



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL DOPAJE CON
PRASEODIMIO SOBRE LAS PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS DE MoO_3 PREPARADAS POR SPRAY
PIRÓLISIS**

JORGE ARMANDO RODRÍGUEZ PEDRAZA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia

2017

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL DOPAJE CON PRASEODIMIO SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE MoO_3 PREPARADAS POR SPRAY PIRÓLISIS

JORGE ARMANDO RODRÍGUEZ PEDRAZA

Trabajo final de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Física

Director:

Dr. Sc. Néstor Jaime Torres Salcedo

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia

2017

A Juliana.

Agradecimientos

Mi mayor agradecimiento a:

Mi director de tesis prof. Dr. Néstor Jaime Torres por su orientación, disposición, acertados consejos, paciencia, y compartir todo su saber en la realización y culminación de este trabajo de grado. Su constancia y dedicación son una inspiración para seguir incursionando en el camino de la ciencia.

Al Prof. Dr Héctor Mauricio Martínez, compañera y ahora Doctora Angela Pardo que compartieron su gran experiencia por medio de acertados consejos que me ayudaron a avanzar en la realización del trabajo de grado.

A mis compañeros Yesid Vargas y Fabian Vargas que fueron un apoyo tanto académico como anímico.

A Xiomara Murillo por su incondicional apoyo en todo momento.

A la Universidad Nacional de Colombia por permitirme ser un miembro mas y realizar mis estudios de Maestría

A los Compañeros y profesores del grupo GMAT por su apoyo.

Y en especial a mis padres que siempre han sido un gran apoyo y un ejemplo a seguir en todo momento y gracias a ellos he cumplido mis metas.

Resumen

Desde su creación en el año 2006, el Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, viene investigando en la elaboración y caracterización de películas delgadas de diferentes materiales crecidas bajo diferentes técnicas.

En este trabajo se depositaron películas de MoO_3 dopadas a diferentes concentraciones de praseodimio Pr bajo la técnica de spray pirólisis. Se realizó a partir de soluciones de heptamolibdato de Amonio 4 – hidratado, Nitrato de Praseodimio y ácido cítrico, con concentración del dopante de 0%, 2%, 4%, 6% y 10% con relación a la concentración atómica del Mo, a temperatura del sustrato de 473, 523, 573, 623 y 673 K y con un volumen de la cantidad de solución asperjada de 10 ml. Las muestras con 0% de dopaje tienen un aspecto blanco y a medida que se aumentó la temperatura del sustrato se volvieron un poco más transparentes, las demás muestras con dopaje igual o mayor a 2% tiene un aspecto oscuro, las cuales se fueron aclarando a un tono gris oscuro a medida que se aumentó la temperatura del sustrato.

Mediante la técnica de análisis de espectroscopía de electrones dispersados de rayos X (EDAX) se evidenció que, en todas las deposiciones, se crecieron películas dopadas con Praseodimio cuyo porcentaje de peso atómico en la película disminuyó con la temperatura de sustrato, con lo cual cada una de las soluciones precursoras fueron adecuadas para depositar las películas.

Con base en la técnica de Difracción de Rayos X, se identificó que a temperatura del sustrato inferior a 573 K las películas sin dopar crecen en forma amorfa. A temperaturas superiores a 573 K se obtiene la fase α – MoO_3 policristalina la cual se destruye con la inserción del Praseodimio volviéndose amorfas a temperaturas altas a medida que se aumenta el porcentaje del dopante. Se presenta un crecimiento preferencial en las películas a lo largo de la dirección ($h00$) en los índices de Miller.

De las micrografías obtenidas se evidencia la formación de granos de dimensiones nanométricas y micrométricas. En las películas dopadas, a temperatura de 473 K se presentan fracturas y poros en la superficie que van desapareciendo con el aumento de la temperatura, volviéndose más evidentes en las películas con mayor porcentaje de dopante.

Se obtiene una variación en la transmitancia de las películas dopadas en comparación con las que no se doparon. Para las películas sin dopar la transmitancia disminuye entre las temperaturas de 473 K y 573 K, para las temperaturas de 623 K y 673 K es mayor la transmitancia. Se encontró que la región de absorción se presenta en regiones más altas de longitud de onda para las películas entre 2% y 4% de dopaje. Se dio una variación del gap entre 3.90 eV y 3.95 eV en la película de 673 K.

Se realizaron medidas de fotoluminiscencia, pero debido a la poca concentración de Pr en cada una de las muestras y que la luz de excitación no tenía suficiente energía, no se obtuvo señal de recombinación.

