



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana**

**Azcapotzalco**

**Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Influencia del método de síntesis en las propiedades optoelectrónicas del ZnO-CeO<sub>2</sub>**

**TESIS**

Que para obtener el grado Académico de Maestra en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**Presenta: Ing. Tatiana Rodríguez Flores**

**Asesores:**

**Dr. Isaías Hernández Pérez**

**Dra. Marina Elizabeth Rincón González**

CDMX, 30 de noviembre de 2018



## Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

A mis asesores el Dr. Isaías Hernández Pérez y la Dra. Marina Elizabeth Rincón González por sus enseñanzas, apoyo y por aceptarme en su equipo de trabajo.

A mis sinodales los Dres. Catalina Haro, Raúl Suárez Parra, Román Ramírez López, Isaías Hernández Pérez por el tiempo brindado para la revisión de esta tesis.

A mi madre la Sra. Antonia Flores Gil, a mi padre el Sr. Arturo Rodríguez Izquierdo y a mis hermanos por apoyarme en todas mis decisiones.

Al laboratorio de Óxidos Metálicos y Nanocarbono y al laboratorio de Microscopía y Espectroscopía Avanzada, en especial a la Dra. Marina Elizabeth Rincón González, al Dr. Óscar Jaramillo, Yarimeth Ameyalli Alarcón Altamirano y Ramsés Alejandro Miranda Gamboa por su apoyo durante mi estancia de investigación en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM.

Al Ing. Rogelio Morán Elvira por su ayuda para realizar los análisis de BET, a la M.C. María Luisa Ramón García por apoyarme en los análisis de DRX y a los Dres. Miguel Ángel Valenzuela Zapata, Dr. Iván Aldana, Miguel Ángel Luna Arias y Perla Elvia García Casillas por su apoyo.

Al M.C. Roberto Tito Hernández López por el préstamo del equipo de rocío pirolítico ultrasónico.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar la maestría y una estancia de investigación Nacional.

A mis compañeros de generación por las vivencias compartidas y al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales.

A .... por su valiosa amistad.



# Índice

Resumen.....	3
1. Introducción.....	5
2. Hipótesis.....	9
3. Justificación.....	9
4. Objetivos .....	9
4.1 Objetivo General .....	9
4.2 Objetivos Específicos.....	10
5. Estado del arte .....	11
6. Metodología de la investigación .....	14
6.1 Síntesis sonoquímica .....	14
6.2 Rocío pirolítico ultrasónico.....	15
6.3 Caracterización de los materiales sintetizados.....	15
6.3.1 Análisis térmico .....	15
6.3.2 Difracción de rayos X .....	15
6.3.3 Microscopía electrónica de barrido.....	17
6.3.4 Perfilometría.....	17
6.3.5 Fisisorción de N <sub>2</sub> , área BET.....	17
6.3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	18
6.3.7 Espectroscopia UV-Vis.....	18
6.3.8 Fotoluminiscencia .....	19
6.3.9 Espectroscopía de impedancia .....	19
6.3.10 Contacto Óhmico I vs V.....	21
6.3.11 Sonda Kelvin.....	22
7. Resultados y discusión de resultados .....	25
7.1 Muestras en polvo .....	25
7.1.1 Análisis térmico .....	25
7.1.2 Difracción de Rayos.....	27
7.1.3 Microscopía electrónica de barrido.....	30
7.1.3.1 Análisis elemental .....	32
7.1.4 Fisisorción de N <sub>2</sub> , área BET.....	34
7.1.5 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier .....	35
7.1.6 Espectroscopía UV-Vis.....	36
7.1.7 Fotoluminiscencia .....	39
7.1.8 Espectroscopía de impedancia .....	40
7.2 Películas delgadas.....	42
7.2.1 Difracción de rayos X .....	42
7.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	46
7.2.2.1 Análisis elemental .....	50
7.2.3 Perfilometría.....	52

7.2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	52
7.2.5 Espectroscopía UV-Vis .....	54
7.2.6 Fotoluminiscencia .....	57
7.2.7 Resistencia Óhmica .....	58
7.2.8 Sonda Kelvin .....	60
7.3 Impacto del método de síntesis sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del ZnO-CeO <sub>2</sub> . .....	62
7.3.1 Propiedades estructurales .....	62
7.3.2 Propiedades ópticas .....	64
7.3.3 Propiedades eléctricas .....	68
8. Conclusiones .....	71
Apéndice A: Métodos de síntesis .....	74
A.1 Método sonoquímico .....	74
A.2 Rocío Piroclítico Ultrasónico .....	76
Apéndice B: Técnicas de Caracterización .....	78
B.1 Análisis térmico .....	78
B.2 Difracción de Rayos X .....	79
B.3 Microscopía electrónica de barrido .....	82
B.4 Fisisorción de Nitrógeno (área BET) .....	84
B.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier .....	87
B.6 Espectroscopía UV-Vis .....	89
B.7 Fotoluminiscencia .....	91
B.8 Espectroscopía de impedancia electroquímica .....	93
B.9 Contacto Óhmico .....	96
9. Referencias .....	100

## Resumen

Debido a la importancia tecnológica del ZnO, cuyas aplicaciones incluyen celdas solares, LED's y sensores, en este trabajo se estudió el composito ZnO-CeO<sub>2</sub>, con el fin de mejorar las propiedades ópticas y electrónicas del sistema. Los materiales en polvo se obtuvieron por el método de sonoquímica. Para las películas delgadas el método de síntesis empleado fue rocío pirolítico ultrasónico (RPU). Con cada uno de los métodos de síntesis se varió el contenido de precursores de óxido de Cerio (CeO<sub>2</sub>), también conocido como Ceria.

La caracterización de los polvos se llevó a cabo por las técnicas de análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, espectrofotometría UV-Vis (en el modo de reflectancia difusa), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de fotoluminiscencia, fisorción de N<sub>2</sub> e impedancia. Para las películas, se realizaron las mismas caracterizaciones a excepción del análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial, impedancia y fisorción de N<sub>2</sub>.

Con las técnicas de caracterización usadas fue posible determinar que existe una completa formación de óxido de zinc y óxido de Cerio. Por difracción de rayos X, se determinaron los parámetros de red para las muestras tanto en polvo como en películas, en las cuales se observó que no existe mucha variación al incrementar el porcentaje de Ceria, lo cual indica, que la incorporación del CeO<sub>2</sub> ocurre sobre la superficie del ZnO formando segregados. La segregación afectó directamente al tamaño de cristal y las propiedades ópticas de los materiales sintetizados, provocando una sensibilización aparente en el ZnO, debido en parte a la formación de estados localizados en el gap del ZnO, además de la posible formación de una heterounión tipo II, la cual favorece los procesos de óxido-reducción y la separación de los portadores de carga. Al incrementar el porcentaje en peso de Ceria, se disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco. El incremento en la conductividad del ZnO, está atribuido a las interacciones entre los átomos de la Ceria con los átomos superficiales del ZnO.

A pesar de que con concentraciones de 1 % en peso de Ceria se reporta actividad en la región visible, las muestras en polvo con concentraciones de 7 y 10% presentan una reducción aparente en la brecha de energía del ZnO de 3.2 eV a 3.0 y 2.8 eV, respectivamente, sugiriendo la presencia de estados entre bandas. Para las películas delgadas depositadas a 550°C, la reducción en la brecha energética fue menor de 3.14 eV (ZnO puro) a 3.13 eV (7%w CeO<sub>2</sub>). Debido a esto, es posible obtener materiales activos en la región visible con brecha energética menor con concentraciones en peso de Ceria mayor a lo reportado.





## 1. Introducción

En los últimos años el óxido de zinc (ZnO) ha despertado gran interés debido a sus propiedades eléctricas, semiconductoras, piezoeléctricas y optoelectrónicas. Las propiedades optoelectrónicas relevantes son: brecha de energía prohibida de 3.37 eV, energía de excitones de 60 meV [1], una alta constante dieléctrica y una alta conductividad eléctrica [2], las cuales son de interés en aplicaciones de electroquímica, captación de energía y sensores de gases [1].

Es bien sabido que la modificación en el tamaño, forma y orientación de los cristales juegan un papel importante en el rendimiento y las propiedades del óxido de zinc (ZnO). En los últimos años, se ha llevado a cabo una intensa investigación con el propósito de desarrollar y sintetizar polvos o películas delgadas de semiconductores a base de ZnO, y ZnO modificado con otros óxidos metálicos, metales y no metales a fin de obtener nuevas estructuras y morfologías de tamaño nano o micro, en forma de hilos, barras, tubos, cintas, anillos, tetrápodos, fibras, esferas, agujas, estrellas, flores y otras morfologías complejas. Estos materiales con estructura y morfología controlada [3], presentan propiedades superficiales únicas, pudiendo llevar a cabo procesos de transferencia de carga electrónica capaces de activar moléculas a temperatura ambiente y bajo la influencia de irradiación ultra violeta o visible semejante al TiO<sub>2</sub> [4].

El ZnO presenta tres estructuras cristalinas: hexagonal (Wurtzita) y cúbica (sal de roca y blenda de zinc) [5]. Las estructuras del ZnO, se muestran en la Figura 1. A temperatura ambiente, la estructura tipo Wurtzita es la más estable, sin embargo, este tipo de estructura presenta defectos intersticiales o sustitucionales, debido al acomodamiento de los iones. Otro problema que presenta la fase Wurtzita, es la alta velocidad de recombinación de los pares electrón hueco fotogenerados [6]. Por otra parte, la estructura tipo blenda de zinc, es estable solamente si el crecimiento del ZnO se lleva a cabo sobre sustratos con estructura cúbica, mientras que la estructura tipo sal de roca, es estable a presiones relativamente altas [7].

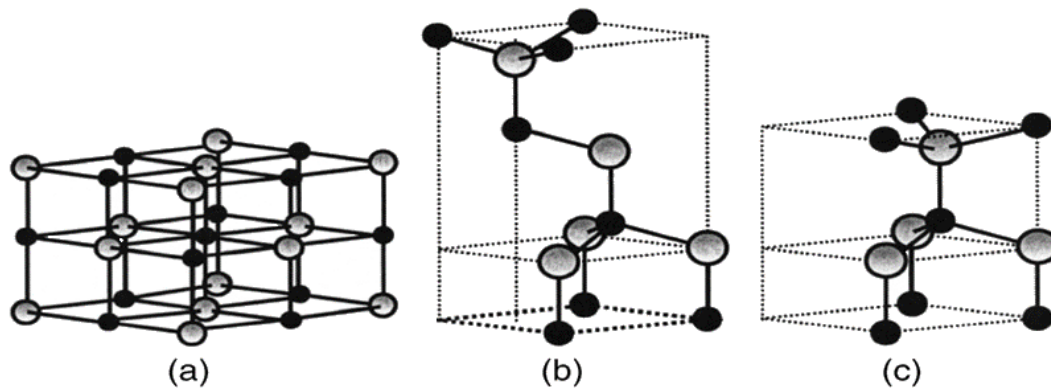


Figura 1. Estructuras cristalinas del ZnO, a) cúbica tipo sal de roca, b) cúbica tipo blenda de zinc y c) hexagonal tipo wurtzita. Las esferas en color negro, corresponden al Zn y las esferas gris representan al O [7].

Una alternativa para minimizar la recombinación de la fase wurtzita, es dopar al ZnO con impurezas aceptoras que funcionan como trampas de electrones de manera eficiente, lo cual también a su vez permite generar defectos. Tener este tipo de impurezas en el sistema ayuda a generar estados electrónicos dentro de la banda de energía prohibida (band gap), los cuales reducen el band gap aparente.

Por lo que, una buena opción de dopaje es el óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ ) debido a que permite la formación de vacancias de oxígeno en el sistema ZnO- $\text{CeO}_2$  [8], las cuales se encuentran principalmente en la superficie del ZnO- $\text{CeO}_2$  y en los límites del cristal, además de que ayudan al proceso de adsorción o disociación de reactivos [9]. Debido a esto, en el presente estudio, se sintetizaron muestras de ZnO modificado con Ceria para inhibir la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados mediante la incorporación de defectos en la estructura del ZnO, como son las vacancias de oxígeno.

Existen varias técnicas de síntesis de polvos y películas delgadas, entre las que se encuentra el método de sol-gel. Jocelyn Miranda *et al* [10] estudiaron el efecto de los precursores de titanio y Cerio en el sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$  por este método, observaron que al utilizar isopropóxido de titanio como precursor se obtuvo una mayor área de superficie específica y una mayor movilidad de oxígeno. Otro método es el hidrotérmico, Olfa Bechambi *et al* [11] estudiaron el efecto del Cerio y el peróxido de hidrógeno en las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas del ZnO, determinaron que al incrementar la concentración de Cerio se disminuía el tamaño de partícula y la energía del band gap.

González Reyes *et al.* [12] han encontrado, que el método sonoquímico permite la obtención de materiales nanocristalinos de  $\text{TiO}_2$ , debido a esto, se empleó el método sonoquímico, el cual permite un mayor control no sólo de la morfología y tamaño, sino también de la composición de fases cristalográficas.

La reacción por sonoquímica se lleva a cabo en medio líquido, lo cual permite la formación, crecimiento y colapso de burbujas, ver Figura 2. El colapso implosivo de las burbujas genera condiciones de presión y temperaturas elevadas, alrededor de 5000 K y 500 atm [13]. Para un sistema sólido-líquido, la burbuja colapsa cerca de la superficie del sólido provocando que las partículas colisionen a velocidades relativamente altas, lo que conduce a un proceso de fragmentación de las partículas, aumentando la superficie del sólido disponible [14], lo cual favorece la emisión de luz [16,17].

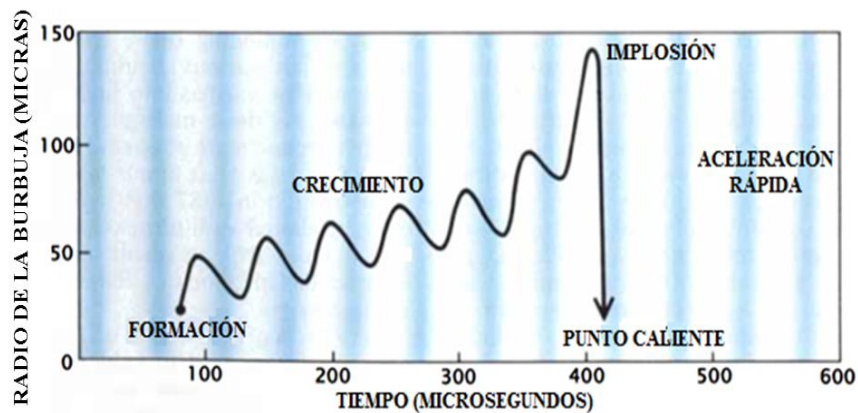


Figura 2. Crecimiento e implosión de burbuja [17].

Desde un punto de vista práctico, es deseable contar con un material semiconductor anclado sobre un sustrato (películas), lo cual permite durante el tratamiento de contaminantes, evitar los procesos de recuperación y limpieza con respecto, a cuando se tienen polvos dispersos en un medio acuoso. De los diferentes métodos existentes para la producción de películas delgadas, el de rocío pirolítico ultrasónico presenta ventajas de gran importancia, entre las que se encuentran: disponibilidad de precursores a costos moderados, infraestructura sencilla de bajo costo, control en el tamaño de las gotas, grado de recubrimiento alto y sobre todo evitar el empleo de procesos a alto vacío.

Este procedimiento pertenece a la clasificación de termólisis en aerosol, que se utiliza principalmente para la deposición de películas delgadas y gruesas, la producción de películas multicapas y para revestimientos cerámicos [17]. Esta técnica se basa principalmente en la deposición del precursor en forma de aerosol sobre un sustrato generalmente de vidrio a presión y temperatura controladas. La morfología de la película depende principalmente de tres parámetros, el tamaño de las gotas de rocío, la concentración del precursor y la tasa de evaporación [18].

En base en la información descrita, el objetivo de este trabajo era sintetizar materiales de ZnO-CeO<sub>2</sub> a través de dos métodos de síntesis, con la intención de observar cómo se modifican las propiedades texturales, morfológicas, ópticas y eléctricas del óxido de zinc.

## **2. Hipótesis**

El control del tamaño, morfología y fases cristalográficas del sistema ZnO-CeO<sub>2</sub> determinará el área específica superficial y las propiedades optoelectrónicas, al mismo tiempo estas características impactarán en la movilidad y relajación de los portadores de carga, así como la modificación con estados entre banda del ZnO originados por la presencia del Ce y la pasivación o eliminación de trampas en las fronteras de grano.

## **3. Justificación**

A pesar de la gran cantidad de publicaciones relacionadas con el sistema ZnO-CeO<sub>2</sub>, existen pocos trabajos relacionados con la influencia del tamaño de cristal, composición de fases, morfología y tipo de defectos estructurales y superficiales sobre las propiedades eléctricas, luminiscentes, así como su desempeño fotocatalítico. Asimismo, aún existen contradicciones y algunas preguntas sin responder, relacionadas con el tipo de fase, tamaño de cristal, porcentaje de dopante y los estados electrónicos responsables del desempeño fotocatalítico y luminiscente de estos materiales. De acuerdo con lo anterior, en el presente proyecto se estudiaron de manera sistemática los parámetros de síntesis que permitan el entendimiento de los procesos de transferencia de carga hacia sitios localizados (estados electrónicos interbanda) que reduzcan la recombinación e incrementen la movilidad de los portadores de carga.

## **4. Objetivos**

### **4.1 Objetivo General**

Estudiar la influencia de los métodos de rocío pirolítico ultrasónico y sonoquímica sobre los parámetros estructurales, texturales y superficiales del sistema ZnO-CeO<sub>2</sub>, así como el impacto en las propiedades optoelectrónicas.

## 4.2 Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto de la concentración de óxido de cerio sobre las propiedades estructurales y morfología del sistema ZnO-CeO<sub>2</sub>.
- Determinar la estructura y morfología, así como las propiedades eléctricas de los materiales sintetizados.
- Determinar la influencia de las características estructurales y morfológicas de las películas y polvos de ZnO-CeO<sub>2</sub> sobre las propiedades fotosensibles (fotoluminiscencia).
- Establecer la influencia de los defectos y los límites de grano sobre la conductividad y las propiedades de transporte del sistema ZnO-CeO<sub>2</sub>.
- Correlacionar las propiedades eléctricas y de transporte de carga con el desempeño fotosensible.

## 5. Estado del arte

Al tener impurezas en la red cristalina de un sólido, se puede modificar la conductividad electrónica dependiendo de la especie dopante. Los dopantes tipo p, generan estados aceptores de electrones, mientras que los dopantes tipo n forman estados donadores; ambos estados pueden ser excitados térmicamente, permitiendo transiciones electrónicas menos energéticas. Además, las impurezas en la red cristalina pueden tener afinidades diferentes hacia los electrones o los huecos, atrapando uno de los portadores libres y de esta manera disminuyen la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados.

Diversos grupos de investigación, han reportado que, introducir impurezas en la estructura del ZnO modifica su superficie y morfología. Además de que, reduce la recombinación de los pares  $e^-h^+$  fotogenerados. En especial, cationes pertenecientes a las tierras raras, debido a su capacidad de atrapar electrones y su alta conductividad eléctrica, además, este tipo de materiales crean una sensibilización en el ZnO. E. Cerrato *et al* [19] estudiaron las propiedades del ZnO al doparlo con diferentes iones de tierras raras (La, Er, Pr, Yb y Ce), en donde observaron que los cationes de La, Er, Pr e Yb, podrían estar dentro de la estructura cristalina del ZnO, mientras que el Cerio crea una nueva fase de  $CeO_2$ . Además, este tipo de cationes, generan una influencia en la absorción óptica del ZnO puro, ya que al incorporar iones lantánidos en su estructura existe una pequeña absorción de luz visible. Sin embargo, no modifican la energía del band gap de forma drástica.

El óxido de zinc dopado con Cerio, presenta propiedades semiconductoras y piezoeléctricas simultáneamente. Además, las partículas pequeñas de ZnO- $CeO_2$  presentan estabilidad a altas temperaturas. A. Chelouche *et al* [4] observaron que al incrementar la cantidad de dopante (Cerio) disminuye su absorción óptica en la región UV y visible. Sin embargo, Nidhi Sinha *et al* [11] realizaron la síntesis de nanovarillas de ZnO dopado con Cerio, con lo que determinaron que la inserción de  $Ce^{3+}$  en la estructura del ZnO reduce la brecha de energía prohibida de 3.22 eV a 3.08 eV y aumenta la emisión fotoluminiscente en la región de los 532 nm (luz visible).

Además, J. Fonseca *et al* [20] observaron que el sistema ZnO:CeO<sub>2</sub> presenta una alta absorción en el UV y transparencia en la región visible. Asimismo, Z. Sofiani *et al* [21] observaron emisiones en una longitud de onda entre 450-500 nm, las cuales atribuyen a la transición electrónica desde el nivel de las vacantes de oxígeno a la banda de valencia.

S. Rajendran *et al* [22] estudiaron el efecto de las relaciones de ZnO/CeO<sub>2</sub> sobre la actividad electroquímica y degradación fotocatalítica de contaminantes, variando las relaciones desde 50:50 hasta 99:01, sus resultados obtenidos, muestran que la relación 90:10, presenta una mejor actividad tanto fotocatalítica como electroquímica, debido a la presencia de los iones Ce<sup>3+</sup>, el área superficial grande y la formación de menos aglomerados. M. Hasanpoor *et al* [23] realizaron un depósito electroforético de nanopartículas de óxido mixto de ZnO/CeO<sub>2</sub> para estudiar el efecto de los alcoholes y el voltaje aplicado durante la síntesis por microondas, observaron que el efecto del voltaje no modifica la morfología, en cambio con el uso de los alcoholes (metanol y etanol) la morfología se modifica. Con el metanol se observa una superficie uniforme, lo cual es opuesto a la morfología obtenida con el etanol. Por otra parte, al incrementar la cantidad de las nanopartículas contenidas en la suspensión y el uso de voltaje, se genera un porcentaje de porosidad mayor.

Mediante el método de precipitación, E. Cerrato *et al* [24] sintetizaron materiales de ZnO dopados con Cerio. Observaron que la estructura del ZnO es tipo wurtzita y no se modifica al agregar el Cerio, debido a la diferencia entre ambas estructuras. Sin embargo, notaron la formación de una reflexión que corresponde al CeO<sub>2</sub>, el cual modifica la absorción óptica de los materiales en la región visible. A través de un análisis de espectroscopía paramagnética de electrones (EPR), determinaron que el Cerio que se encuentra en la estructura o superficie del ZnO, funciona como una trampa de electrones, debido a esto, el ZnO/CeO<sub>2</sub>, presenta buenas propiedades fotocatalíticas, ya que las muestras con un cierto contenido de Cerio, forman de manera más eficiente radicales <sup>•</sup>OH bajo la irradiación de luz visible.

C. Gionco *et al* [25] estudiaron la influencia de las concentraciones de Cerio en las propiedades del sistema de CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, observaron que a bajas concentraciones de Cerio (10%mol) las reflexiones predominantes corresponden al TiO<sub>2</sub> anatasa, indicando una alta dispersión del Cerio. La interacción entre el TiO<sub>2</sub> y el CeO<sub>2</sub>, genera la formación de una fase de titanato de Cerio. Investigaron la presencia de pares electrón-hueco



fotogenerados bajo luz visible, y observaron que no existe algún indicio de la formación de portadores de carga fotogenerados. El resultado obtenido, lo atribuyen a que la heterogeneidad del sistema, favorece la recombinación de pares electrón-hueco. Con todo llegaron a la conclusión de que el sistema  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  tiene aplicaciones en catálisis heterogénea.

En un estudio realizado por S. S Warule *et al* [26] observaron que el crecimiento de nanopartículas de  $\text{ZnO-CeO}_2$ , depende de los defectos presentes en la superficie del  $\text{ZnO}$ , debido a que actúan como sitios de nucleación para las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , que posteriormente, forman estructuras tridimensionales autoensambladas. Las muestras con Cerio, presentan una mejor absorción óptica en la región visible, en comparación con el  $\text{ZnO}$  puro, este comportamiento lo atribuyeron a las vacancias de oxígenos presentes en el compuesto.

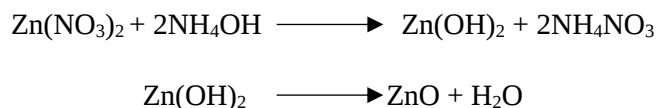
Por el método de deposición de vapor química de metales orgánicos a presión atmosférica (AP-MOCVD, por sus siglas en inglés) A.M. Torres Huerta *et al* [27] estudiaron las propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas a base de  $\text{ZnO-CeO}_{2-x}$ . Encontraron que las propiedades estructurales del sistema como es la orientación cristalográfica dependen en gran parte del acoplamiento de la red del  $\text{ZnO}$  y  $\text{CeO}_2$  y al contenido en Cerio. Al realizar la síntesis no estequiométrica para el  $\text{CeO}_2$  y compararlo con la Ceria estequiométrica, observaron diferentes estructuras cristalinas, FCC y BCC para la muestra estequiométrica y la no estequiométrica, respectivamente. Con lo que encontraron que el valor de la constante de red para la Ceria no estequiométrica no coincide con lo reportado, debido a que el parámetro de red es 0.04 nm más grande respecto a la Ceria estequiométrica. Para el sistema de  $\text{ZnO-CeO}_{2-x}$ , encontraron que los parámetros son menores a los reportados, esto lo atribuyeron al estrés interno generado durante el proceso de formación de la estructura hexagonal del  $\text{ZnO}$ . Estas propiedades afectaron las propiedades ópticas, en las que encontraron que disminuye la absorción en la región visible del espectro electromagnético, por lo que su absorción incrementa en la región ultravioleta.

## 6. Metodología de la investigación

Con el propósito de determinar la influencia del método de síntesis sobre las propiedades optoelectrónicas, se sintetizaron materiales semiconductores a base de ZnO-CeO<sub>2</sub>, utilizando dos métodos. El primero se realizó mediante síntesis sonoquímica, en la cual se utilizaron precursores de nitratos de Zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y Cerio (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), ambos de la marca Aldrich, como disolventes, una mezcla de acetona-metanol (50:50 en vol.) y como agente precipitante, se utilizó una solución de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) de la marca Merck. La segunda, se llevó a cabo por el método de rocío pirolítico ultrasónico, donde se utilizaron los mismos precursores que en la síntesis por sonoquímica. Como disolvente, se utilizó agua desionizada, y como agente oxidante, flujo de aire.

### 6.1 Síntesis sonoquímica

Se pesaron las cantidades adecuadas de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para obtener 5 g de ZnO, variando la concentración de precursores de CeO<sub>2</sub>; 0, 1, 3, 5, 7 y 10% en masa. En base a las siguientes reacciones:



Las masas obtenidas de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> se disolvieron por separado en una mezcla de acetona-metanol en 50:50 %volumen, como medio dispersante. Una vez preparadas las soluciones se adicionó la solución de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a la solución de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La mezcla obtenida se sometió a un tratamiento ultrasónico durante 50 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se agregó hidróxido de amonio, manteniendo la agitación sónica hasta la formación de un precipitado de color blanco (aproximadamente 15 ml de NH<sub>4</sub>OH). El pH de la mezcla se mantuvo en un intervalo de 10-12. Una vez formado el precipitado se realizaron lavados con agua desionizada y posteriormente se filtró a vacío. Los productos de filtrado se secaron a 60°C durante 5 horas. Este procedimiento se realizó para cada una de las muestras con diferentes porcentajes de precursores de CeO<sub>2</sub>, la única variación que se hizo fue en la cantidad de ZnO que se quería obtener. La masa del precursor de Ceria se determinó por relaciones entre la masa de los precursores de zinc y el porcentaje del precursor de óxido de cerio.

## **6.2 Rocío pirolítico ultrasónico.**

La síntesis de materiales a base de ZnO-CeO<sub>2</sub>, se llevó a cabo en un equipo que cuenta con un nebulizador, control de la temperatura, un baño de temperatura constante (estaño fundido), controladores máxicos de flujo y una boquilla de aspersión.

Con este método es necesario preparar soluciones a base de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, en 100 mL de agua desionizada (medio dispersante). La solución de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> se adicionó a la solución de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en las cantidades necesarias para obtener porcentajes de 0, 3 y 7% en peso de CeO<sub>2</sub>. Antes de comenzar el depósito, los sustratos se lavaron con alcohol en un baño de ultrasonido, con el fin de evitar impurezas en las películas. Una vez limpios los sustratos, la solución se colocó en un nebulizador ultrasónico, el cual transforma el líquido en vapor, posteriormente, las gotas de rocío obtenidas por el nebulizador, se depositaron sobre un sustrato caliente durante 30 minutos. El depósito se realizó con un flujo de aire de 30 mL/min, el suministro de aire se llevó a cabo mediante una compresora equipada con trampas de humedad, a dos temperaturas diferentes (450 y 550°C) sobre un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés).

