



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio de las propiedades estructurales de películas
delgadas de SmFeO , sintetizadas por RPU**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

XADANI SIMÓN ESCOBAR RITO



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. RADAMÉS RICARDO REYNOSO
MANRÍQUEZ
FACULTAD DE CIENCIAS**

CIUDAD DE MÉXICO JUNIO 2020



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.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Por el apoyo y la paciencia que me han brindado desde siempre.

A mi tutor de tesis:

Dr. Radamés Ricardo Reynoso Manríquez por toda su ayuda.

Agradezco al Dr. Martín Romero Martínez por adquirir los sustratos y los reactivos con los que se llevaron a cabo el proyecto, al M. en C. Raúl Wayne Gómez y González por el apoyo logístico, a los técnicos académicos del Laboratorio de Física Atómica y Molecular por su apoyo en la instalación y puesta en marcha del equipo de RPU, a los investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales por su apoyo en la realización de las pruebas de caracterización, a la Facultad de Ciencias y a la UNAM.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Tipos de redes.....	4
1.2.1 Tipos de redes cristalinas.....	4
1.3 Red recíproca.....	4
1.4 Teoría de bandas.....	5
1.4.1 Aislantes, semiconductores y metales.....	8
1.5 Vibración molecular.....	13
CAPÍTULO 2. PEROVSKITAS.....	16
2.1 Definiciones.....	16
2.2 Propiedades de las perovskitas.....	17
2.3 Métodos químicos de síntesis de perovskitas.....	18
2.4 Celdas solares.....	25
2.5 Compuestos útiles con estructura de perovskita.....	28
2.6 Química de las perovskitas.....	30
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y DE CARACTERIZACIÓN.....	31
3.1 Técnicas de depósito.....	31
3.2 Rocío pirolítico.....	32
3.3 Técnicas de atomización.....	34
3.4 Técnicas de caracterización.....	35
3.4.1 Perfilometría mecánica.....	35
3.4.2 Elipsometría.....	36
3.4.3 Difracción por rayos X (XRD).....	38
3.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	46
3.4.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	48
3.4.6 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	51
3.4.7 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis) e infrarroja (UV-vis-NIR).....	52
3.4.8 Espectroscopía fotoluminiscente (PL).....	55
3.4.9 Espectroscopía de rayos X de energía dispersa o microanálisis por rayos X (EDS).....	57
3.5 Procedimiento experimental.....	59
3.5.1 Limpieza de sustratos.....	59
3.5.2 Depósito de películas delgadas.....	59
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....	61
4.1 Perfilometría.....	61
4.2 Elipsometría.....	61
4.3 Cristalografía de rayos X (XRD).....	62
4.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	64
4.5 Espectrografía infrarroja y ultravioleta (IR/UV spectrography).....	67
4.6 Espectroscopía fotoluminiscente.....	72

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	74
APÉNDICES	
I. Efecto fotoeléctrico y XPS.....	76
II. FTIR.....	80
III. Efecto fotoeléctrico.....	82
 REFERENCIAS.....	 85

Resumen

Día a día la tecnología evoluciona y uno de los aspectos más importantes en las últimas décadas ha sido la reducción de tamaño o miniaturización de los elementos que componen los circuitos ópticos-electrónicos. La tecnología de la deposición de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años. Este avance se ha debido en primer lugar a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. El rápido avance producido en los dispositivos electrónicos en estado sólido no hubiese tenido lugar sin el desarrollo de unos nuevos procesos de deposición de películas, mediante las cuales se consiguen obtener unas películas de muy alta calidad y excelentes características. Otro factor beneficioso lo constituye el mayor y mejor conocimiento de la física y de la química de las películas, superficies, interfases y microestructuras, apoyado también por el avance en instrumentación analítica. La importancia de la obtención de películas delgadas puede deducirse de dispositivos tales como computadoras o dispositivos microelectrónicos en estado sólido, basados todos ellos en materiales cuya estructura se conforma por deposición en película delgada. Un excelente ejemplo lo constituye la fabricación de dispositivos semiconductores, una industria totalmente dependiente de la formación de películas delgadas en estado sólido de una gran variedad de materiales obtenidas mediante un proceso de deposición tanto en fase gaseosa como en fase sólida, líquida o vapor.

Los métodos de deposición de materiales por rocío pirolítico han sido empleados para producir una gran cantidad de películas delgadas. Esencialmente, se ocupa de un material a depositar, un precursor y una capa de sustrato donde será depositado el elemento. El precursor servirá como transporte para el elemento a depositar.

En este trabajo de tesis se busca sintetizar el compuesto tipo perovskita Sm_xFyO_z través de deposición por rocío pirolítico para confirmar a este material como un nuevo material optoelectrónico para futuras aplicaciones. Las películas fueron preparadas a partir de SmCl_3 (0.3594 g) y FeCl_3 (0.2271g) en 40ml de agua destilada al 0.035M, bajo un flujo de aire seco de 10 LPM como gas de arrastre. El depósito de las películas se hizo en sustratos de vidrio, silicio y cuarzo bajo diferentes tiempos de depósito.

La caracterización de las películas delgadas de $\text{Sm}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ será por la técnica de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido (siglas en inglés SEM, Scanning Electron Microscopy), espectroscopía por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), espectroscopia de transmisión de infrarrojo (FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy), ultravioleta (UV, ultraviolet spectroscopy), perfilometría, elipsometría y fotoluminiscencia con el fin de determinar sus propiedades optoelectrónicas.

Con la finalidad de tener en mente lo que se persigue en este trabajo, se presentan los siguientes objetivos.

Objetivo general:

- Estudio de las propiedades fisicoquímicas de nanoestructuras óxido-metálicas de tipo perovskita, para aplicaciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Objetivos particulares:

- Sintetizar mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, perovskitas de Sm, Fe y O. (SmFeO_3).
- Determinar las condiciones más adecuadas de depósito de las películas para obtener una mayor cristalinidad de las películas.
- Caracterizar experimentalmente las propiedades fisicoquímicas de los compuestos obtenidos a través de los espectros de UV, IR, rayos-X, FL, y de imágenes SEM, y EDS.
- Investigar la posible existencia de ganancia óptica y su dependencia con los parámetros de estructura.

Metodología propuesta:

- Revisión bibliográfica, para inspeccionar el estado del arte de en los tópicos relacionados al tema de este proyecto.

- **Uso del equipo de rocío pirolítico ultrasónico (RPU), para la obtención de películas delgadas de perovskita a base de tierra rara (ion Sm) y metal de transición (ion Fe), sintetizados a diferentes temperaturas y tiempos de depósito.**
- **Obtención de las condiciones adecuadas para la síntesis de las películas delgadas de la perovskita a base de Sm, Fe y O.**
- **Caracterización estructural, electrónica, y de composición química de los materiales obtenidos a través de estudios de difracción de rayos X, SEM, EDS, FTIR, UV, perfilometría, elipsometría y fotoluminiscencia.**
- **Análisis y discusión de los resultados obtenidos para su valoración final.**

En el capítulo 1 se escribe sobre la teoría que sustenta las propiedades físicas de los materiales optoelectrónicos, así como la motivación práctica para abordar el tema de este trabajo. En el capítulo 2 se muestran las características generales de la perovskita para dar cimientos para futuros comentarios a lo largo del trabajo, en el capítulo 3 hablamos de la técnica de deposición y caracterización usadas en las películas delgadas, en el capítulo 4 se hablan de los resultados obtenidos y en el capítulo 5 hablamos de conclusiones derivadas de los resultados de los métodos de caracterización utilizados.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Introducción

Debido a problemáticas económicas y ambientales, se busca hacer eficiente la generación de energía. Uno de los caminos para alcanzar dicho objetivo es a través de nuevos materiales, que sean más eficientes y cada vez más baratos. En el rubro de las energías renovables, por ejemplo, en la solar, se aprecia dicho esfuerzo. En 1839, Alexandre Becquerel observó y registró el efecto fotovoltaico en una solución conductiva expuesta a la luz; en 1894, Melvin Severy recibió la primer patente por una celda fotovoltaica, sin embargo entre 1888 y 1891 Aleksander Stoletov ya había creado la primera celda solar, para 1904 Albert Einstein publicó

un artículo sobre el efecto fotoeléctrico. En 1959, la compañía Hoffman Electronics crea una celda solar con 10% de eficiencia e introduce un contacto de red. Para 2016, la compañía First Solar alcanza el 22.1% de energía solar a electricidad usando celdas de telururo de cadmio (CdTe). El uso de perovskitas en las celdas parece ser el siguiente paso hacia celdas solares más económicas. Las perovskitas son un tipo de materiales que comparten una estructura similar, que presentan una gran cantidad de propiedades como superconductividad, magnetorresistencia y más. Estos materiales fácilmente sintetizables son considerados el futuro de las celdas solares, pues su estructura distintiva las hace perfecta para dar paso a la tecnología fotovoltaica eficiente y de bajo costo. También se les predice un gran papel en las baterías de vehículos eléctricos (celdas de combustible) de siguiente generación, sensores, láseres y mucho más.

Una celda solar de perovskita es un tipo de celda solar que contiene compuestos estructurados de perovskita como capa activa de recolección de luz. Las perovskitas poseen propiedades intrínsecas como son espectro de absorción amplio, separación de carga rápida, larga distancia de transporte de electrones y huecos de electrones, larga vida útil de la separación de portador y más, lo que los hace materiales muy prometedores para celdas solares de estado sólido.

Por otra parte, un equipo de investigadores de la Universidad de Northwestern ha creado una nueva celda de combustible con un cátodo basado en perovskita, que ofrece densidades de potencia excepcionales y estabilidad a largo plazo a temperaturas óptimas.

Otro equipo de la Universidad Amity en la India ha sintetizado películas delgadas de perovskita de un nuevo haluro híbrido orgánico-inorgánico con propiedades sensoras, con potencial para detectar amoníaco usando el cambio de color amarillo a naranja de la película como indicador.

Perovskitas de haluro de plomo han sido materiales fotovoltaicos prometedores debido a sus propiedades únicas, tal como altos coeficientes de absorción, longitudes de difusión de portadores y densidades ultrabajas de estados de atrapamiento, etc. Recientemente, la eficiencia de conversión de energía certificada ha aumentado a 22.7%, acercándose a la de las celdas solares de silicio cristalinas. Como semiconductores de ancho de banda directa, las

perovskitas de haluro de plomo también muestran emisiones sintonizables de banda ancha con alto rendimiento cuántico, lo que es importante para una numerosa cantidad de aplicaciones. En consecuencia, micro- y nanolasers basados en perovskitas de haluro de plomo han sido propuestos y demostrados experimentalmente en años recientes.¹

1.2 Conceptos teóricos

Los sólidos pueden clasificarse de acuerdo con su cristalinidad o perfección geométrica medida por la cantidad de desplazamiento de cada átomo de su sitio de red periódica. Una *red espacial periódica* es un arreglo tridimensional de puntos formados por los sitios de red con periodicidad ininterrumpida en cada una de sus tres direcciones ortogonales. Un sólido es un cristal o llamado cristalino cuando todos los átomos o moléculas en el sólido están localizados en una red uni, bi, o tridimensional. Un sólido es un policristal o policristalino si contiene cristales orientados y unidos manera aleatoria, los cuales se denominan cristalitas. Las cristalitas también son conocidas como granos, como los granos de arena, pero estos en un sólido están juntos y se mantienen así por medio de un “pegamento”. La interfaz o superficies de contacto entre las cristalitas se conocen como fronteras de grano. La fuerza electrostática debida a los átomos cargados y a los electrones en la frontera de grano o superficies de contacto es la fuerza que mantiene pegados los granos unidos con el fin de formar un policristal. También es la fuerza que mantiene los átomos unidos dentro de las cristalitas.

Un sólido es amorfo si los átomos y moléculas son colocados de manera aleatoria y no forman cristalitas. Un sólido es imperfecto cuando no es cristalino o sus átomos están desplazados de sus posiciones en un arreglo periódico de puntos. Este desplazamiento se conoce como un defecto físico.²

Un *cristal* es un estado ordenado de la materia en el cual las posiciones y propiedades de los núcleos se repiten periódicamente en el espacio. Un cristal está completamente especificado por los tipos y posiciones de los núcleos en una unidad de repetición (celda unitaria primitiva), y las reglas que describen la repetición (traslaciones).

Las posiciones y tipos de átomos en la celda primitiva son llamados la base. Al conjunto de traslaciones que generan el cristal al repetir la base en una red de puntos en el espacio, se le

llama la red de Bravais, por lo tanto una estructura cristalina es una red de Bravais con una base. La red de Bravais (tridimensional) también se entiende como todos los puntos con los vectores de posiciones \mathbf{R} del tipo

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

a los vectores \mathbf{a}_i se les conoce como vectores primitivos y los vectores forman lo que se conoce como la celda primitiva.

Se define una operación de traslación de la red como el desplazamiento de un cristal mediante un vector de traslación cristalino

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$$

Dos puntos cualesquiera de la red están conectados por un vector de esta forma.³

Para describir una estructura cristalina hay que conocer el tipo de red, la selección de a_1 , a_2 y a_3 hecha, y la base.

1.2 Tipos de redes

1.2.1 Tipos de redes cristalinas

Existen cinco tipos de red diferentes de dos dimensiones, red oblicua y cuatro redes especiales, es decir, redes con restricciones. Una red de Bravais es un tipo de red diferente, por lo que hay cinco redes de Bravais en dos dimensiones.

En tres dimensiones encontramos 14 tipos de red diferentes que se agrupan en sistemas clasificados de acuerdo con siete tipos de celdas, triclínicas, monoclinicas, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trigonal y hexagonal.

Tabla 1.1 Tipos de redes en tres dimensiones⁴

Sistema	Número de redes
Triclínico	1
Monoclínico	2
Ortorrómbico	4
Tetragonal	2
Cúbico	3

Trigonal	1
Hexagonal	1

1.3 Red recíproca

La red recíproca juega un papel fundamental en la mayoría de los estudios analíticos de estructuras periódicas. Consideremos un conjunto de puntos \mathbf{R} constituyendo un red de Bravais, y una onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Para toda \mathbf{k} , generalmente, tal onda plana no tendrá la periodicidad de la red de Bravais, pero habrá ciertas elecciones de ondas planas que si la tendrán. Al conjunto de todos los vectores \mathbf{K} que dan pie a las ondas planas con la periodicidad de una red de Bravais dada se conoce como su red recíproca. Analíticamente, \mathbf{K} pertenece a la red recíproca de una red de Bravais de puntos \mathbf{R} al cumplir la siguiente condición

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

para cualquier \mathbf{r} , y para todo \mathbf{R} en la red de Bravais. O bien factorizando $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ y llamamos red recíproca al conjunto de vectores de onda \mathbf{K} satisfaciendo

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$$

para toda \mathbf{R} en la red de Bravais.

A la red de Bravais que determina una red recíproca dada se le llama red directa, cuando se ve en relación con su recíproca. Además nótese que aunque se puede definir un conjunto de vectores \mathbf{K} satisfaciendo para un conjunto arbitrario de vectores \mathbf{R} , tal conjunto \mathbf{K} es llamado red recíproca solamente si el conjunto de vectores \mathbf{R} es una red de Bravais.

1.4 Teoría de bandas

Rayos X y otros estudios revelan que la mayoría de los metales y semiconductores son cristalinos en estructura. Un cristal consiste en un arreglo espacial de átomos o moléculas (iones estrictamente hablando) configurados por una repetición regular en tres dimensiones de alguna unidad estructural fundamental. Los niveles de energía que se consideran para un átomo libre (en un gas, donde los átomos están suficientemente alejados y no ejercen alguna influencia entre ellos) no aplican al mismo átomo en un cristal. Esto es debido a que el

potencial que caracteriza la estructura cristalina es ahora una función periódica en el espacio cuyo valor en cualquier punto es el resultado de las contribuciones de cada átomo. Cuando los átomos forman cristales, se sabe que los niveles de energía de los electrones internos no son afectados de manera significativa por la presencia de átomos vecinos. Sin embargo, los niveles de los electrones externos cambian de manera considerable, dado que estos electrones son compartidos por más de un átomo en el cristal. Los nuevos niveles de energía de estos electrones externos pueden ser determinados por medio de la mecánica cuántica, y resulta que el enlace entre los electrones externos de los átomos son una banda de estados de energía espaciados muy cercanos, a diferencia de los niveles de energía ampliamente separados de un átomo aislado (Figura 1.1).

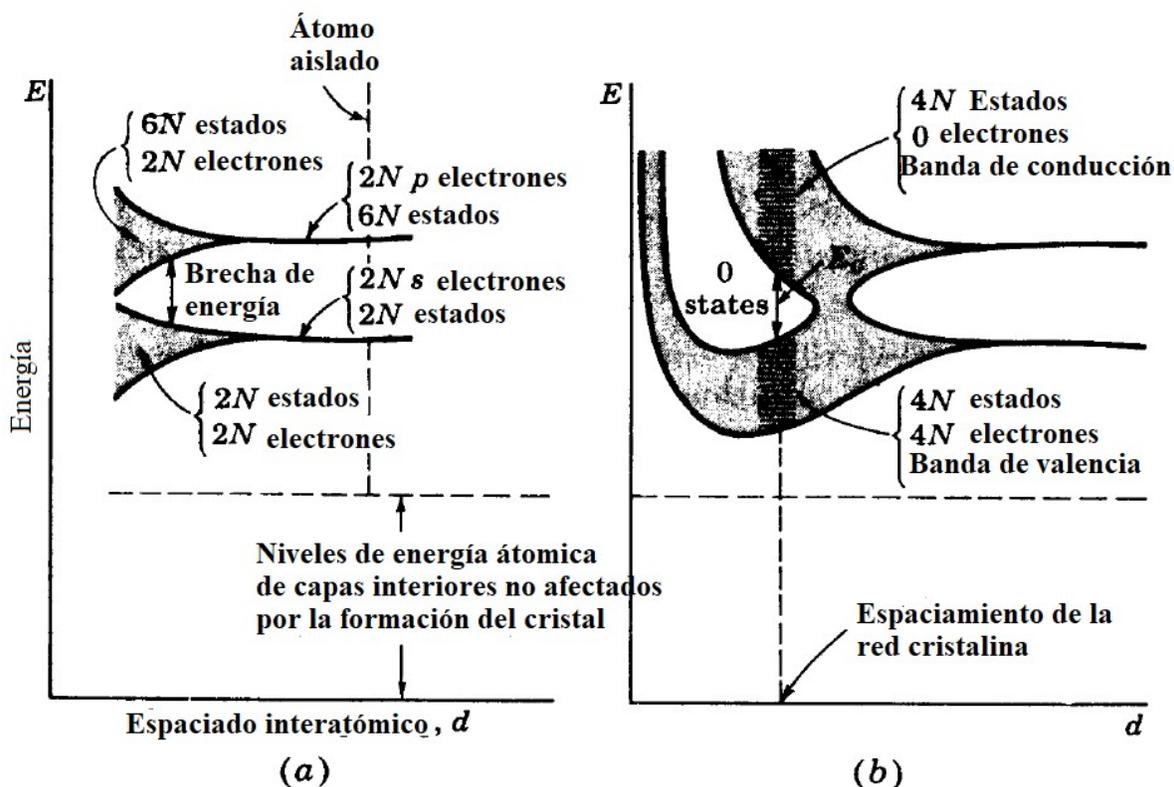


Figura 1.1 Esquema de los niveles de energía de átomos aisladores divididos en bandas de energía cuando estos átomos son cercados a gran proximidad para formar un cristal.

Elemento	Número atómico	Configuración
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$

Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sn	50	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Tabla 1.2 Configuración electrónica en Grupo IV A.⁶

Consideremos un cristal que contiene N átomos de uno de los elementos en la Tabla 1.2. Imaginemos que es posible variar el espaciado entre átomos sin alterar el tipo de estructura cristalina fundamental. Si los átomos están muy alejados entre ellos a tal punto que la interacción entre ellos es despreciable, los niveles de energía coincidirán con aquellos del átomo aislador. Las dos capas más externas para cada elemento en la Tabla 1.2 contienen dos electrones s y dos electrones p . De esta manera si ignoramos los niveles de las capas internas, entonces, como se indica en el extremo derecho de la Figura 1.1, hay $2N$ electrones llenando completamente los $2N$ niveles s posibles, todos a la misma energía. Dado que la subcapa atómica p tiene seis estados posibles, nuestro cristal imaginario de átomos ampliamente espaciados tienen $2N$ electrones, que llenan solamente un tercio de los $6N$ estados p posibles, todos al mismo nivel. Si ahora disminuimos el espaciado interatómico de nuestro cristal imaginario (moviéndose de derecha a izquierda en la Figura 1.1a), un átomo ejercerá una fuerza eléctrica sobre sus vecinos. Debido a este acoplamiento entre átomos, las funciones de onda atómica se superponen, y entonces el cristal se convierte en un sistema electrónico que debe obedecer el principio de exclusión de Pauli. De esta manera los s estados degenerados $2N$ deben extenderse en energía. La separación entre los niveles es pequeña, pero dado que N es muy grande ($\sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$), la propagación total entre la energía mínima y la energía máxima podría ser de varios eV si la distancia interatómica disminuye de manera suficiente. Este número de niveles discretos pero espaciados de energía se llama una *banda de energía*, y se indica de manera esquemática por la región inferior sombreada en la Figura 1.1a. Los $2N$ estados en esta banda están llenos completamente con $2N$ electrones. De manera similar, las región superior sombreada en la Figura 1.1a es una banda de $6N$ estados que tiene solamente $2N$ de sus niveles ocupados por electrones. Nótese que hay una brecha de energía (una banda prohibida) entre las dos bandas ya antes mencionadas y que esta brecha disminuye conforme el espaciado atómico disminuya. Para distancias suficientemente pequeñas (indicada en la Figura 1.1b) estas bandas se superponen. Bajo tales circunstancias los $6N$ estados superiores se unen con los $2N$ estados inferiores, dando un total de $8N$ niveles, la

mitad de los cuales están ocupados por los $2N+2N=4N$ electrones disponibles. En este espaciado cada átomo ha dado cuatro electrones a la banda, estos electrones no orbitan en las subcapas s o p de una átomo aislado, sino que pertenecen al cristal como uno solo. De esta manera los elementos en la Tabla 1.2 son tetravalentes, dado que contribuyen con cuatro electrones cada uno al cristal. La banda que estos electrones ocupan se llama *banda de valencia*. Si el espaciado entre átomos disminuye por debajo de la distancia a la cual las bandas se superponen, la interacción entre átomos es grande. La estructura de la banda de energía entonces depende de la orientación de los átomos relativo entre ellos en el espacio (estructura del cristal) y depende del número atómico, que determina la constitución eléctrica de cada átomo. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger son complicadas y han sido pocos los cristales cuyas funciones han sido obtenidas. Estas soluciones nos llevan a esperar a esperar un diagrama de banda de energía de alguna manera como se muestra en la Figura 1.1b. En el espaciado de red cristalino (la línea vertical punteada), se encuentra la banda de valencia llena con $4N$ electrones separados por una banda prohibida (estados de energía no permitidos) de una energía E_G de una banda vacía que consiste en $4N$ estados adicionales. Esta banda libre superior es llamada *banda de conducción*.

1.4.1 Aislantes, semiconductores y metales

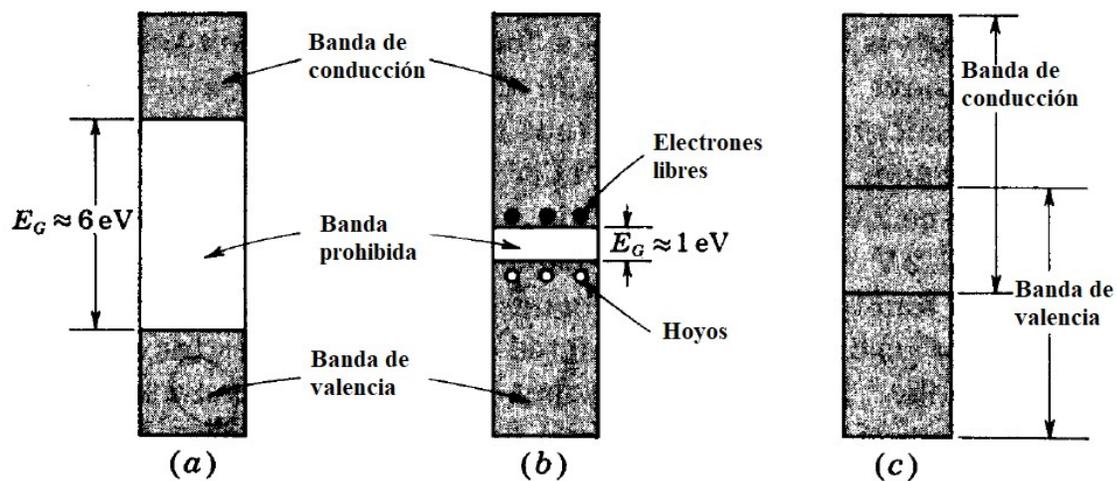


Figura 1.2 Estructura de banda de energía de (a) un aislante, (b) un semiconductor y (c) un metal.

Un mal conductor de electricidad es llamado aislante, un excelente conductor es un metal, y una sustancia cuya conductividad cae dentro de estos extremos es un semiconductor. Un material podría ser clasificado en una de estas tres categorías, dependiendo de su estructura de banda de energía.

Aislante.

La estructura de la banda de energía de la Figura 1.1b en el espaciado de red se indica de manera esquemática en la Figura 1.2a. Para un cristal de diamante (carbono) la región que no contiene estados cuánticos es de varios eV ($E_G \sim 6\text{eV}$). Esta banda de energía prohibida separa la región de valencia llena de la banda de conducción. La energía que puede ser suministrada a un electrón de un campo aplicado es muy pequeña para transportar la partícula de banda llena a la banda vacía. Dado que el electrón no puede adquirir suficiente energía aplicada, la conducción es imposible, y de esta manera el diamante es un aislante.

Semiconductor.

Una sustancia para la cual el ancho de la región de la banda prohibida es relativamente pequeño ($\sim 1\text{ eV}$) se le llama semiconductor. Grafito, una forma cristalina del carbono pero con una simetría diferente a la del diamante, tiene un valor pequeño para E_G , y es un semiconductor. Los materiales semiconductores prácticos más importantes son germanio y silicio, que tienen valores de E_G de 0.785 y 1.21 eV, respectivamente, a 0°K . Energías de esta magnitud no pueden ser adquiridas de un campo aplicado normalmente. Así la banda de valencia permanece llena, la banda de conducción vacía y estos materiales son aislantes a bajas temperaturas. Sin embargo, la conductividad aumenta con la temperatura. Estas sustancias son conocidas como *semiconductores intrínsecos (puros)*. Conforme la temperatura aumenta, algunos de los electrones de valencia adquieren energía térmica mayor a E_G , y de esta manera se mueven hacia la banda de conducción. Hay ahora electrones libre en el sentido que se pueden mover alrededor bajo la influencia de un pequeño campo aplicado. Estos electrones libres o de conducción están indicados esquemáticamente por puntos en la Figura 1.2b. El aislante entonces se llega a ser ligeramente conductor; es un semiconductor. La ausencia de un electrón en la banda de valencia se representa por un pequeño círculo en la Figura 1.2b, y es llamado *hoyo*. La frase “hoyos en un semiconductor” se refiere entonces

a los niveles de energía libres en una banda de valencia llena. La importancia de un hoyo es que puede servir como portador de electricidad, con efectividad comparable a la del electrón. Si ciertos átomos son introducidos a un cristal como impureza, esto resulta en estados de energía admisibles que yacen en la banda de energía prohibida. Se sabe que estos niveles de impureza también contribuyen a la conducción. Un material semiconductor, en el cual este mecanismo de conducción predomina, es llamado un semiconductor extrínseco (impureza). Dado que la energía de banda-brecha de un cristal es una función del espaciado interatómico (Figura 1.1), no es sorpresa saber que E_G depende de alguna manera de la temperatura. Se ha determinado experimentalmente que E_G disminuye con la temperatura.⁷

Metal.

Un sólido que contiene una estructura de banda parcialmente llena es llamado metal. Bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado, los electrones podrían adquirir energía adicional y moverse hacia estados más altos. Dado que los electrones en movimiento constituyen una corriente, esta sustancia es un conductor y la región parcialmente llena es la banda de conducción. Un ejemplo de la estructura de la banda de un metal está dado en Figura 1.2c, que muestra la valencia superpuesta y las bandas de conducción.

En aplicaciones electrónicas, el parámetro de clasificación más importante es la conductividad eléctrica o resistividad del sólido. La tabla 1.2 presenta los seis rangos de resistividad o conductividad y materiales en estos rangos.

Tabla 1.3 Clasificación de sólidos vía resistividad⁵

Material	Resistividad	Densidad electrónica de conducción (cm^{-3})	Ejemplos
A. Superconductor	lo-T 0	10^{23}	Sn, Pb a bajas temperaturas ~0.1-4K
Superconductor	hi-T 0	$\cong 10^{23}$	Óxidos a temperaturas mayores ~20-100K.
B. Buen conductor	10^{-6} - 10^{-5}	10^{22} - 10^{23}	Metales: K, Na, Cu, Au.

C. Conductor	10^5 - 10^2	10^{17} - 10^{22}	Semi-metales: As, B, Grafito
D. Semiconductor	10^2 - 10^9	10^6 - 10^{17}	Ge, Si, GaAs, GaP, InP, $Ga_xAs_yP_z$
E. Semiaislante	10^{10} - 10^{14}	10^1 - 10^5	Si amorfo
F. Aislante	10^{14} - 10^{22}	1 - 10	Diamante, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Dieléctricos

Hay alrededor de 10^{23} electrones de valencia por cm^3 en todos los sólidos. La Tabla 1.3 muestra dónde hay menos electrones de conducción. La inhabilidad de algunos electrones de valencia para conducir electricidad es lo que distingue superconductores, buenos conductores, conductores, semiconductores, semiaislantes, y aislantes.⁸

Una manera de poder apreciar la diferencia entre conductores, aislantes y semiconductores es comparando las energías disponibles que tienen los electrones en los materiales. Todo sólido contiene electrones, lo que es medular a la conductividad eléctrica es cómo responden los electrones a un campo eléctrico aplicado.⁹

Si los electrones de valencia llenan totalmente una o más bandas dejando otras vacías, el cristal será un aislante. Un campo eléctrico exterior no originará ningún flujo de corriente en un aislante. Un cristal puede ser un aislante únicamente si el número de electrones de valencia dentro de una celda primitiva del cristal es un número entero par.¹⁰

Para semiconductores del tipo intrínseco como el silicio y el germanio, el nivel del Fermi (máximo de los niveles de energía electrónica disponible a bajas temperaturas) está básicamente a la mitad entre las bandas de conducción y de valencia. En semiconductores dopados, se agregan niveles extra de energía. Un cristal es un semiconductor o un semimetal si una o dos bandas están ligeramente llenas o vacías.

En materiales conductores como los metales la banda de valencia se traslapa con la banda de conducción. Un cristal se comporta como un metal si una o más bandas están parcialmente llenas (del orden del 10 al 90%).

La superconductividad es un estado ordenado de los electrones de conducción del metal. El orden consiste en la formación de pares asociados no ligados de electrones fuertemente. La superconductividad se presenta en muchos elementos metálicos del sistema periódico y

también en aleaciones, compuestos intermetálicos y semiconductores dopados. En el estado superconductor la resistividad eléctrica es cero o tan próxima a cero como sea posible.¹¹

En dispositivos electrónicos de estado sólido y aplicaciones de circuitos integrados, un semiconductor del tipo cristalino es necesario y debe contener una concentración (o densidad volumétrica) de impurezas específicas. Los semiconductores que contienen al menos dos impurezas específicas son necesarios por las siguientes dos razones fundamentales:

1. proveer un rango amplio de conductividad en un semiconductor al controlar su perfil de concentración de impureza (densidad contra distancia o locación/espacio).
2. proveer dos tipos de portadores de carga (electrones y hoyos) para transportar corriente eléctrica, o para proveer dos tipos de conductividad, el tipo n (conducción por electrones) y tipo p (conducción por hoyos).

