teniendo un intervalo de 13 a 20 nm su distribución en los tamaños de grano.

La figura 31 muestra el difractograma para la muestra crecida a 475 °C, una molaridad de 0.03 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min).

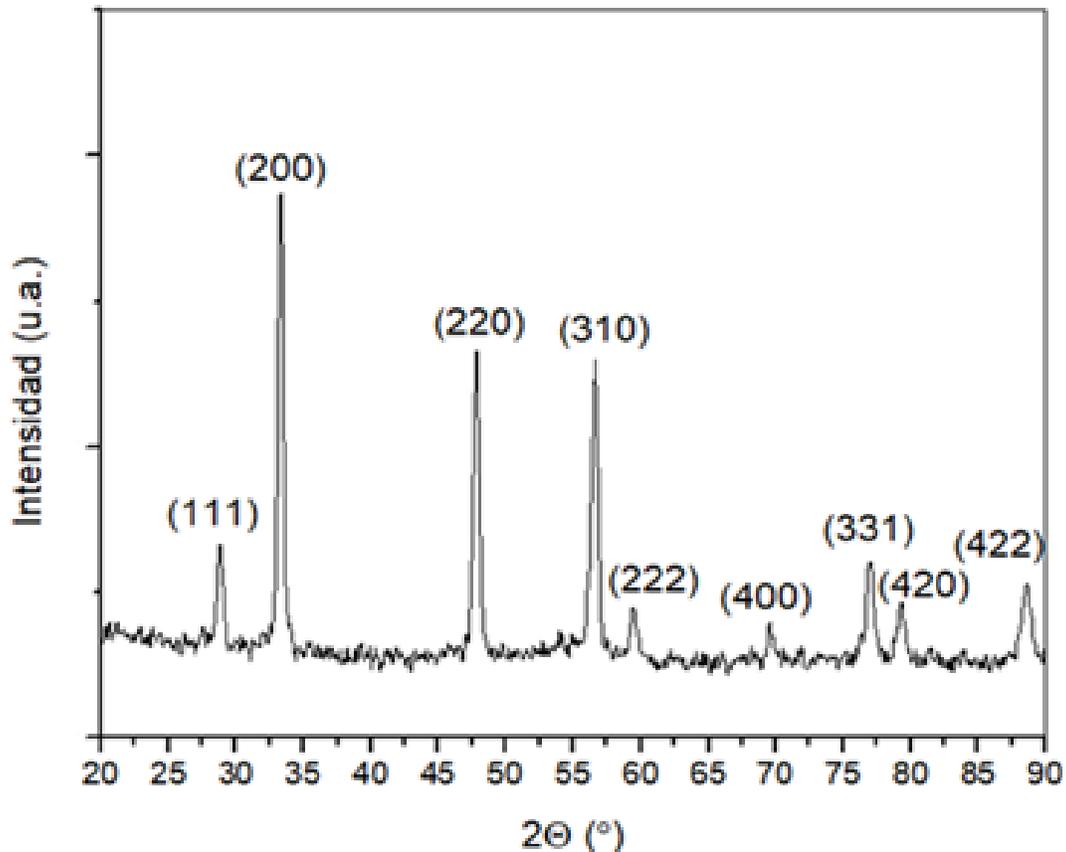


Figura 31. Película sintetizada con una molaridad de 0.03 M, flujos bajos (0.5/1.0 L/min) y temperatura del sustrato de 475 °C.

Al igual que en los casos anteriores se pueden distinguir nueve picos coincidentes con los picos principales correspondientes a la fase cúbica correspondiente a la estructura fluorita sin picos correspondientes a otras fases. La reflexión más importante es la correspondiente a la dirección (200) con un coeficiente de textura aproximado a 2.5 siendo el mayor de todos. Se calculó el valor del parámetro de red utilizando un procedimiento iterativo [28] el cual fue de  $5.39 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$ , el cual es muy similar al obtenido en los casos anteriores y concuerda para el valor para el óxido de cerio nanoestructurado [36]. El tamaño de cristallita calculado para cada plano mediante la fórmula de Scherrer (Ecuación 4) abarca desde 15 nm a 18 nm.

Los resultados de fotoluminiscencia para las películas crecidas con una molaridad de 0.03 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min) se muestran en la figura 32.

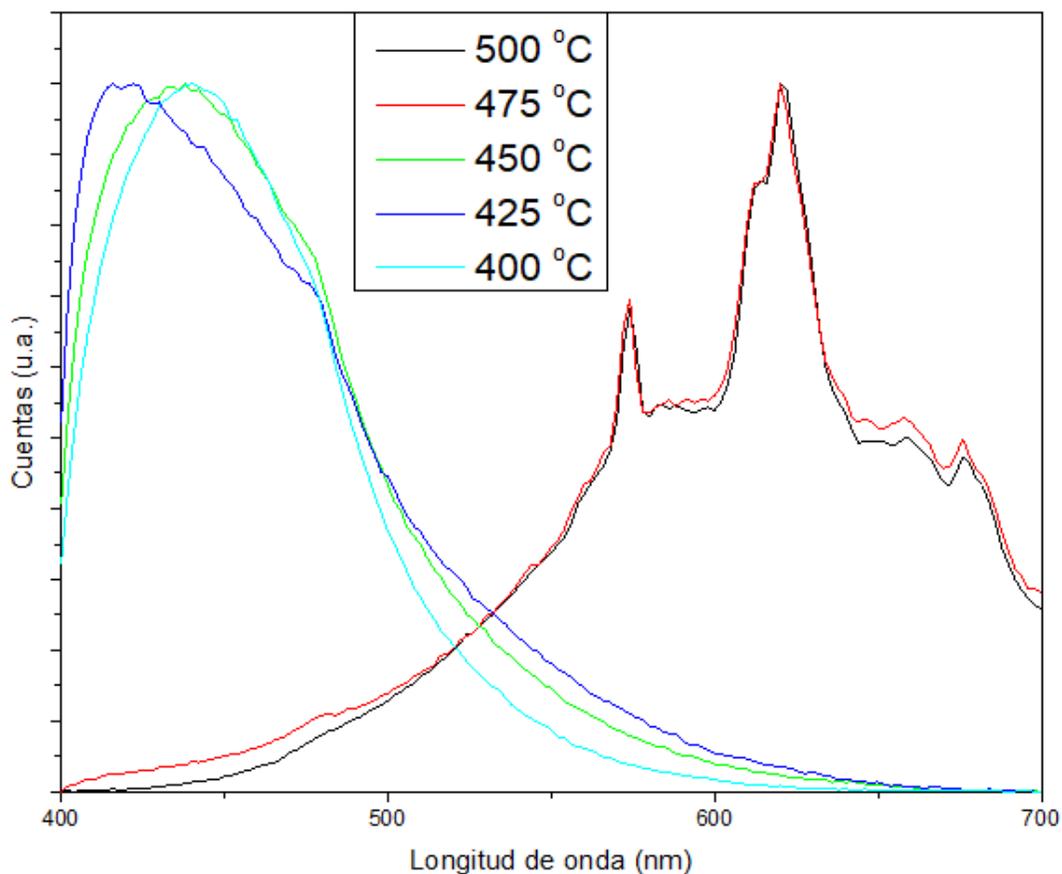


Figura 32. Espectro de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.03 M y flujos bajos (0.5/1.0 L/min)