## **6.3 Caracterización de los materiales sintetizados**

Los productos de síntesis se caracterizaron con cada una de las siguientes técnicas de caracterización.

### **6.3.1 Análisis térmico**

Para determinar las condiciones del tratamiento térmico de los polvos sintetizados, se realizó un análisis termogravimétrico y un análisis térmico diferencial. Este tipo de análisis nos permite conocer el cambio en el peso de los materiales en función de la temperatura, bajo una atmósfera controlada. La caracterización se llevó a cabo en el equipo TA Instruments SDT Q600 V20.9 Build 20, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 1000°C. El gas utilizado fue nitrógeno.

### **6.3.2 Difracción de rayos X**

La identificación de las fases cristalográficas y el tamaño de cristal de las muestras en polvo se llevaron a cabo mediante difracción de rayos X. El equipo empleado fue el

X'Pert PRO (Phillips), con un intervalo de  $2\theta$  de 4-80°, tamaño de paso de 0.02 ( $2\theta$ ), y un tiempo de barrido/scan = 0.4 s.

Para la caracterización de las películas, se utilizó el equipo de haz rasante Rigaku DMAX 2200, con un intervalo de  $2\theta$  de 20-70°, tamaño de paso de 0.05 ( $2\theta$ ), un tiempo de barrido/scan = 0.04s a 40 kV y 40 mA.

Para determinar el sistema cristalino presente en los materiales, se analizó cada uno de los difractogramas obtenidos, se emplearon cartas cristalográficas, el software X'Pert Plus, y el software Jade 6.5. Las cartas cristalográficas utilizadas fueron la 36-1451 y 34-0394 para el ZnO y CeO<sub>2</sub>, respectivamente, y proporcionan resultados muy similares a los obtenidos mediante los softwares mencionados.

El tamaño promedio del cristal se obtuvo por medio de la Ecuación de Scherrer [28]:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad (1)$$

Donde  $\beta$  es el tamaño promedio de cristal,  $k$  es el factor de forma de cristal con un valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  es la posición del pico de difracción y FWHM es el ancho de la altura media del pico de difracción, y está dado por la siguiente Ecuación:

$$FWHM = \frac{SF \times \text{Área}}{\text{Altura}} \quad (2)$$

Donde, SF es una constante relacionada con la forma del perfil y su valor es de 0.85. El FWHM se determinó independientemente por medio del software origin.

Los parámetros de red se obtuvieron a partir de los resultados de rayos X, utilizando la Ley de Bragg (Ecuación 3) y las siguientes ecuaciones para un sistema hexagonal, en este caso para el ZnO [29]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

Para determinar el parámetro de red  $a$ :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (4)$$

Para determinar el parámetro de red  $c$ :

$$c = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} l \quad (5)$$

El volumen de celda para sistemas cristalinos hexagonales se calculó con la Ecuación siguiente:

$$V_c = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (6)$$

Finalmente se obtuvo la relación  $c/a$  de los parámetros obtenidos de las muestras con diferentes porcentajes de Ceria.

### 6.3.3 Microscopía electrónica de barrido

Con el fin de observar la morfología y la dispersión del CeO<sub>2</sub> en el ZnO que presentan las muestras en polvo y las películas, se realizó una microscopía electrónica de barrido. Para las muestras en polvo, se empleó el equipo Carl Zeiss SUPRA 55Pv, columna Gemini, con una elevación de 35°, inclinación de 1.0°, 4 número de iteraciones, y un detector X-Max. El elemento utilizado para la optimización fue cobre. El equipo de medición utilizado para las películas, fue un Bruker.

### 6.3.4 Perfilometría

El estudio de perfilometría se utiliza para conocer los espesores de películas. La superficie a analizar es recorrida con una punta fina sobre una sección lineal. Para esto, es necesario que la película tenga un escalón y de esta forma se puedan medir las variaciones en las alturas entre el sustrato y la película. El espesor de las películas depositadas a 450 y 550°C se llevó a cabo en un perfilómetro KLA Tencor P-15.

### 6.3.5 Fisorción de N<sub>2</sub>, área BET

Para determinar el área superficial específica, se llevó a cabo la adsorción de nitrógeno y se empleó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La Ecuación que permite obtener el área superficial específica es la Ecuación de BET:

$$S = \frac{v_m NA}{22.4 \times m} \quad (7)$$

Donde N es el número de Avogadro, A es el área transversal de una molécula de gas adsorbida, m es la masa del material y 22.4 L representa el volumen estándar de temperatura y presión de un mol de gas.

El análisis se realizó en el equipo Belsorp. Antes de iniciar con el análisis de adsorción, las muestras pasaron por un proceso de desorción a 523 K durante 3 h, una presión de vapor saturada de 92 kPa.

### **6.3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

La ausencia de precursores orgánicos, así como la determinación de los grupos funcionales en los materiales, se realizó con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en el modo de reflectancia totalmente atenuada en un rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando el equipo Perkin Elmer FT-IR spectrometer Frontier.

### **6.3.7 Espectroscopia UV-Vis.**

La absorción óptica para las muestras en polvo se realizó con el espectrofotómetro UV-Vis Cary I modelo Cintra 20 GBC en un rango de 350-900 nm, con una velocidad de 400s y una esfera de integración con referencia de  $\text{BaSO}_4$ . El equipo empleado para obtener la absorción óptica de las películas fue un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3101PC, las condiciones a las que se llevaron a cabo fueron las mismas que en los polvos, la única diferencia fue que para las películas se utilizó como referencia el sustrato de FTO.

Mediante los resultados de absorbancia, fue posible determinar la energía de la banda prohibida (band gap óptico) mediante la Ecuación de Tauc [30,31].

Las energías del band gap óptico, se calcularon considerando que, para el caso de semiconductores, la energía depende del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ):

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (8)$$

Donde,  $h\nu$ , es la energía del fotón incidente,  $E_g$  la energía de absorción óptica y n corresponde al tipo de transiciones electrónicas, las cuales pueden tener los valores siguientes:

- Transición directa permitida ( $n = 1/2$ )  $\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2}$
- Transición indirecta permitida ( $n = 2$ )  $\alpha = (h\nu - E_g \pm E_\Omega)^2$
- Transición directa prohibida ( $n = 3/2$ )  $\alpha = (h\nu - E_g)^{3/2}$
- Transición indirecta prohibida ( $n = 3$ )  $\alpha = (h\nu - E_g \pm E_\Omega)^3$

Debido a que en la Ecuación 8 se desconoce la frecuencia ( $\nu$ ), fue necesario poner a la longitud de onda en términos de la Ecuación de energía de Einstein.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (9)$$

Donde,  $h$  es la constante de Planck ( $4.135 \times 10^{-15}$  eV.s),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s) y  $\lambda$  es la longitud de onda (nm).

Dado que el coeficiente de dispersión es proporcional a  $F(R)$ , la Ecuación 8 puede reescribirse de la siguiente manera.

$$F(R) = \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (10)$$

Tanto para el ZnO y el CeO<sub>2</sub>, se considera una transición electrónica directa permitida,  $n = 1/2$ , donde, la brecha energética se obtiene a través de la gráfica  $(F(R) \times h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$ .

### 6.3.8 Fotoluminiscencia

Para determinar el tipo de emisiones que presentan las muestras, se llevó a cabo la espectroscopía de fotoluminiscencia. El estudio se realizó en el equipo VARIAN CARY Eclipse. Para las muestras en polvo, se utilizó una longitud de onda de excitación de 350 nm en un rango de 370-500 nm. Mientras que, para las películas, la longitud de onda de excitación fue de 325 nm en un rango de 340-640 nm. Se empleó una lámpara de xenón como fuente de excitación. El software utilizado fue SCAN.

### 6.3.9 Espectroscopía de impedancia

Para determinar las propiedades eléctricas de las muestras en polvo, se realizó espectroscopía de impedancia. Esta técnica, permite conocer la conductividad de materiales semiconductores, a partir, de la resistencia. Esta técnica requiere del uso de tintas catalíticas.

Las tintas se realizaron de la siguiente manera; se pesaron 3 mg de muestra y 3 mg de grafito, ambas cantidades se colocaron sobre un vial, posteriormente, se añadieron 15  $\mu\text{L}$  de agua, más 15  $\mu\text{L}$  de la solución del monómero Nafion. La solución obtenida, se colocó en un baño ultrasónico durante 40 minutos hasta la formación de una suspensión homogénea.

El electrodo de trabajo (carbón vítreo, el cual fue previamente pulido a espejo), se preparó colocando 15  $\mu\text{L}$  de la tinta catalítica sobre la superficie de éste. Después se introdujo a una estufa con una temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  durante tres minutos. Este procedimiento se llevó a cabo para las muestras en polvo con concentraciones en masa de  $\text{CeO}_2$  de 0, 3 y 7%, debido a que en estas concentraciones se observan cambios representativos en las propiedades ópticas y estructurales.

Las mediciones de impedancia se realizaron con una celda electroquímica de 3 electrodos. El arreglo electroquímico era de la siguiente manera; como electrodo de referencia se usó uno de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , como contraelectrodo un electrodo de grafito y el electrodo de trabajo fue el preparado a partir de las muestras en polvo y carbón vítreo. El electrolito utilizado fue  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Las mediciones se realizaron en una ventana de potencial de -0.6 a 1.4 V, comenzando a partir del potencial de circuito abierto (OCP) en la dirección catódica, a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Para determinar la resistividad en las muestras, se utilizó la siguiente Ecuación:

$$\rho = \frac{Rt}{A} \quad (11)$$

Donde;  $\rho$  es la resistividad en  $\Omega \cdot \text{cm}$ , R es la resistencia en  $\Omega$ , A es el área transversal en  $\text{cm}^2$  y t el espesor de la película obtenida con la tinta catalítica en cm.

A partir de los resultados de resistividad, se determinó la conductividad de cada muestra por medio de la siguiente Ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (12)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad de las muestras en  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .



### 6.3.10 Contacto Óhmico I vs V

Un contacto óhmico, referido a la unión entre un metal y un semiconductor requiere que la altura de la barrera Schottky  $\Phi_B$  sea baja, de tal forma que, los portadores de carga sean libres de fluir dentro o fuera del semiconductor para que la resistencia formada a través del contacto sea mínima [32]. La formación de un contacto óhmico en materiales semiconductores como es el ZnO, dependen de la función trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor. Se requiere que la función trabajo del metal sea similar a la afinidad electrónica del material semiconductor.

Un buen contacto óhmico, debe tener una característica lineal entre I vs V y una resistencia de contacto entre el semiconductor y el metal despreciable, comparada con la resistencia en volumen del semiconductor.

El contacto óhmico, permite conocer la resistividad de un material semiconductor, a partir de los resultados obtenidos de I vs V. Donde, la resistencia del material está dada por la pendiente de la recta. Para obtener la gráfica I vs V de las películas delgadas, se estableció un contacto entre plata ( $\phi = 4.73$  eV) y el semiconductor ZnO ( $\chi = 4.2$  eV). Este tipo de contacto se estableció de igual manera para las películas de ZnO modificado con CeO<sub>2</sub>.

La resistividad, se determinó a partir de la Ecuación 13:

$$\rho = R \frac{ta}{l} \quad (13)$$

En donde, t es el espesor de la película, a y l el ancho y largo de los contactos metálicos, respectivamente. El contacto establecido entre el metal y la película, fue un contacto cuadrado, por lo tanto, la resistividad de la película puede ser determinada de la siguiente manera:

$$\rho = Rt \quad (14)$$

### 6.3.11 Sonda Kelvin

La función trabajo  $\phi$  es un parámetro que permite determinar la posición del nivel de Fermi con respecto al nivel de vacío. Esta función influye en la eficacia del dispositivo al controlar el transporte de carga a través de las interfaces [33]. Una de las técnicas que permite determinar la función trabajo de un material es el método Kelvin.

El método Kelvin, está basado en un circuito cerrado de una sonda o punta con función de trabajo conocida conectada a la muestra. Cuando no existe un contacto eléctrico entre sonda y muestra, los niveles de energía de Fermi son diferentes. Cuando la sonda se acerca a la muestra se establece una interacción electrostática debido a las diferencias en los niveles de energía de Fermi. Una vez que se establece el contacto eléctrico entre ambas, el sistema alcanza un estado de equilibrio, de tal forma que los niveles de Fermi de ambas fases se igualan provocando un flujo de corriente de electrones. La redistribución de la carga da origen a una diferencia de potencial denominada de contacto (CPD, por sus siglas en inglés). El circuito de medición aplica un potencial externo de igual magnitud que el CPD pero de signo contrario para cancelarlo, conocido como potencial de respaldo (BP, por sus siglas en inglés) [34]. En la Figura 3, se presenta un esquema que representa este tipo de conexión eléctrica.

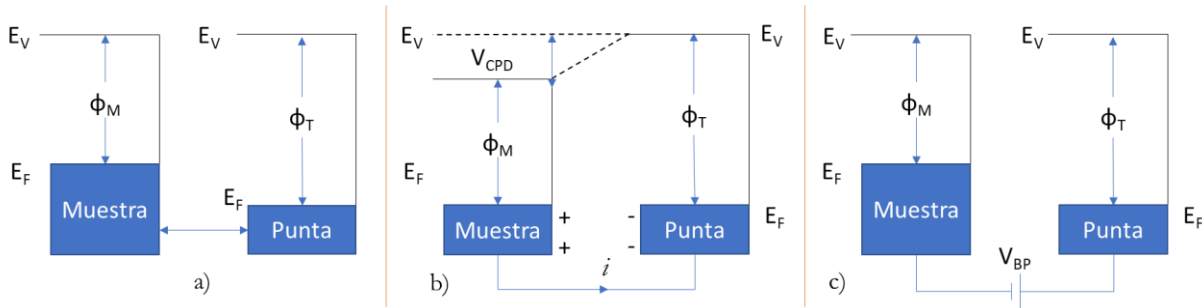


Figura 3. Esquema de la conexión eléctrica entre la punta y la muestra, a) Los niveles de Fermi son diferentes debido a que no existe una conexión eléctrica entre punta y la muestra, b) establecimiento del contacto eléctrico, la condición de equilibrio implica que los niveles de Fermi se igualen, c) Aplicación del BP para el CPD entre la punta y la muestra.

La función trabajo se determina a partir de la Ecuación siguiente:

$$\Phi_M = \Phi_P - CPD \quad (15)$$

Donde,  $\Phi_M$  es la función trabajo de la muestra,  $\Phi_P$  es la función trabajo de la punta o sonda y el CPD es el diferencial de potencial de contacto. La punta empleada fue una punta de oro con una función trabajo de 5.021 eV. Es importante conocer qué tipo de potencial grafica el equipo, en este caso, el valor del potencial proporcionado por el equipo fue el BP. Debido a que el CPD = -BP, la Ecuación empleada para determinar la función trabajo queda de la siguiente manera:

$$\Phi_M = \Phi_P - (-BP) = \Phi_P + BP \quad (16)$$

El equipo empleado fue el Kelvin Probe, Surface Photovoltage Spectroscopy, KP020-SPS. Las condiciones de la prueba fueron las siguientes: amplitud de 50, frecuencia de 760 Hz, 100 número de puntos, velocidad de 13,500 Hz. Este tipo de caracterización, sólo se realizó para las películas delgadas sintetizadas a dos temperaturas de depósito diferentes.



## 7. Resultados y discusión de resultados

### 7.1 Muestras en polvo

Para determinar la temperatura de tratamiento térmico de las muestras obtenidas por el método de sonoquímica, fue necesario realizar un análisis térmico. Una vez obtenidos los materiales deseados (ZnO-CeO<sub>2</sub>), se caracterizó a cada uno de ellos mediante DRX, SEM, Fisisorción de N<sub>2</sub>, UV-Vis, FT-IR, fotoluminiscencia e impedancia. A través de las caracterizaciones se observó que, al incrementar el porcentaje en peso de los precursores de Ceria, se disminuye la energía del gap y la recombinación de los pares electrón-hueco y a partir de concentraciones de 7% de CeO<sub>2</sub> el tamaño de cristal disminuye. Esto es debido a que, a altas concentraciones de óxido de cerio, existe la formación de estructuras tridimensionales del CeO<sub>2</sub> sobre la superficie del ZnO, lo cual podría indicar la formación de una heterounión entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub>, mientras que, a bajas concentraciones, el CeO<sub>2</sub> se encuentra altamente disperso sobre la superficie del ZnO.

#### 7.1.1 Análisis térmico

Los resultados del análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial se muestran en la Figura 4. Para las muestras con un porcentaje de precursores de CeO<sub>2</sub> (b, c, d, e y f), es posible observar una primera pérdida de peso de aproximadamente 4% a una temperatura de 88°C y una segunda pérdida de aproximadamente 12% a 138°C, lo cual se asocia a la evaporación de solventes [35,36]. En la muestra sin óxido de cerio a), los cambios en peso son menores. A 290°C se observa una pérdida del 30 % en peso en todas las muestras, la cual indica la descomposición de los precursores remanentes en las muestras. A partir de aproximadamente 350°C se observa que el material ya es estable, es decir, no hay variaciones en el porcentaje en peso.

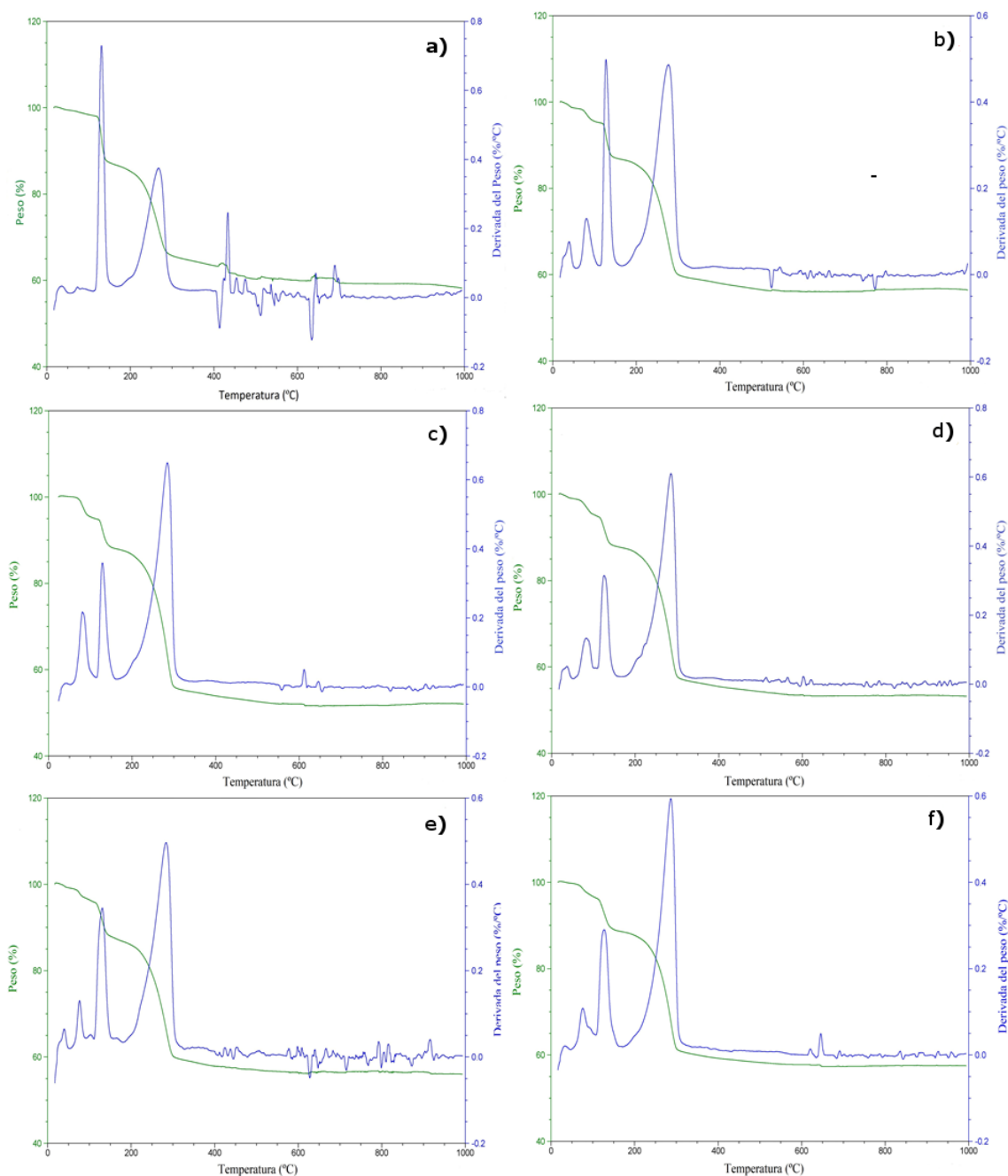


Figura 4. Análisis térmico (DTA/DSC) de las muestras de a) ZnO, b) 1%w CeO<sub>2</sub>, c) 3%w CeO<sub>2</sub>, d) 5%w CeO<sub>2</sub>, e) 7%w CeO<sub>2</sub> y f) 10%w CeO<sub>2</sub>.

A partir de los resultados obtenidos del análisis térmico, se establecieron las condiciones para el tratamiento térmico de las muestras. La temperatura de calcinación de los polvos obtenidos de síntesis fue de 350°C durante 3 horas con flujo de aire. La rampa de calentamiento a la cual se llevó el tratamiento fue de 5°C/min.

## 7.1.2 Difracción de Rayos

Los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras se observan en la Figura 5.

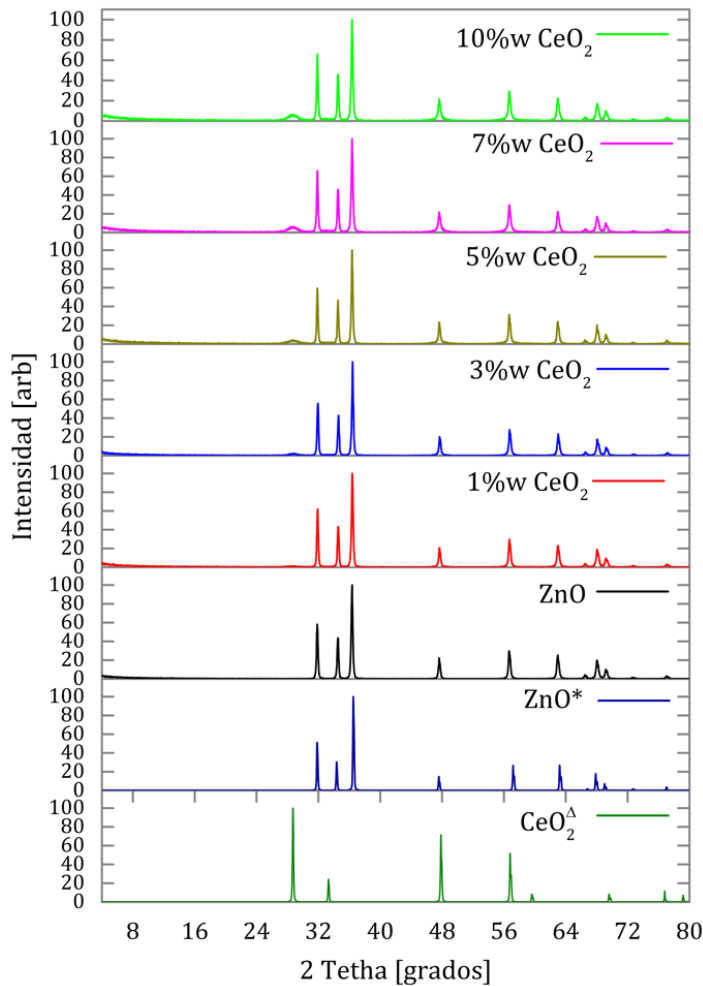


Figura 5. Difractogramas de las muestras, donde ZnO\* es la referencia tomada de la carta 36-1451 y CeO<sub>2</sub><sup>Δ</sup> es la referencia de la carta 34-0394.

De la Figura anterior, es posible observar que todas las muestras sintetizadas presentan picos característicos del ZnO, el cual presenta una estructura hexagonal tipo wurtzita. Al incrementar el porcentaje de Ceria, se observa la formación de una reflexión en aproximadamente 28° (2 Theta), la cual se asocia al pico característico del CeO<sub>2</sub>, que presenta una estructura cúbica tipo fluorita.

Para conocer el tamaño de cristal es necesario determinar el FWHM de la reflexión característica del ZnO ( $36.8^\circ$ , 2 tetha) y hacer uso de la Ecuación de Scherrer. Los resultados obtenidos del FWHM y el tamaño de cristal se presentan en la Tabla 1.

*Tabla 1. Ancho medio del pico y tamaño de cristal de las muestras con diferentes concentraciones en peso de CeO<sub>2</sub>.*

%w CeO <sub>2</sub>	FWHM	Tamaño de cristal (nm)
0	0.239	34.88
1	0.239	34.92
3	0.231	36.28
5	0.224	37.33
7	0.243	34.48
10	0.243	34.20

De la Tabla 1 y los difractogramas de la Figura 5, se observa que a una concentración de 1 % en peso de Ceria el ancho medio no sufre modificaciones con respecto al ZnO. Con una concentración de 3 y 5 % se aprecia una ligera reducción en los picos de DRX, lo cual sugiere que el tamaño de cristal aumenta. Cuando se tienen concentraciones en peso de 7 y 10 % existe un ligero ensanchamiento en los picos de DRX, lo que indica que el tamaño de cristal es menor con respecto al ZnO. La interacción en los límites de grano entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub> es mayor conforme se incrementa la concentración de Ceria, debido a esto, el CeO<sub>2</sub> inhibe el crecimiento de las partículas del ZnO. Para comprobar esto, se determinó el tamaño de cristal, Tabla 1. El tamaño de cristal aumenta con concentraciones en peso de Ceria de 1, 3 y 5 %. Sin embargo, con concentraciones de 7 %w el tamaño disminuye. Estos resultados corroboran lo mencionado anteriormente.

Con la Ecuación de Bragg y las ecuaciones para sistemas hexagonales, se calculó la distancia interplanar, parámetros de red, volumen de celda y la relación c/a, Tabla 2.



Tabla 2. Distancia interplanar y parámetros de red del ZnO de las muestras en polvo.

%CeO <sub>2</sub>	Distancia interplanar (Å)	a=b (Å)	c (Å)	Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	Relación c/a
0	2.47	3.25	5.21	47.57	1.60
1	2.47	3.24	5.20	47.29	1.61
3	2.47	3.24	5.21	47.35	1.61
5	2.47	3.24	5.21	47.40	1.61
7	2.47	3.24	5.20	47.38	1.61
10	2.47	3.24	5.20	47.38	1.61

De la Tabla 2, se observa que con 1 % los parámetros de red varían ligeramente (0.3 %). Esto es atribuido a que el CeO<sub>2</sub> comienza a estar altamente disperso en la superficie del ZnO [6]. Cuando la concentración es del 3 y 5 % el parámetro de red c se mantiene igual al ZnO y cuando es de 7 y 10 % la magnitud del parámetro c es similar a cuando se tiene 1 % de Ceria.

Al no observar una gran variación en los parámetros de red del ZnO, cuando se usan precursores de Ceria, se deduce que el Cerio no se encuentra dentro de la estructura del ZnO, sino que se forma una fase diferente correspondiente al CeO<sub>2</sub> sobre la superficie del ZnO. Debido a que ambos materiales presentan estructuras cristalinas y radios iónicos diferentes ( $Zn^{2+}=0.74 \text{ \AA}$  y  $Ce^{4+}=0.92 \text{ \AA}$ ), es muy poco probable una inserción completa del Cerio dentro de la estructura del ZnO [24, 37, 38].

De manera general, se puede inferir que, al tener porcentajes de 5, 7 y 10 %w no se modifica la estructura del ZnO, por lo tanto, para bajas concentraciones de óxido de Cerio, éste se encuentra altamente disperso en la superficie del ZnO (en forma de monocapa), mientras que a concentraciones mayores el óxido de Cerio se empieza a aglomerar formando estructuras tridimensionales, y al rebasar los límites de solubilidad es segregado de la superficie del ZnO. Esto indica que los átomos de Cerio que se encuentran en la superficie del ZnO, generan sitios de nucleación, lo cual inhibe el crecimiento del tamaño de cristal.

De acuerdo a los resultados anteriores, a concentraciones mayores al 5 % se favorece la interacción entre ZnO y CeO<sub>2</sub> para la posible formación de una heterounión, lo cual permite reducir la brecha energética y una posible separación de los portadores de carga (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) [39,40].

### 7.1.3 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías obtenidas de las muestras en polvo, se observan en la Figura 6.

En la Figura 6a), pueden apreciarse partículas con superficies lisas correspondientes al ZnO puro, esto podría indicar que el ZnO presenta una estructura estable (hexagonal tipo wurtzita).

