BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA
"LUIS RIVERA TERRAZAS"

"ELECTRODEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE FLUORUROS METÁLICOS ALCALINOTÉRREOS TIPO MF_2 (M= Mg, Ca, Sr, Ba)"

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:
ING. PABLO AGUILAR ZÁRATE

ASESOR(ES):
DRA. MA. ESTELA CALIXTO RODRÍGUEZ
DR. ANTONIO MÉNDEZ BLAS

ENERO 2017

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez por su motivación, dirección, apoyo y dedicación durante el trabajo de investigación de esta tesis de maestría, por sus enseñanzas, su paciencia, por compartir sus conocimientos y brindarme su confianza durante mi estancia en el Instituto de Física.

Al Dr. Antonio Méndez Blas por su compañerismo, por compartir sus conocimientos y otorgar su apoyo incondicional a complementar este trabajo de tesis y fortalecer mi aprendizaje.

Al Dr. N. Rutilo Silva González por su completo apoyo y disponibilidad con las caracterizaciones de SEM/EDS de este trabajo y sus explicaciones en el área. Pero sobre todo por su amistad, compartir sus conocimientos y motivación.

A los buenos y grandes amigos que hice durante mi estancia en el Instituto de Física.

Al Instituto de Física, especialmente al Laboratorio Central por todas las facilidades brindadas y por permitirme realizar este trabajo.

A CONACYT por la beca brindada durante el periodo 2014-2016.

Al Cuerpo Académico de Física Aplicada del IFUAP por la beca terminal brindada por periodo de 4 meses en 2016.

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Red Temática de Materiales Funcionales PROMEP-SEP, CONACYT Proyecto Ciencia Básica No. 167993 y Proyecto CEMIE-Sol P26.

En memoria de mi amado hermano Mtro. Pedro Aguilar Zárate.

Con todo mi amor y cariño a mi madre, por su incansable amor y apoyo.

A Blanca por su apoyo y sacrificio.

A mis hijos por ser mi motor en este largo camino.

Participaciones en Congresos

XXV INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, SYMPOSIUM B.6. PHOTOVOLTAICS, SOLAR ENERGY MATERIALS AND TECHNOLOGIES

- **ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF ALKALINE-EARTH FLUORIDES MF_2 TYPE (M = Mg, Ca, Sr, Ba)**

Cancun, Quintana Roo, Agosto 16 - 20 del 2016.

Resumen

El objetivo de este trabajo es el crecimiento de materiales en película delgada de MgF_2, CaF_2, SrF_2 y BaF_2, con perspectivas de aplicaciones como recubrimientos ópticos y/o como capas anti-reflejantes (AR) para la funcionalización de celdas solares. La síntesis de fluoruros metálicos alcalino-térreos en película delgada se realizó sobre sustratos de vidrio/ITO (SnO_2:In), utilizando la técnica de depósito electroquímico. El principal interés en obtener estos materiales es que los fluoruros metálicos alcalinotérreos son dieléctricos con múltiples aplicaciones ópticas gracias a su amplio rango de trasparencia y de los beneficios que representa el uso de materiales en película delgada. Además, es importante mencionar que no hay reportes previos en la literatura sobre la síntesis de películas delgadas de fluoruros metálicos alcalinotérreos utilizando la técnica de depósito electroquímico, excepto para las de CaF_2, por lo que en esta tesis se presentarán resultados del trabajo que llevaron al desarrollo de la metodología para la obtención de estos materiales, del cómo se establecieron los parámetros de control experimentales y la optimización de parámetros de depósito. Las propiedades tanto físicas como químicas de las películas delgadas de fluoruros metálicos alcalino-térreos tipo MF_2 (M = Mg, Ca, Sr, y/o Ba) se analizaron a partir de los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización como la espectroscopía de energía dispersada por rayos-X (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD), microscopía Raman, espectroscopía UV/vis/NIR y Perfilometría mecánica.

Contenido

CAPÍTULO 1 Introducción 9

CAPÍTULO 2 Antecedentes y marco teórico 12

2.1 Antecedentes 12

2.2 Fluoruros 14

2.2.1 Fluoruros alcalino-térreos 16

2.3 Materiales antirreflejantes 20

2.4 Métodos de depósito 22

2.4.1 Electrodepósito 24

2.4.2 Electrodepósito en modo potenciostático 26

CAPÍTULO 3 Detalles experimentales 27

3.1 Detalles experimentales 27

3.2 Materiales y equipo empleado 30

3.3 Solución electrolítica 32

3.4 Parámetros 33

3.5 Mecanismos de formación por electrodepósito 35

3.6 Técnicas de caracterización 39

3.6.1 Voltametría cíclica (VC) 40

3.6.2 Cronocoulometría (CC) 41

3.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 43

3.6.4 Espectroscopía de energía dispersada por rayos-X (EDS) 45

3.6.5 Difracción de rayos-X (XRD) 46

3.6.6 Perfilometría mecánica 47

3.6.7 Espectroscopía Raman 48

3.6.8 Espectroscopía UV/vis/NIR 49

CAPÍTULO 4 Resultados y discusión 52
4.1 Resultados de la caracterización del sustrato vidrio/ITO 53
4.2 Resultados de la caracterización electroquímica del ascorbato de sodio ($C_6H_7NaO_6$) 55
4.2.1 Voltametría cíclica (VC) 55
4.2 Películas delgadas de MgF_2 57
4.2.1 Resultados de la caracterización electroquímica: voltametría cíclica y cronocoulometría 57
4.3.2 Resultados de SEM y EDS 59
4.3.3 Resultados de la caracterización óptica 63
4.3.4 Resultados de Espectroscopía Raman 63
4.3.5 Resultados de difracción de rayos X (XRD) 64
4.4.1 Resultados de la caracterización electroquímica: voltametría cíclica y cronocoulometría 66
4.4.2 Resultados de caracterización SEM y EDS 68
4.4.3 Caracterización óptica 72
4.4.4 Espectroscopía Raman 73
4.4.5 Resultados de difracción de rayos X (XRD) 74
4.5 Películas delgadas de SrF_2 76
4.5.1 Resultados de la caracterización electroquímica: voltametría cíclica y cronocoulometría. 76
4.5.2 Resultados de la caracterización SEM y EDS 78
4.5.3 Caracterización óptica 82
4.5.4 Espectroscopía Raman 83
4.5.5 Resultados de difracción de rayos X (XRD) 84
4.6 Resultados de películas delgadas de SrF_2 variando la concentración de flúor 86
4.6 Resultados de perfilometría 89

CAPÍTULO 5 90
CONCLUSIONES 90
TRABAJO A FUTURO 92
Bibliografía 93

CAPÍTULO 1 Introducción

Hoy en día se vive una crisis economía de mercado en cuanto al precio de los productos energéticos, tales como el petróleo, el gas o la electricidad pues cambios repentinos en el precio de la energía cambia en función de la oferta y la demanda. A esto hay que considerar el déficit de reservas de combustibles fósiles. La búsqueda de formas alternativas de generación de energía ha llevado al aprovechamiento de fuentes disponibles como la eólica, la geotérmica y la solar, entre otras. Nuevas investigaciones y desarrollos de generación de energía aseguran que la energía solar pronto dejará atrás a los combustibles fósiles, pues el costo por vatio de la energía solar está bajando rápidamente y la cantidad total del aprovechamiento y uso de energía solar está creciendo de forma exponencial [1]. Y es que se debe tener claro que al margen de todas las formas alternativas de obtener energía, la energía solar es por mucho la más viable desde todos los puntos de vista pues la cantidad promedio de radiación solar que incide sobre la Tierra anualmente es de aproximadamente 1000 kWh y la cual es suficiente para satisfacer las necesidades mundiales y que los ecosistemas sigan funcionando sin ningún problema [2]

El aprovechamiento de la energía solar se puede realizar mediante conversión foto-térmica y conversión fotovoltaica, para lo cual se requiere del empleo de dispositivos que capten la energía proveniente del sol y la transformen de algún modo en energía eléctrica. Los sistemas foto-térmicos captan la radiación térmica del sol y la concentran para mover turbinas. Mientras que los sistemas fotovoltaicos convierten la energía solar en directamente en electricidad. Los dispositivos fotovoltaicos empleados para el proceso de conversión de energía solar son las celdas solares, de las que destacan aquellas celdas basadas en Silicio. Las celdas fotovoltaicas cobraron auge a partir de los años 50, cuando comenzaron a ser utilizadas para el abastecimiento energético de los satélites [3]. El proceso fotovoltaico tiene múltiples beneficios comparado con otras formas de energía alternativa: la energía solar es descentralizada y puede ser captada y utilizada en cualquier lugar, es un proceso limpio ya que no genera residuos contaminantes, entre otras cualidades técnicas, y aunque existen diferentes tipos de

métodos tanto físicos como químicos para producir materiales semiconductores que posean las cualidades necesarias para funcionar como dispositivos fotovoltaicos, estos procesos en su mayoría requieren de condiciones específicas que si bien pueden escalarse a nivel industrial, sobre todo las basadas en silicio, aun requieren de procesos que encarecen el costo final del producto. Un tipo de celda solar, las de segunda generación, pueden ser fabricadas a partir de películas delgadas de diferentes materiales semiconductores, metales, óxidos conductores transparentes etc., cada elemento tiene una función en el apilamiento de capas que componen una celda solar. Las celdas solares de película delgada implican una reducción significativa en la cantidad de material utilizado comparado con las celdas solares convencionales de silicio [4]. A pesar de los grandes esfuerzos por buscar y probar diferentes materiales y métodos para la fabricación de celdas solares, uno de los temas claves en los proyectos de investigación y desarrollo de celdas solares están dirigidos a mejorar su eficiencia mediante la modificación de su estructura para optimizar su respuesta espectral [5]. Pero se debe tomar en cuenta que es tan importante lograr materiales de mayor eficiencia como condiciones adecuadas en la celda completa para que esta eficiencia sea aprovechada y al mismo tiempo no encarecer demasiado el producto final. Uno de los aspectos que permiten lograr estas condiciones es el de aprovechar al máximo la densidad de radiación incidente en la celda solar, ya que parte de esta radiación puede ser reflejada en las primeras capas del material en función del ángulo de incidencia [6]. Para evitar este efecto en algunos casos se texturiza la superficie expuesta pero la forma más eficiente es la aplicación de una capa antirreflejante [7, 8]. Los métodos de depósito de las capas antirreflejantes son diversos, sin embargo entre los métodos de depósito más accesible para la fabricación de celdas solares de segunda generación se encuentra el electrodepósito. Si la capa antirreflejante se pudiera depositar también por este método, se estarían resolviendo dos problemas simultáneamente. La dificultad radica en que el electrodepósito es una técnica que permite depositar conductores o semiconductores sobre conductores y las capas antirreflejantes normalmente son de materiales dieléctricos. En este punto el presente trabajo pretende aportar información valiosa sobre la posibilidad de electrodepósito de dieléctricos, las condiciones óptimas y parámetros de control, así como un análisis desde el punto de

vista de ciencia básica de los resultados y sus límites. En el presente trabajo se plantea el crecimiento de materiales en película delgada de fluoruros alcalino-térreos tipo MF_2 sobre sustratos de vidrio con un recubrimiento de un óxido conductor transparente, en este caso de óxido de estaño dopado con indio conocido como ITO por sus siglas inglés (Indium Tin Oxide) utilizando procesos electroquímicos de oxidación tal como lo describe H. Wang et al [9].

La organización y presentación del trabajo de tesis es como se describe a continuación:

En el Capítulo 1 se da una breve introducción al tema de los materiales que pueden utilizarse como capas antirreflejantes y de la importancia en su aplicación en celdas solares.

En el Capítulo 2 se presentan los antecedentes y el marco teórico de este trabajo. Se incluye la clasificación de los fluoruros metálicos, sus aplicaciones, métodos físicos y químicos para la síntesis de fluoruros metálicos, la técnica de electrodepósito, que es y en que consiste y una sección sobre los sustratos a utilizar.

En el Capítulo 3 se presentan los detalles experimentales, generalidades del electrodepósito, materiales y descripción del equipo utilizado en la preparación de las películas delgadas de fluoruros alcalino-térreos, parámetros de depósito. Además de la descripción de algunos métodos electroquímicos utilizados en este trabajo y descripción de las técnicas de caracterización de materiales utilizadas en el estudio de las películas delgadas de fluoruros alcalino-térreos tipo MF_2.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados y la discusión del trabajo realizado para la obtención de las películas delgadas de MgF_2, CaF_2 y SrF_2 por electrodepósito.

Finalmente en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones de este trabajo y se dan algunas ideas sobre trabajos a futuro que podrían realizarse a partir de los resultados de esta tesis.

CAPÍTULO 2 Antecedentes y marco teórico

2.1 Antecedentes

Diversas aplicaciones se les han dado a los fluoruros alcalino-térreos, particularmente al MgF_2, CaF_2, SrF_2 y BaF_2. Estas aplicaciones son muy diversas, desde sustratos para crecimiento epitaxial de otras matrices [10,11], como aditivo para la preparación de materiales [12], como filtros [13] y resonadores [14]; en el área de óptica tienen aplicaciones muy importantes pues presentan un amplio nivel de transparencia en cierto rango visible e IR del espectro [15]; se han empleado como matrices dopadas para aplicaciones láseres [16,17] y mejoras de las mismas [18, 19, 20], así como recubrimientos antirreflejantes de vidrios, espejos, lentes y para los mismos láseres [21, 22, 23]. Sin embargo las técnicas de preparación de estos materiales que se han empleado resultan ser costosas o no reproducibles fácilmente pues requieren condiciones especiales para lograrlo, por ejemplo el uso de las técnicas de proyección térmica [22], CVD [24], método químico de co-precipitación [25], depósito en ángulo rasante GLAD por sus siglas en inglés [26], depósito de capa atómica [27], método de ácido trifluoruroacetico (TFA)[28], entre otras técnicas por evaporación, pulverización, ablación láser, epitaxia, plasma y deposito químico [23].

Una buena alternativa para la preparación de materiales es el electrodepósito, pues tiene atractivas cualidades como la posibilidad de depósitos a temperatura ambiente y a presión atmosférica, lo cual se refleja en una excelente relación efectividad/costo. Además es posible utilizar depósitos sin requerir precursores de ultra alta pureza lo que facilita su operación así como la posibilidad de efectuar el depósito sobre cualquier tipo de sustrato e incluso de geometría compleja [23]. En los últimos años se han llevado a cabo la preparación de diversos materiales por esta técnica como el depósito de Ni en poros de alúmina [29], Zn metálico [30], nano hilos de Mo [31] y de $CuInSe_2$ sobre plantillas semiconductoras [32] pero también las capas semiconductoras que forman las celdas solares en forma de película delgada [33].

Una de las áreas de aplicación de estos materiales con mayor impacto sin duda es en el desarrollo de celdas solares de alta eficiencia. La estructura típica de las celdas solares de película delgada (segunda generación) comprende una serie de capas superpuestas una después de otra sobre un sustrato, hasta llegar a los contactos metálicos, ver figura 2.1. En el desarrollo de estas celdas solares se contempla el uso de una capa que funcione como material antirreflejante que permita la transmisión de una mayor cantidad de luz a través de las diferentes capas de la celda y evitar pérdidas por reflexión y con ello mejorar la eficiencia.

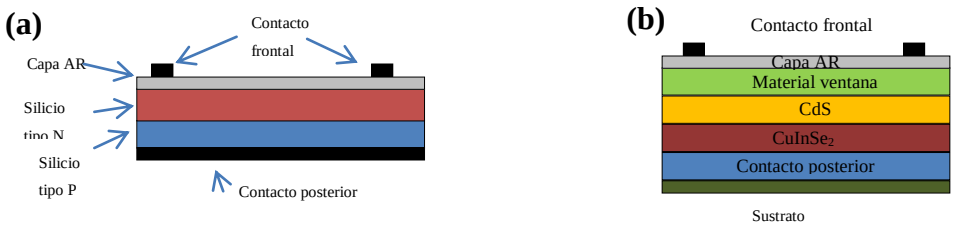

Figura 2.1: (a) *Esquema de una celda solar de Silicio y* ***(b)*** *esquema de una celda solar tipo calcopirita.*

2.2 Fluoruros

Los fluoruros pueden ser clasificados en 2 tipos principales: iónicos y covalentes. El primer grupo poseen fórmulas y estructuras similares pues prácticamente todos los fluoruros poseen estructuras tipo fluorita o rutilo: los covalentes, que dada la gran electronegatividad del flúor en estos compuestos, los enlaces poseen un considerable grado de carácter iónico; en cualquiera de los casos el átomo de flúor posee un octeto de electrones completo. El número de coordinación del flúor rara vez es mayor que 1, sin embargo hay casos donde actúa como puente y es ahí donde el número de coordinación es 2. Un aspecto muy importante a considerar en la formación de los fluoruros es la estabilización de los estados de oxidación altos de los elementos en sus reacciones con el F_2 [34].

El F_2 se combina directamente con todos los elementos a excepción del oxígeno y los gases nobles livianos, también reacciona con algunos compuestos orgánicos transformándolos en fluoruros. Algunos fluoruros cristalizan hidratados, lo que es una manifestación por la cual el flúor posee la capacidad de formar uniones hidrógeno. Así también la baja energía de disociación del F_2 da como resultado que la formación con otros elementos sea exotérmicamente alta, además la electronegatividad del flúor (3.98) hace que la resonancia iónica covalente contribuya a la energía de unión. Sin embargo su tamaño relativamente pequeño del flúor (42 pm) permite formar enlaces más fuertes debido a que puede generarse una superposición más efectiva de la densidad electrónica, lo que llega a favorecer la formación de enlaces π. Su valor de potencial de reducción del flúor es de +2.85 V.

El ion fluoruro tiene un carácter básico y los fluoruros de los metales alcalinos pesados pueden actuar como catalizadores en reacciones inorgánicas y orgánicas [35].La alta estabilidad de los compuestos orgánicos del flúor se atribuye a la imposibilidad de que el flúor pueda ampliar su octeto y que al estar en contacto con reactivos nucleofílicos como el agua (H_2O) no se coordinen como primera etapa de reacción.

El fluoruro de amonio NH_4F difiere del resto de los haluros de amonio pues posee una estructura tipo wurtzita en lugar de NaCl, cada átomo de N forma cuatro enlaces tetraédricos N-H-F de 2.69 Å de longitud.

Desde el punto de vista comercial los fluoruros más importantes son los clorofluorocarburos, empleados como gases refrigerantes, agentes de propulsión para aerosoles y agentes de transferencia de calor, por otro lado están las fluoro-olefinas, empleadas como monómeros en reacciones de polimerización de grasas y aceites, así como precursores de otros productos químicos.

2.2.1 Fluoruros alcalino-térreos

Los elementos del grupo II son metales fuertemente electropositivos, las constantes numéricas se pueden observar en la tabla 2.1. Mientras que el magnesio no muestra estrechas relaciones con el resto de los elementos más pesados de su grupo, si tiene una fuerte tendencia a formar enlaces covalentes. Para el caso del Ca, Sr, Ba y Ra sus propiedades físicas y químicas son muy semejantes tanto como elementos o en forma de compuesto y éstas varían en consonancia con su tamaño de radio del átomo metálico.

Tabla 2.1: *Parámetros físicos correspondientes a los elementos del grupo II.*

Elemento	Configuración electrónica	Potencial de ionización, eV		E^o para $M^2 + (aq) + 2e = M(s)$, V	Radio iónico, Å
		1°	2°		
Mg	$[Ne]3s^2$	7.64	15.03	- 2.37	0.65
Ca	$[Ar]\ 4s^2$	6.11	11.87	- 2.87	0.94
Sr	$[Kr]\ 5s^2$	5.69	10.98	- 2.89	1.10
Ba	$[Xe]\ 6s^2$	5.21	9.95	- 2.90	1.29
Ra	$[Rn]\ 7s^2$	5.28	10.10	- 2.92	1.50

Debido a su ancho de banda, bajos índices de refracción, dureza relativamente alta y baja solubilidad en relación con otros haluros, los fluoruros alcalinotérreos son ampliamente utilizados en recubrimientos ópticos y encuentran utilidad especial para componentes de transmisión en el lejano ultravioleta.

El CaF_2, SrF_2 y BaF_2 cristalizan en estructura tipo fluorita cuya estructura se puede ver en la figura 2.2. En esta estructura cúbica cada ión metálico, M (Ca, Sr, Ba), es rodeado por ocho iones de flúor formando en las esquinas un cubo con el centro como ión metálico. A su vez, cada ion fluoruro está rodeado por un tetraedro de cuatro iones de metal equivalente. Como se muestra en la figura 2.2, esta disposición resulta en la formación de un cubo alternativo de iones fluoruro sin iones del metal en su centro. Estos son los

llamados sitios intersticiales o huecos de la red, lo que hace de los cristales de tipo Fluorita buenos anfitriones de dopantes e impurezas, tales como iones de tierra rara o iones metálicos [9, 36]. Estos sitios intersticiales ocupan un lugar destacado en la física de defectos intrínsecos. Para los iones metálicos M lo suficientemente grandes, la estructura tipo fluorita permite que los iones con carga opuesta estén como primeros vecinos, pero impide el contacto entre iones con la misma carga. Este hecho contribuye a la estabilidad de la estructura de la Fluorita para Compuestos iónicos MF_2.

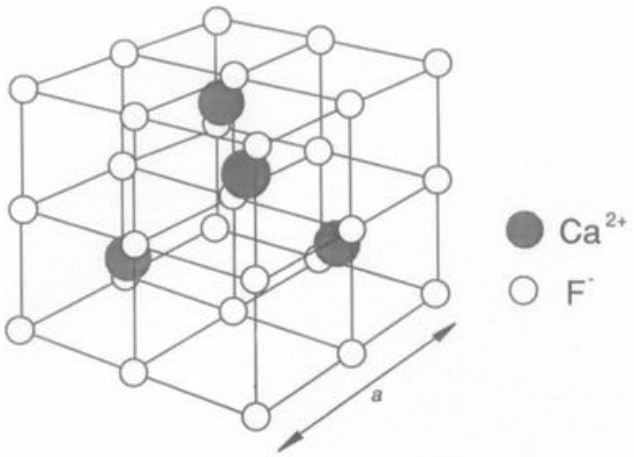

Figura 2.2: *Estructura tipo fluorita, en el ejemplo tenemos CaF_2.*

En la estructura del MgF_2, los iones metálicos permiten mantener una estabilidad en una estructura diferente a la fluorita, la tipo rutilo, propia del TiO_2; en esta estructura la celda unitaria contiene 2 iones Mg^{2+}y 4 iones F^- como se ilustra en la figura 2.3. El grupo espacial es D_{4h}^{14} y cada ion de magnesio ocupa un sitio de la simetría D_{2h} y cada ion flúor ocupa un lugar de la simetría C_{2v}. Adicional a ello existen cuatro pares de iones de flúor no equivalentes que corresponden a las simetrías D_{2h}, C_{2h}, C_{2v} y C_1 de acuerdo a la simetría del par de centros del ion metálico [37].

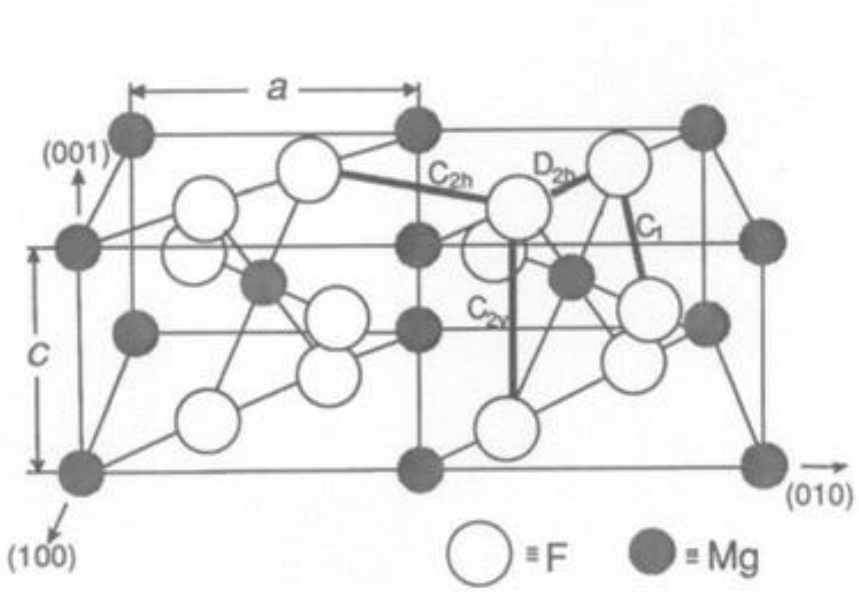

Figura 2.3: *Estructura tipo rutilo del MgF_2.*

En solución acuosa los iones M^{2+}no se hidrolizan, pero la tendencia a formar hidratos y sus solubilidades en agua disminuyen al aumentar el tamaño del radio iónico. Para el caso específico de los fluoruros, la variación de la solubilidad es inversa, Ca < Sr < Ba, debido al tamaño relativamente pequeño del ion F^- comparado con los relativamente grandes iones metálicos M^{2+}. Los elementos más ligeros del grupo de los alcalino-térreos pueden formar complejos generalmente débiles. Los compuestos quelantes oxigenados pueden formar complejos en solución acuosa alcalina. Los más importantes y los que se ocupan en este trabajo son los del tipo etilendiamintetra-acético (EDTA): Ca^{2+} (aq) + $EDTA^{4-}$ = $[Ca(EDTA)]^{2-}$. La formación de complejos con EDTA tiene su importancia en atrapar al ion metálico que al entrar en contacto en una solución acuosa que tenga presente alguna fuente de ion flúor, esta no se precipite formando sólidos en el fondo [34, 38, 39].