En la figura 32 se observa que a temperaturas de crecimiento de 400 °C, 425 °C y 450 °C el espectro de fotoluminiscencia comienza con un rápido aumento en la intensidad de la señal, marcando un pico ancho con un máximo entre 400 nm y 450 nm, para después disminuir continuamente la intensidad de la señal. Aumentando la temperatura de crecimiento a 475 °C y 500 °C se observa una diferencia importante en el espectro, que comienza ahora con un aumento lento hasta tener su primer pico principal en 574 nm seguido de otros dos en 614 nm y 622 nm, comportamiento observado en muestras con fronteras de grano definidas y tamaños de grano superiores a 10 nm. También se tiene dos picos pequeños en 658 nm y 676 nm. Como ya se comentó, los máximos observados entre 400 nm y 500 nm (obtenidos a bajas temperaturas) son asociados generalmente a saltos de electrones de la banda Ce 4*f* a O 2*p* producto de vacancias de oxígeno en el material [24,32,33]. Esta señal se obtiene para películas en las que a no se podía observar una estructura definida en las imágenes de SEM (similar a los resultados obtenidos a bajas molaridades) y puede estar relacionada a granos no bien definidos y/o con tamaños menores a los 10 nm. Por otra parte se observa que a temperaturas de crecimiento entre 450 °C y 475 °C (al igual que en el caso de molaridad de

0.01 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min)) se define mejor la estructura cristalina y se observan picos de fotoluminiscencia bien definidos. Esto refuerza nuestra hipótesis de que estas señales están asociadas a distintos tipos de defectos en la estructura cristalina, posiblemente en la superficie de los granos.

La figura 33 muestra los valores del índice de refracción para una molaridad de 0.03 M a flujos bajos (0.5/1.0 L/min), flujos medios (1.0/1.5) y flujos altos (1.5/2.0).

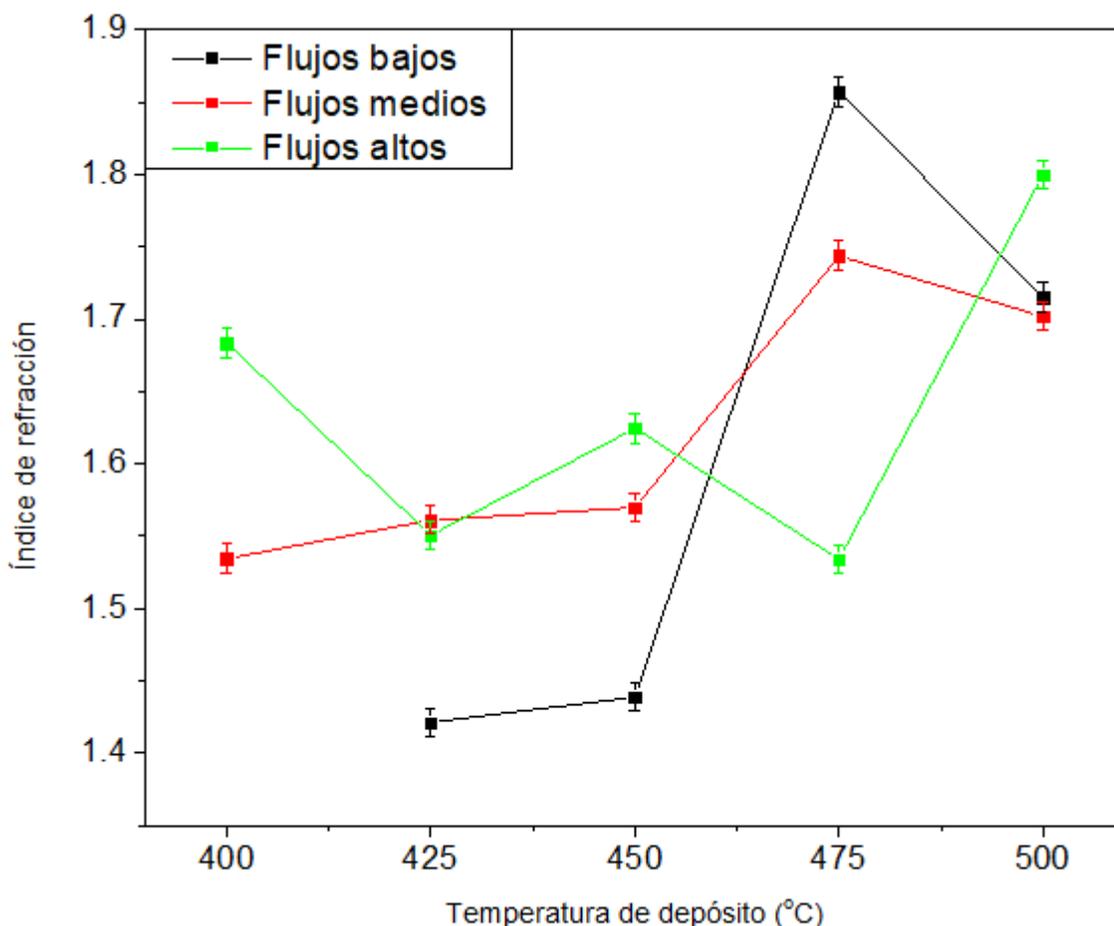


Figura 33. Índice de refracción de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.03 M a flujos bajos (0.5/1.0 L/min), medios (1.0/1.5 L/min) y altos (1.5/2.0 L/min)

El índice de refracción para velocidades de flujos bajos (0.5/1.0 L/min) varía entre 1.42 y 1.85. A una temperatura de 425 °C se tiene el valor más bajo para esta molaridad (1.42), el cual aumenta ligeramente al aumentar la temperatura a 450 °C. Al continuar aumentando la temperatura a 475 °C el índice de refracción aumenta hasta llegar al máximo valor obtenido en todos los depósitos, con un valor de 1.85. Al subir la temperatura a 500 °C este valor decae a 1.73. A la temperatura de 400 °C no fue posible obtener una medición. El comportamiento del índice de refracción para esta serie es similar al obtenido a molaridad de 0.02 M y flujos medios y altos.