Para la muestra con una concentración en peso de 1 % (ver Figura 6b) se observa la formación de partículas piramidales, las cuales corresponden al ZnO. En esta misma Figura existe la presencia de pequeñas partículas aparentemente con estructura semicristalina, asociadas al Cerio. De acuerdo a lo observado en la micrografía, las partículas pertenecientes al Cerio, se encuentran de forma dispersa sobre las pirámides de ZnO.

Con una concentración en peso de 3 %, se observa que la formación de estructuras piramidales es más notoria y definida. La formación de partículas de Cerio sobre las estructuras piramidales, incrementa, ver Figura 6c), debido al aumento de la concentración en peso del óxido de Cerio. Estos datos corroboran lo obtenido en DRX, en donde al incrementar la concentración en peso de Ceria, incrementa la reflexión correspondiente al CeO<sub>2</sub>.

Con un porcentaje de 5 %, se observa que la formación de partículas de Cerio sobre las estructuras piramidales continúa incrementando ver Figura 6d), de forma que, empiezan a cubrir casi toda la superficie piramidal del ZnO. El Cerio además de estar segregado sobre la superficie del ZnO, comienza a generar la formación de aglomerados, teniendo un recubrimiento mayor de la superficie del ZnO en comparación con las muestras con porcentajes menores (comparar Figuras 6b y 6d).

Para porcentajes con 7 % y 10 %w se observa que la presencia del Cerio sobre el ZnO, comienza a incrementar de tal forma que se genera la formación de aglomerados, y la morfología piramidal comienza a ser menos notoria, ver Figura 6e) y 6f). Esto indica que el óxido de Cerio se encuentra aglomerado en la superficie del ZnO.

En resumen, a bajas concentraciones en peso de  $\text{CeO}_2$ , existe una mínima formación de partículas correspondientes al Cerio, que se encuentran altamente dispersas sobre la superficie del ZnO, para concentraciones mayores al 3%w, existe la formación de aglomerados, los cuales cubren de manera total la superficie del ZnO.

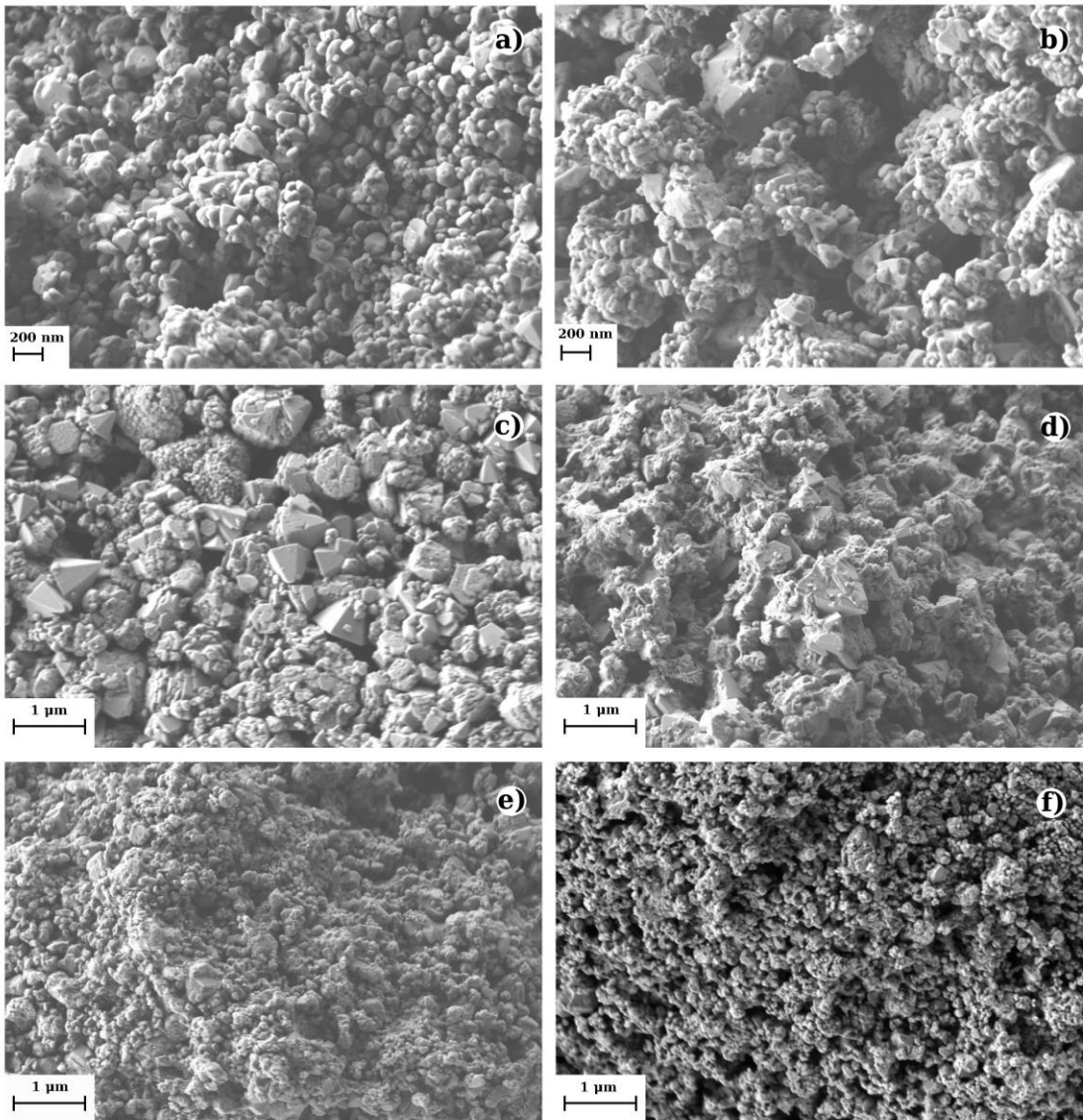


Figura 6. Micrografías de MEB de las muestras en estudio de a) ZnO puro, b) 1 %w  $\text{CeO}_2$ , c) 3 %w  $\text{CeO}_2$ , d) 5 %w  $\text{CeO}_2$ , 7 %w  $\text{CeO}_2$  y f) 10 %w  $\text{CeO}_2$ .

Un esquema que representa el crecimiento de la Ceria sobre la superficie del ZnO, conforme se varía la concentración de CeO<sub>2</sub>, se muestra en la Figura 7. A bajos porcentajes de Cerio es posible observar una fase dispersa del CeO<sub>2</sub> sobre la superficie del ZnO. A concentraciones del 5 %w, el Cerio se encuentra segregado sobre la superficie del ZnO, lo cual conlleva a la formación de aglomerados de CeO<sub>2</sub>, formando estructuras bidimensionales. Cuando los porcentajes en peso son de 7 y 10 %, comienza a existir la formación de estructuras tridimensionales sobre la superficie del ZnO. Estos resultados están en concordancia con lo reportado por S.S. Warule *et al* [26].

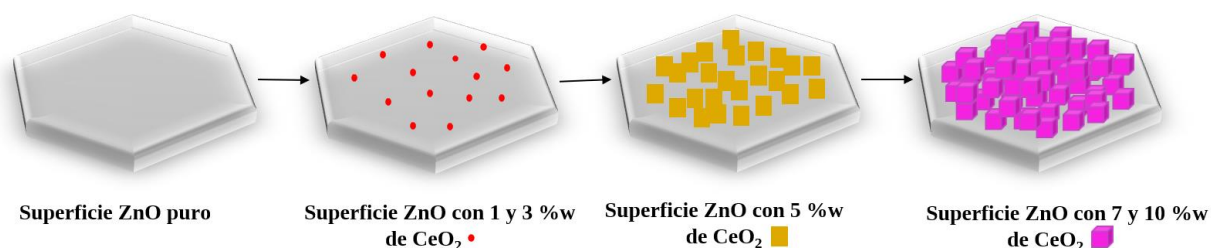


Figura 7. Esquema del crecimiento del CeO<sub>2</sub>, sobre la superficie del ZnO.

### 7.1.3.1 Análisis elemental

Para conocer el porcentaje en peso del elemento de Cerio contenido en las muestras, se realizó una espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis elemental de las muestras con tratamiento térmico.

Elemento	%en peso					
	ZnO	1%w	3%w	5%w	7%w	10%w
C	19	2.4	2.1	6	2.4	2.3
O	19.7	19.3	18.1	17	20.5	20.3
Zn	62	75.5	75.2	62.2	69.4	66.8
Ce	0	2.8	4.5	14.7	6.7	10.2

En la Tabla 3, se observa que la cantidad de Cerio contenida en las muestras incrementa conforme se aumenta la concentración en peso de CeO<sub>2</sub> del 2 al 10.5% en peso de Cerio y el valor que se reporta en la Tabla se obtuvo a partir del promedio de tres muestreos.

Sin embargo, la muestra con 5 %, presenta una concentración en peso de 14 % de Cerio, esto podría ser debido a que la partícula que se analizó contenga un mayor porcentaje de Cerio en esa zona. La cantidad de carbono en las muestras es debido a la rejilla en la cual fue colocada la muestra, ya que su composición es de carbono.

Por lo tanto, de acuerdo a lo analizado mediante el análisis estructural en relación con la concentración en peso de las muestras sintetizadas, se puede concluir que, el Cerio no se encuentra uniforme en las muestras, sino que existen zonas con mayores concentraciones en peso de Cerio que en otras.

Se determinó la relación O/Zn en las muestras a partir del análisis elemental en % atómico. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis elemental en %atómico y relación O/Zn.

Elemento	%at.					
	ZnO	1%w	3%w	5%w	7%w	10%w
C	44.2	8.4	7.6	19.6	8.5	8
O	54.7	46.4	45.3	41	49	49.4
Zn	26	44.6	45.2	36.6	40.7	39.6
Ce	0	0.58	1.3	3.8	1.8	3
O/Zn	1.3	1.0	1.0	1.1	1.2	1.3

Como se observa, la relación O/Zn es menor en las muestras que contienen Ceria, esta disminución puede estar asociada a vacancias de oxígeno [41]. Para concentraciones en peso de 1 y 3 % de Ceria, la relación O/Zn, es cercana a la esperada, mientras que con una concentración en peso de 5 % y mayores la relación incrementa hasta que es igual a la del ZnO, debido a que parte del oxígeno está enlazado con el Ce. El valor de la relación O/Zn diferente de uno en el ZnO puro, pudiera explicarse por la presencia de oxígeno fisisorbido.

#### 7.1.4 Fisisorción de N<sub>2</sub>, área BET

Los resultados de la Tabla 5 indican que el área superficial específica BET se modifica al añadir Ceria sobre la superficie del ZnO. Conforme se incrementa la concentración en peso de Ceria de 0 a 10% el área BET aumenta. De acuerdo a microscopía electrónica de barrido, las muestras que contienen óxido de Cerio presentan morfologías más porosas, por lo que el incremento en el área superficial específica está relacionado al incremento en la porosidad del ZnO-CeO<sub>2</sub>. En concentraciones en peso de 7 y 10% se inhibe el crecimiento del tamaño de cristal del ZnO y esto es un factor importante en el área superficial específica. Los sitios de nucleación proporcionados por la Ceria también permiten una disminución del tamaño de poro.

El incremento en el área superficial específica de las muestras de ZnO-CeO<sub>2</sub> es benéfico para su potencial aplicación en fotocatalisis, ya que existen más sitios de adsorción que pueden reaccionar con otros compuestos. Más aún, a partir de una concentración del 5% en peso de CeO<sub>2</sub>, es más probable que exista la formación de una heterounión, por lo que estas muestras podrían ser más efectivas en procesos fotocatalíticos.

Tabla 5. Área superficial específica BET y diámetro de poro Dp.

%CeO <sub>2</sub>	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Dp (nm)
0	4.03	5.77
1	4.85	5.51
3	5.167	5.82
5	15.10	4.19
7	16.38	4.71
10	20.65	4.43

Todas las muestras tienen una isoterma de adsorción similar correspondiente a una isoterma tipo IV, ver Figura 8, la cual está asociada a materiales mesoporosos con una distribución de poros uniformes. En la Tabla 5 se observa el diámetro de poro de las muestras, la cual está en concordancia con la clasificación de materiales mesoporosos (tamaño de poro de 2-50 nm).

Para las muestras con concentraciones en peso de 5, 7 y 10% se observa que el proceso de desorción termina a presiones más bajas en comparación con la muestra de ZnO y concentraciones de 1 y 3 % de óxido de Cerio.

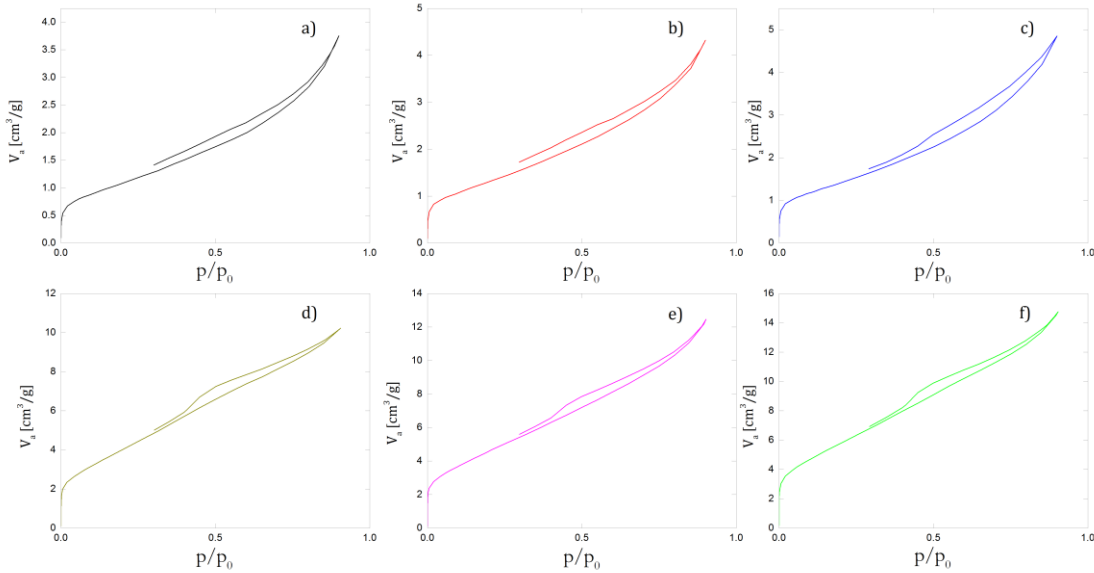


Figura 8. Isotermas de adsorción de a) ZnO, b) 1% CeO<sub>2</sub>, c) 3% CeO<sub>2</sub>, d) 5% CeO<sub>2</sub>, e) 7% CeO<sub>2</sub> y f) 10% CeO<sub>2</sub>.

### 7.1.5 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 9 se muestran las gráficas obtenidas de las muestras para cada caso de estudio. Después de realizar el tratamiento térmico no se observa la existencia de intermediarios como el Zn(OH), lo cual indica una completa formación de los materiales de ZnO-CeO<sub>2</sub>. El resultado obtenido concuerda con las caracterizaciones de rayos X.

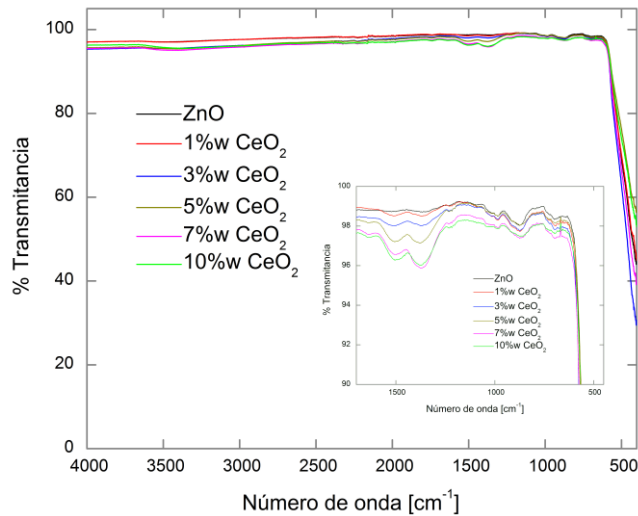


Figura 9. Espectro infrarrojo de las muestras en polvo.

Para la muestra de ZnO, se observa una banda en  $878\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones del Zn-O, las cuales concuerdan con el espectro de infrarrojo obtenido por Z. Ye *et al* [42,43]. Al incrementar la concentración de Ceria se observa la formación de dos bandas en la región  $1375\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a vibraciones Ce-O [42], las cuales corroboran la presencia de la segregación de la Ceria sobre el ZnO. La intensidad de estos picos incrementa conforme se aumenta la concentración de los precursores de  $\text{CeO}_2$ .

### 7.1.6 Espectroscopía UV-Vis

A través del análisis de UV-Vis, fue posible determinar en  $370\text{ nm}$  la existencia de una banda de absorción correspondiente a transiciones electrónicas. En el caso de ZnO puro las transiciones son entre el oxígeno y el zinc, mientras que con las muestras a diferentes concentraciones en peso de Ceria, son entre el oxígeno con el zinc y el Cerio [44]. El espectro de absorción de los materiales se presenta en la Figura 10.

La absorbancia en la región de  $370\text{-}400\text{ nm}$  es mayor cuando se tiene una concentración en peso de Ceria de  $7\%$  y se mantiene constante con respecto a las muestras con concentraciones de  $3, 5$  y  $10\%$ . Cuando se tiene una concentración del  $1\%$  la intensidad del pico de absorbancia es menor que en todos los casos e incluso que la del ZnO. Por otra parte, se observa un desdoblamiento en la banda, lo cual se atribuye a defectos presentes en el material.

En la región de  $400\text{-}700\text{ nm}$  (región visible del espectro electromagnético), es posible observar que con  $1\%$  la absorbancia es mayor con respecto a todas las muestras. Lo cual implicaría que con el  $1\%$  de óxido de Cerio, se podrían obtener materiales funcionales en la región visible. En aproximadamente  $530\text{ nm}$  se observa la formación de una banda de absorción que indicaría la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  justo en la interfaz de ambos óxidos [24,40].



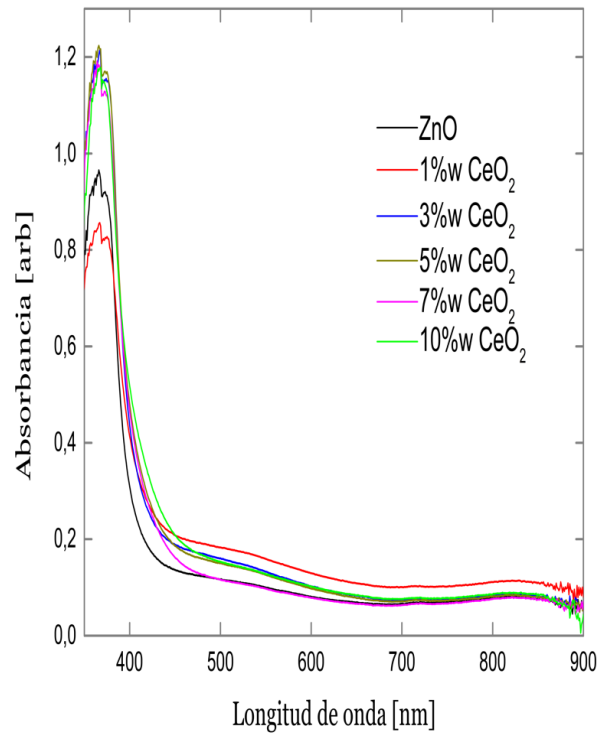


Figura 10. Espectros de absorción de las muestras en polvo.

A partir de los espectros de absorción de la Figura 10 y la Ecuación de Tauc,  $\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2}$  fue posible determinar los valores de la brecha energética (gap óptico) de las muestras en polvo.

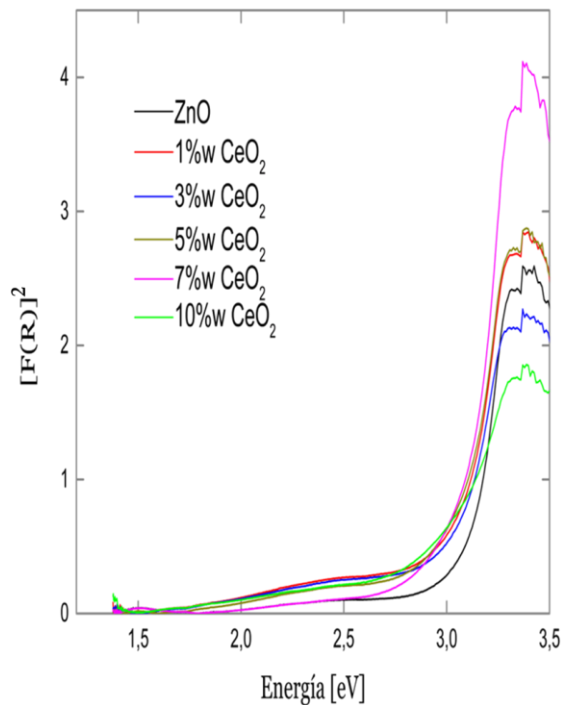


Figura 11.  $F(R) \times hv^2$  vs  $h\nu$  obtenida de la Ecuación de Tauc.

La transformación de los valores de absorbancia, se observa en la Figura 11 y los valores del gap óptico se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Band gap de las muestras en polvo en polvo.

Muestra	Band gap (eV) obtenido
ZnO reportado <sup>[12,24]</sup>	3.2
ZnO	3.2
1%w	3.1
3%w	3.0
5%w	3.0
7%w	3.0
10%w	2.8

De la Tabla 6, es posible observar que la brecha energética disminuye conforme se incrementa la concentración del precursor de Ceria. La disminución de la brecha de energía, puede ser atribuida a la segregación de la Ceria en los límites de grano del ZnO la cual genera una interacción entre los átomos del óxido Cerio con los átomos superficiales del ZnO (interacciones del tipo Zn-O-Ce), esto favorece la posible formación de una heterounión entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub>. En la Figura 12 se observa un esquema propuesto por E. Cerrato et al de la posible heterounión formada. Además, la disminución de la brecha energética también puede estar atribuida a la formación de estados inter banda generados por la presencia de defectos (átomos sustitucionales y/o intersticiales) dentro de la red cristalina del ZnO.

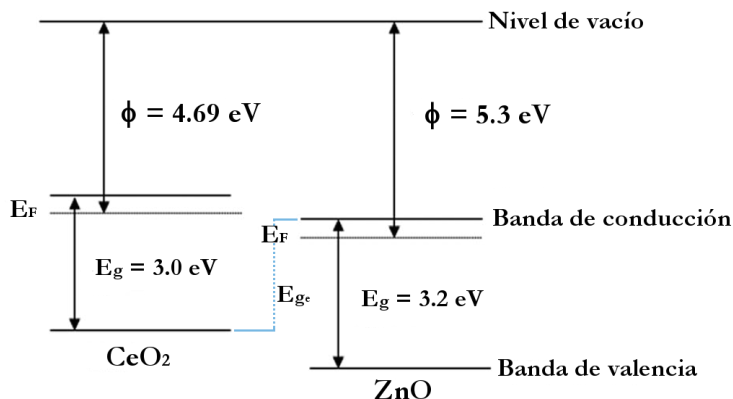


Figura 12. Heterounión ZnO-CeO<sub>2</sub> [40].

En donde, la línea punteada de color azul, representa una brecha de energía efectiva de 2.6 eV aproximadamente ( $E_{ge}$ ). Debido a esto, diferentes investigadores han propuesto la disminución del band gap al incrementar la cantidad de Ceria [6,22].

### 7.1.7 Fotoluminiscencia

En la Figura 13, se presentan los espectros de fotoluminiscencia obtenidos de las muestras en polvo.

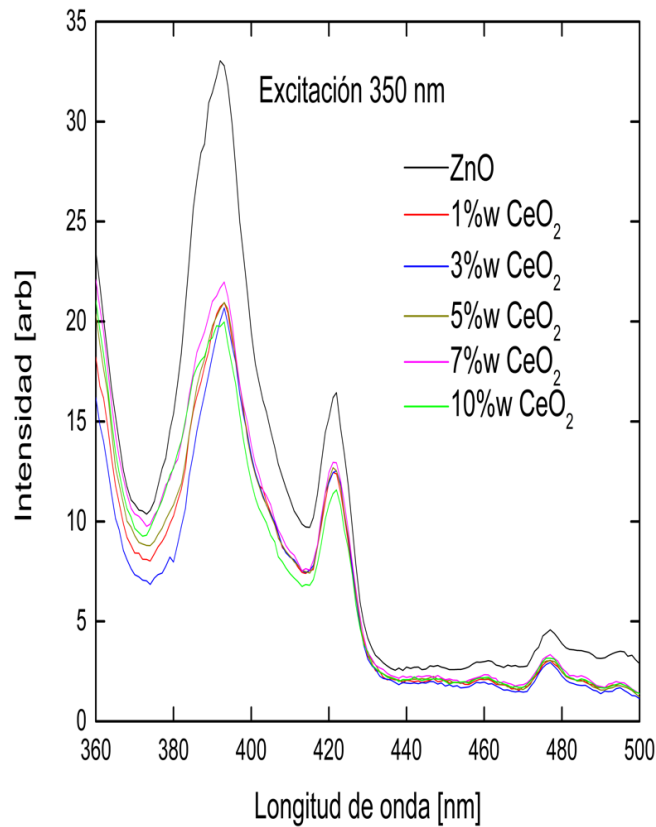


Figura 13. Espectros de emisión de las muestras en polvo con una longitud de onda de excitación de 350 nm.

De la Figura 13, se observa la presencia de tres bandas de emisión localizadas en el intervalo de 360 a 500 nm. La primera banda de emisión se localiza en una longitud de onda de 393 nm y se atribuye a la recombinación de excitones libres. Es importante mencionar que para las muestras con diferentes concentraciones en peso de Ceria, se observa un ligero corrimiento hacia longitudes de onda mayores y una disminución de la intensidad, lo cual es consistente con la reducción del band gap óptico y con la disminución de la recombinación de pares electrón-hueco [45].

La segunda y tercera banda aparecen en una longitud de onda de 422 y 477 nm, respectivamente, estas bandas de emisión pueden estar atribuidas a vacancias de oxígeno [41,46].

La posible formación de una heterounión entre el ZnO y CeO<sub>2</sub> promueve una separación eficiente de los pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> fotogenerados, reduciendo de esta manera su rápida recombinación. Por lo tanto, las muestras con Ceria podrían presentar mejores propiedades fotocatalíticas [39].

### 7.1.8 Espectroscopía de impedancia

Con esta técnica fue posible determinar que la resistencia a la transferencia de carga de las muestras disminuye al aumentar la concentración en peso de Ceria. Las gráficas obtenidas se presentan en la Figura 14.

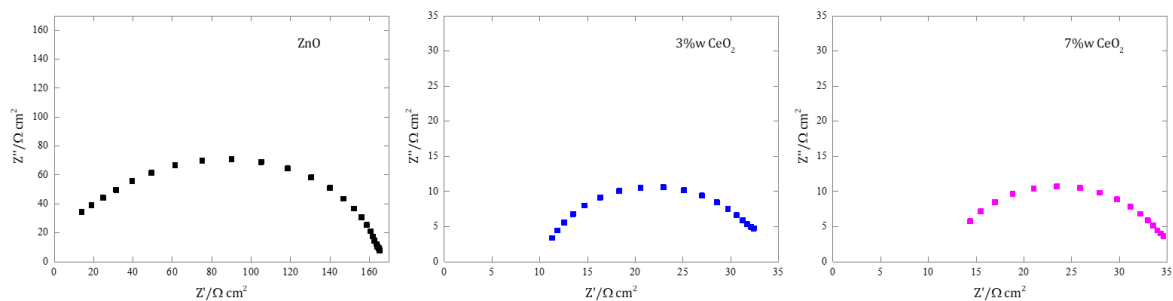


Figura 14. Espectroscopía de impedancia electroquímica, diagrama de Nyquist de los polvos sintetizados con concentraciones en masa de 0, 3 y 7%w CeO<sub>2</sub>.

Para todas las muestras analizadas, se observa la formación de un semicírculo, lo cual indica que el proceso de conducción depende de un solo fenómeno, ya sea difusión, convección o migración [47]. El ancho del semicírculo indica que la muestra de ZnO puro presenta propiedades de resistencia a la transferencia de carga relativamente altas.

Al añadir una concentración en peso de Ceria de 3%, se observa que el semicírculo disminuye notoriamente (Figura 14 correspondiente al 3 %w CeO<sub>2</sub>), indicando que la resistencia a la transferencia de carga de las muestras de ZnO-CeO<sub>2</sub> es menor en comparación con el ZnO puro.

