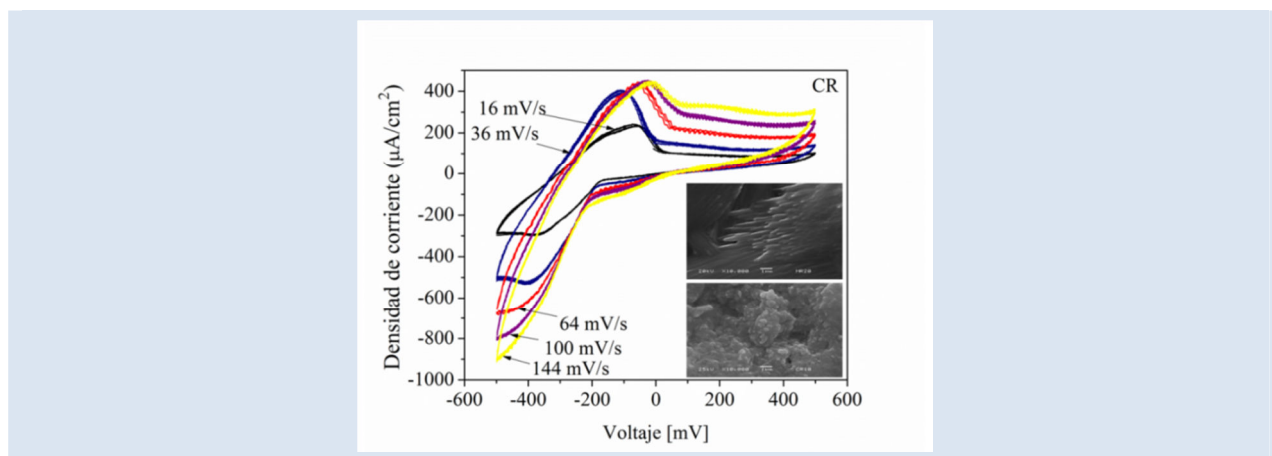


EFECTO DE LA INSERCIÓN DE CERIO EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTROQUÍMICAS Y ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS MoO<sub>3</sub>Héctor M. Martínez<sup>1\*</sup>, Jaime Torres<sup>1</sup>, Luis D. López-Carreño<sup>1</sup>, Mario E. Rodríguez-García<sup>2</sup>

1: Departamento de Física: Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas GMAT, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

2: Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Queretaro, Qro., México.

\*e-mail: hmartinezca@unal.edu.co



## RESUMEN

Se crecieron películas delgadas de MoO<sub>3</sub> dopadas con Cerio empleando la técnica de atomización pirolítica utilizando una solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 0.1 M. El dopado se realizó adicionando CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.1M, en una relación de 2% en volumen. Los espectros de rayos X y de electrones Auger muestran la incorporación de Ce en la película de MoO<sub>3</sub>. Los espectros de difracción de rayos X indican que la inserción del Cerio destruye la estructura α-MoO<sub>3</sub> observada en las películas sin dopar. Las propiedades electroquímicas se estudiaron con la técnica de voltametría cíclica entre -400 y 400 mV a velocidades de barrido desde 16 hasta 144 mV/s. Se estableció que el coeficiente de difusión varía desde 1.06 x 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s, para la película sin dopar, hasta 3.49 x 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s para la película dopada. Las medidas de transmitancia óptica en el rango 290-2500 nm mostraron que la transmisión de la luz de la película dopada con Cerio es superior en un 10% con respecto a la película sin dopar.

Palabras Claves: MoO<sub>3</sub>, Voltametría Cíclica, nanoestructuras.