El MgF_2 posee una alta resistencia mecánica y a choques térmicos, así como una buena transmisión en la zona del UV a partir de una longitud de onda de 121 nm. Tiene especial uso en aplicaciones ópticas porque presenta una combinación de una amplia banda espectral de transmisión (desde 120 nm a 7 μm [40]), con el fenómeno birrefringencia. El MgF_2 presenta un índice de refracción de 1.413 a 220nm [41], un coeficiente de absorción de 40 x 10^{-3} cm^{-1} a 2.7 μm. Otras propiedades físicas del MgF_2 son: densidad de 3.18 g/cm^3, punto de fusión de 1255°C, conductividad térmica de 33.6 Wm^{-1} K^{-1} [42],

coeficiente de expansión térmica de 13.7 x 10^{-6} °C^{-1} [40], constante dieléctrica de 4.87 a 1MHz y solubilidad 0.0002g/100g de agua a 20°C [43].

El CaF_2 tiene un amplio uso en aplicaciones espectroscópicas como material ventana en la zona del infrarrojo (IR), como lentes y prismas presentando un borde de absorción en 300nm. El CaF_2 especialmente elaborado con alto grado de pureza tiene una aplicación útil en la región del UV como las ventanas de láser UV. También se emplea dopado con europio como un centellador de rayos gamma. El CaF_2 presenta alta transmisión en un amplio rango del espectro, de 130 nm a 10 μm [44], un índice de refracción de 1.3990 a 5 μm [45], un coeficiente de absorción de 7.8 x 10^{-4} cm^{-1} alrededor de 2.7 μm [46]. Además posee una densidad de 3.18 g/cm^3, punto de fusión de 1360°C, conductividad térmica de 9.71 Wm^{-1} K^{-1} [47], con coeficiente de expansión térmica de 18.85 x 10^{-6} °C^{-1} [48], constante dieléctrica de 6.76 a 1MHz [49] y solubilidad de 0.0017/100g agua a 20°C [43].

El SrF_2 presenta aplicaciones espectroscópicas muy especializadas, como su uso en la zona del UV para lámparas que emiten en esta región debido a que su transmisión es mayor al 80% en longitudes de onda de 150 nm a 11 μm [40], un índice de refracción de 1.439 a 0.55 μm [41]. Tiene un coeficiente de absorción de 1x10^{-3} cm^{-1} a 5 μm [50], un punto de fusión de 1450°C, una conductividad térmica de 1.42 $Wm^{-1}K^{-1}$ a 298K [42], expansión térmica de 18.4 x 10^{-6} °C^{-1} [40], constante dieléctrica de 7.69 a 2 MHz y solubilidad de 0.012g/100g de agua a 27°C [43].

El BaF_2 es ideal para aplicaciones espectroscópicas en la banda del IR entre 8 a 14 μm como material ventana para termografía. Cuando son ocupados para este fin, el BaF_2 no requiere de una alta cristalinidad, sin embargo cuando son de alta cristalinidad es empleado como centellador, al igual que el CaF_2. El BaF_2 presenta un rango de transmisión de 0.15 a 12 μm [44], presenta un índice de refracción de 1.45 a 5 μm [46], coeficiente de absorción de 3.2 x 10^{-4} cm^{-1} a 6 μm, punto de fusión de 1386 °C, conductividad térmica de 11.72 $Wm^{-1}K^{-1}$ [47], expansión térmica de 18.1 x 10^{-6} °C^{-1} [48], constante dieléctrica de 7.33 a 1 MHz [49] y solubilidad de 0.17g/100g de agua a 23 °C [43, 50].

2.3 Materiales antirreflejantes

El cambio abrupto en el valor del índice de refracción entre el aire y la primera capa que constituye una celda solar constituye el factor más importante por el que la luz que incide sobre la celda se refleje antes de ser absorbida y permitir la generación de energía. Colocando un ARC a esta interfaz, el cambio puede modularse al menos parcialmente, es decir, genera una transición de un índice de refracción menor a uno mayor. Por otro lado si se genera un sistema de varios ARC, variando el índice de refracción entre ellos, esta transición sería más gradual, eliminando de mejor manera las reflexiones y acercándose más a una capa antirreflejante ideal [52].

Para un sistema de multicapas también es posible una variación periódica. La primera capa debe ser un material con un índice de refracción medio, una segunda capa de un material con un alto índice de refracción, una tercera capa de un material con un bajo índice de refracción y así sucesivamente. Para este depósito de multicapas se requiere el control del espesor y el índice de refracción, pues la variación de cualquiera de ellos cambiará el desempeño final del recubrimiento. Los recubrimientos antirreflejantes en celdas solares van desde capas simples hasta combinación de 7 capas. La selección exacta depende en el semiconductor involucrado y el costo del sistema [7, 53].

Dependiendo del proceso particular de la fabricación de las celdas solares, la superficie puede ser sustancialmente reflejante de la luz reduciendo la eficiencia de la celda solar. Por ejemplo las celdas solares basadas en silicio pulido pueden tener una reflectancia del 40% en la región espectral de 350 y 1200 nm. La luz que incide sobre la celda y el alto índice de refracción de los materiales semiconductores empleados para las celdas solares ha hecho necesario el uso de recubrimientos que permitan disminuir las pérdidas por reflexión en la superficie. El problema es bien conocido y se han empleado numerosas soluciones. Estudios previos han demostrado que el uso de materiales como recubrimientos antirreflejantes (ARC) permiten disminuir la reflexión entre un 1% y 5%. Generalmente estas películas son aplicadas a las celdas solares después de completar su fabricación, cubriendo prácticamente toda la superficie de la celda incluyendo los contactos. La aplicación del ARC después de terminada la celda solar representa un reto a considerar,

pues la temperatura para ciertos métodos como el CVD limita la aplicación de la capa o que ésta sea tratada [51], por ello se requiere de una técnica que no requiera altas temperaturas que dañen el sistema multicapas de las celdas solares.

Las características más importantes de una capa antirreflejante que pueda aplicarse en celdas solares es que tenga una alta durabilidad y resistencia a las condiciones climáticas así como un índice de refracción tan bajo como sea posible comparado con la superficie de la celda. Puesto que el espesor y el índice de refracción requeridos para un recubrimiento antirreflejante están en función de la longitud de onda de la luz, muy pocos materiales pueden cumplir esta tarea de manera eficiente en la región espectral de interés: 200-1300 nm [7].

2.4 Métodos de depósito

Los fluoruros alcalino-térreos se han sintetizado por diferentes técnicas y métodos como lo son:

Sol-Gel. Se ha realizado la preparación de fluoruros alcalino-térreos, así como su caracterización [54], en forma de película delgada, el CaF_2 y MgF_2 poroso para su uso como recubrimiento antirreflejante [55], así como buscando diferentes fuentes de flúor como el ácido trifluoroacético (TFA) y variando la temperatura entre 300 a 800°C [56] o el HF y el producto obteniéndolo por spin coating [57] y aplicando tratamientos térmicos de alrededor de 500°C [58, 59], llegando a considerar este método como una posibilidad de ser económico y reproducible fácilmente [60].

Depósito de capa atómica (ALD). Este método realizado como una manera de incursionar en el uso de un nuevo precursor como fuente de iones de flúor, el TiF_4 y el $Ca(thd)_2$ como fuente de iones de calcio, empleando una temperatura de entre 300 y 450 ° C [18] y de entre 260 y 400°C depositándolas sobre sustratos de vidrio, lográndose obtener sistemas de multicapas variando el índice de refracción en función de emplear un material diferente [61].

Co-evaporación. Preparación de MgF_2, con el objetivo de preparar un sistema de multicapas con el óxido inorgánico hafnia, y su caracterización, logrando un índice de refracción compuesto de 1.38 a 1.91 [62].

Deposición física en fase vapor (PVD). Una de las técnicas con las que se han realizado el depósito de toda la serie de fluoruros alcalino-térreos, es la de depósito físico en fase de vapor, la cual se ha realizado sobre distintos tipos de sustratos, logrando realizarse a una temperatura relativamente baja para esta técnica, de 400°C [63].

Epitaxia de haces moleculares (MBE) y de fase líquida (PLE). Una técnica para obtener una alta cristalinidad de materiales es precisamente el MBE, por este método se han preparado películas delgadas ≤ 5000 Å de BaF_2, CaF_2 y $Ba_xCa_{1-x}F_2$, logrando tener el control de su crecimiento orientado sobre un plano cristalino y en el tamaño de grano que

es del mismo orden que de la película. Así mismo se controla el crecimiento epitaxial sobre el sustrato y colocando un sistema de multicapas [64]. También el uso y crecimiento de SrF_2 como una película que sirva de aislante, depositado con un crecimiento epitaxial sobre InP (100) tipo p bombardeando iones de argón a 350°C y un posterior tratamiento térmico, controlando la rampa de velocidad de temperatura tanto para calentar como para enfriar [65]. Las películas delgadas de CaF_2:Er crecidas por este método se han empleado como guías de onda ópticas [66], y también para estudios en la zona del IR y analizar sus potenciales en aplicaciones láser [67, 68].

Sublimación al vacío. Para la técnica de sublimación al vacío se ha depositado SrF_2 sobre sustratos de carbón y de InP (100). Así mismo en esta técnica se ha buscado corregir la desviación estequiométrica relacionada a la presencia del oxígeno, colocando una película muy delgada de oro para evitar la contaminación por el aire. Las películas reportadas son policristalinas y con crecimiento orientado en base al sustrato y se han empleado para determinar sus propiedades eléctricas [69].

Electrodepósito. La síntesis de películas delgadas de fluoruro de calcio sobre sustratos de ITO por la técnica de electrodepósito ha sido generada en una solución acuosa con condiciones ácidas a temperatura ambiente. El control de pH en la superficie del sustrato se realizó mediante la oxidación del ión ascorbato y con la presencia de un complejo metálico, que al disociarse favorece el enlace del ion Ca^+ y del ion F^-. Adicional a ello, esta matriz ha sido dopada con Eu para estudiar sus propiedades ópticas [9].

2.4.1 Electrodepósito

Existe un reciente aumento de interés en la técnica de depósito electroquímico o electrodepósito (ED), debido principalmente al desarrollo de nuevas tecnologías: el depósito de metales para la fabricación de circuitos integrados, el depósito para dispositivos de grabación magnética (cabezales, discos) y el depósito de estructuras multicapas [70].

El ED es una técnica de crecimiento de recubrimientos que permite el depósito de metales, aleaciones e incluso semiconductores, empleada industrialmente. Consiste en la reducción de iones metálicos en soluciones electrolíticas acuosas con compuestos orgánicos y sales metálicas, para formar aleaciones o solo recubrimientos metálicos. La reducción de los iones metal M^{z+} en solución acuosa está representada por:

$$M_{sol}^{z+} + ze \rightarrow M_{red} \qquad \text{(II)}$$

Esta ecuación involucra el proceso de inicio en la interfaz metal-solución, seguido por el inicio de la cinética y los mecanismos de reacción para posteriormente generarse la nucleación del material a crecer y finalizar con el crecimiento de la red metálica.

El proceso de ED se lleva a cabo en una celda electroquímica donde se suministra un potencial eléctrico externo con el fin de generar en la solución reacciones óxido-reducción en la superficie de los electrodos. Existen dos rutas para lograr el ED, uno donde los electrodos participan activamente, ya sea mediante un proceso de oxidación o reducción y otro donde no hay cambios en los electrodos, pues solo sirven de intermediarios para que en su superficie se lleve a cabo la transferencia de carga y se oxiden o reduzcan las especies del electrolito.

El proceso de electrodepósito se lleva a cabo mediante el paso de una corriente eléctrica a través de la solución electrolítica, que contiene los iones metálicos de interés a depositar, y del electrodo metálico de trabajo, sobre el cual se llevará a cabo el depósito. Este electrodo metálico realizará la función de cátodo dentro de la celda, generando una atracción para los iones hacia su superficie.

El proceso de ED, al igual que otras técnicas, requiere del control de ciertos parámetros, pudiendo considerar de entre los más importantes la densidad de corriente, el tiempo, la temperatura, el pH, la composición y pureza del electrolito y en algunas circunstancias la agitación del electrolito. Aunque una de sus principales ventajas de la técnica es que no requiere de altas temperaturas, ni presión controlada.

Como ya se mencionó el ED tiene la ventaja de permitir depositar materiales semiconductores, aunque este proceso genera diversos factores que pueden comprometer el desarrollo y quizá el resultado final como son el potencial aplicado, la temperatura y los componentes del electrolito. Sin embargo las consideraciones termodinámicas y de reacción no son exclusivas del ED de materiales semiconductores pues son equiparables a las estudiadas cuando se genera la deposición de metales o aleaciones.

La ecuación II engloba 4 temas fundamentales a tratarse en el proceso de ED. El primero es la interfaz metal-solución sitio donde se lleva a cabo el proceso; el segundo es la cinética y los mecanismos de reacción durante el proceso de depósito, el tercero es la nucleación y el crecimiento de la red; y por último la estructura y propiedades de la película depositada.

2.4.2 Electrodepósito en modo potenciostático

Esta técnica, una variante del ED, consiste en controlar el potencial del electrodo de trabajo, mientras que la corriente, que es la variable dependiente en esta técnica, es medida en función del tiempo. La diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es controlada por un potenciostato (Fig. 2.4). La función de entrada, un potencial constante y la función de respuesta, $i = f(t)$, se muestran en la figura 2.4.

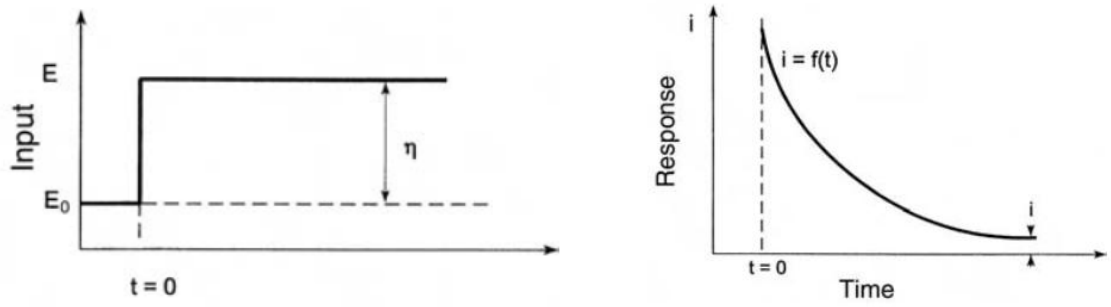

Figura 2.4: *Variación de la corriente (I) en función del tiempo durante la electrolisis en modo potenciostático.*

El ED en modo potenciostato es una técnica electroquímica en la que se mide directamente un potencial de equilibrio termodinámico y en el cual no fluye una corriente neta. Así mismo este modo de operación permite realizar el electrodepósito de sistemas multicapas ya sea de componentes individuales o de compuestos binarios y ternarios, preparados bajo las mismas condiciones y contenidas en la misma solución electrolítica.

CAPÍTULO 3 Detalles experimentales

En este capítulo se detalla la secuencia de experimentos así como el proceso para la síntesis de las películas delgadas de fluoruros alcalino-térreos por la técnica de electrodepósito. Asimismo se describen brevemente las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las muestras.

3.1 Detalles experimentales

En este trabajo se ha empleado el método de electrodepósito (ED), descrito en el capítulo anterior, para la preparación de películas delgadas de fluoruros alcalino-térreos tipo MF_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba). Para ello se partió de un trabajo realizado previamente por H. Wang y colaboradores [9], en el que se presenta la preparación de películas delgadas de CaF_2 utilizando el mismo método de electrodepósito. En ese trabajo, se reporta que se realizaron experimentos para el depósito de CaF_2 en un rango de temperatura de 25 a 80 °C por 30 minutos, utilizando un baño electrolítico compuesto por 0.02 M de cloruro de calcio ($CaCl_2$), 0.02 M de EDTA, 0.1 M de ascorbato de sodio ($C_6H_7NaO_6$), 0.08 M de fluoruro de amonio (NH_4F), mismo que fue ajustado a un pH de 7.00 al agregar cantidades pequeñas de hidróxido de sodio (NaOH) al 0.1 M. En el mismo trabajo se reporta que para lograr el depósito se aplicó un potencial anódico de 1.1 V (vs. SCE). En nuestro caso, y basándonos en ese estudio previo se establecieron los parámetros de depósito para realizar la obtención de películas delgadas no solamente del CaF_2 sino de MgF_2 y SrF_2. También se realizaron experimentos para depositar películas delgadas de BaF_2, sin embargo no se logró el depósito y crecimiento, por razones que se darán a conocer más adelante.

Para la preparación de las soluciones electrolíticas se emplearon los reactivos listados en la tabla 3.1, donde se muestra además la pureza de los mismos, y agua desionizada con una resistividad de 18.1 MΩ, obtenida de un Desionizador marca Barnstead MicroPure, modelo 50132379 (UV/UF). Todo el material de laboratorio utilizado durante los experimentos, se

lavó y enjuagó también con la misma agua desionizada y detergente neutro para laboratorio LavLab de CTR, propio para uso en material de vidrio y plástico de laboratorio.

Por otro lado, es importante mencionar que los sustratos de vidrio de 0.7 mm de espesor con un recubrimiento de SnO_2:In mejor conocido como ITO por sus siglas en inglés, de 180 nm de espesor, (8-10 Ω/□) de la marca MTI, fueron cortados de un tamaño ~ 0.7 cm^2 (1 cm x 0.7 cm), marcando el sustrato para diferenciar el lado conductor y del no conductor. Estos sustratos utilizados para el depósito de las películas delgadas de fluoruros metálicos alcalinotérreos se lavaron y se enjuagaron utilizando el procedimiento estándar de limpieza desarrollado en el Laboratorio de Materiales Semiconductores para Aplicaciones Fotovoltaicas:

1. Se tallaron los sustratos en una sola dirección por ambos lados con una gasa con agua y jabón líquido alcalino.

2. Se colocaron en un vaso de precipitado con agua desionizada (a-DI) y jabón líquido alcalino en un baño ultrasónico durante 10 minutos.

3. Se enjuagaron con abundante a-DI.

4. Se colocaron en un vaso de precipitado con acetona por 10 minutos en el baño ultrasónico.

5. Se colocaron en un vaso de precipitado con etanol por 10 minutos en el baño ultrasónico.

6. Por último fueron secados con nitrógeno gaseoso y se guardaron para su uso posterior

Tabla 3.1: *Relación de reactivos empleados para la solución electrolítica.*

Reactivo	Fórmula molecular	Marca	P.M. (g/mol)	Pureza
Cloruro de Magnesio	$MgCl_2$	Sigma Aldrich	95.21	98%
Cloruro de Calcio anhidro	$CaCl_2$	Sigma Aldrich	110.98	98%
Cloruro de Estroncio hexahidratado	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	266.62	99%
Cloruro de Bario dihidratado	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	Sigma Aldrich	244.26	99%
EDTA	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot H_2O$	Sigma Aldrich	372.24	99.4-100.6%
Ascorbato de Sodio	$C_6H_7NaO_6$	Sigma Aldrich	198.11	98%
Fluoruro de amonio	NH_4F	Sigma Aldrich	37.04	98%
Hidróxido de Sodio	NaOH	Sigma Aldrich	40	98%

3.2 Materiales y equipo empleado

En el presente trabajo se empleó un potenciostato marca Gamry modelo Reference 600 (figura 3.1a) como fuente de poder externa para el electrodepósito de las películas delgadas de fluoruros metálico alcalino-térreos, el cual permite la operación a corriente ó potencial constante; modo galvanostático (2 electrodos) o potenciostático (3 electrodos), según se requiera por el experimento. El potenciostato se utiliza para el control y adquisición de datos utilizando una interfaz, en este caso se utilizó el software de plataforma Framework y Echem Analyst, programa instalado en una computadora personal (PC). Así, el potenciostato se conecta a una celda experimental electroquímica (figura 3.1b) para su operación en modo potenciostato: el cual utiliza tres electrodos: un electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl, un contra electrodo (CE), y un electrodo de trabajo (ET), a continuación se describe cada uno de ellos y su función específica:

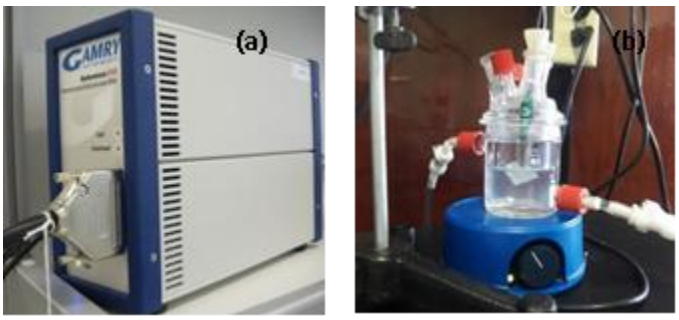

Figura 3.1: *(a) Potenciostato. (b) Celda electroquímica.*

Electrodo de referencia (ER): el electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), ver figura 3.2, muestra el equilibrio:

$$AgCl\ (s) + e^{-} \leftrightarrow Ag(s) + Cl^{-}$$

Si la actividad del cloruro fuera 1.0 M, entonces el potencial estándar de reducción del par Ag/AgCl sería de +0.222 V a 25°C. Pero dado que el Cl^{-} se encuentra inmerso en una disolución de KCl, su actividad no es de 1, por lo que el potencial resulta ser de +0.197 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno (vs SHE) a 25°C [71]. Este electrodo se

empleará para medir el potencial contra los otros electrodos dentro de nuestra celda electroquímica

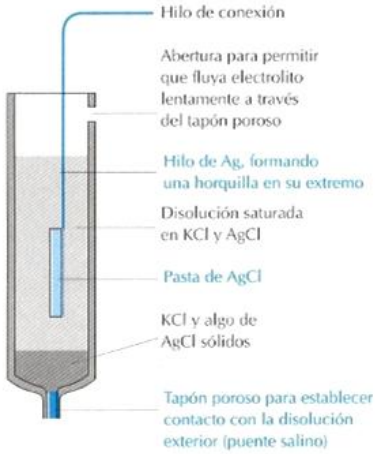

Figura 3.2: *Diagrama del electrodo de referencia de Ag/AgCl. Imagen tomada de [71].*

Contra electrodo (CE) o electrodo auxiliar: En la celda electroquímica este es el ánodo, usualmente se utiliza una malla de platino (Pt), se utiliza como la generadora de electrones y como conexión para cerrar el circuito eléctrico con la solución electrolítica para que la corriente pueda ser aplicada al electrodo de trabajo. El contra electrodo debe ser de un material inerte. Los procesos de oxidación que ocurren sobre este electrodo no intervienen en la formación de las películas en el electrodo de trabajo.

Electrodo de trabajo (ET): En la celda electroquímica este es el cátodo y es el sustrato donde se realizará la formación y crecimiento de películas delgadas de fluoruros metálico alcalino-térreos. Como se mencionó anteriormente para el depósito se utilizaron sustratos de vidrio con un recubrimiento de un óxido conductor transparente de SnO_2:In (ITO) de 8-10 Ω/□, los sustratos de vidrio tienen un grosor total de 0.7 mm y el recubrimiento un espesor de 180 nm.

3.3 Solución electrolítica

La solución electrolítica contiene el disolvente y las sales metálicas precursoras que se utilizaran durante el proceso de depósito. Para el caso de las películas delgadas de CaF_2 se utilizó:

- 0.02 M cloruro de calcio anhidro ($CaCl_2$), como precursor de ion metálico
- 0.02 M de ácido etilendiaminotetracético (EDTA), como acomplejante
- 0.1 M de ascorbato de sodio ($C_6H_7NaO_6$), como agente reductor
- 0.08 M de fluoruro de amonio (NH_4F), como precursor de ion F^-
- 0.1 M de hidróxido de sodio (NaOH), como solución para ajuste de pH

Para la preparación del resto de la serie de fluoruros metálicos alcalino-térreos, se emplearon las mismas concentraciones molares de todas las disoluciones utilizadas, cambiando solamente la fuente de iones metálicos, para el MgF_2, SrF_2 y BaF_2 respectivamente:

- 0.02 M cloruro de magnesio ($MgCl_2$)
- 0.02 M cloruro de estroncio hexahidratado ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$)
- 0.02 M cloruro de bario dihidratado ($BaCl_2 \cdot 2H_20$)

3.4 Parámetros

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, para el proceso de electrodepósito deben considerarse los parámetros de depósito que afectan y determinan la calidad del material a depositar. Entre estos parámetros se consideran:

Potencial o voltaje aplicado (V): Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un alambre conductor, se dice que lo hace porque existe una diferencia de potencial entre los dos extremos del alambre. La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado, medido en Joules (J), por fuerzas eléctricas para mover una carga de un Coulomb desde el punto de mayor potencial hasta el punto de menor potencial. El valor de potencial aplicado depende de la especie a depositarse.