Palabras claves: Semiconductor dopado, Trióxido de Molibdeno, propiedades ópticas.

Abstract

Since its creation in 2006, the Materials Group with Technological Applications of the Department of Physics of the National University of Colombia, has been investigating the development and characterization of thin films of different materials grown under different techniques.

In this work, MoO₃ films doped at different concentrations of praseodymium Pr were deposited under the pyrolysis spray technique. It was made from heptamolybdate solutions of Ammonium 4 - hydrated, Praseodymium nitrate and citric acid, with dopant concentration of 0%, 2%, 4%, 6% and 10% in relation to the atomic concentration of Mo, a substrate temperature of 473, 523, 573, 623 and 673 K and with a volume of the spray solution amount of 10 ml. The samples with 0% doping have a white appearance and as the temperature of the substrate increased they became a little more transparent, the other samples with doping equal to or greater than 2% have a dark appearance, which were clarified to a dark gray tone as the substrate temperature was increased.

Using the X-ray scattered electron spectroscopy (EDAX) analysis technique, it was evidenced that, in all the depositions, films doped with Praseodymium were grown, the percentage of atomic weight in the film decreasing with the substrate temperature, with which each One of the precursor solutions was suitable for depositing the films.

Based on the technique of X-ray diffraction, it was identified that at substrate temperature below 573 K the undoped films grow in an amorphous form. At temperatures above 573 K, the poly-crystalline phase α - MoO₃ is obtained, which is destroyed by the introduction of the Praseodymium, becoming amorphous at high temperatures as the percentage of the dopant increases. There is a preferential growth in the films along the direction (h00).

From the micrographs obtained, the formation of grains of nanometric and micrometric dimensions is evident. In the doped films, at a temperature of 473 K, there are fractures

and pores on the surface that disappear with the increase in temperature, becoming more evident in films with a higher percentage of dopant.

A variation in the transmittance of the doped films is obtained in comparison with those that were not doped. For the films without doping the transmittance decreases between the temperatures of 473 K and 573 K, for the temperatures of 623 K and 673 K the transmittance is higher. It was found that the absorption region occurs in higher regions of wavelength for films between 2% and 4% doping. There was a band gap variation for the 673 K film between 3.90 eV and 3.95 eV.

Photoluminescence measurements were made, but due to the low concentration of Pr in each of the samples and that the excitation light did not have enough energy, no recombination signal was obtained.

Keywords: Doped semiconductor, Molybdenum trioxide, optical properties

	Pág.
Contenido	
Introducción	1
1. Marco Teórico	5
1.1 Propiedades físicas del MoO ₃	5
1.2 Propiedades ópticas.....	8
1.2.1 Relación entre constantes ópticas	9
1.2.2 Relaciones de Kramers-Kroning	11
1.2.3 Dispersión.....	12
1.2.4 Coeficiente de reflexión	17
1.2.5 Transmisión.....	18
1.3 Absorción	19
1.3.1 Absorción fundamental	20
1.3.2 Absorción por Impurezas	23
1.4 Emisión de luz en un sólido: Fotoluminiscencia.....	25
1.5 Caracterización estructural y morfológica.....	28
1.5.1 Caracterización por difracción de rayos X (DRX).....	28
1.5.2 Microscopía electrónica de barrido MEB.....	29
1.5.3 Perfilometría: Medida de Espesores de Películas delgadas.....	30
2. Detalles experimentales	31
2.1 Técnica de Spray Pirólisis	31
2.2 Caracterización	34
2.2.1 Caracterización Estequiométrica	34
2.2.2 Caracterización por difracción de rayos X.....	34
2.2.3 Caracterización morfológica	35
2.2.4 Caracterización óptica	35
3. Resultados y Análisis	37
3.1 Depósito de las películas.....	37
3.2 Determinación de la composición de las muestras	38
3.3 Caracterización estructural y morfológica.....	40
3.3.1 Caracterización por difracción de rayos X.....	41
3.3.2 Caracterización morfológica.	43
3.3.3 Caracterización óptica.	51
4. Conclusiones y recomendaciones	56
4.1 Conclusiones.....	56
4.2 Recomendaciones.....	57
Bibliografía	59

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1: Valores obtenidos de porcentaje de peso atómico de Mo, O y Pr de las películas dopadas con 2% de praseodimio en relación con la temperatura de sustrato...	39
Tabla 3-2: Valores obtenidos de porcentaje de peso atómico de Mo, O y Pr de las películas dopadas con 4% de praseodimio en relación con la temperatura de sustrato...	39
Tabla 3-3: Valores obtenidos de porcentaje de peso atómico de Mo, O y Pr de las películas dopadas con 6% de praseodimio en relación con la temperatura de sustrato...	39
Tabla 3-4: Valores obtenidos de porcentaje de peso atómico de Mo, O y Pr de las películas dopadas con 10% de praseodimio en relación con la temperatura de sustrato.	40
Tabla 3-5: parámetros de red, volumen de la celda unitaria y tamaño del cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y con diferente concentración de Pr.....	42