EFFECT OF CERIO INSERTION ON THE STRUCTURAL, ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MoO<sub>3</sub> THIN FILMS

## ABSTRACT

Cerium-doped MoO<sub>3</sub> thin films were grown through spray pyrolysis using (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 0.1 M solution. The doping was performed by adding 0.1M CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, in a ratio of 2% by volume. X-ray and Auger electron spectra show of Ce incorporation in MoO<sub>3</sub> thin film. X-ray diffraction showed that Cerium insertion destroys the α-MoO<sub>3</sub> structure observed in undoped films. The electrochemical properties were studied using the cyclic voltammetry technique with -400 to 400 mV and scanning speeds from 16 to 144 mV/s. It was established that the diffusion coefficient varies from 1.06 x 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s for the undoped film to 3.49 x 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s for doped film. This suggests that the doped film favors ion exchange processes. The optical transmittance in the range of 290-2500 nm showed that the light transmission of the film doped with Cerium is higher by 10% compared to the undoped film.

Keywords: MoO<sub>3</sub>, Cyclic Voltammetry, nanostructured.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las principales aplicaciones del trióxido de Molibdeno en película delgada están relacionadas con: baterías recargables, catálisis heterogénea, sensores de gas y su utilización en dispositivos electrocromáticos [1], esto hace que el material sea de gran interés tecnológico. Sin embargo, las propiedades de las películas dependen drásticamente del método de preparación y los parámetros de depósito. El conocimiento de cómo se forma la microestructura y la manera en que se modifica la superficie en función de las condiciones del proceso de depósito es esencial en las posibles aplicaciones. El crecimiento de películas delgadas de este material se puede llevar a cabo utilizando diferentes técnicas tales como: sol-gel, anodización catódica, evaporación asistida con láser, atomización pirolítica [2-5]. Una de las aplicaciones más relevantes está relacionada con las propiedades electrocromáticas, propiedades que a su vez dependen esencialmente del coeficiente de difusión eléctrica. Las investigaciones en este aspecto están encaminadas a incrementar el coeficiente de difusión de las películas de  $\text{MoO}_3$ . Mahajan et al., [5] estudiaron el efecto de la concentración de la solución precursora sobre las propiedades electroquímicas en películas depositadas por atomización pirolítica. Los autores reportan que las películas poseen una buena estabilidad, reversibilidad y un coeficiente de difusión del orden de  $1,66 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . El mismo grupo [7] investigó el efecto del dopado de las películas con Nb a diferentes concentraciones, encontrando incrementos tanto en el coeficiente de difusión eléctrico como en la capacidad de carga, una mejora de la reversibilidad y de la estabilidad electroquímica. Por otra parte Dhanasankar et al., [8] investigaron el efecto del dopado con Cerio a diferentes concentraciones en películas obtenidas por la técnica de sol-gel a temperatura de sustrato de  $250^\circ\text{C}$ . Se reportó que estructuralmente, las películas se vuelven amorfas con el dopado; electroquímicamente, las películas dopadas con un 10% de Cerio presentaron un coeficiente de difusión eléctrica de hasta  $2,21 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Adicionalmente, este tipo de investigaciones están orientadas a estudiar la respuesta electrocromática al aplicar sobre la película una diferencia de potencial eléctrico; a incrementar la velocidad de respuesta ante el estímulo eléctrico y a extender el rango de potencial

aplicado. Estas características están estrechamente relacionadas con el incremento en el coeficiente de difusión eléctrica. En este trabajo se depositaron películas de  $\text{MoO}_3$  por el método de atomización pirolítica y se evaluó el efecto de la inserción de Cerio sobre la estructura, morfología y coeficiente de difusión.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas fueron depositadas por el método de atomización pirolítica sobre sustratos de vidrio, a partir de soluciones de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.1 M y cloruro de Cerio heptahidratado  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.1 M, mezcladas en volumen de 98 y 2 ml respectivamente. La solución es asperjada usando una corriente de aire a una presión de  $4,9 \times 10^4 \text{ Pa}$ . La separación entre la boquilla y el sustrato es de 30 cm, los sustratos son colocados en la parte inferior del reactor, mientras que la boquilla en la parte superior se desplaza horizontalmente. Durante el crecimiento de la película el sustrato se mantuvo a una temperatura de  $200^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  y en cada depósito se utilizó un volumen de solución de 10 ml y una tasa de depósito de 0.67 ml/min con un tiempo de 7 minutos [6].