Temperatura: La temperatura está relacionada directamente al movimiento de las moléculas, por lo que la temperatura está entonces asociada a la energía de las moléculas. El incremento de la temperatura en soluciones, favorece la solubilidad y cuando esta solución es electrolítica favorece también la conductividad, aunque como desventaja del uso de una alta temperatura puede ser la evaporación de la solución. Por otro lado el uso de bajas temperaturas puede provocar la disminución en la movilidad electrónica. Para el ED la temperatura influye en el tamaño de grano, la transferencia de masa y la velocidad en el crecimiento de las películas.

Concentración de la solución: La concentración de las soluciones tiene su importancia en poder establecer las cantidades de los precursores a emplear, pues de la concentración de las sales depende directamente la disponibilidad iónica en el electrolito, tanto de los que participan o no en las reacciones en el electrodo de trabajo, lo que se traducirá en un cambio en la conductividad en el electrolito. Para el ED la concentración ayudará a determinar el tamaño y la distribución de los granos al momento de llevarse a cabo la nucleación y crecimiento en la superficie del sustrato.

Agitación: La agitación de la solución es recomendable para incrementar la densidad de corriente y promover una homogeneidad en el electrolito. Hay dos formas comunes de agitación empleadas durante los procesos de ED; la agitación mecánica, comúnmente utilizando agitadores magnéticos y capsulas de teflón con un material magnético en su interior. La segunda forma es la agitación por flujo la cual consiste en introducir un flujo de aire o gas inerte en la celda, y el nivel de agitación controlarse por medio de válvulas; la desventaja de usar aire es que se forma en las soluciones una atmósfera oxidante, lo que puede generar o acelerar reacciones químicas secundarias, que en algunos casos pueden ser no deseadas. El uso de gases inertes puede complicar la implementación del sistema experimental y encarecer los procesos, sin mejorar demasiado el resultado.

PH: El pH es empleado para hacer referencia al potencial de hidrógeno (H) contenido en una solución. La escala del pH es de gran importancia para conocer las características de diferentes elementos y ambientes ya que se considera que en espacios sumamente alcalinos o sumamente ácidos no es posible llevar a cabo ciertas reacciones o mantener en equilibrio ciertos compuestos, pues influye la evolución de los hidrógenos y la precipitación de hidróxidos. En relación al ED, cuando se tienen presentes especies iónicas con potenciales de reducción distintos, la ventana electroquímica disponible para llevar a cabo los procesos es limitada.

3.5 Mecanismos de formación por electrodepósito

Mecanismo de reacción para la formación de películas delgadas de fluoruros metálicos alcalino-térreos: La formación de películas delgadas de fluoruros metálicos alcalino-térreos tipo MF_2 (M = Mg, Ca, Sr y Ba) en la superficie del sustrato de vidrio/ITO, puede explicarse tomando en cuenta varios mecanismos de reacción, donde una reacción electroquímica y una reacción química se producen en la interfaz electrodo/electrolito como lo describió anteriormente Wang y colaboradores [9]. En ese trabajo, se propuso la formación de películas delgadas de CaF_2 sobre sustratos ITO mediante la asistencia de una reacción de oxidación del ión ascorbato, aplicando un potencial positivo más alto que el potencial de oxidación del H_2O, para que se oxide más bien el ion ascorbato en lugar del H_2O. Para que esto suceda es necesario tener un complejo metálico como el M^{2+} - EDTA y abundante disponibilidad de iones F^- en las proximidades de la superficie del sustrato de vidrio/ITO, además de contar con las condiciones de acidez adecuadas, es decir, que haya cerca de la interfaz electrodo/electrolito suficientes iones de H+ provenientes de la oxidación del ion ascorbato. Lo anterior puede lograse al aplicar precisamente un potencial anódico.

Por otro lado, el EDTA puede considerarse un ácido hexaprótico, generalmente representado por el símbolo H_6Y^{2+} donde 4 hidrógenos (los externos) son los hidrógenos de los cuatro grupos carboxilo y son los que se pierden cuando se forma el complejo con un metal (ver figura 3.3).

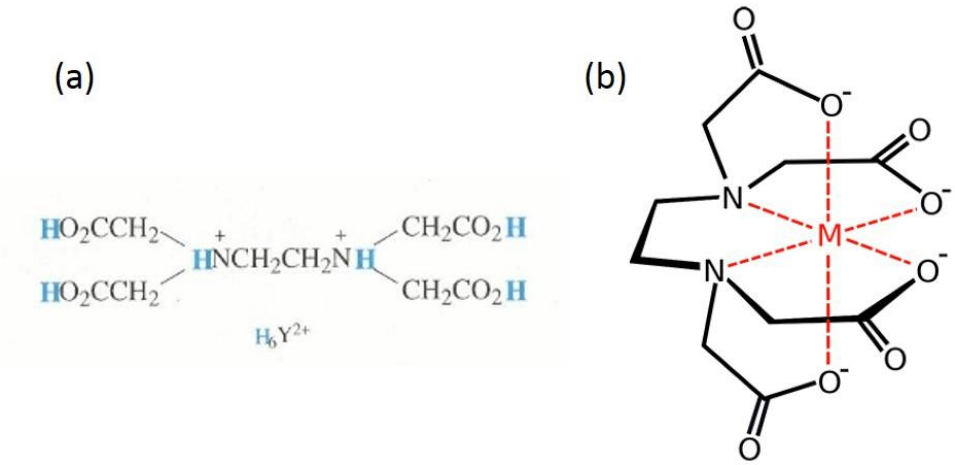

Figura 3.3: ***(a)*** *Representación del EDTA como un ácido hexaprótico, señalando los átomos de H ácidos que son los que se pierden cuando se forma el complejo metálico. Los cuatros protones* H^+ *externos representan los grupos carboxilo y los dos internos los grupo amino.* ***(b)*** *Representación del complejo metálico* $[M(EDTA)]^{2-}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba).

Y representa el resto de la molécula; el ácido neutro es tetraprótico con fórmula H_4Y. Por lo tanto, el tetra-anión EDTA puede ser representado como Y^{4-}, por lo que se puede escribir $Y^{4-} = EDTA^{4-}$, que es precisamente la especie ligante predominante presente en el EDTA a un pH ~8.00, pero no la única. Sin embargo, la presencia de otros complejos como H_6Y^{2+}, H_5Y^+, H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{-2}, HY^{3-} y Y^{4-} dependerán del valor de pH de la solución. En un pH > 12.00 la única especie que estará presente será Y^{4-} (ver figura 3.4).

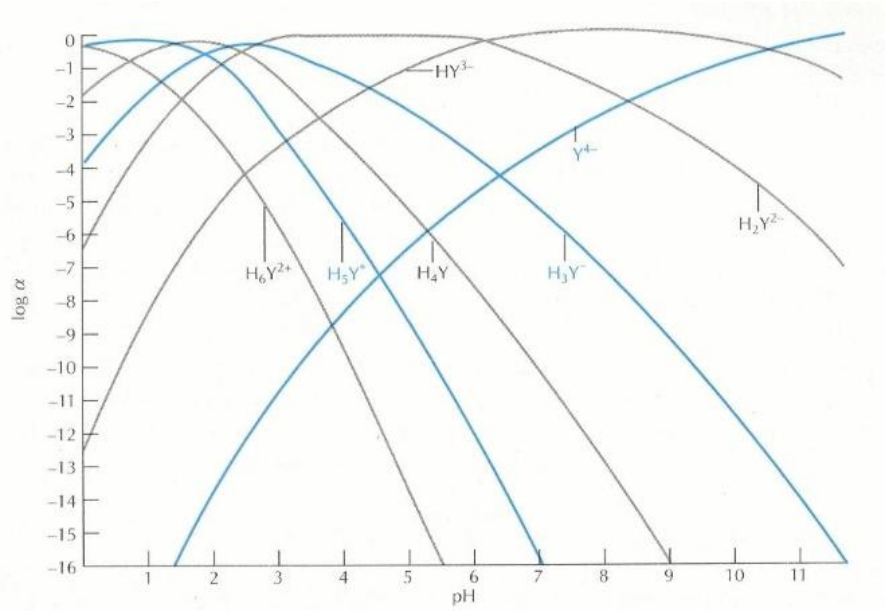

Figura 3.4: *Diagrama de composición en fracciones molares de EDTA.*

En la primera etapa, el EDTA forma complejos con los iones M^{2+} (ver ecuación 2). En solución el agente acomplejante de $EDTA^{4-}$ encierra al ión metálico alcalino térreo (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}) con sus 6 sitios (4 O y 2 N) para formar el complejo metálico; por lo que la carga asociada será 2^- como se muestra en la ecuación (3):

$$MCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} M^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \qquad (1)$$

$$M^{2+}(aq) + EDTA(aq) \rightarrow M^{2+} - EDTA\ complejo \qquad (2)$$

$$M^{2+} - EDTA\ complejo \rightarrow M^{2+}(aq) - EDTA^{4-}(aq) \rightarrow [M(EDTA)]^{2-}(aq) \qquad (3)$$

Por otro lado, en el caso del ascorbato de sodio este puede ser disociado en agua en sus respectivos iones de ascorbato y sodio de acuerdo a la ecuación (4):

$$C_6H_7NaO_6\ (s)\ (s) \xrightarrow{H_2O} C_6H_7O_6^-\ (aq) + Na^+\ (aq) \qquad (4)$$

Después, el anión ascorbato puede ser oxidado mediante la formación de ácido deshidro-L ascórbico y la transferencia de $2e^-$ y un ion de H^+ como se muestra en la ecuación (5), al aplicarse un potencial mayor a 1.0 V

$$C_6H_7O_6^-\ (aq) \rightarrow\ C_6H_6O_6\ (l) + H^+\ (aq) + 2e^- \qquad (5)$$

De manera similar el agua se sabe que puede oxidarse a través de la formación de oxígeno y la transferencia de $2e^-$ y $2H^+$ como se muestra en la ecuación (6):

$$H_2O\ (l) \rightarrow\ \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2H^+\ (aq) + 2e^- \qquad (6)$$

Una vez que la solución electrolítica es llevada a un pH ~7.00 por la adición de algunas gotas de NaOH, la solución de fluoruro de amonio puede agregarse al baño que va a ser utilizado para el depósito de las películas delgadas de MF_2 (M= Mg, Ca, Sr, y Ba), de tal manera que se tendrán disponibles los iones de F^- de acuerdo a la ecuación 7

$$NH_4F\ (s)\ (s) \xrightarrow{H_2O}\ NH_3^+\ (aq) +\ F^-\ (aq) \qquad (7)$$

Para la reacción electroquímica, se aplica al sistema un potencial anódico > 1.1 V vs Ag/AgCl (mayor que el potencial de oxidación del H_2O, E_0 = 1.03 V vs Ag/AgCl) para promover la reacción de oxidación del ion de ascorbato. De esta manera los iones de H^+ son liberados de acuerdo a la ecuación (5); lo que se traduce de acuerdo a la definición del pH = -log [H+] en una disminución de pH en las inmediaciones de la superficie del sustrato de vidrio/ITO. Al aumentar la concentración de H^+ a las condiciones requeridas para que los iones metálicos M^{2+} sean liberados del agente acomplejante $[M(EDTA)]^{2-}$ de acuerdo a la ecuación (8). Una vez liberados, estos iones metálicos M^{2+} reaccionarán químicamente con los iones de F^- como se muestra en la ecuación (9), formando y depositando finalmente la película delgada de MF_2 (M= Mg, Ca, Sr, Ba) en la superficie del sustrato de vidrio/ITO.

$$[M(EDTA)]^{2-}\ (aq) + xH^+\ (aq) \rightarrow H_xEDTA^{x-4}\ (aq) + M^{2+}\ (aq) \qquad (8)$$

$$M^{2+}\ (aq) + 2F^-\ (aq) \rightarrow MF_2\ (s) \qquad (9)$$

3.6 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales tiene como finalidad principal monitorear el efecto de los parámetros de crecimiento sobre las muestras obtenidas y permiten determinar cuándo las condiciones son óptimas. Mientras que un conjunto de técnicas pueden ser empleadas para evaluar su estructura y propiedades físicas, otras técnicas cualitativas pueden también emplearse de forma complementaria por ejemplo para obtener una imagen de su superficie.

3.6.1 Voltametría cíclica (VC)

La voltametría es una técnica electroquímica en la cual una corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie del ET se mide en función del potencial que se le aplica y el gráfico resultante es un voltamperograma (corriente-potencial). En la voltametría el parámetro que controla el proceso de oxidación o reducción es el potencial aplicado al ET. La forma que se obtiene en el voltamperograma que es la respuesta en corriente, depende directamente del proceso que ocurre en la superficie del ET, de las condiciones hidrodinámicas y del potencial aplicado. La voltametría cíclica (VC) es una técnica de corriente continua que utiliza la forma de onda triangular, figura 3.5 a, donde se aplica sobre el sistema un potencial que varía linealmente a partir de un potencial inicial E_1. En cada momento el potencial aplicado, E, verifica la expresión:

$$E = E_1 + vt \qquad (10)$$

donde v es la velocidad de variación del potencial con el tiempo, v = dE/dt. Esta variación de potencial se aplica hasta un potencial de retorno, E_2, a partir del cual se vuelve al potencial inicial E_1, ver figura 3.5 b. La forma de la curva depende del tipo de proceso que esté ocurriendo en el ET, ya sea reducción u oxidación. La VC se suele emplear previamente a cualquier experimento electroquímico pues ofrece una primera información del proceso que ocurre en el ET y su reversibilidad [71, 23, 72]

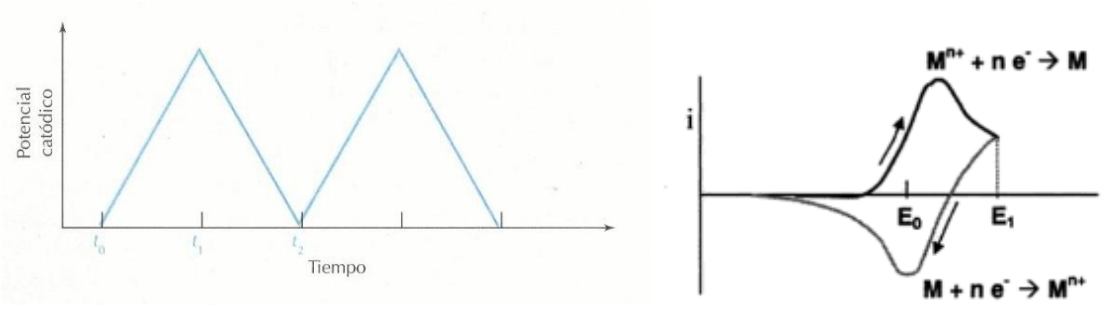

Figura 3.5: a) *Forma de la onda empleada en la VC. Imagen tomada de [13].* ***b)*** *Curva voltamétrica resultante variando linealmente el potencial i = f (E). Imagen tomada de [23].*

3.6.2 Cronocoulometría (CC)

La cronocoulometría (CC), como su nombre lo indica es la medida de carga (coulombios) en función del tiempo (segundos), es una técnica clásica empleada en el área de química electro-analítica. Dentro de las aplicaciones que comprende esta técnica se encuentran la medición en la superficie del electrodo del coeficiente de difusión, concentración, energía cinética de reacciones de transferencia y reacciones químicas, adsorción y el tiempo efectivo de operación de la celda electroquímica [73].

La CC es una técnica que emplea un potencial de onda cuadrada controlado, figura 3.6 (a). El experimento se inicia en un potencial E_i en el que no hay electrólisis, instantáneamente el potencial se cambia en un solo paso a un valor determinado de potencial E_1 que promueve a la oxidación o reducción de algunas de las especies contenidas en la solución, y se mantiene ese potencial E_1 constante durante un periodo determinado de tiempo. En un experimento simple, este cambio de potencial es suficiente para completarlo, sin embargo existe la posibilidad de realizar experimentos dobles, en donde el cambio a otro potencial E_2, que no necesariamente debe ser el mismo valor que E_i, permite la re-electrolización de las especies previamente formadas durante el primer paso.

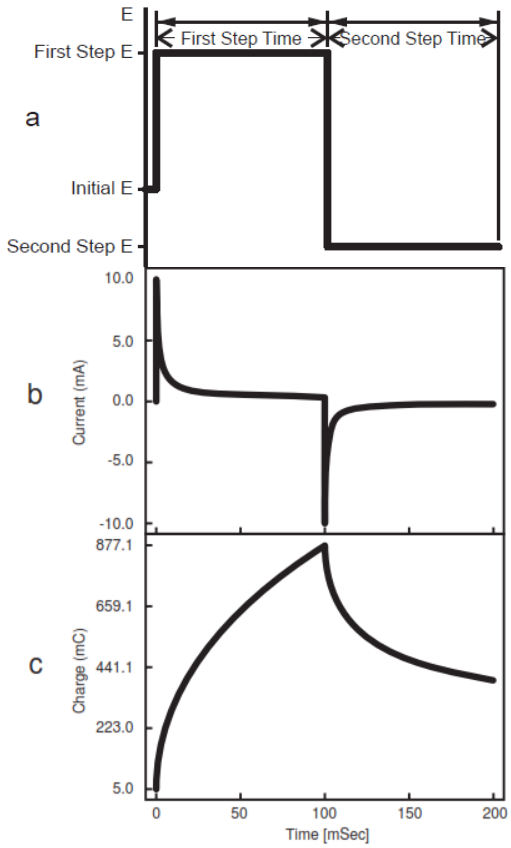

Figura 3.6 (a): *Esquema del tipo de señal empleada para la C.C.* ***(b)*** *Forma de la curva del potencial de la respuesta de corriente I.* ***(c)*** *Forma de la curva de la respuesta de la carga Q. Imagen tomada de [73].*

La respuesta a un paso de potencial constante es la corriente debido a la electrólisis ya sea por oxidación o reducción, por lo tanto, lo primero a considerar es la corriente vs el tiempo (cronoamperometría [CA]). La corriente de electrólisis I (A) se relaciona con la pendiente del perfil de concentración-distancia en la superficie del electrodo. La curva I vs t para el paso de potencial se observa en la figura 3.6 (b). Tras la aplicación de cada paso de potencial, existe una corriente pico, seguida por un decaimiento gradual de corriente. Esta respuesta puede ser normalizada pues la corriente es la medida de la velocidad de la electrólisis.

La corriente pico que está enseguida del escalón de potencial es debido a la electrólisis de las moléculas cercanas a la superficie del electrodo de trabajo. Sin embargo, una vez que ha

ocurrido la electrólisis, la corriente es controlada por la velocidad en que las moléculas llegan a la superficie del electrodo, que es determinada por la tasa de difusión. El decaimiento en la corriente que está después del pico, refleja la disminución de la concentración de las especies en la superficie del electrodo. Mientras exista este agotamiento de especies en la interfaz electrodo-solución, las especies inmersas en el electrolito estimuladas por el potencial aplicado buscarán acercarse a esta zona a medida que ocurre el experimento [74].

Respuesta de la carga Q: Puesto que la carga es la integral de la corriente respecto al tiempo, la respuesta al experimento de CC puede obtenerse integrando la respuesta de CA, ver figura 3.6 (c), donde se observa la gráfica de Q vs t. Como el valor de Q en cualquier momento es una medida de la cantidad de especies que se han reducido en cualquier tiempo t, la carga disminuye siguiendo el paso inverso, generando una condición de reversibilidad en el electrolito.

Selección de potenciales: La selección de los valores de potencial es una parte importante dentro del experimento CC, pues se requiere conocer el potencial redox de las especies que intervienen en el electrolito, normalmente estos valores pueden determinarse mediante la voltametría cíclica, vista anteriormente.

3.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), consiste en barrer un haz de electrones sobre un área determinada en la superficie de una muestra con la finalidad de obtener una imagen topográfica de la superficie de la muestra.

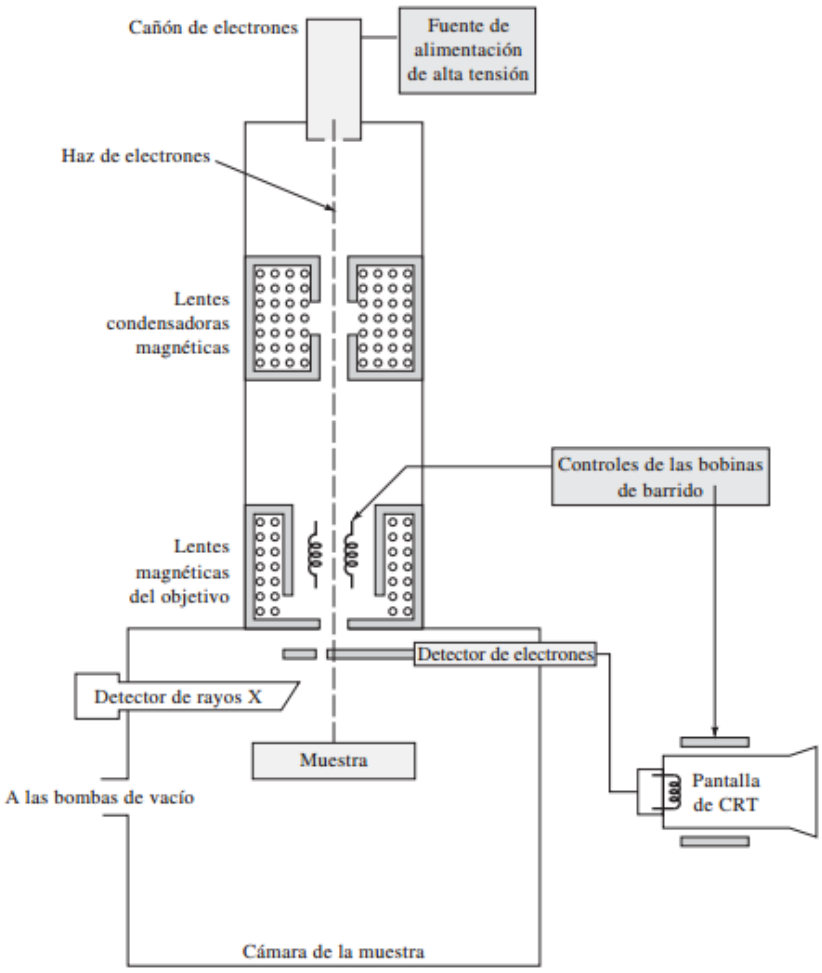

Figura 3.7: *Esquema de un microscopio electrónico de barrido equipado con sistemas de detección de electrones y rayos X. Imagen tomada de [76].*

El principio de funcionamiento consiste en emitir un haz de electrones a partir de un cátodo termoiónico, llamada haz de electrones primario, el cual transita a lo largo de una columna que a su paso es acelerado por un voltaje aplicado entre al ánodo y el cátodo, para posteriormente ser colimado por una bobina condensadora y por último ser enfocado a través de la lente objetiva, siendo esta la encargada de barrer la superficie de la muestra con el haz, ver figura 3.7. Aunque este haz no está limitado a interactuar solo con la superficie inmediata, sino que también tiene interacciones con zonas internas muy cercanas a la superficie; estas interacciones provocan señales de diferentes profundidades de la muestra, ver figura 3.8, las cuales pueden ser: electrones secundarios, electrones retro dispersados,

electrones Auger, rayos X, y bajo ciertas condiciones fotones de longitudes de onda más largas [75, 76].

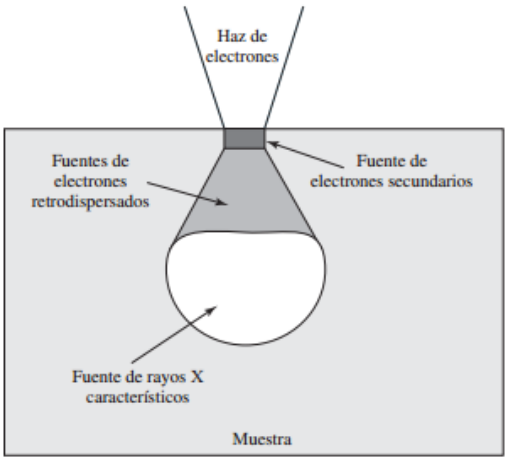

Figura 3.8: *Esquema del volumen de interacción del haz de electrones y las señales que genera. Imagen tomada de [75].*

La caracterización de las muestras por SEM se realizó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7800F.

3.6.4 Espectroscopía de energía dispersada por rayos-X (EDS)

Mediante la incorporación de una sonda con un detector de estado sólido Si(Li) al microscopio electrónico de barrido, es posible realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía en energía dispersiva, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy). Los rayos X característicos, útiles para esta técnica, se generan a partir de la dispersión inelástica de los electrones de las capas internas de los átomos de la muestra, dejando vacancias que posteriormente son ocupadas por electrones de capas más externas buscando el estado de mínima energía y provocando la emisión de un fotón de rayos X, el cual es característico de cada elemento. [75, 76].

La obtención de los espectros EDS fueron realizados mediante una sonda Oxford Instruments X-Max acoplada al SEM JEOL modelo JSM-7800F.

3.6.5 Difracción de rayos-X (XRD)

Como ya se mencionó los rayos-X son radiación electromagnética de longitud de onda corta (10 a 0.01 nm) que se producen cuando se desaceleran electrones de alta energía o por transiciones de electrones que se encuentran en orbitales internos de los átomos. Cuando los rayos-X atraviesan una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión; cuando los rayos-X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados, pues las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando como resultado la difracción de rayos-X y esta puede describirse con la Ley de Bragg, la cual predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre loa rayos-X dispersados coherentemente por un cristal. Esta ley trata a los cristales como una secuencia de planos atómicos como espejos semitransparentes separados un Δd entre ellos, esta separación provoca diferencias de fase del haz difractado provocando interferencias y generando variaciones de intensidad, lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que están formando el material, ver figura 3.9 [75].