### 3.3.2 Crecimientos con molaridad 0.03 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).

En la figura 34 se muestran las imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.03 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min) crecidas de 500 °C a 400 °C a 200000x.

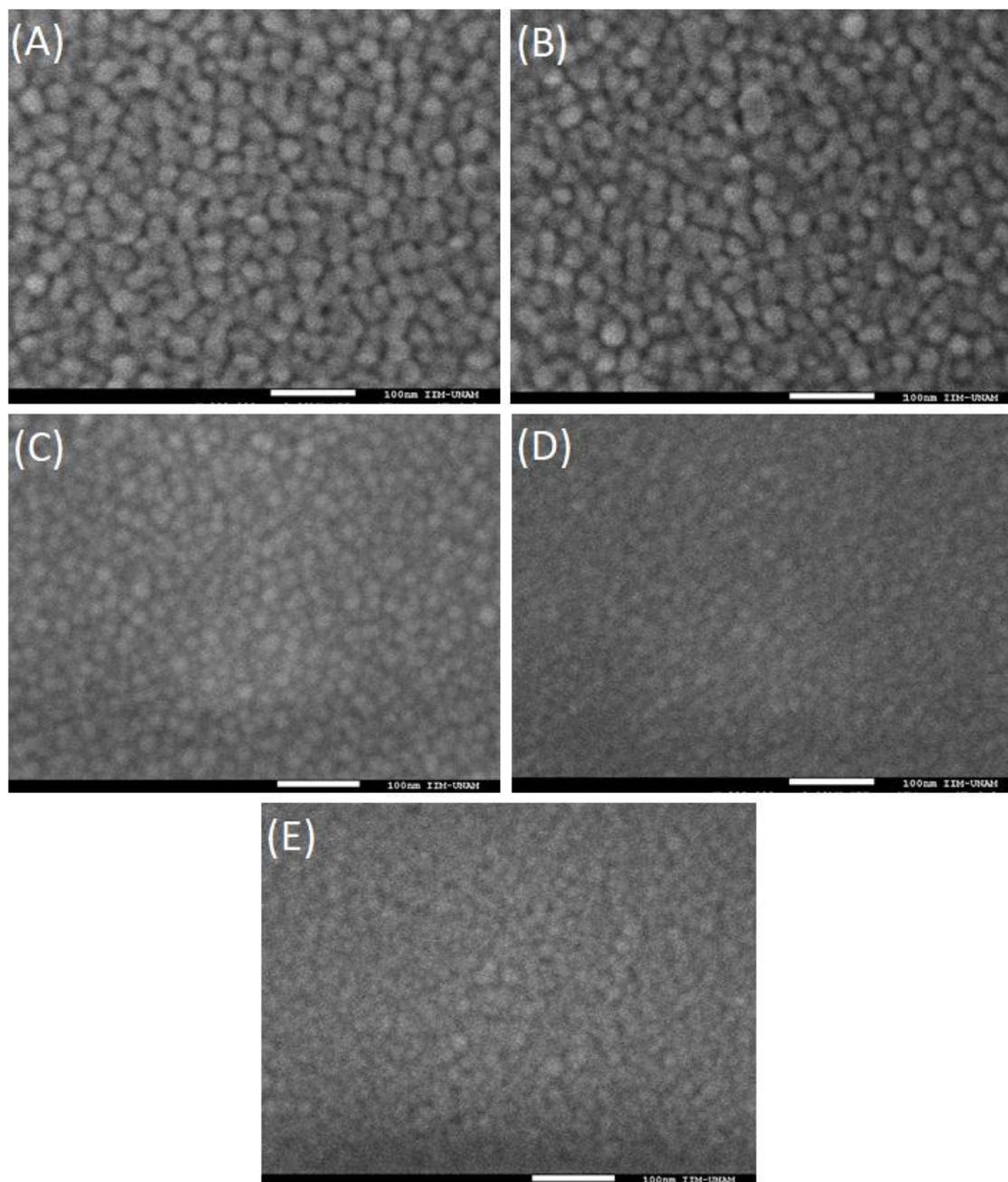


Figura 34. Imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.03 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min) crecidas a A) 500 °C, B) 475 °C, C) 450 °C, D) 425 °C y E) 400 °C.

A temperaturas de crecimiento de 400 °C (figura 34 E) se observan fronteras de grano poco definidas y tamaños de grano que van de los 10 nm a los 17 nm. Subiendo la temperatura a

425 °C se tiene un comportamiento similar en cuanto a tamaño. A 450 °C la frontera de grano se define ligeramente más y los tamaños de grano incrementan a valores entre 13 nm y 18 nm. Al aumentar la temperatura del sustrato a 475 °C se aprecian granos más circulares y más definidos, también aumenta su distribución de tamaños abarcando principalmente de 19 a 28 nm. Llegando a los 500 °C se tiene una distribución en tamaños de grano muy similar al de 475 °C. En ningún caso se aprecian fracturas en la superficie de las películas.