El amplio rango de conductividad eléctrica hace posible controlar y modular la magnitud de la conductividad al aplicar un voltaje, corriente, luz, temperatura, fuerza mecánica dependientes del tiempo (en materiales semiconductores). En contraste, los metales tienen tantos electrones de conducción que son difícil cambiar su conductividad al modular su concentración de electrones o su conductancia al modular su grosor y longitud de canal de conductancia. En el otro extremo, un aislante tiene tan pocos electrones que su conductividad y conductancia no puede ser modulada de manera significativa.

Dos tipos de portadores de carga (electrones y hoyos) y los tipos de conductividad en un semiconductor son necesarios para dar una amplificación lineal de alta ganancia de señales eléctricas. Los dos tipos de portadores son necesarios también para dar características no lineales necesarias para detectar, modular, cambiar, y moldear o procesar señales eléctricas. La rectificación por un diodo y la amplificación y transposición por un transistor son resultados directos de la existencia de estos dos tipos de portadores. Los metales solo tienen un tipo de portadores (electrones) cuya concentración es muy alta para ser modulada por un campo eléctrico aplicado y demasiado alta para ser cambiada espacialmente por dopaje de impurezas o dar características no lineales de voltaje-corriente. Los aislantes esencialmente no tienen portadores de carga.

En concreto, los cristales semiconductores usados en dispositivos electrónicos o aplicaciones de circuitos integrados deben tener baja densidad de defectos y una concentración controlada de impurezas seleccionadas para controlar la magnitud y tipo de conductividad eléctrica.

En las conclusiones del trabajo del 2015 de Yuvaraj¹² sobre SmFeO_3 , se encuentra que dicha perovskita, preparada a través del método de combustión, después de estudios de conductividad eléctrica indican una naturaleza semiconductor. Por una gráfica Cole-Cole se sabe que el mecanismo conductor es debido al interior de grano. Su constante dieléctrica disminuye con frecuencias en crecimiento. De un estudio VSM (Value Steam Mapping), se sabe que el material presenta ferromagnetismo débil. En este artículo se habla de cumplir características necesarias particulares para utilizar las perovskitas en el campo de sensores de gas de hidrocarburos, por otro lado también es un buen candidato para aplicaciones optoelectrónicas.

1.5 Vibración molecular

El principio de incertidumbre de Heisenberg nos dice que todos los átomos en una molécula están en movimiento constante (de otra manera se conocería la posición y el momento de manera exacta). Para las moléculas, éstas exhiben tres tipos generales de movimientos: traslaciones (externas), rotaciones (internas) y vibraciones (internas). Una molécula diatómica contiene solamente un movimiento, mientras que moléculas poliatómicas exhiben vibraciones más complejas, conocidas como modos normales.¹³

Una molécula tiene movimiento traslacional y rotacional como un todo mientras que cada átomo tiene su propio movimiento. Los modos vibracionales pueden ser IR o Raman activos. Cambios deben ocurrir en el dipolo permanente (es decir, no en moléculas diatómicas) para que un modo sea observado en el espectro IR. Las moléculas diatómicas son observadas en los espectros Raman, pero no en los espectros IR. Esto es debido al hecho que las moléculas diatómicas tienen una banda y ningún dipolo permanente, y por consiguiente una sola vibración. Como ejemplo de esto se tiene O_2 y N_2 . Sin embargo, moléculas diatómicas asimétricas absorben en el espectro IR. Moléculas poliatómicas sufren vibraciones más complejas que pueden ser resumidas en modos normales de vibración.

Los modos normales de vibración son: asimétrico, simétrico, meneo, torsión, tijereo y balanceo.^{14, 15}

Capítulo 2. Perovskitas

2.1 Definiciones

La estructura cristalina es una descripción de un arreglo ordenado de átomos, iones o moléculas en un material. La mayoría de los materiales sólidos poseen estructura cristalina que significa periodicidad espacial o simetría traslacional. Todas las redes pueden ser obtenidas por la repetición del *bloque de construcción* llamado base.

Un ejemplo de este tipo de materiales es la famosa perovskita. Una perovskita es cualquier material con el mismo tipo de estructura cristalina presente en el óxido de titanato de calcio CaTiO_3 . Este óxido fue descubierto en los Montes Urales en Rusia por el mineralogista alemán Gustav Rose¹⁶. El mineralogista noruego Victor Goldschmidt describió su estructura cristalina por primera vez.¹⁷ La cristalógrafa irlandés Helen Dich Megaw estableció por primera vez la estructura cristalina a través de difracción por rayos X del titanato de bario en 1945.¹⁸



Figura 2.1 Perovskita, CaTiO_3 , Arroyo Varenna, Valle Varenna, Ginebra, Provincia de Ginebra, Liguria, Italia. Fov 4 mm. Colección y foto Bruno Marelllo.

El desarrollo de perovskitas de haluro procesadas en solución ha interrumpido la tendencia global de los semiconductores. A pesar de que la investigación en perovskitas ha sido motivada únicamente por tecnologías de celdas solares, también ha crecido rápidamente para alcanzar a la comunidad de investigación optoelectrónica.¹⁹

El Samario (Sm), elemento del tipo tierra rara, es el elemento número 40 más abundante en la corteza terrestre, y más común que metales tales como el estaño (Sn). Los compuestos de samario más conocidos son el monóxido de samario (SmO), monocalcogenuros SmS, SmSe y SmTe, y yoduro de samario (SmI₂).

Una de las aplicaciones más conocidas del samario son los magnetos de samario cobalto, que tienen una composición SmCo₅ o Sm₂Co₁₇, los cuales tienen una magnetización permanente de aproximadamente 10,000 veces la del hierro y solo por debajo de los magnetos de neodimio. Estos imanes se encuentran en motores de aeronaves que funcionan con energía solar, y en los micrófonos (pastillas) de guitarras eléctricas y bajos. Otra aplicación es el uso en catálisis de reacciones químicas, datación radiactiva y láser de rayos X.

El óxido más estable del samario es el sesquióxido Sm₂O₃, como otros compuestos de samario, existe en diferentes fases cristalinas.

El samario fue una de las tierras raras que dejó perplejos a químicos de los 1800s. Su historia comenzó con el descubrimiento del cerio en 1803. Se sospechaba que el cerio albergaba otros metales, y en 1839 Carl Mosander aseguró haber obtenido lantano y didimio del cesio. Estaba en lo correcto acerca del lantano, pero erróneo acerca del didimio. En 1879, Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran extrajo didimio del mineral samarskita. Después produjo una solución de nitrato de didimio y agregó hidróxido de amonio. Observó que el precipitado que se formaba venía en dos etapas. Concentró su atención en el primer precipitado y midió su espectro que resultó ser un nuevo elemento, el samario.²⁰

En perovskitas dobles dopadas de Samario Sr_{2-x}Sm_xNiMoO_{6-δ} (SSNM) con $0.01 \leq x \leq 0.05$ se observó un aumento significativo de conductividad. En específico, SSNM05 (x=0.05) tiene una mejor conductividad mixta iónica-electrónica y por lo tanto puede considerarse como un material para ánodo en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).²¹

2.2 Propiedades de las perovskitas

Los óxidos metálicos de fase perovskita exhiben una variedad de propiedades físicas interesantes como lo son el comportamiento ferroeléctrico, dieléctrico, piroeléctrico y piezoeléctrico.²²⁻²⁶ Específicamente, los materiales dieléctricos lineales exhiben polarización lineal como función de un campo aplicado. Los ferroeléctricos son dieléctricos con un dipolo eléctrico permanente, que puede estar orientado a lo largo de las líneas de un campo eléctrico. Los materiales piroeléctricos se somete a una polarización espontánea, y su dirección no puede ser revertida bajo la aplicación de un campo eléctrico. Piezoeléctricos exhiben una carga eléctrica cuando se someten ya sea a estrés mecánico o deformación mecánica bajo la aplicación de un campo eléctrico. En general, estas propiedades surgen gracias a su simetría tipo cristal.^{26,27}

De estas variadas clases de estructuras, los materiales ferroeléctricos son tanto piroeléctricos como piezoeléctricos y están generando actualmente una gran cantidad de interés porque sus dipolos eléctricos pueden estar reorientados por la aplicación de un campo eléctrico. Sin embargo, todos estos materiales pierden sus propiedades polares inherentes por arriba de la temperatura de Curie (T_C), transformándose a un estado no polar conocido como la fase paraeléctrica. Por ejemplo, el titanato de bario ($BaTiO_3$) cambia de una fase ferroeléctrica tetragonal a una fase paraeléctrica cúbica a una T_C de 120°C . Las propiedades de los materiales ferroeléctricos cambian de manera significativa y muestran un máximo conforme su temperatura se acerca a T_C . Expresamente, en el caso del $BaTiO_3$,²⁸ la constante dieléctrica aumenta de 1,000 a un valor de 10,000 en un intervalo de 10 K por debajo de su T_C , mientras que por encima de esta temperatura, hay un descenso gradual en la constante dieléctrica. Por lo tanto, las principales aplicaciones de $BaTiO_3$ están basados alrededor de esta transición de fase, especialmente con respecto a su potencial como dieléctrico. Las temperaturas a las cuales estas transiciones de fase suceden pueden también ser modificadas por la sustitución parcial de otros óxidos metálicos en $BaTiO_3$ para producir soluciones sólidas. Por ejemplo, sustituciones de dopaje pueden cambiar las dimensiones de celda y por lo tanto las temperaturas a las cuales estos cambios de fase suceden. $BaTiO_3$ dopado ha encontrado amplias aplicaciones²⁹ en PTC (coeficiente de temperatura positiva) termistores, semiconductores, y dispositivos piezoeléctricos.

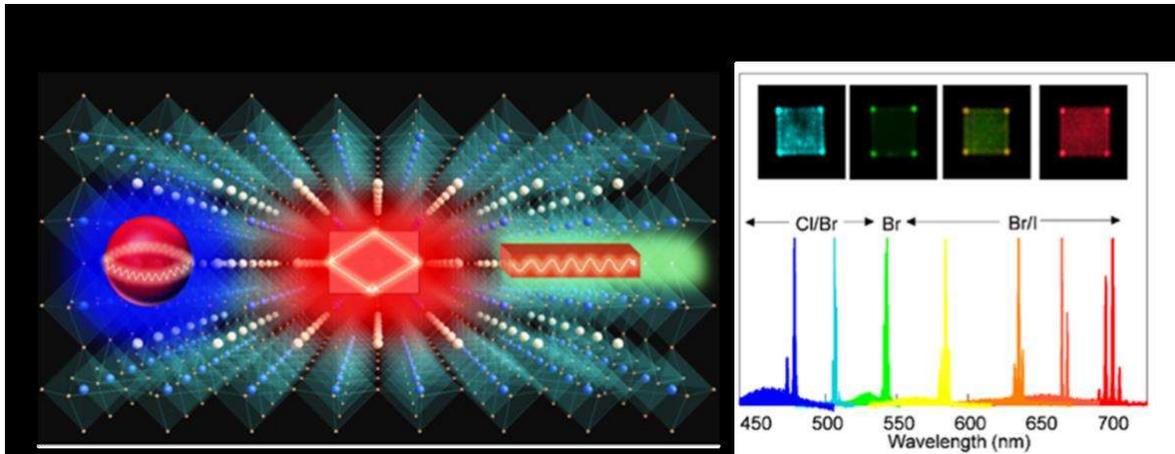


Figura 2.2 (a) Láseres basados en perovskita . (b) Láser en modo *small-whispering-gallery* de alta calidad sintonizable a temperatura ambiente basado en cristales singulares de CsPbX₃.

Las diferentes propiedades físicas de las perovskitas están relacionadas con sus transiciones de fase, que a su vez son sensibles a variables tales como la composición química, pureza, número de defectos de superficie y de volumen, tamaño del grano, y condiciones de sinterizado. Por lo tanto, la necesidad de controlar estos parámetros es crítica para un control de calidad de dispositivos producidos con estos materiales. Por ejemplo, se han realizado estudios sobre el efecto del tamaño de cristalita en la estructura cristalina adoptada por BaTiO₃. Como ejemplo, los cristales de BaTiO₃ son frecuentemente cúbicos en su superficie pero tetragonal en su grosor, con las dos fases separadas por una zona de transición. A medida que el tamaño de la cristalita disminuye por debajo de unos cuantos micrómetros, la proporción del cristal influenciado por el efecto de superficie aumenta y cualquier fase tetragonal no distorsionada desaparece. Así, si la cristalita es suficientemente pequeña (nanométrica), entonces el estado ferroeléctrico desaparece totalmente, y es remplazado por un estado pseudocúbico y superparaeléctrico.³⁰

Los óxidos tipo perovskita con altos puntos de fusión también exhiben un número de propiedades químicas interesantes como la actividad catalítica heterogénea. Por ejemplo, estos óxidos son frecuentemente utilizados para oxidación de CO, oxidación de hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles clorados, oxidación parcial de metano a gas de síntesis, descomposición de N₂O, reducción de NO_x, reacciones de hidrogenación de

alquenos, reducción de SO_2 , además de varios tipos de reacciones electro y fotocatalíticas.^{31,}

32

Hay una variedad de óxidos metálicos de fase densa de perovskita, que son capaces de altos flujos de transporte de oxígeno a temperaturas elevadas ($T > 600^\circ\text{C}$). A altas temperaturas, la permeabilidad del oxígeno de algunos de estos materiales puede exceder la de membranas porosas. Por ejemplo, LiNbO_3 , SrCeO_3 y SrTiO_3 son ejemplos de óxidos del tipo perovskita que han sido exitosamente usados para el transporte de oxígeno. Membranas creadas de estos materiales son densas y como resultado, su selectividad de separación para el oxígeno es altamente prometedora. En particular, el mecanismo de transporte de oxígeno para estos materiales involucra oxidación y reducción de O_2 en la superficie de la membrana, con la difusión de iones de óxido y electrones a través de la densa matriz de cerámica, controlada por una diferencia de potencial de oxígeno a través de la membrana. La estabilidad y el alto potencial de flujo de oxígeno a altas temperaturas de estos materiales, de manera no sorprendente, han previsto su consideración en varias de aplicaciones de reactores de membrana a alta temperatura, incluyendo reacciones de oxidación.^{33, 34}



Figura 2.3 La memoria de acceso aleatorio no volátil, NVRAM (Non-volatile random access memory) es un tipo de memoria de acceso aleatorio que, no pierde la información almacenada al cortar la alimentación eléctrica.

Como se mencionó anteriormente, óxidos de perovskita ferroeléctricos, incluyendo BaTiO_3 y SrTiO_3 exhiben altos coeficientes ópticos no lineales, grandes constantes dieléctricas, y características de baja pérdida. Sus propiedades físicas novedosas resultan frecuentemente de interacciones fuertes electrón-electrón. Ya que estos efectos dependen de estructura y

tamaño finito,^{30, 31} un esfuerzo considerable ha sido gastado en la síntesis racional (en términos de tamaño, forma y morfología) de cristales puros y películas delgadas de estos óxidos ferroeléctricos.³⁶⁻³⁸ Al comparar los ferroeléctricos con grosor, las estructuras ferroeléctricas a nanoescala de baja dimensionalidad podrían aumentar la densidad de almacenamiento de las memorias de acceso aleatorio ferroeléctrico no volátil (NVFRAMs) hasta por un factor de 5.³⁹

Los usos de estos materiales están basados en sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, y piroeléctricas intrínsecas de relevancia en correspondencia con aplicaciones electrónicas tales como dispositivos electromecánicos, transductores, capacitores, actuadores, dieléctricos de alta constante dieléctrica, rams del tipo dinámica, transistores de efecto de campo, y circuitos lógicos.^{22,32,43} Todos los materiales ferroeléctricos son piroeléctricos y piezoeléctricos con el potencial para una utilidad adicional basada en estas propiedades.

Materiales ferroeléctricos pueden tener su polarización invertida para aplicaciones de memoria en o cerca de T_C . En particular, la motivación de reducción de tamaño en componentes electrónicos ha llevado el desarrollo de capacitores cerámicos, especialmente capacitores cerámicos de multicapa (MLCC), usando materiales dieléctricos con los valores más altos de permitividad. Configuraciones de multicapa más complicadas han sido diseñadas para satisfacer la creciente necesidad tecnológica de una capacitancia aumentada dentro de espacios de confinamiento aún más pequeños.⁴⁴ En años recientes, MLCCs que poseen una capacitancia de 1 a 100 μ F han sido producidos con electrodos de Ni internos, que están compuestos de 500 o más capas laminadas delgadas dieléctricas de $\sim 2\mu\text{m}$.³⁹

Otra área que atrae una buena cantidad de interés ha sido el uso de películas delgadas ferroeléctricas como memorias de computadora no volátiles.⁴¹ Los chips de memoria estáticos y dinámicos actuales pierden la información que almacenan cuando la energía que los alimenta es interrumpida, frecuentemente resultando en una pérdida de información irreversible. Instalaciones de almacenamiento magnético proporcionan una respuesta a este problema, pero la necesidad de memorias livianas y rápidas con bajo consumo de energía integradas en chips de silicio es importante para algunas aplicaciones. En teoría, estos materiales tampoco se verían afectados por los campos magnéticos y radiactivos, los cuales

pueden destruir la información almacenada en un chip de memoria estándar. Hay dos diseños clave para una memoria no volátil que utilice materiales ferroeléctricos, configuración lateral y configuración vertical. Una de las propiedades principales de estas arquitecturas es el método de lectura no destructiva, que ha sido un problema general para estos tipos de memoria. En otras palabras, para leer la celda de memoria, esta debe estar polarizada, lo que puede borrar la información que la celda contiene. Esta desventaja puede ser superada al diseñar un sistema que de manera subsecuente reescriba la información de nuevo a la memoria una vez que la celda ha sido leída inicialmente.

Otra aplicación bajo investigación es el uso de materiales ferroeléctricos como interruptores electro-ópticos para computadoras ópticas.^{34,41} Esta idea está basada en la capacidad de un material ferroeléctrico para cambiar su índice de refracción bajo un campo aplicado. La respuesta de este material para aplicaciones electro-ópticas es influenciada por muchos factores, tal como el grosor de la película, la longitud de onda de la luz, y las propiedades de los electrodos. Otra aplicación para películas delgadas sería dispositivos ópticos de almacenamiento de lectura y escritura. En este caso, el material, por ejemplo, titanato de zirconato de lantano de plomo (PLZT), es cambiado entre su estado ferroeléctrico y su estado antiferroeléctrico con la aplicación de una haz de luz, mientras que la película está bajo la influencia de un campo de manera simultánea. La tasa de señal-ruido que es típicamente pobre para películas delgadas, puede aumentar significativamente en estos sistemas particulares de películas delgadas PLZT ($\sim 0.5\mu\text{m}$) bajo condiciones que optimicen los efectos de interferencia. Este tipo de dispositivos de almacenamiento óptico no son afectados por la presencia de campos magnéticos y de esta manera, pueden ser considerados como los equivalentes ópticos de los discos duros magnéticos en computadoras.

Las propiedades físicas de estos materiales son a menudo manipuladas a través de la formación de fases estequiométricas no integrales o a través de soluciones sólidas. Ya que la conductividad metálica en perovskitas es debida a la interacción fuerte catión-anión-catión, alterar la estructura de estos materiales a través de sustitución química puede tener un efecto dramático en el orden local y en las propiedades del material resultante. El sistema CaTiO_3 - SrTiO_3 , es un ejemplo.^{45,46} El titanato de estroncio es una perovskita **cúbica** mientras que el titanato de calcio es una perovskita **ortorrómbica deformada**. En el compuesto $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}$

$x\text{TiO}_3$, donde Ca^{+2} es sustituido en lugar de Sr^{+2} , el valor de 'x' tiene un efecto dramático no solo en la constante dieléctrica pero también en las fases del material, que pueden variar de ortorrómbica a tetragonal a cúbica.⁴⁷⁻⁴⁹ Si el material experimenta transiciones de fase ferroeléctricas o antiferroeléctrico depende de su composición química exacta.⁴⁴ Como un ejemplo de la importancia de la capacidad sintética, la disponibilidad de las nanopartículas de $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ podrían mejorar el uso existente de una barrera dieléctrica eficiente para la descomposición por inducción de plasma, libre de catalizadores de CO_2 .⁴⁹

Las ortoferritas de tierras raras de fórmula general AFeO_3 tienen estructura ortorrómbica de perovskita, en la cual los octaedros de FeO_6 se ven distorsionados de acuerdo con el tamaño del catión A.

2.3 Métodos químicos de síntesis de perovskitas

El primer método utilizado con cierto éxito para la obtención de perovskitas fue el sólido-sólido o método cerámico. Se basa en la calcinación a alta temperatura de la mezcla de precursores óxidos sólidos, ya que la difusión entre fases sólidas es muy baja. Se necesitan tiempos de reacción muy altos y el resultado no es apto para catálisis debido al gran tamaño de grano y baja superficie específica de la perovskita obtenida.

Durante el desarrollo de las técnicas de síntesis para aplicaciones catalíticas el principal objetivo ha sido mejorar las propiedades de textura de los óxidos de perovskita, principalmente aumentando la superficie específica del sólido.

Además, los esfuerzos se han dirigido a conseguir procesos de relativa sencillez, alta productividad y bajo consumo energético, lo que ha supuesto la creación de rutas de síntesis como la coprecipitación, el método de aerosoles, sol-gel o la molienda de bolas de alta energía, desarrolladas a partir de los años 80.

Estos métodos están basados en la disolución de precursores en un medio líquido, seguido de unas etapas de secado y calcinación (Baran, 1990). Utilizar un medio acuoso garantiza una mejor homogenización de los precursores, disminuyendo por lo tanto la temperatura de cristalización varios cientos de grados, lo que supone un menor crecimiento de los granos y menor pérdida de área específica.⁵⁰

Actualmente, el método más adoptado es el de Pechini o sol-gel, por su relativa sencillez, alta productividad y eficiencia, ya que permite disminuir considerablemente la temperatura de calcinación, controlando mejor la morfología y estructura final del producto. En consecuencia, se obtienen estructuras perovskíticas con una mayor dispersión y una distribución más homogénea de los componentes. Sin embargo, las propiedades de textura (superficies específicas) obtenidas con estos métodos son todavía limitadas para su aplicación en alguno de los procesos de catálisis heterogénea. Esto se debe a las elevadas temperaturas de calcinación necesarias para conformar la estructura cristalina. Por ello, en los últimos años se han analizado nuevas alternativas de síntesis con el objetivo de mitigar estos inconvenientes.

Hasta ahora, dos métodos generales, a saber, deposición de solución y evaporación de fase gaseosa han sido estudiados para obtener celdas solares de perovskita mesoestructuradas y de heterounión planar. Dentro de los métodos por evaporación, deposición al vacío y procesamiento de solución asistido por vapor han sido usados. Dentro de estos diferentes métodos, la co-evaporación al vacío de dos precursores en un solo paso es uno de los métodos más populares para fabricar películas delgadas de perovskita con buena cobertura superficial y uniformidad, que alcanza un rendimiento de celda solar de 12-15% PCE. Sin embargo, esta técnica requiere de alto vacío y una co-evaporación uniforme a gran escala.⁵¹

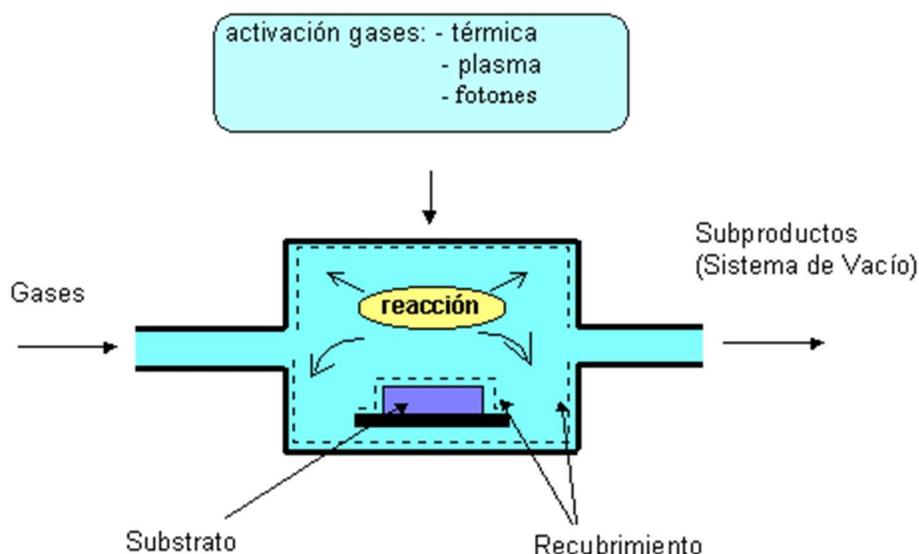


Figura 2.4 Técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD)

Deposición química a vapor CVD es un proceso extensamente usado en la industria y es una de las muchas maneras demostradas para la deposición a vapor de perovskitas. Perovskitas depositadas a vapor pueden generarse en condiciones de alto y bajo vacío. Hay un número de estudios que usan CVD para fabricar celdas solares de perovskita, tales como procesamiento de un solo paso al bajo vacío, procesamiento por deposición secuencial, y crecimiento bajo condiciones atmosféricas. A módulos de perovskita crecidos por CVD se les ha demostrado tener un PCE por área activa de 6.2%, con un área activa de 8.4 cm².⁵²

Tavakoli, Gu y et al. desarrollaron un método CVD (deposición química a vapor) simple de un único paso para fabricar tanto triyoduro como celdas solares de perovskitas halogenadas con un PCE excediendo el 11%. Las capas de perovskitas son sintetizadas al co-evaporizar dos precursores diferentes que son después mezclados y transferidos al sustrato precalentado usando argón como gas portador en un proceso de un solo paso para formar películas delgadas no porosas con excelente cobertura superficial, de gran tamaño de grano y de gran esperanza de vida. El acercamiento por CVD reportado ahí tiene gran potencial para la fabricación escalable de celdas solares de perovskita para aplicaciones prácticas en el futuro.⁵¹

Los métodos CVD ofrecen un potencial para procesamiento por lotes para mayor rendimiento, bajo costo de fabricación, películas de perovskita uniformes sobre grandes áreas, y celdas solares semi-transparentes.⁵²

2.4 Celdas solares

Al emplear perovskitas de haluro metálicas como sensibilizador en celdas solares sensibilizadas con tinte a base de electrolito líquido, Miyasaka y compañeros de trabajo demostraron una eficiencia de conversión de energía (power conversion efficiency PCE) de 3.8%.³⁸ Desde entonces, celdas solares a base de perovskita han sido estudiadas de manera intensiva y grandes progresos se han alcanzado. Recientemente, se ha demostrado exitosamente PCE tan alto como 22.7%,⁵⁴ acercándose a las celdas solares a base de silicio policristalino comercializado. Tales desempeños fotovoltaicos se atribuyen a altos coeficientes de absorción, bajas densidades de defectos, largas longitudes de difusión portadora, brecha de banda directa, etc.

Las celdas están hechas de un tipo de material semiconductor. Frecuentemente, están hechas de silicio. Los semiconductores pueden conducir o llevar electricidad, no lo hacen tan bien como los metales, ya que solamente semi conducen electricidad por lo que pueden ser usados para controlar corriente eléctrica. En su parte superior e inferior tienen típicamente contactos metálicos a través de los cuales una corriente puede fluir. Una celda simple típica tiene dos capas de silicio, una se conoce como tipo n. La otra es tipo p. Las capas son diferentes entre sí.

La producción de electricidad comienza cuando los átomos absorben luz. La energía de la luz arranca electrones de los átomos y los electrones fluyen entre las dos capas. El flujo crea una corriente eléctrica. La corriente puede ser aprovechada una vez que ha salido de la celda a través de los contactos metálicos.

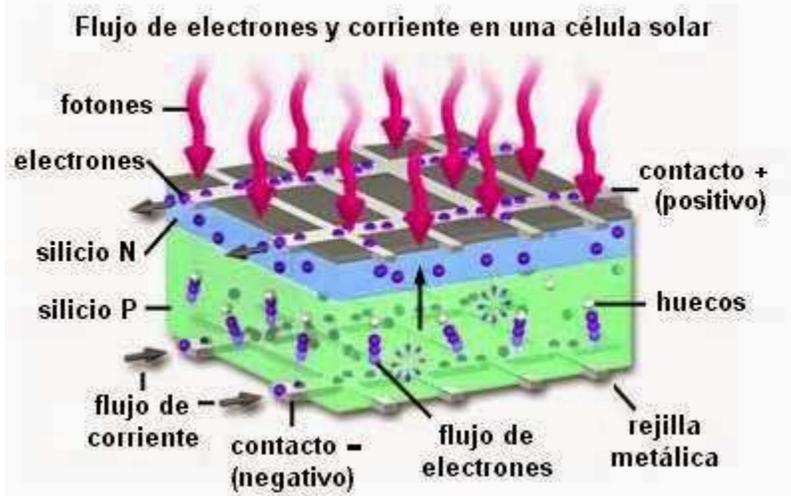


Figura 2.5 Celda solar simple típica

Algunas celdas solares están hechas de películas delgadas (10 micrómetros o un milésimo de centímetro). La comunidad fotovoltaica ha estado desarrollando de manera continua nuevas generaciones de tecnologías solares, tales como celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs), celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSCs), celdas solares de punto cuántico (QDSCDs) y celdas solares basadas en óxido (OSCs). Estas nuevas tecnologías ofrecen flexibilidad y reducción de costos en términos de procesamiento de materiales y ensamblado del dispositivo. En particular, la reciente aparición de celdas solares de perovskita (PSCs) es reconocida como uno de los desarrollos más significativos en el campo de las tecnologías fotovoltaicas.⁵⁵

El uso de perovskitas usadas para la *cosecha* de luz solar en PSCs ha atraído más atención desde el primer reporte en el 2013, y varias perovskitas han sido desarrolladas en los últimos tres años. Basado en los artículos que respaldan lo anterior, todos los absorbedores de luz de perovskita muestran fuerte absorción de luz a lo largo de la región visible cercana al infrarrojo (NIR). Semiconductores con una brecha energética (BG) por debajo de 1.1eV, se cree que son adecuados para absorción de luz solar. Sin embargo, cuando el BG es muy bajo, la celda recogerá corriente extra (al absorber más fotones), pero bajo el costo de una reducción en el voltaje. Al buscar el balance entre ambos efectos, la BG óptima es de 1.4eV aproximadamente. El compuesto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con estructura perovskítica tiene una BG de 1.55eV aproximadamente y un espectro de absorción de hasta 800nm, y ha sido usado de manera extensa como un absorbedor de luz en PSCs. Hay altas expectativas en PSCs porque podrían ser fabricadas a menores costos que las celdas solares de silicio.⁵⁶

En el caso de DSSCs, compuestos de perovskita de haluro de plomo son conocidos por tener una estructura cristalina semiconductor auto organizada. Kojimama, Thesima, Miyasaka y Shirai⁵⁵ sintetizaron electrodos de TiO_2 con una estructura del tipo perovskita y discutieron sobre la posibilidad de aplicarlos a celdas electroquímicas fotosensibles a luz visible.

Dentro de las ortoferritas de tierras raras, SmFeO_3 tiene excelente comportamiento magnético, con un ancho de banda del material semiconductor de 2 a 3 eV, y por esta razón es de gran interés en el campo de celdas solares.