Cuando la concentración en peso es de 7%w CeO<sub>2</sub>, ver Figura 14c, la resistencia a la transferencia de carga vuelve a disminuir en comparación con el valor obtenido para la

muestra con una concentración en peso de 3 %. Por lo tanto, la disminución de la resistencia al añadir CeO<sub>2</sub> podría ser debido a la segregación de la Ceria sobre la estructura del ZnO y a la posible formación de la heterounión entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub>.

Para conocer la resistividad de las muestras en polvo, se determinó el espesor de la tinta depositada en el electrodo de trabajo mediante SEM, en donde el espesor se mantuvo constante en 28 μm.

Los valores de resistencia a la transferencia de carga se presentan en la Tabla 7, en donde se observa que, conforme se incrementa la concentración en peso de CeO<sub>2</sub>, la resistencia de las muestras disminuye, esta variación en la resistencia afecta a la conductividad, ya que, al incorporar CeO<sub>2</sub> sobre la superficie del ZnO, la conductividad podría aumentar.

*Tabla 7. Propiedades eléctricas de las muestras en polvo con concentraciones en masa de 0, 3 y 7 %w de CeO<sub>2</sub> obtenidas del EIS.*

Muestra	Resistencia Ω·cm <sup>2</sup>	Resistividad Ω·cm	Conductividad (Ω·cm) <sup>-1</sup>
ZnO	148.71	5.31x10 <sup>4</sup>	1.88x10 <sup>-5</sup>
3%w	21.06	7.52x10 <sup>3</sup>	1.33x10 <sup>-4</sup>
7%w	20.27	7.24x10 <sup>3</sup>	1.38x10 <sup>-4</sup>

La diferencia entre las conductividades, se puede atribuir a trampas de electrones debido a estados localizados en los límites de grano, los cuales se forman debido a la presencia de la Ceria sobre la superficie del ZnO, que como se observó en difracción de rayos X y MEB, a bajas concentraciones en peso (1 y 3 %w) la Ceria se encuentra segregada, y comienza a aglomerarse sobre la superficie del ZnO al añadir concentraciones en peso de Ceria altas (5, 7 y 10 %w). Por lo tanto, estos resultados corroboran la posible formación de una heterounión entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub>, con la cual, existe una gran cantidad de estados localizados en la interface entre los granos de ambos materiales. Estos estados localizados podrían generar diversas trampas de electrones tales como vacancias de oxígeno y/o zinc, las cuales capturan electrones libres de los granos adyacentes [47].

## 7.2 Películas delgadas

De acuerdo a los resultados obtenidos con los polvos, se observó que los porcentajes más representativos en la variación de las propiedades estructurales, morfológicas, fotoluminiscentes y ópticas son de 0, 3 y 7 %w. Por lo tanto, se sintetizaron películas a base de ZnO-CeO<sub>2</sub> con estas concentraciones. Por otra parte, con el propósito de observar la influencia de la temperatura de depósito sobre las propiedades mencionadas, se sintetizaron películas delgadas a las temperaturas de 450 y 550°C. En los resultados obtenidos, se observó que al igual que en las muestras en polvo, no existe gran variación en los parámetros de red, lo cual indica que la mayor parte del CeO<sub>2</sub>, se encuentra fuera de la red cristalina del ZnO.

### 7.2.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas de las películas sintetizadas a 450°C y 550°C, se observan en la Figura 15. El sustrato en el cual fueron depositadas las películas fue de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), por lo tanto, las reflexiones que aparecen en 23.6, 33.76, 37.76, 51.6, 54.76, 61.68, 64.58 y 65.78° (2 Tetha) pertenecen al SnO<sub>2</sub> del sustrato.

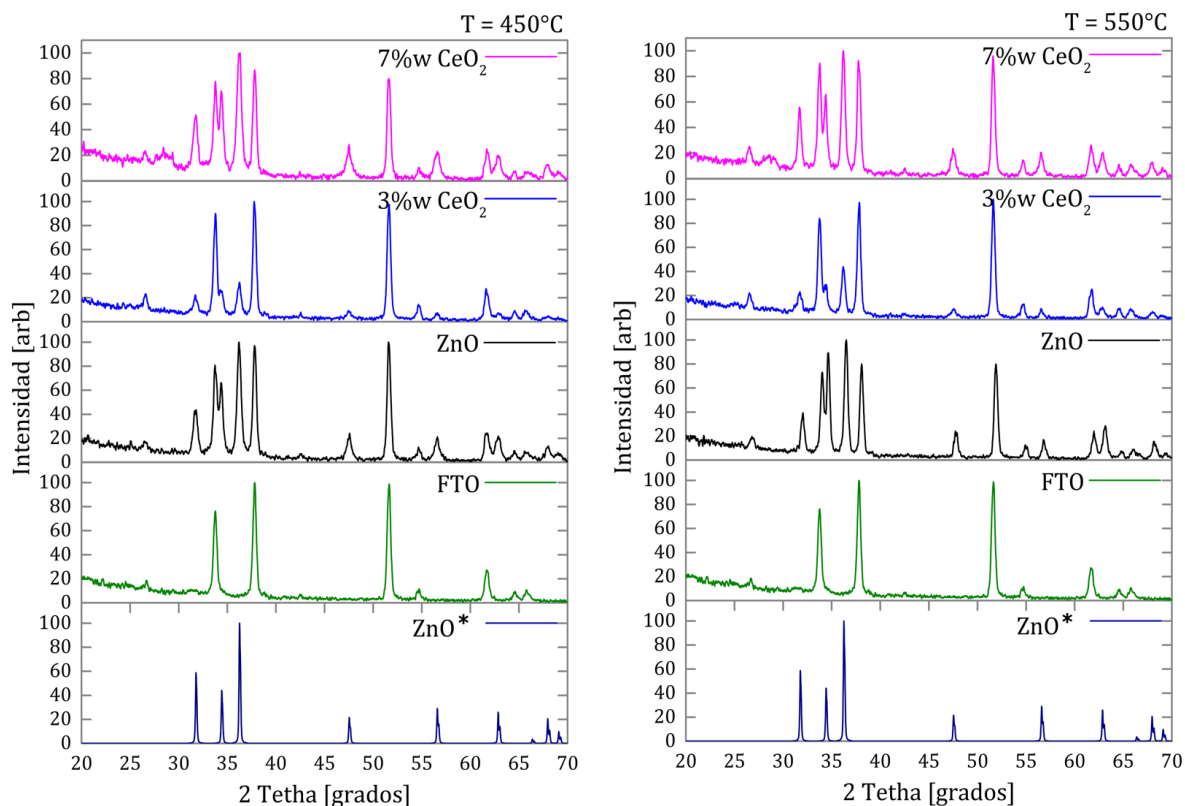


Figura 15. Difractogramas de las películas sintetizadas a 450 y 550°C, donde ZnO\* corresponde a la carta 36-1451.

De la Figura 15, se observa que, a ambas temperaturas de depósito se da la formación del ZnO con una estructura hexagonal tipo wurtzita, con una orientación preferencial en el plano (101). Con una concentración de 7 % en peso de Ceria, se observa la formación de una reflexión en 28° (2 Theta), la cual indica la formación del CeO<sub>2</sub> con estructura cúbica tipo fluorita.

Por otra parte, se observa que, en ambas temperaturas las películas de ZnO-CeO<sub>2</sub> con un 3 %w de Ceria, presentan una menor formación del ZnO, esto podría indicar que a esta concentración se inhibe el crecimiento del ZnO [48,49].

La intensidad de los picos no presenta modificaciones en las reflexiones del ZnO al incrementar la temperatura de depósito, sin embargo, aparentemente, el ancho de los picos es ligeramente menor a una temperatura de depósito de 550°C. Esto se corroboró mediante el cálculo del ancho medio del pico para la reflexión más intensa, que corresponde a una posición 36.3° (2 Theta) en el plano (101). El ancho medio (FWHM) se obtuvo por medio del software origin. Los resultados se presentan en la Tabla 8. En donde se observa que el ancho medio del pico disminuye al incrementar la temperatura de depósito. Además, también se ve afectado al añadir Ceria, ya que el valor del ancho medio incrementa ligeramente (0.4%) al aumentar la concentración en peso de óxido de Cerio.

*Tabla 8. Ancho medio de pico de las películas de la reflexión localizada en el plano (101).*

%w CeO <sub>2</sub>	FWHM	
	450	550
0	0.426	0.394
3	0.45	0.409
7	0.529	0.422

La variación en el ancho medio del pico, afecta inversamente al tamaño de cristal, al tener valores mayores se espera que el tamaño de cristal sea menor, por lo tanto, para corroborar esto, se determinó el tamaño de cristal de las películas sintetizadas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

De acuerdo a los difractogramas de la Figura 15, no existe modificación en las posiciones (2 Theta) del ZnO, las cuales permanecen constantes al añadir Ceria, esto es debido a que el CeO<sub>2</sub> no se encuentra dentro de la estructura del ZnO, sino que se encuentra segregado sobre la superficie del ZnO en forma de aglomerados. Además, la formación de la reflexión correspondiente al CeO<sub>2</sub>, corrobora la segregación de la Ceria sobre la superficie del ZnO. Una forma de observar si existe deformación en la red cristalina del ZnO, es determinar los parámetros de red y la distancia interplanar, Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de red, tamaño de cristal de las películas sintetizadas.

Temperatura (°C)	%w CeO <sub>2</sub>	Tamaño de cristal (nm)	Distancia interplanar (Å)	a=b (Å)	c (Å)	Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	Relación c/a
450	0	19.63	2.48	3.25	5.21	47.55	1.60
	3	18.59	2.48	3.25	5.20	47.48	1.60
	7	15.82	2.47	3.25	5.21	47.56	1.60
550	0	21.25	2.46	3.23	5.20	46.69	1.61
	3	20.45	2.48	3.25	5.21	47.50	1.60
	7	19.82	2.48	3.26	5.21	48.02	1.60

De la Tabla anterior, se observa que, a una temperatura de 550°C, existe una mínima variación en los parámetros de red, teniendo un ligero incremento en los parámetros de red del ZnO al añadir Ceria, sin embargo, para una temperatura de 450°C, se observa que no existe variación en los parámetros de red.

El incremento en la distancia interplanar para las películas depositadas a 550°C, es debido a la presencia de algunos iones de Cerio dentro de la red cristalina del ZnO y a la diferencia de los radios iónicos de ambos materiales, siendo 0.74 Å para el Zn<sup>2+</sup> y 0.92 Å para el Ce<sup>4+</sup> [50].



De acuerdo con los resultados obtenidos, no es posible una completa inserción del  $\text{CeO}_2$  dentro de la estructura del  $\text{ZnO}$  debido a la gran diferencia que existe entre ambas estructuras. Sin embargo, esta diferencia favorece a la formación de heterouniones [19, 24, 38], ya que, para concentraciones de 7 %w de Ceria, se observa la formación de una reflexión correspondiente al  $\text{CeO}_2$  en  $28^\circ$  (2 Theta) en ambas temperaturas de depósito, lo cual indica que la Ceria se encuentra segregada sobre la superficie del  $\text{ZnO}$ , generando enlaces entre el oxígeno con el zinc y el Cerio.

La segregación y aglomeración afectó en el tamaño de cristal y en el crecimiento del  $\text{ZnO}$  [24,25]; ver Tabla 9. En los resultados obtenidos, se observa que en ambas temperaturas el tamaño de cristal del  $\text{ZnO}$  disminuye, esto es debido a que el  $\text{CeO}_2$  presente en el exterior de la estructura del  $\text{ZnO}$  puede bloquear sitios de crecimiento, o bien, crear una mayor densidad de sitios de nucleación limitando el crecimiento del tamaño de cristal [37,51]. Por otra parte, a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , el tamaño de cristal es menor en comparación con las muestras a  $550^\circ\text{C}$ , lo cual indica que la cristalinidad del  $\text{ZnO}$  se favorece a temperaturas altas [52].

## 7.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de las películas sintetizadas se observan en la Figura 16.

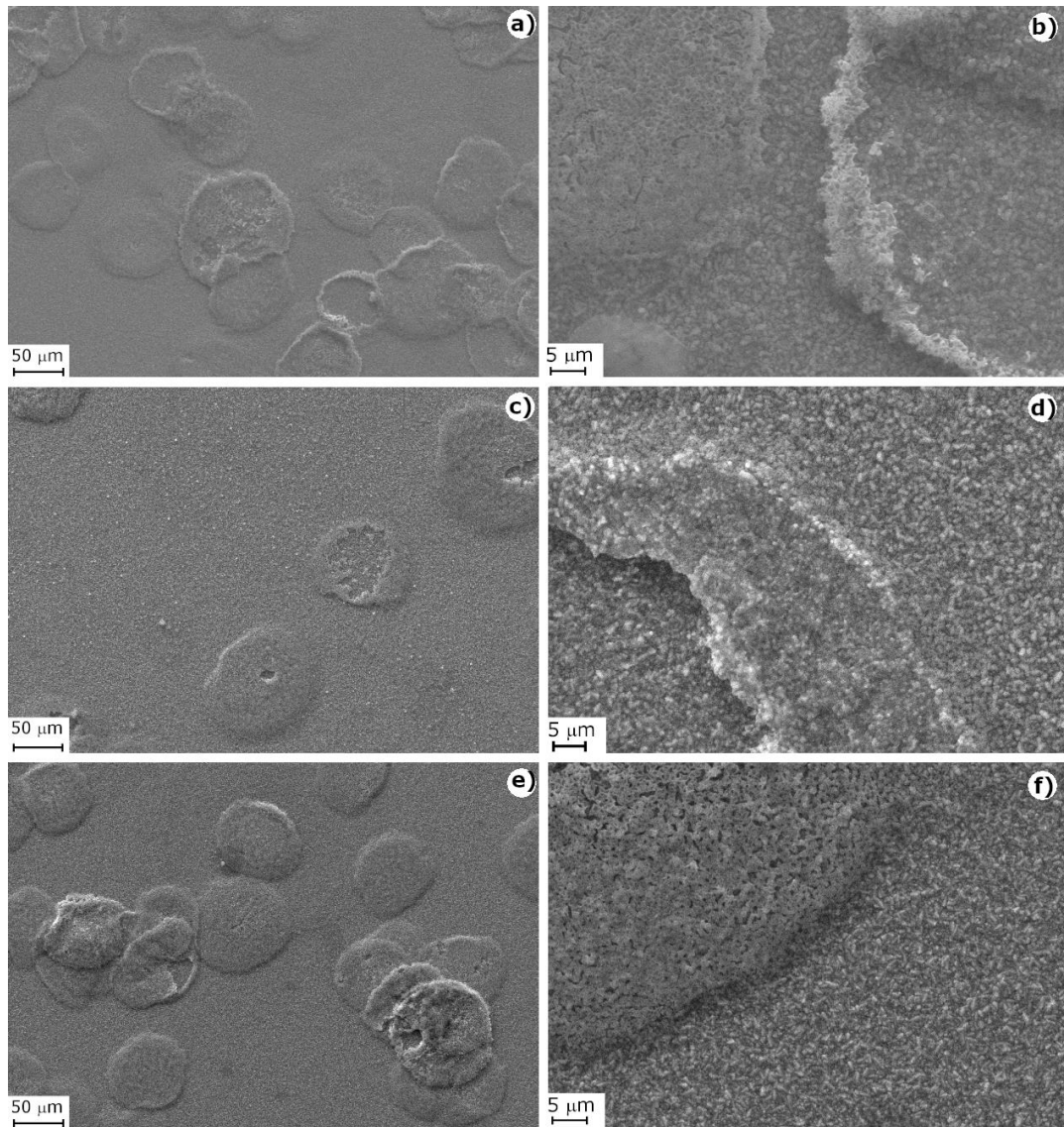


Figura 16. Micrografías de las películas depositadas a 450°C, con concentraciones en peso de a) y b) 0 %, c) y d) 3 % y e) y f) 7% de Ceria.

En la Figura 16a), se observa la formación de hojuelas, las cuales corresponden al depósito de ZnO. La formación del ZnO no se observa de manera uniforme sobre la superficie del sustrato de FTO, lo cual indica, que el recubrimiento de la película no es uniforme. Con la intención de observar de forma detallada la estructura del ZnO, se realizó un acercamiento de 5  $\mu\text{m}$ , ver Figura 16b), el acercamiento permitió ver la

formación de pequeñas esferas con superficie lisa, esto indica que el ZnO se encuentra en su forma estable. Al analizar la periferia de la partícula de ZnO, se observa un ligero apilamiento de las partículas, generando la formación de pequeñas estructuras laminares.

En la Figura 16c), corresponde al ZnO con una concentración en peso de 3% de óxido de Cerio se observa una menor formación de hojuelas no uniformes, un tanto similares a las del ZnO las cuales se encuentran de forma dispersa, ver Figura 16a). Con la concentración del 3% se genera una dispersión y menor formación de hojuelas como se puede ver con el análisis de los difractogramas, en donde el pico característico del ZnO disminuye. Al realizar un acercamiento de la muestra, Figura 16d), se observan partículas de forma redonda, las cuales corresponden al ZnO y al CeO<sub>2</sub>.

La Figura 16e), corresponde a la muestra con 7 % de Ceria. A esta concentración de nuevo se logra la formación de hojuelas, con una mayor distribución de depósito, en comparación con la película con una concentración en peso de 3 %. Sin embargo, al igual que en las películas anteriores, la distribución del depósito no es uniforme. En la Figura 16f) se muestra un acercamiento de una de las hojuelas y se observa un apilamiento de las partículas formando estructuras en forma laminar. También es posible observar una mayor aglomeración, lo que indica que el Cerio comienza a aglomerarse sobre la superficie del ZnO.

En resumen, para las películas depositadas a 450°C, se observa la formación de hojuelas sobre la superficie del sustrato de FTO, sin embargo, ninguna muestra presenta una distribución uniforme. Las hojuelas obtenidas a esta temperatura presentan la formación de grietas. Al realizar acercamientos sobre estas regiones, fue posible apreciar la formación de partículas de forma esférica, las cuales comienzan a apilarse creando estructuras laminares y reticulares.

Las micrografías para las películas depositadas a 550°C, se presentan en la Figura 17.

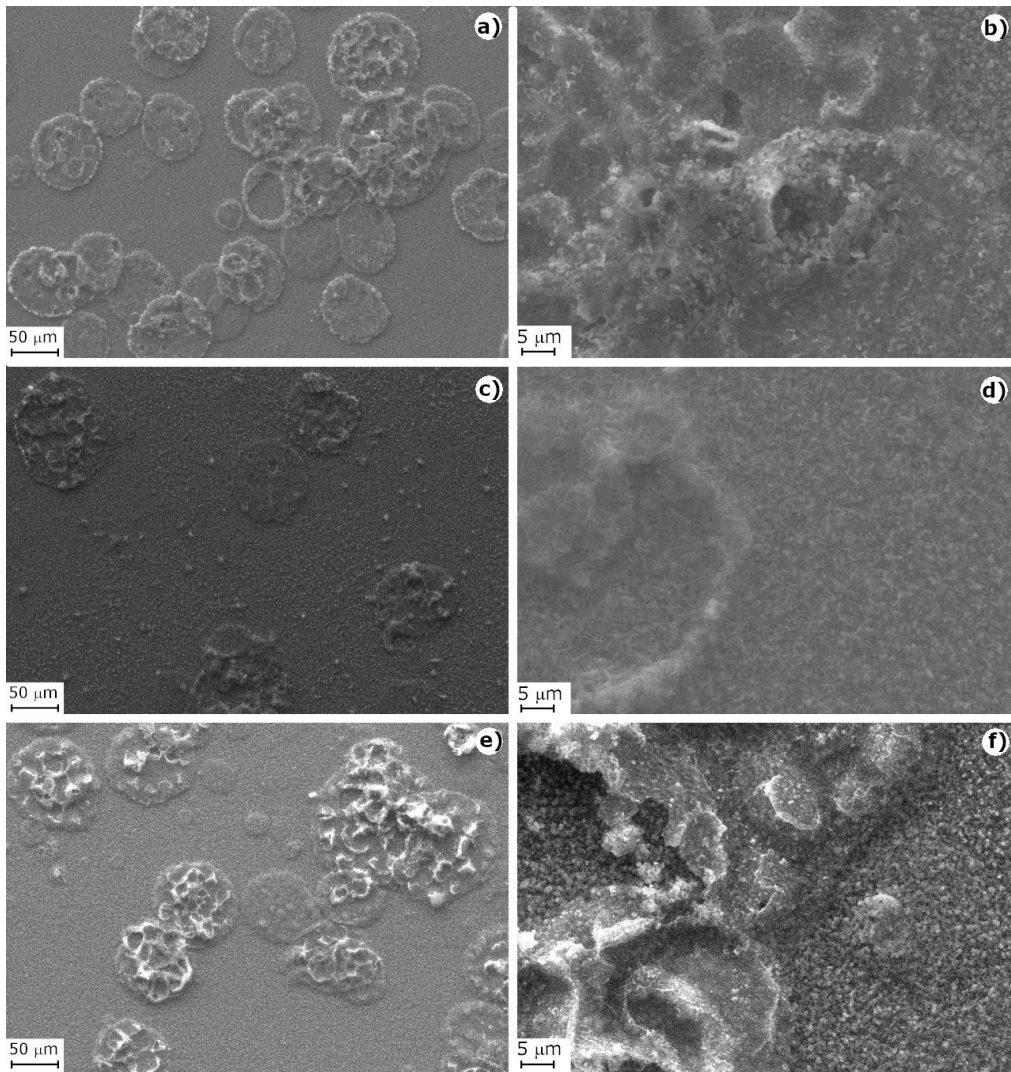


Figura 17. Micrografías de las películas depositadas a 550°C, con concentraciones en peso de a) y b) 0 %, c) y d) 3 % y e) y f) 7% de Ceria.

La Figura 17a), corresponde al ZnO puro, en donde se observa la formación de hojuelas distribuidas de una manera más uniforme respecto a las películas depositadas a 450°C. A una temperatura de 550°C las hojuelas presentan mayores rupturas, debido al incremento de la temperatura de depósito. Al realizar un acercamiento en la muestra de estudio, se observó la formación de pequeñas partículas de forma redonda definida indicando que el ZnO se encuentra estable, ver Figura 17b). Además, se empieza a formar un apilamiento entre las partículas, creando superficies aparentemente tridimensionales, lo cual es debido a que el incremento en la temperatura de depósito conlleva a un reordenamiento de las partículas del ZnO.

Para la película con una concentración en peso de 3% de Ceria, se observa nuevamente que la formación de las hojuelas es menor en comparación con la película de ZnO. También fue posible apreciar la formación de pequeñas partículas distribuidas sobre la película, las cuales podrían ser debido a la existencia del Cerio (Figura 17c). Por otra parte, en la Figura 17d), se observa la formación de partículas con formas más alargadas, este comportamiento se asocia al reordenamiento de los átomos.

En la Figura 17e), se muestra la micrografía con una concentración en peso de 7 % de Ceria, en la que se observa la formación de hojuelas distribuidas de manera no uniforme. Las hojuelas obtenidas presentan grietas en su superficie, además de ser aparentemente más porosas en comparación con las películas depositadas a 450°C. Por otro lado, en la Figura 17f), se muestra un acercamiento de la película, en la que se observa la formación de partículas ovaladas que comienzan a apilarse en los bordes. Este ordenamiento se debe a la temperatura de depósito. Con esta concentración, existe la formación de pequeños grupos de aglomerados de Cerio.

En resumen, en todas las muestras tratadas a 550° se observó la formación de hojuelas no uniformes sobre la superficie del sustrato. Debido al incremento en la temperatura de depósito, existe la aparición de cráteres en comparación con las películas depositadas a 450°C que no presentan estos defectos. El tamaño de las partículas a 550° varían de una forma ovalada a circular, este cambio está atribuido a la presencia del Cerio.

A ninguna temperatura de depósito fue posible observar una distribución uniforme del depósito, pero sí existe la formación de más cráteres sobre la superficie de las hojuelas. El tamaño de las partículas aparentemente presenta un ligero incremento atribuido al papel que tiene la temperatura de depósito durante el proceso de crecimiento del ZnO y ZnO modificado con CeO<sub>2</sub>.

Las estructuras laminares y reticulares observadas en las películas depositadas a 450°C desaparecen al incrementar la temperatura, debido a un reordenamiento de las partículas. En la Figura 18, se presenta una posible distribución de las películas al incrementar la temperatura de depósito, donde, al tener temperaturas de depósito mayores, se obtiene una mejor distribución del ZnO.

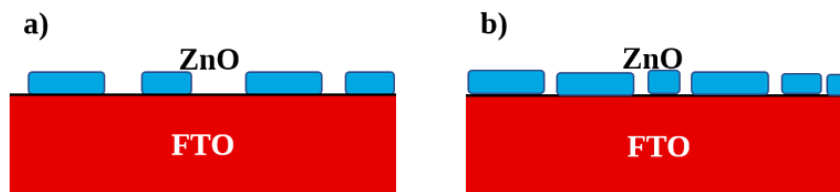


Figura 18. Distribución del crecimiento del ZnO y ZnO con Cerio al incrementar la temperatura de depósito de a) 450°C y b) 550°C.

### 7.2.2.1 Análisis elemental

Para determinar la concentración en peso de las películas sintetizadas se realizó una espectroscopía de energía dispersa (EDS), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Análisis elemental de las películas sintetizadas.

Elemento	450°C			550°C		
	ZnO	3 %w	7 %w	ZnO	3 %w	7 %w
Sn	65.7	51.3	64.5	66.8	65.2	62.9
Si	2	1.4	2.1	2.2	2.0	1.7
N	0.5	1.2	0	0.9	0.07	0
C	3.9	5.1	4.3	4.5	4.7	3.6
O	14.7	14.9	14.6	13.9	14.4	13.1
Zn	13.8	24.6	12.7	12.7	10	14
Ce	0	1.9	2.1	0	2.4	3.6

De acuerdo a la Tabla anterior, se observa que la composición principal del análisis elemental está constituida principalmente de estaño (Sn) y una pequeña cantidad de silicio (Si) y nitrógeno (N), los cuales pertenecen al sustrato de FTO. Mientras que los elementos que corresponden al depósito son zinc (Zn), Cerio (Ce) y oxígeno (O). Los porcentajes en masa obtenidos de Zn, son menores con respecto al Sn, esto es debido a que el espesor de la película es delgado.

Por otra parte, se corroboró la presencia de Cerio en las películas, la cual depende de la zona analizada y a la distribución del depósito, ya que no es uniforme.

Al incrementar la temperatura de depósito, se observó que el porcentaje en peso de Cerio aumenta, esto podría ser debido a que, a una temperatura mayor, se favoreció la distribución del Cerio sobre la superficie del ZnO.

Para determinar la relación de O/Zn, se presentan los porcentajes atómicos obtenidos del análisis elemental.

Tabla 11. Composición elemental en % atómico de las películas sintetizadas a dos temperaturas de depósito diferentes.

Elemento	%at					
	450°C			550°C		
	ZnO	3 %w	7 %w	ZnO	3 %w	7 %w
Sn	27.9	19.8	25	27.4	25.8	26.9
Si	4.2	2.5	3.6	4	3.2	2.2
N	3.1	2.8	0	2	0.5	0
C	14.5	18.9	16.1	16.3	18.3	15.8
O	42.9	41.6	43	41.1	43.6	41.3
Zn	8.9	14	7.5	8.8	7.5	10.4
Ce	0	0.8	2.8	0	3.7	1.1
O/Zn	5.2	2.9	5.6	4.8	5.6	4.0

Los cambios en la relación O/Zn son debido a la presencia de Cerio, donde, a concentraciones de 3% en peso de óxido de Cerio existe una disminución en la concentración atómica de oxígeno, mientras que a concentraciones en peso del 7 %, existe una mayor concentración de oxígeno en las muestras, es decir, las películas contienen oxígeno en exceso, ver Tabla 11. El efecto de la temperatura sugiere que la estequiometría del óxido de Cerio depende de la temperatura.

Por otra parte, para las películas depositadas a 550°C, se observa que la relación O/Zn incrementa, al añadir una concentración en peso de CeO<sub>2</sub> del 3%, debido al exceso de oxígeno. Mientras que para el ZnO puro y una concentración en peso de Ceria del 7 % la concentración atómica del oxígeno disminuye debido a la disminución de oxígeno, lo anterior es corroborado mediante la relación O/Zn (ver Tabla 11).

### 7.2.3 Perfilometría

Algunas de las propiedades de las películas dependen del espesor, como son la resistividad y la conductividad, por lo que es necesario conocer qué espesor tienen las películas depositadas a dos temperaturas diferentes. Como se observó en SEM, en las películas de ZnO depositada a 450°C, existen más aglomerados, por lo que su espesor es mayor con respecto a la película depositada a 550°C. Esto es debido a un reordenamiento estructural, donde la dispersión del depósito es más uniforme con una temperatura de 550°C, ver Tabla 12.