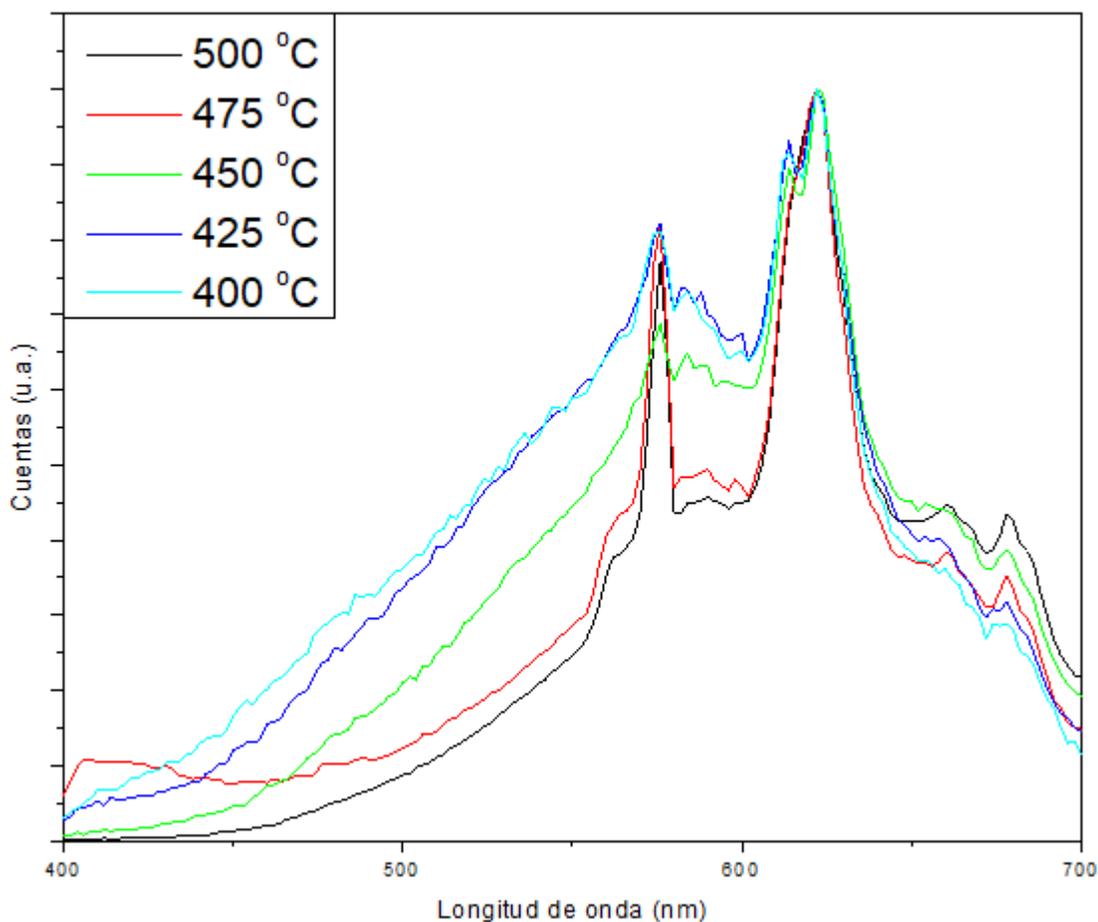


Figura 35. Espectro de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.03 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min).

La figura 35 contiene los espectros de fotoluminiscencia para las muestras con una molaridad de 0.03 M y flujos medios (1.0/1.5 L/min) (se tiene un comportamiento muy similar al obtenido para una molaridad de 0.02 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min)). Para todas las temperaturas se comienza con un incremento lento en la intensidad hasta alcanzar un máximo en 574 nm seguido de otros dos los cuales se traslapan en 614 y 622 nm. Igualmente, en todos los casos se tienen pequeños máximos adicionales en 582 nm, 588 nm, 600 nm, 660 nm y 678 nm. Este comportamiento es congruente con lo discutido anteriormente, o sea, estas señales se obtiene en muestras con estructura definida y tamaños de grano mayores a 10 nm.

El índice de refracción comienza con un valor de 1.53 a 400 °C, el cual se eleva ligeramente a temperaturas de 425 °C y 450 °C. Al incrementar la temperatura de depósito a 475 °C alcanza su valor máximo para disminuir al llegar a 500 °C. Este comportamiento es similar al obtenido para velocidades de flujos bajas y la misma molaridad.

### 3.3.3 Crecimientos con molaridad 0.03M y flujos altos (1.5/2.0 L/min.).

La figura 36 se muestra las imágenes de SEM a flujos altos y una molaridad de 0.03 M.

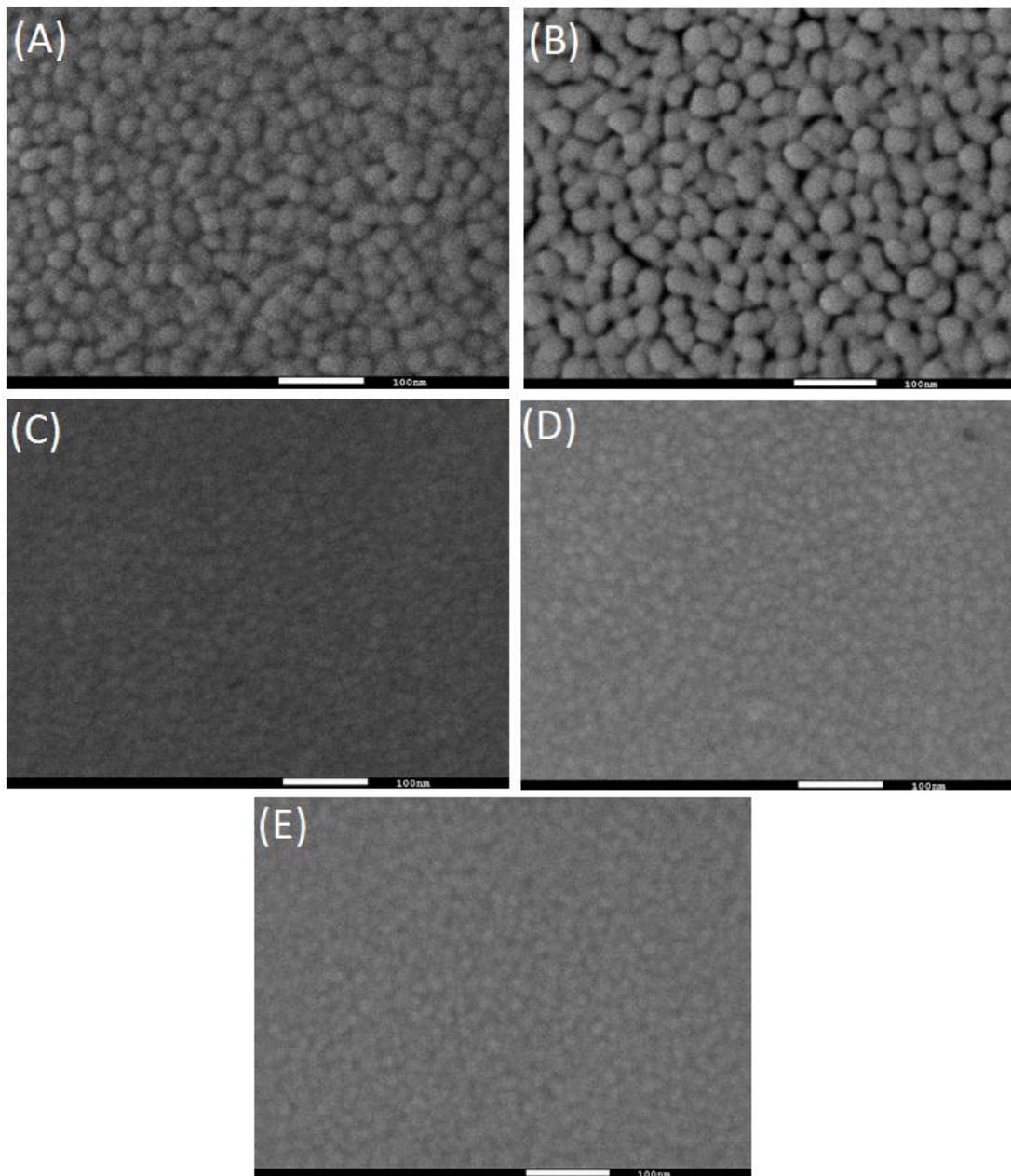


Figura 36. Imágenes de SEM de las películas con molaridad 0.03 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min) crecidas a A) 500 °C, B) 475 °C, C) 450 °C, D) 425 °C y E) 400 °C.