De manera general, SmFeO_3 tiene una estructura perovskita del tipo ABO_3 , donde los cationes Sm^{3+} ocupan el centro del cuerpo, doce aniones de oxígeno ocupan el centro coordinado, mientras que los cationes de Fe^{3+} ocupan la posición y coordenadas de las esquinas del cubo con seis aniones de oxígeno para formar así el octaedro. En la estructura ABO_3 , la inclinación del octaedro principalmente determina las propiedades magnéticas del material.

Nanopartículas de SmFeO_3 han sido sintetizadas de varias maneras, incluyendo métodos hidrotérmicos, descomposición térmica, microondas, sol-gel y polyol. Métodos químicos húmedos tienen algunas ventajas, incluyendo buena homogeneidad, control de estequiometría y control de tamaño de partícula. Sin embargo, tienen unas desventajas como

tiempo de reacción, la necesidad por instalaciones e instrumentos sofisticados y de manera frecuente alto costo del medio solvente.

Algunas de las propiedades eléctricas y magnéticas de SmFeO_3 obtenido por un método de combustión simple han sido reportadas. La conductividad eléctrica y las propiedades dieléctricas del nanocristalino fueron evaluadas a varias temperaturas y a diferentes rangos de frecuencia aplicados de 42 Hz a 4 MHz. Los estudios de conductividad eléctrica indican la naturaleza semiconductor de las partículas de SFO. La grafica Cole-ole muestra que el mecanismo conductor se debe principalmente al interior de grano. La constante dieléctrica disminuye al aumentar frecuencia. De un estudio VSM, el ferromagnetismo débil es el origen de la inclinación de momentos magnéticos de los iones de Fe^{3+} .⁵⁸ Este comportamiento semiconductor, ferromagnético y dieléctrico indican a esta perovskita como candidato a sustituir materiales análogos en las celdas solares, pero mostrando características optoelectrónicas mejores.

2.5 Compuestos útiles con estructura de perovskita

Desde el descubrimiento de superconductores cerámicos de alta temperatura a semiconductores orgánico-inorgánico para fotovoltaica de alta eficiencia, la ciencia de materiales y aplicaciones de perovskita han sido una amplia área de investigación abierta a muchos descubrimientos revolucionarios para nuevos dispositivos. El rango impresionante de estructura y el juego de propiedades de perovskita las hace un campo excelente de investigación para estudios en ciencia de materiales, física y química de estado sólido. Estructuralmente, tales materiales forman distintos cristales incluyendo perovskitas de óxido organometálicas, spinels y pirocloros, para nombrar solo algunos. Muchos tipos diferentes de distorsiones de red pueden suceder debido a la flexibilidad de los ángulos de enlace dentro de la estructura ideal de la perovskita. Dentro de las propiedades de las perovskitas se incluyen propiedades ferroeléctricas, dieléctricas, piroeléctricas, piezoeléctricas, magnéticas, catalíticas, fotovoltaicas y conducción electrónica.²⁵

Tabla 2.1 Sales útiles con estructura de perovskita⁵⁹

Compuesto de referencia	Propiedades	Aplicaciones existentes y potenciales	Notas
BaTiO ₃	Ferroelectricidad, piezo electricidad, constante dielectrica alta	Capacitores cerámicos multicapa (MLCCs), resistencias PTCR, capacitancia embebida	Ceramico dielectrico más usado T _c =125°C
(Ba,Sr)TiO ₃	Propiedades dielectricas no lineales	Dispositivos de microonda sintonizable	Usado en el estado paraelectrico
Pb(Zr,Ti)O ₃	Ferroelectricidad, piezoelectricidad	Memorias ferroelectricas (FERAMs), transductores piezoelectricos y actuadores	PZT: material piezoelectrico más exitoso
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Ferroelectrico con temperatura de Curie alta	Actuadores de alta temperatura, FeRAMs	Compuesto Auriviliano T _c =675°C
(K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ , Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃	Ferroelectricidad, piezoelectricidad	Piezoceramicos libres de plomo	Desempeños aún no comparables a PZT pero con progreso rápido
(Pb,La)(Ti,Zr)O ₃	Ferroelectrico transparente	Dispositivos optoelectronicos	Primer cerámico ferroelectrico transparente
BiFeO ₃	Acoplamiento magnetoeléctrico, temperatura de Curie alta	Detectores de campo magnético, memorias	Compuesto multiferroico más investigado T _c =850°C
PbMg _{1/3} Nb _{2/3} O ₃	Relajante ferroelectrico	Capacitores, actuadores	Permitividad alta, coeficientes electrostrictivos, propiedades dependientes de frecuencia
SrRuO ₃	Ferromagnetismo	Material para electrodos para películas delgadas ferroelectricas epitaxiales	
(La,A)MnO ₃ A = Ca, Sr, Ba	Ferromagnetismo, gran magnetoresistencia, electrones polarizados por spin	Sensores de campo magnético, dispositivos electrónicos de spin	
SrTiO ₃	Ferroelectricidad incipiente, energía termoeléctrica, conducción metalica-electrónica cuando hay dopaje n, conducción mixta cuando hay dopaje p, fotocatalizador	Materiales dieléctricos de puerta alternativos, capacitores de capa barrera, sustratos para crecimiento epitaxial, división de agua fotoasistida	Material multifuncional
LaGaO ₃ BaIn ₂ O ₅	Conducción de ion-oxido	Electrolito en celdas de combustible óxido sólido (SOFCs)	BaIn ₂ O ₅ es una perovskita deficiente de oxigeno con estructura brownmiller
BaCeO ₃ , BaZrO ₃	Conducción de protones	Electrolito en celdas de combustible de óxido sólido protónico (P-SOFCs)	Conducción protónica alta a 500-700°C
(La,Sr)BO ₃ (B = Mn, Fe, Co)	Conducción mezclada, catalizador	Material de cátodo en SOFCs, membranas de separación de oxigeno, reactores membrana, hidrocarboboos de oxidación controlada	Usada para cátodos SOFC
LaAlO ₃ YAlO ₃	Hospeda materiales para iones luminiscentes	Láseres Sustratos para depósito de películas epitaxiales.	

2.6 Química de las perovskitas

Su fórmula de la unidad es ABO_3 , donde A es un metal monovalente o divalente, y B es un metal pentavalente o tetravalente en la serie de transición: tienen un fase de prototipo cúbico por arriba de la temperatura de Curie, y muestra una serie de transiciones estructurales a fases de baja simetría cuando la temperatura baja. Típicamente, la primera transición es una fase tetragonal, que está caracterizada por una deformación macroscópica uniaxial pequeña, acompañada por desplazamientos microscópicos de iones fuera de su sitios de alta simetría: esta última distorsión es la responsable por el fenómeno de ferroelectricidad.⁶⁰

Obtenido de cálculos por DFT, para el compuesto $SmFeO_3$ el contorno de densidad electrónica se conoce por ser una herramienta informativa para distinguir diferentes interacciones de enlace en sólidos. En un sistema distorsionado, la densidad electrónico entre el oxígeno y el hierro es fuerte para formar una red tridimensional, indicando una interacción de enlace covalente asimétrica fuerte. Mientras que en un sistema no distorsionado, la densidad electrónica entre el oxígeno y el hierro es débil. El enlace covalente asimétrico fuerte es responsable por la polarización observada en películas delgadas de $SmFeO_3$ no distorsionadas.⁶¹

Capítulo 3. Técnicas de síntesis y de caracterización

3.1 Técnicas de depósito

Los métodos de depósito de películas delgadas pueden dividirse en dos grupos basados en el tipo de proceso de depósito, físico o químico. Entre los métodos físicos encontramos la deposición física de vapor (PVD), ablación láser, crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) y sputtering. Entre los métodos químicos tenemos los métodos de deposición en fase gaseosa y técnicas en solución. Los métodos en fase gaseosa son deposición química de vapor (CVD), deposición química de vapor mejorado por plasma (PCVD), deposición química de vapor mejorado por plasma remoto (REPCVD), crecimiento epitaxial laminar atómico (ALE). Los métodos que ocupan soluciones precursoras son rocío pirolítico, sol-gel, recubrimiento por centrifugación y recubrimiento por inmersión.

El método PVD se caracteriza por ser un proceso en el cual el material va de una fase condensada a una fase de vapor y luego regresa a una fase condensada como película delgada. Se conoce como deposición de láser pulsado a la técnica donde un haz de láser pulsado impacta un blanco del material a depositar, este material se vaporiza del blanco y se deposita como película delgada sobre un sustrato. MBE consiste en calentar por separado en una celda con estructura Knudsen, el material a depositar, hasta alcanzar su temperatura de sublimación, las moléculas en estado gaseoso condensan sobre la superficie del sustrato. Sputtering es un proceso donde las partículas de un blanco sólido son vaporizadas gracias a iones energéticos que conforman un plasma ayudándose de altos voltajes DC o AC. En CVD, el sustrato está expuesto a uno o más precursores volátiles, que reaccionan y se descomponen sobre la superficie del sustrato para producir el depósito deseado. En PCVD es un proceso por el cual películas delgadas de varios materiales pueden depositarse sobre sustratos a menores temperaturas que en CVD, el depósito se logra introduciendo gases reactivos entre dos electrodos paralelos para conseguir un plasma que introduce una reacción química y resulta en los productos de reacción siendo depositados sobre el sustrato. En la mayoría de los sistemas de deposición PECVD, el sustrato es colocado en contacto directo con el plasma. Esto expone el sustrato a radiación de iones energéticos y ultravioleta, que podría causar picaduras y defectos eléctricamente activos en la película. En el proceso PCVD remoto (REPCVD), el sustrato es colocado con la corriente de la descarga de gas y no es susceptible

a daños. Además, el gas precursor se mezcla solamente con los residuos del plasma. Todos los procesos remotos son dominados por química neutra y son entonces más fáciles de caracterizar y controlar. ALE es una forma especializada de epitaxia que deposita monocapa alternantes de dos elementos sobre un sustrato. Los reactivos son transportados al sustrato por medio de pulsos alternantes con tiempos muertos entre sí. El proceso sol-gel involucra la conversión de monómeros en una solución coloidal que actúa como precursor de una red integrada llamada gel de partículas discretas o red de polímeros produciendo así materiales sólidos. El proceso de recubrimiento por centrifugación es un proceso donde el polvo se sitúa en el interior de un objeto giratorio donde se funde (solidifica). La superficie externa de un tubo y objetos similares puede ser recubierta depositando polvo desde un alimentador cilíndrico o un alimentador tipo vibrador mientras la pieza precalentada está girando. El recubrimiento por inmersión es el cual el sustrato es sumergido en un fluido polimérico, una solución o dispersión. Posteriormente se extrae y se somete a calentamiento o a secado para solidificar la capa fina depositada.

3.2 Rocío pirolítico

El rocío pirolítico es una técnica aún en investigación para obtener películas delgadas y gruesas, recubrimientos cerámicos y polvos. A diferencia de muchas técnicas, el rocío pirolítico representa un método simple y relativamente rentable (con énfasis en los costos de equipo). Ofrece una manera extremadamente fácil para preparar películas de cualquier composición. El rocío pirolítico no necesita de sustratos o químicos de alta calidad. Se ha ocupado para el depósito de películas densas, películas porosas, para producción de polvo, y multi-películas. El rocío pirolítico ha sido utilizado por décadas en la industria del vidrio y en la producción de celdas solares.

A pesar de su simplicidad, SP (Spray Pyrolysis, por sus siglas en inglés) tiene un gran número de ventajas, ofrece una manera extremadamente fácil de dopar películas virtualmente con cualquier elemento y cualquier proporción tan solo añadiéndolo en alguna forma a la solución de rocío. A diferencia de los métodos de deposición de vapor, SP no necesita de objetivos o sustratos de alta calidad, ni tampoco necesita vacío en cualquiera de sus etapas, lo que es una gran ventaja si la técnica se escala a aplicaciones industriales. La tasa de depósito y el grosor de las películas puede ser fácilmente controlado en un rango amplio, cambiando los

parámetros de rocío, eliminando los inconvenientes de métodos químicos tal como sol-gel que produce películas de grosor limitado. Operar a temperaturas moderadas (100-500°C) SP puede producir películas sobre materiales menos robustos. A diferencia de métodos de alta potencial tal como sputtering RF con magnetron, SP no genera sobrecalentamiento local que puede ser perjudicial para materiales a depositar. Virtualmente no hay restricciones en materiales como sustratos, dimensiones o perfiles de superficie. Al cambiar la composición de la solución durante el proceso, se puede hacer películas multicapas teniendo gradientes de composición a lo largo del grosor. Se cree que información cinética fundamental confiable es más probable obtenerla de películas particularmente bien caracterizadas, siempre que las películas sean compactas, uniformes y que no padezcan de efectos colaterales de sustrato, SP ofrece tal oportunidad. Otra de las principales ventajas es el fácil control de la estequiometría.

La figura 3.11 muestra un sistema típico de rocío. Este consiste principalmente de una boquilla/injector de rocío, una solución precursora, calentador de sustrato, controlador de temperatura y un compresor de aire o propulsor de gas. Para medir el flujo de la solución precursora en aire, líquido y gas se utilizan medidores de flujo. En esta técnica se usan frecuentemente arreglos verticales e inclinados de depósito por rocío con boquillas estacionarias o de movimiento lineal. Para conseguir un depósito uniforme los arreglos móviles se usan, ya sea la boquilla o el sustrato o ambos. Algunas veces el ensamblado se monta sobre una mesa móvil y es tramado a lo largo de sustratos usando motores a pasos.

Las propiedades de las películas obtenidas dependen de la tasa de rocío, la temperatura del sustrato, atmósfera, gas portador, tamaño de gota y la tasa de enfriamiento después del depósito. El grosor de la película depende de la distancia entre la boquilla y el sustrato, la temperatura del sustrato, la concentración de la solución precursora y la cantidad de la solución rociada.

3.3 Técnicas de atomización

Las operaciones críticas para el rocío pirolítico son la preparación de gotas uniformes y finas y la descomposición térmicamente controlada de estas gotas en términos de ambiente, ubicación y tiempo. Generalmente las boquillas atomizadoras comerciales no son suficientemente efectivas para obtener gotas de la escala de micrómetros o submicrómetros ni el control del tamaño de su distribución. Por lo tanto técnicas nuevas o modificadas de atomización han sido desarrolladas recientemente. Entre ellas encontramos atomización nebulizada ultrasónica, rocío pirohidrolítico mejorado, rocío pirolítico de corona, rocío pirolítico electrostático y rocío pirolítico basado en microprocesador.

El rocío pirohidrolítico mejorado consiste en un nueva cámara de deposición que mejora la selectividad de las gotas que llegan cerca del sustrato, haciendo que las gotas más grandes no puedan ser transportadas por el gas portador y en consecuencia tienen que regresar a la cámara de rocío. Rocío pirolítico de corona consiste en añadir una corona de descarga para controlar el transporte de gotas de aerosol hacia el sustrato, las trayectorias individuales de gotas son controladas, las gotas deben seguir las líneas de campo eléctrico. En el rocío pirolítico electrostático un alto voltaje positivo es aplicado a la boquilla a través del cual la solución precursora fluye, y de la cual el rocío cargado positivamente es generado. Bajo la fuerza electrostática, las gotas del rocío tienden a moverse hacia el sustrato caliente donde la pirolisis sucede. El rocío pirolítico basado en microprocesador consiste en controlar a través de un microprocesador el movimiento armónico simple lineal de la boquilla a lo largo de una longitud deseada.

Con el fin de obtener gotas de tamaño micrométrico y submicrométrico distribuidas de manera uniforme, un nebulizador ultrasónico se puede utilizar. Generalmente las soluciones precursoras se vaporizan con un nebulizador ultrasónico que opera a una frecuencia de 2.56 MHz. El vapor generado es transportado por el gas portador, aire, a través de un conducto hacia el sustrato calentado. La solución precursora se convierte en pequeñas gotas por ondas ultrasónicas, tales gotas son de tamaño muy pequeño con una distribución de tamaño estrecho sin inercia en su movimiento para que puedan ser transportadas por los gases portadores sin calentarse. El solvente se evapora conforme las gotas se acercan al sustrato. Los reactantes se difunden hacia el sustrato y una reacción heterogénea sucede, lo que lleva a la formación

de películas sólidas delgadas. La pirolisis de un aerosol, producida por el rocío ultrasónico se conoce como proceso pirosol. La ventaja de este método es que la tasa de flujo de gas es independiente de la tasa de flujo de aerosol, que no es el caso con el rocío neumático. Esta técnica es la utilizada en este trabajo, con la finalidad de probar su versatilidad y conseguir la síntesis del compuesto SmFeO_3 de una manera no antes reportada.

3.4 Técnicas de caracterización

La estructura cristalina, morfología e intervalo de banda óptica de películas delgadas puede ser investigado por medio de distintos métodos, entre ellos tenemos:

3.4.1. Perfilometría mecánica

El objetivo de la metrología de superficie es hacer correlaciones funcionales entre la textura de superficie y el desempeño de la superficie, entre la textura de la superficie y la creación de la superficie. Las aplicaciones de la metrología de superficie pueden estar en el control de calidad del diseño del proceso y producto, y mantenimiento, donde la textura y sus influencias están involucradas. Tradicionalmente, mediciones del perfil se han usado para caracterizar texturas.

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en un estilete. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que este realiza sobre la superficie de la muestra. El movimiento vertical del estilete es registrado en intervalos regulares, llamados intervalos de muestreo, a lo largo de la longitud de medición. El conjunto de información resultante ($z=z(x)$, donde z es la altura medida y x es la posición a lo largo de la longitud de medición) se le llama generalmente 2D por los metrólogos de superficie y 1D por la gente que hace análisis de imagen. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical. Existen numerosos estiletes diferentes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50 nm a 25 μm , y de alta relación de aspecto para caracterización de zanjas profundas y estrechas.⁶²

Para un estilote de contacto mecánico convencional la escala de interacción es una función de la forma del estilote, la fuerza de contacto, la dureza de la superficie, la velocidad con la cual es arrastrado a lo largo de la superficie y su respuesta dinámica a alteraciones mecánicas de la superficie. La forma del estilote limitará el tamaño y forma de las partes a las cuales puede ser insertado. La fuerza de contacto y la dureza de la superficie determinará el tamaño de las porciones que destruirá. ⁶³



Figura 3.1 Interacción de superficie y estilote de contacto mecánico convencional.

Para este trabajo se utilizó para medir el escalón un perfilómetro marca Sloan Dektak IIA.

3.4.2. Elipsometría

Esta técnica es del tipo análisis óptico y con ella se determina el grosor, índice de refracción y coeficiente de extinción o absorción de películas delgadas.

La luz ha sido utilizada para mediciones del grosor por largo tiempo. Científicos del siglo XVIII tales como Boyle, Hooke y Newton viendo a través de delgadas capas transparentes, observaron colores que eran el resultado de interferencia. Brewster comentó que dichas observaciones eran de gran uso y podría considerarse como un micrómetro para medir pequeños grosores de cuerpos transparentes según sus colores, cuando el resto de los métodos no fueran aplicables. A principio del siglo XIX, el concepto de luz polarizada fue desarrollado. Al final de este siglo, Drude usó el cambio de fase inducido entre las componentes perpendiculares mutuamente de luz polarizada para medir grosores de películas de hasta pocas decenas y unidades de angstroms. Cuando las componentes mutuamente perpendiculares de luz polarizada están fuera de fase, se dice que la luz esta polarizada elípticamente, y así la técnica que involucra las primeras mediciones de Drude llegan a ser conocidas como elipsometría. Con un desarrollo más profundo de esta técnica, el límite inferior del grosor fue reducido a tal punto que la cobertura de subcapa puede ser

medida. En los primeros tres cuartos de 1900, la mayoría de elipsometría fue hecha con una sola longitud de onda. Durante el último cuarto de 1900, elipsometría espectroscópica ha evolucionado de manera significativa y elipsometría de una sola longitud de onda se ha optado por utilizar en metrología de rutina y estudios en tiempo real rápidos en muestras bien estudiadas.

La técnica elipsometría está basada en la manipulación del estado de polarización con ayuda de elementos polarizadores auxiliares y una muestra a medir. La configuración básica (PCSA) de un elipsometría se muestra en la Figura 3.2, que consiste en una fuente de luz, un polarizador lineal (P), un retardador (también llamado compensador, C), muestra (S), polarizador lineal (llamado analizador, A) y un detector. El brazo con la fuente, polarizador y retardador prepara un estado de polarización conocido de luz incidente sobre la muestra. Un esquema PCSA alternativo consiste en posicionar el compensador entre la muestra y el analizador.

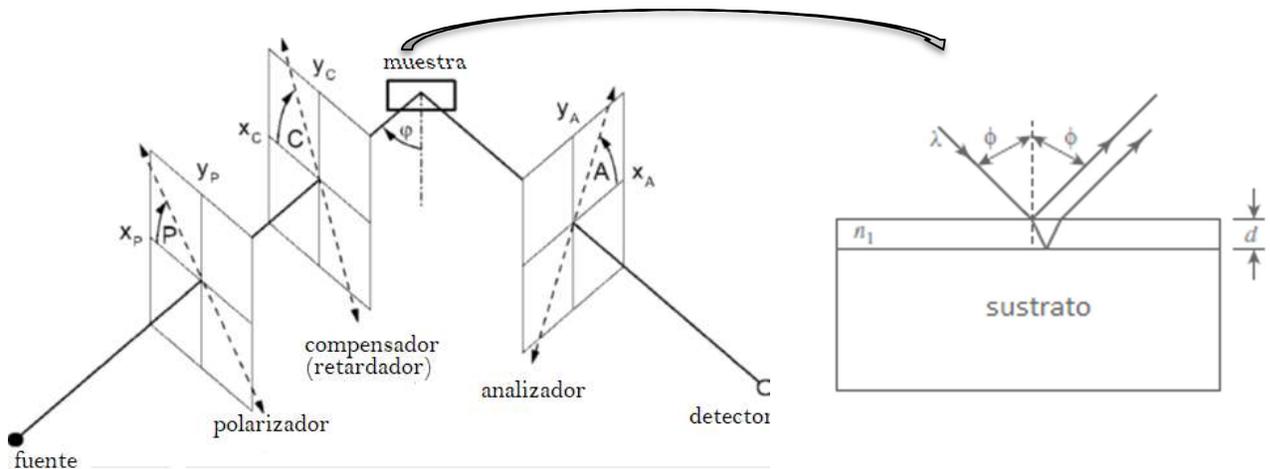


Figura 3.2 Elipsómetro con configuración polarizador-compensador-analizador (Polarizer-compensator-sample-analyzer (PCSA) configuration of an ellipsometer)

El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, producido por la reflexión sobre una superficie pulida. El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por dos ángulos (Δ y Ψ) que proporciona el elipsómetro y que

están relacionados con parámetros físicos que caracterizan la superficie iluminada (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción).⁶⁴

La elipsometría de nulidad es una técnica basada en la medición del estado de polarización de la luz. Para ello se hace incidir un haz de luz linealmente polarizada sobre una superficie. Esta luz está constituida por una componente paralela a la superficie y otra componente perpendicular a la superficie. En materiales absorbentes, o múltiples superficies reflejantes, estas dos componentes experimentan diferentes cambios de amplitud y fase durante la reflexión, por lo que la luz reflejada por la muestra está elípticamente polarizada. También se puede tener el caso contrario donde la luz incidente es elípticamente polarizada y la luz reflejada es linealmente polarizada. Si se compara la reflectancia perpendicular R_{\perp} con la reflectancia paralela R_{\parallel} se obtiene una función de los llamados ángulos elipsométricos Ψ y Δ , como se muestra en la ecuación:

$$\rho = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$

En un elipsómetro de nulidad, un haz monocromático, colimado y sin polarizar, que generalmente proviene de un láser, se hace pasar por un polarizador para quedar linealmente polarizado (Figura 3.2). Después el haz atraviesa un compensador (o retardador) que cambia el estado de polarización. Los ángulos entre el polarizador y el compensador permiten obtener cualquier estado de polarización incidente, desde lineal hasta circular. Una vez que la luz es reflejada por la muestra, atraviesa otro polarizador, llamado analizador, antes de ser detectada. El objetivo de la elipsometría de nulidad es encontrar un mínimo en el fotodetector a través de los ángulos del polarizador (P) y del analizador (A). Si se fija el ángulo del compensador (C) y se restringe el intervalo de los ángulos P y A, se pueden obtener dos pares de ecuaciones que relacionan P y A con los ángulos elipsométricos Ψ y Δ delta.

El índice de refracción de la película n_1 (medida del inverso de la velocidad de fase con respecto a la velocidad de la luz en el vacío) y el coeficiente de extinción k_1 (el cual indica qué tan rápido disminuye la intensidad de la luz al pasar a través del material) se obtienen a través de las ecuaciones de Fresnel como funciones de los ángulos elipsométricos y el ángulo de incidencia (φ)⁶⁵. Esto es posible gracias a que existe una correspondencia uno a uno entre

los valores de los ángulos elipsométricos medidos y los valores de las constantes ópticas n_1 y k_1 de ese material para un ángulo de incidencia y longitud de onda dados. Para materiales transparentes el coeficiente de extinción $k_1=0$. También se puede determinar el espesor de la película t en función de los ángulos elipsométricos, conociendo la longitud de onda y el ángulo de incidencia. Sin embargo, en un elipsómetro de longitud de onda fija (λ), cada pareja de valores (Ψ , Δ) puede representar un cierto espesor o ese espesor más un valor periódico debido a la interferencia entre la luz reflejada en la superficie de la película y la luz reflejada en la interfaz película-sustrato (Figura 3.2), por lo que el espesor no queda completamente determinado. La diferencia de fase β entre ambos rayos está dada por la ecuación siguiente, donde n_0 y k_0 son las constantes ópticas del medio incidente ($n_0=1$ y $k_0=0$ para el aire, por ejemplo).

$$\beta = \frac{2\pi t}{\lambda} [(n_1 - ik_1)^2 - (n_0 - ik_0)^2 \sin^2 \phi]^{1/2}$$

En este caso, se utilizó un elipsómetro de nulidad marca Gaertner L117. La longitud de onda incidente fue $\lambda=632.8$ nm proveniente de un láser de He-Ne. Debido a la complejidad del cálculo, existen programas numéricos que determinan n_1 y t a partir de las medidas de los dos pares de ángulos P1, A1 y P2, A2. El cálculo del índice de refracción efectivo de las películas y su espesor se realizó mediante el programa “AUTOST” a partir de las medidas de P1, A1 y P2, A2.

Cabe señalar que el índice de refracción efectivo de una película delgada es muy sensible a su composición, su porosidad y lo abrupto de la interfaz película/sustrato. Además, puesto que en un elipsómetro de nulidad (longitud de onda fija) el espesor d se vuelve una función cíclica de los ángulos elipsométricos, se debe corroborar su medida mediante otra técnica. Como referencia, el índice de refracción del Si cristalino y SiO₂ son 3.42 y 1.46 respectivamente.⁶⁵

3.4.3 Difracción por rayos X (XRD)

También llamada cristalografía por rayos X es la técnica que permite determinar la estructura atómica y molecular de un cristal. Un haz incidente de rayos X es difractado (desviado al pasar por una estructura con diámetro menor o igual a la longitud de onda) en diferentes direcciones específicas al pasar por la estructura cristalina. Al medir los ángulos e intensidades de los haces difractados, un cristalógrafo puede producir imágenes

tridimensionales de la densidad de electrones dentro del cristal. De esta densidad de electrones, se puede determinar la posición promedio de los átomos en el cristal así como sus enlaces químicos, su desorden cristalográfico y más información.

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el científico alemán Wilhelm Conrad Röntgen. Trabajando con un tubo de rayos catódicos (CRT, por sus siglas en inglés) en un cuarto oscuro, descubrió un punto blanco en una película fotográfica después de revelarla. Al no saber que tipo de rayos provenían del CRT, los llamó rayos catódicos. Después, puso la mano de su esposa entre el CRT y la placa fotográfica y después de revelarla, observó la estructura de la mano de su esposa, incluyendo los huesos de los dedos y el anillo de bodas sobre la placa fotográfica.

Las propiedades de estos rayos X fueron investigadas y alrededor de 1912 los principios de la física de difracción y el espacio recíproco fueron desarrollados por Röntgen, von Laue, Ewald, Sommerfeld and Brentano en Munich, Alemania.

Fue en 1914 que Bragg hijo y padre (Leed y Manchester, Reino Unido) introdujeron la cristalografía. Los principios de difracción de polvos fueron descritos en 1916 por Debye y Sherrer (Göttingen, Alemania). En el mismo año, la estructura de LiF fue reportada. Hull (New Haven, EUA) publicó la estructura de α -Fe en 1917.

Los primeros principios del análisis de tamaño de partícula fueron publicados en 1918 por Sherrer.

En 1917 a 1919 Brentano desarrolló en Zúrich, Suiza las ideas del monocromador doblado y óptica de enfoque, pero fue en 1947 que el primer difractómetro de polvos comercial fue introducido por Phillips en los EUA, después de pronto desarrollos de Le Galley (1935), Friedman (1945, Washington, EUA) y Parrish y Gordon (1947, EUA). El archivo de difracción de polvos (powder diffraction file, PDF) de la compañía Dow Chemical, comenzó a finales de los 1930s, y se continuó a partir de 1950 por el comité unido para sistemas de difracción de polvo (Joint Committee for Powder Diffraction Systems, JCPDS), ahora llamado

centro internacional para información de difracción (ICDD), y fue emitido la base de datos PDF cada año con 1000 patrones, esa base contiene ahora un número de patrones en el orden de magnitud de 100000 y es la base de datos más importante en la difracción de polvos de rayos X.

El desarrollo de máquinas calculadoras, y computadoras en los 1950s y 1960s dio pie al potencial completo de la aplicación de la difracción de polvos y cristales singulares, que también dio pie a su automatización.

La difracción por rayos X es actualmente usada en una amplia gama de áreas médicas, económicas y científicas. Como materiales cristalinos exhiben arreglos regulares de átomos, los rayos X se reflejan bajo circunstancias bien específicas. Esto permite el análisis de casi cualquier propiedad del material que depende de la estructura del cristal de materiales. Aún materiales sin estructura cristalina estricta pueden ser analizados siempre y cuando algún tipo de orden exista.

Principios de difracción

Un átomo que está situado en un campo electromagnético oscilará con la misma frecuencia como el campo mismo. Un haz de rayos X es parte del fenómeno electromagnético, por lo que también causará que el electrón oscile si este está en la trayectoria del haz. Cada átomo puede entonces ser considerado como un oscilador independiente emitiendo radiación electromagnética a la misma frecuencia que la radiación primaria. Combinando estas ondas independientes resultará en un frente de onda secundario. La amplitud de este frente de onda depende del número de átomos y su diferencia de fase de oscilación respectiva. Esta diferencia de fase depende de la diferencia de la longitud de trayectoria

Condiciones para la difracción

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre una red cristalina, un arreglo periódico regular de átomos, un haz difractado resultará en ciertas direcciones. Es necesario que las ondas emitidas por los átomos individuales estén en fase entre ellas en la dirección de observación. Figura 3.3 ilustra esto para una fila de átomos separados por una distancia

d. Usualmente una red cristalina es dibujada como un conjunto de líneas paralelas a una distancia d donde todos los átomos están situados en estos planos.

Primero las ondas emitidas por todos los átomos sobre un solo plano deben estar en fase y después todas las ondas emitidas de planos sucesivos.