Las películas se caracterizaron estructuralmente usando un difractor X'Pert PRO PANalytical con geometría Bragg-Brentano y utilizando la línea  $K_\alpha$  del Cobre con longitud de onda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . La identificación de las fases obtenidas para las películas se realizó por comparación con las cartas cristalográficas de la base de datos del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), Inorganic Crystal Structure Data (ICSD).

La composición química elemental de la superficie de las películas se determinó mediante espectroscopía de electrones Auger. Los espectros Auger se midieron en un equipo Omicron-Nanotechnology el cual está equipado con una fuente coaxial de electrones y un analizador cilíndrico de energía (CMA-100). El diámetro del haz de electrones sobre la muestra fue en todo caso menor a  $0.5 \text{ \mu m}$  y la resolución en energía del CMA es inferior a 0.5%. Los espectros Auger se obtuvieron haciendo incidir sobre la muestra un haz de electrones de 3 keV de energía y una corriente medida en la muestra menor a  $0.1 \text{ \mu A}$ , lo que minimiza el efecto del haz sobre la película. Por la disposición geométrica de los componentes, el haz

de electrones incide normalmente a la superficie. La remoción de átomos de impurezas y contaminantes de la superficie se logró mediante ciclos de calentamiento a 200°C y bombardeo con iones de Ar a 5 keV de energía cinética, 30  $\mu$ A de corriente en la muestra, durante 20 minutos.

La morfología de las muestras fue determinada usando un microscopio electrónico JEOL 5600LV con 20kV de voltaje de aceleración y magnificación entre 5,000X y 20,000X. Las imágenes se obtuvieron a partir de los electrones secundarios. Los procesos electroquímicos de intercalación y desintercalación de electrones y H<sup>+</sup> iones se llevaron a cabo a través de una solución electrolítica 0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y las medidas fueron realizadas con un equipo Gamry-3000 bajo las condiciones experimentales reportadas por Mahajan et al. [5,7]. Los espectros de transmitancia se midieron usando un espectrómetro UV-VIS Varian modelo Carry-5000 en el rango de 290 a 2500nm en longitud de onda.

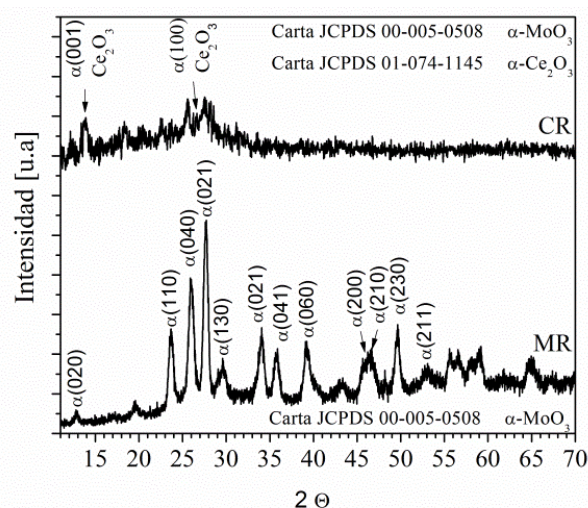
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Difracción de Rayos X.

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de las películas sin dopar y las dopadas con Ce. El patrón de difracción (espectro MR) muestra que las películas de MoO<sub>3</sub> sin dopar presentan una estructura policristalina donde de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS 00-05-0508, predomina la fase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. En la parte superior de la figura 1 (espectro CR) se muestra el patrón de difracción de la película obtenida con el Cerio incluido. Utilizando el programa POWD-12++ de *X'Pert High Score Plus Software*, se determinó de manera semi-cuantitativa el porcentaje de cada fase presente la película [4]. Con base en las cartas cristalográficas JCPDS 00-05-0508 y JCPDS 01-074-1145 correspondientes al compuestos  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, se identificó que la película dopada con Cerio consta en un 94% de MoO<sub>3</sub> y el restante 6% del óxido de Cerio Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto permite evidenciar los cambios que se presentan en la estructura cristalina de la película debido a la presencia del Cerio.