A temperaturas de crecimiento entre 400 °C y 450 °C (figura 34 E) se observan fronteras de grano poco definidas y tamaños de grano superiores a los 10 nm. Subiendo la temperatura a 475 °C se observa un aumento importante del tamaño de grano a valores superiores a los 20 nm pero con una distribución de tamaños muy grande, lo que hace que se observen pequeños poros en la estructura. Llegando a los 500 °C se observan tamaños de grano similares a los obtenidos a 475 °C, pero con una distribución en tamaños de grano más homogénea y sin poros en la estructura. En ningún caso se aprecian fracturas en la superficie de las películas.

En trabajos previos se ha reportado un cambio en la orientación preferencial de las películas, sin establecer bien las causas de este comportamiento. Para esta serie se decidió estudiar la influencia de la temperatura de crecimiento en la textura, al ser esta una de las series en que se podía distinguir bien la morfología superficial por SEM. Para esto se realizó difracción de rayos X a las películas crecidas a temperaturas del sustrato de 400 °C y 500 °C. La figura 37 muestra el difractograma de rayos X para la muestra sintetizada a una molaridad de 0.03 M, flujos altos (1.5/2.0 L/min) y 400 °C.

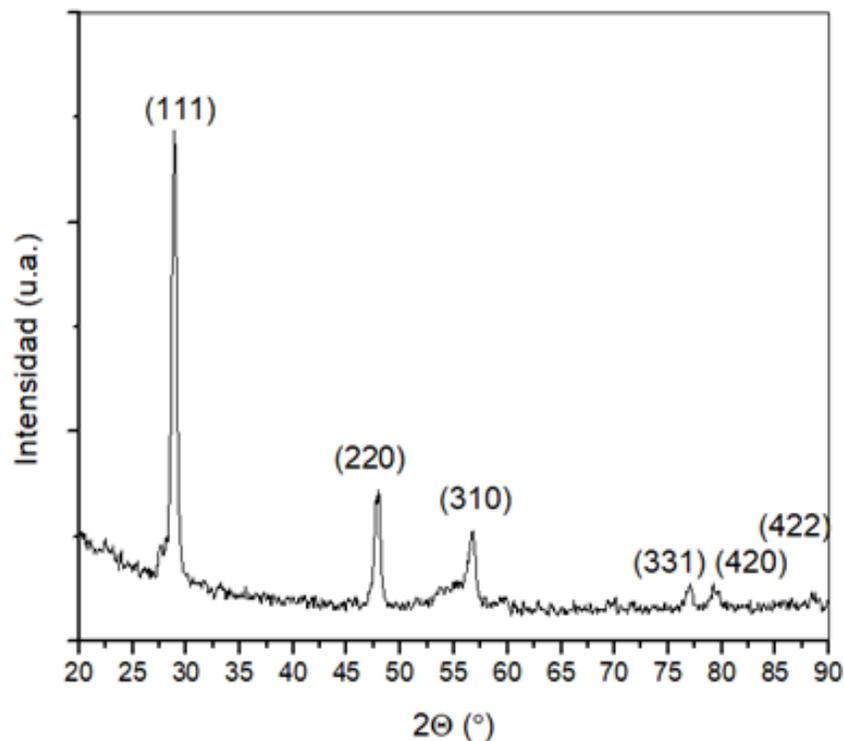


Figura 37. Película sintetizada con una molaridad de 0.03 M, flujos altos (1.5/2.0 L/min) y temperaturas del sustrato de 400 °C.

A diferencia de los casos anteriores solo se aprecian 6 de los 9 picos observados anteriormente, coincidentes todos con los picos principales correspondientes a la fase cúbica. En este caso la reflexión más importante es la correspondiente a la dirección (111) con un coeficiente de textura de 1.3. Es importante mencionar que este es el pico más intenso reportado para el óxido de cerio policristalino. El valor calculado del parámetro de red fue

de  $5.39 \text{ nm} \pm 0.01 \text{ nm}$ , el cual es muy similar al obtenido en los casos anteriores y concuerda con el valor reportado para el óxido de cerio nanoestructurado [37]. El tamaño de cristalita calculado para cada plano mediante la fórmula de Scherrer (Ecuación 4) abarca desde 11 nm a 14 nm, lo cual cae dentro del intervalo medido mediante SEM.

El patrón de difracción de rayos X de la muestra crecida a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  con una molaridad de 0.03 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min) se muestra en la figura 38. Nuevamente tenemos los nueve picos coincidentes con los picos principales correspondientes a la fase cúbica del óxido de cerio, los cuales corresponden a la estructura fluorita. El plano (200) en este caso tiene la reflexión más intensa con un coeficiente de textura de 2.4. A partir de este resultado se sugiere que la temperatura del sustrato es el parámetro más importante en la orientación preferencial de las muestras. A temperaturas menores se obtiene un patrón más parecido al de las muestras policristalinas, lo que sugiere un crecimiento más aleatorio de los granos. Por otra parte, al aumentar la temperatura aumenta la energía en la superficie del sustrato y esto permite a la película crecer siguiendo la orientación cristalina del sustrato. El parámetro de red obtenido es de  $5.39 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$ , el cual no se modifica al cambiar la temperatura del sustrato o la orientación cristalina. Finalmente utilizando la fórmula de Scherrer se obtuvo el valor del tamaño de cristalita para el plano (200), dando un valor de aproximadamente 18 nm.