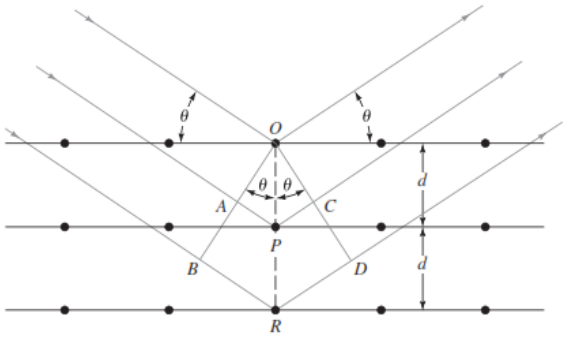

Figura 3.9: *Esquema del fenómeno de difracción de rayos-X en un cristal. Imagen tomada de [75].*

Se utilizó un difractometro de la marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu K_α (λ= 1.5404 A°) con foco lineal, con 45 kV y 40 mA de potencia. En el haz incidente se colocó un Espejo de Rayos X para hacer los haces casi paralelos y aumentar la intensidad que incide en la muestra por unidad de área. Se utilizó una apertura de 1/2 º y 1/32 para haz rasante. En la óptica difractada se utilizó un detector PIXcel (2.5 °) de área para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. Se realizaron mediciones en geometría de haz rasante (2θ). Se realizaron los barridos de 20 a 80 grados con un tamaño de paso de 0.05 y un tiempo por paso de 150 s.

3.6.6 Perfilometría mecánica

Existen métodos físicos para la caracterización de materiales que basan el análisis de la superficie en una sonda que realiza una serie de barridos que permiten detectar la forma de la superficie de la muestra analizada. Con estas técnicas se pueden conocer perfiles que permiten determinar parámetros como rugosidad o profundidad, entre otros defectos superficiales.

Dentro de estas técnicas se encuentra la perfilometría mecánica o de contacto, que es una técnica de análisis superficial en dos dimensiones basada en un estilete o aguja, el cual se encarga en realizar un desplazamiento vertical mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. Si bien existen diferentes estiletes para distintas aplicaciones, con radios que van desde 50nm a 25µm, y de alta relación de aspecto para la caracterización de zanjas profundas y estrechas, una de las desventajas de esta técnica es que el contacto con la muestra puede provocar algún tipo de daño o deformación a la misma [77,78].

El equipo empleado para caracterizar las muestras realizadas en el presente trabajo es un perfilómetro marca Veeco, modelo Dektak 150 con una punta (stylus) de diamante de 12µm. Así mismo el espesor medido de las muestras se obtuvo promediando los puntos medidos por el instrumento en relación al sustrato que fue el punto de referencia.

3.6.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía vibracional está integrada por varias técnicas, entre ellas la espectroscopía Raman. En esta técnica el espectro se obtiene al hacer incidir a la muestra un haz laser la cual genera el fenómeno de esparcimiento. Mediante el esparcimiento de luz, esta se produce mediante colisiones inelásticas de los fotones con los átomos del material. Al incidir radiación sobre la muestra con energía hv_{ex}, donde v_{ex} es la frecuencia del haz incidente, los fotones dispersados tienen una energía que puede ser la incidente hv_{ex} (que es el caso de dispersión Rayleigh), o también pueden tener una energía $hv_{ex} \pm hv$. A la parte del espectro con energía $hv_{ex} + hv$ se le llama anti-Stokes y a la parte del espectro con energía $hv_{ex} - hv$ se le llama Stokes. La energía hv corresponde a la frecuencia de vibración del material, esta diferencia entre la energía incidente y dispersada es la que nos da las frecuencias de vibración del material.

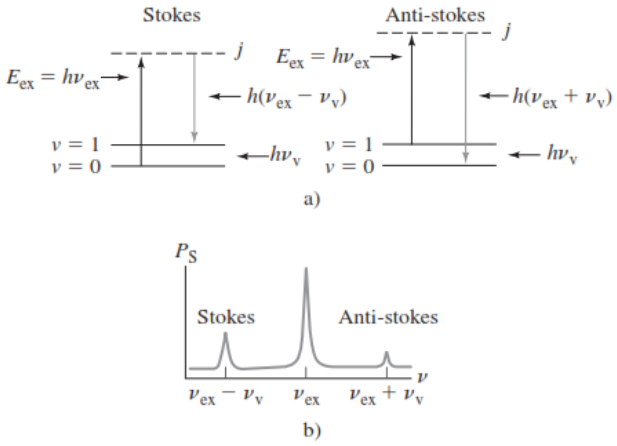

Figura 3.10: *Origen de los espectros Raman. Imagen tomada de [17].*

La caracterización de las muestras se realizó con un equipo micro Raman, marca HORIBA-JOBIN YVON, modelo LabRAM-HR, con un láser de He-Ne en 632.8nm.

3.6.8 Espectroscopía UV/vis/NIR

Los técnicas de caracterización ópticas abarcan un amplio campo de aplicación, siendo la espectroscopía aquella que se enfoca a la interaccion de luz con materia en funcion de su longitud de onda. La espectroscopía optica analiza los espectros que resultan de esta interaccion en el rango UV, visible y cercano infrarrojo (NIR) e incluye fenomenos de emisión, absorción o refracción, (Figura 3.11). La espectroscopía por absorción regularmente es empleada para determinar cuantitativamente las propiedades ópticas de un material y se basa en la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de una muestra de espesor d, y es posible determinar propiedades ópticas como el coeficiente de absorción o el índice de refracción.

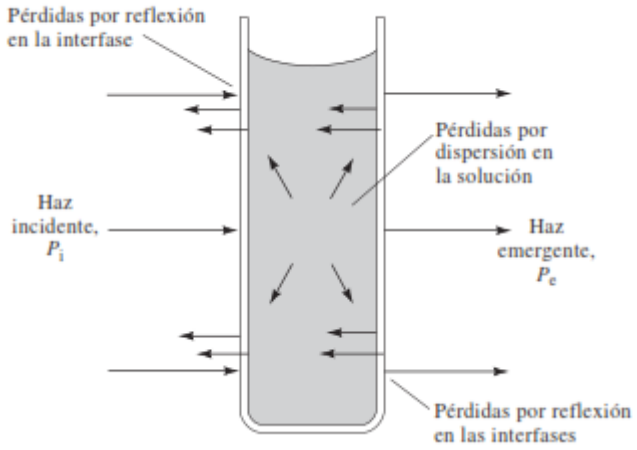

Figura 3.11: *Pérdidas por reflexión y dispersión con una solución en un recipiente de vidrio. Las pérdidas por reflexión se presentan en todos los límites que separan los materiales. Imagen tomada de [75].*

Ley de Beer-Lambert

La intensidad espectral $I(\lambda)$ de la luz que incide sobre un material disminuye conforme atraviesa dicho material a una razón de cambio dada por

$$\frac{dI(\lambda)}{dz} = -\alpha(\lambda)I(\lambda)$$

Es decir que la razón de cambio de la intensidad respecto al recorrido z en el material es proporcional a la intensidad en el mismo punto, donde $\alpha(\lambda)$ es un factor conocido como coeficiente de absorción. Integrando esta ecuación se llega a la ley de Beer-Lambert

$$I(\lambda, z) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)z} \tag{11}$$

Donde I(λ,z) es la intensidad espectral en a lo largo z en el material, I0 es la intensidad espectral de la luz justo antes de entra al material. Así que la luz disminuye exponencialmente al atravesar un material absorbente, a mayor valor de α, menor distancia recorrida para tener I_0/e.

La cantidad $\alpha(\lambda)\cdot z$ se conoce como absorbancia $A(\lambda)$ y se puede calcular mediante una relación de intensidades de la forma

$$A(\lambda) = -\log\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \tag{12}$$

esta cantidad define el concepto de densidad óptica y es relativamente sencilla de obtener experimentalmente comparando la intensidad de la luz al principio y después de pasar por una muestra, y si se conoce el espesor de la muestra (d) es posible calcular $\alpha(\lambda)$ a partir de un espectro de absorbancia con

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303}{d}A(\lambda) \tag{13}$$

donde el valor 2.303 = $ln(10)$ que resulta del cambio de base de los logaritmos.

Otra cantidad asociada al paso de luz por un material translucido es la transmitancia T que se define solo con la relación de intensidades $T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$, así que $A(\lambda) = -\log T$.

La importancia de la transmitancia es que se relaciona con los coeficientes de Fresnel y a su vez con el índice de refracción. Sin embargo este análisis no se aborda a profundidad por que el enfoque del trabajo es diferentes, pero se puede decir que para el estudio del índice de refracción primero se debe realizar en una región espectral donde no exista absorción, lo

cual es una región amplia en los materiales estudiados, además también se requieren los espectros de reflectancia [81].

La caracterización de las muestras por absorbancia y transmitancia se realizaron con un espectrofotómetro de amplio rango, marca Agilent (antes Varian), modelo CARY 5000, con accesorio de reflectancia especular de ángulo variable (VASRA) y porta muestras de sólidos.

CAPÍTULO 4 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la preparación de películas delgadas de MgF_2, CaF_2, SrF_2 y BaF_2 obtenidas por electrodepósito y caracterización de sus propiedades físicas y químicas. El depósito de las películas delgadas de MgF_2, CaF_2, SrF_2 y BaF_2 se realizó sobre sustratos de vidrio/SnO_2:In (ITO) y lo que se busca es que éstas presenten características adecuadas para su aplicación como capa anti-reflejante en celdas solares de película delgada. Las condiciones y los parámetros de depósito se describen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: *Parámetros empleados para el ED de la serie de fluoruros metálico alcalino-térreos en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio/ITO.*

Parámetros	
pH	~ 7.00
Potencial aplicado	0.9 -13 V vs. Ag/AgCl
Tiempo de depósito	3600 s
Temperatura	50°C
Agitación	Sin agitación

4.1 Resultados de la caracterización del sustrato vidrio/ITO

Como se mencionó anteriormente, los sustratos utilizados para realizar el depósito de las películas delgadas de fluoruros metálicos alcalino-térreos son sustratos de vidrio de 0.7 mm de espesor con un recubrimiento de ITO de 180 nm de espesor, y una resistividad en el intervalo de 8-10 Ω/□, de la marca MTI. Sin embargo, no se contaba con información referente a su morfología y estructura cristalina por lo que se procedió a realizar la caracterización de sus propiedades utilizando las técnicas de SEM, XRD y Raman para poder diferenciar entre el material depositado y el sustrato. En la Figura 4.1 se muestra una imagen de SEM del sustrato de vidrio/ITO. En la imagen se puede observar que la capa de ITO es homogénea, y que está compuesta por estructuras tipo plaquetas muy lisas de tamaño promedio ~ 200 – 300 nm.

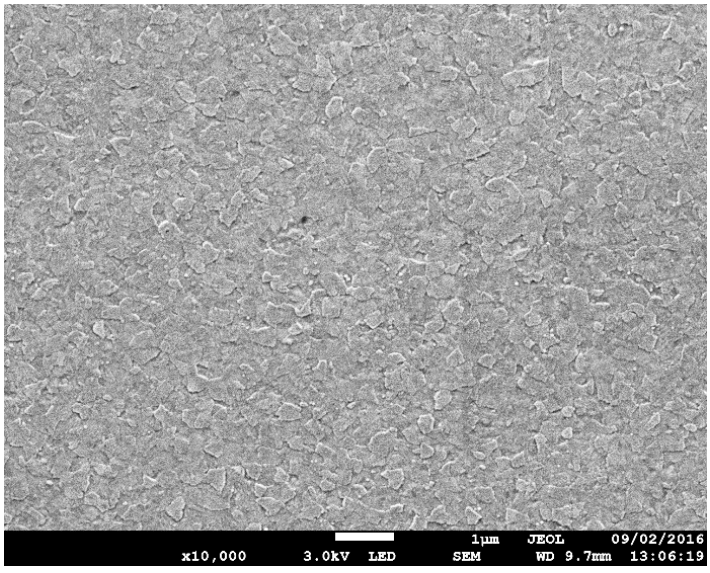

Figura 4.1: *Imagen SEM del sustrato de vidrio con un recubrimiento de ITO.*

En la figura 4.2 se observa el espectro de difracción de rayos X del ITO con un barrido en el intervalo de 20 a 80 grados. El espectro de XRD muestra picos en 35.53°, 41.46°, 43.96° 53.95° y 60.60° los cuales corresponden a las direcciones de crecimiento (400), (332), (422), (600) y (622), respectivamente de la fase cúbica del SnO_2:In (PDF 00-006-0416).

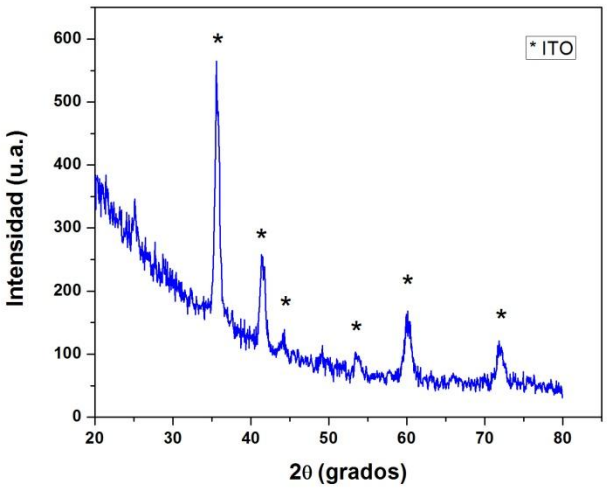

Figura 4.2: *Espectro de difracción de rayos X del sustrato de vidrio/ITO.*

También se realizaron estudios de espectroscopía Raman al sustrato de vidrio/ITO, sin embargo y de acuerdo a la literatura [80], los resultados obtenidos no revelan los picos reportados correspondientes al ITO, como se observa en la figura 4.3. Lo anterior se debe principalmente a que en el intervalo en el que se realizaron las medidas para identificar las películas delgadas de fluoruros metálicos alcalino-térreos, no corresponden a las del ITO, siendo estas mayor a los 600 cm^{-1}.

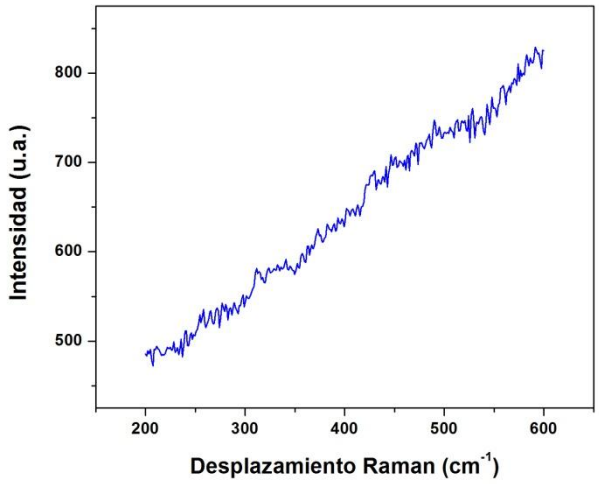

Figura 4.3: *Espectro Raman del sustrato de vidrio/TCO.*

4.2 Resultados de la caracterización electroquímica del ascorbato de sodio ($C_6H_7NaO_6$)

4.2.1 Voltametría cíclica (VC)

Teniendo en cuenta que la voltametría cíclica expresa la relación corriente-potencial (I (Amp) vs E (Volts)), y que mediante esta es posible distinguir los procesos de oxidación y reducción en la interfaz de sistema electrodo/electrolito. En el presente trabajo, los procesos de interés que ocurren en el electrodo de trabajo no son los procesos de reducción sino los procesos de oxidación. Debido a lo anterior es posible conocer el intervalo de potenciales donde ocurren los procesos de oxidación y determinar así el potencial de depósito E (V) que se necesitará para realizar el depósito de las películas delgadas de fluoruros alcalino-térreos.

La aplicación de un potencial de oxidación anódica > 1.23 V vs. Ag/AgCl a un sistema electrolítico acuoso induciría la oxidación del agua (E° = 1.033V vs Ag/AgCl) [83], como se mencionó en el capítulo 3, de acuerdo a la ecuación (6).

Tal efecto de oxidación del agua sería en detrimento de la estabilidad de la solución electrolítica, en cuestión. Debido a lo anterior se hace necesario agregar el ascorbato de sodio, el cual puede ser disociado en agua en sus respectivos iones de ascorbato y sodio de acuerdo a la ecuación (4).

Así, el anión ascorbato puede ser oxidado, en lugar de la oxidación del H_2O, mediante la formación de ácido deshidro-L ascórbico y la transferencia de $2e^-$ y un ion de H^+ como se muestra en la ecuación (5), al aplicársele al sistema un potencial mayor a 1.0 V vs. Ag/AgCl previniendo posibles reacciones químicas no deseadas.

Por tal razón, se realizó la VC de una solución electrolítica acuosa conteniendo únicamente el ascorbato de sodio. La VC se realizó en el intervalo de 0 a 2.0 V vs. Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Este estudio se realizó con la finalidad de observar los cambios que se presentan en la forma de la curva de la VC. La figura 4.4 muestra que al realizar el barrido de potenciales en el intervalo de 0 a 2.0 V, no se observa ningún cambio

de pendiente a lo largo de los 2 ciclos, y más bien se puede ver solamente el comportamiento óhmico en el sistema electrolítico, lo cual obedece a una nula interacción de cargas en la superficie del electrodo de trabajo, el sustrato de vidrio/ ITO.

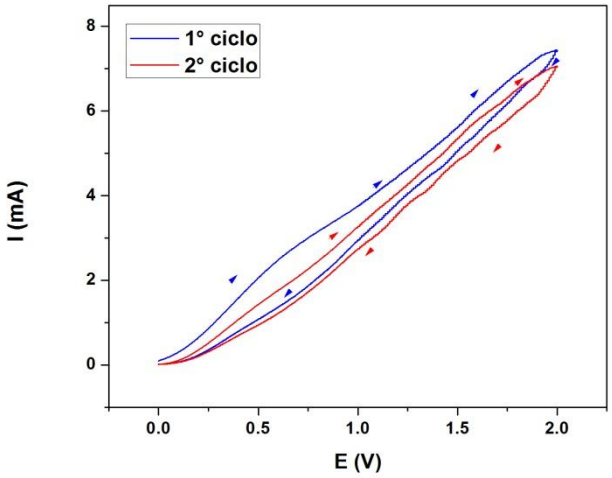

Figura 4.4: *Resultados de la Voltametría cíclica de la solución electrolítica del ascorbato de sodio ($C_6H_7NaO_6$).*

4.2 Películas delgadas de MgF_2

4.2.1 Resultados de la caracterización electroquímica: voltametría cíclica y cronocoulometría

Para el caso de las películas delgadas de MgF_2 se realizaron estudios de voltametría cíclica utilizando el mismo sistema de tres electrodos descrito previamente. Las mediciones de VC se realizaron en baños electrolíticos similares a los descritos en la sección 3.4, los cuales contienen: 0.02 M $MgCl_2$, 0.02 M EDTA, 0.1 M de Ascorbato de sodio, 0.08 M de NH_4F y 0.1 M de NaOH a un pH de 7.00 y una temperatura de operación del sistema de 50 °C. La composición y condiciones del baño son similares a los baños utilizados para el depósito de las películas delgadas de MgF_2. Las VC se realizaron en el intervalo de potenciales de 0 a 1.5 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Los barridos de potencial subsecuente se realizaron inmediatamente después de las mediciones iniciales. Como se puede observar en la figura 4.5 durante el primer ciclo de la VC de la solución electrolítica del sistema Mg-F, hasta 0.9 V vs. Ag/AgCl, la gráfica presenta un comportamiento resistivo y ahí es donde se presenta el primer cambio de pendiente que obedece a un pico anódico, que se encuentra presente por la oxidación del ion ascorbato en presencia de los iones metal, tal como se describió en el mecanismo de reacción en la sección 3.5. Una vez liberados los iones de Mg^{2+} reaccionan con los iones de F^-, y es en este intervalo de potencial de 0.9 V hasta 1.2 V donde se puede inferir se está llevando a cabo la reacción química que da lugar a la nucleación y el crecimiento de la película delgada de MgF_2.

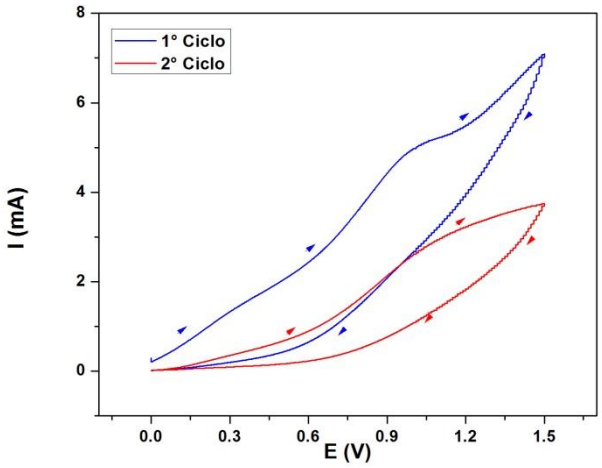

Figura 4.5: *Resultados de la voltametría cíclica de la solución electrolítica del sistema Mg-F para los 2 primeros ciclos.*

Una vez que se ha alcanzado el potencial máximo, y este se invierte para regresar a su valor mínimo, la curva no muestra ningún cambio de pendiente, lo que claramente nos muestra que no hay reversibilidad en el proceso. Posteriormente al realizar el segundo ciclo no se observan cambios de pendiente, más bien existe nuevamente un comportamiento resistivo, y como consecuencia una disminución en la corriente debido a que las condiciones iniciales del electrodo ya han cambiado por la presencia de la película de Mg-F, ocasionando que el sustrato de vidrio/ITO/Mg-F sea más resistivo.

Una vez establecido el intervalo de potenciales, que permitirá la formación y crecimiento de las películas delgadas de MgF_2; en este caso de 0.9 a 1.2 V, se procedió a realizar el depósito. Para ello se utilizó la cronocoulometría (CC), la cual como se mencionó anteriormente, permite realizar el depósito de las películas de MgF_2 a un valor de potencial constante. Se realizaron varios experimentos en los cuales se utilizaron potenciales de 0.9, 1.0, 1.1 y 1.2 V vs. Ag/AgCl. El depósito de las películas se realizó por un tiempo de 3600 s, tiempo en el que se logra transferir una carga de 1.0 C del electrolito al electrodo de trabajo, el sustrato de vidrio/ITO.

En la figura 4.6 (a) se muestra la carga Q (C) transferida al electrodo de trabajo en función del tiempo (s), que se puede asociar directamente a la cantidad de material depositado en el

sustrato de vidrio/ITO (ET). Mientras que en la figura 4.6 (b) se puede observar como disminuye la corriente hasta un mínimo cuando la carga Q alcanza un valor de 0.4 C, el cual coincide con el valor de 0.4 C de la figura 4 (a) en el que se observa un comportamiento lineal de la carga en función del tiempo. Este comportamiento es similar para todas las películas delgadas de MgF_2 depositadas a diferentes potenciales; desde 0.9 V hasta 1.2 V vs Ag/AgCl.

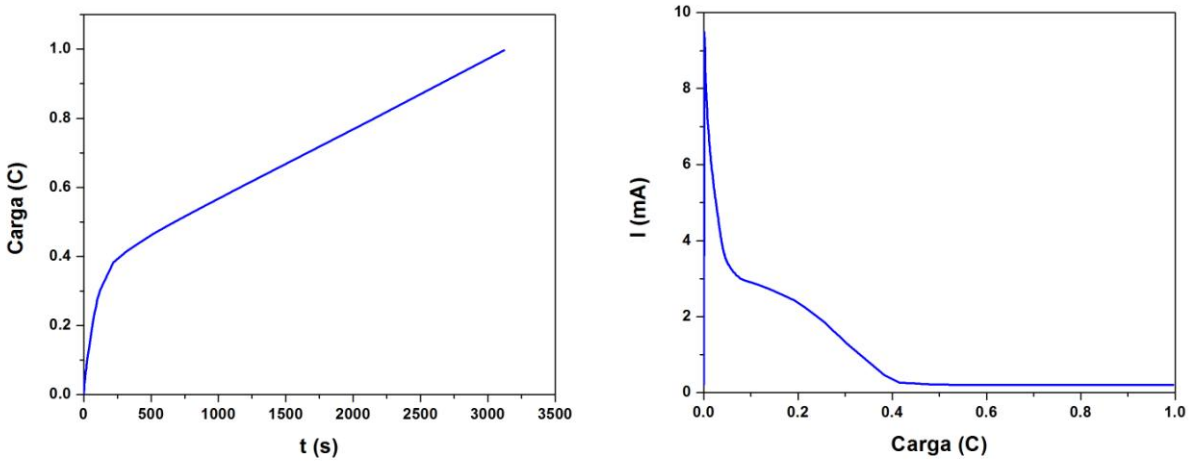

Figura 4.6: *Cronocoulometría del sistema electroquímico basado en Mg-F utilizado para el depósito de películas delgadas de MgF_2*

Una vez obtenidas las muestras de películas delgadas de MgF_2 a diferentes potenciales, se seleccionaron las que presentaban mejores características de adherencia, siendo estas las depositadas a 1.0 V y a 1.2 V vs Ag/AgCl. Posteriormente, se procedió a realizar la caracterización de las mismas para determinar sus propiedades físicas y químicas.