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1 estructura del α -MoO ₃ [29]	5
Figura 1.2: Poliedros de coordinación. [30].....	6
Figura 1.3: Estructura del β – MoO ₃ [8].....	6
Figura 1.4: poliedros de coordinación. [30].....	7
Figura 1.5: Relaciones de dispersión característica de un sólido cuyas tres frecuencias de resonancias son respectivamente $\omega_{01}=4\times 10^{13}$ Hz, $\omega_{02}=4\times 10^{15}$ Hz y $\omega_{03}=1\times 10^{17}$ Hz para la región espectral comprendida entre el infrarrojo y los rayos X.....	16
Figura 1.6: Cantidad de flujo de energía en un sistema el cual permite múltiples reflexiones internas.	18
Figura 1.7: Posibles mecanismos de absorción que ocurren cuando el material es irradiado con radiación de diferentes energías.	19
Figura 1.8: (a) Diagrama de bandas de un semiconductor ilustrando un caso de transición directa entre la banda de valencia (BV) y a banda de conducción (BC). (b) Variación de $\alpha^2(h\nu)$ en función de la energía del fotón para una transición directa permitida en el semiconductor GaAs tipo p	21
Figura 1.9: (a) Diagrama de bandas de un semiconductor ilustrando un caso de transición indirecta. En él se representan los procesos de absorción de luz con emisión de fonón (línea punteada) y absorción de luz con la absorción de fonón (línea continua). (b) Variación de $\alpha^{1/2}$ en función de la energía del fotón para una transición con emisión y absorción de un fonón.....	22
Figura 1.10: Diagrama de bandas de energía indicando las posibles transiciones que se presentan cuando la luz es absorbida en impurezas aceptoras y donoras	24
Figura 1.11: Diagrama de bandas para el proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de gap directo el cual ocurre después de la excitación de energía $h\nu_L$ (a). Densidad de estados y niveles ocupados por los electrones y los huecos después de la excitación óptica (b) [76].....	25
Figura 1.12: Difracción de rayos x.	28
Figura 1.13: Tipos de radiación resultante producidos por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra.....	29
Figura 2.1: Esquema representativo del reactor para la producción de películas por el método de spray pirolisis del grupo GMAT.	32
Figura 2.2: Platina para el calentamiento del sustrato [30]	33
Figura 2.3: Boquilla de aspersión [30].	33
Figura 2.4: Diagrama de bloques del espectrofotómetro Varian UV-VIS-NIR de doble haz	36
Figura 2.5: Sistema Óptico empleado en la caracterización de las películas delgadas por fotoluminiscencia.....	36
Figura 3.1: Espectro de la muestra crecida a temperatura de sustrato de 523 K con un porcentaje de 10% de Pr.....	38

Figura 3.2: patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de un volumen de aspersión de 10 ml de heptomolibdato de amonio 0.1 M y de heptomolibdato de amonio 0.1 M con Pr 1.0 M.....	41
Figura 3.3: Micrografías obtenidas de películas de MoO ₃ a diferentes temperaturas de sustrato X1000	44
Figura 3.4: Micrografías obtenidas de películas de MoO ₃ dopadas con 2% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato X1000	45
Figura 3.5: Micrografías obtenidas de películas de MoO ₃ dopadas con 4% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato X6500	47
Figura 3.6: Micrografías obtenidas de películas de MoO ₃ dopadas con 6% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato X6500	48
Figura 3.7: Micrografías obtenidas de películas de MoO ₃ dopadas con 10% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato X6500	49
Figura 3.8: Espesor de las películas en función de la temperatura y del porcentaje de dopaje de Pr.....	50
Figura 3.9: Espectros de transmitancia de las películas de MoO ₃ y dopadas con 2%, 4%, 6% y 10% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato organizados por porcentaje de dopaje.	52
Figura 3.10: Espectro de reflectancia de las películas de MoO ₃ y dopadas con 2%, 4%, 6% y 10% a 673 K de temperatura de sustrato.....	53
Figura 3.11: Coeficientes de absorción de las películas MoO ₃ y dopadas con 2%, 4%, 6% y 10% de Pr crecidas a 673 K.....	54
Figura 3.12: Curvas $(\alpha hv)^2$ en función de hv utilizadas para determinar la brecha de energía para las películas crecidas a temperatura de sustrato de 673 K dopadas con las diferentes concentraciones de Pr	55