Para las películas depositadas a 450°C existe una disminución del 26% y 45% para concentraciones en peso de 3 y 7% de CeO<sub>2</sub>, respectivamente. Esto es debido a que, a esta temperatura los componentes orgánicos, en este caso agua, se evaporan una vez depositados sobre el sustrato.

A temperaturas de 550°C, la presencia de la Ceria no inhibe el crecimiento de la película a lo largo del eje vertical, por lo que para el ZnO modificado con 3 y 7%w de CeO<sub>2</sub>, el espesor aumenta un 13% y 8%, respectivamente.

Tabla 12. Espesores de las películas depositadas a 450 y 550°C.

%w CeO <sub>2</sub>	Espesor (nm)	
	450°C	550°C
0	255	35
3	188	40
7	141	38

### 7.2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Se realizó espectroscopia infrarroja para corroborar la completa transformación de los precursores en ZnO y CeO<sub>2</sub>. Sin embargo, se observa la presencia de algunas impurezas como grupos 'OH dentro de las películas. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 19.



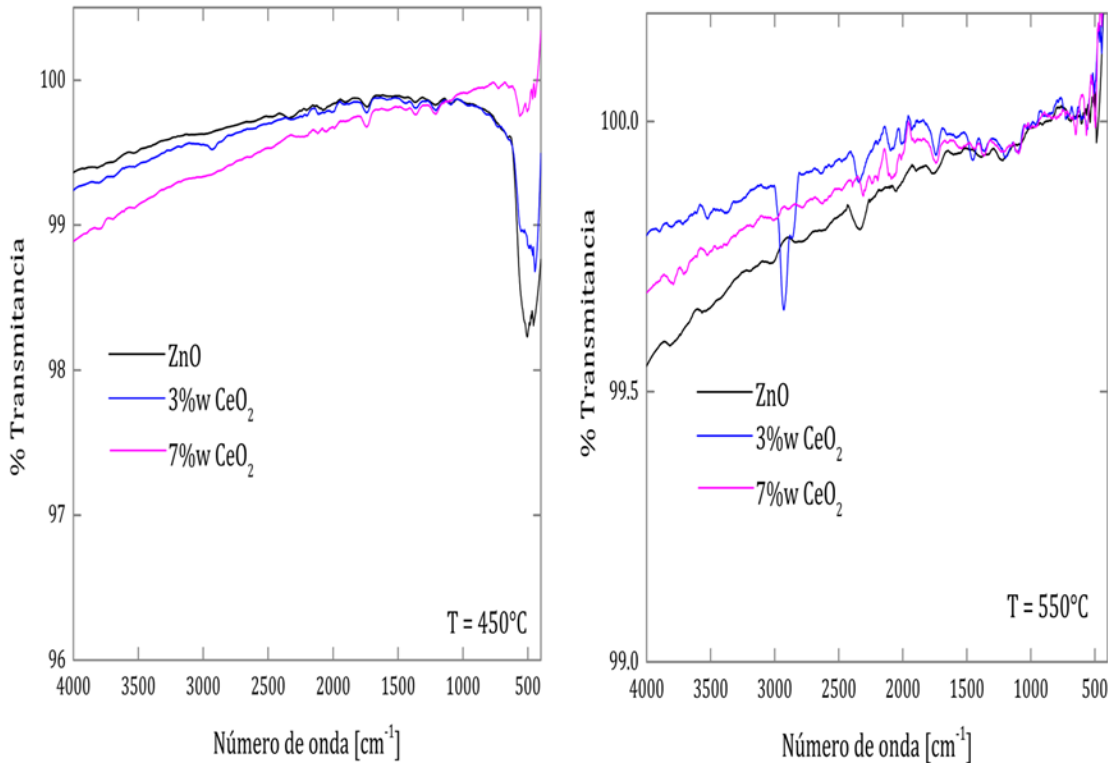


Figura 19. Espectros de infrarrojo de las películas sintetizadas a 450 y 550°C.

En los espectros de infrarrojo de las películas depositadas a una temperatura de 450°C, se observa la formación de diversas bandas. Las primeras dos bandas que se encuentran en un intervalo de 450 y 560  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, corresponden a las vibraciones Zn-O [42,41]. Las bandas localizadas en 730 y 1470  $\text{cm}^{-1}$ , indican la presencia del  $\text{CeO}_2$  en las películas [23]. Las bandas que se encuentran en el intervalo de 2900-3800  $\text{cm}^{-1}$ , están atribuidas a vibraciones O-H [43,53], correspondientes a la solución de los precursores, ya que se utilizó agua como disolvente [53,54].

Por otra parte, en las muestras que están depositadas a 550°C, se observan varias bandas en un intervalo de 490-630  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales indican nuevamente vibraciones Zn-O [42]. La presencia del  $\text{CeO}_2$  se observó mediante la formación de tres bandas en 730, 1376 y 1457  $\text{cm}^{-1}$  [23]. La película que presenta una mayor cantidad de impurezas es la de 3 %w  $\text{CeO}_2$ .

Los resultados de ambas temperaturas, corroboran la completa transformación de los precursores de nitrato de zinc y Cerio en ZnO y una pequeña cantidad de  $\text{CeO}_2$ .

## 7.2.5 Espectroscopía UV-Vis

Para determinar la absorbancia óptica de las películas, se realizó espectroscopía UV-Vis. Los espectros de absorbancia se observan en la Figura 20.

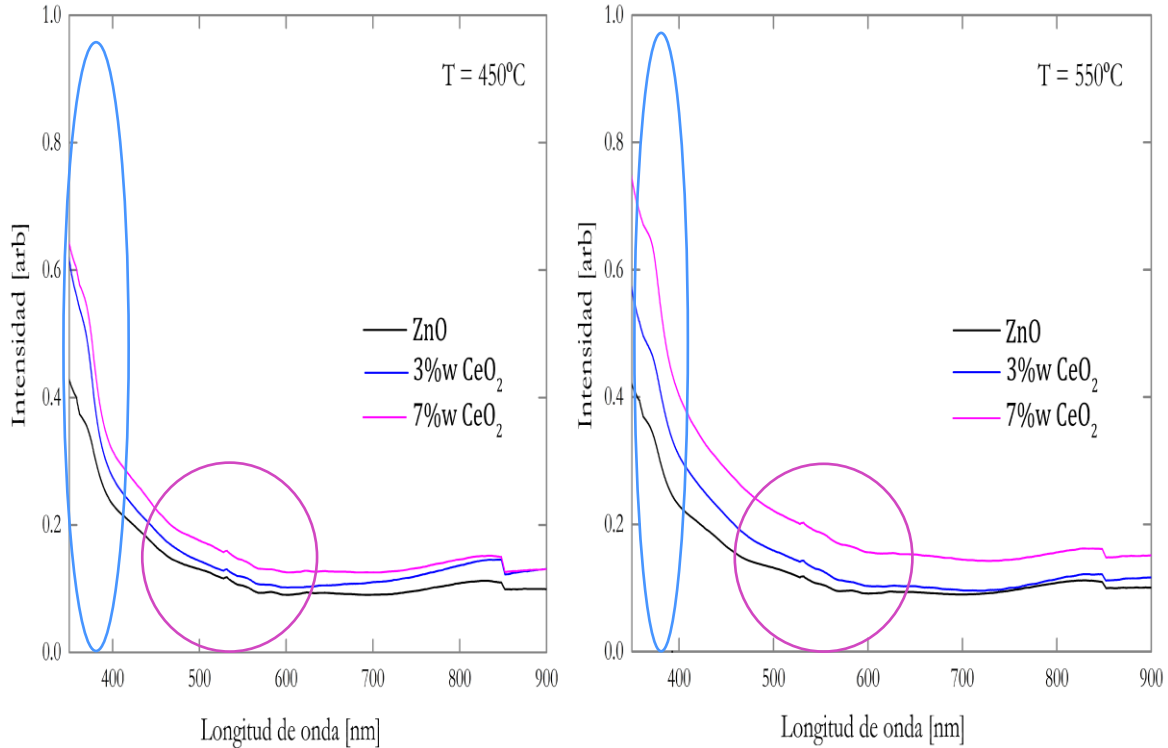


Figura 20. Espectros de absorbancia de las películas sintetizadas.

En los espectros de absorción de la Figura anterior, se observa que la adición del CeO<sub>2</sub> sobre la estructura del ZnO, modifica las propiedades ópticas de absorción. Este tipo de modificación se observa en la formación de dos bandas de absorción, señaladas en la Figura 20.

La primera banda indicada con un círculo de color azul (ver Figura 20), se localiza en la región ultravioleta con una longitud de onda de 374 nm aproximadamente, al igual que en los polvos sintetizados, la formación de esta banda es debido a la transferencia de carga entre el oxígeno con el zinc y el Cerio. Para la película de ZnO, la transferencia de carga está dada entre el oxígeno y el zinc [55]. Este tipo de absorción también está relacionada a la absorción del excitón debido a la interacción  $e^-h^+$  [44].

La segunda banda marcada con un círculo rosa (ver Figura 20), se localiza en 530 nm aproximadamente, correspondiente al CeO<sub>2</sub>, el cual genera un efecto sensibilizador hacia la región visible en el ZnO.

El cambio en la intensidad de la absorción óptica y el desplazamiento en las bandas de absorción de las películas puede estar atribuido a efectos interfaciales presentes en los límites de grano del ZnO-CeO<sub>2</sub> y a la disminución en el tamaño de cristal, es decir, la absorbancia óptica aumenta cuando el tamaño de cristal es mayor [56].

El aumento en la absorbancia óptica de las películas sintetizadas está en concordancia con los resultados de rayos X. Los tamaños de cristal a 550°C son mayores en comparación con los obtenidos en las películas depositadas a 450°C, por lo tanto, su absorbancia óptica es mayor. Además, existe un aumento en la absorbancia conforme se incrementa el porcentaje en peso de CeO<sub>2</sub>, por lo tanto, la presencia de la Ceria en la superficie del ZnO aumenta la absorbancia aparente en las películas.

Por otro lado, existe un ligero desplazamiento en las bandas de absorción, el cual puede estar atribuido a defectos en el sistema [56].

Para determinar la energía del gap de las muestras, se utilizaron los datos de absorbancia y se asumieron transiciones directas  $\alpha = (hv - E_g)^{1/2}$ . Las gráficas obtenidas se presentan en la Figura 21. Los resultados obtenidos de la brecha energética, se presentan en la Tabla 13.

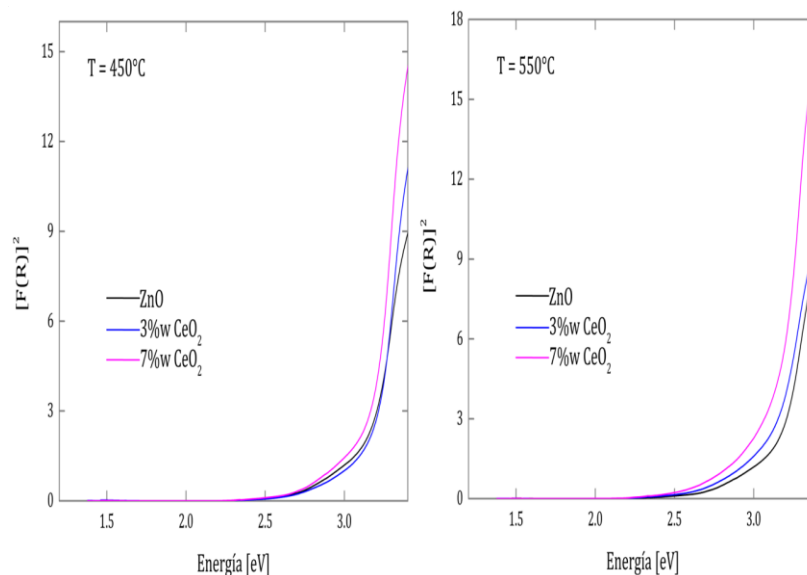


Figura 21.  $F(R) \times hv^2$  vs  $hv$  obtenida de la Ecuación de Tauc de las películas depositadas a 450°C y 550°C.

Tabla 13. Brecha de energía de las películas depositadas a 450 y 550°C.

Muestra	Brecha energética (eV)	
	450°C	550°C
ZnO	3.15	3.14
3%w	3.18	3.10
7%w	3.17	3.13

A pesar de existir un pequeño corrimiento en la absorbancia óptica del espectro electromagnético, los valores obtenidos en la brecha de energía para las películas depositadas a 450°C y 550°C indican un efecto mínimo con el aumento del porcentaje de CeO<sub>2</sub> [49].

En ambas temperaturas, la presencia de un segundo umbral de absorción a menores energías indica la posible formación de una heterounión tipo II, este tipo de heterounión ha sido reportada por E. Cerrato et al [40].

La representación esquemática de la heterounión entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub>, es similar a la mostrada en la Figura 12, teniendo como diferencia la brecha energética del ZnO y del CeO<sub>2</sub>, la cual aparentemente podría ser menor que la brecha energética reportada para polvos. La disminución en la brecha energética del ZnO de las películas son menores en comparación con la energía obtenida en polvos, debido a que en las películas la brecha de energía depende del espesor.

De manera general, las propiedades ópticas de las películas están relacionadas a dos situaciones, la primera es la formación de estados localizados en la brecha de energía debido a la presencia de defectos (vacancias y/o átomos intersticiales), y la segunda la segregación de la Ceria sobre la superficie del ZnO. Esta segregación puede generar una mejor transferencia de electrones entre las especies que puedan ser adsorbidas en la superficie, provocando una posible reducción en la recombinación de los pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> y una disminución en el tamaño de cristal.

## 7.2.6 Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia de las películas sintetizadas se muestran en la Figura 22.

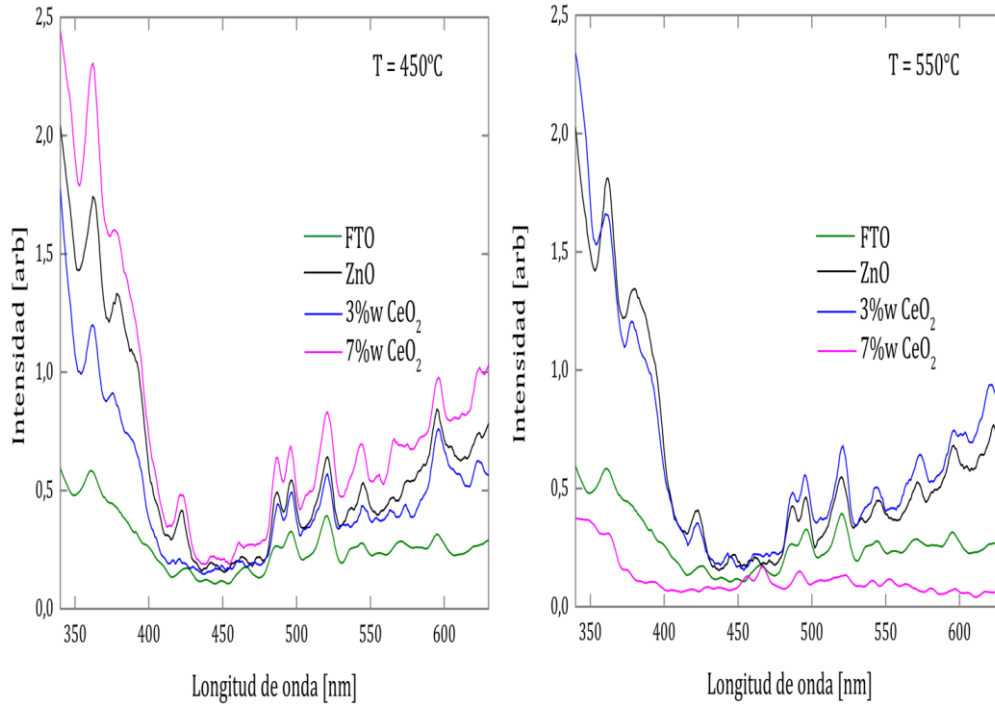


Figura 22. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de las películas depositadas a 450 y 550°C, a una longitud de onda de excitación de 325 nm.

En los espectros de la Figura anterior, se observa la formación de diversas bandas, de las cuales, dos corresponden al ZnO, que, al modificarlo con Ceria, muestran un ligero corrimiento. La primera banda del material de interés está localizada en una longitud de onda de 388 nm aproximadamente, este tipo de emisión corresponde a la recombinación de excitones libres [45,41,59], esto es corroborado con el ligero corrimiento que existe en las bandas formadas. La formación de esta banda de emisión corrobora los resultados obtenidos en UV-Vis.

A una temperatura de 450°C, se observa que, al agregar un 3 %w de CeO<sub>2</sub> en la superficie del ZnO, disminuye la recombinación de los pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>, sin embargo, al añadir un 7 %w incrementa la recombinación. Por otra parte, para una temperatura de 550°C, la recombinación de pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> disminuye conforme se incrementa el porcentaje de CeO<sub>2</sub>. Este comportamiento podría ser debido a que a una temperatura de depósito de 450°C existe un límite de inserción de CeO<sub>2</sub> en la superficie del ZnO antes de que incremente la recombinación de los portadores de carga.

Aparentemente en las películas depositadas a 550°C, la recombinación disminuye conforme se incrementa el porcentaje en peso de CeO<sub>2</sub> en el ZnO.

Al igual que en los polvos sintetizados, para las películas depositadas a 550°C, la disminución de la recombinación indica una eficiente separación de cargas [41], la cual puede estar atribuida a la posible formación de una heterounión entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub> [39], ya que, debido a la diferencia en el tipo de estructura y los radios iónicos, es muy improbable que exista una completa inserción del CeO<sub>2</sub> en la red del ZnO [24,25].

Por otra parte, la segunda banda de emisión se encuentra en una longitud de onda de 623 nm, este tipo de emisiones corresponden a diversos tipos de defectos originados durante el crecimiento del ZnO, estos tipos de defectos pueden ser zinc intersticial, vacancias de zinc, oxígeno intersticial y dislocaciones [29]. Diversos autores han reportado que el incremento de las emisiones en la región visible, son debido al exceso de oxígeno en la superficie del ZnO e impurezas [50,59,60]. La emisión en la región visible que está atribuida a defectos, corrobora los resultados obtenidos en espectroscopía de absorbancia, sin embargo, esta segunda banda quedó en los límites de medición del equipo.

La banda formada en la región visible incrementa en la película sintetizada a 450°C con un porcentaje en peso de 7 % de CeO<sub>2</sub>, y en la película sintetizada a 550°C con un porcentaje de 3 %, lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos en espectroscopía de infrarrojo, ya que, en estas dos películas se observó la formación de más impurezas.

Resumiendo, la disminución en la recombinación de los pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>, puede estar atribuida a una posible formación de la heterounión entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub>, la cual favorece una separación efectiva en los portadores de carga.

### **7.2.7 Resistencia Óhmica**

El contacto Óhmico, nos permite conocer la resistividad de las películas sintetizadas, y a su vez, la conductividad asociada. Sin embargo, sólo se pudo determinar en las películas depositadas a 550°C y a la película de ZnO depositada a 450°C. Los resultados obtenidos del contacto Óhmico se observan en la Figura 23.

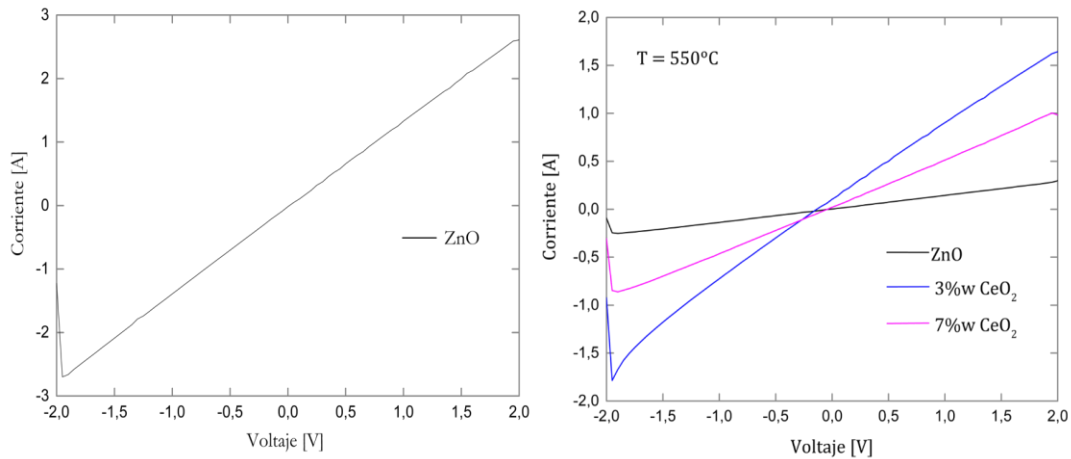


Figura 23. *I vs V* de películas delgadas a base de ZnO-CeO<sub>2</sub>.

En la Figura anterior, se observa que existe una tendencia lineal, lo que significa que las cuatro películas analizadas forman un contacto Óhmico [59]. Sin embargo, no existe una tendencia clara del cambio en la resistencia en función de la concentración en peso de CeO<sub>2</sub>. Es por eso, que es necesario realizar un ajuste lineal para poder determinar la resistencia de las películas.

La resistencia R, se determinó a partir de la pendiente de cada línea recta ( $m=1/R$ ). En la Tabla 14, se muestran la resistencia en ohm y la correlación A<sup>2</sup> obtenidas del ajuste.

Tabla 14. R<sup>2</sup> y Resistencia de las películas sintetizadas a 550°C y la película de ZnO a 450°C.

%w CeO <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	A <sup>2</sup>	R (Ω)
0	450	0.9887	0.0751
	550	0.9846	7.326
3	550	0.9918	1.2262
7	550	0.9842	2.1075

La resistencia de las películas disminuye al añadir CeO<sub>2</sub>. Esta disminución afecta directamente a la resistividad.

De los resultados de la Tabla 14 y de la Ecuación de resistividad  $\rho$ , se obtuvo la resistividad; y a partir de los datos de resistividad se calculó la conductividad  $\sigma$ , los datos obtenidos se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Resistividad y conductividad de las películas sintetizadas.

%w CeO <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	Espesor (nm)	$\rho$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\sigma$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
0	450	254.80	$1.91 \times 10^{-6}$	$5.23 \times 10^5$
	550	34.70	$2.54 \times 10^{-5}$	$3.93 \times 10^4$
3	550	39.89	$4.89 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^5$
7	550	37.56	$7.92 \times 10^{-6}$	$1.26 \times 10^5$

La resistividad de las muestras disminuye conforme se incrementa la concentración en peso de Ceria, hasta un cierto límite y luego vuelve a aumentar, debido a la presencia de interfaces las cuales están atribuidas a la posible formación de una heterounión tipo II.

Debido a la disminución en la resistividad de las películas a base de ZnO-CeO<sub>2</sub>, su conductividad incrementa, ver Tabla 15, esto es atribuido a las interacciones formadas entre la Ceria y la superficie del ZnO, por lo que la conductividad aumenta al incrementar la concentración de Ceria [60].

Comparando los resultados obtenidos para el ZnO depositado a 450 y 550°C, se observa un incremento en la resistividad, debido al incremento en la temperatura, lo que puede estar relacionado a la pérdida de oxígeno a mayor temperatura.

### 7.2.8 Sonda Kelvin

Los resultados del potencial de respaldo obtenidos mediante el método Kelvin se observan en la Tabla 16.

Tabla 16. Función trabajo de las películas sintetizadas a 450 y 550°C.

%w CeO <sub>2</sub>	Potencial de respaldo (eV)	
	450°C	550°C
0	-0.053	0.095
3	-0.781	-0.030
7	-0.759	-0.039



A partir de los resultados anteriores (Tabla 16) y la Ecuación  $\phi_S = \phi_P + BP$ , se determinó la función trabajo de las películas sintetizadas. En la Tabla 17, se observan los resultados obtenidos.

Tabla 17. Función trabajo de las películas sintetizadas.

%w CeO <sub>2</sub>	Función trabajo (eV)	
	450°C	550°C
0	4.968	5.116
3	4.240	4.991
7	4.262	4.982

La función trabajo es la diferencia entre la energía a nivel de vacío y la energía de Fermi. La diferencia entre estos dos tipos de energía está en función de la cantidad de impurezas presentes en el semiconductor, en este caso Ceria, pues el nivel de Fermi (o energía de Fermi) cambia de posición dentro de la brecha de energía acercándose a la banda de conducción conforme aumenta la concentración del CeO<sub>2</sub> [61]. La función trabajo del ZnO disminuye al incrementar el porcentaje en peso de CeO<sub>2</sub>. Dicho efecto se observó en las películas sometidas a ambas temperaturas.

La función trabajo de las muestras obtenidas a 450°C sugiere que los valores obtenidos corresponden al CeO<sub>2</sub> superficial (ver los valores reportados en la Figura 12), por lo que a esta temperatura la Ceria se encuentra aglomerada en la superficie de la película compuesta.

Diversos investigadores han reportado la formación de una heterounión tipo II en este sistema, que como se ha observado con los resultados anteriores, es más probable que se forme a 550°C.

Este tipo de heterounión permite una transferencia de electrones del CeO<sub>2</sub> al ZnO, debido a la diferencia en la función trabajo  $\phi$  de cada uno, en la que la del CeO<sub>2</sub> es menor (4.65 eV) en comparación con el ZnO puro [26].

### **7.3 Impacto del método de síntesis sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del ZnO-CeO<sub>2</sub>.**

Para conocer cómo se modifican las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, es necesario realizar un análisis de los resultados obtenidos tanto en polvos como en películas y con ello ver cuáles fueron los cambios más significativos en dichas propiedades. En el ZnO, las propiedades estructurales no presentan modificaciones, debido a la aglomeración del óxido de Cerio sobre la superficie del ZnO, esta aglomeración crea enlaces tipo Zn-O-Ce. La formación de este tipo de enlaces está atribuida a la posible formación de una heterounión tipo II. Por otra parte, la presencia de la Ceria sí modifica las propiedades ópticas del óxido de zinc, pues la brecha de energía disminuye ligeramente en las películas con respecto a los polvos (3.15 y 3.14 eV para las películas a 450 y 550°C, respectivamente, y 3.2 para polvos). En las muestras en polvo existe una disminución de la brecha energética debido a la aglomeración del óxido de Cerio sobre la superficie del ZnO, mientras que en las películas depositadas a 450 y 550°C la aglomeración de la Ceria no genera cambios significativos en la brecha energética. La resistividad disminuye conforme se incrementa la concentración en peso de Ceria, provocando a su vez un incremento en la conductividad, lo que puede estar atribuido al efecto de la Ceria y/o a una mayor movilidad de portadores de carga en el composito, dada las características de la heterounión tipo II.

Debido a que las muestras con una concentración en peso de 3 y 7 %w de Ceria presentan cambios significativos con respecto a las otras concentraciones y al ZnO puro, se decidió hacer la comparación con estas muestras.

#### **7.3.1 Propiedades estructurales**

Tanto en polvos como en películas, se observó la formación del ZnO con una estructura hexagonal tipo wurtzita. En todas las muestras se observa una reflexión correspondiente al CeO<sub>2</sub> con estructura cúbica tipo fluorita, lo cual indicó que, en ninguna muestra, existió una inserción de Cerio dentro de la estructura cristalina del ZnO, sino que la mayor parte del óxido de Cerio a altas concentraciones en peso comienza a aglomerarse sobre la superficie del ZnO, generando la formación de enlaces Zn-O-Ce justo en la interfaz. La mínima variación en los parámetros de red corrobora lo mencionado anteriormente. En la Tabla 18, se muestran los parámetros de red obtenidos tanto en polvos como en películas con concentraciones en peso de 0, 3 y 7 %w de CeO<sub>2</sub>.

Tabla 18. Parámetros de red de polvos y películas.

%w CeO <sub>2</sub>	Polvos		Películas			
			450°C		550°C	
	a	c	a	c	a	c
0	3.25	5.21	3.25	5.21	3.23	5.20
3	3.24	5.21	3.25	5.20	3.25	5.21
7	3.24	5.20	3.25	5.21	3.26	5.21

En la Tabla 19, se presenta el tamaño de cristal obtenido en las muestras con 0, 3 y 7 %w de CeO<sub>2</sub>, en los polvos sintetizados, el tamaño de cristal aumenta al añadir una concentración en peso de 3 %, sin embargo, al añadir concentraciones en peso más altas el tamaño de cristal disminuye, esto es debido, a que a altas concentraciones de óxido de Cerio se rebasa el límite de solubilidad del ZnO, lo cual genera una mayor segregación y aglomeración de la Ceria sobre la superficie del ZnO inhibiendo el crecimiento del tamaño de cristal del óxido de zinc.

Para las películas, el tamaño de cristal disminuye cuando se incrementa el porcentaje de Ceria, es decir, se tienen cristales de menor tamaño con 7%w que con 3%w. La disminución del tamaño de cristal también depende de la temperatura de depósito, al tener temperaturas de depósito mayores, el tamaño de cristal aumenta, generando una mayor cristalinidad en las muestras. Este comportamiento es debido a que los átomos vibran más rápido al incrementar la temperatura, por lo tanto, el espacio entre los átomos incrementa.