4.3.2 Resultados de SEM y EDS

Las películas delgadas de MgF_2 depositadas a 1.0 V y a 1.2 V vs Ag/AgCl se analizaron mediante la técnica de SEM para estudiar su morfología y así su composición química se determinó por EDS.

En la figura 4.7 se presentan imágenes del SEM de las muestras de MgF_2 depositadas a 1.0 V (vs Ag/AgCl) a diferentes amplificaciones: (a) a 1000x se puede observar que las películas son uniformes en su crecimiento, (b) a 5000x con algunos crecimientos irregulares pero similares en contraste con el fondo, (c) a 10 000x aparentemente las películas están formadas por partículas de tipo granular y d) 20 000x se pueden ver más detalles de la formación de las películas de MgF_2. Se observa que éstas están formadas por partículas muy pequeñas de ~100 nm y en forma de clusters.

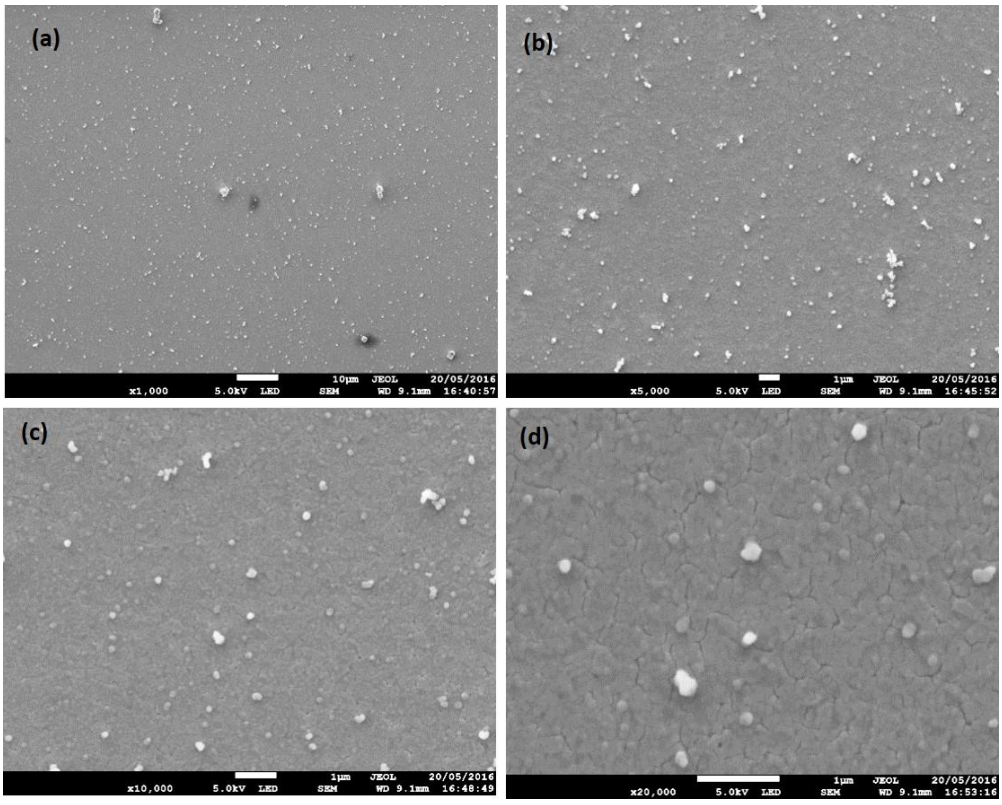

Figura 4.7: *Imágenes de SEM de las películas delgadas de MgF_2 depositadas a 1.0 V (vs Ag/AgCl) obtenidas a diferentes amplificaciones: (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 10,000x y (d) 20,000x, respectivamente.*

De acuerdo a los resultados de composición química por EDS, se observa que las películas de MgF_2 depositadas a 1.0 V, son ricas en F, es decir, su composición es no

estequiométrica como lo indica la fórmula química, ver figura 4.8. También puede verse en el espectro la presencia de una gran cantidad de oxígeno e indio, proveniente del sustrato de vidrio/ITO. Lo anterior indicaría que la película es muy delgada.

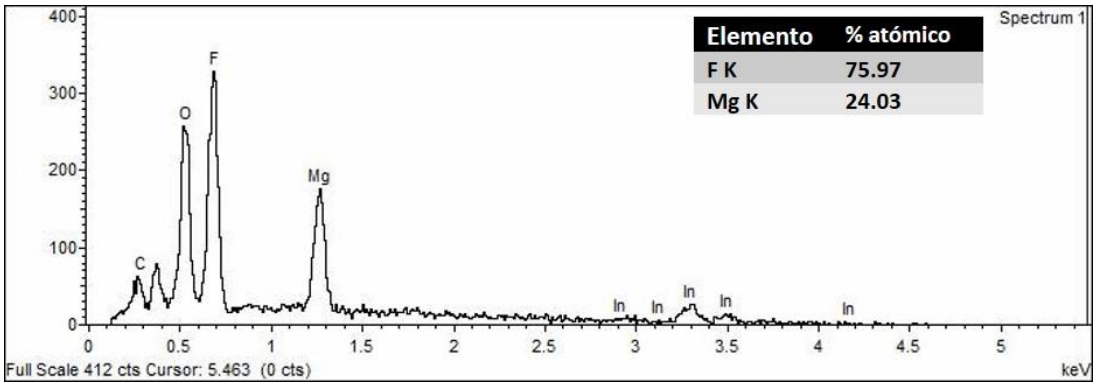

Figura 4.8: *Composición química promedio de las películas delgadas de MgF_2 depositadas a 1.0 V vs Ag/AgCl.*

Posteriormente se analizaron las muestras que también presentaban buenas características de adherencia pero depositadas a 1.2 V vs. Ag/AgCl, ver figura 4.9, donde se puede observar que el fondo es una superficie homogénea pero en la superficie de esta base se formaron partículas de forma cúbica sin orden aparente. Al realizar una amplificación sobre algunos de estos crecimientos no esperados, se puede observar como el fondo presenta la misma morfología que las películas delgadas de MgF_2 depositadas a 1.0 V vs Ag/AgCl, así mismo se confirma que estos crecimientos no deseados tienen forma cúbica tipo macla. Al realizar el análisis de composición química a alta amplificación, tomando la mayor parte del área de uno de los cubos, figura 4.10, el espectro de EDS observó una señal muy intensa de Na, indicando la presencia de una gran cantidad de Na, adicional al resto de las señales que ya se habían encontrado correspondientes al sustrato de vidrio/ITO. Este resultado indica que dadas las condiciones del depósito a un alto potencial, se haya favorecido la formación y crecimiento de NaF posiblemente, en una especie de mecanismo de competencia entre ambos, el MgF_2 y el NaF.

Lo anterior, se cree que puede ser debido al exceso de flúor presente en el electrolito, tal como lo indican los resultados de composición química de la figura 4.8, pues existe mayor

disponibilidad de iones F^- para reaccionar con el Na^+, al no haber suficiente disponibilidad de iones Mg^{2+} en la superficie del sustrato.

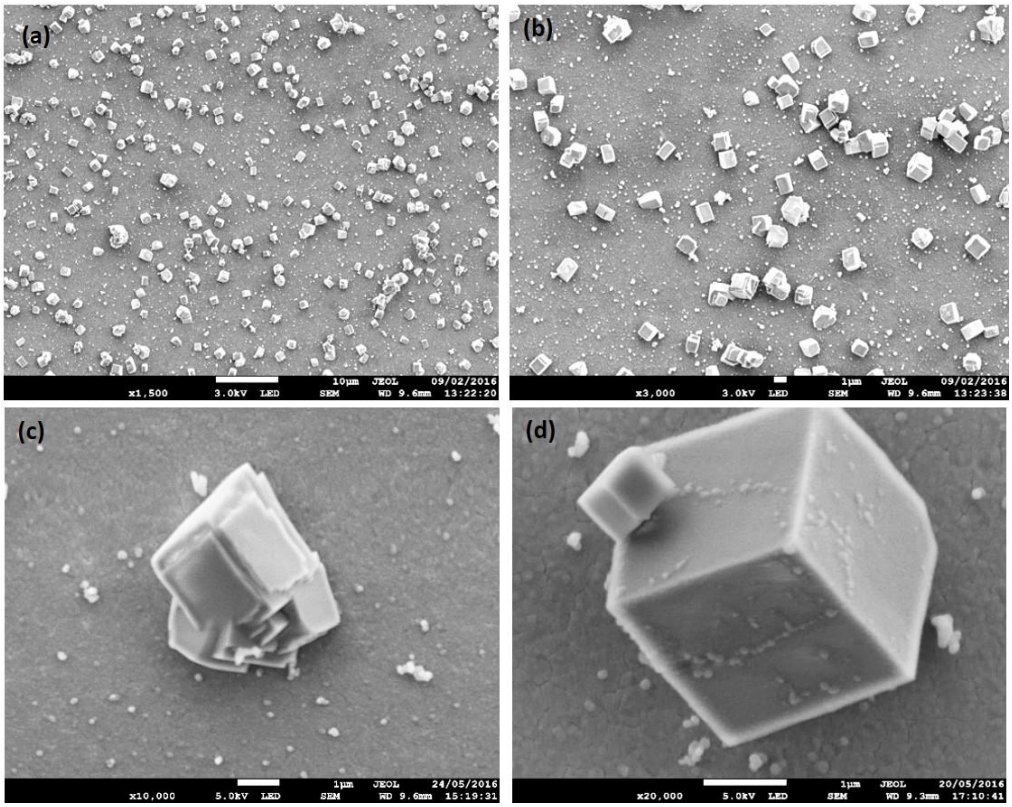

Figura 4.9: *Imágenes de SEM de las películas delgadas de MgF_2 depositadas a 1.2 V (vs Ag/AgCl) obtenidas a diferentes amplificaciones: (a) 1500x, (b) 3000x, (c) 10,000x y (d) 20,000x, respectivamente.*

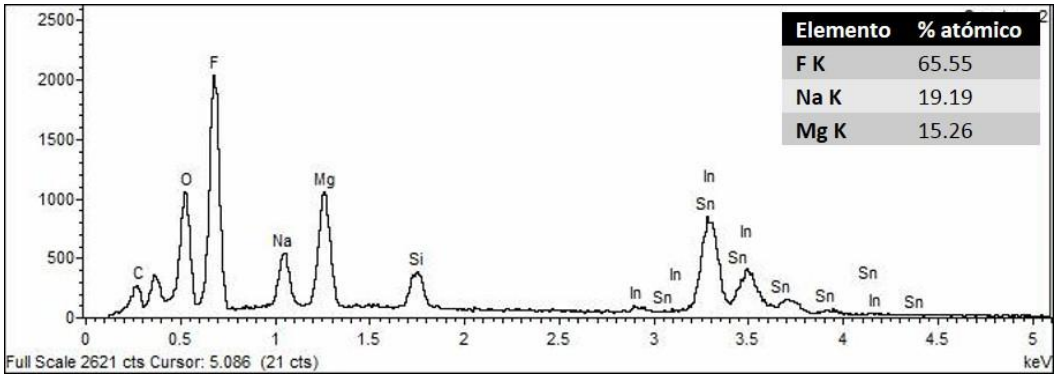

Figura 4.10: *Composición química promedio de las películas delgadas de MgF_2 depositadas a 1.2V (vs Ag/AgCl).*

4.3.3 Resultados de la caracterización óptica

Para la caracterización de sus propiedades ópticas, se realizaron las mediciones de transmitancia y de absorbancia, los resultados se presentan en la figura 4.11 (a) donde el espectro de transmitancia muestra que en parte del UV presenta un alto porcentaje de transmitancia al igual que en la zona del visible, mientras que en la zona del infrarrojo comienza a decrecer su transmitancia a razón de la disminución de la energía. En la Figura 4.11 (b) se muestra el espectro de la absorbancia, en esta gráfica se observa como su forma es casi lineal y muy cercana a cero en el intervalo del espectro de 350 nm a 1250 nm.

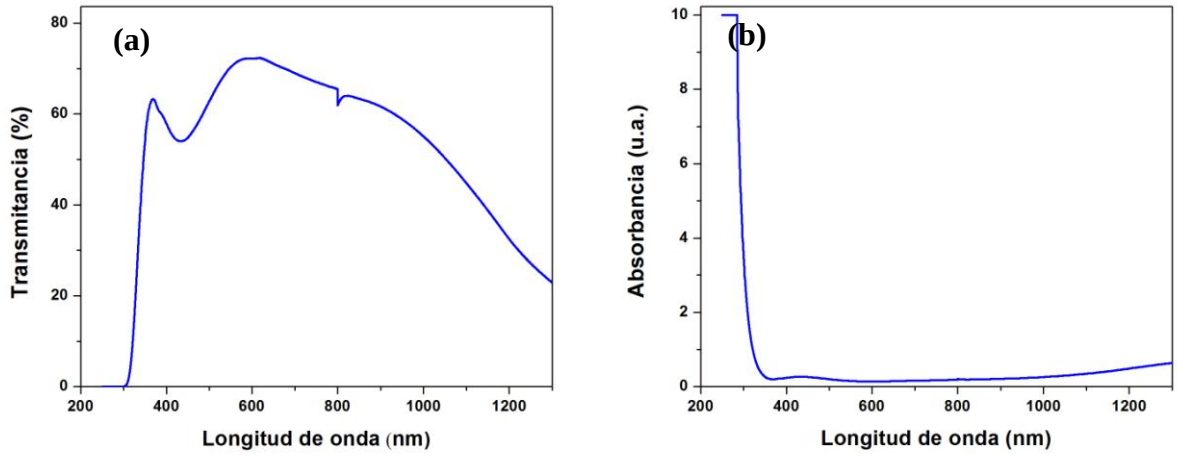

Figura 4.11: (a) *Espectro de transmitancia de la película delgada de MgF_2.* ***(b)*** *Espectro de absorción de la película delgada de MgF_2, depositada a 1V vs Ag/AgCl.*

4.3.4 Resultados de Espectroscopía Raman

Para dar mayor certeza sobre la composición química de las películas delgadas obtenidas, se realizó la caracterización por espectroscopía Raman en un intervalo de 200 a 600 cm^{-1}. En la figura 4.12 se muestra el espectro Raman de vidrio/ITO/MgF_2, que como menciona Krishnan et. al. [82] debería haber un pico alrededor en 295 y otro de 405 cm^{-1}, sin embargo menciona que la asignación de estos valores no es definitiva pues dependerá de las condiciones de la síntesis del material, como se puede observar los valores presentan un desplazamiento hacia la derecha. Del mismo modo Neelamraju et. al. [83] reporta un pico

para el MgF_2 alrededor de 300 cm^{-1}, tanto teórico como experimental y bajo técnicas de depósito que requieren de condiciones muy específicas para ser depositado.

De los otros picos presentes, se puede suponer que dadas las condiciones de depósito no existe una alta cristalinidad de las películas, así mismo se tiene una película policristalina y puede que existan diferentes fases en el material.

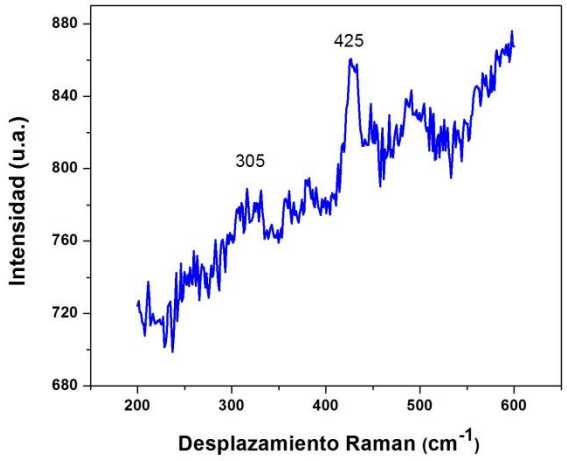

Figura 4.12: *Espectro Raman de las películas delgadas de MgF_2 depositadas a 1.0 V vs Ag/AgCl.*

4.3.5 Resultados de difracción de rayos X (XRD)

En la figura 4.13 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas de MgF_2 obtenidas a un potencial de 1.0 V vs. Ag/AgCl. En el espectro de XRD se pueden observar algunos picos de difracción correspondientes al sustrato de vidrio/ITO (PDF 00-006-0416), así mismo se observan algunos picos correspondientes a la fase tetragonal del MgF_2, de acuerdo al patrón estándar (PDF 01-070-8288). Los picos corresponden a los planos cristalográficos (101), (111) y (211) pertenecientes al grupo espacial P42/mnm y un parámetro de red a = b = 4.5128 Å y c = 2.9932 Å. También se encontraron picos adicionales que se encuentran reportados también en la fase tetragonal, de acuerdo al patrón

adicional PDF 00-041-1443, correspondientes al plano cristalográfico (210) perteneciente al grupo espacial P42/mnm y parámetros de red a = b = 4.6200 Å y c = 3.0509 Å.

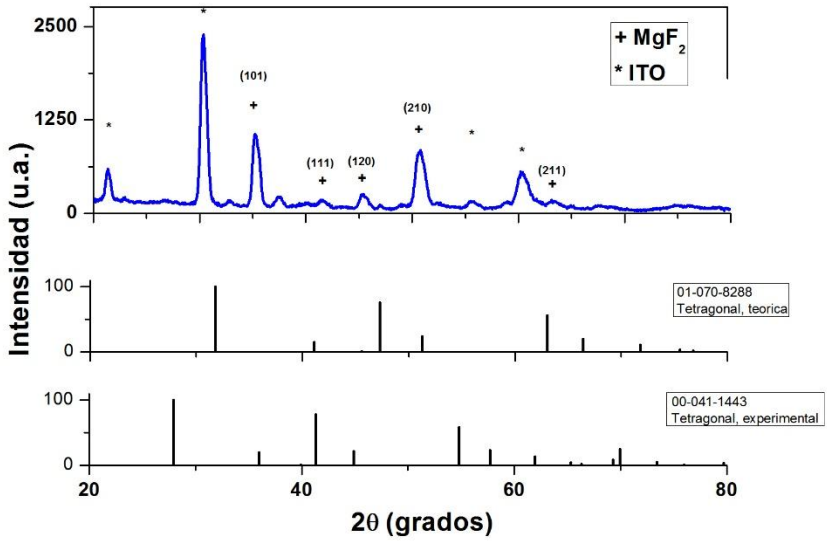

Figura 4.13: *Patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas de MgF_2 depositadas a 1.0 V vs Ag/AgCl.*

Los picos adicionales pudiesen deberse a la presencia de otras fases secundarias, se puede suponer se generan a partir de que los resultados de EDS nos muestran un exceso de F^-, lo que podría formar fases secundarias o incluso presencia de otros fluoruros, adicional a los átomos de flúor que se presume pudiera presentarse en las fronteras de grano.

4.4 Películas delgadas de CaF_2

4.4.1 Resultados de la caracterización electroquímica: voltametría cíclica y cronocoulometría

Para el caso de las películas delgadas de CaF_2 se realizaron estudios de voltametría cíclica utilizando el mismo sistema de tres electrodos descrito previamente. Las mediciones de VC se realizaron en baños electrolíticos similares a los descritos en la sección 3.4, los cuales contienen: 0.02 M $CaCl_2$, 0.02 M EDTA, 0.1 M de Ascorbato de sodio, 0.08 M de NH_4F y 0.1 M de NaOH a un pH de 7.00 y una temperatura de operación del sistema de 50 °C. La composición y condiciones del baño son similares a los baños utilizados para el depósito de las películas delgadas de MgF_2. Las VC se realizaron en el intervalo de potenciales de 0 a 2.0 V a una velocidad de 10 mV/s. Los barridos de potencial subsecuente se realizaron inmediatamente después de las mediciones iniciales.

Como se puede observar en la figura 4.14 en el primer ciclo de la VC de la solución electrolítica del sistema Ca-F, hasta alrededor de 1.0 V vs. Ag/AgCl, la gráfica presenta un comportamiento resistivo y ahí es donde se presenta el primer cambio de pendiente que obedece a un pico anódico, que se encuentra presente por la oxidación del ion ascorbato en presencia de los iones metal, tal como se describió en el mecanismo de reacción en la sección 3.5. Una vez liberados los iones de Ca^{2+} reaccionan con los iones de F^{-}, y es en este intervalo de potencial de 1.0 V hasta 1.1 V donde se puede inferir se está llevando a cabo la reacción química que da lugar a la nucleación y el crecimiento de la película delgada de CaF_2. Posteriormente alrededor de 1.3 V se genera el segundo cambio de pendiente; así el comportamiento de la curva vuelve a ser resistivo hasta alcanzar el potencial de inversión. De esta manera con el estudio de VC se puede establecer el intervalo de potenciales donde sería posible llevar a cabo la formación del CaF_2, que en este caso está entre 1.0 y 1.3 V vs. Ag/AgCl.

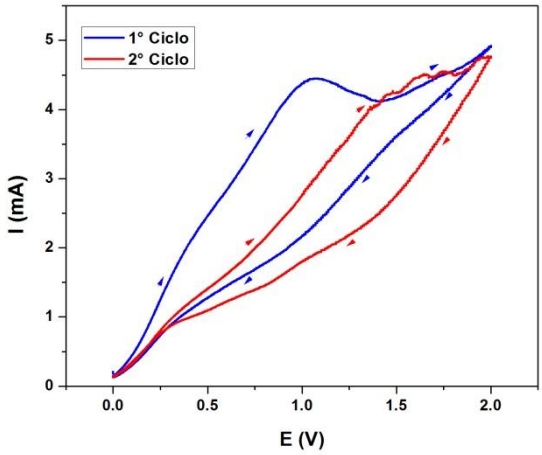

Figura 4.14: *Resultados de la **v**oltametría cíclica de la solución electrolítica del sistema Ca-F para los 2 primeros ciclos.*

Una vez que se ha alcanzado el potencial máximo, y este se invierte para regresar a su valor mínimo, la curva no muestra ningún cambio de pendiente, lo que claramente nos muestra que no hay reversibilidad en el proceso ni están ocurriendo procesos redox en el electrolito. Posteriormente al realizar el segundo ciclo no se observan cambios de pendiente, más bien existe nuevamente un comportamiento resistivo, que si bien la técnica de VC no consume gran cantidad del analito, en el sustrato de vidrio/ITO ya se ha formado un recubrimiento de Ca-F, es decir las condiciones iniciales del sustrato han cambiado. Debido a la presencia del recubrimiento de Ca-F el proceso de oxidación del ion ascorbato en la interfaz electrodo/electrolito y la evolución del mecanismo de reacción de Ca^{2+} y F^{-} ya no ocurre de manera similar al primer ciclo.

Una vez establecido el intervalo de potenciales, que permitirá la formación y crecimiento de las películas delgadas de CaF_2, se procedió a realizar varios experimentos utilizando diferentes potenciales anódicos. Para ello se utilizó la cronocoulometría (CC), la cual como se mencionó anteriormente, permite realizar el depósito de las películas de CaF_2 a un valor de potencial constante. Los depósitos se realizaron a 1.0, 1.1, 1.2 y 1.3 V vs. Ag/AgCl. El depósito de las películas se realizó por un tiempo de 3600 s, tiempo en el que se logra transferir una carga de 3.0 C del electrolito al electrodo de trabajo, el sustrato de vidrio/ITO.

En la figura 4.15 (a) se muestra la gráfica de la carga Q (C) transferida al sustrato de vidrio/ITO en función del tiempo (s), que se puede asociar directamente la cantidad de material depositado. Mientras que en la figura 4.15 (b) se puede observar como disminuye la corriente hasta un mínimo cuando la carga Q es de aproximadamente 0.5 C que coincide cuando en el grafico (a) se comporta de manera lineal. Este comportamiento es similar para todas las películas delgadas de CaF_2 depositadas a diferentes potenciales, desde 1.0 V hasta 1.3 V vs Ag/AgCl.