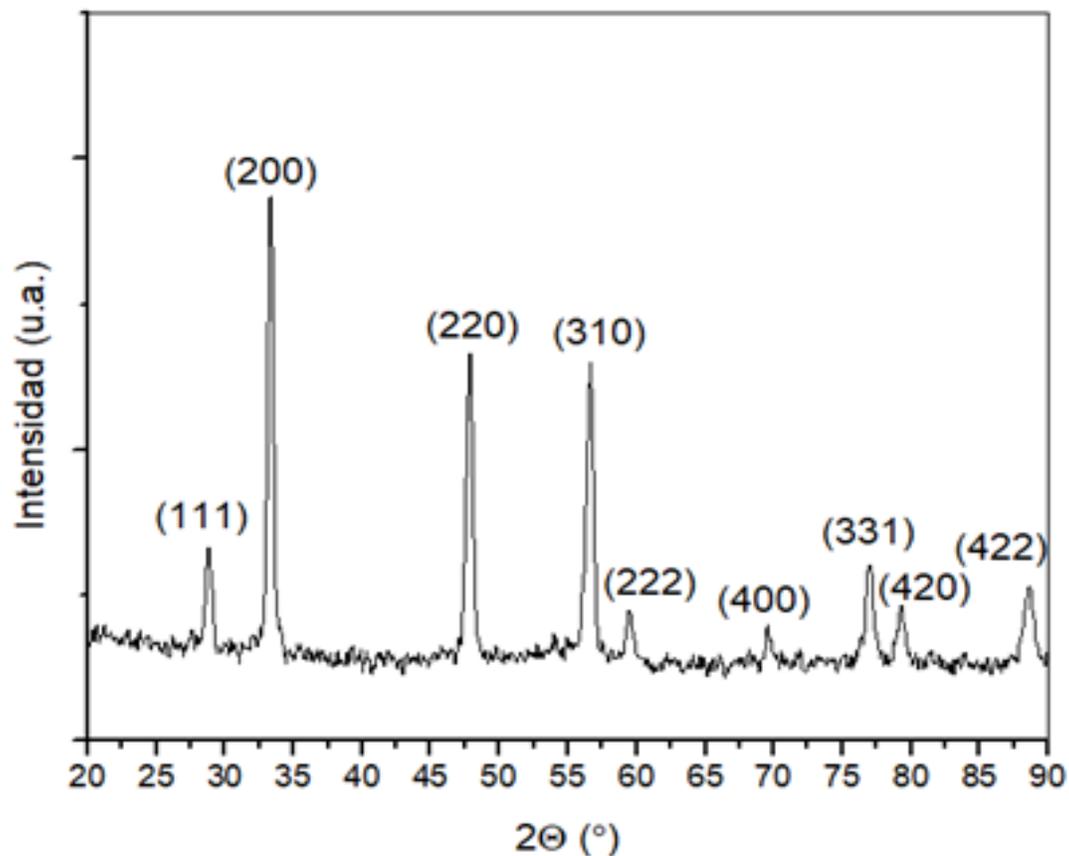


Figura 38. Película sintetizada con una molaridad de 0.03 M, flujos altos (1.5/2.0 L/min) y temperaturas del sustrato de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Los resultados de fotoluminiscencia para una molaridad de 0.03 M y flujos altos (1.5/2.0 L/min) se muestran en la figura 39. A una temperatura de 400 °C tenemos un aumento pequeño en la intensidad hasta alcanzar el primer máximo en 574 nm seguido de otros 2 máximos traslapados con intensidades similares 614 nm y 622 nm. Adicionalmente se tienen dos picos pequeños en 660 nm y 678 nm (mismo comportamiento que en el caso de 0.03 M y flujos medios) y otro más en 590 nm. El comportamiento para el resto de las temperaturas es análogo, con la diferencia de que el pico pequeño centrado en 590 nm se desplaza a valores de 584 nm. En todas las muestras el tamaño de grano supera los 10 nm y se tienen límites de grano apreciables en las imágenes de SEM, por lo que esta respuesta es congruente con el análisis previo y estos picos se asocian a los defectos estructurales en la película, como estados localizados en la superficie de los granos [36].

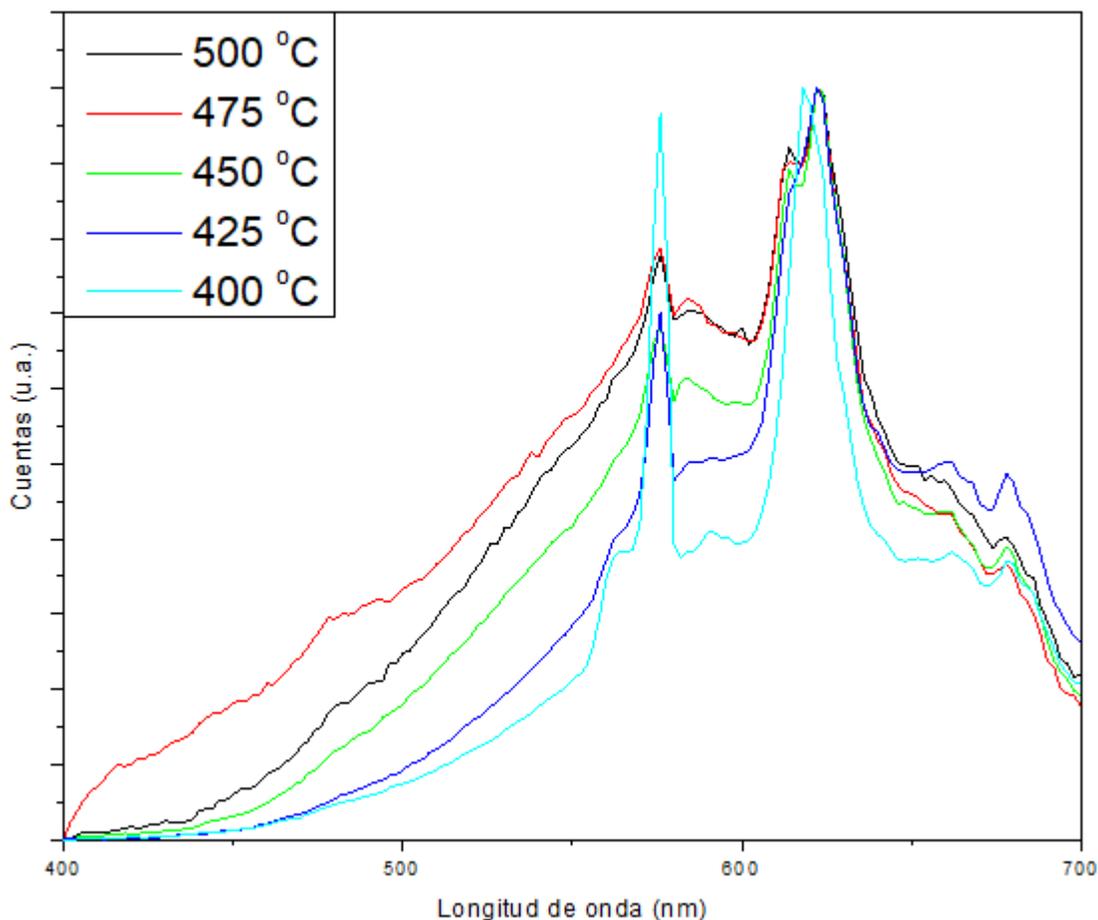


Figura 39. Espectro de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas con una molaridad de 0.03 mol y flujos altos (1.5/2.0 L/min).