En este caso se puede probar que todas las ondas dispersadas por átomos estén en fase, véase Figura 3.3. La segunda condición es ilustrada en el Figura 3.4

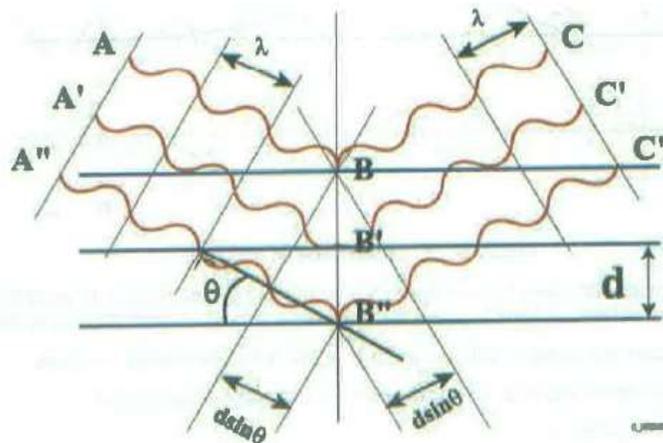


Figure 3.3 Condición I de difracción de rayos X.

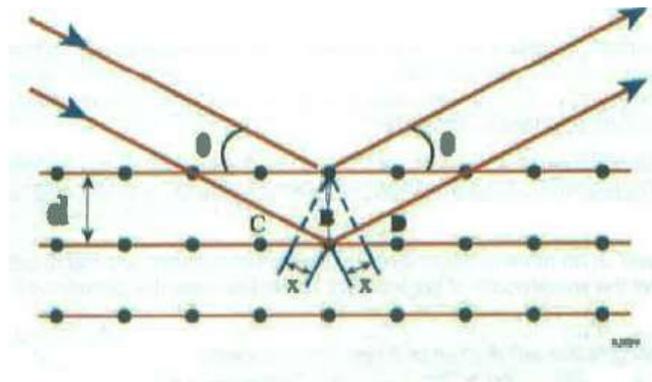


Figura 3.4 Condición II de difracción de rayos X.

Los rayos paralelos con una longitud de onda λ golpean un conjunto de planos cristalinos a una distancia d a un ángulo θ y están dispersados que como se describe previamente.

Reforzamiento sucederá si la diferencia de camino de dos rayos es igual a un número entero de longitudes de onda.

La diferencia de camino es igual $CB+BD$ y entonces

$$CB=BD=d \cdot \sin\theta$$

Esto significa que la condición de reforzamiento es

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

esta es la ley de Bragg. De esta fórmula se puede concluir que para una definición clara del valor d (un solo valor θ) solo un valor para la longitud de onda λ es permitida. El entero n usualmente se escoge como 1.

Otra conclusión es que el valor d depende solamente de los parámetros de celda unitaria, la red cristalina, pero no de la posición de los átomos en la celda unitaria. Esto permite un conjunto completo de aplicaciones donde las dimensiones de celda unitaria son importantes.

La ley de Bragg no toma en cuenta la refracción de los rayos X pero el efecto es muy pequeño (el índice de refracción de del orden de 0.99999) por lo que puede ser ignorado.

Intensidad de una haz de rayos X difractado

La intensidad de una haz de rayos X difractado está influenciado por un número de factores. Los siguientes son seis factores que influyen la intensidad relativa de las líneas difractadas de un difractograma de polvos:

Factor de estructura: un átomo consiste de un núcleo y un número de electrones localizados alrededor del núcleo en orbitas discretas. Cuando el ángulo entre la radiación incidente y la dirección de observación es cero no habrá diferencia de fase entre la onda incidente y la onda en la dirección de observación. La onda resultante tendrá la intensidad posible máxima. Conforme el ángulo aumenta las onda de los electrones más externos salen de fase gradualmente. Su contribución que empieza a cancelar parcialmente las ondas en la dirección de observación y la intensidad de la onda resultante disminuye. Entonces la energía de dispersión de un átomo depende de su número atómico y la dirección de observación. También depende de la longitud de onda del haz incidente porque la diferencia de longitud de trayectoria también es importante. En general el factor de dispersión disminuirá si $(\sin\theta)/\lambda$ disminuye. Esta es la razón por la que a mayores ángulos las intensidades de difracción son

más bajas. La amplitud total de las ondas difractadas es simplemente la suma de las ondas difractadas de cada celda unitaria de la red cristalina. La onda resultante de una celda elemental está hecha de ondas dispersadas de todos los átomos individuales y sus diferencias de fase respectivas. Esta es la energía de dispersión total de la celda elemental o el factor de estructura.

Factor de polarización: el haz incidente que proviene del tubo de rayos X no está polarizado, pero la radiación dispersada o difractada está polarizada. La cantidad de polarización depende del ángulo con el cual el haz incidente es dispersado o difractado. La energía total después de la dispersión es proporcional a $(1 + \cos^2 2\theta)$.

Factor de multiplicidad: El factor de multiplicidad en difracción de polvos depende de la simetría de los elementos de la red cristalina. De la ley de Bragg $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ es obvio que con la radiación monocromática, todos los planos con espaciados d idénticos reflejarán al mismo ángulo θ , que significa que todos contribuyen a la misma intensidad de difracción. Entonces todos los planos (111) en un cristal único contribuyen a la intensidad difractada, estos son los planos (111), (-111), (1-11), (11-1), (-1-1-1), (1-1-1), (-11-1) y (-1-11).

Factor de Lorentz: La intensidad reflejada de un plano cristalino depende del movimiento y velocidad de ese plano durante la orientación de reflexión, que depende de la configuración experimental. En la difracción de polvos (método Laue) este factor es proporcional a $1/\sin^2\theta$. El factor de Lorentz es de hecho el factor del tiempo de reflexión.

Factor de absorción: con el factor de absorción, nos referimos a la absorción del haz incidente y el haz difractado en la muestra. Los factores de absorción en los métodos de transmisión y reflexión son diferentes. En el método de transmisión tanto los haces incidente y difractado son absorbidos en una muestra altamente absorbente, mientras que en la reflexión el haz difractado de la parte cercana a la superficie no son absorbidos, por lo que las intensidades son relativamente altas.

Factor de temperatura: los movimientos de átomos y moléculas en un cristal dependen de la temperatura del cristal, lo que se conoce como movimiento Browniano. Las amplitudes de estos movimientos aumentan con la temperatura. Un pequeño desplazamiento causado por los movimientos causa una diferencia de fase pequeña, que debilita la intensidad, por lo que entre

mayor sea la temperatura, las intensidades de difracción son más débiles. Cuando la temperatura alcanza el punto de fusión del material bajo investigación la red cristalina desaparece y la intensidad de la reflexión se fusionará con el fondo.

Efectos de extinción: la extinción primaria del haz difractado es generado por la reflexión secundaria de la parte inferior de los planos atómicos, que causa una diferencia de fase de π con el haz incidente original cancelando parte de este. Las intensidades de cristales orientados perfectamente son inferiores a las esperadas debido a que todos los planos están perfectamente orientados y la segunda reflexión de la parte inferior serpa significativa. En muestras de polvos de grano pequeñas perfectamente aleatorio cada cristalita separada está hecha de muchos bloques de mosaico que son ligeramente mal orientando para que la probabilidad de la reflexión secundario sea reducida. La extinción secundario sucede cuando el haz primario es reducido porque una gran elección se llevó parte de este (como un haz secundario), por lo que hay menor haz primario para cristalitas más profundas. En conclusión, se suele decir que en la difracción de polvos la extinción primaria casi no existirá, mientras que la segunda extinción sucederá de manera más frecuente con picos de intensidades muy grandes.

Microabsorción: sucede en muestras de grano grueso que contienen fases con una gran diferencia de absorción de masa. Esto genera los picos menos intensos de las fases con los coeficientes de absorción de masa más grandes. De bajo del tamaño de la cristalita crítica, el efecto desaparece, pero esta es una longitud de onda dependiente y también el ángulo de difracción depende si la cristalita son no esféricas. Por ejemplo, rocas muestras de roca que contienen Fe con un tamaño de cristalita de 10 μm o más grande, usando radiación Cu no pueden ser analizados cuantitativamente. En este caso radiación Co o Fe daría muchos mejores resultados.

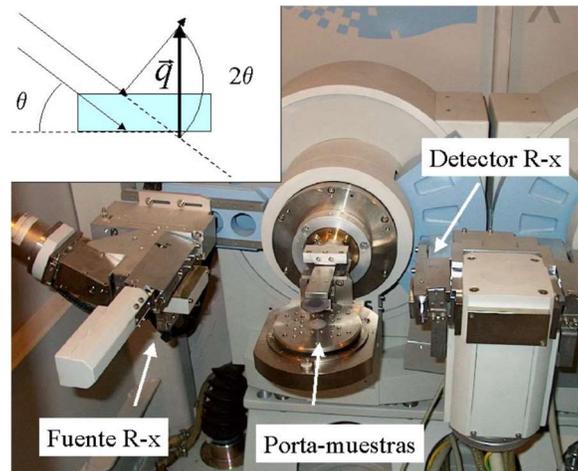


Figura 3.5 Fotografía del interior del difractómetro y esquema de la geometría de Bragg

- Los patrones XRD de las películas delgadas se miden usando cierto tipo de radiación, como Cu K α radiation ($\lambda=0.154056$ nm, 40 kV and 40 mA) (D/MAX2500V, Rigaku, Japan)
- Se aplica una tasa de escaneo para registrar los patrones en cierto intervalo de ángulos.

Usada para determinar la estructura atómica y molecular de un cristal, técnica en la que los átomos cristalinos provocan que un haz de rayos X incidentes difracten en diferentes direcciones. Al medir estos ángulos y las intensidades de estos haces difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen de tres dimensiones de la densidad de electrones dentro del cristal. De la densidad electrónica, las posiciones promedio de los átomos en el cristal puede ser determinado, también sus enlaces químicos, su desorden, etc.

La difracción por rayos X está basada en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y direccionados hacia la muestra. La interacción de rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva y un rayo difractado cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Esta ley relaciona longitudes de onda de radiación electromagnética con el ángulo de difracción y espaciado de la red en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados son detectados, procesados y contados. Difractómetros consisten de tres elementos básicos, un tubo de rayos X, un porta muestras y un detector de rayos X. Los rayos X son generados en un tubo de rayos catódicos al calentar un filamento para producir electrones, acelerando los electrones hacia un blanco por la aplicación de un voltaje y bombardeando el material del blanco para desalojar electrones de capas interiores del material del blanco, y entonces son producidos espectros de rayos X característicos. Estos espectros consisten de varios componentes, el más común es K_{α} y K_{β} .

Un detector registra y procesa esta señal de rayos X y convierte la señal en una tasa de conteo que es entonces enviado a un aparato como una impresora o monitor de computadora. La geometría de un difractómetro de rayos X es tal que la muestra rota en el camino de la trayectoria del haz de rayos X a un ángulo θ mientras que un detector de rayos X es montado en un brazo para reunir los rayos difractados y rotar a un ángulo de 2θ .⁶⁶

En este proyecto se utilizó un sistema de difracción por rayos X modelo Ultima IV de la marca Rigaku.

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

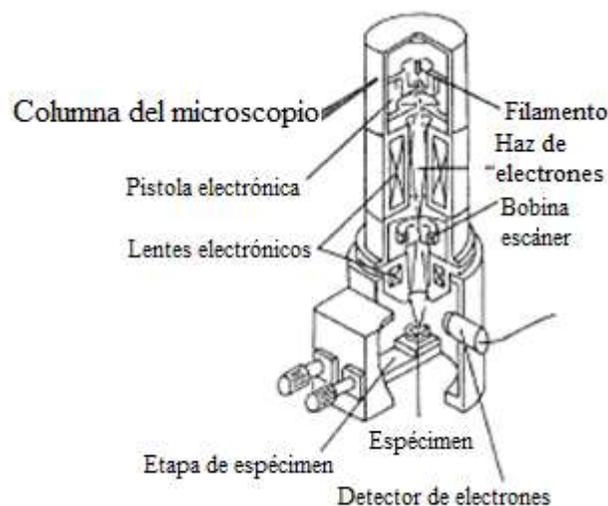


Figura 3.6 Parte principal de SEM, columna electrónica.

Los dos componentes principales de un sistema SEM son la columna de electrones y la consola de electrones (Figura 3.4). La columna de electrones consiste de una pistola de electrones y uno o más lentes de electrones, que influyen las trayectorias de los electrones que viajan hacia abajo a través del tubo de evacuación. La base de la columna es ocupada por bombas de vacío para producir un vacío de alrededor de 10^{-4} Pa.

Pistola y lentes de electrones: la pistola genera electrones y los acelera a una energía en el rango de 0.1-30 keV (100-30,000 eV). El tamaño de punto de una pistola de horquilla de tungsteno es muy grande para producir una imagen clara a menos que las lentes de electrones sean usadas para desmagnificarla y colocar un punto de electrones concentrado sobre el espécimen, como se muestra en la Figura 3.4.2. La mayoría de SEMs pueden producir un haz de electrones en el espécimen con un tamaño de punto menor a 10nm (100Å) que contiene suficiente corriente de prueba para generar una imagen aceptable. El haz emerge de las lentes finales hacia la cámara de espécimen, donde interactúa con el espécimen a una profundidad de aproximadamente 1 μ m y genera las señales usadas para generar una imagen.

Esta técnica de microscopía electrónica es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Los electrones interactúan con átomos en la muestra, produciendo varias señales que contienen información acerca de la topografía y composición de la superficie de la muestra. El haz de electrones es escaneado en un patrón de escáner raster, y la posición del haz es combinado con la señal detectada para producir una imagen. SEM puede obtener resolución menor a 1 nm.

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio que trabaja barriendo un haz de electrones concentrado sobre una muestra de interés. Los principales componentes del SEM incluyen una fuente de electrones, una columna por donde electrones viajan con lentes electromagnéticos, un detector de electrones, una cámara para muestras y una computadora y pantalla para visualizar imágenes. Los electrones son producidos en la parte superior de la columna, acelerados en dirección hacia abajo, pasan a través de una combinación de lentes y aperturas para producir un haz enfocado de electrones que impacta la superficie de la muestra. La muestra es montada sobre una plataforma en el área de la cámara y a menos que el microscopio está diseñado para operar a bajos vacíos, tanto la columna como la cámara son

evacuados por una combinación de bombas. El nivel de vacío alcanzado dependerá del diseño del microscopio.⁶⁷

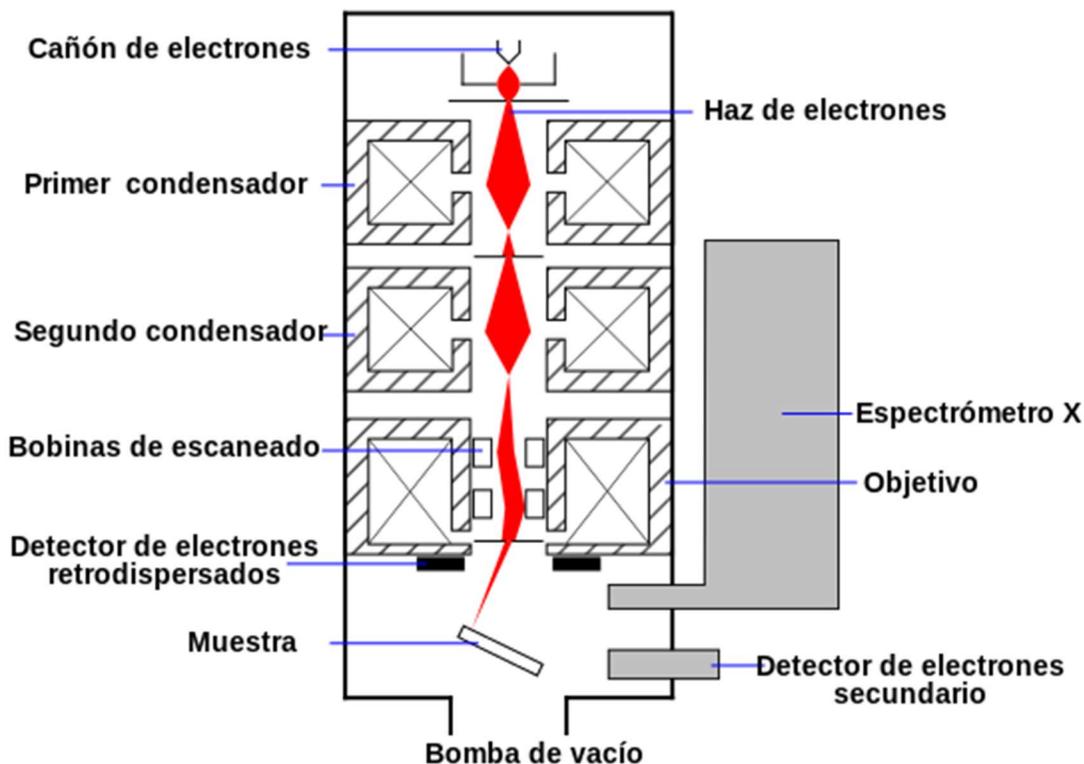


Figura 3.7 Microscopio electrónico de barrido

La posición del haz de electrones sobre la muestra es controlada por bobinas escáner situadas sobre lentes objetivos. Estas bobinas permiten que el haz sea escaneado sobre la superficie de la muestra. El raspado o escaneado del haz, como el nombre del microscopio sugiere, facilita información acerca del área definida en la muestra a ser reunida. Como resultado de la interacción electrón-muestra, un número de señales son producidas. Estas señales son entonces detectadas por detectores apropiados.

3.3.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) es una técnica espectroscópica atómica basada en el efecto fotoeléctrico que es capaz de dar información atómica y molecular acerca de la superficie del material. Ya que la técnica provee con una análisis cuantitativo de la composición de la superficie, también es llamado espectroscopia de electrónica para análisis

químico (ESCA). Esta técnica fue desarrollada en mediados de los 1960s por el profesor Kai Siegbahn en Uppsala University Sweden quien más tarde recibiría el premio nobel por su trabajo pionero en 1981. En XPS, la muestra es irradiada con rayos X y átomos de la superficie emiten electrones después de una transferencia de energía directa a los electrones. La energía de los electrones es medida y el átomo emisor (excepto H y He) puede ser identificado de la energía electrónica característica. Además, la resolución de altas energías de espectrómetro electrónico hace posible obtener información química de enlaces atómicos. XPS está basada en el fenómeno de fotoionización usando rayos X suaves en el rango de 200-2000 eV. Cuando la energía del fotón es más pequeña que las energías de enlace de los electrones de la capa interior, el fotón interactúa con niveles de valencia de la molécula o el sólido, que lleva a la ionización por remoción de uno o más electrones de valencia. XPS es usado entonces para examinar niveles centrales y subsecuentemente para estudiar la composición y estados electrónicos de la región superficial de la muestra por un análisis de energía dispersiva de los fotoelectrones centrales emitidos. Dado que hay una energía de enlace característica asociada con cada orbital atómico para cada elemento, por lo tanto, cada elemento dará pie un conjunto característico de picos en el espectro fotoelectrónico en energías cinéticas determinadas por la energía del fotón y las energías de enlace respectivas. La presencia de picos a ciertas energías indica por lo tanto la presencia de un elemento en específico en la muestra bajo estudio, por lo tanto la intensidad de los picos está relacionada a la concentración del elemento dentro de la región muestreada. Es posible identificar el estado químico cuando la precisión de la medición es del orden de 0.1eV. Pequeños cambios en la energía de enlace (desfase químico) podrían ser usado para obtener información relacionada con el ambiente químico del elemento. XPS es una técnica sensible a superficie dado que la energía técnica de los electrones de ajuste limita la profundidad de la cual puede salir. Este provee interpretación de datos directos e información de enlace químico. Aunque con la llegada de fuentes de radiación de sincrotrón (SR), un rango de energía más completo de 5-5000eV de fotones es posible.

El equipo de XPS consiste en una fuente de radiación de energía fija (fuente de rayos X o sincrotrón), un analizador de energía electrónica para los fotoelectrones (que pueden dispersar los electrones emitidos de acuerdo a la energía cinética y por lo tanto medir el flujo de electrones emitidos de una energía en particular) un ambiente al alto vacío (para permitir

que los fotoelectrones emitidos sean analizados sin interferencia de las colisiones en fase gaseosa) y un detector de electrones. Dado que la energía del fotoelectrón depende de la energía de los rayos X, la fuente de excitación debe ser monocromática. Los fotoelectrones emitidos tendrán por lo tanto energías cinéticas en un rango de 0-1250eV para fotones MgK α o 0-1480eV para fotones Al K α . Dado que tales electrones tienen un rango de interacción muy corto en sólidos, la técnica es necesariamente sensible a la superficie limitada a unos cuantos micrómetros.

El diagrama esquemático mostrando los componentes lógicos de un sistema XPS están ilustrados en la Figura 3.5. Rayos X iluminan un área de la muestra provocando que electrones sean expulsados con un rango de energías y direcciones. La óptica de electrones, que puede ser un conjunto de lentes magnéticos y electrostáticos recogen una porción de estos electrones emitidos definidos por esos rayos que pueden ser transferidos a través de aperturas y concentrados en la rendija de entrada analizadora. Campos electrostáticos dentro del analizador hemisférico concéntrico (CHA) son puestos para permitir que electrones de solamente cierta energía (energía de paso PE) lleguen a las rendijas detectoras y al detector. Electrones de una energía cinética inicial son medidos al establecer ciertos voltajes para el sistema de lentes (para concentrar los electrones de la energía inicial necesaria en la rendija de entrada y para disminuir su velocidad) para que la energía cinética de estos electrones, después de atravesar los lentes de transferencia, iguale la energía de paso del analizador hemisférico. Para registrar un espectro sobre un rango de energías de excitación, es necesario escanear voltajes aplicados a estos lentes de transferencia y la prescripción de estos voltajes de los lentes se conocen como el conjunto de funciones de lentes. La eficiencia con la cual los electrones son muestreados por un espectrómetro depende en gran parte por estas funciones de lentes. El desempeño del instrumento puede estar comprometido sin funciones de lentes bien sincronizados.

Los instrumentos XPS funcionan de una manera análoga a SEM que usan un haz finamente enfocado de electrones para crear imágenes SEM para observar la muestra y espectros de punto o imágenes para análisis composicionales.⁶⁸

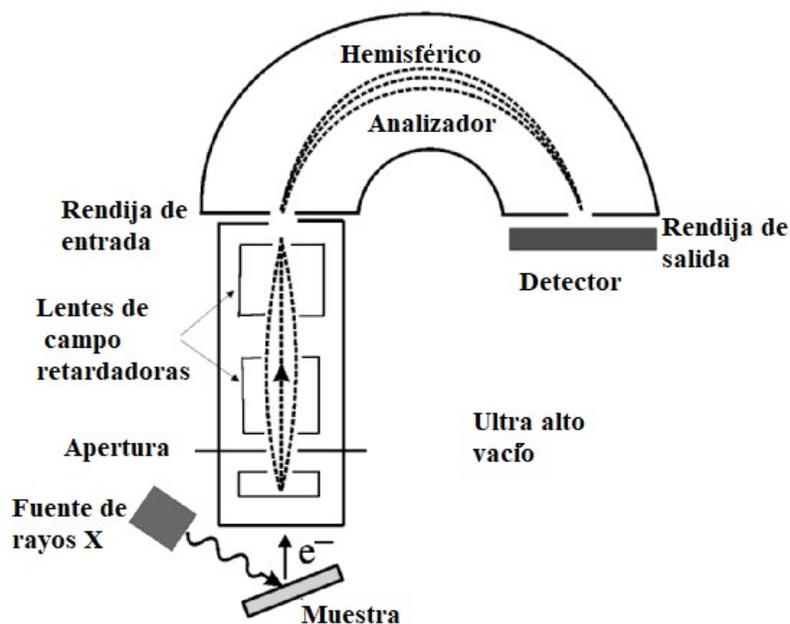


Figura 3.8 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

3.3.6 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de nanonewtons. Forma imágenes de las superficies utilizando una sonda o micropalanca, la cual recorre la muestra haciendo una exploración línea por línea, es decir, escanea la muestra en función de la posición generando una imagen. Esta técnica nos permite obtener imágenes topográficas en 3D, hacer mediciones del orden de los nm, detectar fuerzas de nN, hacer mediciones de viscoelasticidad y dureza de la muestra.

La punta AFM se encuentra montada en una micropalanca, a la cual se le hace incidir un láser, así, cada vez que la punta sube o baja debido a la interacción con la superficie que se encuentra analizando, la micropalanca refleja la desviación del láser a un fotodetector y es interpretada por el software generando una imagen.⁶⁹

El microscopio de fuerza atómica es una combinación de los principios del microscopio de efecto túnel y perfilómetro de estilete. Incorpora una probeta que no daña el material⁷⁰

Esta técnica es ampliamente utilizada en el análisis de nano-materiales, ya que, a diferencia de un microscopio electrónico no requiere trabajar en condiciones de vacío, la muestra no requiere una preparación sofisticada y tampoco es necesario que la muestra a analizar sea conductora o se encuentre recubierta, estas características amplían el rango de muestras que es posible analizar. Se utiliza en campos como biología, materiales, ciencias ambientales, etc. Se puede llevar a cabo análisis sobre muestras sólidas, polvos, películas delgadas, muestras biológicas, etc, sin embargo la muestra debe ser lo más plana y homogénea posible, sin importar si es conductora. No es posible hacer análisis de gases o líquidos.

Las imágenes de AFM de este trabajo se obtuvieron en un equipo Jeol JSPM-4210 con puntas de silicio MikroMasch NSC15 de radio de curvatura < 10nm y en los casos de alta resolución se utilizaron puntas con radio de curvatura ~1 nm (MikroMasch DP15/HI RES/AIBS/15). Las imágenes fueron procesadas y medidas mediante WINSPM Versión 407 (.22), C 1989-1999.

3.3.7 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis) e infrarroja (UV-vis-NIR)

Tipo de espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana e infrarroja cercana, usa longitudes de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas provoca transiciones electrónicas que pueden ser analizadas. Esta técnica se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas y su contenido. Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado. La espectrometría UV-VIS se utiliza con mayor frecuencia en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, usando la Ley de Beer-Lambert:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

donde A es la absorbancia medida, I_0 es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, I es la intensidad de transmisión, L la longitud de ruta a través de la muestra, y c es la concentración de las especies absorbentes. Para cada especie y longitud de onda, ε

es una constante conocida como absorptividad molar o coeficiente de extinción, esta constante es una propiedad fundamental molecular en un solvente dado. La ley de Beer-Lambert es útil para la caracterización de muchos compuestos, pero no sirve como relación universal para la concentración y absorción de todas las sustancias.

El espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra I , y la compara con la intensidad de la luz antes de pasar a través de la muestra I_0 . La relación $\frac{I}{I_0}$ se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje $\%T$. La absorbancia A se basa en la transmisión:

$$A = -\log (\%T)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz, toda la luz pasa a través de la célula muestra. I_0 debe medirse retirando la muestra. En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango ultravioleta o la luz visible. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples. Para una

determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción ϵ frente a la longitud de onda λ . Este gráfico estándar sería efectivamente la concentración corregida y, por tanto, independiente de la concentración. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorción en el espectro es λ máxima. Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones en la anchura de la hendidura (ancho de banda afectivo) en el espectrofotómetro.

Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier o FTIR (por sus siglas en inglés) es una técnica usada para obtener ya sea el espectro infrarrojo de emisión o absorción de un sólido, líquido o un gas. La transformada de Fourier es parte de esta técnica para convertir la información en bruto (raw data) en un espectro real. A diferencia de la espectroscopia UV-vis, FTIR usa un haz que contiene no solo una frecuencia de luz sino varias al mismo tiempo y mide cuánto del haz es absorbido, después el haz es modificado varias veces para tener una combinación diferente de frecuencias, generando varios conjuntos de datos, finalmente se junta la información y se deduce cuál es la absorción a cada longitud de onda. El haz descrito es generado usando una fuente de luz de banda ancha, una que contiene el espectro entero de longitudes de onda, la luz incide sobre un interferómetro del tipo Michelson que tiene varios espejos, uno de los cuales es movable. Conforme el espejo se mueve, cada longitud de onda se bloquea y transmite de manera periódica debido a interferencia de ondas. Diferentes longitudes de onda son moduladas a diferentes tasas, así a cada momento el haz que sale del interferómetro tiene un espectro diferente. La transformada de Fourier es necesaria para convertir los datos de absorción a cada posición del espejo movable a un resultado deseado, absorción a cada longitud de onda.⁷¹

El desempeño fotovoltaico de celdas solares de perovskita son medidas con un simulador solar. La intensidad de irradiación puede ser calibrada con una celda solar de silicón cristalino.⁷²

Los espectros de absorción infrarroja fueron obtenidos en el intervalo de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ con un espectrómetro Nicolet 210.

3.3.8 Espectroscopía fotoluminiscente (PL)

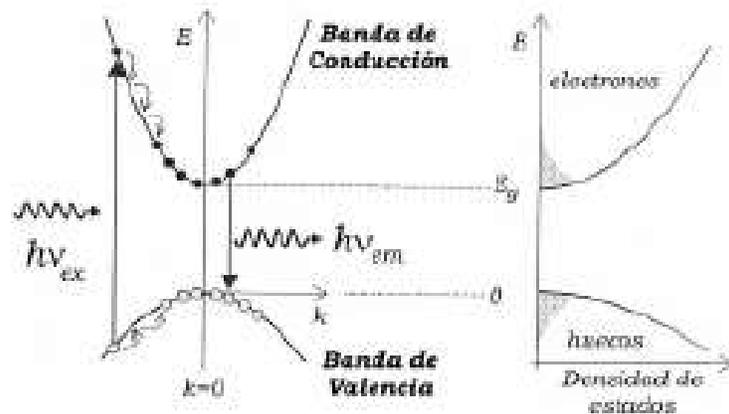


Figura 3.9 Esquema de un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa

Cuando los electrones decaen desde un estado excitado a otro de menor energía, los átomos de un material pueden emitir luz espontáneamente, a esto se le llama luminiscencia. Cuando un material ha absorbido fotones de mayor energía y se observa emisión de luz se dice que existe fotoluminiscencia. La generación de luz por luminiscencia está ligada a los mecanismos de relajación inherentes al material a investigar. Los fotones de excitación provienen de una fuente luminosa, generalmente un láser o lámpara. Esto inyecta electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Para que esto sea posible, la energía de los fotones de excitación debe ser mayor a la brecha prohibida (E_g) del material estudiado. Los electrones inicialmente son inyectados a un estado superior en la banda de conducción y casi inmediatamente pierden energía emitiendo fonones de una determinada energía y momento que satisfacen las leyes de conservación. Este proceso ocurre muy rápidamente en un sólido ($\sim 10^{-13}\text{ s}$) en comparación con los tiempos de recombinación radiactiva ($\sim 10^{-9}\text{ s}$), hasta que los electrones alcanzan el mínimo en la banda de conducción (B_c). El proceso inverso ocurre con los huecos en la banda de valencia (B_v). El electrón sólo puede pasar de la B_c a la B_v emitiendo un fotón cuando existe un estado desocupado en la banda de valencia. Esto produce distribuciones térmicas de electrones y huecos en los bordes

de las bandas lo cual induce una distribución de energías de emisión alrededor de E_g . Sin embargo, el proceso de recombinación de electrones y huecos puede involucrar también estados discretos en medio de la brecha prohibida introducidos por defectos y por la emisión de fonones o electrones Auger. El dispositivo experimental que se utiliza para la espectroscopía de fotoluminiscencia está esquematizado en la Figura 3.7. La muestra es iluminada por un láser o una lámpara. La energía de excitación debe ser superior a E_g para inducir la emisión. La luminiscencia se produce a menor energía y en todas direcciones. Una porción de la luz emitida se enfoca mediante un sistema de lentes hacia la entrada de un espectrómetro. El espectro se registra midiendo la intensidad emitida en cada longitud de onda con un detector que consiste de un tubo foto-multiplicador.⁷³

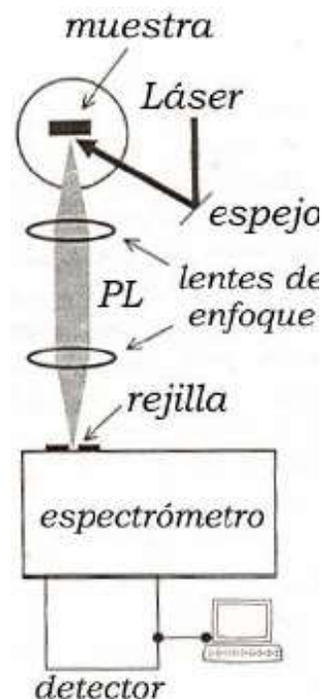


Figura 3.10 Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia.