Tabla 19. Tamaño de cristal de las muestras sintetizadas.

%w CeO <sub>2</sub>	Polvos	Películas	
		450°C	550°C
0	34.88	19.63	21.25
3	36.28	18.59	20.45
7	34.48	15.82	19.82

En resumen, la disminución en el tamaño de cristal es debido a la segregación y aglomeración de la Ceria sobre la superficie del ZnO. El Cerio comienza a formar nuevos sitios de nucleación inhibiendo el crecimiento del tamaño de cristal del ZnO. En

la Figura 24, se muestra el crecimiento del  $\text{CeO}_2$  sobre la superficie del  $\text{ZnO}$  a diferentes concentraciones en peso de Ceria.

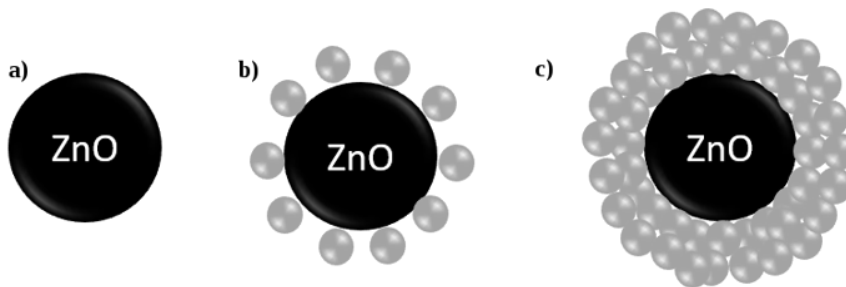


Figura 24. Esquema del crecimiento del  $\text{CeO}_2$ , sobre la superficie del  $\text{ZnO}$ , a) Óxido de zinc puro, b)  $\text{ZnO}$  con bajas concentraciones (1 y 3%) y c)  $\text{ZnO}$  con altas concentraciones en peso de Ceria (5, 7 y 10 %).

En el esquema de la Figura 24, se muestra la formación de la Ceria sobre la superficie del  $\text{ZnO}$ . A una concentración de 3%w, la Ceria se encuentra de forma dispersa sobre la superficie del  $\text{ZnO}$ , sin embargo, a la concentración de 7%w, la Ceria comienza a formar aglomerados. Este proceso no se genera de forma instantánea sobre todo el volumen del  $\text{ZnO}$ , sino que inicialmente comienza a formarse aleatoriamente sobre la superficie del sólido, hasta cubrir todo el volumen de la muestra. Para que esto se lleve a cabo, es necesario que la Ceria alcance un cierto radio crítico, para así crear núcleos de crecimiento, los cuales aumentan en tamaño conforme comienzan a adicionarse más átomos, generando otra fase cristalina.

### 7.3.2 Propiedades ópticas

Los materiales tanto en polvo como en películas siguen presentando absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético, pero se observa que al añadir Ceria se incrementa la absorbancia en la región visible (400-700nm). La longitud de onda en donde los materiales en polvo presentan una mayor absorción en 370 nm aproximadamente, mientras que para las películas se encuentra en 374 nm, Figura 25. Este intervalo de absorción en los materiales está asociado a transiciones electrónicas, inicialmente atribuido a la transferencia de electrones entre el Zn con el O (para el  $\text{ZnO}$  puro), y posteriormente la transferencia de carga dada entre el Zn y Ce con el O (para el sistema  $\text{ZnO-CeO}_2$ ).

Las muestras en polvo presentan un desdoblamiento de las bandas, lo cual es debido a la presencia de defectos en el sistema. Mientras que, para las películas existe un ligero corrimiento de bandas debido a la presencia de la Ceria y a defectos, los cuales pueden ser oxígeno intersticial, zinc intersticial y/o sustitucional o impurezas dentro de la red cristalina del ZnO generadas por el CeO<sub>2</sub>.

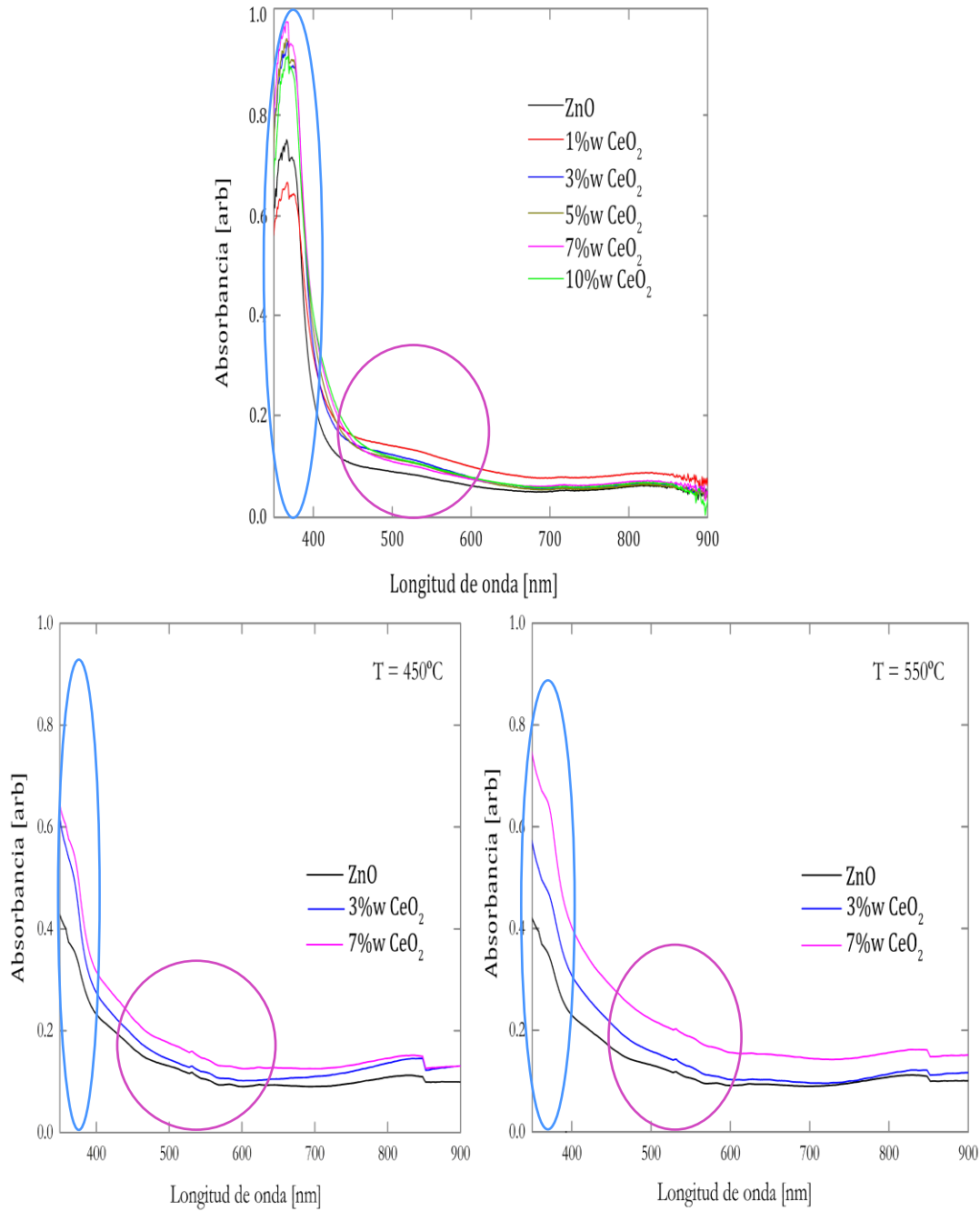


Figura 25. Espectros de absorción de a) polvos, b) película a 450 y c) película depositada a 550°C.

La presencia del óxido de Cerio genera un efecto sensibilizador hacia la región visible, lo cual provoca que el ZnO sea foto-activo en la luz visible, esto se corroboró por medio de la aparición de una segunda banda de absorción que se encuentra en una longitud de onda de 500 y 530 nm, para polvos y películas, respectivamente (ver Figura 25). Para las películas la banda de absorción óptica en la región visible (530 nm) presenta una mayor intensidad con respecto a los polvos. La aparición de esta segunda banda, sugiere estados entre banda dentro de los óxidos, muy probablemente en la interfaz.

El grupo de E. Cerrato *et al.* [40] realizó un estudio teórico-experimental del sistema ZnO-CeO<sub>2</sub>, donde observaron que la reducción del Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> producida justo en la interfaz de ambos óxidos metálicos es la responsable de la sensibilización del ZnO, debido a la transición de los electrones excitados de la banda de valencia hacia los estados vacíos 4f del Cerio, generando la reducción de Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>. Para que este tipo de transiciones se puedan llevar a cabo, es necesario proporcionar una energía de fotones de 2.3 eV. Los resultados obtenidos por E. Cerrato *et al.* son similares a los resultados obtenidos en este trabajo y concuerda con la aparición de la segunda banda (atribuida a la sensibilización del Cerio) que está en el rango de 500-530 nm (2.3-2.4 eV), la cual es energía suficiente para generar la reducción del Cerio en la interfaz y está en la región visible del espectro electromagnético.

En la Figura 26 se muestra un esquema comparativo de la variación de la brecha energética entre el ZnO en polvo (3.2 eV) y el ZnO en películas, 3.15 eV para una temperatura de depósito de 450°C y 3.14 eV para una temperatura de 550°C.

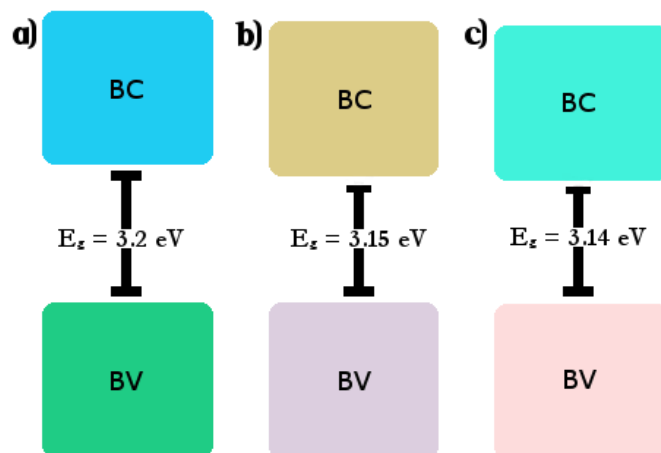


Figura 26. Esquema comparativo de la variación de la brecha energética del ZnO en a) polvo, b) película 450°C y c) película depositada a 550°C.

En el esquema de la Figura anterior se observa que la brecha energética varía ligeramente cuando el ZnO se encuentra en polvo y cuando está en película. La brecha de energía aparente de las películas es menor que la de polvos, muy probablemente debido a variaciones en el tamaño de cristal.

Para los materiales con Ceria, (polvos y películas a 550°C) se observa una ligera disminución de la brecha de energía con respecto al ZnO, Tabla 19, este comportamiento está atribuido a la generación de estados interbanda que podrían estar localizados debajo de la banda de conducción del ZnO. Como se observó en DRX, la mayoría de la Ceria se encuentra segregada (con concentraciones menores de 5%w de Ceria) o crea aglomerados (con concentraciones mayores al 5% de Ceria) sobre la superficie del ZnO, lo cual genera interacciones entre el zinc, con el oxígeno y el Cerio. Sin embargo, para las películas depositadas a 550°C el cambio no es muy significativo. Las películas a 450°C no siguen esta tendencia, pues con ellas se ve un incremento de la brecha energética, sugiriendo que la presencia de estados interbanda o entre banda se favorece con la temperatura.

Por lo tanto, la disminución de la brecha energética también puede estar atribuida a este tipo de interacciones, las cuales generan la posible formación de una heterounión tipo II entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub>, ver Tabla 20.

*Tabla 20. Modificación de la brecha de energía para las muestras en polvo y películas depositadas a 450 y 550°C con concentraciones en peso de 0, 3 y 7 % de Ceria.*

%w CeO <sub>2</sub>	Polvos	Películas	
		450°C	550°C
0	3.2	3.15	3.14
3	3.0	3.18	3.10
7	3.0	3.17	3.13

La disminución en la recombinación de los pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> sugerida por los estudios de luminiscencia, puede ser atribuida a la posible formación de la heterounión ZnO-CeO<sub>2</sub>, pues permite una mejor separación de portadores de carga.

Diversos grupos de investigación han propuesto que las vacancias de oxígeno pueden estar localizadas cerca de la banda de conducción. C. Drouilly *et al* [62] realizaron estudios de las vacancias de oxígeno presentes en el ZnO, mediante análisis de fotoluminiscencia y resonancia paramagnética electrónica EPR y observaron que existe la formación de vacancias de oxígeno justo por debajo de la banda de conducción a 0.19 eV. En la Figura 27, se observa un esquema de la posición de la vacancia de oxígeno formada en el ZnO propuesta por C. Drouilly *et al*. En este trabajo la presencia de vacancias de oxígeno no pudo ser validada por los estudios de EDS.

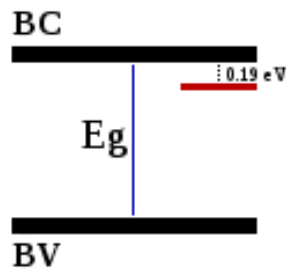


Figura 27. Posición de vacancias de oxígeno dentro de la brecha energética del ZnO.

### 7.3.3 Propiedades eléctricas

Debido a que el análisis de resistividad y conductividad sólo fue posible determinarla para las muestras en polvo y las películas depositadas a 550°C, sólo se realizó la comparativa para estos dos casos.

Tanto en polvos como en las películas depositadas a 550°C, la resistividad del ZnO se ve afectada debido a la presencia de impurezas, en este caso Ceria, la cual genera trampas de electrones en estados localizados dentro o en los límites de grano del ZnO. Como se observó, el Ce no logra incorporarse completamente en la matriz del óxido de zinc, sino que existe la formación de otra fase correspondiente al CeO<sub>2</sub>, la cual se encuentra segregada o aglomerada sobre la superficie del ZnO, debido a esto, los límites de grano del ZnO contienen una gran cantidad de estados localizados entre granos adyacentes del CeO<sub>2</sub> que en exceso afectan la resistividad del ZnO, ya que al añadir Ceria e incrementar su concentración del 3 al 7 %w ésta disminuye, ver Tabla 21.



Tabla 21. Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) y Conductividad ( $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ) de los materiales en polvo y películas depositadas a  $550^\circ\text{C}$

%w CeO <sub>2</sub>	Resistividad		Conductividad	
	Polvos	Películas 550°C	Polvos	Películas 550°C
0	$5.31 \times 10^4$	$2.54 \times 10^{-5}$	$1.88 \times 10^{-5}$	$3.93 \times 10^4$
3	$7.52 \times 10^3$	$4.89 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-4}$	$2.04 \times 10^5$
7	$7.24 \times 10^3$	$7.92 \times 10^{-6}$	$1.38 \times 10^{-4}$	$1.26 \times 10^5$

El incremento en la conductividad del ZnO al añadir Ceria es debido a la interacción entre los átomos de zinc con los átomos de Cerio justo en la interfaz de ambos óxidos metálicos.

A diferencia de los polvos, en las películas los patrones de difracción no son iguales para concentraciones en peso de 3% con respecto al ZnO, debido a que existe un reordenamiento estructural, por lo que la disminución en la resistividad también está asociada a este reordenamiento.

A pesar de que en polvos también existe una disminución e incremento en la resistividad y la conductividad, respectivamente, los valores obtenidos son menores comparados con los resultados de las películas. Sin embargo, para que estos valores se puedan comparar de una manera más eficiente, sería necesario depositar los polvos sobre un sustrato.

Al incrementar la concentración en peso de Ceria se observó que la brecha energética disminuía mientras que la conductividad incrementaba, esto se observó tanto para las muestras en polvo como en películas.

En la Figura 28, se muestra la variación de la brecha de energía y la conductividad con respecto a la concentración en peso de CeO<sub>2</sub>, en donde se observa que ambas propiedades son inversamente proporcionales, ya que, al disminuir la brecha de energía, la conductividad aumenta.

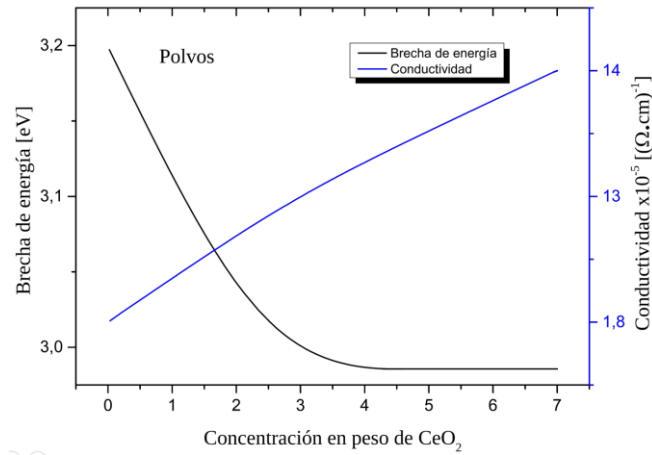


Figura 28. Comportamiento de la brecha energética y la conductividad al incrementar la concentración en peso de óxido de Cerio para las muestras en polvo.

A pesar de que en las películas depositadas a 550°C no se observó un cambio significativo en la brecha de energía, se observa la misma tendencia con respecto a las muestras en polvo, ver Figura 29. A una concentración en peso de 3% de CeO<sub>2</sub> la brecha disminuye, y la conductividad aumenta, mientras que para una concentración de 7%, la brecha de energía aumenta hasta un valor muy cercano al del ZnO, debido a este incremento, en la Figura 29 se observa una disminución en la conductividad con respecto a la muestra con 3% peso de Ceria. Aunque la brecha de energía del 7% en peso sea muy similar a la del ZnO, la conductividad de esta muestra sigue siendo mayor.

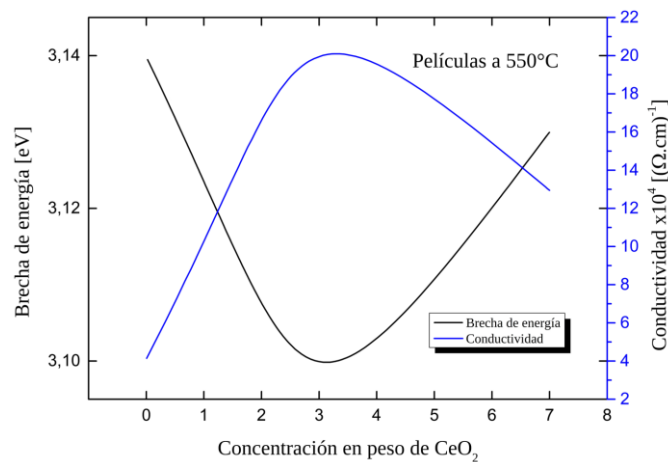


Figura 29. Comportamiento de la brecha energética y la conductividad al incrementar la concentración en peso de óxido de Cerio para las películas depositadas a 550°C.

## 8. Conclusiones

Tanto en polvos como en películas, se observa la formación del ZnO. Los resultados obtenidos de DRX muestran que, al añadir CeO<sub>2</sub> existe la formación de una reflexión correspondiente al CeO<sub>2</sub> principalmente a concentraciones en peso altas, lo cual indica la segregación del óxido de Cerio sobre la superficie del ZnO (formación de heterounión). Además, la mínima variación de los parámetros de red del ZnO, indica que, en ningún material tanto en polvos como en películas, existe una completa inserción del CeO<sub>2</sub> en la red del ZnO, debido a la diferencia de las estructuras cristalinas entre ambas.

La segregación del CeO<sub>2</sub> afectó directamente en los tamaños de cristal, debido a la formación de nuevos sitios de nucleación generados por la Ceria, los cuales inhibieron el crecimiento del tamaño de cristal del ZnO. En los polvos se observó que no en todas las concentraciones de Ceria el crecimiento del ZnO es inhibido, mientras que, en las películas a ambas temperaturas de depósito, el crecimiento del ZnO es inhibido al tener concentraciones del 3%w.

La presencia del óxido de Cerio modifica las propiedades ópticas de los materiales sintetizados, mediante la generación de una banda de absorción en un intervalo de 370-375 nm, para polvos y películas, respectivamente, relacionada a la transferencia de carga, la cual además se ve afectada por el tamaño de cristal, ya que, al tener un tamaño de cristal menor, la absorción óptica disminuye. Por otra parte, la presencia de la Ceria genera un efecto sensibilizador hacia la región visible en el ZnO, debido a la reducción del Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup> justo en la interfaz de ambos óxidos metálicos.

En las muestras en polvo existe una disminución de la brecha energética debido a la aglomeración del óxido de Cerio sobre la superficie del ZnO, mientras que en las películas depositadas a 450 y 550°C la aglomeración de la Ceria no genera cambios significativos en la brecha energética.

Se inhibió la rápida recombinación de los pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>, al añadir Ceria en la superficie del ZnO. La disminución de los pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> en los materiales sintetizados se atribuyó a la posible formación de una heterounión entre el ZnO y el CeO<sub>2</sub>, la cual, permite una mejor separación de los portadores de carga, debido a la diferencia en la función trabajo  $\phi$  de cada uno.

A pesar de que con concentraciones de 1 %w de Ceria se reporta actividad en la región visible, las muestras en polvo con concentraciones de 7 y 10% presentan una reducción significativa en la brecha de energía de 3.2 eV a 3.0 y 2.8 eV, respectivamente. Para las películas delgadas depositadas a 550°C la reducción en la brecha energética fue menor, de 3.14 eV (ZnO puro) a 3.13 eV (7%w CeO<sub>2</sub>), sin embargo, existe una mayor sensibilización del ZnO hacia la región visible. Debido a esto, es posible obtener materiales activos en la región visible con concentraciones en peso de Ceria mayor a lo reportado.

Las propiedades eléctricas de las muestras se modificaron debido a la presencia de la Ceria, incrementando la conductividad principalmente en las películas, debido a la interacción que existe entre los átomos de la Ceria con los átomos del zinc superficiales.



## Apéndice A: Métodos de síntesis

### A.1 Método sonoquímico

La síntesis por sonoquímica permite obtener materiales cristalinos mediante la aplicación de ultrasonido en un medio líquido. El ultrasonido pasa a través de una solución y genera regiones de presiones altas y bajas, debido a la creación de expansiones y compresiones periódicas. Estos cambios son los que inician el proceso sonoquímico, debido a que el cambio en las presiones inicia el proceso de cavitación acústica, es decir, la formación, crecimiento y colapso de burbujas conocidas como burbujas acústicas. El primero en utilizar el ultrasonido fue S. Suslick [16], para preparar nanopartículas de Fe a partir de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

La formación de las burbujas ocurre a bajas presiones debido a la difusión de las moléculas de aire presentes en la solución. En el siguiente paso, la presión externa comprime de forma violenta las burbujas formadas. La implosión o colapso de la burbuja se genera una vez que la presión externa domina al sistema. Las burbujas colapsadas producen ondas que aceleran al soluto y a las impurezas no disueltas.

La temperatura y presión dentro de las burbujas son de 5000 K y 1000 atm, respectivamente, durante el proceso de cavitación. Estas condiciones, producen cambios físicos y químicos que facilitan las reacciones causantes de la formación de materiales. Además, la velocidad con la cual colisionan las burbujas produce una transformación estructural drástica.

En el siglo 19, Lord Rayleigh dedujo un modelo matemático para explicar el fenómeno de cavitación de un líquido. En la Ecuación de Rayleigh, el tamaño y crecimiento de las burbujas es recíproco a los cambios en la presión [63] (Ecuación A1.1)

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}(\dot{R})^2 = \frac{(p-p_0)}{\rho} \quad (\text{A1.1})$$

Donde, R es el radio de la burbuja (considerada como una esfera),  $\dot{R}$  es la razón de cambio del radio R,  $\ddot{R}$  es la aceleración de la pared de la burbuja,  $\rho$  es la densidad y  $(p-p_0)$  es la diferencia de presión entre la compresión y el ciclo de rarefacción.

Sin embargo, Rayleigh no consideró la viscosidad y la tensión superficial, por lo que más tarde Plesset agregó estas dos variables en la Ecuación obtenida por Rayleigh, creando la Ecuación Rayleigh-Plesset (Ecuación A1.2), la cual sirve como modelo para explicar el fenómeno de cavitación.

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}(\dot{R})^2 + \frac{4\sigma\dot{R}}{R} + \frac{2S}{\rho R} = \frac{(p-p_0)}{\rho} \quad (\text{A1.2})$$

Donde,  $\sigma$  y  $S$  son la viscosidad y la tensión superficial del líquido, respectivamente. La diferencia en las presiones, se puede calcular mediante una Ecuación de onda (A1.3):

$$P(x, t) = A \cos(\omega t - \beta x + \varphi) \quad (\text{A1.3})$$

$A$ ,  $\omega$ ,  $\beta$  y  $\varphi$  son la amplitud, frecuencia, número de onda y fase de la onda acústica, respectivamente. La amplitud y la frecuencia son determinantes en la velocidad y magnitud de la oscilación en la región de presión, y son fundamentales para la formación de las burbujas acústicas. Debido a que la presión disminuye en el ciclo de rarefacción, la temperatura local llega a ser la suficiente para que las burbujas de aire que están disueltas y las cavidades de borde se difundan, este proceso es conocido como difusión rectificada.

Las cavidades de aire comienzan a nuclearse alrededor de una partícula o conglomerado para formar una cavidad más grande, a este subproceso se le conoce como nucleación. El proceso de difusión se completa dentro de un ciclo de rarefacción y genera el crecimiento oscilante de la burbuja. Después del proceso de rarefacción, la burbuja formada es comprimida por la presión externa que intenta implosionarla. Dependiendo de la amplitud y la frecuencia aplicadas, el tamaño de la burbuja aumenta desde pocos micrómetros a cientos de micrómetros. Cuando la burbuja alcanza la compresión en su punto máximo, la presión externa domina y la burbuja implosiona.

## A.2 Rocío Pirolítico Ultrasónico

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico RPU, es una de las técnicas más empleadas para la deposición de películas delgadas y gruesas debido a que los componentes presentan una mejor adherencia, bajos costos y disponibilidad de precursores. La morfología de las películas obtenidas depende principalmente de 5 factores; tamaño de gota, características físicas y concentración del precursor, temperatura de depósito y grado de evaporación, que en gran parte dependen de la atomización ultrasónica [17].

La atomización ultrasónica, se basa en un dispositivo electroquímico que vibra entre 20-100 kHz. El fluido circula sobre una superficie oscilante y las vibraciones provocan que el fluido se descomponga en pequeñas gotas. Cuando el líquido entra en contacto con los elementos osciladores, absorbe parte de la energía ondulatoria generando la constante formación de ondas conocidas como ondas capilares que vibran a la misma frecuencia que el resonador, hasta que, las ondas capilares colapsan, es decir, la viscosidad y la tensión superficial son vencidas y el fluido es forzado a un cambio de fase de líquido a vapor, este proceso es conocido como atomización ultrasónica. Existen dos factores importantes que influyen en el proceso de atomización ultrasónica, la primera es la frecuencia de oscilación del elemento piezoeléctrico (formación de ondas capilares) y la segunda, la forma de la superficie atomizadora. La frecuencia de oscilación es la encargada de controlar el tamaño de la gota atomizada y la superficie atomizadora (plana, microspray o cónica) determina el área efectiva y la concentración del material depositado [63].

En 1962, Robert Lang estableció de forma empírica la relación entre la longitud de onda de las ondas capilares y el tamaño de las gotas formadas, mediante la Ecuación:

$$D_L = 0.34\lambda \quad (\text{A2.1})$$

Donde  $D_L$  es el diámetro de gota de Lang y  $\lambda$  es la longitud de onda de la onda capilar, la cual se puede obtener con la Ecuación de Rayleigh modificada (Ecuación A2.2):

$$\lambda = \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho F^2} \right)^{1/3} \quad (\text{A2.2})$$



La tensión superficial está especificada como  $\sigma$ ,  $\rho$  es la densidad del líquido y  $F$  es igual a  $2f$  que es la frecuencia del sonido.