Introducción

El trióxido de Molibdeno (MoO_3) es un óxido semiconductor que ha sido utilizado en diferentes aplicaciones industriales, debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas. El material se utiliza como electrodo en baterías de Litio [1], ventanas electrocrómicas, sensores de gas [2, 3, 4] y capa buffer en celdas solares [5, 6]. Películas delgadas de este material se han depositado por técnicas como CVD (Chemical Vapor Deposition), anodización catódica, evaporación asistida con láser, atomización pirolítica [3,7,8,9,10,11].

Muchas de las aplicaciones del MoO_3 se deben básicamente a las formas que puede adoptar su crecimiento estructural, fases α , β , o amorfa. La estructura de las fases y del MoO_3 se pueden modelar a partir de poliedros de coordinación. Tales poliedros están formados por el átomo central del Molibdeno rodeado por átomos de Oxígeno y se unen entre sí por vértices, aristas o caras dentro de un arreglo ordenado periódicamente en el espacio [12]. La fase alfa tiene un interés particular porque otros iones pueden intercalarse en el material para volverlo activo en dispositivos tales como baterías con base de Litio [3] y en aplicación como fertilizante [13] y sensor de gases [8,14,15,16]. Para la utilización de las películas en los dispositivos es fundamental conocer y poder reproducir sus características estructurales y morfológicas, lo cual depende de la calidad de los materiales precursores, de la técnica de crecimiento y del control de los parámetros de depósito.

Películas delgadas de MoO_3 de buena calidad se obtienen por técnicas como evaporación térmica PVD (por sus siglas en inglés) [17], pulverización catódica,

evaporación asistida con láser. Aunque estas técnicas producen buena reproducibilidad en las características de las películas, también son costosas ya que requieren la utilización de alto vacío. Por el contrario, los métodos químicos como el Chemical Vapor Deposition CVD, el sol-gel y los fotoquímicos [18], son de bajo costo y han mostrado su viabilidad para obtener películas de buena calidad.

Películas delgadas de MoO_3 obtenidas por evaporación reactiva se han utilizado para la detección de monóxido de Carbono (CO) en concentraciones del orden de 10 ppm. A temperaturas de 573K, la sensibilidad al gas resultó menor al 10% [19] y a temperatura ambiente la reduce a valores menores del 1%. Así mismo, varios autores han buscado mejorar la sensibilidad al monóxido mediante dopado con elementos metálicos [20]. Guidi et al., reportan que en películas crecidas por anodización reactiva con radio frecuencia y dopadas con Titanio, se presenta un incremento en dos órdenes de magnitud en la conductividad con respecto a las no dopadas [21]. El grupo de materiales con aplicaciones tecnológicas (GMAT) de la Universidad Nacional fabricaron películas dopadas con un 2% de Cerio (Ce) por medio de la técnica de atomización pirolítica encontrando cambios significativos en la estructura morfológica, cristalina y comportamiento electroquímico de las películas debido a la presencia del Ce, evidenciándose un aumento en el coeficiente de difusión de $2.43 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ y en la transmitancia de un 10% [22].

Además de ser una técnica económica, la técnica de spray pirólisis, ha sido ampliamente utilizada en el depósito de películas delgadas que presentan una gran área superficial, la cual es deseable para la detección de gases [23,24]. Este método de depósito se ha desarrollado continuamente para la detección de CO, de humedad [25] y de otros gases, buscando técnicas que permitan mejorar la sensibilidad, la selectividad y la velocidad de respuesta [26].

La inclusión de tierras raras en la estructura cristalina del MoO_3 podría mejorar las propiedades ópticas del material en especial la señal de fotoluminiscencia en la región del visible. En este trabajo se pretende incluir praseodimio como dopante de películas delgadas de MoO_3 para mejorar la señal de fotoluminiscencia en el visible

Los objetivos de este trabajo consisten en:

- Producir soluciones precursoras adecuadas que permitan depositar películas de MoO_3 dopadas con praseodimio a diferentes concentraciones
- Producir películas de MoO_3 a diferentes condiciones de depósito.
- Producir películas de MoO_3/Pr a diferentes condiciones de depósito.
- Determinar la influencia de la composición y condiciones de depósito sobre la estructura del material utilizando medidas de difracción de rayos x (XRD) y EDAX.
- Determinar la influencia de la composición y condiciones de depósito sobre propiedades ópticas del material utilizando medidas de transmitancia óptica en el visible y fotoluminiscencia (PL).