La figura 33 muestra los valores del índice de refracción para una molaridad de 0.03 M a flujos altos (1.5/2.0 L/min). En este caso no se observa una tendencia bien definida, pues este valor se encuentra oscilando entre 1.55 y 1.8. Para las películas crecidas a una temperatura de 400 °C este parámetro tiene un valor de 1.68, disminuye ligeramente al subir la

temperatura a 425 °C, aumenta para temperaturas de 450 °C, disminuye al seguir incrementando la temperatura a 475 °C y a una temperatura de 500 °C aumenta nuevamente para alcanzar su valor máximo. El comportamiento de esta grafica no fue observado para ningún otra molaridad o flujo.

### **3.4 Análisis y discusión de los resultados.**

Como tendencias generales se observa que un aumento en la molaridad de la disolución produce un aumento en el tamaño de grano de las películas. A una molaridad de 0.01 M los tamaños de grano más grandes fueron de aproximadamente 22 nm, para una molaridad de 0.02 M y 0.03 M se lograron obtener tamaños de grano de aproximadamente 36 nm. En todos los casos el valor máximo de tamaño de grano se encuentra en la serie de flujos altos (1.5/2.0 L/min), lo cual sugiere que la velocidad de flujo influye también en el tamaño de grano, aunque en menor medida que la molaridad. El aumento en el tamaño de grano debido a la molaridad se puede explicar por el hecho de que al aumentar la molaridad aumenta la cantidad de precursor en el líquido, lo que hace que para un mismo tamaño de gota haya mayor cantidad de precursor que participe de la reacción pirolítica. También el aumento de la molaridad tiene como consecuencia un aumento de la cantidad de partículas grandes en la superficie de la película por aglomeración de las gotas en su trayecto hasta el sustrato.

La molaridad de la solución también juega un rol importante en las propiedades ópticas. El cálculo del índice de refracción (figuras 15, 23 y 33) evidencia que al aumentar la molaridad aumenta el valor máximo que se alcanza en el índice de refracción. Considerando que trabajamos fases puras del material, un mayor índice de refracción implica películas más densas y compactas. En las series de películas con el índice de refracción más alto el máximo se encuentra a 475 °C lo que sugiere que la temperatura óptima de depósito es cercana a 475 °C, aunque este parámetro depende de la velocidad de flujo, la molaridad y la aplicación que se quiera dar al material.

La fotoluminiscencia señala que granos bien definidos y con un tamaño superior a los 10 nm (las cuales dependen de la molaridad de la solución y la temperatura de crecimiento) ocasiona picos de emisión en la región de los 550 nm a los 700 nm, picos que hasta ahora solo han sido registrados en películas de óxido de cerio impurificadas con Eu, Sm o In [24,34,35]. Esto nos lleva a pensar en la presencia de estados superficiales, posiblemente por la presencia de vacancias de oxígeno. Ya se ha reportado la presencia de estructuras núcleo-coraza en óxido de cerio, donde el núcleo está conformado con óxido de cerio estequiométrico y la coraza con una superficie rica en defectos de oxígeno [38]. Al aumentar la molaridad y disminuir el tiempo de residencia de las gotas antes de arribar al sustrato se puede favorecer la no estequiometría de las muestras. La existencia de niveles bien definidos en esta capa podría ser la causa de estas señales. Adicionalmente se repitieron algunas mediciones de fotoluminiscencia tiempo después (7 meses) con el objetivo de observar si el paso del tiempo tenía algún efecto sobre las muestras y sobre el espectro, dando como resultado un espectro idéntico, indicando que las muestras son estables en una atmósfera no controlada y a temperatura ambiente.

La técnica de difracción de rayos X revela que la temperatura de crecimiento a la que se encuentra el sustrato juega un rol importante en el valor del coeficiente de textura y en la dirección preferencial de crecimiento. Para las temperaturas de 400 °C y 425 °C se tiene como dirección preferencial (111), mientras que para las temperaturas de 450 °C, 475 °C y 500 °C se tiene como dirección preferencial de crecimiento la correspondiente a (200). Cabe señalar que el valor del tamaño de cristalita obtenido por la fórmula de Scherrer (Ecuación 4) es similar al del tamaño de grano medido mediante las imágenes de microscopía electrónica de barrido, lo que sugiere que los granos observados en SEM son cada uno una cristalita.

Comparando con trabajos similares [25] se observa que la temperatura del tratamiento térmico posterior a la síntesis juega un rol fundamental en la morfología superficial de las muestras. En estos trabajos se observaba que con un tratamiento a 700 °C se mantenía la morfología de las películas (que antes del tratamiento térmico era similar a estrellas de 4 picos). Por otra parte, en este trabajo observamos que con un tratamiento térmico de 900 °C se obtienen formas casi circulares. Es necesario continuar con estos estudios para poder definir bien las causas de las señales de fotoluminiscencia y evaluar las propiedades eléctricas de estos materiales para sus potenciales aplicaciones.

## Conclusiones

- Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es posible sintetizar sobre silicio cristalino películas de óxido de cerio densas, libre de grietas, uniformes, poli-cristalinas, con bordes de grano bien definido y de tamaño manométrico, con buena adherencia al sustrato y estables en una atmósfera no controlada.
- El aumento en la molaridad tiene como resultado un incremento en el tamaño de grano. También al aumentar la molaridad se obtienen películas más densas y compactas.
- El aumento de la velocidad de flujo aumenta también en el tamaño de grano, aunque en menor medida que la molaridad.
- La temperatura del sustrato juega un rol importante en el valor del coeficiente de textura y en la dirección preferencial de crecimiento.
- Mediante esta técnica se obtienen películas con defectos de oxígeno, lo que se evidencia a partir de los espectros de fotoluminiscencia por la presencia de una señal en el intervalo de 400 nm a 550 nm, la cual se asocia a la presencia las vacancias de oxígeno. Con el aumento de la molaridad y la velocidad de flujo (generando así tamaños de grano mayores a 10 nm), la emisión fotoluminiscente pasa de una señal amplia en el rango de 400 a 550 nm a la presencia de picos bien definidos en el rango de 550 a 700 nm, los cuales se asocian a niveles superficiales en la superficie de los granos.

## Trabajos futuros

- Caracterizar las muestras faltantes mediante difracción de rayos X para evaluar bien cómo es que el cambio en la velocidad de flujos y el cambio en la molaridad afectan la dirección preferencial de crecimiento.
- Caracterizar mediante microscopia electrónica de barrido las películas sintetizadas con una molaridad de 0.01 M y 0.02 M a flujos bajos (0.5/1.0 L/min), las cuales de acuerdo a los resultados obtenidos en fotoluminiscencia deberán mostrar tamaños de grano menores a 10 nm y fronteras bien definidas para la molaridad de 0.02 M y tamaños de grano menores a los 10 nm sin estructura definida para la molaridad de 0.01 M.
- Hacer la caracterización mediante espectroscopia de impedancia a la temperatura de funcionamiento de una SOFC para conocer qué tan buen conductor iónico son las muestras y si se está logrando bajar la temperatura de operación.
- Publicar los resultados obtenidos.