De acuerdo con las cartas cristalográficas mencionadas, la celda unidad de la fase ortorrómbica  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> tiene dimensiones de  $a = 13,855$  Å,  $b = 3,963$  Å y  $c = 3,696$  Å y la fase  $\alpha$ -Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

con parámetros de red  $a = 3,880$  Å,  $b = 3,880$  Å y  $c = 6,06$  Å. Los valores de estos parámetros de red en las dos celdas unidad sugieren que se puede presentar un acoplamiento entre las dos fases permitiendo crear estructuras más desordenadas que las obtenidas con el solo MoO<sub>3</sub>, estructuras que pueden favorecer procesos de intercalación iónica.



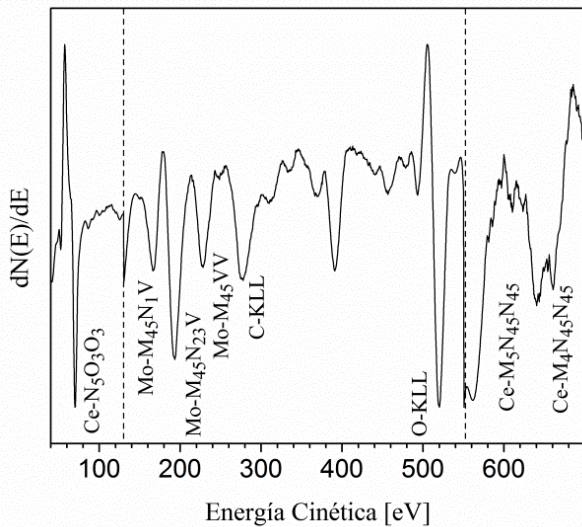
**Figura 1.** Patrón de difracción de las películas sin dopar (MR) y las películas dopadas (CR).

#### 3.2 Espectroscopia de electrones Auger.

La figura 2 muestra un espectro Auger, en el rango de energía 40-700 eV, de las películas dopadas con Ce. En esta figura se observan tres regiones separadas por las líneas punteadas en la cuales el espectro se normalizó al mismo factor para facilitar su interpretación. El cálculo de la energía de los picos Auger se realizó de la siguiente manera: La transición KLM de un átomo de número atómico Z origina un electrón Auger con una energía dada por:

$$E(Z)_{KLM} \approx E(Z)_K - E(Z)_L - E(Z)_M \quad (1)$$

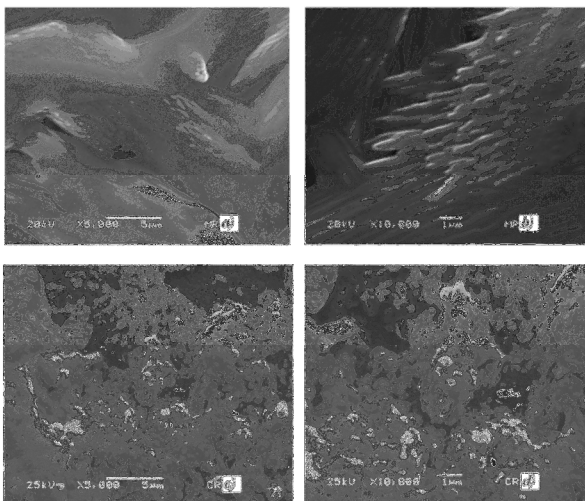
Usando esta ecuación y por comparación con los espectros Auger standard, los picos Auger localizados en ~ 70 eV, 655 eV y 675 eV pueden ser asociados a las transiciones Auger N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> y M<sub>5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> del Cerio; el de ~515 eV a la transición KLL del oxígeno, mientras que los picos localizados alrededor de los 200 eV corresponden a las transiciones Auger M<sub>4,5</sub>N<sub>1</sub>V, M<sub>4,5</sub>N<sub>2,3</sub>V y M<sub>4,5</sub>VV del Molibdeno. Este resultado confirma, sin duda, la presencia de átomos de Ce en la superficie de las películas de MoO<sub>3</sub>.