En nuestro caso, la fuentes de excitación fue una lámpara UV. La radiación emitida por la muestra se enfocó hacia la muestra entre de un monocromador doble marca 1403-SPEX. La detección se realizó mediante un foto-multiplicador RCA-C31034 enfriado termoeléctricamente acoplado a un contador de fotones. El espectro es corregido automáticamente para eliminar las contribuciones atribuidas al dispositivo de medición

Para este trabajo, la radiación emitida por la muestra se enfocó hacia la entrada de un monocromador doble marca 1403-SPEX. La detección se realizó mediante un fotomultiplicador RCA-C31034 enfriado termoeléctricamente acoplado a un contador de fotones.

3.3.9 Espectroscopía de rayos X de energía dispersa o microanálisis por rayos X (EDS)

Es una técnica usada para la caracterización química o el análisis elemental de la muestra. El análisis químico es llevado a cabo al medir la energía y la distribuciones de la intensidad de la señal de rayos X generados por un haz de electrones enfocados.⁶⁴

Para emitir rayos X característicos de la muestra, primero se debe excitar el átomo. Esto se puede hacer por bombardeo con electrones o por irradiación con rayos X. Un electrón es eliminado de una de las capas internas. Dicho estado es inestable y la brecha resultante se llena inmediatamente con un electrón de mayor energía de un orbital atómico superior. La diferencia de energía se libera en forma de un cuanto de rayos X. La radiación de rayos X resultante es característica de la transición y el átomo, que es el elemento.

Para un elemento, se permiten diferentes transiciones, dependiendo de la cáscara de la que proviene el electrón de mayor energía y en qué estado de la energía (cáscara) se debe de rellenar la brecha. Esto da lugar a los cuantos de rayos X, que están marcados con K, K, L, ... La energía de una línea de rayos X (posición de la línea en el espectro) es un indicador de qué elemento es. La fuerza de la línea depende de la concentración del elemento dentro de la muestra.

Además, al disminuir la velocidad de los electrones en el campo de Coulomb de los núcleos atómicos, se forma la radiación de frenado por rayos X, que constituye el fondo continuo del espectro EDS.

El detector mide la energía de cada fotón de rayos X entrante. Si un fotón de rayos X se absorbe en el área sensible del detector, entonces hay pares de agujeros de electrones cuyo número es proporcional a la energía del fotón. Los efectos estadísticos en el detector y el ruido electrónico amplían el ancho natural de la línea, por lo que algunos tipos de detectores deben enfriarse. La resolución de energía típica de un detector EDS es 120-140 eV. Como detector se utilizan diferentes variantes de un detector de semiconductores. Son típicos el

detector de Si (Li), el detector de deriva de silicón y los detectores de germanio de alta pureza.

En el espectro EDS, la intensidad de la señal se representa en función de la energía de los cuantos de rayos X. El espectro EDS consta de picos específicos de elementos y el amplio fondo no específico generado por Bremsstrahlung, energía por desaceleración.

Para la mayoría de los elementos hay varias líneas en el espectro. Al asignar líneas, debe verificarse si todas las líneas de un elemento están presentes y si sus intensidades están en la relación correcta entre sí. En este caso, se deben considerar posibles solapamientos de picos con otros elementos. Esto es especialmente importante en el despliegue máximo cuando hay una superposición de señales de diferentes elementos. Alternativamente, se podrían realizar mediciones adicionales con espectroscopia de rayos X de dispersión de longitud de onda de mayor resolución (WDX).

El análisis cuantitativo de los espectros EDS depende de muchos factores, tales como absorción, fluorescencia, inclinación de la muestra, energía de excitación. El límite de detección se puede estimar aproximadamente en un 0.1% en peso para la mayoría de los elementos de menor número atómico, el límite de detección empeora significativamente. Teóricamente, todos los elementos con números atómicos mayores que cuatro (es decir, de boro) con detectores sin ventanas pueden ser detectados.

3.3.10 Espectroscopía de rayos X de energía dispersa o microanálisis por rayos X (EDS)

La espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS) es útil porque muestra los elementos en una película y los enlaces que existen entre ellos. Para ser más específico, esta técnica muestra la composición elemental a una escala de partes por millón, fórmula empírica, estado químico y estado electrónico de los elementos. Esta técnica se desarrolló por primera vez a mediados de 1960 por Kai Siegbahn y su equipo de investigación.

Los espectros XPS son obtenidos irradiando un material con un haz de rayos X mientras se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie (0 -10 nm). Un espectro XPS es una gráfica del número de electrones detectados contra la energía de enlace de los electrones detectados. Ya que cada elemento produce ciertos picos en la gráfica,

se puede asociar ciertos valores de energía de enlace con el elemento existente en la superficie del material. Estos picos corresponden con la configuración electrónica de los electrones en los átomos.

En la práctica se utilizan ánodos de Mg o Al que emiten rayos X K_α los cuales poseen suficiente energía para excitar electrones orbitales. Los electrones interactúan con los átomos en la superficie por medio del efecto fotoeléctrico causando que sean emitidos fotoelectrones lo cuales tienen una energía cinética de

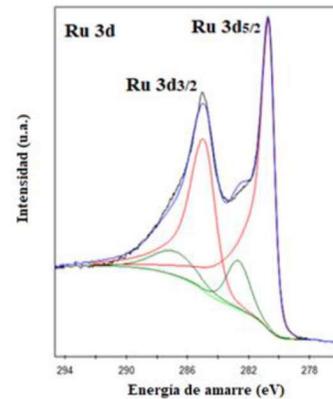
$$E_K = h\nu - E_B - \phi_s$$

donde E_K es la energía cinética, $h\nu$ es la energía del fotón, E_B es la energía de enlace y ϕ_s es la función de trabajo.

Aunque XPS se relaciona principalmente con los fotoelectrones y sus energía cinéticas, la emisión de electrones por otros procesos también sucede. Además de fotoelectrones, electrones Auger son emitidos por la relajación de la energía de los iones después de la fotoemisión.

El espectro de XPS viene dado en intensidad (cuentas por segundo) como función de la energía de enlace (eV). Usualmente se refiere a los picos de fotoelectrones por rayos X usando la notación de acoplamiento espín-orbita ya que es habitual observar los dobletes característicos de este acoplamiento.

Efecto electrónico del acoplamiento espín - órbita						
Orbital	l	s	$j=l\pm s$	Término	Línea XPS	Intensidad relativa
s	0	1/2	1/2	1S	s	---
p	1	1/2	1/2	3P	$p_{1/2}$	1
			3/2		$p_{3/2}$	2
d	2	1/2	3/2	3D	$d_{3/2}$	2
			5/2		$d_{5/2}$	3
f	3	1/2	5/2	3F	$f_{5/2}$	3
			7/2		$f_{7/2}$	4



Orbital = d
 $l = 2$
 $s = 1/2$
 $l-s = 3/2, 5/2$

Figura 3.11 Tabla del desdoblamiento de orbitales debido al acoplamiento espín-orbita

El espectro XPS se puede dividir en dos regiones que dependen de la energía de enlace, de 0 eV- 15eV que corresponde a los orbitales externos de la banda de valencia los cuales están formados por orbitales atómicos principalmente llenos. La otra región corresponde a energías mayores a 15 eV, los cuales presentan una estructura asociada con los electrones más internos de los átomos.

- Método de cuatro puntas de van der Pauw

Es una técnica usada para medir la resistividad y coeficiente Hall de una muestra. Su poder reside en su habilidad para medir de manera precisa las propiedades de una muestra de cualquier forma arbitraria, siempre y cuando la muestra es aproximadamente bidimensional, es decir, que es mucho mas delgada de lo que es amplia, sólida sin hoyos. Este método hace uso de una sonda de cuatro puntos colocados alrededor del perímetro de la muestra, a diferencia de la sonda de cuatro puntos colineales (método Kelvin) que da la resistividad en la dirección marcada, el método de van der Pauw provee de la resistividad promedio de la muestra. Además de la resistividad se puede calcular el tipo de dopaje (tipo P o tipo N), densidad laminar de portadores del portador mayoritario y la movilidad de los portadores mayoritarios.⁷⁵

Capítulo 4. Resultados

4.1 Procedimiento experimental

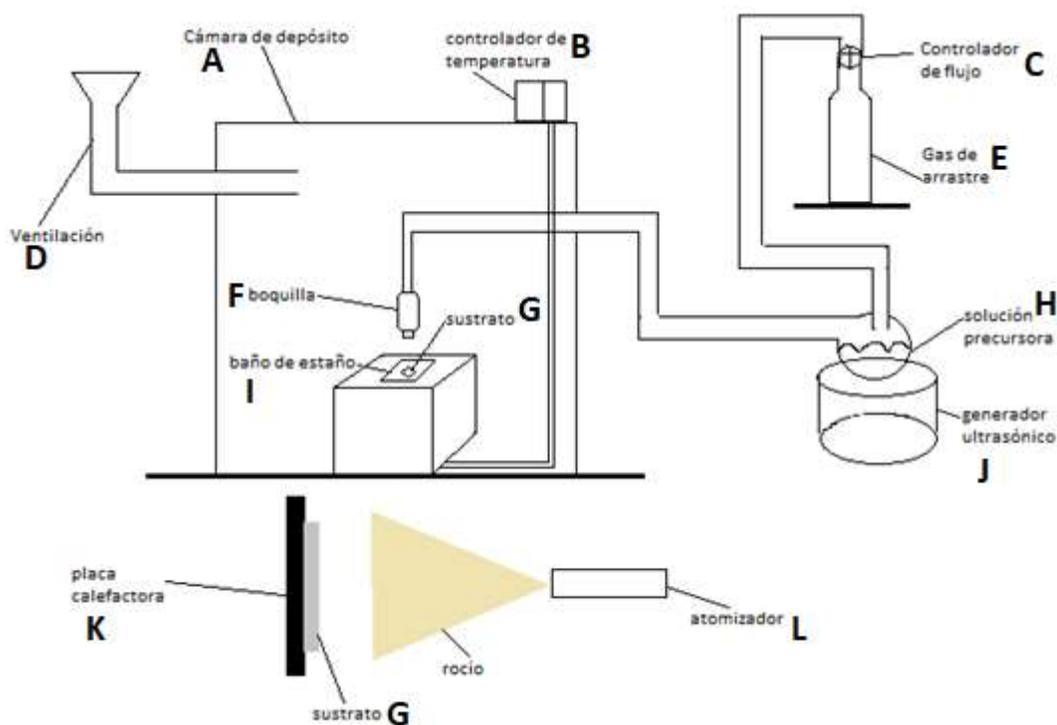


Figura 4.1 Esquema de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico

Se obtuvieron alrededor de 50 muestras por el método RPU, la mayoría de ellos fueron sobre sustratos de vidrio (marca Corning, tipo no estéril, dimensiones 25x75mm y un grosor aproximado de 0.90-1.10mm) y en igual cantidad se realizaron depósitos sobre sustratos de silicio (marca TED PELLA INC, tipo pulido) y sobre sustratos de cuarzo (TED PELLA INC pulido por un lado, de alta resistividad, plano de orientación 110, tipo n). Los reactivos utilizados en la preparación de la solución precursora fueron cloruro de samario (SmCl_3 con una pureza de 99.9%) y cloruro de hierro (FeCl_3 con una pureza de 99.9%) ambos de la marca Sigma Aldrich. Brevemente se explica el proceso de depósito: se cliva el vidrio, silicio o cuarzo a un tamaño menor al diámetro de la boquilla(F) y de mucho menor área al baño de estaño(I). Los sustratos se limpian con acetona utilizando un limpiador ultrasónico (Cole-Parmer modelo 8845-44). Se preparó la solución precursora mezclando ambos reactivos de

manera predeterminada usando un agitador y una placa de agitación magnética (Thermolyne Cimarec 3). Una vez teniendo la solución(H), esta se vierte dentro de una cámara de Pirex que descansa sobre un generador ultrasónico(J) (marca Vitallys Plus) que utiliza agua como transductor. Cuando empieza la generación del rocío este se transporta por aire seco, que se obtiene de un filtro de silica gel, el flujo se controla con un flujómetro Dwyer y se conduce por un sistema de mangueras hacia la boquilla(F) dentro de la cámara de depósito(A). El controlador de temperatura(B) permite variar la temperatura del estaño utilizando resistencias. Se deja el sustrato sobre el estaño por 5 min aproximadamente antes de dar paso al gas de arrastre(E) e iniciar el depósito. Por trabajar con cloruros, es imperativo desechar los gases generados dentro de la cámara, la cámara de depósito cuenta con ventilación(D) para esto. A continuación, se abunda en los detalles:

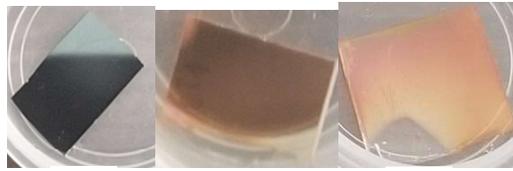
4.1.1 Limpieza de sustratos

Como primer paso, los portaobjetos se clivaron para obtener pedazos de vidrio (de alrededor de 1 cm²) con un cortador de punta de diamante y siguiendo los planos naturales de corte del material.

Posteriormente, a los sustratos se les practicó el procedimiento de limpieza estándar correspondiente a cada uno, el cual consiste en manera general, de un ataque químico con acetona y agua desionizada para la limpieza de los sustratos. Para el uso de silicio y de cuarzo se siguió el mismo procedimiento de limpieza.

4.1.2 Depósito de películas delgadas

Para depositar las películas delgadas de Sm_xFe_yO_z, se preparó una solución líquida a una concentración molar de 0.035M de agua de **FeCl₃** y **SmCl₃**, diluidos en agua **destilada**. Tales películas delgadas fueron depositadas modificando la temperatura del sustrato de silicio, cuarzo o vidrio, así como el tiempo de depósito; el flujo de aire extra seco fue de 10 litros por minuto (LPM), el cual funciona como gas de arrastre para el aerosol de los reactivos en solución acuosa. La distancia de la boquilla al sustrato se mantuvo a un valor fijo de 1 cm.



A **B** **C**

SmFeO ₃	
SiO ₂	

Figura 4.1 Arreglo esquemático de película depositada y fotos de sustratos de silicio(A), cuarzo (B) y vidrio (C) después del depósito (cara de frente) y tratamiento post depósito.

Después del depósito se introdujeron las muestras a una mufla con el fin de *hornearlas* y mejorar su cristalinidad para obtener los resultados deseados. Esta técnica es conocida como un tipo de tratamiento post depósito. Se llegaron a alcanzar temperaturas de 1000°C en la mufla.

A continuación, se presentan fotos de los depósitos obtenidos

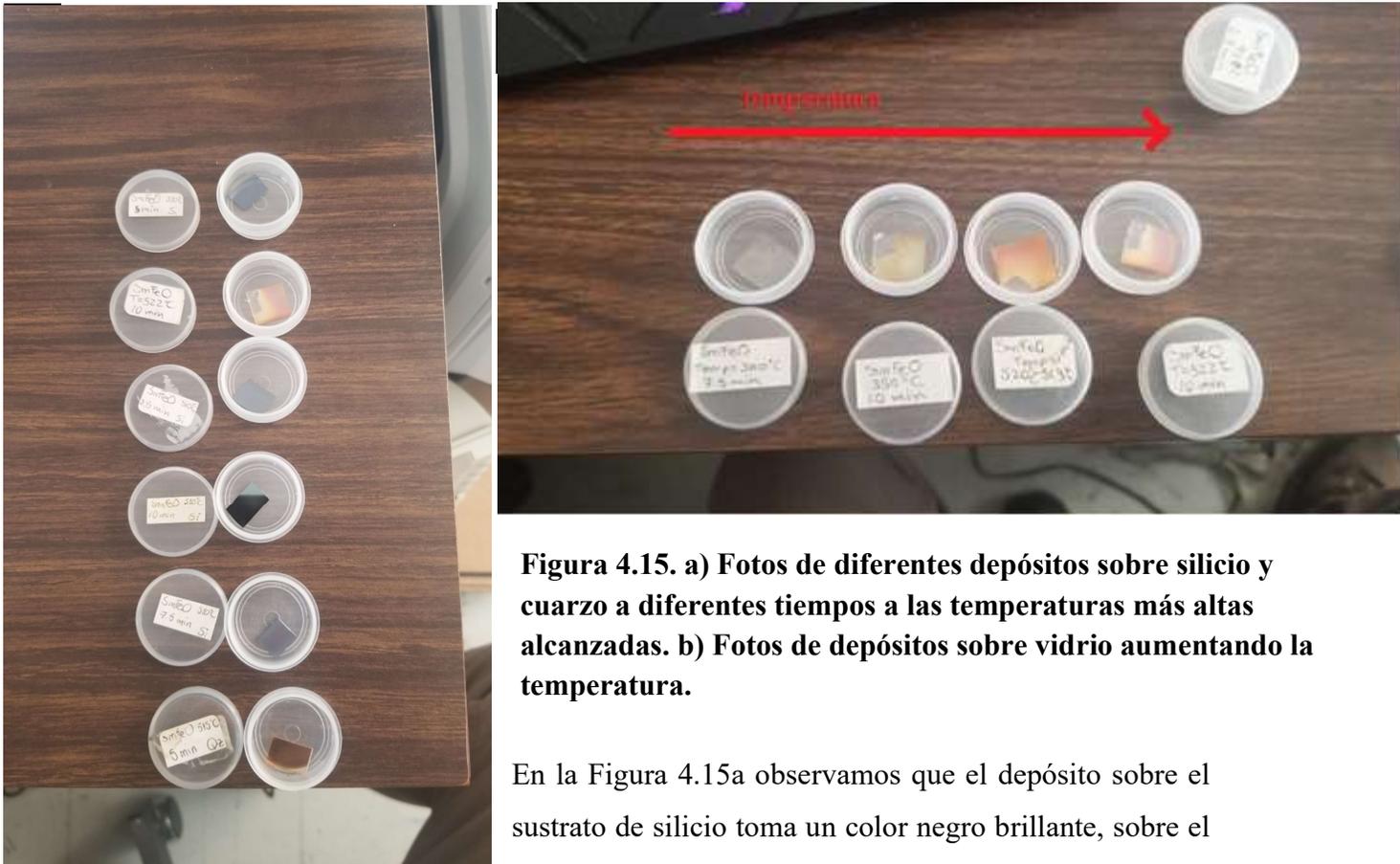


Figura 4.15. a) Fotos de diferentes depósitos sobre silicio y cuarzo a diferentes tiempos a las temperaturas más altas alcanzadas. b) Fotos de depósitos sobre vidrio aumentando la temperatura.

En la Figura 4.15a observamos que el depósito sobre el sustrato de silicio toma un color negro brillante, sobre el

cuarzo un color naranja brillante y sobre el vidrio (Figura 4.15b) un color en la gama de amarillos claros a anaranjados fuertes. En la Figura 4.15b se observa el cambio y la fuerza que toma el color conforme el tiempo y la temperatura de depósito aumenta. La brillo obtenido mejoró en las películas con tratamiento térmico posterior al depósito, razón para especular que la cristalinidad mejoró con el tratamiento.

4.2 Perfilometría

A través de las pruebas de perfilometría se obtuvo los espesores de las diferentes muestras depositadas a diferentes tiempos de depósito. En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos. Como se observa, el espesor de las películas delgadas es una función lineal del tiempo de depósito.

El valor promedio de rugosidad en μm es el valor promedio aritmético de los valores absolutos de las distancias del perfil de rugosidad de la línea intermedia de la longitud de medición. Observamos que en el depósito de mayor tiempo, la rugosidad se dispara hasta 818 μm , mientras que por debajo de 15 minutos, la rugosidad es aproximadamente 300 μm .

Tiempo (min)	Espesor promedio (Å)	Rugosidad Promedio
15	53.670	818
10	7.032	301
7.5	4.573	308
5	2.838	268
2.5	1.851	329

Tabla 4.1 Espesores de las películas delgadas obtenidos en función del tiempo y de la temperatura de depósito.

4.3 Elipsometría

Con esta técnica se obtuvieron valores de índices de refracción, índices de extinción y espesores para películas depositadas sobre silicio a una temperatura de 510°C. Para la película sobre silicio de 510°C a 15 minutos se obtuvieron los siguientes valores para el **índice de refracción**: 2.83, 2.84, 2.64, 2.75 y 2.67 con los cuales se obtiene un valor promedio de **2.75** para el compuesto presentado.

Mediante esta técnica, se pudo confirmar el valor de los espesores previamente mostrados por la perfilometría. Para la película de 5 min se obtuvo un espesor mínimo de 19.8nm y un periodo de 93.5nm, comparando con la Tabla 4.1 se deduce que el espesor calculado es 300nm. Para la película de 7.5 min se obtuvo un espesor mínimo de 29.4nm y un periodo de 145.2nm, por lo que el espesor obtenido es de 465nm. Para la película de 10 min se obtuvo un espesor mínimo de 63.4nm y un periodo de 128.2nm, por lo que el espesor obtenido es de 704.4nm

4.4 Difracción de rayos X (XRD)

Mediante esta técnica se buscó obtener la estructura molecular del compuesto depositado. El patrón XRD obtenido para diferentes temperaturas (Figura 4.3) muestra una elevación o pico no definido en un rango que va de 15° a 35° para 2θ . Tal segmento corresponde al patrón XRD del material del sustrato usado, vidrio. El patrón de difracción de una mezcla es una suma simple de los patrones de difracción de cada fase individual. El patrón de difracción de color azul y rojo, más inferiores, correspondería a un mal patrón del compuesto, uno que considera solo la estructura del sustrato, el vidrio. Al sustraer el patrón del vidrio del resto se obtiene los patrones de la Figura 4.4, aquí se encuentra un pico bien definido para $2\theta=33.23^\circ$ que coincide con uno de los picos del patrón de SmFeO_3 (Figura 4.5), se podría deducir que a mayor temperatura el tamaño de la partícula del producto se incrementó. En XRD, el fondo o background en inglés tiene su origen en la difracción de emisiones no características del tubo de rayos X, dispersión del aire, fluorescencia de la muestra, sobre iluminación de la muestra, etc. En consecuencia, el patrón XRD experimental es una contribución de la difracción de la muestra más un fondo (background). Es por eso que uno nunca tiene intensidad nula aun cuando no se cercano al pico de Bragg.

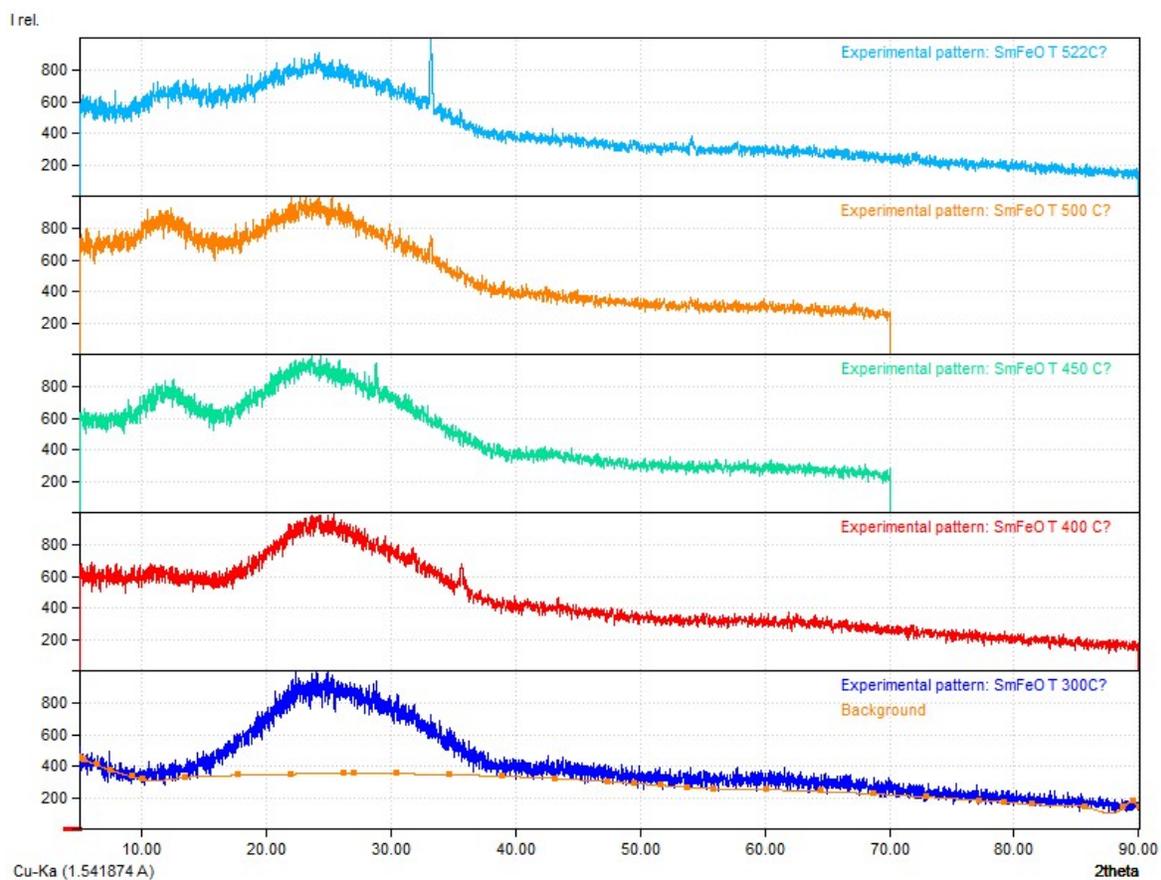


Figura 4.3 Patrones de difracción para el compuesto a diferentes temperaturas, 522°C, 500°C, 450°C, 400°C, 300°C (de arriba hacia abajo) sobre sustratos de vidrio.

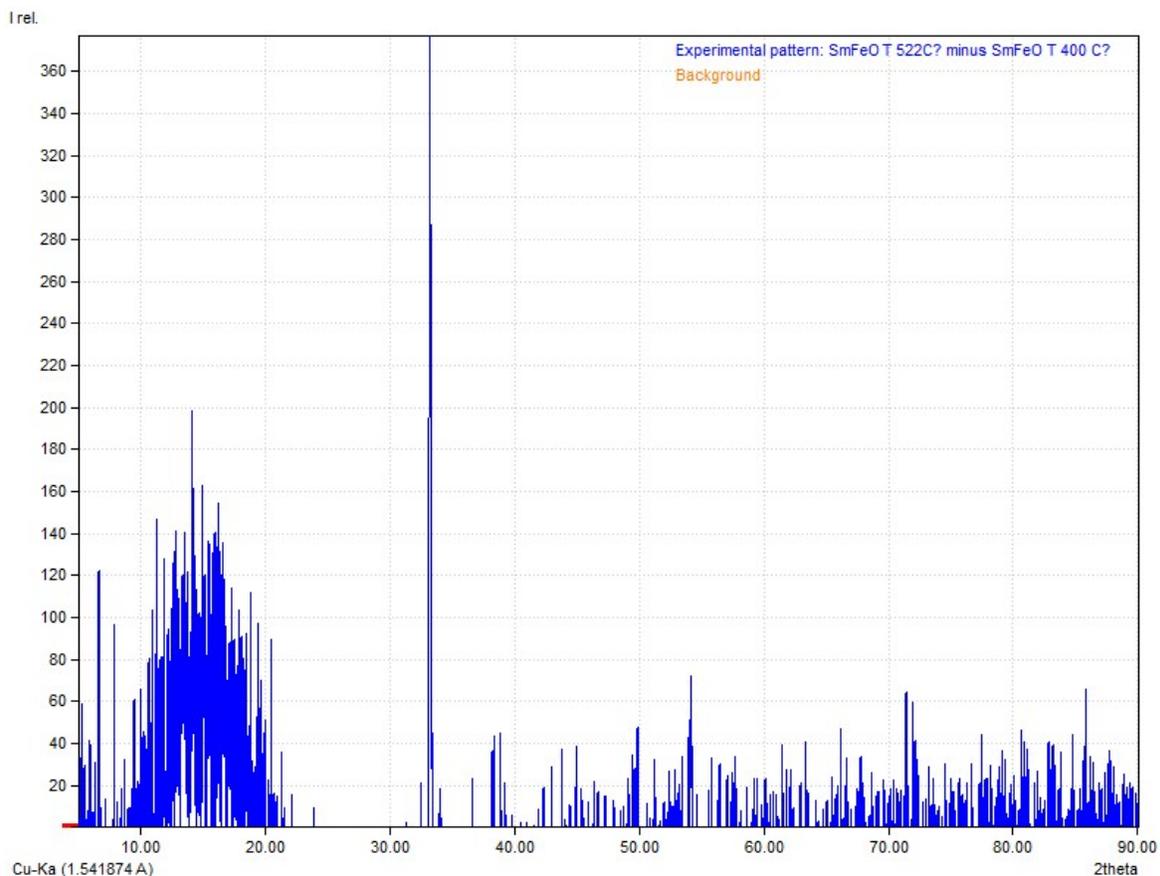


Figura 4.4 Patrón de difracción al restar el patrón de difracción del vidrio (patrón azul claro (Figura 4.3) menos patrón rojo (Figura 4.3)).

El patrón XRD al ser de una película delgada y no de polvo solo se podrán ver los picos de máxima intensidad. Nosotros podemos observar un pico cercano a 32 el cuál coincide para uno de los valores del espectro del mismo compuesto en polvo (22.97° , 25.73° , 32.06° , 32.77° , 33.18° , 46.76° , 53.30° , 59.02° y 68.61°).

El fondo o *background* que se ve en la Figura 4.4 es nulo (solo se aprecia un pequeño segmento en el origen de las escalas) debido a que al hacer una sustracción entre dos espectros que prácticamente tienen el mismo fondo, se cancelan como resultado.

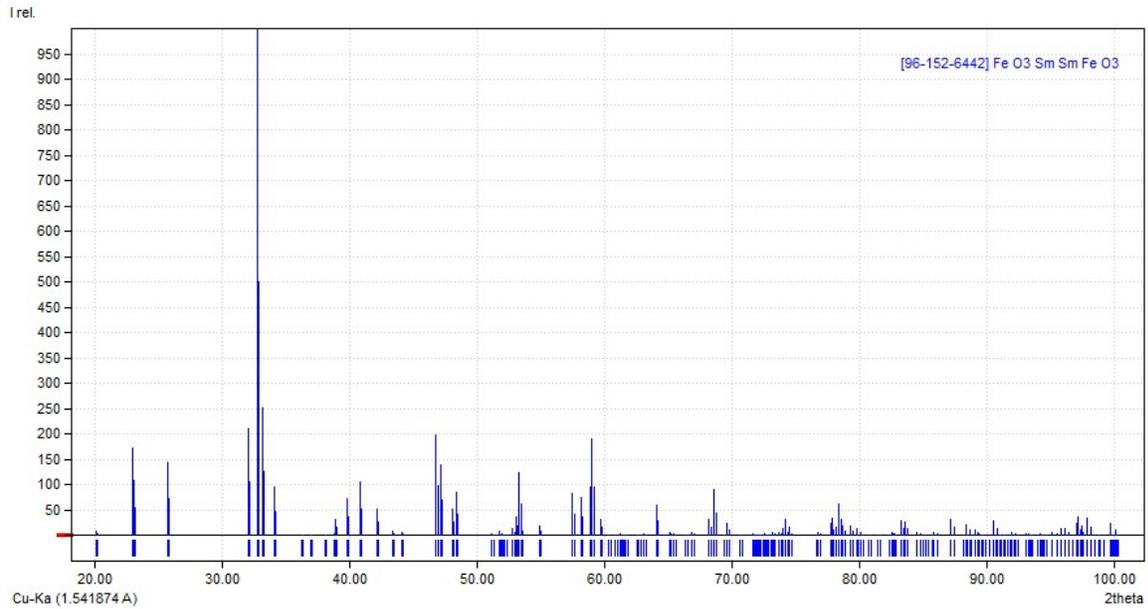


Figura 4.5 Difractograma del SmFeO_3 con el patrón de difracción en forma de barras y tarjeta de identificación JCPDS 86-1330.