En este trabajo se utilizó la técnica de spray pirolisis para crecer películas de MoO_3 dopadas con concentraciones de 2%, 4%, 6% y 10% de Pr, se varió la temperatura del sustrato para obtener diferentes películas y en todas las aspersiones se depositaron 10 ml de solución precursora. Se realizó la caracterización estequiométrica, estructural, morfológica y óptica de las mismas.

1.Marco Teórico

1.1 Propiedades físicas del MoO₃

El MoO₃ se presenta principalmente en las fases alfa (α -MoO₃) y beta (β -MoO₃). La fase alfa es ortorrómbica [27], en donde el Mo comparte uno, dos o tres enlaces con el oxígeno, O=Mo, OMo₂, OMo₃ respectivamente como se ilustra en la figura 1.1. Los átomos de Oxígeno que comparten un solo enlace con el Molibdeno lo hacen mediante fuerzas del tipo Van der Waals en la dirección [010], formándose una estructura de tipo laminar (figura 1.2). Este tipo de apilamiento de láminas y la debilidad del enlace tipo Van der Waals facilita el deslizamiento de una capa sobre la otra, lo que lo hace ideal para aplicaciones como reductor de fricción. La fase alfa tiene parámetro de red: $a = 13,8560 \text{ \AA}$, $b = 3,6980 \text{ \AA}$, $c = 3,9620 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, según la carta 96-900-9670 [28]

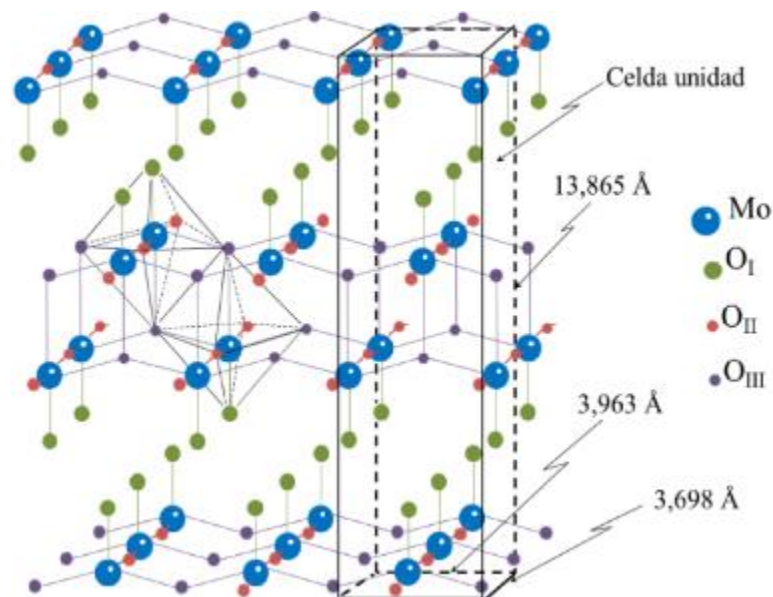


Figura 1.1 estructura del α -MoO₃ [29,30].

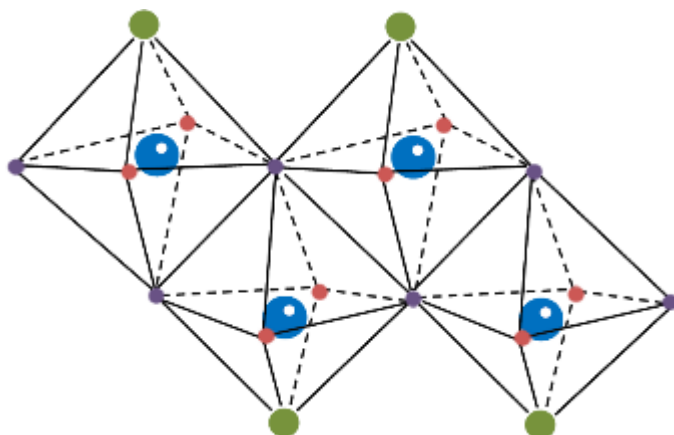


Figura 1.2: Poliedros de coordinación [30].