**Figura 2.** Espectro de electrones Auger de las películas de MoO<sub>3</sub> con inserción de Cerio.

### 3.3 Microscopía electrónica de barrido.

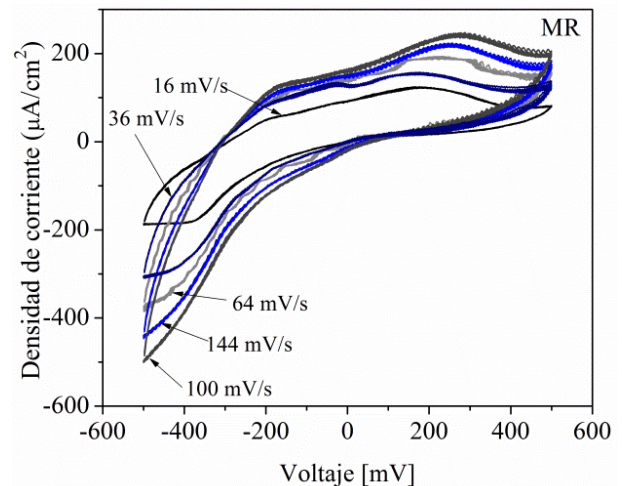
En la figura 3 se puede observar los cambios en la estructura morfológica superficial de las películas de MoO<sub>3</sub> debido a la inserción de Ce. Las imágenes *a)* y *b)* corresponden a la película sin dopar. En estas imágenes se identifica claramente estructuras en forma de columnas orientadas, mostrando el crecimiento ordenado en sectores de la película. En las imágenes *c)* y *d)*, que corresponden a la película luego de la inserción de Ce, se puede observar que la estructura morfológica cambia significativamente mostrando una estructura tipo esponja.



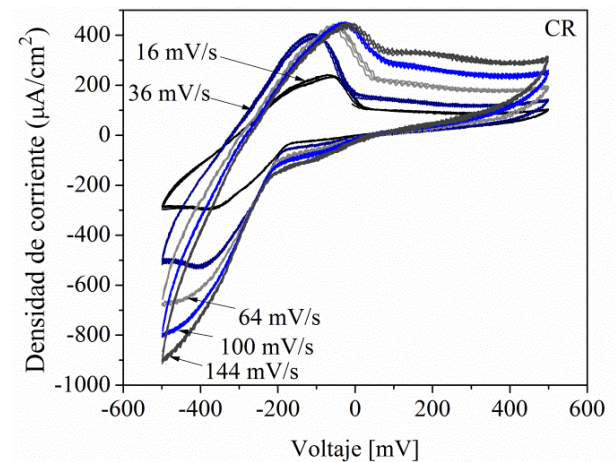
**Figura 3.** Micrografías X5000 y X10000 de las películas sin dopado *a)* y *b)*, películas dopadas *c)* y *d)*.

### 3.4 Voltagramas Cíclicos

La figura 4 muestra los ciclovoltagramas realizados en las películas sin dopado (curvas MR) y la figura 5 con dopado (curvas CR). El barrido fue realizado entre -400 y 400mV a diversas velocidades de escaneo. De la comparación de estas curvas se identifica un cambio marcado en el máximo de la curva, indicativo de un mayor grado de intercambio iónico en las películas que fueron dopadas. La figura 6 muestra los valores de los picos de la corriente catódica y anódica en función de la raíz cuadrada de las frecuencias de barrido, relación es de tipo lineal revelando que este proceso cíclico está regido por difusión.