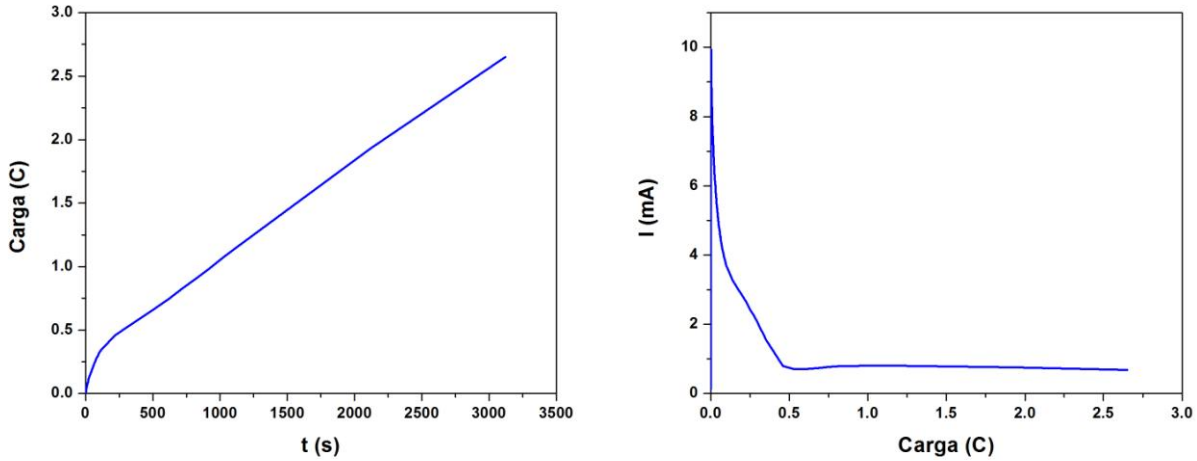

Figura 4.15: *Cronocoulometría del sistema electroquímico basado en Ca-F utilizado para el depósito de películas delgadas de CaF_2.*

Una vez obtenidas las películas delgadas de CaF_2 a diferentes potenciales, se seleccionaron las que presentaban mejores características de adherencia, siendo estas las depositadas a 1.1 V y 1.3 V vs. Ag/AgCl. Posteriormente, se procedió a realizar la caracterización de las mismas para determinar sus propiedades físicas y químicas.

4.4.2 Resultados de caracterización SEM y EDS

Las películas delgadas de CaF_2 depositadas a 1.1 V y 1.3 V vs. Ag/AgCl se analizaron mediante la técnica de SEM para estudiar su morfología y su composición química se determinó por EDS.

En la figura 4.16 se presentan imágenes del SEM de las muestras de CaF_2 depositadas a 1.1 V vs. Ag/AgCl a diferentes amplificaciones: a 2000x se puede observar que las películas son uniformes en su crecimiento, aparentemente formadas por partículas de tipo granular aglomeradas de tamaño ~ 500 a 700 nm, formando un recubrimiento denso. A mayores amplificaciones se puede observar que estas partículas granulares están a su vez formadas por partículas todavía más pequeñas de tamaño ~ < 100 nm. A una amplificación de 20,000x se puede observar que las películas presentan fracturas y claramente pueden observarse las fronteras de grano y que cada grano está constituido por partículas nanométricas.

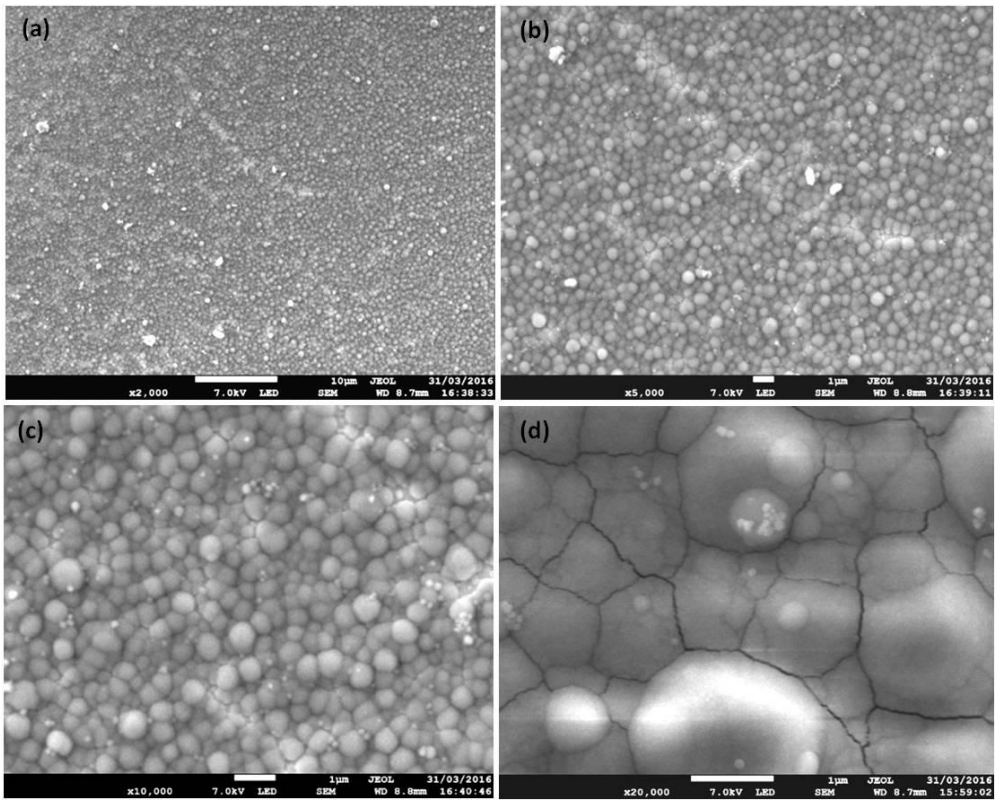

Figura 4.16: *Imágenes de SEM de las películas delgadas de CaF_2 depositadas a 1.1 V vs. Ag/AgCl obtenidas a diferentes amplificaciones: (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10,000x y (d) 20,000x, respectivamente.*

De acuerdo a los resultados de composición química por EDS, se observa que las películas de CaF_2 depositadas a 1.1 V vs Ag/AgCl, son ricas en flúor, es decir, su composición es no estequiométrica como lo indica la fórmula química, ver figura 4.17. A diferencia de la película delgada de MgF_2, en esta no se observa señal del sustrato, pues tomando en cuenta que la técnica es de volumen se requeriría un voltaje mayor para poder observar dichas señales de alta energía, por lo que se asume que el espesor de la película de CaF_2 impide que las señales de baja energía sean detectadas.

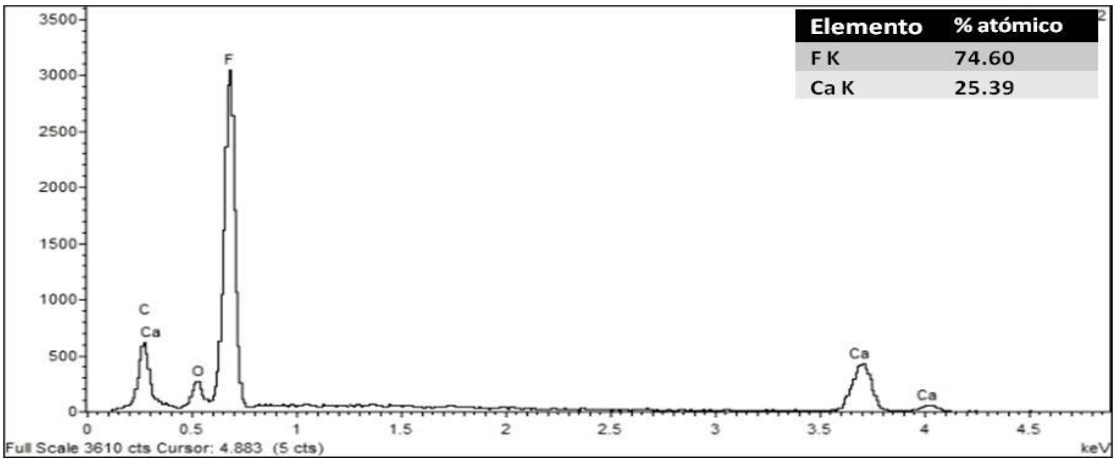

Figura 4.17: *Composición química promedio de las películas delgadas de CaF_2 depositadas a 1.1 V vs Ag/AgCl.*

Posteriormente se analizaron las muestras que también presentaban buenas características de adherencia pero depositadas a 1.3 V vs Ag/AgCl, ver figura 4.18, donde se puede observar que el fondo es una superficie homogénea y aparentemente formada por partículas de tipo granular, sin embargo se pueden observar diferencias de contraste y aunque la imagen es en dos dimensiones, es perceptible el relieve que existe por la diferencia de tamaño de partículas entre ellas. También se pueden observar agregados que contrastan la imagen con el fondo, al realizar una amplificación sobre algunos de estos crecimientos no esperados, se puede observar como el fondo presenta la misma morfología que las películas delgadas de CaF_2 depositadas a 1.1 V vs Ag/AgCl, pero algunos agregados de mayor tamaño se perciben con apariencia rectangular. Al realizar un análisis de composición química por EDS a una alta amplificación, figura 4.19, se detectó la señal de Na, indicando la presencia de una gran cantidad de Na (19.19 % at), adicional al resto de las señales que

ya se habían encontrado anteriormente correspondientes al sustrato de vidrio/ITO. Lo cual nos hace suponer que la película de CaF_2 depositada a 1.3 V es muy delgada. Al igual que en el caso anterior de las películas delgadas de MgF_2, este resultado de EDS indica que las condiciones de depósito están favoreciendo no solamente la formación de CaF_2 sino también la formación de fases secundarias de NaF, las cuales se supone podrían estar creciendo al mismo tiempo en una especie de competencia entre ambas fases: CaF_2 y NaF. Lo anterior, se cree que puede ser debido al exceso de iones de F^- presente en el electrolito, tal como lo indican los resultados de composición química de la figura 4.19. Al existir una gran disponibilidad de iones de F^- éstos pueden reaccionar con los iones de Na^+ presentes también en la solución, y al no haber suficiente disponibilidad de iones Ca^{2+} cerca de la interfaz electrodo/electrolito, estaría así dando lugar a la formación de ambas fases al mismo tiempo.

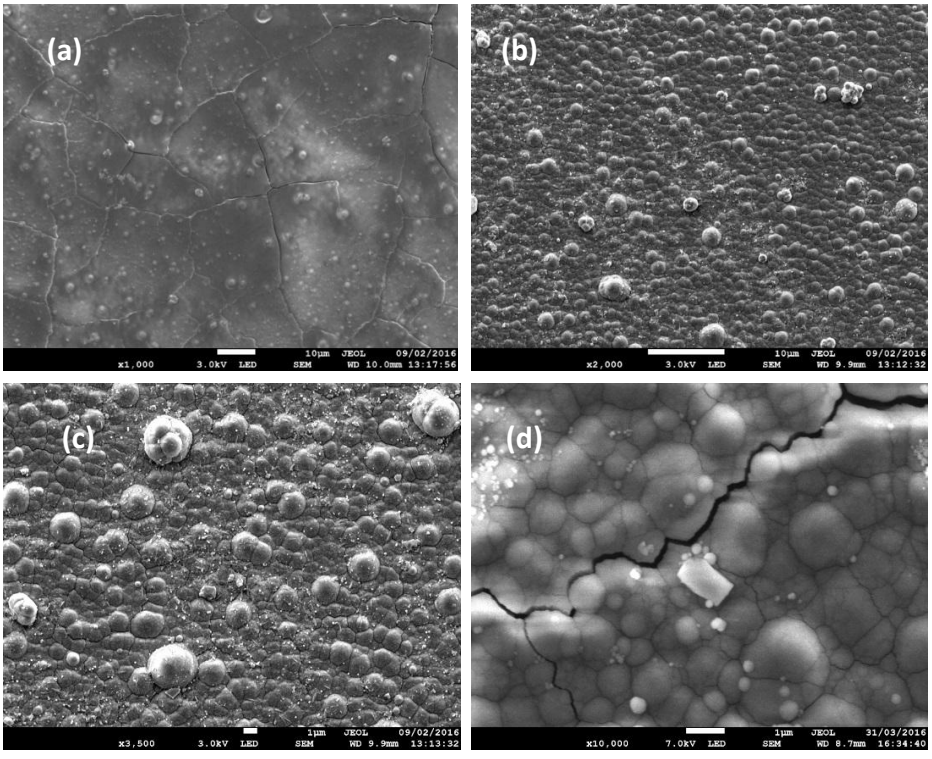

Figura 4.18: *Imágenes de SEM de las películas delgadas de CaF_2 depositadas a 1.3V vs Ag/AgCl.*

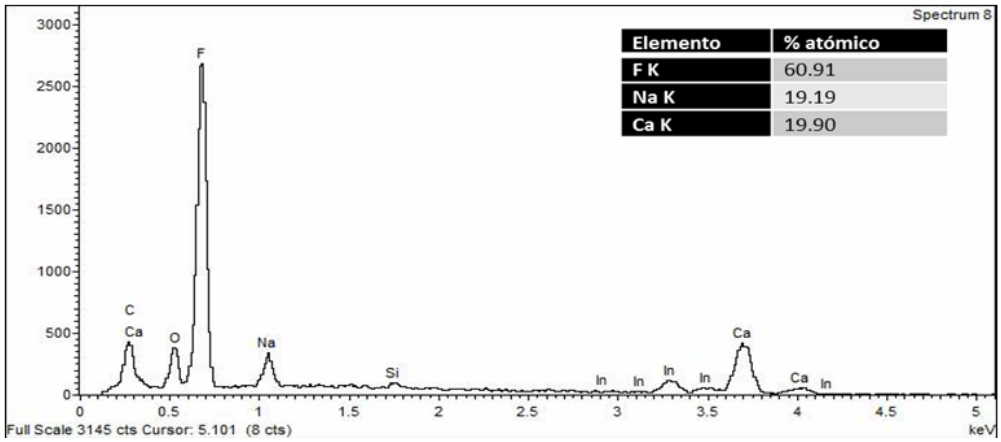

Figura 4.19: *Composición química promedio de las películas delgadas de CaF_2 depositadas a 1.3V vs Ag/AgCl.*

4.4.3 Caracterización óptica

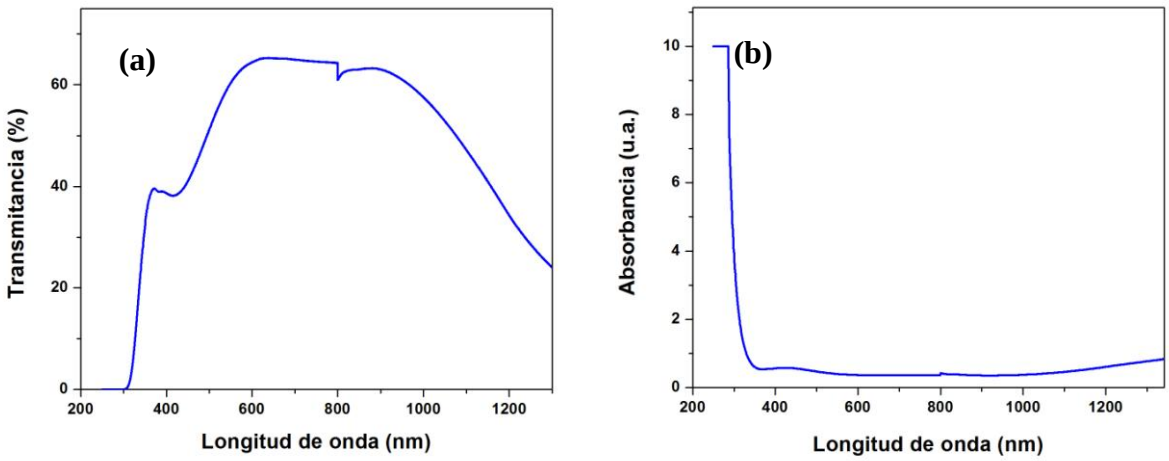

Figura 4.20: (a) *Espectro de transmitancia de la película delgada de CaF_2.* ***(b)*** *Espectro de absorción de la película delgada de CaF_2, depositada a 1.1 V vs. Ag/AgCl.*

Para la caracterización de sus propiedades ópticas, se realizaron mediciones de transmitancia y de absorbancia, los resultados se presentan en la figura 4. 20 (a) donde el espectro de transmitancia muestra que en parte del UV presenta un alto porcentaje de

transmitancia al igual que en la zona del visible, mientras que en la zona del infrarrojo comienza a decrecer su transmitancia a razón de la disminución de la energía. En la Figura 4.20 (b) se muestra el espectro de la absorbancia, en esta gráfica se observa como su forma es casi lineal y muy cercana a cero en el intervalo del espectro de 350 nm a 1250 nm.

4.4.4 Espectroscopía Raman

Se realizó la caracterización por espectroscopía Raman en un intervalo de 200 a 600 cm^{-1}. En la figura 4.21 se muestra el espectro Raman del sustrato de vidrio/ITO/CaF_2, que de acuerdo a la literatura [84, 85, 86, 87] el pico correspondiente a CaF_2 se encuentra alrededor de 320 cm^{-1}, aunque de acuerdo a lo reportado, los métodos de preparación han sido bajo condiciones muy específicas, incluso empleado a nivel industrial como soportes para análisis por espectroscopía Raman [88]. Se puede suponer que debido al método empleado para depositarlo, así como la pureza de los reactivos pudiesen influir en la baja cristalinidad, por ello el ancho del pico situado alrededor de 320 cm^{-1}.

De los otros picos presentes, se puede suponer que dadas las condiciones de depósito no existe una alta cristalinidad de las películas, así mismo se tiene una película policristalina y puede que existan diferentes fases en el material e incluso considerando que la técnica es de análisis superficial, y considerando que son películas delgadas, puede haber penetración hasta en espesores de 2 μm, logrando incluso obtener alguna señal del sustrato de vidrio.

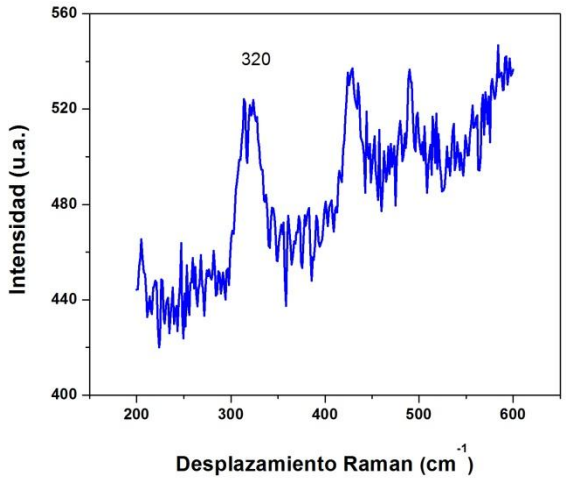

Figura 4.21: *Espectro Raman de las películas delgadas de CaF_2 depositadas a 1.1 V vs Ag/AgCl.*

4.4.5 Resultados de difracción de rayos X (XRD)

En la figura 4.22 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas de CaF_2 obtenidas a un potencial de 1.1 V vs. Ag/AgCl. En el espectro de XRD se pueden observar algunos picos de difracción correspondientes al sustrato de vidrio/ITO (PDF 00-006-0416), así mismo se observan algunos picos correspondientes a la fase cubica del CaF_2, de acuerdo al patrón estándar (PDF 01-087-0971). Los picos corresponden a los planos cristalográficos (111), (220), (311), (400) y (331) pertenecientes al grupo espacial Fm3m y con un parámetro de celda a = 5.4712 Å.

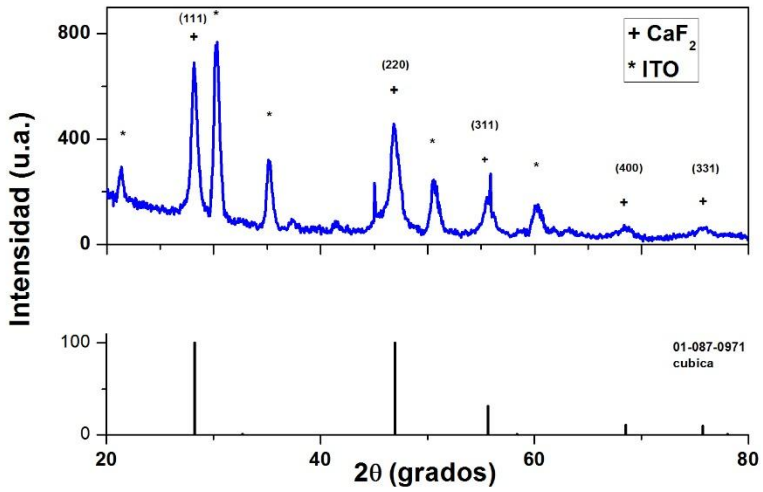

Figura 4.22: *Patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas de CaF_2 depositadas a 1.1V vs Ag/AgCl.*

Cabe mencionar que si bien en los resultados de composición química se ve una desviación de la estequiometría, de acuerdo al patrón de difracción de rayos-X coinciden los picos con los resultados obtenidos de la película delgada electrodepositada. La intensidad y forma de los picos nos da la idea de que el material logró cristalizar de una manera adecuada, formando una película delgada de CaF_2 policristalina sin dirección de crecimiento preferencial. Esta técnica complementa las anteriores para poder corroborar el material depositado.

4.5 Películas delgadas de SrF_2

4.5.1 Resultados de la caracterización electroquímica: voltametría cíclica y cronocoulometría.

Para el caso de las películas delgadas de SrF_2 se realizaron estudios de voltametría cíclica utilizando el mismo sistema de tres electrodos descrito previamente. Las mediciones de VC se realizaron en baños electrolíticos similares a los descritos en la sección 3.4, los cuales contienen: 0.02 M $SrCl_2$, 0.02 M EDTA, 0.1 M de Ascorbato de sodio, 0.08 M de NH_4F y 0.1 M de NaOH a un pH de 7.00 y una temperatura de operación del sistema de 50 °C. La composición y condiciones del baño son similares a los baños utilizados para el depósito de las películas delgadas de CaF_2. Las VC se realizaron en el intervalo de potenciales de 0 a 2.0 V a una velocidad de 10 mV/s. Los barridos de potencial subsecuente se realizaron inmediatamente después de las mediciones iniciales.

Como se puede observar en la figura 4.23 en el primer ciclo de la VC de la solución electrolítica del sistema Sr-F, hasta alrededor de 0.8 V vs. Ag/AgCl, la gráfica presenta un comportamiento resistivo y ahí es donde se presenta el primer cambio de pendiente que obedece a un pico anódico, que se encuentra presente por la oxidación del ion ascorbato en presencia de los iones metal, tal como se describió en el mecanismo de reacción en la sección 3.5. Al aumentar el potencial, se observa que la corriente I disminuye, este se debe a que la capa de difusión se aleja de la superficie del electrodo, posiblemente generada por que en ese valor de potencial E no se está llevando a cabo la oxidación del ion ascorbato y por consecuencia no se generan las condiciones para que el depósito y crecimiento de las películas de SrF_2 se lleve a cabo. Posteriormente al seguir aumentando el potencial se observa nuevamente un aumento de corriente generada por la oxidación del ion ascorbato generando nuevamente las condiciones necesarias para el depósito que se encuentra presente por la oxidación del ion ascorbato. Cuando la corriente vuelve a alcanzar un máximo se forma otro pico anódico y al seguir aumentando el potencial la corriente I disminuye rápidamente en función del potencial hasta alcanzar el potencial de inversión.

De acuerdo a los resultados de VC para el sistema del Sr-F se tiene que es posible realizar el depósito de películas de SrF_2 en el intervalo de potenciales de 0.8 a 1.3 V vs. Ag/AgCl, ya que una vez liberados los iones de Sr^{2+} éstos reaccionan con los iones de F^-, y es en este intervalo de potencial donde se puede inferir se está llevando a cabo la reacción química que da lugar a la nucleación y el crecimiento de la película delgada de SrF_2. Posteriormente a potenciales mayores se observa que la corriente va disminuyendo hasta alcanzar el potencial de inversión.

Para el retorno correspondiente a la corriente catódica, no se generan cambios de pendiente, lo que indica que no hay reversibilidad en el proceso.

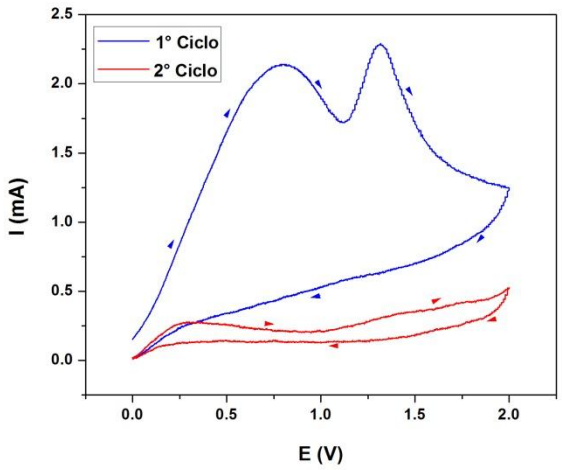

Figura 4.23: *Resultados de la voltametría cíclica de la solución electrolítica del sistema Sr-F para los 2 primeros ciclos.*

En el segundo ciclo, el comportamiento es meramente resistivo dadas las condiciones del sustrato, pues si bien la voltametría no consume en mayor cantidad el analito como una coulometría, si existe ya un depósito en el sustrato que cambia las condiciones del mismo.

Una vez determinado el potencial donde comienza la oxidación del ion ascorbato para dar lugar a la formación de la película delgada de SrF_2, se realizó el depósito mediante la técnica electroquímica de cronocoulometría en un intervalo de potenciales de 0.8 a 1.3 V vs Ag/AgCl, a un tiempo de 3600s o hasta alcanzar 1.0 C transferidos al sustrato de vidrio/ITO.

En la figura 4.24 (a) se muestra la gráfica de la carga Q (C) transferida al sustrato de vidrio/ITO en función del tiempo (s), que se puede asociar directamente la cantidad de material depositado. De la Figura 4.24 (a) se puede observar un aumento considerable de la carga muy rápido de 0 a 0.7 C, antes de los 1000s, y después de ello se mantiene casi constante por el resto del tiempo de depósito. Mientras que en la figura 4.24 (b) se puede observar como disminuye la corriente casi de manera exponencial hasta 0.7 C y después tiende a cero en función de la carga. Esto podría estar indicando que ya no se está llevando a cabo el depósito del material sobre el sustrato o bien que tan pronto se deposita este es removido del sustrato. Este comportamiento es similar para todas las películas delgadas de SrF_2 depositadas a diferentes potenciales, desde 0.8V hasta 1.3 V vs. Ag/AgCl.