La fase beta del trióxido de molibdeno posee una estructura monoclinica del tipo perovskita (ReO_3) en donde los poliedros de coordinación comparten únicamente sus vértices (figura 1.4), formado túneles a través del cristal (figura 1.3), los cuales pueden servir como canales y sitios de intercalación de iones móviles por lo que el material se puede usar como batería eléctrica o sensor de gas [31]. De acuerdo con la carta JCPDS 01 – 084 – 1360 [28] la fase β – MoO_3 tiene los siguientes parámetros de red: $a = 7,4285 \text{ \AA}$, $b = 7,4780 \text{ \AA}$, $c = 7,6898 \text{ \AA}$ y $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 90,0800^\circ$

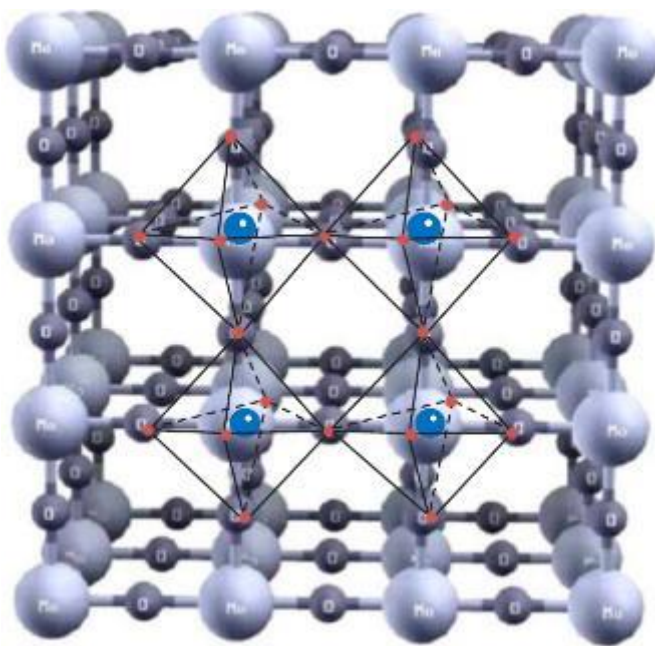


Figura 1.3: Estructura del β – MoO_3 [8].

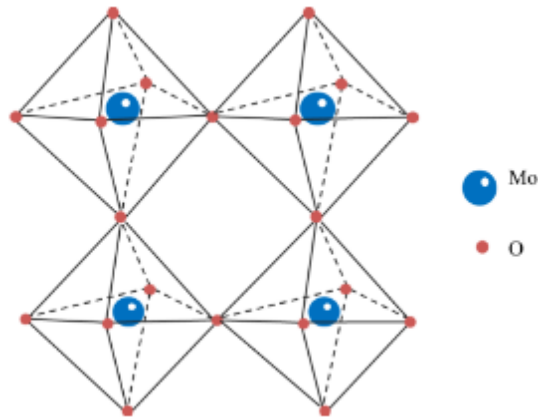


Figura 1.4: poliedros de coordinación [30].

Las fases α y β del MoO_3 difieren en sus propiedades ópticas presentando diferentes valores del índice de refracción y el gap o brecha prohibida [32-44, 11]. Cuando las muestras presentan un crecimiento policristalino, es decir en la combinación de las fases α y β del MoO_3 la brecha puede variar desde aproximadamente 2.75 eV [39] hasta 3.65 eV dependiendo del método con que fueron realizadas las muestras. En la fase $\beta - \text{MoO}_3$ la brecha es de hasta 2.9 eV [40] y de 3.68 a 3.84 eV en la fase $\alpha - \text{MoO}_3$ [11]. Además, cuando el material crece en fase amorfa, la brecha de energía es de aproximadamente 3.16 eV [40]. El valor de gap que se obtiene depende fuertemente de la temperatura del sustrato a la cual se deposita el material. El espectro de absorción del material se presenta en la región visible del espectro electromagnético, cuyo borde de absorción fuerte está situado en 400 nm acompañado en algunos casos de una banda de absorción fuerte centrada alrededor en 870 nm [32-44]. El control sobre los centros de absorción hace del material útil en la construcción de ventanas inteligentes, sistemas de almacenamiento de datos y displays [42].

La mayoría de las películas delgadas de óxidos metálicos, como el MoO_3 , son semiconductores tipo n . Este comportamiento se debe a la existencia de vacancias de oxígeno en las películas. Por lo tanto, la relación entre el número de átomos de oxígeno y del metal, como en este caso el molibdeno, no es exactamente 3 a 1 sino un poco menor. Esto da lugar a la presencia de electrones débilmente ligados alrededor de algunos de los iones de molibdeno. Estos electrones, débilmente ligados, entran fácilmente a la banda de conducción haciendo que el óxido metálico sea tipo n . Se puede considerar

entonces, que las vacancias de oxígeno actúan como impurezas donoras en las películas [46]. Estas vacancias de oxígeno en el MoO₃ son conocidas como centros de color, las cuales absorben la luz en una determinada región del espectro electromagnético [9,12,24,25]. El efecto depende de la posición y de la cantidad de centros de color los cuales pueden variar e inclusive controlarse en número y ubicación durante el proceso de fabricación del material. Esta propiedad óptica interesante, hace al MoO₃ idóneo para la fabricación de ventanas inteligentes [10,11], en donde se busca que este dispositivo regule o controle el tipo y la intensidad de radiación que ingrese a un recinto.