4.5 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Cuatro imágenes SEM BSE (back-scattered electron) por contraste del compuesto se presentan anteriormente, la primera presenta una escala mayor a las demás y la última una menor de la misma película, depósito sobre sustrato de silicio de 10 minutos de depósito a 510°C con tratamiento posterior térmico de 1000°C por 24h.

En la Figura 4.6 se tiene la vista superior de la película a una escala de $30\mu\text{m}$. Hay presencia de cúmulos, los puntos blancos, y una serie de cuadrados delimitados por regiones blancas. Está imagen ya muestra estructuras nanométricas.

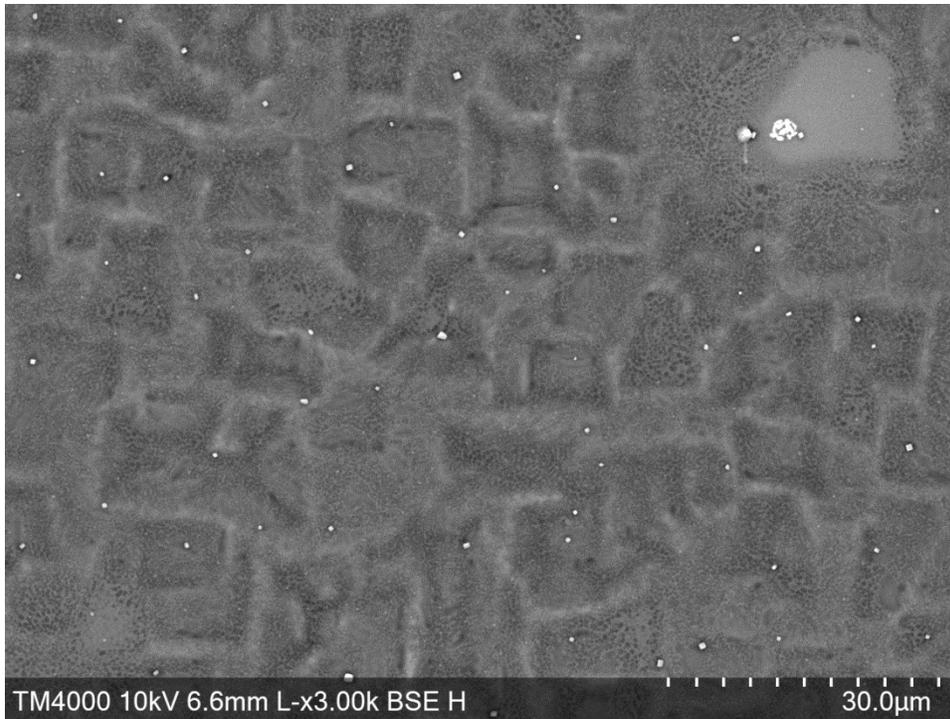


Figura 4.6 Imagen SEM superficial a una escala de 30µm

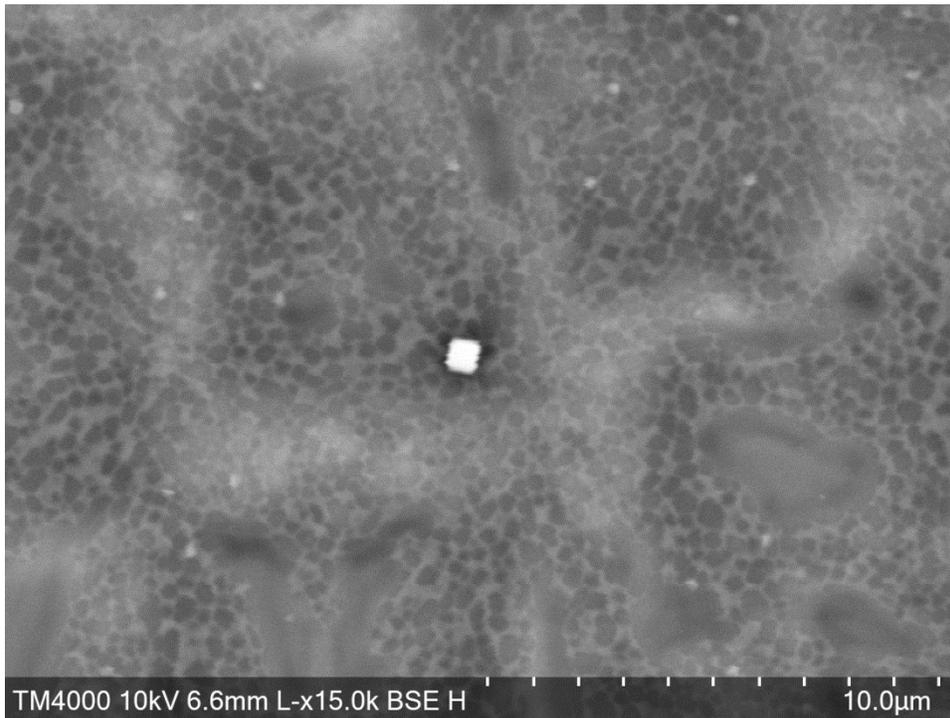


Figure 4.7 Imagen superficial SEM a una escala de 10µm

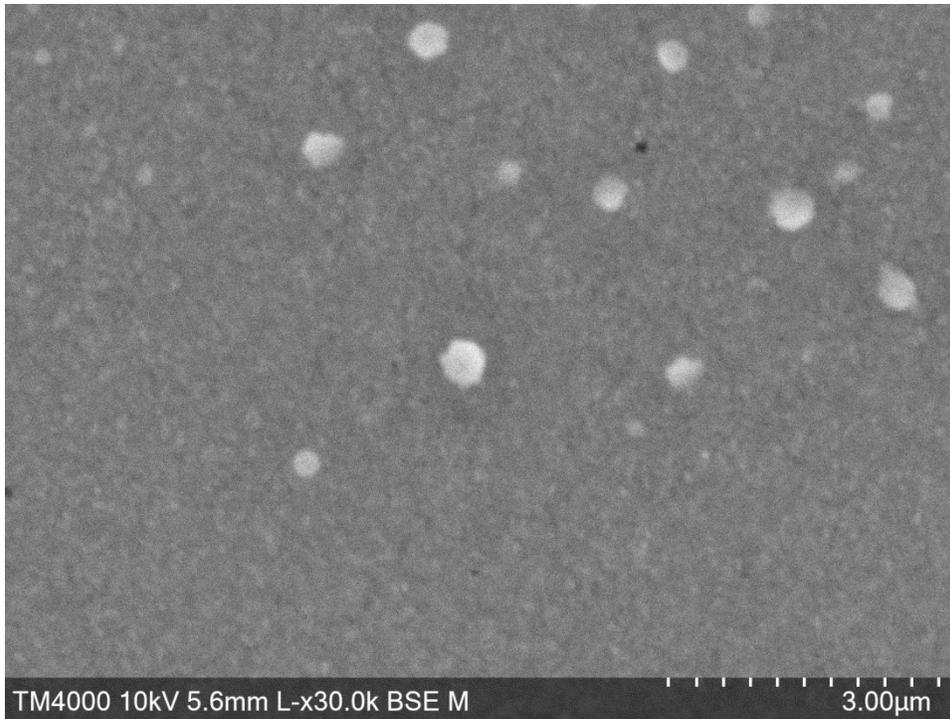


Figure 4.8 Imagen superficial SEM de las partículas de $\text{Sm}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$

La Figura 4.7 es un acercamiento a una región de la Figura 4.6, es la vista superior de la película a una escala de $10\mu\text{m}$. Se puede apreciar con mayor detalle varios de los cuadrados grisáceos delimitados por regiones blancas de la figura anterior. Por ser una imagen por contraste, la escala de grises, de blanco a negro, nos habla de cuán pesado es el elemento ahí asentado. Si el color tiende a negro el elemento debe tener un número atómico pequeño, si el color tiende a blanco, el elemento debe tener un número atómico grande. Bajo la suposición de la presencia de Fe, O y Sm. Las zonas más blanquecinas, como los contornos y los cúmulos blancos, corresponden al samario, las zonas más oscuras corresponden al oxígeno y las zonas grisáceas al hierro. Hay un asentamiento con corte transversal cuadrado (cuadro blanco) con volumen cúbico posiblemente. El resto de la imagen tiene un patrón en escala de grises. Cada mancha tiene una diámetro aproximado de 400 nm (usando software tracker), tamaño que se ha registrado para los depósitos de SmFeO_3 en algunos artículos.⁸³

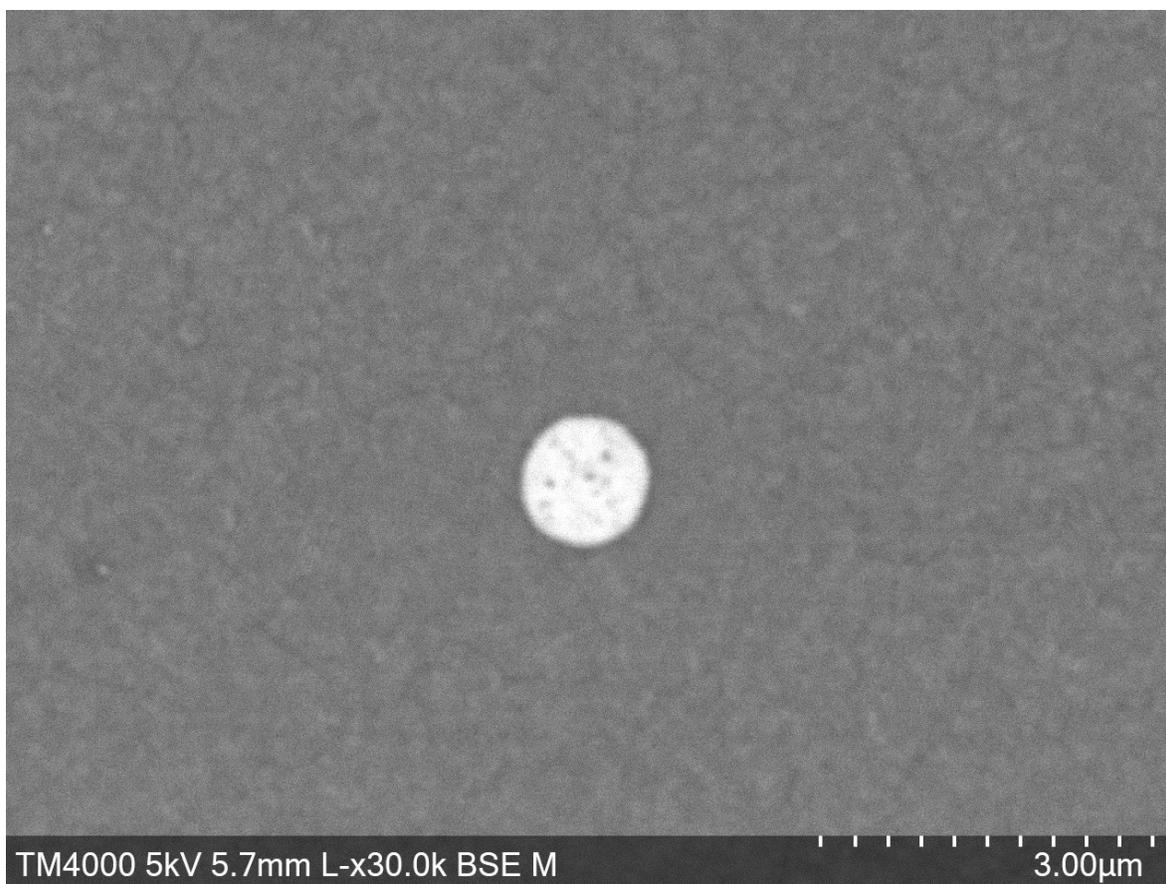


Figure 4.9 Imagen superficial SEM de las partículas de $\text{Sm}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$

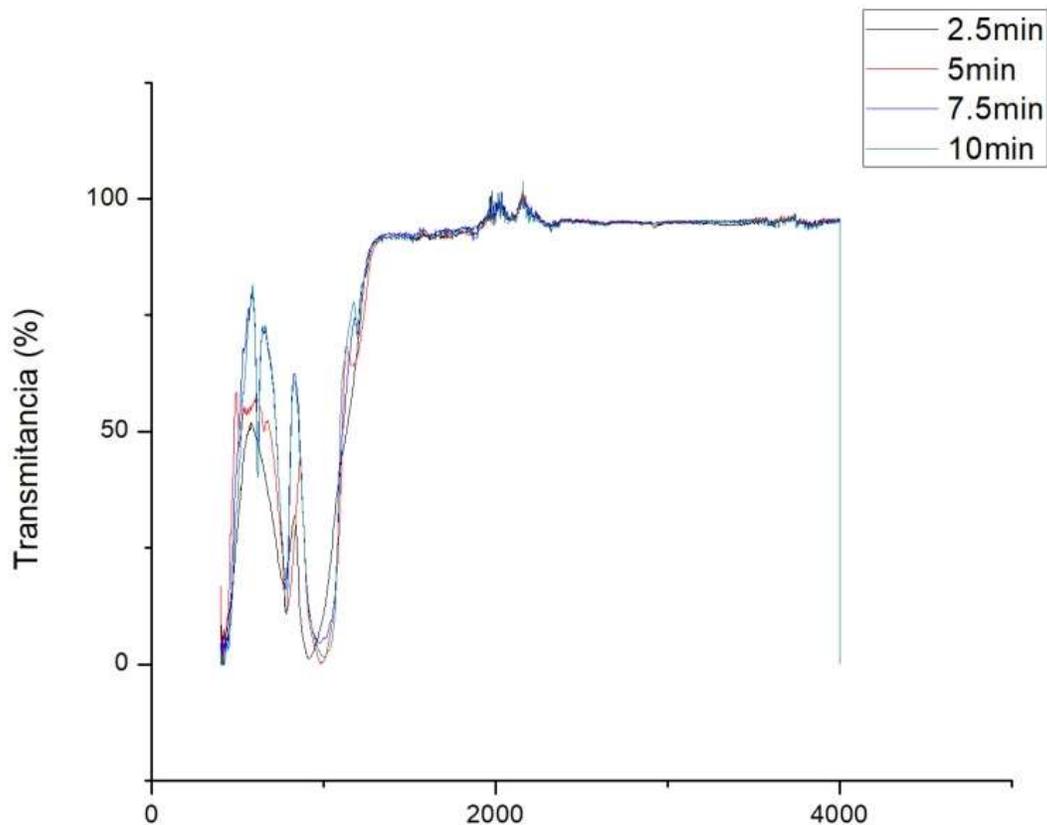
En la Figura 4.8, un acercamiento a otra subregión de la Figura 4.6 pero ahora con un acercamiento hasta la escala de $3\mu\text{m}$ presenta partículas esféricas con un tamaño en el rango de 260 a 500 nm. La distribución del tamaño de la partícula puede ser también analizada a través del software tracker. El tamaño de la partícula está en el rango de $0.1\mu\text{m}$ a $0.52\mu\text{m}$, con la mayoría de las partículas en el rango de 0.36 a $0.47\mu\text{m}$. El resto de la imagen presenta un depósito homogéneo con una tonalidad gris con pequeñas regiones más blancas, por lo que puede tratarse de grandes cantidades de oxígeno y hierro, pero menor cantidad de samario.

La Figura 4.9 es otro acercamiento a una de las partículas esféricas usando la escala anterior. Hay un cúmulo esférico aún más grande, no totalmente uniforme, con porosidades, con un diámetro de aproximadamente 1167 nm . Por el color, el cúmulo debe ser de samario. El resto de la imagen tiene una tonalidad homogénea, por lo que debe ser un asentamiento homogéneo de hierro y oxígeno.

4.6 Espectrografía infrarroja y ultravioleta (IR/UV spectrography)

La figura 4.10 es el espectro IR de transmitancia en un rango de 500 a 4000 cm^{-1} . Lo que se puede ver es que el material depositado tiene mayor transmitancia en el rango IR cercano ($>2000 \text{ cm}^{-1}$). Como se muestra en la figura, para tres de las 8 películas, el espectro IR de la

a) película muestra una alta transmitancia para una longitud de onda que va de los 1350 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , con una ligera perturbación alrededor de los 2000 cm^{-1} , alcanzando ahí ser transparente, la película presenta un valor de transmitancia promedio comprendido entre 85% y 90%. La película sobre cuarzo de 10 minutos tiene un transparencia en el rango visible de 0% a 85%.



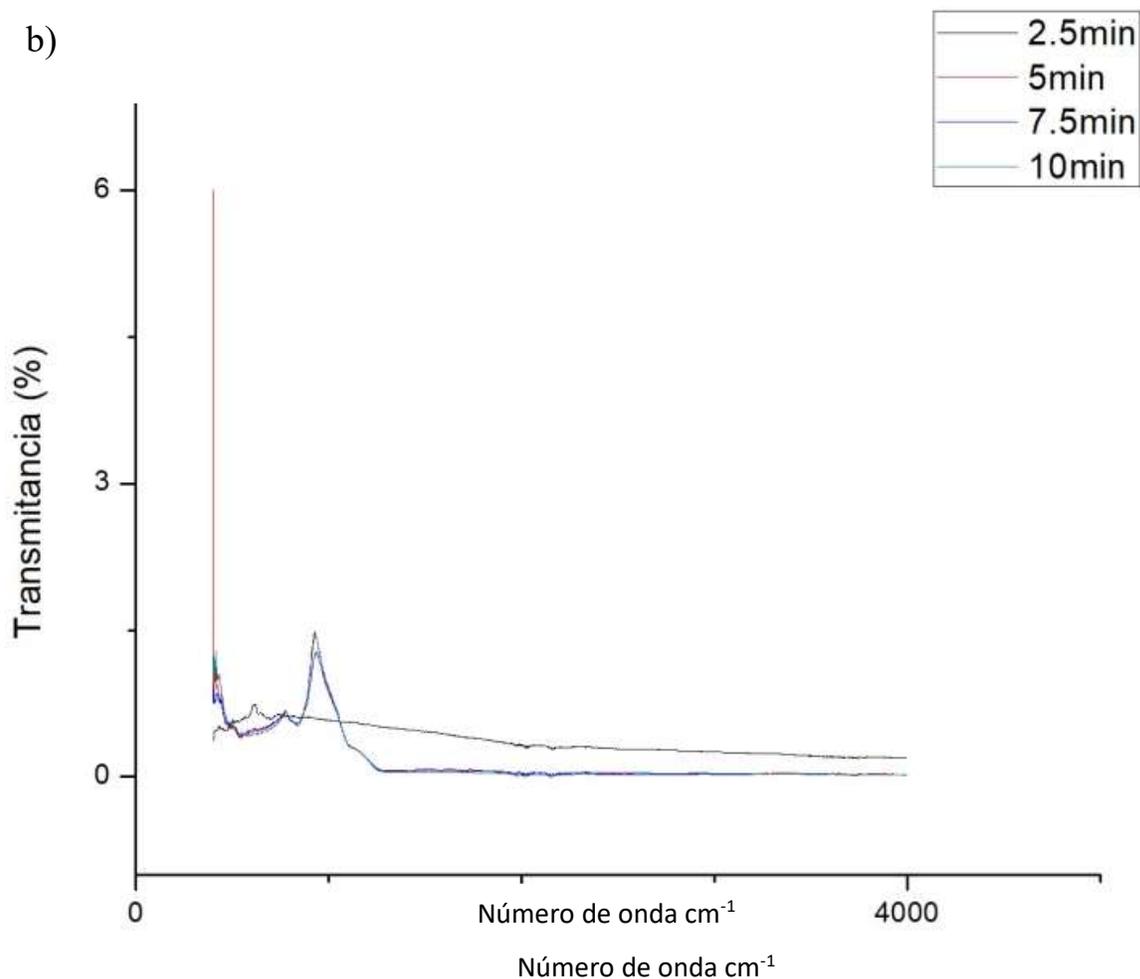


Figura 4.10 Espectro infrarrojo de la película delgada sobre cuarzo (a) y sobre silicio (b) a diferentes tiempos de depósito.

El espectro FT-IR del compuesto SmFeO_3 se da en la Figura 4.11. Los picos cercanos a las perturbaciones en el espectro IR están asociados a los modos de vibración de los enlaces presentes en el compuesto. Para SmFeO_3 , a los modos de estiramiento del enlace Sm-O se les atribuye a los picos cercanos a $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (número de onda), $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para el octaedro FeO_6 , alrededor de 465 cm^{-1} está relacionado con la vibración de doblamiento del enlace O-Fe-O. Y alrededor de 621.6 cm^{-1} se le atribuye a la vibración de alargamiento del enlace Fe-O.¹ La banda cercana a 2360 cm^{-1} representa las vibraciones de doblamiento y de estiramiento del enlace C=O del CO_2 absorbido del aire y los picos cercanos a 1500 cm^{-1}

están asociados a la presencia de CO_3^{2-} que es usualmente obtenido en el espectro cuando el espectro FT-IR es preparado en aire.^{76, 77, 78}

Considérese que el infrarrojo medio está en $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (0.7-2.5 longitud de onda (mm)) y el infrarrojo lejano está en $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ (25-1000 μm) que se encuentra adyacente a la región de microondas.^{79, 80, 81}

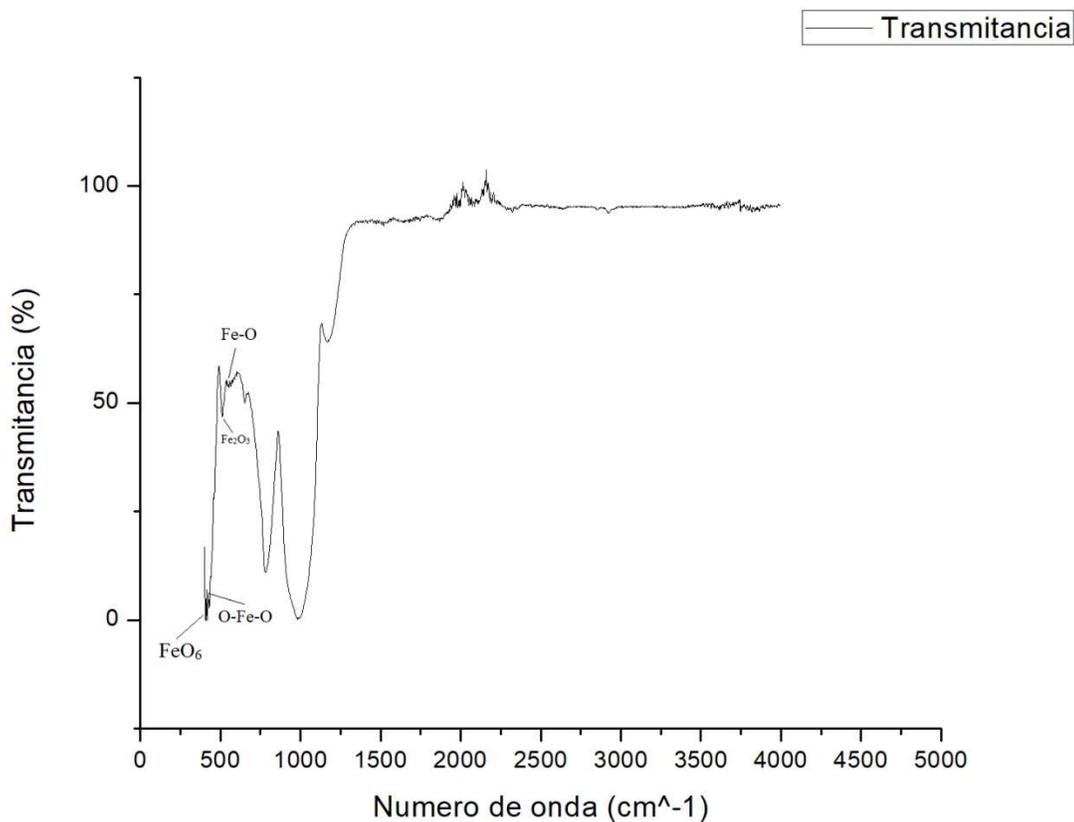


Figura 4.11 Espectro infrarrojo de la película delgada sobre cuarzo a 5 min de depósito a 510°C, mostrando las bandas de absorción según modos vibracionales.

Figura 4.13 indica la absorción y las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ derivadas del espectro UV-Vis del compuesto SmFeO_3 . La Figura 4.12 exhibe que existe una amplia banda de absorción en la región visible, que ilustra que los compuestos de SmFeO_3 pueden absorber cantidades significantes de luz visible. Además La brecha de energía de banda puede ser calculada por la ecuación (1). Por transición electrónica directa donde A , E_g y $h\nu$

representan una constante, La brecha de energía de banda y la energía fónica incidente, respectivamente

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

La brecha de energía fue estimada de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ al extrapolar a cero la porción lineal de $(\alpha h\nu)^2$. Según la Figura 4.12, la brecha de banda óptica de SmFeO_3 es aproximadamente 3.2eV, la cual es cercana al valor reportado en la literatura.⁸²

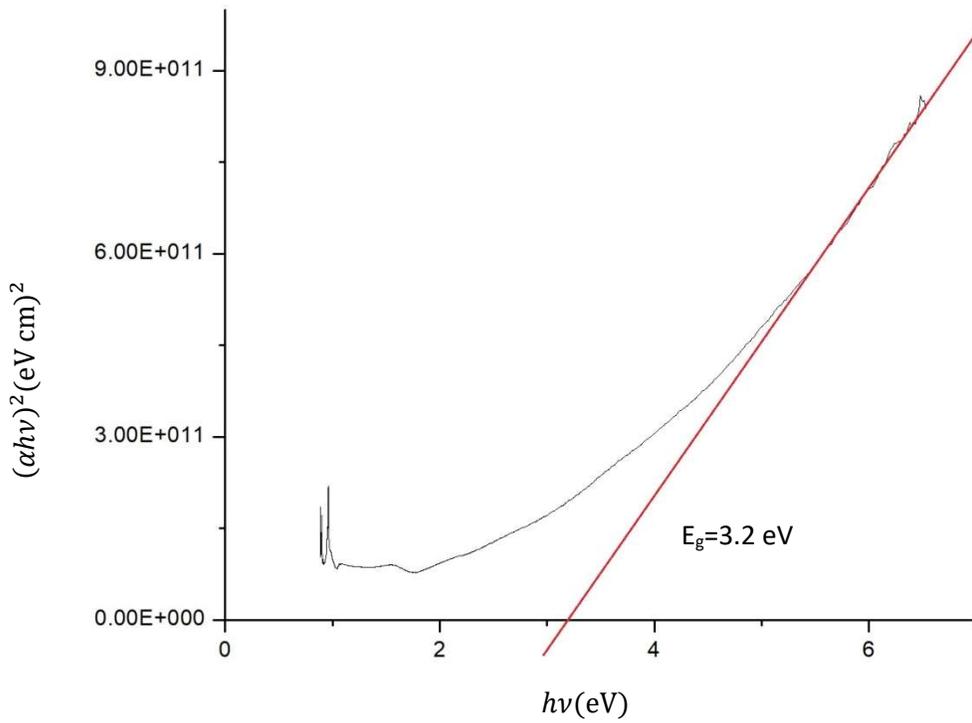
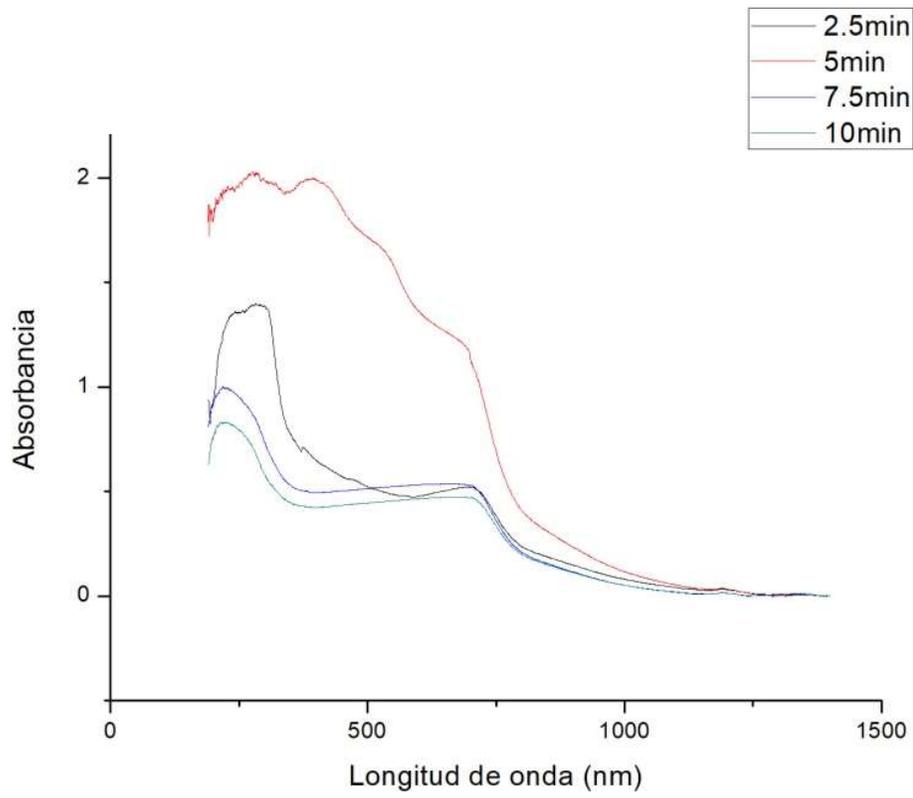


Figura 4.12 Comportamiento del gap óptico para película de 5 min sobre silicio a 510°C.

a)



b)

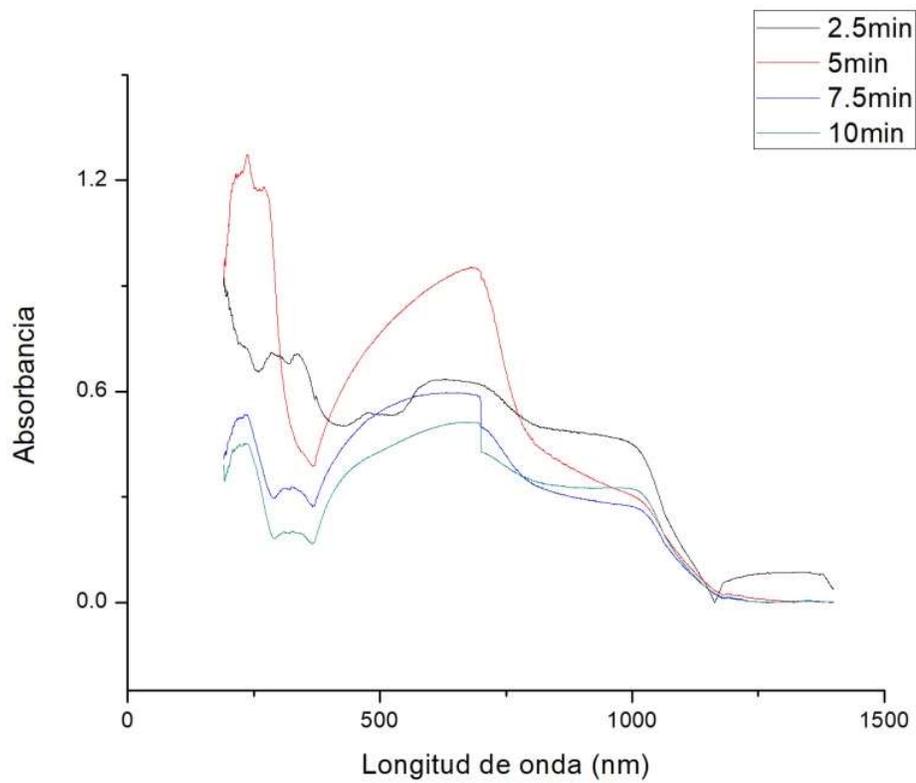


Figura 4.13 Espectros de absorción UV-vis de películas delgadas sobre silicio (b) y sobre cuarzo (a) a diferentes tiempos de depósito.