**Figura 4.** Ciclovoltagrama de la película α-MoO<sub>3</sub> a diferentes velocidades de escaneo.

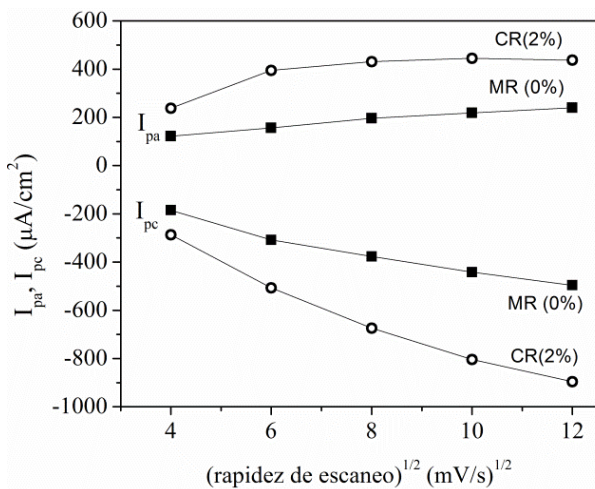


**Figura 5.** Ciclovoltagrama de la película MoO<sub>3</sub> dopada con Cerio a diferentes velocidades de escaneo.

Mediante la ecuación de Randles-Sevcik se calculó el coeficiente de difusión D.

$$i_p = 2.72 \times 10^5 \times n^{2/3} \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2} \quad (2)$$

Donde n es el número de electrones que participan en el intercambio iónico (en este caso, n=1), C<sub>0</sub> la concentración del electrolito, v la velocidad de escaneo, mientras que i<sub>p</sub> corresponde al pico de corriente anódico/catódico.



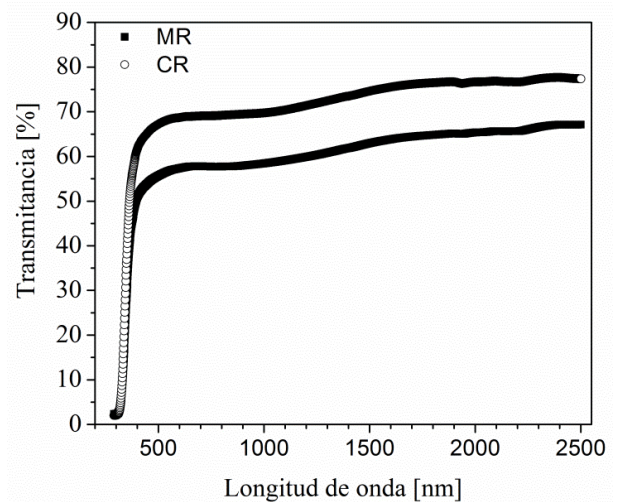
**Figura 6.** Picos anódicos y catódicos de las películas de α-MoO<sub>3</sub> y de MoO<sub>3</sub> con 2% de Cerio.

Majahan et al. [5] reportan coeficientes de difusión desde 1,38 x 10<sup>-10</sup> hasta 1,66x10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s en películas obtenidas por atomización pirolítica a diferentes concentraciones. Dhasnaskar et al. [9] en películas obtenidas por sol-gel y sometidas a tratamientos térmicos obtienen coeficientes de difusión desde 1,88 x 10<sup>-11</sup> hasta 9,6 x 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>/s. En la tabla 1 se presentan los valores del coeficiente de difusión obtenidos por diversos autores. En particular para películas obtenidas por sol-gel y dopadas con Cerio al 10%, Dhanaskar et al. [8] han reportado que a una velocidad de 100mV/s se obtiene un coeficiente de difusión anódico de 22,7x10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s. La figura 6 muestra los picos de corriente anódico y catódico como una función del cuadrado de la velocidad de barrido. Esta relación es de tipo lineal lo cual indica que el proceso cíclico está controlado por la difusión de electrones y de iones. Adicionalmente, se calculó el coeficiente de difusión para las películas sin dopado y las dopadas, obteniendo valores de 1,06 x 10<sup>-10</sup> y 3,49 x 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s respectivamente.