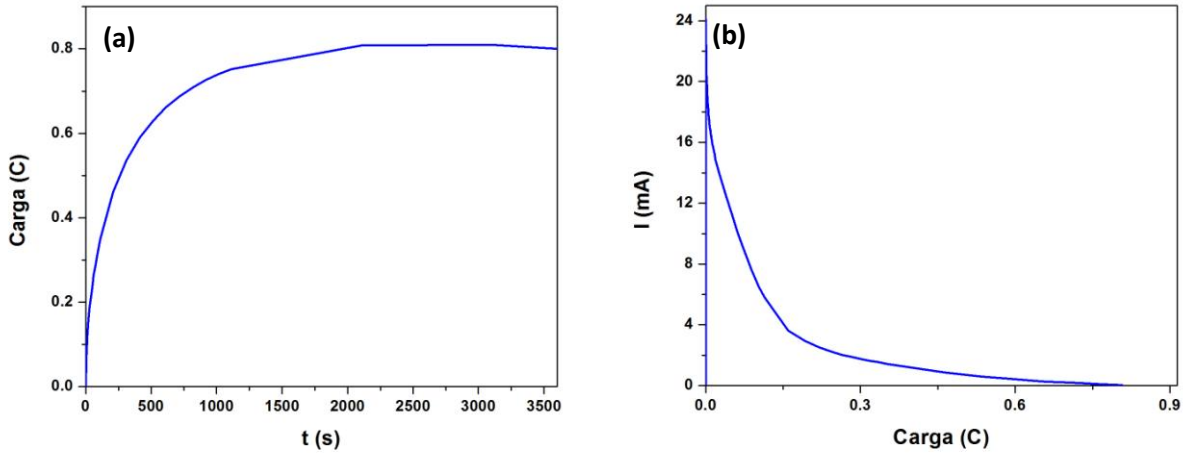

Figura 4.24: *Cronocoulometría del sistema electroquímico basado en Sr-F utilizado para el depósito de películas delgadas de SrF_2.*

4.5.2 Resultados de la caracterización SEM y EDS

Una vez depositadas las muestras a diferentes potenciales desde 0.8V y a 1.3 V vs. Ag/AgCl, se realizó una selección de ellas y se eligieron las que presentaban nuevamente mejores características físicas de adherencia. Se analizaron mediante la técnica de SEM para poder determinar la morfología de las películas delgadas de SrF_2, así mismo se obtuvo la composición química por EDS.

En la figura 4.25 se presentan imágenes del SEM de las muestras de SrF_2 depositadas a 0.9V vs. Ag/AgCl a diferentes amplificaciones: a 2000x se puede observar que las películas son uniformes en su crecimiento aparentemente homogéneas formadas por partículas de tipo granular aglomeradas de tamaño ~ 200 a 500 nm, formando un recubrimiento denso y en algunas zonas con islas de exceso de material. A mayores amplificaciones se puede observar que estas partículas granulares están a su vez formadas por partículas todavía más pequeñas de tamaño ~ < 100 nm, incluso a una amplificación de 20 000x se aprecian estas partículas formadas por otras más pequeñas igualmente de tipo granular y aunque se pueden observar algunas fracturas, estas se pueden asociar a que son en las zonas donde se depositó mayor material y existe tensión superficial del sustrato. También se observa que cada partícula está constituida por partículas nanométricas.

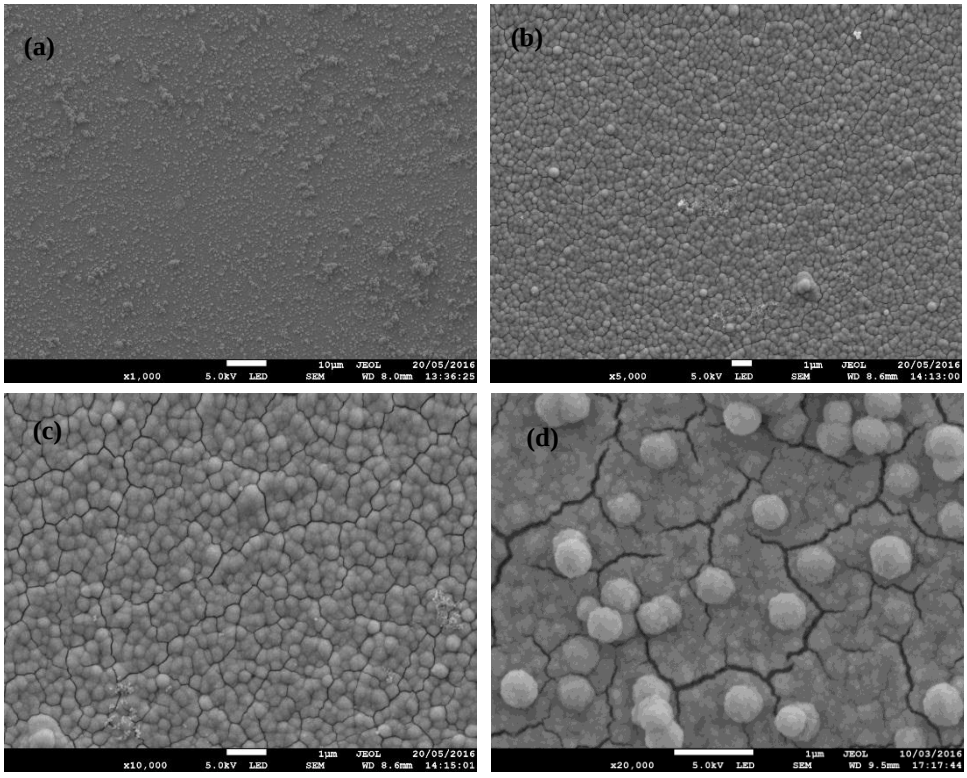

Figura 4.25: *Imágenes de SEM de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 0.9 V vs. Ag/AgCl obtenidas a diferentes amplificaciones: (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 10,000x y (d) 20,000x, respectivamente.*

De acuerdo a los resultados de composición química por EDS, se observa que las películas de SrF_2 depositadas a 0.9 V, también son ricas en F, es decir, su composición es no estequiométrica como lo indica la fórmula química, ver figura 4.26. También puede verse en el espectro la presencia de una gran cantidad de oxígeno, posiblemente proveniente del sustrato de vidrio/ITO.

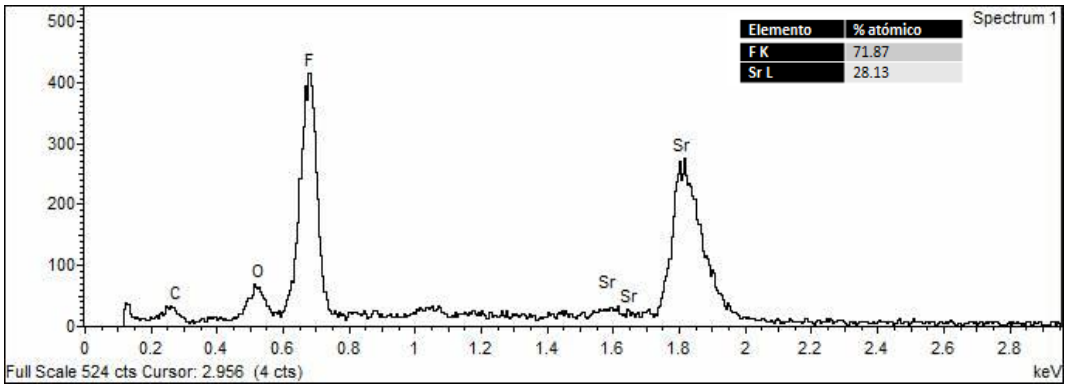

Figura 4.26: *Composición química promedio de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 0.9 V vs Ag/AgCl.*

Posteriormente se analizaron las muestras que también presentaban buenas características de adherencia pero depositadas a 1 V y a 1.3 V vs Ag/AgCl, ver figuras 4.27 y 4.28, respectivamente, donde se puede observar que el fondo es una superficie homogénea y aparentemente formada por partículas de tipo granular, se observan diferencias de contraste y a agregados en forma de clusters sobre la película. Al observar la superficie de las películas a una mayor amplificación se puede observar que estos agregados son de morfología muy similar al resto de la película cambiando aparentemente solo su tamaño. A diferencia de las otras películas de MgF_2 y CaF_2, en estas no se logran percibir que estos agregados presenten otra forma. Sin embargo al realizar un análisis de composición química por EDS a una alta amplificación, figura 4.29, se detectó la señal de Na, y dado el rango de energía en el que se realizó el análisis, no se observa señal de indio o estaño, más que el oxígeno, pudiéndosele atribuir a la señal del recubrimiento del vidrio/ITO, pues las películas de SrF_2 son muy delgadas. Al igual que en las otras películas de MgF_2 y CaF_2 se presume que se forman fases secundarias de NaF, lográndose incluso alojar en sitios intersticiales de la red.

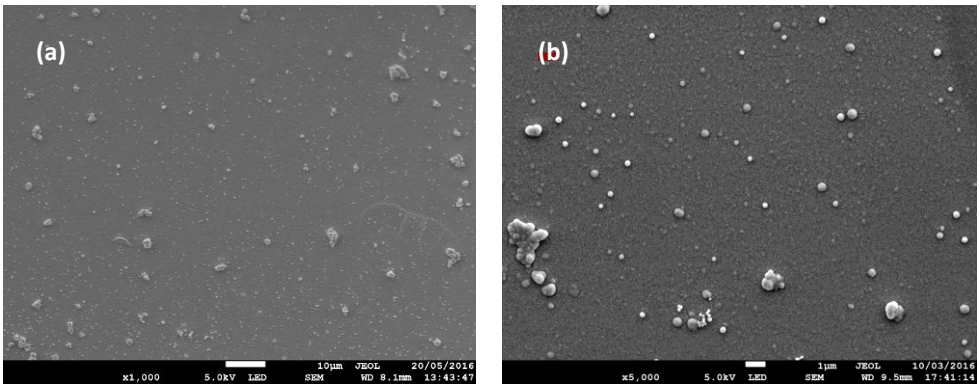

Figura 4.27: *Imágenes de SEM de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 1.0 V vs. Ag/AgCl.*

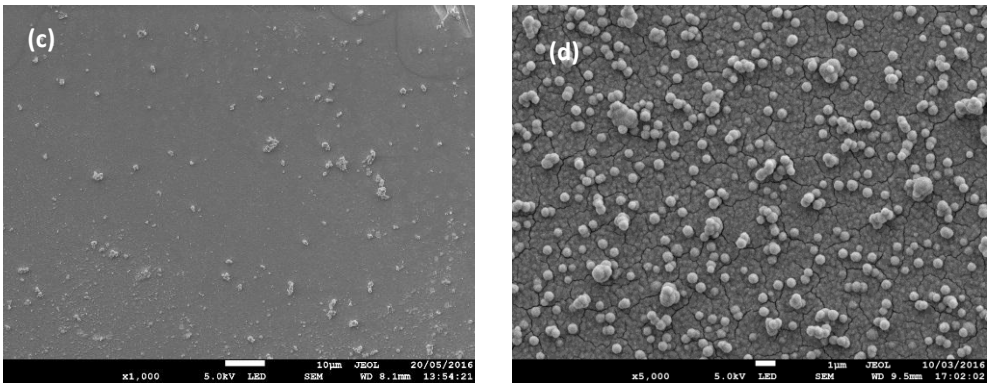

Figura 4.28: *Imágenes de SEM de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 1.3 V vs. Ag/AgCl.*

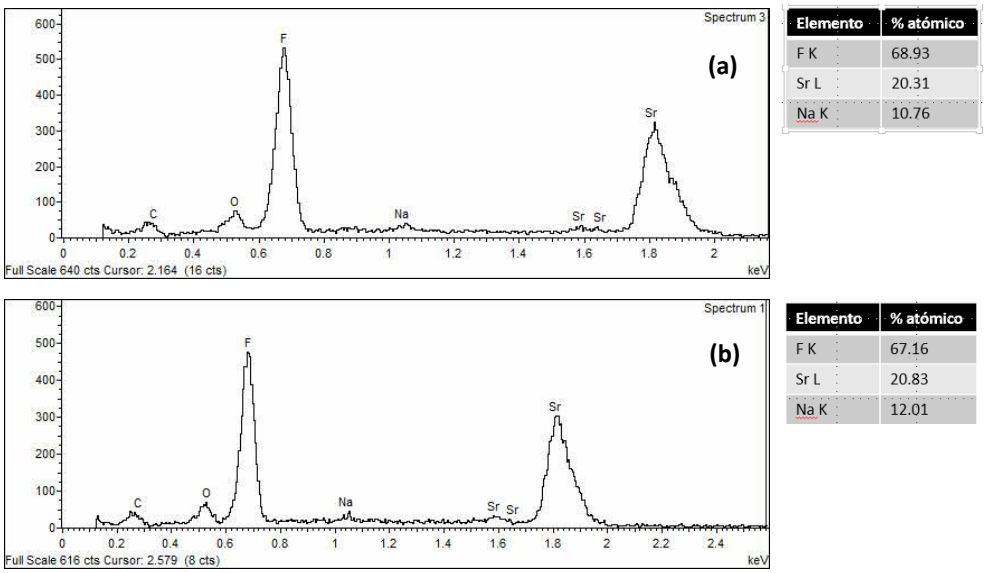

Figura 4.29: (a) *Composición química promedio de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 1.0 V vs. Ag/AgCl.* ***(b)*** *Composición química promedio de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 1.3 V vs. Ag/AgCl.*

4.5.3 Caracterización óptica

Para la caracterización de sus propiedades ópticas, se realizaron mediciones de transmitancia y de absorbancia, los resultados se presentan en la figura 4.30 (a) donde el espectro de transmitancia muestra que en parte del UV presenta un alto porcentaje de transmitancia al igual que en la zona del visible, mientras que en la zona del infrarrojo comienza a decrecer su transmitancia a razón de la disminución de la energía. En la Figura 4.30 (b) se muestra el espectro de la absorbancia, en esta gráfica se observa como su forma es casi lineal y muy cercana a cero en el intervalo del espectro de 350 nm a 1250 nm.

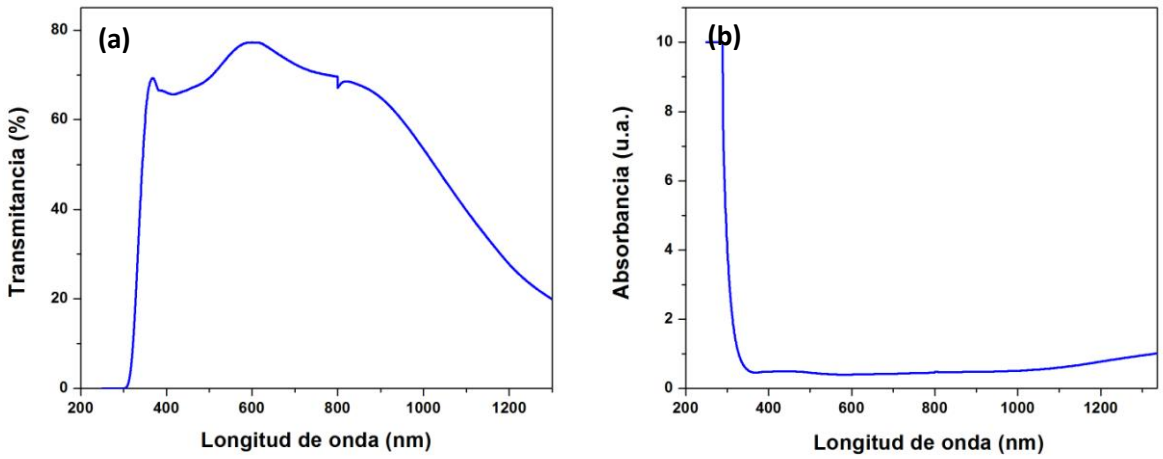

Figura 4.30: (a) *Espectro de transmitancia de la película delgada de SrF_2.* ***(b)*** *espectro de absorción de la película delgada de SrF_2, depositada a 0.9V vs Ag/AgCl.*

4.5.4 Espectroscopía Raman

Se realizó la caracterización por espectroscopía Raman en un intervalo de 200 a 600 cm^{-1}. En la figura 4.31 se muestra el espectro Raman de vidrio/ITO/SrF_2, que de acuerdo a lo reportado por Warrier et. al. [84] y Kaminskii et. al. [89] el pico correspondiente a SrF_2 se encuentra alrededor de 280 cm^{-1}. Se puede suponer que debido al método empleado para depositarlo, así como la pureza de los reactivos pudiese influir en la baja cristalinidad, por ello se puede asociar la baja intensidad y el ancho del pico situado alrededor de 280 cm^{-1}. Así mismo hay que tomar en cuenta que la técnica Raman tiene una distancia de penetración de aproximadamente 1μm y que el espesor de la película delgada de SrF_2 alcanzó apenas en promedio los 300 nm.

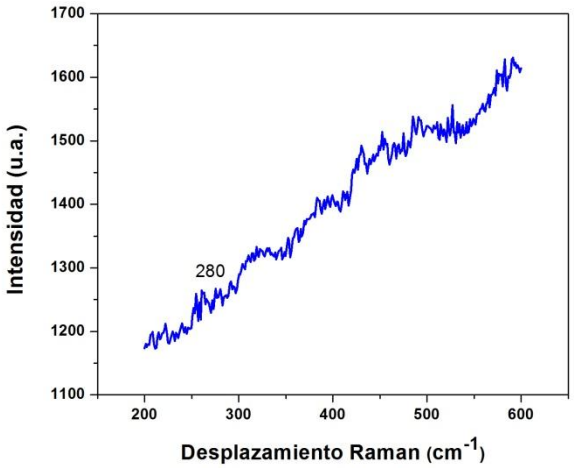

Figura 4.31: *Espectro RAMAN de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 0.9V vs Ag/AgCl.*

4.5.5 Resultados de difracción de rayos X (XRD)

En la figura 4.32 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas de SrF_2 obtenidas a un potencial de 0.9 V vs. Ag/AgCl. En el espectro de XRD se pueden observar algunos picos de difracción correspondientes al sustrato de vidrio/ITO (PDF 00-006-0416), así mismo se observan algunos picos correspondientes a la fase cubica del SrF_2, de acuerdo al patrón estándar (PDF 00-006-0262.). Los picos corresponden a los planos cristalográficos (111), (100), (220), (311) y (222) pertenecientes al grupo espacial Fm3m y con un parámetro de celda a = 5.8 Å.

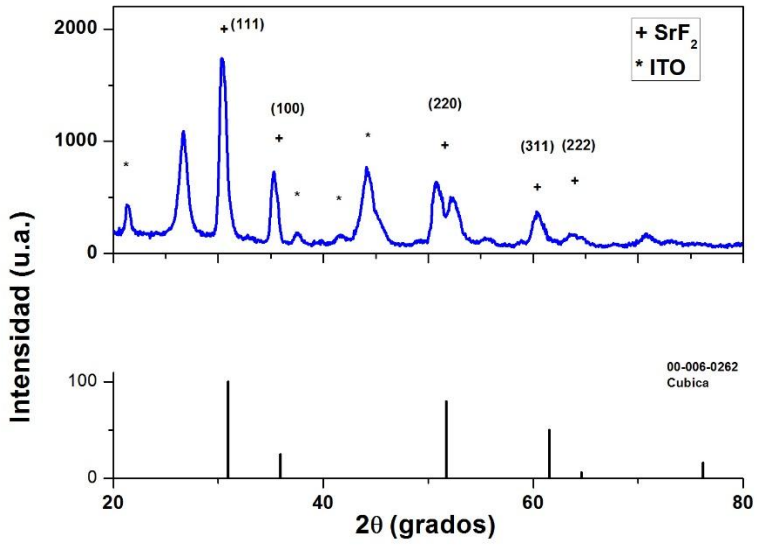

Figura 4.32: *Patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 0.9V vs Ag/AgCl.*

La intensidad y el ancho de los picos nos da la idea de que el material no logró cristalizar de una manera uniforme, formando una película delgada de SrF_2 policristalina sin dirección de crecimiento preferencial e incluso se pueden observar señales de otras fases que no corresponden a la película delgada de SrF_2.

4.6 Resultados de películas delgadas de SrF_2 variando la concentración de flúor

Se realizaron pruebas de variación de concentración, cambiando la concentración del electrolito de 4 a 1 por 3 a 1 iones de flúor/ión metálico, en este caso de estroncio, agregando solo 6 ml de fluoruro de amonio. El resto del procedimiento y los parámetros fueron controlados de la misma manera, consiguiendo así los siguientes resultados.

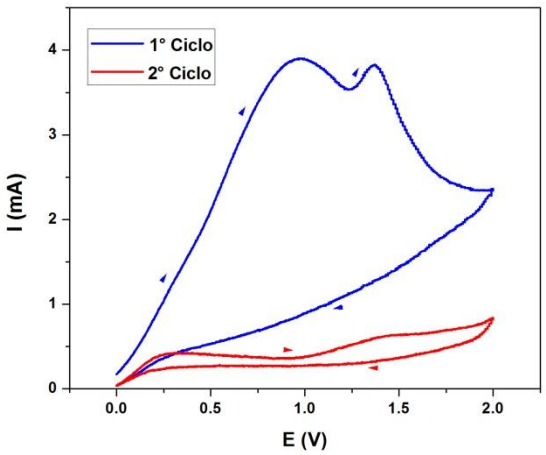

Figura 4.33: *Resultados de la voltametría cíclica de la solución electrolítica del sistema Sr-F para los 2 primeros ciclos con variación de concentración 1 a 3.*

Como se puede observar en la figura 4.33 la voltametría cíclica presenta un comportamiento similar al experimento realizado anteriormente sin los cambios en la concentración, lo que permite suponer que este cambio de concentración no cambia la interacción de cargas en el electrolito. El comportamiento de las curvas es muy similar en el rango de 0.8 a 1.3 V vs. Ag/AgCl.

Como ya se determinó en el experimento anterior, el depósito que presentó las mejores condiciones de adherencia, morfología, composición química y en el análisis estructural es

el realizado a 0.9 V vs Ag/AgCl, por lo que se replicó el experimento bajo estas condiciones para su posterior caracterización.

En la figura 4.34 se presentan imágenes del SEM de las muestras de SrF_2 depositadas a 0.9V vs. Ag/AgCl con la variación de concentración de 3 a 1 (Sr-F) a diferentes amplificaciones: en (a) a 1000x se puede observar un recubrimiento homogéneo y sin variaciones de contraste, en (b) a 5000x se observa que la película delgada se puede observar que las películas son uniformes en su crecimiento aparentemente homogéneas formadas por partículas de tipo granular aglomeradas, formando un recubrimiento denso. A mayores amplificaciones se puede observar que estas partículas granulares presentan un tamaño ~ 200 a 500 y aunque se pueden observar algunas fracturas, estas se pueden asociar a que son en las zonas donde se depositó mayor material existe tensión superficial del sustrato. No se perciben agregados que pudiesen presentar algún co-depósito de alguna fase secundaria.

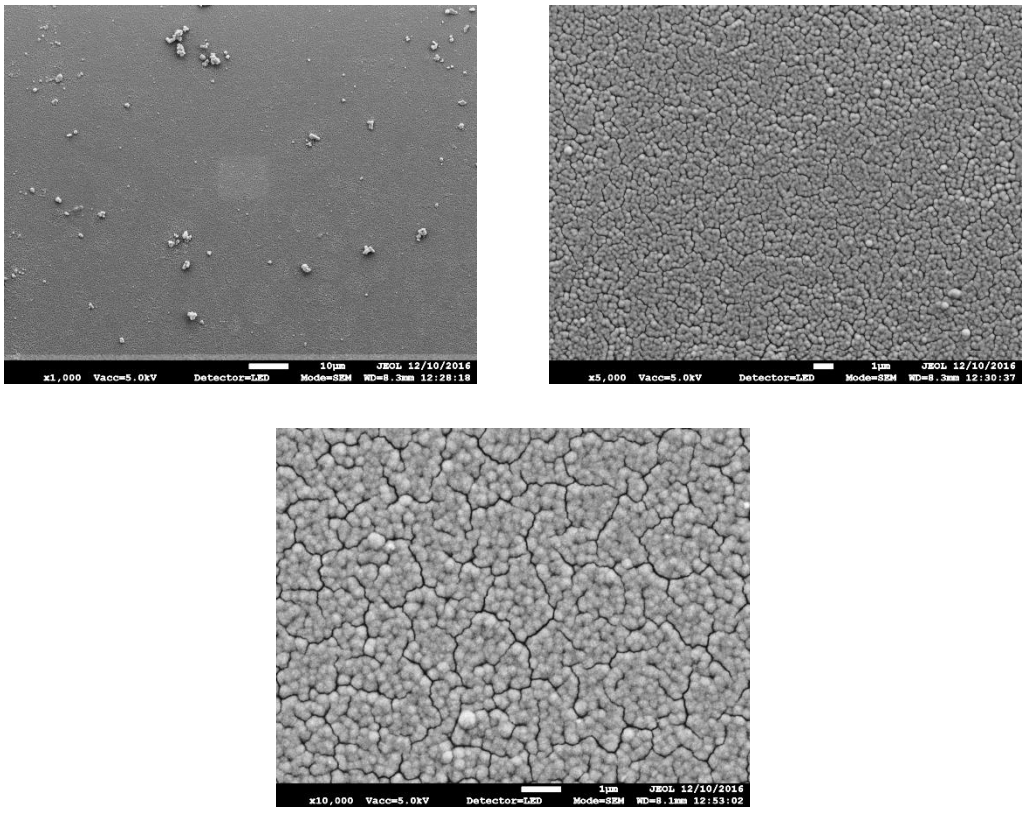

Figura 4.34: *Imágenes de SEM de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 0.9V vs Ag/AgCl con variación de concentración 1 a 3 (Sr-F).*

De acuerdo a los resultados de composición química por EDS, se observa que las películas de SrF_2 depositadas a 0.9 V variando la concentración de flúor, presenta una disminución significativa en cuanto al porcentaje atómico que existía anteriormente (~75/25), logrando alrededor de un 68% de flúor y un 32% de estroncio, ver figura 4.35, valores que se encuentran más cercanos a la estequiometría, como lo indica la fórmula química. No se perciben trazas de sodio, salvo por el oxígeno presente, el cual como ya se había mencionado se atribuye a la aportación del sustrato de vidrio/ITO.