En la Figura 4.13 se presentan los espectros UV-vis de distintos depósitos donde se varió tiempo de depósito y tipo de sustrato. Hay un corrimiento al rojo en el espectro de la película conforme el tiempo incrementa, con excepción de la película de 2.5 min, esta presenta corrimiento al azul respecto al resto. Para las películas en cuarzo, hay corrimiento al azul conforme el tiempo disminuye, sin embargo, para la película de 5 min respecto a la de 2.5 min hay corrimiento al rojo. El desplazamiento del borde de absorción a una longitud de onda más corta es dependiente del tiempo de depósito, principalmente.

Es importante remarcar que películas con tratamiento térmico, 10 min sobre cuarzo presentan una mayor absorción a lo largo del espectro IR, como se ve en la Figura 4.13a.

4.7 Espectroscopía Fotoluminiscente (PL)

Se hizo una prueba de PL con lámpara de UV para ver si emitían las muestras sobre silicio a 510°C, sin embargo, ninguna presentó emisión. Se realizó una prueba con espectrofluorímetro, equipo utilizado para medir la intensidad y la distribución de longitudes de onda del espectro de emisión para obtener un espectro de FL y en efecto, se comprobó que no emiten.

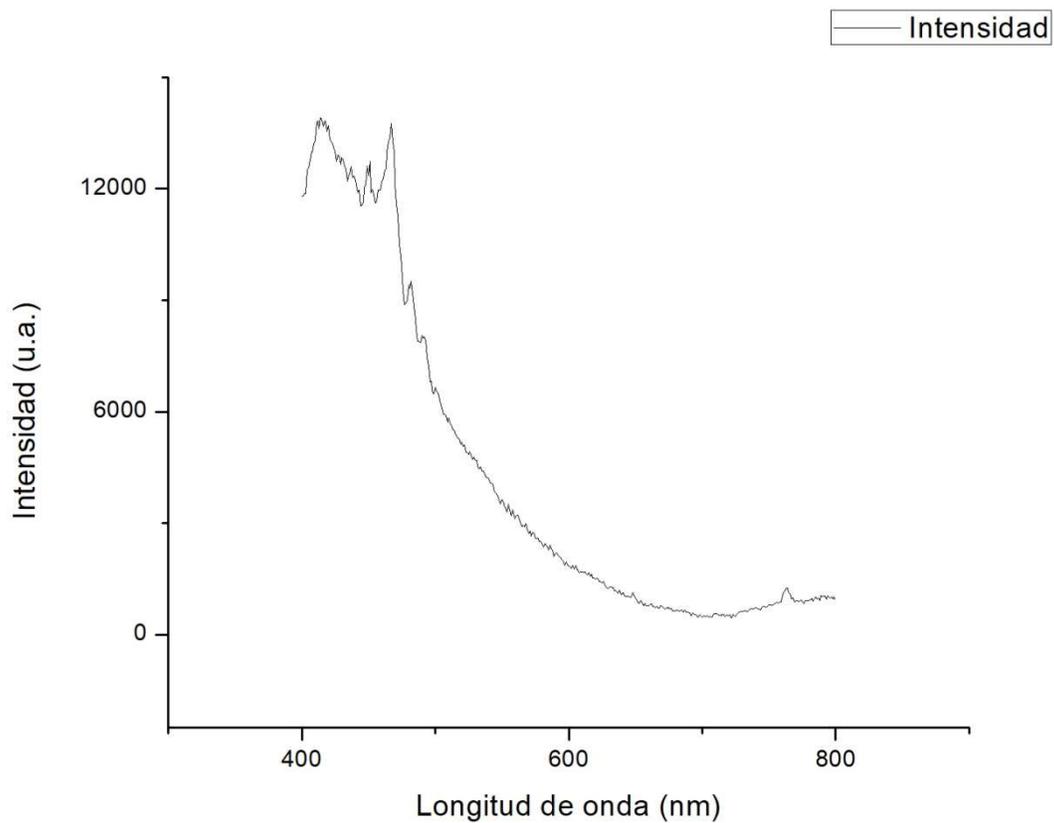


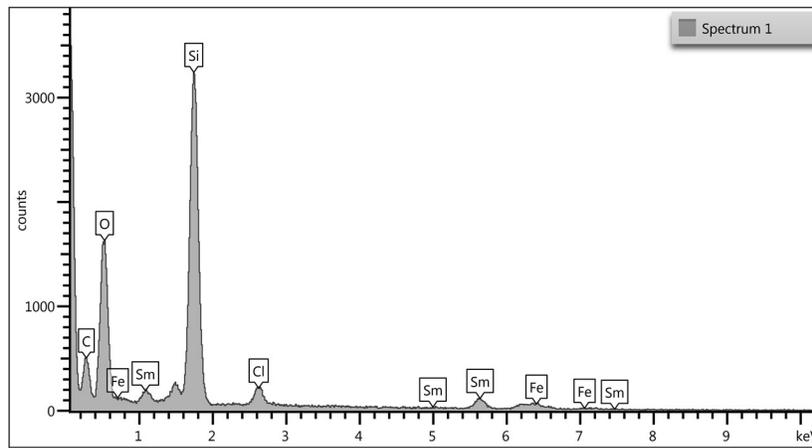
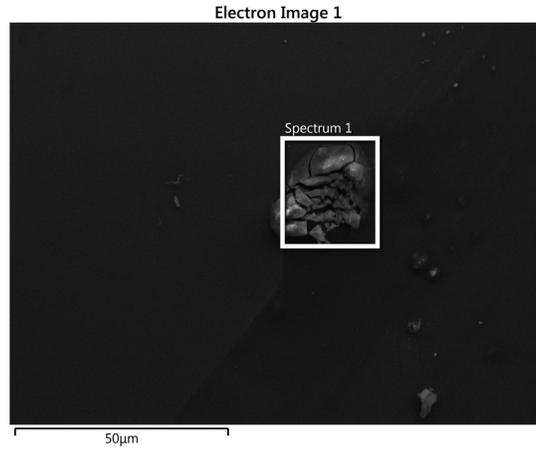
Figura 4.14 Espectro fotoluminiscente de película con compuesto $\text{Sm}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, sobre silicio a 510°C con tratamiento posterior térmico.

En la Figura 4.12 se observa un máximo lo atribuible a la emisión por parte del sustrato de silicio y no por parte del material depositado. El resto del espectro muestra decaimiento en la intensidad tendiendo a cero, por lo que se concluye que el compuesto depositado no emite.

4.8 EDS

A continuación se presentan resultados de EDS para depósitos sobre distintos sustratos, cuarzo, silicio y vidrio. Para la parte de análisis de EDS es importante saber que LINE TYPE (tipo de línea) se refiere a las líneas de rayos-X características, APPARENT CONCENTRATION (concentración aparente) es la relación entre los elementos, K-RATIO es la tasa de intensidad (número de cuentas de rayos X) en un pico filtrado para el elemento de interés a la intensidad del pico filtrado para el estándar asignado a ese elemento. Wt% es la concentración de porcentaje de peso del elemento, Wt% SIGMA es el error calculado del porcentaje de peso en el nivel 1 sigma. Para la película sobre cuarzo se tiene una relación entre los elementos de interés (Sm, Fe, O) de 1:0.25:4; para la película sobre silicio 3:1:3 y para la película sobre vidrio 4.8:1:2.3 , 2.3:1:3.8 y 5.5:1:3. De acuerdo a los análisis EDS, hay presencia de Cl, esto se debe a que los reactivos utilizados son cloruros, la presencia de C debido a los acetilacetatos, otros reactivos con los que se intentó trabajar. Notemos también la presencia de SiO₂ en especial sobre el sustrato de silicio que deben su presencia al calentamiento del sustrato que reacciona con el oxígeno circundante. EDS depende de la masa atómica de los elementos a detectar. Entre menor sea la masa atómica y de por lo tanto el número atómica será más fácil detectar el elemento. De esta manera, si se tiene una muestra con compuestos con un amplio rango de números atómicos, los tamaños de los picos del espectro no serán muy representativos de las tasas atómicas exactas de los elementos presentes. La mejor manera para asegurar un buen análisis es correr estándares de compuestos para ver que tan bien el espectro EDS pueda variar con las relaciones de composición.

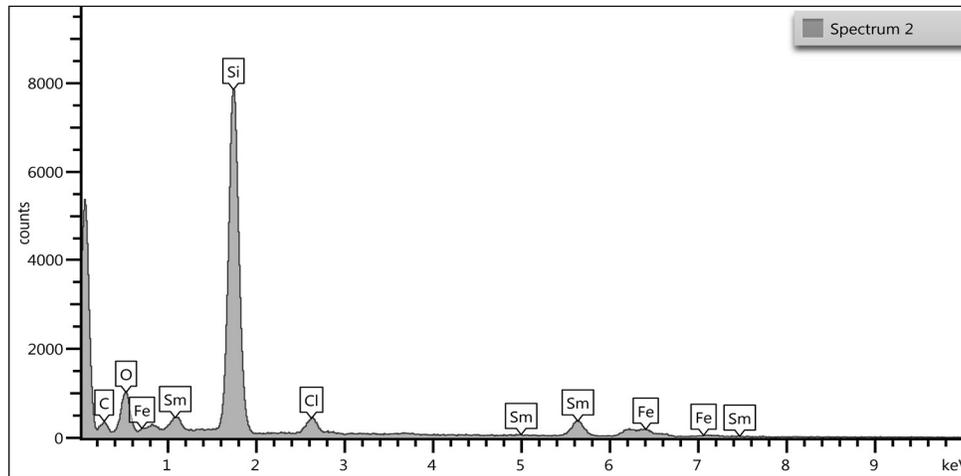
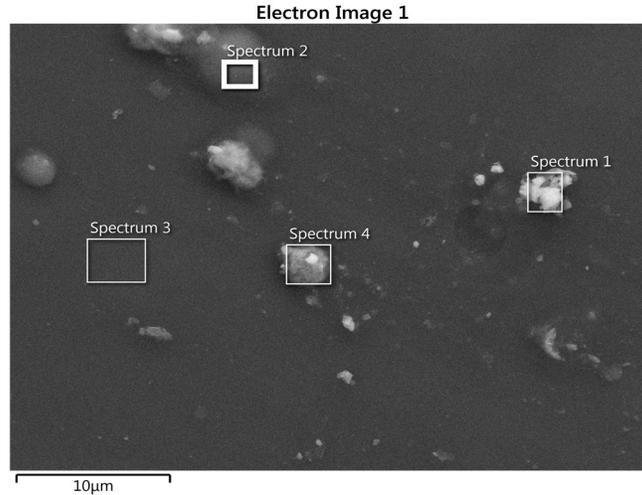
a) 515°C, 5 min sobre cuarzo



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
C	K series	1.42	0.01422	28.29	1.30	C Vit	Yes	
O	K series	8.45	0.02843	35.86	0.75	SiO2	Yes	
Si	K series	5.79	0.04589	22.86	0.47	SiO2	Yes	
Cl	K series	0.44	0.00385	1.87	0.10	NaCl	Yes	
Fe	K series	0.48	0.00479	2.19	0.24	Fe	Yes	
Sm	L series	1.61	0.01614	8.93	0.45	Sm (v)	Yes	
Total:				100.00				

Figura 4.16. Imagen SEM, espectro y reporte EDS del espectro 1 para la muestra sobre cuarzo 515°C 5min.

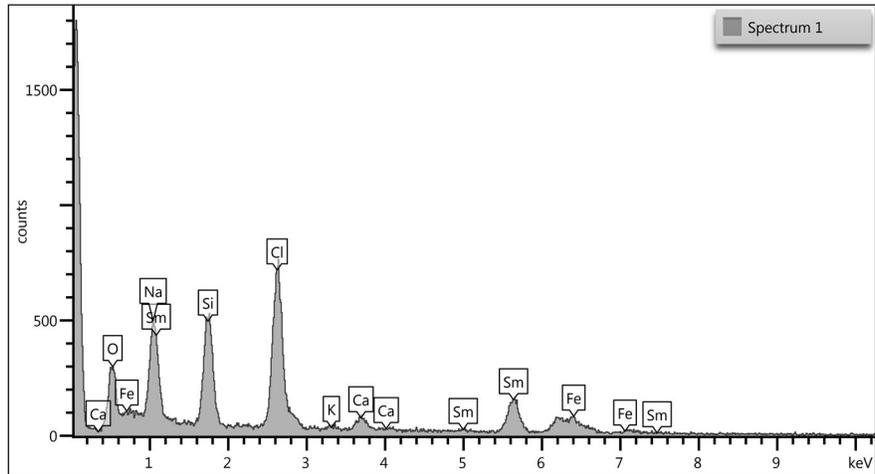
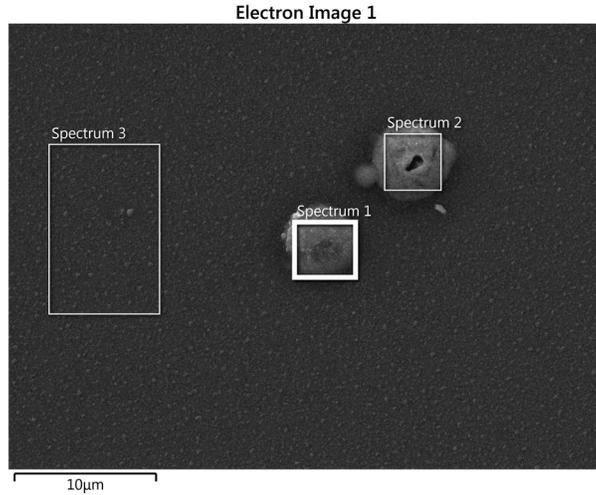
b) 410°C, 10 min sobre silicio



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
C	K series	0.50	0.00505	15.48	1.49	C Vit	Yes	
O	K series	3.43	0.01154	15.51	0.41	SiO2	Yes	
Si	K series	9.50	0.07529	41.06	0.78	SiO2	Yes	
Cl	K series	0.58	0.00507	2.73	0.11	NaCl	Yes	
Fe	K series	0.97	0.00974	4.36	0.26	Fe	Yes	
Sm	L series	3.83	0.03830	20.85	0.56	Sm (v)	Yes	
Total:				100.00				

Figura 4.17. Imagen SEM, espectro y reporte EDS del espectro 2 para la muestra sobre silicio 515°C 10min.

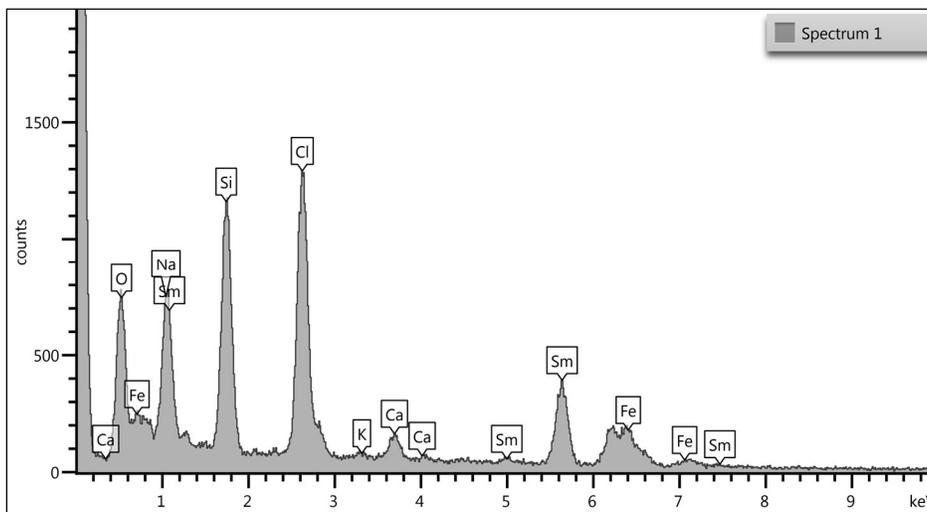
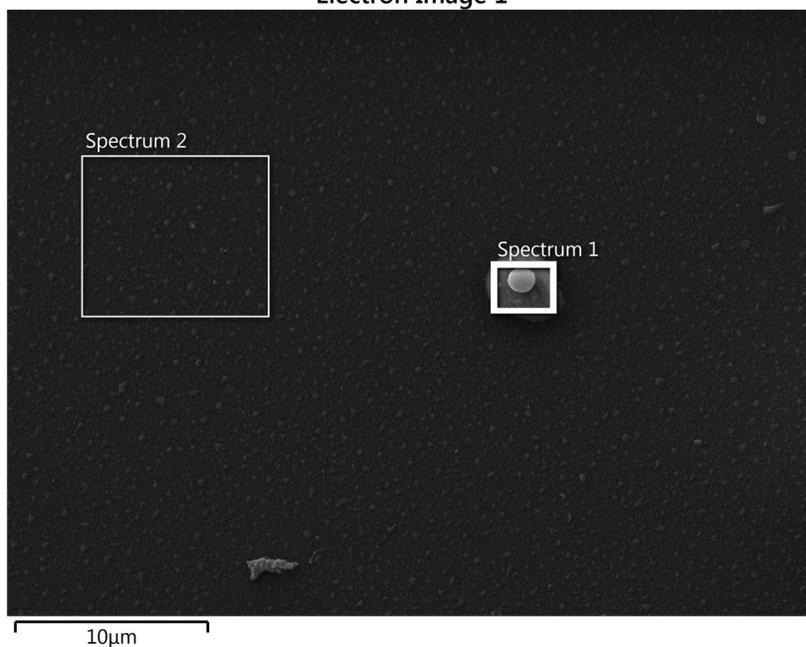
c) 410°C, 5 min sobre vidrio



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	2.91	0.00979	16.23	0.63	SiO2	Yes	
Na	K series	2.10	0.00888	8.17	0.32	Albite	Yes	
Si	K series	1.80	0.01423	12.26	0.32	SiO2	Yes	
Cl	K series	3.44	0.03009	20.02	0.45	NaCl	Yes	
K	K series	0.12	0.00099	0.62	0.16	KBr	Yes	
Ca	K series	0.40	0.00357	2.06	0.19	Wollastonite	Yes	
Fe	K series	1.23	0.01230	6.95	0.60	Fe	Yes	
Sm	L series	4.88	0.04880	33.70	0.91	Sm (v)	Yes	
Total:				100.00				

Figura 4.18. Imagen SEM, espectro y reporte EDS espectro 1 para la muestra sobre vidrio 410°C 5min.

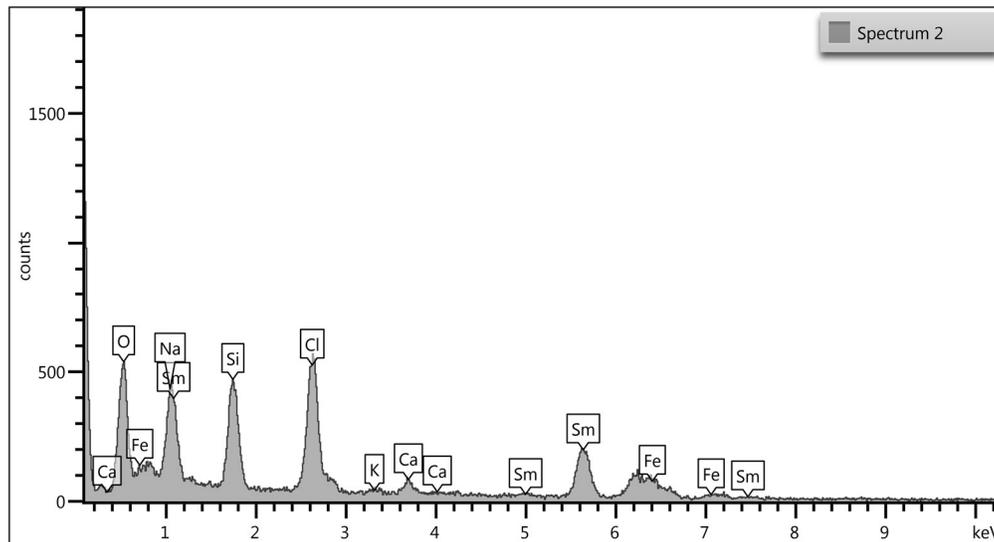
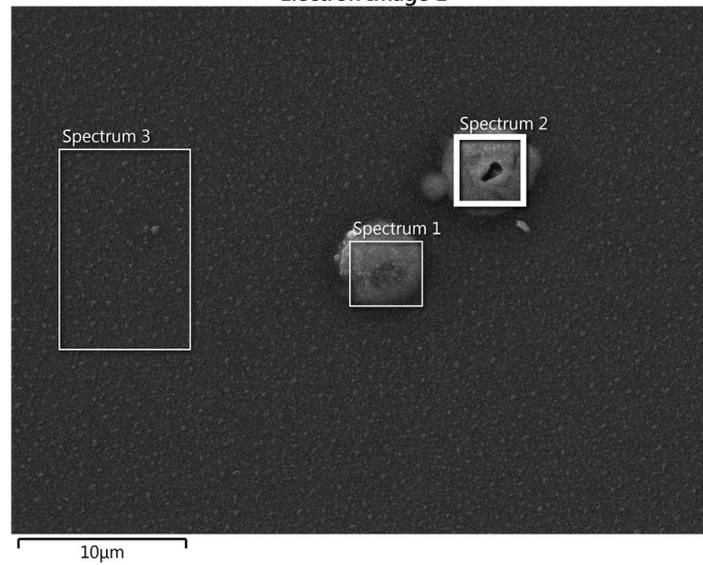
Electron Image 1



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	3.63	0.01220	17.59	0.43	SiO2	Yes	
Na	K series	1.49	0.00629	5.42	0.19	Albite	Yes	
Si	K series	1.99	0.01577	12.84	0.23	SiO2	Yes	
Cl	K series	3.06	0.02673	16.60	0.28	NaCl	Yes	
K	K series	0.07	0.00057	0.32	0.10	KBr	Yes	
Ca	K series	0.39	0.00345	1.82	0.13	Wollastonite	Yes	
Fe	K series	1.54	0.01544	7.97	0.42	Fe	Yes	
Sm	L series	5.93	0.05927	37.42	0.61	Sm (v)	Yes	
Total:				100.00				

Figura 4.19. Imagen SEM, espectro y reporte EDS espectro 1 para la muestra sobre vidrio 410°C 5min.

Electron Image 1



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
O	K series	5.32	0.01791	22.63	0.61	SiO2	Yes	
Na	K series	1.49	0.00631	5.29	0.28	Albite	Yes	
Si	K series	1.55	0.01228	9.86	0.28	SiO2	Yes	
Cl	K series	2.56	0.02239	13.34	0.34	NaCl	Yes	
K	K series	0.10	0.00081	0.44	0.14	KBr	Yes	
Ca	K series	0.36	0.00319	1.60	0.17	Wollastonite	Yes	
Fe	K series	1.44	0.01436	7.11	0.57	Fe	Yes	
Sm	L series	6.57	0.06570	39.73	0.84	Sm (v)	Yes	
Total:				100.00				

Figura 4.20. Imagen SEM, espectro y reporte EDS espectro 2 para la muestra sobre vidrio 410°C 5min.

Capítulo 5. Conclusiones

Películas delgadas con contenido de Sm Fe y O de tipo perovskita fueron sintetizadas por rocío pirolítico ultrasónico a temperaturas de 350-500°C. Este uso de la técnica no ha sido reportado antes. Las películas se caracterizaron usando XRD, SEM, IR, UV-vis y perfilometría. El espesor, la temperatura, el material del sustrato y el tratamiento térmico después del depósito afectan las propiedades estructurales y ópticas de la película.

El tipo de estructura molecular fue caracterizada por XRD, los espectros XRD consisten en un pico amplio sin picos agudos, después del depósito, las películas son amorfas, a excepción de las películas depositadas a la mayor temperatura alcanzada (522°C) y posteriormente recalentadas a 1000°C que presentan un pico ($2\theta=33.23^\circ$) aproximado a los esperados en el espectro XRD del SmFeO_3 .

Las películas exhiben nanoestructuras y cristalinidad dependiendo de las condiciones de depósito y de recocido. Las imágenes SEM presentan estructuras nanométricas, cubos y partículas esféricas, cuyo tamaño alrededor de los 400nm, acorde al espectro XRD, caen dentro de la escala del tamaño de las cristalitas obtenidas de SmFeO_3 (300-500nm) por otros autores por otros métodos de depósito. Por ser imágenes por contraste, confirma la presencia de elementos pesados como el Sm (cúmulos blancos), y menos pesados como el Fe y el O. Estas películas con una estructura que tiende a la cristalinidad, según los espectros de FT-IR y UV-vis, presentan absorción en el rango visible del espectro electromagnético. Usando el método de Tauc y el espectro de UV-vis, se calculó una brecha de energía de 3.7eV, lo que nos ayuda a catalogar al compuesto obtenido como semiconductor. Del espectro FT-IR es posible ver la existencia de ciertos enlaces en el material obtenido, esperados en la perovskita de SmFeO_3 , esto es además prueba de la cristalinidad del material. Del espectro fotoluminiscente se obtuvo no emisión UV del compuesto. Por otra parte, los resultados de EDS dejan en claro que sí se fijaron los elementos de interés (Sm, Fe y O) y que la relación entre los elementos es aproximadamente 3:1:3, al parecer la naturaleza del sustrato no influye en la incorporación del Sm.

En base a los resultados ya presentados, aumentar la temperatura del sustrato en el momento del depósito es un buen indicio (el siguiente paso) para mejorar la estructura que se pretende

obtener. La técnica sí es funcional para obtener perovskitas, SmFeO_3 , un tratamiento posterior térmico a mayor temperatura (mayor a los 1200°C) sería conveniente para películas con mayor cristalinidad. El rocío pirolítico ultrasónico podría facilitar y economizar la producción de la perovskita de SmFeO_3 para su uso en sensores de gas y en celdas. Un paso extra sería llevar a cabo la preparación de la solución precursora usando diferentes reactivos y disolventes de los usados en este trabajo con el fin de obtener mejores estequiometrías y cristalinidad en los compuestos.

APÉNDICES

I. Efecto fotoeléctrico y XPS

El fenómeno de XPS está basado en el efecto fotoelectrónico, es decir, la expulsión de electrones de una superficie debido al impacto de fotones como fue esbozado por Einstein en 1905. Los fotones de rayos X, cuya absorción es muy rápida ($\sim 10^{-16}$ s), expulsa electrones de los orbitales internos de los átomos de la superficie del material y esta técnica es llamada técnica espectroscópica electrónica. La energía cinética, E_k , de estos fotoelectrones está determinada por la energía de los rayos X, $h\nu$, y la energía de enlace de electrones, E_B (que representa la fuerza de interacción entre electrón (n, l, m, s) y la carga nuclear). La energía cinética máxima (E_k) de los electrones expulsados está dado por:

$$E_k = h\nu - E_B \quad (\text{A.1})$$

donde h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} J s) y ν es la frecuencia (Hz) de la radiación impactada.

La energía de enlace (E_B) depende del ambiente químico del átomo haciendo XPS útil para identificar el estado de oxidación y ligandos de un átomo. Dado que las energías de enlace (E_B) de los niveles de energía en sólidos son medidos convencionalmente con respecto al nivel de Fermi del sólido, en vez del nivel del vacío, esto involucra una corrección pequeña a la ecuación dada arriba para tomar en cuenta la función de trabajo (E_w) del sólido.

Las energías medidas experimentalmente de los fotoelectrones están entonces dados por

$$E_k = h\nu - E_B - E_w \quad (\text{A.2})$$

Es claro de la Figura A.1, que

- (a) Ninguna fotoemisión es posible para $h\nu < E_w$
- (b) En sólidos ninguna fotoemisión de los niveles con $E_B + E_w > h\nu$
- (c) La energía cinética E_k del fotoelectrón aumenta conforme la energía E_B del sólido disminuye
- (d) Un rango de energías cinéticas puede ser producido si la banda de valencia es amplia

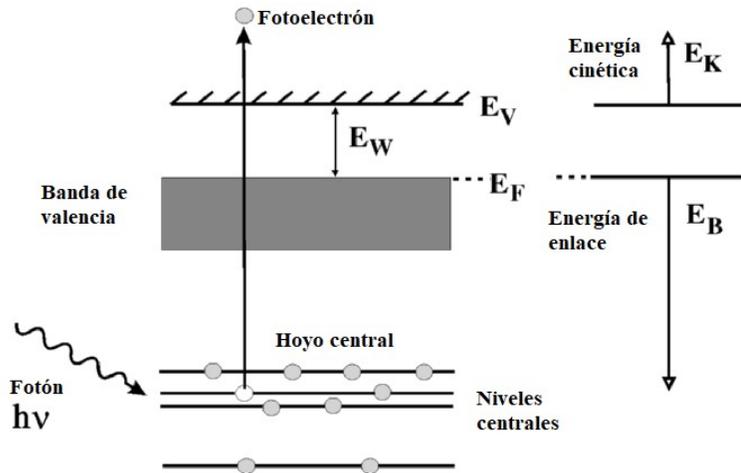


Figura A.1 Niveles de energía atómicos y la expulsión de electrones debido al impacto-fotón

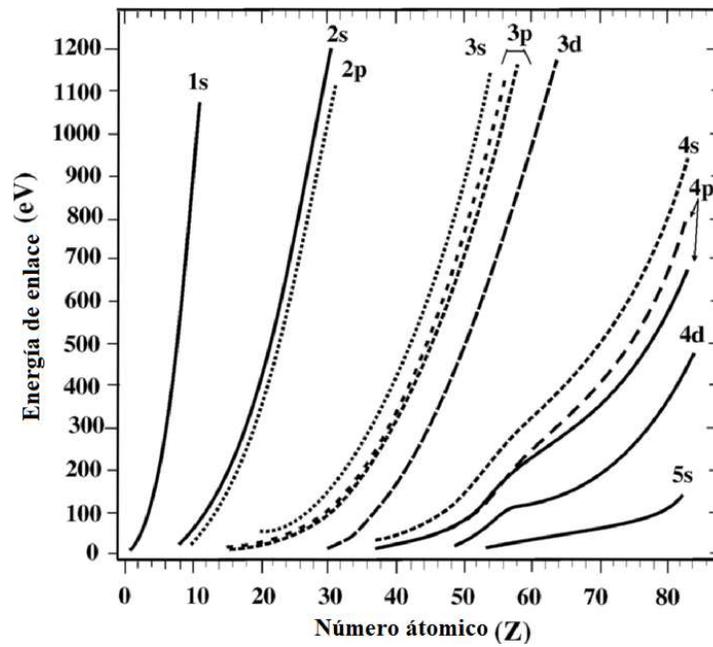


Figura A.2 Dependencia de la energía de enlace (E_B) de los diferentes niveles en el número atómico (Z) de los elementos.