1.2 Propiedades ópticas

La caracterización óptica de materiales es un procedimiento práctico para determinar varias constantes importantes como por ejemplo el coeficiente de absorción, el índice de refracción y el gap del material. Cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia en general ocurren los fenómenos de reflexión, transmisión, absorción, dispersión (scattering) y fotoluminiscencia.

Cuando la luz atraviesa un medio absorbente su intensidad disminuye con la distancia dentro del material de acuerdo a la ley de Beer – Lambert:

$$I = I_0 \exp[-\alpha z] \quad (1.1)$$

donde I es la intensidad de la radiación medida en la dirección z , I_0 es la intensidad de la radiación incidente en la dirección z , z la distancia recorrida por la luz al interior del material y α corresponde al coeficiente de absorción. La absorción de luz puede describirse por la parte compleja del índice de refracción a través de la ecuación:

$$n^* = n - ik \quad (1.2)$$

La parte real se define como la relación de la velocidad de la luz en el vacío con respecto a su velocidad en el medio ($n = c/v$). La parte imaginaria k se conoce como “coeficiente de extinción” [47–49]

1.2.1 Relación entre constantes ópticas

Existe una relación entre el coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción, la cual surge considerando Una onda plana monocromática de frecuencia ω propagándose en la dirección $\vec{z} = z \hat{k}$ en un medio cuyo índice de refracción n^* es de la forma $n - ik$, se escribe como

$$E(\vec{z}, t) = E_0 \exp\left[-i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t)\right] \quad (1.3)$$

Donde E_0 es la amplitud de la onda y \vec{k} es el número de onda en el medio el cual viene dado por

$$\vec{k} = \omega \sqrt{\epsilon_r} \hat{k} = \frac{\omega}{c} n^* \hat{k} = \frac{2\pi}{\lambda} n^* \hat{k} \quad (1.4)$$

siendo λ la longitud de onda del campo eléctrico en el espacio libre. Por tanto,

$$\vec{k} \cdot \vec{z} = \frac{2\pi}{\lambda} (n - ik) z \quad (1.5)$$

Sustituyendo (1.5) en (1.3) se tiene que

$$E(\vec{z}, t) = E_0 \exp\left[-i\left(\frac{2\pi}{\lambda} (n - ik) z - \omega t\right)\right] \quad (1.6)$$

$$E(\vec{z}, t) = E_0 \exp\left[-i\left(\frac{2\pi n}{\lambda} z - \omega t\right)\right] \cdot \exp\left[-\frac{2\pi k}{\lambda} z\right]$$

Entonces, en la ecuación (1.6) se observa que la parte imaginaria del índice de refracción produce como efecto una atenuación en la amplitud de la onda plana a lo largo de la dirección de propagación. En consecuencia, la absorción de la luz por un medio óptico es cuantificada por su coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$. Éste es definido como la fracción de la intensidad absorbida en una unidad de longitud en el medio. Como la onda se propaga en dirección z y la intensidad de ésta en la posición z es $I(z)$ entonces la variación en una disminución en la intensidad con una pequeña variación dz es dado por [50-52]

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(z)} \frac{d[I(z)]}{dz} \quad (1.7)$$

Siendo

$$I(z) = I_0 \exp[-\alpha(h\nu) z] \quad (1.8)$$

Donde I_0 es la intensidad de la onda en $z = 0$. La ecuación de arriba predice que la intensidad de la onda electromagnética en el interior del material decrece exponencialmente, entonces teniendo en cuenta que la intensidad óptica es proporcional al cuadrado del campo eléctrico, se tiene que:

$$I(z) = E(\vec{z}, t) \cdot E^*(\vec{z}, t) = E_0^2 \exp\left[-\frac{4\pi k}{\lambda} z\right] \quad (1.9)$$

Por tanto, al comparar (1.8) y (1.9) se tiene que:

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1.10)$$

La ecuación (1.10), muestra que el coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ depende de la parte imaginaria del índice de refracción, es decir, del coeficiente de extinción k .