**Tabla 1.** Valores del coeficiente de difusión obtenidos por diversos autores.

Autor	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-10</sup> dopado 0%	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-10</sup> dopado 10%	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-10</sup> dopado 2%
Mahajan et al. [5]	1,66		
Patilet al.[10]	4,7		
Dhanaskar et al. [9]	1,399	22,17	
Nuestros	1,06		3,49

### 3.5 Propiedades ópticas.



**Figura 7.** Transmitancia de las películas α-MoO<sub>3</sub> (curva MR) y MoO<sub>3</sub> con Ce (curva CR).

En la figura 7 se muestran las curvas de transmitancia espectral de las películas. Estos espectros fueron simulados teóricamente para obtener los valores de las propiedades ópticas de la película, en la simulación se ajusta la curva teórica a la experimental con una diferencia menor a 1%. El modelo utilizado [11], supone la transmisión de luz en una película delgada de índice de refracción complejo, depositada sobre un sustrato semi-infinito, de índice de refracción 1,52 y coeficiente de absorción cero, transparente, en el rango espectral estudiado. El gap óptico del material se determinó utilizando la relación:

$$(ah\nu) = A_n(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Donde E<sub>g</sub> es la brecha de energía prohibida y hν la energía del fotón incidente. Se ha establecido que para este tipo de películas obtenidas a temperaturas de sustrato entre 200°C y 400°C el gap óptico está

en el rango comprendido entre 3.3 y 3.6 eV [12]. Las curvas obtenidas muestran un aumento del 10% en la transmitancia en las películas que contienen Cerio, con respecto a las que no están dopadas. Este aumento podría estar asociado con el cambio en la estructura y morfología de las películas con Cerio.

#### 4. CONCLUSIONES

Las películas preparadas por la técnica de atomización pirolítica y dopadas con Ce presentan cambios marcados en la estructura morfológica, cristalina y en el comportamiento electroquímico. El coeficiente de difusión para las películas se incrementó desde  $1,06 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  en las películas sin dopaje, hasta  $3,49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  de las películas con Cerio, este aumento atribuyó al cambio en la estructura que favorece los procesos de intercalación iónica. De otra parte, el aumento en la transmitancia de las películas dopadas con Ce junto con la obtención de un mayor coeficiente de difusión, muestran que la inserción de Ce usando la técnica de atomización pirolítica puede ser utilizada para el mejoramiento de la eficiencia en dispositivos electrocrómicos.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá, al Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Querétaro.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Granqvist CG, Avendaño E, Azens A. *Thin Solid Films* 2003; 442: 201-211.
- [2]. Hsu CS, Chan CC, Huang HT, Peng CH, . Hsu WC. *Thin Solid Films* 2008; 516:4839-4844.
- [3]. Ferreira FF, Souza Cruz TG, Fantini MCA, Tabacniks MH, de Castro SC, Morais J, de Siervo A, Landers R, Gorenstein A. *Solid State Ionics* 2000; (136-137): 357-363.
- [4]. Pardo P, Torres J. *Thin Solid Films* 2012; 520:1709-1717.
- [5]. Mahajan SS, Mujawar SH, Shinde PS, Inamdar AI, Patil PS. *Int. J. ElectrochemSci* 2008; 3:953-960.
- [6]. Martínez HM, Torres J, Rodríguez-García ME, López-Carreño LD. *Physica B* 2012; 407: 3199-3212
- [7]. Mahajan SS, Mujawar SH, Shinde PS, Inamdar AI, Patil PS. *Applied Surface Science* 2008; 254: 5895-5898.
- [8]. Dhanasankar M, Purushothaman KK, Muralidharan G. *Materials Research Bulletin*. 2010; 45; 1969-1972.
- [9]. Dhanasankar M, Purushothaman KK, Muralidharan G. *Applied Surface science* 2011; 257: 2074-2079.
- [10]. P.S. Patil, R.K. Kawar, S.B. Sadale, A.I. Inamdar, S.S. Mahajana, *Sol. Energy Mater.Sol. Cells* 2006; 90 1629-1639.
- [11]. Cardenas R, Torres J, Alfonso JE. *Thin Solid Films* 2005; 478:146-151.
- [12]. Martínez HM, Torres J, López-Carreño LD, Rodríguez-García ME. *J. Supercond. Nov. Magn.* [on line] DOI 10.1007/s10948-012-1692-0.