Dado que las energías de enlace de diferentes niveles (E_B) de un elemento dependen del nivel de energía, se sigue (véase Figura A.2):

- (a) Para cualquier elemento, $E_B(1s) > E_B(2s) > E_B(2p) > E_B(3s) \dots$
- (b) Energía de enlace de un orbital aumenta con el número atómico (Z) del elemento, ie.,

$$E_B(\text{Na } 1s) > E_B(\text{Mg } 1s) > E_B(\text{Al } 1s) \dots$$

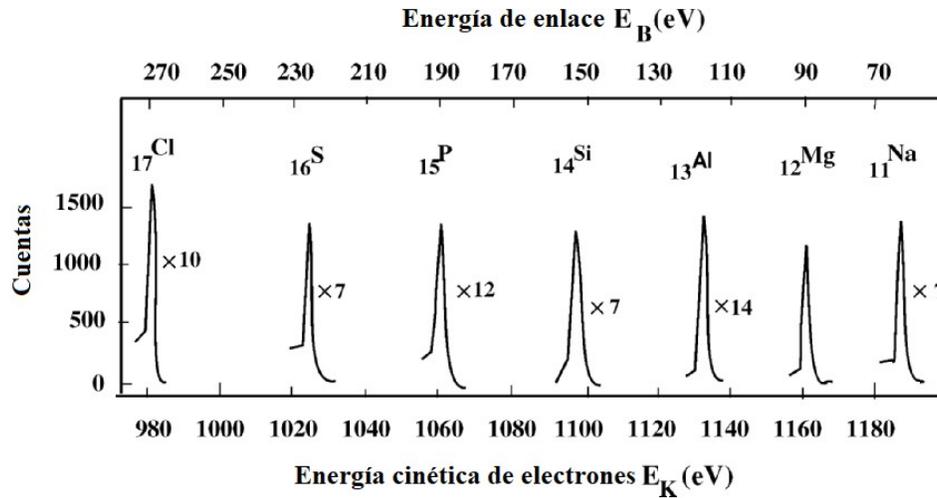


Figura A.3 Energías cinéticas de electrones emitidos (en eV) para algunos elementos excitados por fotones de MgK α (1253.6 eV), y sus energías de enlace 2s correspondientes (en eV).

- (c) Energía de enlace de un orbital no es afectado por el efecto isótopo, es decir para todos los isotopos de un elemento, la energía de enlace sería la misma, por ejemplo

$$E_B (^7\text{Li } 1s) = E_B (^6\text{Li } 1s)$$

Figura A.3 muestra los picos de fotoelectrones para algunos elementos a lo largo de sus energías cinéticas (en eV) excitadas por fotones MgK α (1253.6 eV) y las energías de enlace 2s correspondientes de estos elementos (en eV) de acuerdo a (A.2). Esta figura muestra claramente que al aumentar los valores para la energía de enlace (dependiendo del número atómico de los elementos), para una energía $h\nu$ incidente fija, los valores de energía cinética correspondiente de los fotoelectrones disminuyen.

La técnica XPS es altamente específico de superficie debido al corto rango de fotoelectrones que son excitados de un sólido. Para XPS, AlK α (1,486.6 eV), MgK α (1,253.6 eV) o TiK α (2,040.6 eV) son las energías de fotón frecuentemente usadas. El proceso de fotoemisión es visto como un proceso de tres pasos:

- (a) Absorción y ionización (efectos de estado inicial)
- (b) Respuesta de átomo y creación de fotoelectrón (efectos de estado final)
- (c) Transporte de electrones a la superficie y escape (perdidas extrínsecas)

Todo contribuye con estructura al espectro XPS.

Los valores de energía de los fotoelectrones que dejan la muestra están determinados usando un detector de electrones, que da un espectro con una serie de picos de fotoelectrones. Estas energías de enlace de los picos son características de cada elemento. Dado que la forma de cada pico y la energía de enlace puede ser alterada por el estado químico del átomo emisor, la técnica XPS da información no solamente acerca de los átomos de la superficie, pero también de sus enlaces químicos. Las áreas pico pueden ser usadas (con factores de sensibilidad apropiados) para determinar la composición de la superficie del material. XPS no es sensible al hidrogeno o helio, pero puede detectar el resto de elementos. Sin embargo, XPS debe llevarse a cabo en ultra alto vacío debido a bajas energías de fotoelectrones que son absorbidas fácilmente en aire o vacío pobre.

Como ejemplo del espectro XPS, los picos de fotoelectrones de Niquel debido a fotones $MgK\alpha$ (1,253.6 eV) se muestran en la Figura A.4. El espectro indica picos Ni 2s, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, 3s y 3p. Nótese que el pico Ni 1s no está presente en el espectro pues los electrones 1s (energía de enlace de 8332 eV) no pueden ser excitados por fotones 1253.6eV.

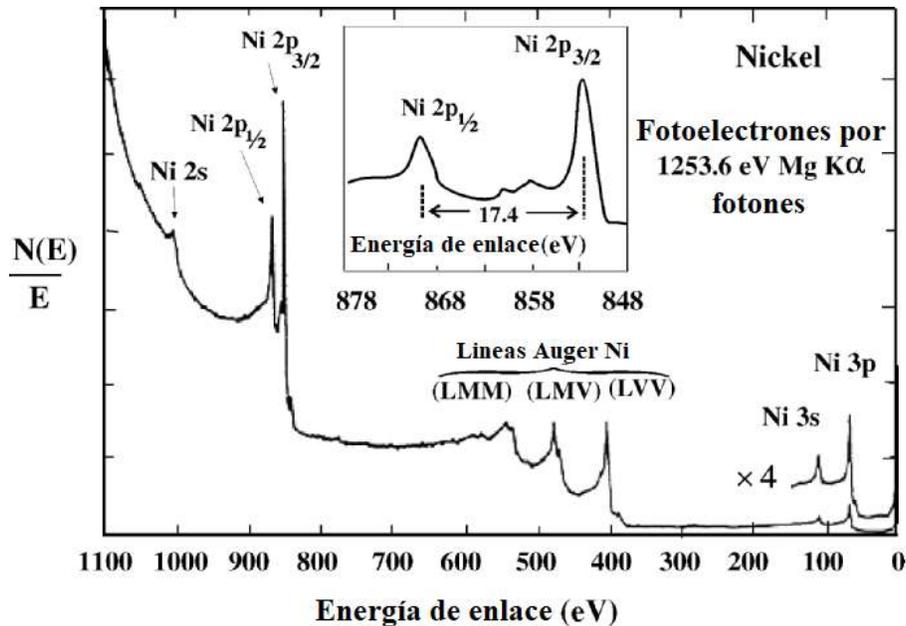


Figura A.4 Espectro fotoelectrónico del niquel ($Z = 28$) causada por el bombardeo de fotones 1,253 eV de radiación $MgK\alpha$.

II. FTIR

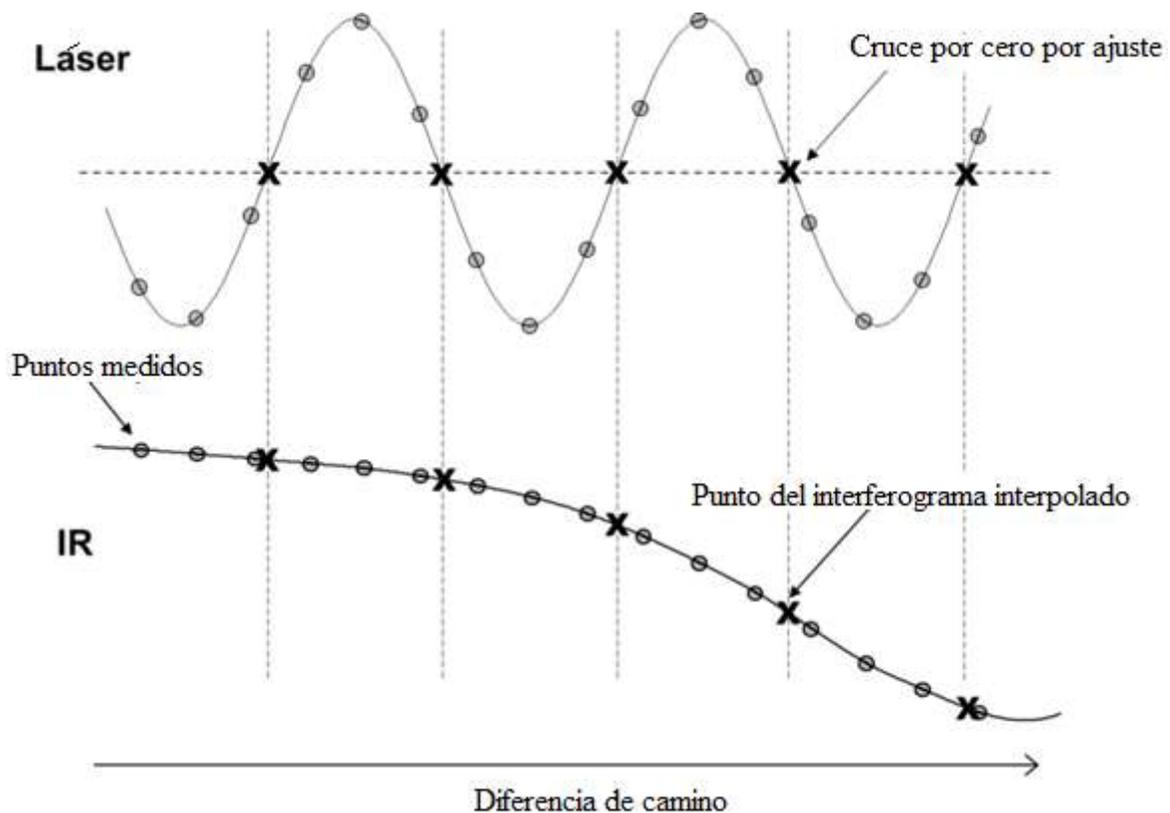


Figura A.5 Valores del interferograma a tiempos correspondientes a cruces con cero de la señal del láser son encontrados por interpolación.

El interferograma tiene que ser medido desde la diferencia de camino igual a cero a la longitud máxima que depende de la resolución requerida. En práctica el escáner puede estar en cualquier lado del cero resultando en un interferograma de doble lado. Las limitaciones de diseño mecánicas podrían significar que la resolución más alta del escáner corre hacia el máximo OPD (diferencia de camino óptico, Optical Path Difference) sobre una lado del cero solamente.

El interferograma es convertido a un espectro a través de la transformada de Fourier. Este necesita ser guardado en forma digital como una serie de valores a intervalos iguales de diferencia de camino entre dos haces. Para medir la diferencia de camino, un haz de láser es mandado a través del interferómetro, generando una señal sinusoidal donde la separación entre máximos sucesivos es igual a la longitud de onda. Esto puede activar un convertidor analógico a digital para medir la señal IR cada vez que la señal del láser pasa a través del cero.

De manera alternativa, las señales del láser e IR pueden ser medidas de manera sincronizada a intervalos más pequeños con la señal IR a puntos correspondientes al cruce cero de la señal del láser siendo determinada por interpolación. Este enfoque permite el uso de convertidores análogos a digitales que son más precisos que los convertidores que pueden ser disparados, resultando en menor ruido.

El resultado de la transformada de Fourier es un espectro de la señal a una serie de longitudes de onda discretas. El rango de longitudes de onda que puede ser usado en el cálculo está limitado por la separación de los puntos de datos en el interferograma. La longitud de onda más corta que puede ser reconocida es dos veces la separación entre estos puntos de datos. Por ejemplo, con un punto por longitud de onda de un láser de referencia helio-neón a $0.633\mu\text{m}$ (15800 cm^{-1}) la longitud de onda más corta sería $1.266\mu\text{m}$ (7900cm^{-1}). Debido a que el solapamiento de cualquier energía a longitudes de onda más cortas sería interpretado como venir de longitudes más largas y así tiene que ser minimizado ópticamente o electrónicamente. La resolución espectral, es decir, la separación entre longitudes de onda que puede ser distinguida, está determinada por el OPD máximo. Las longitudes de onda usadas en el cálculo de la transformada de Fourier son tales que un número exacto de longitudes de onda caben dentro de la longitud del interferograma de cero al OPD máximo pues esto provoca que sus contribuciones sean ortogonales. Esto resulta en un espectro con puntos separados por intervalos de frecuencia iguales.

Para una diferencia de camino máximo d adyacente a longitudes de onda λ_1 y λ_2 tendrá n y $(n+1)$ ciclos respectivamente en el interferograma. Las frecuencias correspondientes son ν_1 y ν_2 :

$$d = n\lambda_1 \quad \text{y} \quad d = (n+1)\lambda_2$$

$$\lambda_1 = d/n \quad \text{y} \quad \lambda_2 = d/(n+1)$$

$$\nu_1 = 1/\lambda_1 \quad \text{y} \quad \nu_2 = 1/\lambda_2$$

$$\nu_1 = n/d \quad \text{y} \quad \nu_2 = (n+1)/d$$

$$\nu_2 - \nu_1 = 1/d$$

La separación es el inverso del OPD máximo. Por ejemplo, un OPD máximo de 2cm resultará en una separación de 0.5 cm^{-1} . Esto es la resolución espectral en el sentido que el valor en un punto es independiente de los valores en los puntos adyacentes. La mayoría de los instrumentos pueden ser operados a diferentes resoluciones al escoger diferentes OPDs. Los instrumentos para análisis de rutina típicamente tienen la mejor resolución alrededor de 0.5 cm^{-1} , mientras que hay espectrómetros con una resolución tan alta como 0.001 cm^{-1} , correspondiente al OPD máximo de 10m. EL punto en el interferograma correspondiente a la diferencia de camino cero tiene que ser identificado, comúnmente al asumir que está donde la máxima señal sucede. La explosión central no es siempre simétrica en los espectrómetros reales, por lo que una corrección de fase puede ser calculada. La señal del interferograma decae conforme la diferencia de camino aumenta, la tasa de decaimiento siendo inversamente proporcional al ancho de las facciones en el espectro. Si el OPD no es lo suficientemente largo para permitir que la señal del interferograma decaiga a un nivel despreciable habrá oscilaciones no deseadas o lóbulos laterales asociados con las facciones en el espectro resultante. Para reducir estos lóbulos laterales, el interferograma es normalmente multiplicado por una función que se aproxima a cero en el OPD máximo. Lo que se conoce como apodización reduce la amplitud de cualquier lóbulo lateral y además el nivel de ruido a expensas de una reducción en la resolución.

Para un cálculo rápido, el número de puntos en el interferograma tiene que ser igual a una potencia de dos. Un cadena de ceros puede ser añadida al interferograma para obtener esto. Más ceros podrían ser añadidos en un proceso llamado llenado por ceros para mejorar la apariencia del espectro final aunque no hay mejora en resolución. Interpolación después de la transformada de Fourier da un resultado similar.

III. Efecto fotoeléctrico

Cuando luz con una longitud de onda suficientemente pequeña incide sobre la superficie de un metal, electrones son expulsados del metal. Este fenómeno es llamado el *efecto fotoeléctrico*. Los electrones expulsados del metal son llamados fotoelectrones. Intentemos entender el efecto fotoeléctrico en base a la teoría de la luz.

Sabemos que hay un gran número de electrones libres en un metal que recorren todo el cuerpo de un metal. Sin embargo, estos electrones no son libres de dejar la superficie del metal. Conforme ellos intentan salir del metal, el metal lo atrae de vuelta. Una cantidad de energía mínima, igual a la función de trabajo ϕ , debe ser dada a un electrón para extraerlo del metal.

Cuando la luz incide sobre la superficie de un metal, los fotones colisionan con los electrones libres. En una colisión particular, el fotón podría dar todo su energía al electrón libre. Si esta energía es más que la función de trabajo ϕ , el electrón podría salir del metal. No necesariamente si la energía suministrada a un electrón es mayor que ϕ , este saldrá. El electrón después de recibir la energía, podría perder energía al metal debido a colisiones con los átomos del metal. Solamente si un electrón cerca de la superficie obtiene la energía extra y se dirige hacia el exterior, será capaz de salir. Si le es dado una energía E que es más grande que ϕ , y hace el uso más económico de esta, tendrá una energía cinética $(E - \phi)$ después de salir. Si tiene algunas colisiones antes de salir, la energía cinética será menor que $(E - \phi)$. La energía cinética real de tal electrón dependerá de la energía total perdida en colisiones. Además es posible que el electrón tenga varias colisiones dentro del metal y pierda mucha energía que falle en salir. Entonces, la energía cinética del fotoelectrón saliente podría estar entre cero y $(E - \phi)$ donde E es la energía suministrada a electrones individuales. Podemos, entonces escribir

$$K_{\max} = E - \phi$$

Tabla A.1 Funciones de trabajo de algunos metales fotosensibles

Metal	Función de trabajo (eV)	Metal	Función de trabajo (eV)
Cesio	1.9	Calcio	3.2
Potasio	2.2	Cobre	4.5
Sodio	2.3	Plata	4.7
Litio	2.5	Platino	5.6

Sea la luz monocromática de longitud de onda λ incidente sobre la superficie del metal. En la imagen de la partícula, fotones de energía hc/λ caen sobre la superficie. Supongamos que

un fotón partícula colisiona con un electrón libre y suministra toda su energía al electrón. El electrón obtiene energía extra $E = hc/\lambda$ y podría salir del metal. La energía cinética máxima de este electrón es entonces

$$K_{max} = \frac{hc}{\lambda} - \varphi = h\nu - \varphi. \quad (A.3)$$

Como todos los fotones tienen la misma energía hc/λ , la ecuación A.3 da la energía máxima de cualquiera de los electrones expulsados. La ecuación A.3 es llamada *ecuación fotoeléctrica de Einstein*. Einstein, después de una carrera académica promedio, sacó esta teoría en 1905 mientras trabajaba como un oficial técnico grado III en una oficina de patentes. Fue premiado con el Nobel en física en 1921 por este trabajo.

Longitud de onda de umbral

La ecuación A.3 nos dice que si la longitud de onda λ es igual a

$$\lambda_0 = hc/\varphi,$$

la energía cinética máxima es cero. Un electrón podría salir en este caso. Si $\lambda > \lambda_0$, la energía hc/λ suministrada al electrón es más pequeña que la función de trabajo φ y ningún electrón saldría. De esta manera, el efecto fotoeléctrico sucederá solamente si $\lambda \leq \lambda_0$. Esta longitud de onda λ_0 es llamada *longitud de onda de umbral* para el metal. La frecuencia correspondiente

$$\nu_0 = c/\lambda_0 = \varphi/h$$

es llamada *frecuencia de umbral* para el metal. La longitud de onda de umbral y la frecuencia de umbral dependen del metal usado.

Escribiendo $\varphi = h\nu_0$, la ecuación A.3 se convierte en

$$K_{max} = h(\nu - \nu_0). \quad (A.4)$$

REFERENCIAS

CAPÍTULO 1

1. Wang K, Wang S, Xiao S. Recent Advances in Perovskite Micro- and Nanolasers. *Advance Optical Materials Vol 6 (18)*.
2. C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Ed. 8a (John Wiley & Sons, Inc, USA, 2005)p.p. 8
3. C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*. Ed. 2a (Reverté, España, 1975-1976)p.p. 5
4. *Ibidem* p.p. 12
5. Sah, Chih-Tang. *Fundamentals of Solid-State electronics*. (University of Florida, USA & University of Illinois at Urbana–Champaign, USA, 1991)p.p.8
6. Jacob Millman and Arvin Gabriel. *Microelectronics*, ISBN 0-07-463736-3, Tata McGraw-Hill Edition. p. 14-18
7. Shockley, W.: *Electrons and Holes in Semiconductors*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J., 1963.
8. Sah, Chih-Tang. *Fundamentals of Solid-State electronics*. (University of Florida, USA & University of Illinois at Urbana–Champaign, USA, 1991)p.p.8
9. C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*. Ed. 2a (Reverté, España, 1975-1976)p.p. 191
10. *Ibidem* p.p. 213
11. *Ibidem* p.p. 383
12. Subramanian Yuvaraj, Samar Layek, S.Manisha Vidyavathy, Selvaraj Yuvaraj, M.Danielle, R.Kalai Selvan, *Electrical and magnetic properties of spherical SmFeO₃ synthesized by aspartic acid assisted combustion method*, *Materials Research Bulletin* <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.07.013>
13. Fatih Dogan et al 2015 *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 020301
14. Harris, Daniel C., and Michael D. Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy: an Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New York: Dover Publications, 1989. Print.
15. Housecroft, Catherine E., and Alan G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Harlow: Pearson Education, 2008. Print.

CAPÍTULO 2

16. Perovskite. Webmineral
17. Golschmidt, V. M. (1926). "Die Gesetze der Krystallochemie". Die Naturwissenschaften. 21 (21): 477–485.
18. Megaw, Helen (1945). "Crystal Structure of Barium Titanate". Nature. 155 (3938): 484–485.
19. <http://www.rsc.org/periodic-table/element/62/samarium>
20. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 562-565.
21. Kumar, P. Effect of samarium Sm³⁺ doping on structure and electrical conductivity of double perovskite Sr₂NiMoO₆ as anode material for SOFC. Journal of Alloys and Compounds 725 (2017) 1123-1129.
22. Hill, N. A. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6694.
23. Scott, J. F. Ferroelectr. Rev. 1998, 1, 1.
24. Millis, A. J. Nature 1998, 392, 147.
25. Chandler, C. D.; Roger, C.; Hampden-Smith, M. J. Chem. Rev. 1993, 93, 1205.
26. Smart, L.; Moore, E. Solid State Chemistry: an Introduction, 2nd ed.; Chapman & Hall: London; New York, 1995
27. West, A. R. Basic Solid State Chemistry, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1999
28. Song, T. K.; Kim, J.; Kwun, S.-I. Solid State Commun. 1996, 97, 143.
29. Vojatovic, M. M.; Bobic, J., D.; Stojanovic, B. D. Science of Sintering 2008, 40, 235.
30. Arlt, G.; Hennings, D.; de With, G. J. Appl. Phys. 1985, 58, 1619.
31. Kiennemann, A.; Petit, C.; Roger, A. C.; Pitchon, V. Curr. Topics in Catal. 2002, 3, 147.
32. Lombardo, E. A.; Ulla, M. A. Res. Chem. Intermed. 1998, 24, 581.
33. Perez-Ramirez, J.; Vigeland, B. Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 1112.
34. Chung, S.-Y.; Kim, I.-D.; Kang, S.-J. L. Nat. Mater. 2004, 3, 774.
35. Hornebecq, V.; Huber, C.; Maglione, M.; Antonietti, M.; Elissalde, C. Adv. Funct. Mater. 2004, 14, 899.
36. Fu, H.; Bellaiche, L. Phys. Rev. Lett. 2003, 91, 257601.
37. Willis, L. A.; Wessels, W.; Richeson, D. S.; Marks, T. J. Appl. Phys. Lett. 1992, 60, 41.
38. Zhang, J.; Beetz, C. P. J.; Krupanidhi, S. B. Appl. Phys. Lett. 1994, 65, 2410.

39. Zhao, J.; Fuflygin, V.; Wang, F.; Norris, P. E.; Bouthilette, L.; Woods, C. J. *Mater. Chem.* 1997, 7, 933.
40. Naumov, I. I.; Bellaiche, L.; Fu, H. *Nature* 2004, 432, 737.
41. Auciello, O.; Scott, J. F.; Ramesh, R. *Phys. Today* 1998, 51, 22.
42. Schrott, A. G.; Misewich, J. A.; Nagarajan, V.; Ramesh, R. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 4770.
43. Tao, S.; Irvine, J. T. S. *Nat. Mater.* 2003, 2, 320.
44. Hennings, D.; Klee, M.; Waser, R. *Adv. Mater.* 1991, 3, 334.
45. Ranjan, R.; Pandrey, D. J. *Phys.: Condens. Matter.* 1999, 11, 2247.
46. Qin, S.; Becerro, A. I.; Seifert, F.; Gottsmann, J.; Jiang, J. J. *Mater. Chem.* 2000, 10, 1609.
47. Ball, C. J.; Begg, B. D.; Cookson, D. J.; Thorogood, G. J.; Vance, E. R. *J. Solid State Chem.* 1998, 139, 238.
48. Ranjan, R.; Pandey, D.; Schuddinck, W.; Richard, O.; De Meulenaere, P.; Van Landuyt, J.; Van Tendeloo, G. J. *Solid State Chem.* 2001, 162, 20.
49. Li, R.; Tang, Q.; Yin, S.; Yamaguchi, Y.; Sato, T. *Chem. Lett.* 2004, 33, 412.
50. Saiz S. Síntesis de perovskitas de alta superficie para la oxidación y almacenamiento de Nox. ZTD-FCT Universidad País Vasco. Junio 2016
51. Tavakoli, M. M. et al. Fabrication of efficient planar perovskite solar cells using a one-step chemical vapor deposition method. *Sci. Rep.* 5, 14083; doi: 10.1038/srep14083 (2015)
52. *J. Mater. Chem. A*, 2016,4, 13125
53. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050.
54. 35e. Research Cell Efficiency Records (National Renewable Energy Laboratory, 2017), <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiencychart.png> (accessed: July 2017).
55. Kojima, A; Teshima, K; Miyasaka, T; Sahirai, Y. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds.
56. Haque, M. A.; Sheikh A. D.; Guan X.; Wu T. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1602803
57. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2016; 11: 338–369
58. Subramanian, Y. Electrical and magnetic properties of spherical SmFeO₃ by aspartic acid assisted combustion method. *Materials Research Bulletin*

59. Chart Perovskites: crystal structure, important compounds and properties. Peng Gao
GMF (Group for Molecular Engineering of Functional Materials) Group Meeting
12,04,2016
60. PhysRevB.50.8911, Role of covalent bonding in the polarization of perovskite oxides:
The case of KNbO₃, Posternak, M. and Resta, R. and Baldereschi, A., Phys. Rev. B, 50, 12,
8911--8914, 1994, Sep, American Physical Society, doi 10.1103/PhysRevB.50.8911,
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.8911>
61. Cheng, Z., Hong, F., Wang, Y., Ozawa, K., Fujii, H., Kimura, H., Du, Y., Wang, X. &
Dou, S. (2014). Interface strain-induced multiferroicity in a SmFeO₃ film. ACS Applied
Materials and Interfaces, 6 (10), 7356-7362.

CAPÍTULO 3

62. Cohen S. H; Lightbody M. L. Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling
Microscopy 3. Kluwer Academic Publishers. USA , 3.
63. Ibidem 4.
64. Tompkins H. G; Irene A. E. Handbook of Ellipsometry. William Andrew publishing,
USA, 9-12
65. D.K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley and
Sons, 2006.
66. Basic XRD theory. Philips Analytical. (PDF)
67. McMullan, D. (2006). Scanning electron microscopy 1928–1965. Scanning. 17 (3):
175–185. doi:10.1002/sca.4950170309. PMC 2496789
68. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra - Fully Annotated, PDF of Volumes 1 and
2, B.V.Crist, published by XPS International LLC, 2005, Mountain View, CA, USA
69. Patent US4724318 - Atomic force microscope and method for imaging surfaces with
atomic resolution
70. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. (1986). "Atomic Force Microscope". Physical
Review Letters. 56 (9): 930–933. Bibcode:1986PhRvL..56..930B.
doi:10.1103/physrevlett.56.930. PMID 10033323
71. Griffiths, P.; de Hasseth, J. A. (18 May 2007). Fourier Transform Infrared Spectrometry
(2nd ed.). Wiley-Blackwell. ISBN 978-0-471-19404-0.

72. Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. (2007). Principles of Instrumental Analysis (6th ed.). Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. pp. 169–173. ISBN 9780495012016.
73. Reynoso M. R. Estudio de las propiedades estructurales y ópticas de sistemas multicapas de HfO₂ impurificadas con iones trivalentes de tierras raras. Tesis IPN CICATA-LEGARIA, p 95.
74. Joseph Goldstein (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3. Retrieved 26 May 2012.
75. Van der Pauw, L.J. (1958). A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape (PDF). Philips Research Reports. 13: 1–9.

CAPÍTULO 4

76. X. Fu, X. Zeng, H.C. Zhang, T.J. Cui, Terahertz magnetic response and high dielectric constant in Ti:SmFeO₃ composite ceramics, Mater. Lett. 166 (2016) 235–238.
77. V., G., N., C., & R., J. (1970). Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites: Ortho-Chromites, -Manganites and -Ferrites. Applied Spectroscopy, 24(4), 436–445. <https://doi.org/10.1366/000370270774371426>
78. Sonochemical Synthesis of Nanocrystalline Rare Earth Orthoferrites Using Fe(CO)₅ Precursor M. Sivakumar,[†], A. Gedanken,^{*},[†], D. Bhattacharya,[§],[⊥], I. Brukental,[§], Y. Yeshurun,[§], W. Zhong,[‡], Y. W. Du,[‡], I. Felner,^{||} and, and I. Nowik Chemistry of Materials 2004 16 (19), 3623-3632 DOI: 10.1021/cm049345x
79. Rajendran, Marappa & Krishna, M & K. Bhattacharya, A. (2001). Low-Temperature Preparation of Orthoferrite Thin Films by Inorganic Sol–Gel Process. Thin Solid Films. 385. 230-233. 10.1016/S0040-6090(00)01898-8.
80. L. Hou, G. Sun, K. Liu, Y. Li, F. Gao, Preparation, characterization and investigation of catalytic activity of Li-doped LaFeO₃ nanoparticles, J. Sol-Gel Sci. Technol. 40 (2006) 9–14.
81. M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.-B. Hahn, Low-temperature synthesis of flowershaped CuO nanostructures by solution process: formation mechanism and structural properties, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 5729–5735.

82. Soltanabadi, Yousef & Jourshabani, Milad & Shariatinia, Zahra. (2018). Synthesis of novel CuO/LaFeO₃ nanocomposite photocatalysts with superior Fenton-like and visible light photocatalytic activities for degradation of aqueous organic contaminants. *Separation and Purification Technology*. 202. 10.1016/j.seppur.2018.03.019.

83. Vassilis N. Stathopoulos, Vassiliki C. Belessi and Athanasios K. Ladavos. Samarium based high surface area perovskite type Oxides SmFe_{1-x}Al_xO₃ (x=0.00, 0.50, 0.95). Part I, synthesis and characterization of materials. *React.Kinet.Catal.Lett.* Vol. 72, No. 1, 43-48 (2009)

FIGURAS

1.1 Jacob Millman and Arvin Gabriel. *Microelectronics*, ISBN 0-07-463736-3, Tata McGraw-Hill Edition. p. 15

1.2 Ibidem p 16.

2.1. <https://www.pinterest.com.mx/pin/424956914823877390/?nic=1>

2.2. Zhang, Q. , Su, R. , Liu, X. , Xing, J. , Sum, T. C. and Xiong, Q. (2016), High-Quality Whispering-Gallery-Mode Lasing from Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets. *Adv. Funct. Mater.*, 26: 6238-6245. doi:10.1002/adfm.201601690

2.3.https://es.wikipedia.org/wiki/Memoria_de_acceso_aleatorio_no_vol%C3%A1til#/media/File:DS1225.JPG

2.4. <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd.html>

2.5. <http://www.yubasolar.net/2015/03/las-celdas-fotovoltaicas.html>

3.1 Cohen S. H; Lightbody M. L. *Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy 3*. Kluwer Academic Publishers. USA , 4.

3.2 Tompkins H. G; Irene A. E. *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew publishing, USA, 12.

3.3 Basic XRD theory. Philips Analytical. (PDF)

3.4 Ibidem

3.5 <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=49477267>

3.6 Joseph Goldstein (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3. Retrieved 26 May 2012.

3.7 <https://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/how-sem-works/>

3.6 <https://www.phl.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>

- 3.7 Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques By H. R. Verma (Punjabi University, Patiala, India). Springer: Berlin, Heidelberg, New York. 2007. xiv + 376 pp.
- 3.8 Humboldt W. Leverenz, Luminiscence in Solids, John Wiley & Sons, New York, 1950.
- 3.10 Bahaa E. A. Saleh, Fundamentals of Photonics, John Wiley & Sons, Inc. 1991.