Para la preparación de la solución precursora, el precursor de masa  $m_{pr}$ , es disuelto en un solvente, entonces, si la concentración del precursor en el solvente  $C_{pr}$  es conocida, es posible determinar el diámetro inicial de las gotas del precursor  $D$ , mediante la Ecuación A2.3. Donde,  $D$  es dependiente de la concentración del precursor.

$$m_{pr} = C_{pr} \frac{4}{3} \pi D^3 \quad (A2.3)$$

Después del proceso de pirólisis (disociación y descomposición del precursor) el remanente de evaporación, reduce aún más a la partícula final de masa  $m_p$  más otras especies que en su mayoría están en estado gaseoso y, por lo tanto, se evaporan sin depositarse. La masa de las partículas después del ensamblaje se puede escribir a partir de la Ecuación A2.4.

$$m_p = \frac{M_p}{M_{pr}} m_{pr} \quad (A2.4)$$

Donde  $M_p$  y  $M_{pr}$  son las masas moleculares de la partícula final y del precursor respectivamente. Suponiendo que las gotas del precursor y las partículas sólidas finales son esféricas, es posible determinar el diámetro de la partícula final, Ecuación A2.5, a partir de su densidad y las ecuaciones A2.3 y A2.4:

$$\frac{4}{3} \pi \rho_p d^3 = \frac{M_p}{M_{pr}} C_{pr} \frac{4}{3} \pi D^3 \quad (A2.5)$$

Una vez atomizado el fluido, las gotas producidas se direccionan mediante una corriente de aire hacia la superficie de depósito con temperatura constante, donde las gotas experimentan 4 procesos importantes: (1) evaporación, (2) descomposición, (3) formación de nuevos productos y (4) condensación del producto sobre el sustrato.

## Apéndice B: Técnicas de Caracterización

### B.1 Análisis térmico

El análisis térmico comprende un grupo de técnicas en las cuales las propiedades físicas de un material y su reacción son medidas en función de un rango de calentamiento, la temperatura y la atmósfera (gaseosa o vacío). Josiah Wedgwood, fue el primero en observar el comportamiento térmico de un material mientras secaba una arcilla, donde observó que la arcilla había reducido su tamaño debido a la pérdida de agua. Más tarde en 1887, Henry Louis Le Chatelier introdujo el uso de curvas de calentamiento, para observar el comportamiento de las arcillas al variar la temperatura. Debido a las observaciones realizadas por Wedgwood y Louis Le Chatelier, en 1903 Tamman propuso el término de análisis térmico. Finalmente, en el año de 1915, Kotaro Honda revolucionó la termogravimetría mediante la introducción de la balanza térmica [64].

Existen varias clasificaciones de los análisis térmicos, Tabla B.1, de los cuales el análisis termogravimétrico, térmico diferencial y la calorimetría diferencial de barrido son los más utilizados.

Tabla B.1. 1. Clasificación de los análisis térmicos.

Variación de la propiedad física	Análisis térmico
Masa	Termogravimétrico (TG) Termogravimétrico diferencial (DTG)
Temperatura	Análisis térmico diferencial (DTA)
Entalpía	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
Dimensiones	Termodilatometría (TD) Análisis termomecánico (TMA)
Características mecánicas	Análisis mecánico-dinámico (DMA)

El análisis termogravimétrico, está basado en la medición de la pérdida de masa de un material o sustancia en función de la temperatura o el tiempo, mientras la muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. Existen otros métodos denominados termogravimetría diferencial donde se registra la variación de la derivada de la masa con respecto al tiempo [65]. La pérdida de peso indica la descomposición (ruptura de enlaces

químicos), la evaporación de componentes volátiles, desorción y reducción (interacción de la muestra con diferentes atmósferas). La ganancia de peso indica la absorción y oxidación.

El análisis térmico diferencial es una técnica donde se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia en un proceso de temperatura controlada. Los resultados del análisis térmico proporcionan información sobre las reacciones químicas, transformaciones de fase y cambios estructurales que sufre la muestra durante un proceso de calentamiento o enfriamiento. El análisis térmico diferencial, permite identificar las regiones de temperatura donde existen eventos críticos tales como, descomposición, recristalización, temperatura de transición vítrea, energía de reacción, entre otros [65].

La calorimetría diferencial de barrido, mide los cambios energéticos que ocurren durante el calentamiento o enfriamiento de una muestra, así como la temperatura a la cual ocurren estos cambios. Los cambios energéticos permiten medir las transiciones que ocurren en la muestra de forma cuantitativa, esto permite caracterizar materiales en procesos de fusión y ebullición, mediciones de transiciones vítreas y entalpías de reacción [66, 67].

## **B.2 Difracción de Rayos X**

Los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895. Para investigar la naturaleza de los rayos catódicos, Röntgen cubrió un tubo con un cartón negro para evitar el paso de la luz, al conectar el tubo a una corriente de alta tensión observó como una placa cubierta de platino-cianuro de bario emitió una fluorescencia brillante. Después de realizar varios experimentos con diferentes materiales, determinó que existía una clase de rayos capaces de penetrar diversos materiales opacos a la luz ultravioleta y a la luz solar, denominados rayos X, en donde la densidad de los cuerpos es la propiedad que afecta su permeabilidad.

En 1912 el físico alemán Max Von Laue, descubrió que al irradiar un material cristalino con longitudes de onda de rayos X iguales a la separación entre planos de la red cristalina se crean redes de difracción. A partir de estos estudios en 1912-1913, William

Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg desarrollaron la conocida ley de Bragg, donde relacionaron los rayos X dispersados por una red cristalina con reflexiones de planos espaciados dentro del cristal. Debido a esto, se desarrollaron técnicas de análisis de materiales, de las más importantes destaca la difracción de rayos X para muestras en polvo, con la cual es posible realizar la identificación de fases cristalinas, cálculos para determinar los parámetros de la celda unitaria y analizar imperfecciones estructurales. Esta técnica fue estudiada por Peter Joseph William Debye y P. Scherrer, donde describen la relación del tamaño de cristal de una muestra cristalina con la longitud de onda de rayos X y los patrones de difracción. Más tarde en el año de 1967, Rietveld desarrolló un método de refinamiento para estructuras cristalinas a partir de los patrones de difracción [68,69].

La difracción de rayos X está basada principalmente en irradiar rayos X monocromáticos sobre una muestra en polvo. El instrumento utilizado es el difractómetro de rayos X, que consiste en tres elementos básicos: a) tubo de rayos X, b) portamuestras y c) un detector de rayos X.

El tubo de rayos X o tubo catódico es el encargado de producir los rayos X. Al aplicar un voltaje alto, el filamento del tubo se calienta generando electrones, los cuales son bombardeados hacia un material, cuando los electrones tienen la energía suficiente para desalojar los electrones de la capa interna de la muestra se producen los espectros de rayos X característicos. El material bombardeado tiene diversas capas denominadas K, L y M, generalmente, la capa K es la única que se utiliza en difracción de rayos X, debido a que las capas L y M son adsorbidas muy rápido debido a que su longitud de onda es mayor con respecto a la capa K [69].

Sólo dos componentes de la capa K se observan en difracción de rayos X;  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ ,  $K_{\alpha}$  consiste en dos partes,  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , donde  $K_{\alpha 1}$  tiene una longitud de onda ligeramente más corta y el doble de intensidad que  $K_{\alpha 2}$ . Por lo tanto, el espectro de emisión característico de rayos X para un material dado se produce cuando los electrones que bombardean el blanco poseen la energía cinética suficiente para arrancar un electrón de la capa K, generando vacantes en  $n=1$  del átomo, por lo tanto, uno de los electrones del nivel superior desciende inmediatamente para llenar la vacante producida emitiendo energía en el proceso.

Los rayos X producidos por las transiciones desde los niveles  $n=2$  hasta  $n=1$  se llaman rayos X  $K_\alpha$  y los correspondientes a la transición de  $n=3$  a  $n=1$ , se denominan rayos X  $K_\beta$  [68].

Debido a que  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  tienen valores cercanos se utiliza la longitud de onda promedio entre ambas capas, por ejemplo, en el caso del cobre,  $K_{\alpha 1}=1.5406 \text{ \AA}$  y  $K_{\alpha 2}=1.5444 \text{ \AA}$ , por lo tanto, la longitud de onda utilizada generalmente es de aproximadamente  $1.5418 \text{ \AA}$ .

La ley fundamental en DRX, es la ley de Bragg, Ecuación B2.1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{B2.1})$$

Donde,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  es un número entero que representa el orden del pico de difracción,  $d$  es la distancia entre planos conocida como distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de dispersión. La ley de Bragg se cumple cuando se generan interferencias constructivas, es decir, que las ondas producidas se encuentran en fase, Figura B2.1.

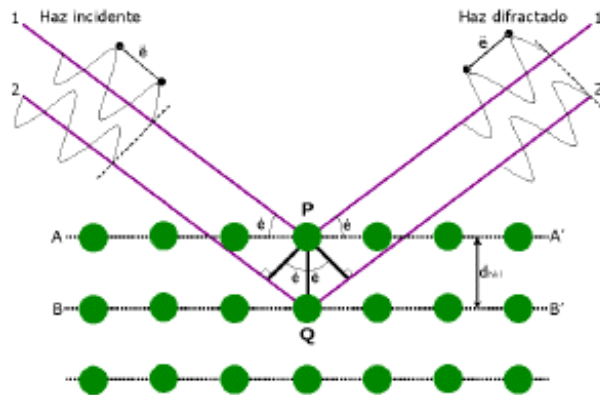


Figura B1. 1. Generación de rayos X difractados, mediante la construcción de interferencias constructivas.

Durante la interacción de los rayos X incidentes con la muestra, los átomos dispersan la radiación incidente en todas las direcciones, provocando que algunos átomos dispersados generen interferencias constructivas, las cuales al sumarse generan rayos X difractados, que son detectados y contabilizados por un difractómetro. La geometría de un difractómetro está diseñada para que las muestras roten en la misma trayectoria que el haz de rayos X a un ángulo  $\theta$ , mientras que el detector de rayos X, gira a un ángulo de

$2\theta$  (configuración de Bragg-Brentano). La intensidad de un pico de difracción se produce cuando el material tiene planos con un determinado espaciado  $d$  capaz de difractar rayos X en el ángulo  $\theta$ .

### **B.3 Microscopía electrónica de barrido**

Con microscopía electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es posible obtener imágenes de un material al bombardearlo con un haz de electrones. Los electrones bombardeados producen una señal que es registrada en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos. Los electrones acelerados en SEM contienen energía cinética que es disipada debido a la interacción de la muestra con el haz de electrones, la energía disipada permite crear electrones secundarios con los cuales es posible obtener imágenes de alta resolución, electrones retrodispersados que generan imágenes de composición y topografía de la superficie, electrones difractados utilizados para determinar estructuras cristalinas y orientaciones de un material dado, Rayos X usados para el análisis elemental y calor [70]. Los rayos X, se producen mediante las constantes colisiones inelásticas de los electrones incidentes con los electrones en orbitales discretos de los átomos de la muestra. A medida que los electrones excitados regresan a estados de energía más bajos, producen rayos X que tienen una longitud de onda fija.

En 1924, De Broglie demostró que un haz de electrones posee una longitud de onda asociada [70] conforme a la Ecuación B3.1:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{B3.1})$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $h$  es la constante de Planck,  $m$  la masa de la partícula y  $v$  la velocidad. Si un haz de electrones se acelera con una diferencia de potencial  $V$ , la energía cinética que adquiere es:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (\text{B3.2})$$

Donde  $e$  es la carga del electrón. De la Ecuación B3.2, es posible deducir  $mv$ :

$$mv = (2eVm)^{1/2} \quad (\text{B3.3})$$

Por lo tanto, la Ecuación de De Broglie puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{h}{(2eVm)^{1/2}} \quad (\text{B3.4})$$

Al usar un haz de electrones acelerados es posible conseguir longitudes de onda  $10^5$  veces menores a cuando se usa luz visible. Sin embargo, la diferencia de voltaje real es mayor al que indica el equipo, por lo tanto, es necesario tomar en cuenta el voltaje inicial del equipo:

$$V_{real} = V_o \left[ 1 + \frac{eV_o}{2mc^2} \right] \quad (\text{B3.5})$$

Dado que la carga del electrón y su masa son de  $1.6 \times 10^{-19}$  C  $9.1 \times 10^{-31}$  kg, respectivamente, y la velocidad de la luz  $c$  es de  $3 \times 10^8$  m/s, la diferencia del voltaje real queda de acuerdo a la Ecuación B3.6:

$$V_{real} = V_o [1 + 0.978 \times 10^{-16} V_o] \quad (\text{B3.6})$$

Debido a que el equipo de SEM está conformado por una configuración de lentes electromagnéticas, Figura B3.1, la resolución de la imagen ( $\delta_o$ ) además de depender de la longitud de onda de los electrones secundarios, también dependerá de la aberración esférica de las lentes ( $C_s$ ) [69]:

$$\delta_o = BC_s^{0.25} \lambda^{0.75} \quad (\text{B3.7})$$

Donde B es una constante con un valor entre 0.43 y 0.56. Por lo tanto, el poder de resolución de un equipo, depende en un 75 % de la longitud de onda y un 25 % de la aberración esférica en las lentes electromagnéticas.

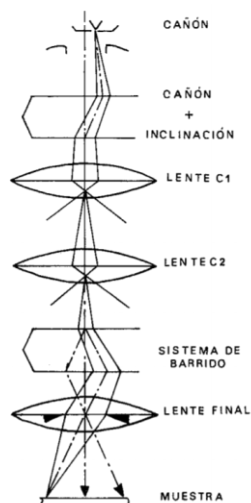


Figura B3. 1. Configuración de las lentes electromagnéticas en un SEM.

El haz de electrones no se encuentra estático, sino que rastrea línea por línea ciertas regiones de la muestra debido a la presencia de un campo magnético producido por bobinas de deflexión y controlado por el generador de barrido. Las señales producidas mediante el barrido (electrones secundarios), son recogidas mediante un detector que las convierte en una señal electrónica, esta señal de salida del detector controla la intensidad del haz electrónico del tubo de imagen.

#### B.4 Fisorción de Nitrógeno (área BET)

La adsorción es la adición de átomos, iones o moléculas sobre la interfaz de una superficie sólida, ver Figura B4.1. Este proceso es de gran importancia debido a que la adsorción de moléculas en la interfaz de un sólido reduce la energía total del sistema. Existen dos tipos de adsorción: fisorción y quimisorción. En la fisorción existe la formación de multicapas y la superficie del sólido no se modifica, mientras que en la quimisorción la adsorción de las moléculas está dada en forma de monocapas y el sólido modifica sus propiedades por lo que es un proceso irreversible.



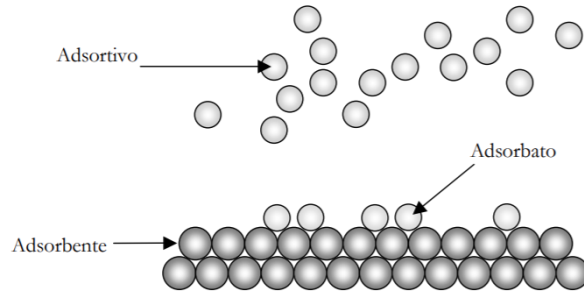


Figura B4. 1. Esquema del proceso de adsorción.

Para comprender la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, existen las llamadas isotermas de adsorción, las cuales son una representación gráfica de la cantidad de gas adsorbido por un sólido a temperatura constante. Hay 6 tipos de isotermas denominadas del I-VI [71].

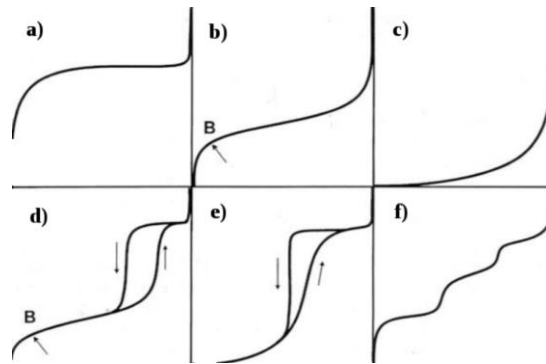


Figura B4. 2. Tipos de isotermas de adsorción a) I, b) II, c) III, d) IV, e) V y f) VI.

La isoterma I fue propuesta por Langmuir y es utilizada para materiales microporosos, ver Figura B4.2a), la energía de adsorción de los microporos es alta, por lo que el gas se adsorbe a presiones bajas. La isoterma tipo II también conocida como isoterma Sigmoide, es utilizada para materiales no porosos o microporosos, este tipo de isoterma está relacionada a la adsorción en multicapas, en donde el punto B, ver Figura B4.2b, indica que la formación de la monocapa ha terminado y posteriormente comienzan a formarse las multicapas. La tercera isoterma, ver Figura B4.2c es conocida como la isoterma de Flory-Huggings, la cual es característica porque la fuerza de adsorción es baja. Para materiales mesoporosos (2-50 nm), se utiliza la isoterma IV, ilustrada en la Figura B4.2d, su característica principal es la formación de un lazo de histéresis que indica que la adsorción de los mesoporos es gobernada por la condensación capilar. La isoterma V, indica la presencia de adsorciones multicapas con interacciones débiles

entre el adsorbato y el adsorbente. La presencia del lazo de histéresis indica el proceso de adsorción y desorción de los poros, su representación gráfica se observa en la Figura B4.2e. La última isoterma VI, está asociada con la adsorción de cada capa debido a su forma escalonada, ver Figura B4.2f, la cual depende principalmente de la temperatura y las propiedades del sistema [73,74].

Brunauer, Emmett y Teller propusieron que la adsorción no se da sólo en forma de monocapa, sino que la adsorción de un gas o líquido continua hasta formar multicapas sobre la superficie del sólido [74]. La Ecuación para la isoterma BET se obtiene igualando la velocidad de evaporación y condensación de cada una de las capas., Ecuación B4.1. Esta Ecuación sugiere que la energía del vapor corresponde a la primera capa, mientras que la energía generada por las fuerzas de Van Der Waals se atribuye para las capas subsecuentes.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1) P}{v_m C P_0} \quad (\text{B4.1})$$

Donde V es el volumen adsorbido a una presión P, P<sub>0</sub> es la presión de saturación del vapor y c es una constante que representa la diferencia de energía entre las moléculas adsorbidas en la primera capa y las capas siguientes, ver Ecuación B4.2, y v<sub>m</sub> es el volumen de la monocapa adsorbida.

$$C = e^{\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right)} \quad (\text{B4.2})$$

Donde E<sub>1</sub> y E<sub>L</sub> representan la energía de la primera capa y la energía de las capas subsecuentes (E<sub>1</sub>>>E<sub>L</sub>).

A partir de la técnica de adsorción/fisorción de nitrógeno, es posible determinar el área superficial específica S mediante la Ecuación B4.3:

$$S = \frac{v_m N A}{22.4 \times m} \quad (\text{B4.3})$$

Donde N es el número de Avogadro, A es el área transversal de una sola molécula de gas adsorbida, m es la masa del material analizado y 22.4 L representa el volumen estándar de temperatura y presión de un mol de gas.

## B.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La energía total de una molécula, está expresada como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional [69], Ecuación B5.1:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad (B5.1)$$

La cantidad de energía que posee una molécula no es continua, es decir, tiene una serie de niveles o estados discretos,  $E_{electrónica} > E_{vibracional} > E_{rotacional}$ . El tipo de energía utilizada en espectroscopía infrarroja es la energía vibracional. Para que se genere energía vibracional en una molécula es necesario utilizar irradiación infrarroja.

La radiación infrarroja IR fue descubierta por Sir William Herschel en 1800, mientras investigaba la naturaleza del calor. Al hacer incidir luz solar sobre un prisma para generar un espectro (descomposición de la luz en diferentes colores-prisma de Newton-) y medir la temperatura en cada uno de los colores obtenidos, descubrió que cada color tenía una temperatura diferente, la cual aumentaba al ir del violeta al rojo. Una vez observado esto, Herschel decidió medir la temperatura un poco más alejado del color rojo, en donde descubrió que en esta región la temperatura incrementaba aún más.

A partir del descubrimiento de la radiación infrarroja, se desarrollaron diversos espectrómetros de infrarrojo, pero no fue sino hasta 1890 que la espectroscopía infrarroja fue considerada como ciencia con la invención del interferómetro creado por A. A. Michelson.

El espectro de infrarrojo se divide en tres regiones, cercano, mediano y lejano. Las mediciones de los materiales dependen de la región de infrarrojo, ya que la frecuencia con la que vibran los enlaces o grupos de los componentes orgánicos deben coincidir con un intervalo de frecuencia dado [67], Tabla B.5.1

B.5. 1. Regiones del espectro infrarrojo y los tipos de materiales que pueden ser analizados en cada región de acuerdo a sus intervalos de frecuencia.

Región de infrarrojo	$\nu$ (Hz)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de material
Cercano	$3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$	12,800 a 4000	Líquidos o sólidos
Medio	$1.2 \times 10^{14}$ a $6 \times 10^{12}$	4000 a 200	Componentes orgánicos
Lejano	$6 \times 10^{12}$ a $3 \times 10^{11}$	200 a 10	Compuestos inorgánicos puros y óxidos metálicos

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, parte de los rayos incidentes son absorbidos y los demás son emitidos. El espectro obtenido, representa la absorción o transmitancia molecular de la muestra, en donde, las estructuras moleculares son únicas, es decir, no existen dos estructuras moleculares que produzcan el mismo espectro de infrarrojo, debido a que la energía que absorbe la muestra provoca que las moléculas vibren a una frecuencia específica característica de cada molécula [75].

Hay dos tipos de vibraciones moleculares, de tensión y de flexión. En las vibraciones de tensión existen cambios en la distancia entre átomos, se clasifica en dos tipos, simétrica y asimétrica. En las vibraciones de flexión ocurre un cambio en el ángulo formado entre dos enlaces, este tipo de vibración está dividido en balanceo, torsión, tijereo y aleteo.

A temperatura ambiente, las moléculas vibran de muchas maneras y cada una de las vibraciones es conocida como modo vibracional. Una molécula compuesta de N-átomos, tiene  $3N$  grados de libertad, seis de las cuales corresponden a modos vibracionales y traslacionales. Por lo tanto, para moléculas no lineales como el agua, los grados de libertad son de  $3N-6$ , mientras que, para moléculas lineales, los grados de libertad son de  $3N-5$ .

Cuando en una molécula diatómica existe un balance entre las fuerzas de atracción y repulsión entre los electrones internos de los átomos, se dice que es estable, sin embargo, al suministrarle energía la molécula es perturbada, lo que provoca la vibración de sus átomos, por lo que la molécula puede ser considerada como un sistema de dos masas conectadas con un resorte en donde cada átomo vibra con una frecuencia característica de acuerdo a la ley de Hooke [68].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1 m_2}} \quad (\text{B5.2})$$

Donde,  $\nu$  es la frecuencia vibracional fundamental en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c$  es la velocidad de la luz en  $\text{cm/s}$ ,  $k$  es la constante de fuerza del enlace en  $\text{dina/cm}$ ,  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de los átomos que forman los enlaces químicos. De acuerdo a la Ecuación de masa reducida, Ecuación B5.3, la Ecuación B5.2 puede ser expresada de acuerdo a la Ecuación B5.4

$$\mu = \frac{(m_1+m_2)}{m_1 m_2} \quad (\text{B5.3})$$

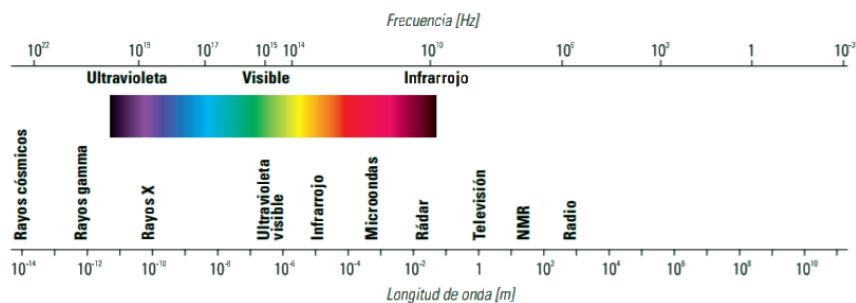
$\mu$  = masa reducida

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{B5.4})$$

Debido a la interacción con las vibraciones moleculares, la cantidad de radiación infrarroja incidente se absorben en determinadas longitudes de onda.

## B.6 Espectroscopía UV-Vis

El espectro electromagnético está conformado por diferentes tipos de radiación, Figura B6.1, en donde la radiación ultravioleta (UV) y visible comprenden una mínima parte.



B6. 1. Espectro electromagnético.

La energía asociada a cada región del espectro electromagnético está dada por la Ecuación B6.1.

$$E = h\nu \quad (\text{B6.1})$$

Donde E es la energía, h es la de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js) y  $\nu$  es la frecuencia en Hz. La radiación electromagnética actúa como una onda, por lo que es posible clasificarla de acuerdo a su longitud de onda  $\lambda$  o a su frecuencia  $\nu$  de acuerdo a la Ecuación B6.2:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{B6.2})$$

Donde c, es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s). A partir de las ecuaciones anteriores, es posible identificar la energía de cada región del espectro electromagnético de acuerdo a su longitud de onda. Conforme la longitud de onda disminuye, la energía aumenta.

Cuando la radiación interacciona con la materia, se generan varios fenómenos como son reflexión, dispersión, absorbancia, transmitancia, fluorescencia, fosforescencia y reacciones fotoquímicas (absorbancia y ruptura de enlaces). En espectroscopía UV-Visible, el único fenómeno que interesa que ocurra es la absorbancia [76].

Cuando la luz atraviesa a un material, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente ( $I_0$ ) y la transmitida (I), es por eso, que la cantidad de luz absorbida es expresada en forma de transmitancia o absorbancia [77]. Generalmente, la transmitancia es expresada como un porcentaje, y es definida de acuerdo a la Ecuación B6.3:

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (\text{B6.3})$$

A partir de la transmitancia, es posible definir la absorbancia conforme la Ecuación B6.4:

$$A = -\log T \quad (\text{B6.4})$$

Usualmente se usan los valores de absorbancia, debido a la relación lineal de ésta con la concentración. De acuerdo a la Ley de Lambert-Beer [78], Ecuación (B6.5), la absorbancia es proporcional a la concentración de una sustancia en solución, por lo que la concentración de una sustancia puede ser medida mediante espectroscopía UV-Vis.

$$A = \epsilon cl \quad (\text{B6.5})$$

Donde  $A$  es la absorbancia,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción,  $c$  la concentración de la sustancia y  $l$  es el paso óptico (de acuerdo a las dimensiones de la celda). El coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) es característico de una sustancia en condiciones definidas de longitud de onda, disolvente y temperatura. En la práctica, el coeficiente de extinción depende de las características del instrumento, por lo que no se utilizan los valores predeterminados del coeficiente de extinción, sino que se construye una curva de calibración de una sustancia patrón con concentraciones conocidas del analito.

La espectroscopía UV-Vis, es utilizada para realizar análisis cuantitativos y cualitativos de soluciones orgánicas y algunos compuestos metálicos. Para el caso de los compuestos metálicos, algunos de los orbitales  $d$  ganan energía y otros pierden. La diferencia de energía entre los nuevos niveles afecta la cantidad de energía que se absorberá cuando un electrón se promueva a un nivel más alto.

## **B.7 Fotoluminiscencia**

La fotoluminiscencia es la emisión de luz después de absorber fotones provenientes de la irradiación de energía. Se divide en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia. Cuando un analito es irradiado por luz ultravioleta o visible, absorbe parte de la energía de los fotones promoviendo un electrón de valencia a un estado mayor o estado excitado conservando su spin, este fenómeno es conocido como fluorescencia y su tiempo de vida es de  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  s. Por lo tanto, al quitar la fuente de radiación la fluorescencia decae rápidamente. Sin embargo, cuando el electrón pasa a un estado energético mayor y cambia su spin se conoce como fosforescencia, el tiempo de vida de este fenómeno es de  $10^{-4}$ - $10^4$  s, por lo que la fosforescencia continua por algún tiempo después de quitar la fuente de excitación [70,69]. La espectroscopía de fotoluminiscencia estudia la distribución de energía involucrada en los procesos de absorción y emisión de fotones.

El físico polaco Aleksander Jablonski estudió el principio físico de la fotoluminiscencia mediante un diagrama que lleva su nombre (diagrama de Jablonski). En la Figura B7.1, se observa el diagrama propuesto por Jablonski. La absorción de fotones promueve un electrón del estado fundamental a niveles vibracionales de estados excitados superiores

( $S_1$ ,  $S_2$ , etc.). El electrón se relaja de forma casi instantánea ( $10^{-12}$  s) hasta el nivel vibratorio más bajo  $V_0$  dentro del mismo estado excitado debido a la relajación vibratoria, luego es relajado al estado de energía  $S_1$  por conversión interna IC. La relajación del electrón a su estado fundamental puede ocurrir mediante tres mecanismos posibles, el primero es por medio del enfriamiento de la conversión interna, el segundo es mediante el enfriamiento por colisión y el tercer mecanismo posible es por el cruce de sistemas ISC a un estado excitado triplete  $T_1$ , que generalmente se encuentra con energías menores con respecto a  $S_1$ . A partir de este estado, el electrón puede emitir un fotón mediante fosforescencia o desactivarse a través de la conversión interna [69].

La relajación del electrón a su estado fundamental  $S_0$  es más probable en donde el tiempo de vida del electrón en estado excitado es menor.