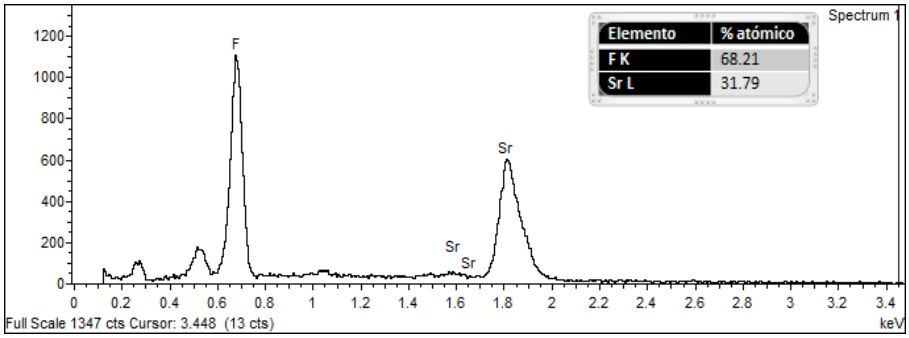

Figura 4.35: *Composición química promedio de las películas delgadas de SrF_2 depositadas a 0.9V vs Ag/AgCl con variación de concentración 1 a 3 (Sr-F).*

4.6 Resultados de perfilometría

La obtención de los perfiles consiste en un barrido de una aguja de diamante en contacto con la superficie de la película. La aguja está acoplada mecánicamente al núcleo de un transformador diferencial de variable lineal, este transformador produce una señal analógica proporcional al cambio de posición vertical de la aguja. Las mediciones de perfilometría se realizaron mediante un barrido tomando como referencia el sustrato de vidrio/ITO a lo largo de por 1 cm lineal sobre las películas delgadas. Estas medidas se realizaron después de obtener los resultados de caracterización antes descritos, pues si bien la técnica no es destructiva, se quiso evitar cualquier tipo de daño por contacto mecánico.

En la tabla 4.2 se muestra el promedio de los perfiles obtenidos a diferentes potenciales de depósito, lográndose obtener películas de espesores deseados.

Tabla 4.2: *Promedio de los perfiles de las películas delgadas electrodepositadas tipo* MF_2.

Película delgada	E vs. Ag/AgCl	Espesor promedio
MgF_2	1.0 V	503 nm
CaF_2	1.1 V	580 nm
SrF_2	0.9 V	350 nm

El espesor de las películas delgadas tiene una importancia relevante, ya que éste está directamente relacionado con el índice de refracción, útil cuando se considera su aplicación como recubrimiento anti-reflejante en celdas solares.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se logró establecer la metodología para la obtención de películas delgadas de la serie de fluoruros metálicos alcalinotérreos tipo MF_2 (M= Mg, Ca, Sr) por electrodepósito mediante la optimización de parámetros de depósito, incluyendo las concentraciones molares de la solución, el potencial de depósito, el pH de la solución, el tiempo de depósito, la temperatura y la agitación. Asimismo se estableció la metodología que garantizaría la reproducibilidad en la preparación de las películas delgadas de fluoruros metálicos alcalinotérreos, utilizando la técnica de depósito electroquímico sobre sustratos vidrio/ITO.

Las condiciones de depósito que permitieron obtener las películas delgadas de fluoruros metálicos alcalinotérreos se lograron a 50 °C y durante 60 minutos bajo las siguientes condiciones en cada caso.

MgF_2: potencial de depósito 1.0 V vs. Ag/AgCl, pH 8.00,

CaF_2: potencial de depósito 1.1 V vs. Ag/AgCl, pH 7.00,

SrF_2: potencial de depósito 0.9 V vs. Ag/AgCl, pH 7.00.

El resto de las condiciones son las mismas para todas:

Concentración molar: 0.02 M de cloruros metálico MCl_2 (M = Mg, Ca y Sr), 0.02 M de EDTA, 0.1 M de ascorbato de sodio y 0.08 M de fluoruro de amonio.

De acuerdo a los resultados de composición química obtenidos por EDS, se observa que todas las películas delgadas de MF_2 presentan una composición química fuera de la estequiometría ~ 75/25, con un claro excedente de flúor. Debido a la formación de fases secundarias de NaF por la incorporación de Na. Todas las películas delgadas presentan una morfología homogénea de tipo granular en toda la serie de fluoruros metálicos alcalinotérreos, observándose que el menor tamaño de grano lo presenta el MgF_2, después el CaF_2 y el tamaño más grande de grano lo presenta la película delgada de SrF_2, siguiendo así la secuencia de crecimiento de radio iónico de acuerdo al orden en su grupo (IIA).

De acuerdo a los resultados del análisis estructural realizado por medio de difracción de rayos-X se encontró que las películas delgadas de MgF_2 muestran un crecimiento tanto en la fase tetragonal (PDF 01-070-8288) como en la fase ortorrómbica ((PDF 01-070-8291). Para el caso de las películas delgadas de CaF_2 se encontró que se realizó el crecimiento en la fase cúbica (PDF 01-087-0971 y PDF 03-065-0535). Mientras que para las películas delgadas de SrF_2 se encontró que su crecimiento en la fase cúbica (PDF 00-006-0262.). Aunque, los picos presentan un ligero desplazamiento a la referencia, tomando en cuenta que se observan picos adicionales posiblemente de otras fases secundarias, las intensidades relativas y la anchura de los picos, se puede inferir que las películas delgadas poseen una baja cristalinidad, por lo que es conveniente realizar un tratamiento térmico que permita la recristalización y el aumento del tamaño de grano.

Por otro lado, no se logró obtener la película delgada de BaF_2, debido posiblemente a su alta solubilidad en el agua. De tal manera que a la misma velocidad que se va formando la película sobre el sustrato, inmediatamente se disuelve en el agua.

Se logró sintetizar las películas delgadas de MgF_2, CaF_2 y SrF_2 mediante métodos electroquímicos, utilizando un agente acomplejante como el EDTA, para evitar la precipitación del ion metálico, y aplicando un potencial anódico que genera el proceso de oxidación del ión ascorbato, mismo que ocurre a un potencial de oxidación similar al del agua (E^0 = 1.03 V vs. Ag/AgCl), generando así las condiciones en la superficie del sustrato para que los iones metálicos reaccionen químicamente con el ion de F^- y lograr así la formación del fluoruro metálico. Es importante señalar que el proceso de formación de las películas delgadas de MF_2 ocurre de esta manera y no mediante proceso de reducción como tradicionalmente ocurre para el depósito de metales ya que los potenciales de reducción de los iones metálicos y del flúor son prácticamente opuestos (E^o = Mg = -2.38, Ca = -2.76, Sr = -2.89 y F = 2.87 V).

Las películas delgadas de la serie de fluoruros metálicos alcalino-térreos poseen características que de acuerdo a lo reportado, pueden ser susceptibles para emplearse como recubrimientos anti reflejantes en celdas solares, cuando éstos se preparan con espesores entre 200 a 600 nm, de esta manera se tiene una amplia zona de transmitancia en el rango del visible y casi nula absorbancia.

TRABAJO A FUTURO

En este trabajo se logró el depósito de películas delgadas de la serie de fluoruros metálicos por una técnica de bajo costo como el depósito electroquímico que no requiere de reactivos precursores de alta o ultra-alta pureza. Sin embargo, debido a las técnica de depósito y condiciones de preparación las películas obtenidas muestran una baja cristalinidad, por lo que se propone realizar tratamientos térmicos post depósito con la finalidad de modificar sus propiedades físico químicas a través de la recristalización de las películas delgadas.

Además se propone aumentar la razón de ión metálico con el flúor para lograr la composición química estequiométrica del MF_2, pues en el presente trabajo se realizaron los experimentos en una proporción 1 a 4, posteriormente se hicieron experimentos variando la proporción 1 a 3, lo que significó un cambio en la composición química, pasando de ~ 25/75 (ión metal/flúor) a ~ 31/69 (ión metal/flúor).

Una vez que se han obtenido las matrices de fluoruros metálicos alcalino-térreos, se propone realizar dopajes con lantánidos e incluso con algunos metales de transición, para lograr procesos de “up - y down conversion” que podrían ser aprovechados en el aumento de eficiencia de celdas solares.

Bibliografía

1. L. Föyen, *El Futuro según Ray Kurzweil*, HSM Management, No. 4, 84, 2011.

2. C. Espejo, *La energía solar fotovoltaica en España*, Nimbus, No. 13-14, 5, 2004.

3. Secretaría de Energía, *Energías Renovables 2008 Energía Solar*, Argentina, 2008.

4. A. Baeza, A. García, *Principios de electroquímica analítica*. UNAM, 2011.

5. K. Kawano, K. Arai, H. Yamada, N. Hashimoto, R. Nakata, *Application of rare-earth complexes for photovoltaic precursors*, Sol Energ Mat Sol C, 48, 35, 1999.

6. L. D. German, J. C. Duran, *Estudio de técnicas antirreflectantes para celdas solares de silicio*, Anales de la Asociación Física Argentina, 4, 1993.

7. R.C. Neville, *Solar Energy Conversion*: *The Solar Cell*, Elsevier Science, 1995.

8. S.W. Angrist, *Direct Energy Conversion*, Alley & Bacon, 1976.

9. H. Wang, R. Liu, K. Chen, X. Shi, Z. Xu, *Electrodeposition and characterization of CaF_2 and rare earth doped CaF_2 films*, Thin Solid Films, 519, 6438, 2011.

10. T. Asano, H. Ishiwara, H. Chul Lee, K. Tsutsui and S. Furukawa, *Formation of GaAs-on-Insulator Structures on Si Substrates by Heteroepitaxial Growth of CaF_2 and GaAs*, Jpn J Appl Phys, 25, 2, 1986.

11. M. Watanabe, S. Muratake, H. Fujimoto, S. Sakamori, M. Asada and S. Arai, *Epitaxial Growth of Metal($CoSi_2$)/Insulator(CaF_2) Nanometer-Thick Layered Structure on Si(111)*, Jpn J Appl Phys, 31, 2, 1992.

12. I. Vallejo, F. Francisco, P. Altafuya, M. Lider, *Uso de aditivos en la molienda de cemento*, Universidad de Guayaquil, Facultad Ingeniería Química, 2012.

13. M. Fernández, J. Mendez, J. Aznarez and J. Larruquert, *Filtros para el World Space Observatory*, WSO-UV, 311.

14. H. Tavernier, P. Salzenstein and K. Volyanskiy, *Magnesium Fluoride Whispering Gallery Mode Disk-Resonators for Microwave Photonics Applications*, Ieee Photonic Tech L, 22, 1629, 2010.

15. J. García, J. Martínez, *Recursos Minerales de España*, CSIC, 1992.

16. L. Marshall and T. Maiman, *Laser: technology and applications*, Mc Graw Hill, 1968.

17. G. Battle, T. Connolly, A. Keesee, *Laser Window and Mirror Materials*, Springer Science & Business Media, 2012.

18. F. Druon, S. Ricaud, D. Papadopoulos, A. Pellegrina, P. Camy, J. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay, and P. Georges, *On Yb:CaF_2 and Yb:SrF_2 : Review of spectroscopic and thermal properties and their impact on femtosecond and high power laser performance*, Opt Mater, 1, 489, 2011.

19. J. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, R. Moncorgé, J. Boudeile, F. Druon, F. Balembois and P. Georges, *Yb^{3+}Doped (Ca,Sr,Ba)F_2 for High Power Laser Applications*, Laser Phys, 20, 533, 2010.

20. P. Camy, J. Doualan, A. Benayad, M. von Edlinger, V. Ménard, R. Moncorgé, *Comparative spectroscopic and laser properties of Yb^{3+}-doped CaF_2, SrF_2 and BaF_2 single crystals*, Appl. Phys. B, 89, 539, 2007.

21. F. Perales, *Láminas delgadas y multicapas de MgF_2, ZnS, Sb_2S_3 y Fe_3O_4 recubrimientos sobre cristales láser*, UAM, 2008.

22. F. García, *Recubrimientos autolubricantes cuasicristalinos tipo composite depositados mediante proyección térmica para aplicaciones espaciales y de alta temperatura*, E.T.S.I. Aeronáuticos (UPM), 2016.

23. J. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos Preparación, Propiedades y Aplicaciones, Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, 2003.

24. J. Becerra, F. Silva, F. Chávez, S. Bernés, A. Soto, *Obtención y caracterización de películas de CaF_2/Si(111) Obtenidas por depósito químico en fase vapor con hidrógeno atómico*, BUAP, 2002.

25. F. Wang, X. Fan, D. Pi, M. Wang, *Synthesis and luminescence behavior of Eu^{3+}-doped CaF_2 nanoparticles*, Solid State Commun, 133, 775, 2005.

26. S. Woo, Y. Park, D. Chang, K. Sobahan and C. Hwangbo, *Wideband Antireflection Coatings of Porous MgF_2 Films by Using Glancing Angle Deposition*, J Korean Phys Soc, 51, 1501, 2007.

27. T. Pilvi, T. Hatanpää, E. Puukilainen, K. Arstilla, M. Bischoff, U. Kaiser, N, Kaiser, M. Leskelä, M, Ritala, *Study of a novel ALD process for depositing MgF_2 thin films*, J Mater Chem, 17, 5077, 2007.

28. S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura, *Preparation and characterization of MgF_2 thin film by a trifluoroacetic acid method*, Thin Solid Films, 304, 252, 1997.

29. K. Nielsch, F. Müller, An-P. Li, and U. Gösele, *Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition*, Adv Mater, 12, 582, 2000.

30. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada, *Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition*, Phys. Rev. Lett. 53, 286, 1984.

31. M. Zach, H. Kwok, R. M. Penner, *Molybdenum Nanowires by Electrodeposition*, Science, 290, 2120, 2000.

32. S. De la Luz, *Desarrollo de nano-alambres de $CuInSe_2$ por electrodepósito utilizando plantillas de materiales porosos*, BUAP, 2015.

33. C. Castillo, *Desarrollo de películas delgadas de $CuInSe_2$ por electrodepósito sobre sustratos flexibles*, BUAP, 2014.

34. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley & Sons, 1966.

35. L. Rand, J. Swisher, C. Cronin, *Reactions Catalyzed by Potassium Fluoride. III. The Knoevenagel Reaction*, J. Org. Chem., 27, 3505, 1962.

36. P. As, *Effect of heating rate on the responses of CaF_2:Cu, CaF_2:Tm, CaF_2:Dy and CaF_2:Mn*, Radiat Prot Dosim, 100, 289, 2002.

37. K. Song, R. Williams, *Alkaline Earth Fluorides*, Solid State Sci, 105, 66, 1993.

38. T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud, *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications 1^{ST} Ed.*, Elsevier Science, 2000.

39. G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000.

40. A. Duncanson and R. Stevenson, *Some Properties of Magnesium Fluoride crystallized from the Melt*, Proc.Phys.Soc. 72, 1001, 1958.

41. P. Laporte, J. Subtil, M. Courbon, M. Bon and L. Vincent, *Vacuum-ultraviolet refractive index of LiF and MgF_2 in the temperature range 80–300 K*, J.Opt. Soc. Am., 73, 1062, 1983.

42. R. Kashnow and K. McCarthy, *Phonon scattering in magnesium fluoride*, J. Phys.Chem., 30, 813, 1969.

43. S. Dickinson, *Infrared laser window materials property data for ZnSe, KCl, NaCl, CaF_2, SrF_2 and BaF_2,* AFCRL-TR-0318, Cambridge, 1975.

44. E. Palik, *Handbook Optical Constants of Solids V3*, Academic Press, 1998.

45. L. Dressler, R. Rauch and R. Reimann, *On the Inhomogeneity of Refractive Index of CaF_2 Crystals for High Performance Optics*, Cryst. Res. Technol., 27, 413, 1992.

46. I. Malitson, *Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire*, J. Opt. Soc. Am., 52, 1377, 1962.

47. S. Ballard, K. McCarthy and W. Davis, *A Method for Measuring the Thermal Conductivity of Small Samples of Poorly Conducting Materials such as Optical Crystals*, Rev. Sci. Instr., 21, 905, 1950.

48. D. Batchelder and R. Simmons, *Lattice Constants and Thermal Expansivities of Silicon and of Calcium Fluoride between 6° and 322°K*, J.Chem. Phys., 41, 2324, 1964.

49. B. Schumann and H. Neumann, *Thermal expansion of CaF2 from 298 to 1173 K*, Crys. Res. Tech, 19, 1013, 1984

50. E. Palik, *Handbook Optical Constants of Solids V3,* Academic Press, 1998.

51. L. German, J. Durán, *Estudios de técnicas antirreflectantes para celdas solares de silicio*, ANALES AFA, 4, 321, 1993.

52. R. Jacobsson, *Progress in Optics Vol 5,* John Wiley & Sons, 1997.

53. M. Schneider, *Method for applying an anti-reflection coating to a solar cell*, US Patent 4,359,487, 1982.

54. G. Udo, R. Stephan, K. *Erhard, Alkaline earth fluorides and their complexes: A sol–gel fluorination study*, Solid State Sci, 9, 838, 2007.

55. S. Fujihara, Y. Kadota, & T. Kimura, *Role of Organic Additives in the Sol-Gel Synthesis of Porous CaF_2 Anti-Reflective Coatings*, J Sol-Gel Sci Techn, 24, 147, 2002.

56 M. Tada, S, Fujihara, T. Kimura, *Sol-gel Processing and Characterization of Alkaline Earth and Rare-earth Fluoride Thin Films*, J Mater Res, 14, 1610, 1999.

57 J.K. Murthy, U. Grob, S. Rüdiger, E. Kemnitz. and J. Winfield, *Sol–gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride*, J Solid State Chem, 179, 739, 2006.

58. A. Rywak and J. Burlitch, *Sol−Gel Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Fluoride: Its Use in the Preparation of MgF_2 Films and MgF_2−SiO_2 Composites*, Chem. Mater., 8, 60, 1996.

59. J. Noack, K. Scheurell, E. Kemnitz, P. García, H. Rau, M. Lacroix, J. Eicher, B. Lintner, T. Sontheimer, T. Hofmann, J. Hegmann, R. Jahn, and P. Löbmann, *MgF_2 antireflective coatings by sol–gel processing: film preparation and thermal densification*, J. Mater. Chem., 22, 18535, 2012.

60. J. Ballato, R. Riman and E. Snitzer, *Sol–gel synthesis of fluoride optical materials for planar integrated photonic applications*, J Non-Cryst Solids, 213-214, 126, 1997.

61. M. Ylilammi and T. Ranta-aho, *Metal Fluoride Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition*, J. Electrochem. Soc., 141, 1278, 1994.

62. Y. Tsou and FC. Ho, *Optical properties of hafnia and coevaporated hafnia:magnesium fluoride thin films*, Vol. 35, Appl. Opt., 35, 5091, 1996.

63. R. Singh, S. Sinha, P. Chou, N. J. Hsu, F. Radpour, H. S. Ullal and A. J. Nelson, *Preparation of BaF_2 films by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 66, 6179, 1989.

64. P. Sullivan , R. Farrow and G. Jones, *Insulating epitaxial films of BaF_2, CaF_2 and $BaxCa1-xF_2$ grown by MBE on InP substrates*, J Cryst Growth, 60, 403, 1982.

65. S. Sinharoy, R. Hoffman, J. Rieger, J. Warner and K. Bhasin, *Growth and characterization of epitaxial SrF_2 on InP(100)*, J. Vac. Sci. Technol., 4, 897, 1986.

66. L. Bausá, G. Lifante, E. Daran and P. Pernas, $CaF_2:Er^{3+}$ molecular beam epitaxial layers as optical waveguides, Appl. Phys. Lett. 68, 3242, 1996.

67. J. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, E. Daran, M. Couchaud and B. Ferrand, *Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped CaF_2 for laser applications*, J Fluorine Chem, 128, 459, 2007.

68. L. Schowalter, R. Fathauer, R. Goehner, L. Turner, R. DeBlois, S. Hashimoto, J. Peng, W. Gibson and J. Krusius, *Epitaxial growth and characterization of CaF_2 on Si*, J. Appl. Phys. 58, 302, 1985.

69. A. Barriere, A. Chaouki, G. Gevers, H. Guegan and C. Sribi, *Characterization of SrF_2 thin films and of SrF_2/InP structures*, Thin Solid Films, 158, 81, 1987.

70. M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, John Wiley & Sons, 2006.

71. D. Harris, *Análisis Químico cuantitativo 3° Ed*, Reverté SA, 2007.

72. F. Scholz, *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications*, Springer, 2010.

73. A. Bott and W. Heineman, *Chronocoulometry*, Current Separations, 20, 121, 2004,

74. C. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, Elsevier Science, 2007.

75. D. Skoog, J. Holler, S. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental 6° Ed*., Cengage Learning, 2008.

76. O. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, 1974.

77. A. Castelo, *Diseño y fabricación de dispositivos híbridos planares para micro-óptica mediante irradiación y ablación láser de sustratos de vidrio*, Universidad Santiago de Compostela, 2008.

78. Teslar instruments, *Perfilometría mecánica*, disponible en línea: [http://www.telstar-instrumat.com/productos/metrologia%20de%20superficies/perfilometria%20mecanica.htm]

79. H. Frederic and J. Reyes, *Análisis químico e instrumental moderno*, Reverte, 1983.

80. M. Ali, K. Ibrahim, O. Hamad, M. Eisa, M. Faraj and F. Azhari, *Deposited indium tin oxide (ITO) thin films by dc- magnetron sputtering on polyethylene terephthalate substrate (pet)*, Romanian Journal of Physics, 56, 730, 2011.

81. S. Aldabe, P. Aramendia, *Química 2. Química en acción*, Ediciones Colihue SRL, 2004.

82. R. Krishnan, R. Katiyar, *The Raman spectrum of magnesium fluoride*, Le Journal de Physique, 26, 627, 1965.

83. S. Neelamraju, A. Bach, J. Schön, D. Fischer and M. Jansen, *Experimental and theoretical study on Raman spectra of magnesium fluoride clusters and solids*, J Chem Phys, 137, 2012

84. A. Warrier, R. Krishnan, *Raman Spectrum of Strontium Fluoride (SrF_2)*, The Science of Nature, 51, 8, 1964.

85. M. Bauer, M. Bischoff, S. Jukresch, T. Hülsenbusch, A. Matern, A. Görtler, R. Stark, A. Chuvilin and U. Kaiser, *Exterior surface damage of calcium fluoride outcoupling mirrors for DUV lasers*, Opt Express, 17, 8253, 2009.

86. N. I. o. A. I. S. a. Technology, *"Raman Spectra Database of Minerals and Inorganic Materials (RASMIN)"* (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), [disponible en línea: http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/.]

87: Raman Spectra Database of RRUFF Project, [disponible en línea: http://rruff.info/]

88. Raman substrate, [disponible en línea: http://www.crystran.co.uk/raman-substrate-materials]

89. A. Kaminskii, LBohatý, P. Becker, H. Eichler and H. Rhee, *Many-wavelength picosecond Raman Stokes and anti-Stokes comb lasing of cubic SrF2 single crystal in the visible and near-IR*, Laser Physics Letters, 4, 668, 2007.

BUAP

MEMORANDUM

Para:	Dr. Valentín García Vázquez, (Presidente). Dr. José Antonio Méndez Bermúdez. Dr. Mou Pal. Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, (Asesora).
De:	Dr. Juan Francisco Rivas Silva, Director.
Asunto:	**Se cita al Examen de Grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de Pablo Aguilar Zárate.**
Fecha:	27 de Enero, 2017

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de **Pablo Aguilar Zárate**, con su tesis intitulada: ***"Electrodepósito y caracterización de películas delgadas de fluoruros metálicos alcalinotérreos tipo MF2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba)"***, que presentará el día lunes 30 de enero de 2017 a las 17:00hrs. en el auditorio del IFUAP.

Dr. Juan Francisco Rivas Silva
DIRECTOR

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA · 1578 · INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611

/LAEmhr