## Referencias bibliográficas

- [1] R. Barsky. (2002). Oil and the Macroeconomy Since the 1970s. *J. Econ. Perspect*, 18 115-134.
- [2] K. Seyboth (2016) et al., *Renewables 2016 Global Status Report*.
- [3] R. Morfín. (2017). *Convertidor bidireccional multifase para aplicaciones de micro redes de cd*. Pistas Educativas No. 128. Tecnológico Nacional de México. México Celaya.
- [4] S. Shih, W. Tzeng. (2014) Fabrication of ceria particles using glycine nitrate spray pyrolysis. *Surface & Coatings Technology*, 259, 302-309.
- [5] S. U. Dubal, L. Jadhav. (2015). Investigation on spray deposited  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$  thin film for proton conducting SOFC. *Mater Electron*, 26, 7316-7323.
- [6] T. Chalermkiti, M. Panapoy. (2013). Fabrication of samarium doped ceria electrolyte on rough glass substrate with high electrical conductivity by electrostatic spray deposition for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Energy Procedia*, 34, 471-478
- [7] R. Suresh, V. Ponnuswamy. (2014). Consequence of source material on the surface properties of nebulizer spray coated cerium oxide thin films. *Vacuum*, 109, 94-101.
- [8] D. Gutierrez. (2017). Síntesis y caracterización estructural y morfológica de películas delgadas a base de ceria dopadas con itrio e iterbio por el método de rocío pirolítico, como electrolitos para celdas de combustible de óxidos sólidos (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- [9] G. Kaur. (2016). *Solid Oxide Fuel Cell Components*. California, USA: Springer.
- [10] R.A. Dueñas, C. García. (2001). Celdas de combustible, tecnología alternativa para la generación de energía eléctrica (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- [11] K. Kuang, K. Easler, (2007), *Fuel cell electronics packaging*. California, USA: Springer.
- [12] J. W. S. Rayleigh. (1879). *On the instability of jets*. Proceedings of the London Mathematical Society, 10, 4-13.
- [13] J. W. S. Rayleigh. (1879). *On the capillary phenomena of jets*. Proceedings of the Royal Society of London, 2971.
- [14] K. Bae, D. Y. Jang. (2014). Micro ceramic fuel cells with multilayered yttrium-doped barium cerate and zirconate thin film electrolytes. *Journal of Power Sources*, 248, 1163-1169.
- [15] S. U. Dubal, A. P. Jamale. (2014). Yttrium doped  $\text{BaCeO}_3$  thin films by spray pyrolysis technique for application in solid oxide fuel cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 664-669.
- [16] J. Engels, D. Griesche. (2017). Thin film proton conducting membranes for micro-solid oxide fuel cells by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 636, 446-457.
- [17] M. Faraldos. (2011). *Técnicas de caracterización y análisis de materiales*. Madrid, España: consejo superior de investigaciones científicas.

- [18] W. D. Callister. (2013). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Utah, USA: Reverte.
- [19] J. A. Andrade, M. F. García, et al. (2016). Suited growth parameters inducing type of conductivity conversions on chemical spray pyrolysis synthesized SnS thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 347-359.
- [20] JEOL. JSM-7610FPlus Thermal, Analitical FE SEM. 05/06/218. <https://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Scanning-Electron-Microscopes-SEM/FE-SEM/JSM-7610FPlus>.
- [21] J. Humlicek. (2005). *Polarized light and ellipsometry*. In *Handbook of Ellipsometry*. New York: William Andrew.
- [22] R. W. Collins. (2006). Optical Physics of Materials. *Chem. Inform.*, 37, 93-235.
- [23] G. Tompkins, A. Mc. Gahan. (1999). *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry; A user's guide*. New York, USA: Wiley.
- [24] R. Murugan, G Vijayaprasath. (2015). The influence of substrate temperature on the optical and micro structural properties of cerium oxide thin films deposited by RF sputtering. *Superlattices and Microstructure*, 85, 321-330.
- [25] I. Ponce. (2018). Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido de cerio nanoestructurado por rocío químico (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México.
- [26] J. C. Pérez. (2012). Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC): materiales, tecnologías y viabilidad industrial. Máster EERR – UAM Madrid.
- [27] M. F. García-Sánchez, A. Ortiz, G. Santana, M. Bizarro, F. Cruz Gandarilla, M. A. Aguilar- Frutis, J. C. Alonso (2010), Nanostructured CeO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of American Ceramic Society*, 93, 155-160.
- [28] J. Laugier, B. Bochu. Cell parameters refinement program, Celref. V3 (1995).
- [29] G. Wang, Q. Mu, T. Chen, Y. Wang. (2010). Synthesis characterization and photoluminescence of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by a facile method at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 493, 202-207.
- [30] A. Ramírez Duvergel, A. R. Ruiz Salvador, M. P. Hernández Sánchez, M. F. García Sánchez, G. Rodríguez Gattorno (1997), CeO<sub>2</sub> thin film by flash evaporation. *Solid State Ionics*, 96, 89-93.
- [31] M. F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandiño, F. Cruz, J. C. Alonso. (2008). Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells by ultrasonic spray deposition. *Solid State Ionics*, 179, 243-249.
- [32] G. Wang, Q. Mu. (2010). Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by a facile method at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 493, 202-207.
- [33] R. Murugan, G Vijayaprasath. (2015). Effect of rf power on the properties of magnetron sputtered CeO<sub>2</sub> thin films. *Mater. Electron.*, 26, 2800-2809.
- [34] L. Li, H. K. Yang, B. K. Moon, Z. Fu, C. Guo, J. H. Jeong, S. S. Yi, K. Jang, H. S. Lee. (2009). Photoluminescence properties of CeO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles synthesized by a sol-gel method. *Journal of Physical Chemistry*, 113, 610-617.

- [35] L. Li, S. W. Wang, G. Y. Mu, X. Yin, Y. Tang, W. B. Duan, L. X. Yi. (2014). 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*, 251, 737-740.
- [36] N. W. Kwak, W. C. Jung. (2016). Analysis of the grain boundary conductivity of singly and doubly doped CeO<sub>2</sub> thin films at elevated temperature. *Acta Materialia*, 108, 271-278.
- [37] C. Sun, H. Li, L. Chen, H Zhang, Z Wang, L. Chen. (2005). Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods by a solvothermal method. *Nanotechnology*, 16, 1454-1463.
- [38] E. Casals, V. Puentes. (2013). La revolución del óxido de cerio. *Revista Nano Ciencia y Tecnología*, 1, 46-52.