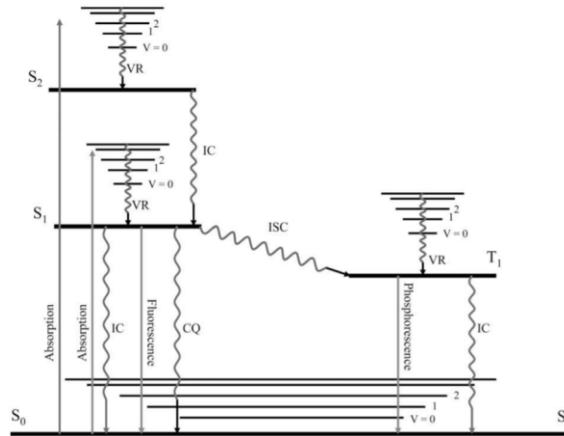


Figura B7. 1. Diagrama de Jablonski.

Para los materiales semiconductores, al irradiar energía sobre un material genera la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. El electrón excitado en la banda de conducción se relaja rápidamente (15-25 ps) hasta el borde de la banda a través de la dispersión inter o sub-banda para posteriormente recombinarse con el hueco fotogenerado emitiendo un fotón de forma no radiativa pasando la energía a uno o más fotones en estados interbanda creados por defectos presentes entre la banda de conducción y la banda de valencia. La intensidad de los espectros de fotoluminiscencia son medidas directas de diversas propiedades como son energías del estado fundamental y de los estados excitados, las transiciones electrónicas y las concentraciones de las especies emisoras.



Para que exista una recombinación no radiativa, el fotón emitido usualmente tiene energía igual a la brecha de energía, Ecuación B7.1. Por lo tanto, los espectros de fotoluminiscencia proporcionan información sobre la recombinación de excitones, así como los defectos presentes en un material.

$$h\nu = E_g \quad (\text{B7.1})$$

## B.8 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) está basada en el uso de una corriente alterna aplicada al sistema de estudio, la cual permite estudiar la respuesta de corriente alterna en función de la frecuencia y del tiempo [79]. Es posible realizar el estudio de impedancia de un material mediante una celda electroquímica de dos o tres electrodos. Para una celda electroquímica de tres electrodos, es necesario usar un electrodo de referencia, cuyo potencial es constante y conocido.

Al aplicar un voltaje a la celda electroquímica, se genera una señal del tipo sinusoidal con una amplitud  $V_0$  y frecuencia variable  $f$  ( $f = \omega/2\pi$ ), Ecuación B8.1.

$$V(\omega, t) = V_0 \sin \omega t \quad (\text{B8.1})$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $t$  el tiempo. Mediante este tipo de señal, es posible medir la respuesta a la corriente  $I$  a las mismas frecuencias. Por lo tanto, la impedancia de la celda electroquímica puede ser calculada con la ley de Ohm, Ecuación B8.2.

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (\text{B8.2})$$

La frecuencia angular puede estar en fase o fuera de fase con respecto al voltaje, de tal forma que la corriente puede ser expresada de acuerdo a la Ecuación B8.3.

$$I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta) \quad (\text{B8.3})$$

Donde  $I_0$  y  $\theta$  son la amplitud de la señal de corriente y el ángulo de fase entre la corriente y el voltaje, respectivamente. Utilizando la notación de números complejos, el

voltaje de corriente alterna y las señales de corriente pueden ser expresados de acuerdo a las ecuaciones B8.4 y B8.5, respectivamente.

$$V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (\text{B8.4})$$

$$I(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t - \theta)} \quad (\text{B8.5})$$

Donde  $j$ , es la parte imaginaria. Con las ecuaciones anteriores, es posible escribir la Ecuación B8.2, de la siguiente manera:

$$Z(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = |Z(\omega, t)| e^{j\theta} \quad (\text{B8.6})$$

Donde  $|Z(\omega, t)|$  es el módulo de impedancia y  $\theta$  es la fase de impedancia, el módulo de impedancia puede ser expresado de acuerdo a las series de Euler, Ecuación B8.7.

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)|(\cos\theta + j\sin\theta) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{B8.7})$$

Donde:

$Z'(\omega) = |Z(\omega)|\cos\theta$  es la parte real de la impedancia

$Z''(\omega) = |Z(\omega)|\sin\theta$  es la parte imaginaria de la impedancia

El módulo y fase de la impedancia se obtienen mediante la Ecuación B8.8 y B8.9, respectivamente.

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} \quad (\text{B8.8})$$

$$\theta(\omega) = \tan^{-1}\left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)}\right) \quad (\text{B8.9})$$

Mediante las ecuaciones anteriores es posible obtener los dos diagramas principales en impedancia, el primero es el diagrama de Nyquist que reporta a  $Z''$  en función de  $Z'$  en el plano complejo La otra representación gráfica para impedancia es conocida como diagrama de Bode, donde se representa el  $\log |Z|$  y  $\theta$  en función del  $\log f$ . Por lo tanto, los estudios de impedancia sólo dependen de la corriente alterna y no de otros estímulos externos. El sistema en estudio, permanece en estado estacionario hasta que una fuente

externa lo perturbe y volverá al mismo estado una vez que la perturbación haya terminado, por lo que durante la medición los espectros de impedancia no deben tener ningún tipo de desviación.

La espectroscopía de impedancia permite determinar las propiedades eléctricas de un material mediante la simulación de circuitos eléctricos. Los elementos principales de un circuito son el resistor R, el capacitor C, el inductor L, y un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) [80].

El resistor relaciona al voltaje con la corriente mediante la ley de Ohm, Ecuación B8.10 y el capacitor C.

$$V(t) = RI(t) \quad (\text{B8.10})$$

Donde la Resistencia R, representa la propiedad fundamental del resistor. Para señales sinusoidales  $V(\omega, t)$ , la respuesta de la corriente está en fase con la excitación, por lo que la Ecuación B8.2 puede ser escrita como:

$$Z_R(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} = R \quad (\text{B8.11})$$

La Ecuación anterior solo es válida si el ángulo de fase es nulo. Debido a que la capacitancia puede ser expresada como una función del voltaje, se puede determinar mediante la Ecuación B8.12.

$$I(t) = C \left( \frac{dV(t)}{dt} \right) \quad (\text{B8.12})$$

Al aplicar un voltaje sinusoidal, la corriente queda de acuerdo a la Ecuación B8.13.

$$I(\omega, t) = C\omega V_0 \cos \omega t = C\omega V_0 \sin \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{B8.13})$$

En este caso, el ángulo de fase está en  $-\pi/2$ , debido a que está fuera de fase con respecto al voltaje. Al pasar a la notación compleja y poniendo  $I(\omega, t) = C\omega V_0$ , la impedancia relacionada al capacitor es expresada por medio de la Ecuación B8.14.

$$Z_C(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \frac{1}{\omega C} e^{-j\pi/2} = \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{B8.14})$$

La Ecuación que define el elemento inductor L, se obtiene de forma similar que la Ecuación B8.14, relacionando al voltaje y la corriente de acuerdo a la Ecuación B8.15.

$$V(t) = L \left( \frac{dI(t)}{dt} \right) \quad (\text{B8.15})$$

Por lo tanto, la impedancia para el inductor está dada por la Ecuación B8.16 y su ángulo de fase está en  $\pi/2$ .

$$Z_L(\omega, t) = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \omega L e^{j\pi/2} = j\omega L \quad (\text{B8.16})$$

Los elementos de fase constante denotados por Q son utilizados cuando existen interfaces porosas, debido a que es necesario tener en cuenta la dispersión de la frecuencia en el sistema. La impedancia de un CPE es expresada con la Ecuación B8.17.

$$Z_Q(\omega, t) = \frac{1}{Q(j\omega)^\beta} \quad (\text{B8.17})$$

Donde  $\beta$  es el exponencial del CPE y tiene valores entre 0 y 1.

## B.9 Contacto Óhmico

Los contactos óhmicos están basados en la conexión entre un metal y un semiconductor con características lineales de I-V, por lo que es necesario que la impedancia térmica del contacto sea baja con la finalidad de eliminar el calor del dispositivo. Si las reacciones entre el material de contacto y el semiconductor no son controladas, el contacto establecido sufre una degradación con el paso del tiempo, es por eso que el material de contacto no debe someterse a procesos de electromigración en campos eléctricos elevados ni modificar las características de su estructura activa durante el análisis [81].

En 1930, Schottky desarrolló la teoría de rectificación para los contactos de metal-semiconductor, conocida como barrera de Schottky o teoría de difusión de Schottky. Su teoría propone la existencia de una región de carga espacial situada en la interfaz del semiconductor con el metal que genera una barrera de energía electrostática de potencial. Es necesario que exista una región de carga en el metal adyacente al semiconductor con carga opuesta a la del semiconductor para mantener la neutralidad de carga. La Ecuación de Poisson, Ecuación B9.1, describe la barrera de energía potencial

parabólico unidimensional  $\phi$ , para esto se asume que la distribución de impurezas ionizadas en el semiconductor es uniforme.

$$\phi(x) = \frac{q^2 N x^2}{2\epsilon_s \epsilon_0} \quad (\text{B9.1})$$

Para  $0 \leq x \leq w$ . Para el semiconductor,  $N$  es la concentración de los donadores ionizados,  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica estática,  $\epsilon_0$  es la permitividad en el espacio libre. El ancho de la capa de agotamiento  $w$ , está relacionado con la flexión de la banda energética en la región de agotamiento del semiconductor  $E_b$ , Ecuación B9.2.

$$E_b = \phi_b - \phi_s - qV = \frac{q^2 N w^2}{2\epsilon_s \epsilon_0} \quad (\text{B9.2})$$

Donde,  $\phi_b$  es el alto de la barrera,  $\phi_s$  es la posición del nivel de Fermi relativo al borde de la banda de conducción,  $V$  es el potencial aplicado y  $q$  la carga del electrón. Para materiales semiconductores altamente covalentes, el alto de la barrera de Schottky para materiales tipo n es 2/3 del valor de la brecha energética y 1/3 del intervalo de la brecha de energía para materiales tipo p. Por lo tanto, para materiales semiconductores altamente covalentes, el alto de la barrera es independiente del tipo de metal usado en el contacto, debido a su alta densidad de estados de superficie, es posible determinar el nivel de Fermi en la interfaz metal-semiconductor, fijando la altura de la barrera. Para materiales semiconductores ligeramente iónicos como el ZnO y los óxidos metálicos de transición como el KTaO<sub>3</sub>, la altura de la barrera depende fuertemente de la función trabajo del metal. Debido a que presentan baja densidad de estados de superficie activos en la interface, el nivel de Fermi no es fijo.

Para determinar el nivel de Fermi en los materiales semiconductores ligeramente iónicos, se utiliza la relación experimental entre el alto de la barrera y la electronegatividad del metal  $\chi_M$ , donde se define un parámetro de estabilización del nivel de Fermi  $S$ , Ecuación B9.3.

$$S = \frac{d\phi_b}{d\chi_M} \quad (\text{B9.3})$$

Para describir los mecanismos de transporte de corriente en los contactos metal-semiconductor, es necesario tener en cuenta las tres formas de transporte de corriente:

emisión termiónica, de campo termiónico y emisión de campo, ver Figura B9.1. La emisión termiónica (TE, por sus siglas en inglés) de los portadores se encuentran sobre la parte superior de la barrera de Schottky, dando lugar a la rectificación. La emisión de campo termiónico (TFE, por sus siglas en inglés) es la tunelización de los portadores a través de la parte superior de la barrera de Schottky. La emisión de campo, es un túnel portador a lo largo de la barrera de Schottky, este tipo de emisión es el mecanismo de transporte de corriente más frecuente en contactos óhmicos.

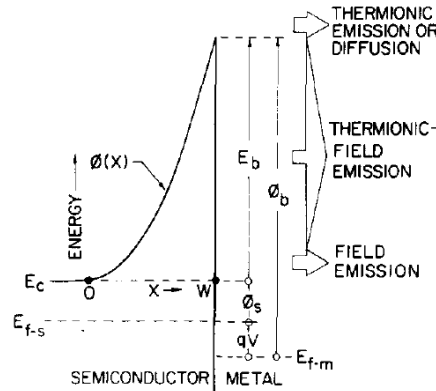


Figura B9. 1. Mecanismos de transporte de corriente en un contacto metal-semiconductor.

El mecanismo de transporte de corriente, depende principalmente de la temperatura, el alto de la barrera de Schottky, masa efectiva de los portadores de carga, concentración de dopantes y de la constante dieléctrica [82]. A partir del contacto óhmico, es posible determinar las propiedades eléctricas de un material caracterizadas por su resistencia específica  $r_c$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), Ecuación B9.4.

$$r_c = \left( \frac{\partial I}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1} \quad (\text{B9.4})$$

O bien,

$$r_c = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} R_c \Delta S \quad (\text{B9.5})$$

Donde,  $R_c$  es la resistencia total de contacto y  $S$  es el área de contacto. De acuerdo a los mecanismos de transporte y a la resistencia de contacto específica, existen diversas formas de establecer un contacto óhmico. Una forma es tener un semiconductor altamente dopado adyacente al metal, debido a que la región de agotamiento en el semiconductor es muy delgada, por lo que el mecanismo de emisión de campo es el predominante, estableciendo un contacto óhmico. Otra forma de establecer un contacto

óhmico es introducir centros de recombinación cerca de la interfaz metal-semiconductor (dañar la superficie del semiconductor), si la densidad de estos centros es lo suficientemente alta en la región de agotamiento dominará el mecanismo de conducción causando una disminución en la resistencia de contacto.

## 9. Referencias

- [1] J. Iqbal, A. Jilani, P. M. Ziaul Hassan, S. Rafique, R. Jafer, and A. A. Alghamdi, "ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap," *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 28, no. 4, pp. 347–354, 2016.
- [2] A. A. Mohamad *et al.*, "First-principles calculation on electronic properties of zinc oxide by zinc–air system," *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, pp. 0–5, 2015.
- [3] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [4] Z. L. Wang, "Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology," *ACS Nano*, vol. 2, no. 10, pp. 1987–1992, 2008.
- [5] P. Y. Dave, K. H. Patel, K. V. Chauhan, A. K. Chawla, and S. K. Rawal, "Examination of Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Procedia Technol.*, vol. 23, pp. 328–335, 2016.
- [6] A. Chelouche, T. Touam, M. Tazerout, F. Boudjouan, D. Djouadi, and A. Doghmane, "Low cerium doping investigation on structural and photoluminescence properties of sol-gel ZnO thin films," *J. Lumin.*, vol. 181, pp. 448–454, 2017.
- [7] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
- [8] D. R. Mullins, "The surface chemistry of cerium oxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, no. 1, pp. 42–85, 2015.
- [9] K. Sevcikova *et al.*, "Altering properties of cerium oxide thin films by Rh doping," *Mater. Res. Bull.*, vol. 67, pp. 5–13, 2015.



- [10] J. Miranda, L. Ignacio Elizalde, I. Hernández Pérez, D. Jaramillo, and R. López Ramírez, “The effect of titania precursors and Ceria loadings on textural and chemical properties of  $\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$  and  $\text{Pt} - \text{Rh}/\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$ ,” pp. 707–717, 2015.
- [11] O. Bechambi, A. Touati, S. Sayadi, and W. Najjar, “Effect of cerium doping on the textural, structural and optical properties of zinc oxide: Role of cerium and hydrogen peroxide to enhance the photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 807–816, 2015.
- [12] L. González-Reyes, I. Hernández-Pérez, and F. C. Robles Hernández, “Effect of coarsening of sonochemical synthesized anatase on BET surface characteristics,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 4, pp. 721–728, 2011.
- [13] Y. T. Didenko, W. B. McNamara, and K. S. Suslick, “Effect of noble gases on sonoluminescence temperatures during multibubble cavitation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 4, pp. 777–780, 2000.
- [14] A. Pankaj; Muthupandian, Ed., *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*, Springer. 2011.
- [15] B. Jin, H. Bang, and K. S. Suslick, “Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials,” pp. 1039–1059, 2010.
- [16] K. S. Suslick, “The Chemical Effects of Ultrasound,” *Sci. Am.*, vol. 260, no. 2, pp. 80–86, 1989.
- [17] M. C. A. Sánchez-juárez, “Películas delgadas de  $\text{SnS}_2$  preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico,” vol. 20, no. 1, pp. 34–38, 2007.
- [18] J. Bogovic, S. Stopic, and B. Friedrich, “Nanosized metallic oxide produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis,” pp. 1–12.
- [19] E. Cerrato, C. Gionco, I. Berruti, F. Sordello, P. Calza, and M. C. Paganini, “Rare earth ions doped ZnO: Synthesis, characterization and preliminary photoactivity assessment,” *J. Solid State Chem.*, vol. 264, no. May, pp. 42–47, 2018.

- [20] J. F. de Lima, R. F. Martins, C. R. Neri, and O. A. Serra, "ZnO:CeO<sub>2</sub>-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 22, pp. 9006–9009, 2009.
- [21] Z. Sofiani *et al.*, "Optical properties of ZnO and ZnO:Ce layers grown by spray pyrolysis," *Opt. Commun.*, vol. 267, no. 2, pp. 433–439, 2006.
- [22] S. Rajendran, M. M. Khan, F. Gracia, J. Qin, V. K. Gupta, and S. Arumainathan, "Ce<sup>3+</sup> ion induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO<sub>2</sub> nanocomposite," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. July, pp. 1–11, 2016.
- [23] M. Hasanpoor, M. Aliofkhaezai, and M. Hosseinali, "Electrophoretic Deposition of ZnO-CeO<sub>2</sub> Mixed Oxide Nanoparticles," *J. Am. Ceram. Soc.*, no. April, pp. 901–910, 2016.
- [24] E. Cerrato, C. Gionco, M. C. Paganini, and E. Giamello, "Photoactivity properties of ZnO doped with cerium ions: An EPR study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 44, 2017.
- [25] C. Gionco, M. C. Paganini, S. Agnoli, A. E. Reeder, and E. Giamello, "Structural and spectroscopic characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 36, p. 10918, 2013.
- [26] S. S. Warule *et al.*, "Organization of cubic CeO<sub>2</sub> nanoparticles on the edges of self assembled tapered ZnO nanorods via a template free one-pot synthesis: Significant cathodoluminescence and field emission properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 18, pp. 8887–8895, 2012.
- [27] A. M. Torres-Huerta, M. A. Domnguez-Crespo, S. B. Brachetti-Sibaja, H. Dorantes-Rosales, M. A. Hernandez-Prez, and J. A. Lois-Correa, "Preparation of ZnO:CeO<sub>2-x</sub> thin films by AP-MOCVD: Structural and optical properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 9, pp. 2205–2217, 2010.
- [28] U. Holzwarth and N. Gibson, "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation,'" *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, pp. 534–534, 2011.

- [29] M. Suryanarayana, C., Grant Norton, *X-Ray Diffraction A practical Approach*, vol. 53. 1998.
- [30] Horiba, “Tauc-Lorentz Dispersion Formula,” *Horiba Jobin Yvon*, pp. 2–4, 1996.
- [31] N. Ghobadi, “Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure,” *Int. Nano Lett.*, vol. 3, no. 1, p. 2, 2013.
- [32] L. J. Brillson and Y. Lu, “ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 12, 2011.
- [33] R. Jaramillo and S. Ramanathan, “Kelvin force microscopy studies of work function of transparent conducting ZnO:Al electrodes synthesized under varying oxygen pressures,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 602–605, 2011.
- [34] C. Maragliano, S. Lilliu, M. S. Dahlem, M. Chiesa, T. Souier, and M. Stefancich, “Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by Scanning Kelvin Probe Microscopy,” *Sci. Rep.*, vol. 4, 2014.
- [35] T. Biswick, W. Jones, A. Pacuła, E. Serwicka, and J. Podobinski, “The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  and  $ZnOHNO_3 \cdot H_2O$ ,” *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 4, pp. 1171–1179, 2007.
- [36] L. Zhao, H. Wang, Y. Wang, J. Miao, and Q. Feng, “Synthesis of layered hydroxide zinc m-aminobenzoate compounds and their exfoliation reactions,” *Chinese J. Chem.*, vol. 29, no. 9, pp. 1837–1845, 2011.
- [37] M. C. Paganini, D. Dalmaso, C. Gionco, V. Polliotto, L. Mantilleri, and P. Calza, “Beyond  $TiO_2$ : Cerium-Doped Zinc Oxide as a New Photocatalyst for the Photodegradation of Persistent Pollutants,” *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 12, pp. 3377–3383, 2016.
- [38] P. Calza *et al.*, “Assessment of the abatement of acelsulfame K using cerium doped ZnO as photocatalyst,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 323, pp. 471–477, 2017.

- [39] Z. Xiong *et al.*, “Flame spray pyrolysis synthesized ZnO/CeO<sub>2</sub> nanocomposites for enhanced CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction under UV-Vis light irradiation,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 18, no. March, pp. 53–61, 2017.
- [40] E. Cerrato, C. Gionco, M. C. Paganini, E. Giamello, E. Albanese, and G. Pacchioni, “Origin of Visible Light Photoactivity of the CeO<sub>2</sub>/ZnO Heterojunction,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 4247–4260, 2018.
- [41] G. Xiong, U. Pal, J. G. Serrano, K. B. Ucer, and R. T. Williams, “Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: The impurity and defect perspective,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 3, no. 10, pp. 3577–3581, 2006.
- [42] Z. Ye *et al.*, “Well-dispersed nebula-like ZnO/CeO<sub>2</sub> @HNTs heterostructure for efficient photocatalytic degradation of tetracycline,” *Chem. Eng. J.*, vol. 304, pp. 917–933, 2016.
- [43] N. Kannadasan, N. Shanmugam, S. Cholan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri, and R. Poonguzhali, “Materials Characterization The effect of Ce<sup>4+</sup> incorporation on structural , morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles,” *Mater. Charact.*, vol. 97, pp. 37–46, 2014.
- [44] M. Milanese, G. Colangelo, A. Cretì, M. Lomascolo, F. Iacobazzi, and A. De Risi, “Optical absorption measurements of oxide nanoparticles for application as nanofluid in direct absorption solar power systems - Part II: ZnO, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles behavior,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 147, pp. 321–326, 2016.
- [45] D. C. Iza, D. Muñoz-Rojas, Q. Jia, B. Swartzentruber, and J. L. MacManus-Driscoll, “Tuning of defects in ZnO nanorod arrays used in bulk heterojunction solar cells,” no. 3, pp. 1–8, 2012.
- [46] H. Colak, “Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub>-doped ZnO,” *Kov. Mater.*, vol. 54, no. 2, pp. 107–112, 2016.

- [47] B. Baruwati, D. K. Kumar, and S. V. Manorama, "Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 119, no. 2, pp. 676–682, 2006.
- [48] E. C. S. Transactions and T. E. Society, "No Title," vol. 25, no. 8, pp. 467–474, 2009.
- [49] F. DU, N. WANG, D. ZHANG, and Y. SHEN, "Preparation, characterization and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films," *J. Rare Earths*, vol. 28, no. 3, pp. 391–395, 2010.
- [50] M. Benhaliliba, C. E. Benouis, M. S. Aida, A. S. Juarez, F. Yakuphanoglu, and A. T. Silver, "A comparative study on structural, optical, photoconductivity properties of in and Al doped ZnO thin films grown onto glass and FTO substrates grown by spray pyrolysis process," *J. Alloys Compd.*, vol. 506, no. 2, pp. 548–553, 2010.
- [51] M. Baneto, A. Enesca, Y. Lare, K. Napo, and A. Duta, "Effect of precursor concentration on structural , morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 8397–8404, 2014.
- [52] Ü. Alver, A. Kudret, and S. Tekerek, "Spray pyrolysis deposition of ZnO thin films on FTO coated substrates from zinc acetate and zinc chloride precursor solution at different growth temperatures," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 6, pp. 701–704, 2011.
- [53] H. B. Balkhoyor, M. M. Rahman, and A. M. Asiri, "Effect of Ce doping into ZnO nanostructures to enhance the phenolic sensor performance," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 63, pp. 58236–58246, 2016.
- [54] Z. N. Kayani, M. Iqbal, S. Riaz, R. Zia, and S. Naseem, "Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method," *Mater. Sci.*, vol. 33, no. 3, pp. 515–520, 2015.
- [55] C. Ge, C. Xie, and S. Cai, "Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 137, no. 1–3, pp. 53–58, 2007.

- [56] G. Liu, W. Jaegermann, J. He, V. Sundström, and L. Sun, “XPS and UPS characterization of the TiO<sub>2</sub>/ZnPcGly heterointerface: Alignment of energy levels,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 23, pp. 5814–5819, 2002.
- [57] L. C. Nehru, M. Umadevi, and C. Sanjeeviraja, “Studies on Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films Prepared by the Spray Pyrolysis Method,” *Int. J. Mater. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 12–17, 2012.
- [58] K. Nadarajah, C. Y. Chee, and C. Y. Tan, “Influence of Annealing on Properties of Spray Deposited ZnO Thin Films,” vol. 2013, 2013.
- [59] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, “ZnO Schottky ultraviolet photodetectors,” *J. Cryst. Growth*, vol. 225, no. 2–4, pp. 110–113, 2001.
- [60] Z. Qiao *et al.*, “Electrochemical and electrical properties of doped CeO<sub>2</sub>-ZnO composite for low-temperature solid oxide fuel cell applications,” *J. Power Sources*, vol. 392, no. April, pp. 33–40, 2018.
- [61] M. Wei, C. F. Li, X. R. Deng, and H. Deng, “Surface Work Function of Transparent Conductive ZnO Films,” *Energy Procedia*, vol. 16, pp. 76–80, 2012.
- [62] C. Drouilly *et al.*, “ZnO oxygen vacancies formation and filling followed by in situ photoluminescence and in situ EPR,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 40, pp. 21297–21307, 2012.
- [63] N. Pokhrel, P. K. Vabbina, and N. Pala, “Sonochemistry: Science and Engineering,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 29, pp. 104–128, 2016.
- [64] M. Wagner, “A Brief History of Thermal Insulation,” *Database*, pp. 16–18, 1980.
- [65] A. F. Plante, J. M. Fernández, and J. Leifeld, “Application of thermal analysis techniques in soil science,” *Geoderma*, vol. 153, no. 1–2, pp. 1–10, 2009.
- [66] M. Reading, A. Luget, and R. Wilson, “Modulated differential scanning calorimetry,” *Thermochim. Acta*, vol. 238, no. C, pp. 295–307, 1994.

- [67] A. L. Ryland, "X-ray diffraction," *J. Chem. Educ.*, vol. 35, no. 2, p. 80, 1958.
- [68] J. W. Lichtman and J. A. Conchello, "Fluorescence microscopy," *Nat. Methods*, vol. 2, no. 12, pp. 910–919, 2005.
- [69] D. R. Baer and S. Thevuthasan, *Characterization of Thin Films and Coatings*, Third Edit. Elsevier Ltd., 2010.
- [70] J. Renau-piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," *Cent. Investig. Hosp. "La Fé"*, pp. 73–92, 1965.
- [71] E. E. L. Sr--, J. Brame, and C. Griggs, "Surface Area Analysis Using the Brunauer- Emmett-Teller ( BET ) Method Scientific Operating Procedure Series : SOP-C Environmental Laboratory," *Eng. Res. Dev. Cent.*, no. September, 2016.
- [72] M. Khalfaoui, S. Knani, M. A. Hachicha, and A. Ben Lamine, "New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, no. 2, pp. 350–356, 2003.
- [73] C. Sheindorf, M. Rebhun, and M. Sheintuch, "A Freundlich-type multicomponent isotherm," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 79, no. 1, pp. 136–142, 1981.
- [74] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [75] J. L. Serrano, "Espectroscopía infrarroja 1-Fundamentos," *Instrum. y métodos análisis Quim.*, p. 35, 2009.
- [76] T. Owen, "Principios y aplicaciones de espectroscopía Uv-visible," *Agil. Technol.*, p. 130, 2000.
- [77] A. the chemical Science, "Ultraviolet -Visible Spectroscopy (UV)," *Rsc*, p. 68, 2014.

- [78] J. M. Parnis and K. B. Oldham, "Beyond the beer-lambert law: The dependence of absorbance on time in photochemistry," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 267, pp. 6–10, 2013.
- [79] A. Lasia, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications," *Mod. Asp. Electrochem.*, no. 32, pp. 143–248, 1999.
- [80] A. Sacco, "Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. January, pp. 814–829, 2017.
- [81] A. Piotrowska, A. Guivarc'h, and G. Pelous, "Ohmic contacts to III–V compound semiconductors: A review of fabrication techniques," *Solid. State. Electron.*, vol. 26, no. 3, pp. 179–197, 1983.
- [82] V. L. Rideout, "A review of the theory and technology for ohmic contacts to group III–V compound semiconductors," *Solid. State. Electron.*, vol. 18, no. 6, pp. 541–550, 1975.