Una de las constantes ópticas más importantes de un material es su índice de refracción, el cual en general, depende de la longitud de onda de la onda electromagnética, a través de la relación llamada dispersión. En particular, el índice de refracción n de un medio óptico o dieléctrico, es el cociente de la velocidad de la luz c en el vacío y su velocidad v en el medio

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.11)$$

Y estas se definen como

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 3 \times 10^8 \frac{m}{s} \quad (1.12)$$

Y

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}} \quad (1.13)$$

Donde ϵ_0 y ϵ son las permitividades eléctricas y μ_0 y μ son las permeabilidades magnéticas en el vacío y el medio, respectivamente. Sustituyendo (1.12) y (1.13) en (1.11) se obtiene que

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (1.14)$$

Donde $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$ es la constante dieléctrica estática o permitividad relativa y $\mu_r = \mu / \mu_0$ es permeabilidad relativa. En medios no magnéticos se tiene que $\mu_r = 1$, por tanto, el índice de refracción de la ecuación (1.14) es igual a $n = \sqrt{\varepsilon_r}$, el cual es muy útil en relacionar las propiedades dieléctricas a las propiedades ópticas del material para alguna frecuencia de interés particular. Como ε_r depende de la longitud de onda de la luz, el índice de refracción n también depende de ésta, por lo que esta dependencia es llamada *dispersión*. En estos materiales, el índice de refracción viene dado por una función compleja de la frecuencia de la onda de luz. El índice de refracción complejo, denotado usualmente por n^* , con n como su parte real y k su parte imaginaria llamada coeficiente de extinción es relacionada a la permitividad relativa compleja $\varepsilon_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r$ por

$$n^* = n - ik = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{\varepsilon'_r - i\varepsilon''_r} \quad (1.15)$$

Tal que,

$$\varepsilon'_r = n^2 - k^2 \quad \text{y} \quad \varepsilon''_r = 2nk \quad (1.16)$$

De esta manera es posible obtener la parte real (n) e imaginaria (k) del índice de refracción de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= (n+k)(n-k) \\ \varepsilon_r'^2 &= (n^2 + k^2 + 2nk)(n^2 + k^2 - 2nk) \\ \varepsilon_r''^2 &= (n^2 + k^2)^2 - (2nk)^2 = (n^2 + k^2)^2 - \varepsilon_r'^2 \\ &\Rightarrow \\ n^2 + k^2 &= \sqrt{(\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2)} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Y al combinar (1.16) y (1.17) se tiene

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2)} + \varepsilon_r'} \quad (1.18)$$

Y

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2)} - \varepsilon_r'} \quad (1.19)$$

1.2.2 Relaciones de Kramers-Kronig

Se definió como constante dieléctrica compleja o permitividad relativa compleja a $\varepsilon_r = (n^*)^2 = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r$, la cual depende de la frecuencia ω de la onda electromagnética. La

parte real ε'_r e imaginaria ε''_r , respectivamente, son interdependientes de acuerdo a las relaciones de Kramers-Kroning [53-73]:

$$\varepsilon'_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon''_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.20)$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.21)$$

Donde ω' es la variable de integración y P es el valor principal de la integral de Cauchy [58-64, 73] definida por:

$$P \int_0^{\infty} \equiv \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-a} + \int_{\omega+a}^{\infty} \right) \quad (1.22)$$

Del mismo modo, se pueden encontrar las expresiones de la parte real $n(\omega)$ e imaginaria $k(\omega)$ del índice complejo de refracción, sustituyendo (1.20) y (1.21) en las definiciones (1.18) y (1.19), tal que se obtiene [59,61]:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{k(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad y \quad k(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.23)$$

1.2.3 Dispersión

Se define dispersión como la variación de las propiedades ópticas de un material con una función de la frecuencia ω de la onda electromagnética que interacciona sobre éste. Cuando un material dieléctrico se somete a un campo eléctrico E , la distribución de la carga en sus átomos se ve afectada y se polariza [53-73]. El momento dipolar resultante por unidad de volumen está dado por [47]

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E \quad (1.24)$$

Donde ε y ε_0 son la permitividad eléctrica del medio y del vacío, respectivamente. La polarización del material puede tener lugar mediante dos mecanismos:

1. En moléculas que tienen enlaces polares, la distribución de carga de enlace es no uniforme, así en presencia de un campo eléctrico E los dipolos se orientan sobre sí mismos y se produce una polarización, cuya orientación va en dirección del enlace.
2. En átomos y moléculas no polares, así en presencia de un campo eléctrico E se produce una polarización condicionada por la dirección de E , pero sin coincidir necesariamente con ella.

La polarización afecta a: los electrones de los átomos y/o moléculas o a los enlaces entre moléculas y/o átomos (grupos iónicos). Por lo general, las moléculas y grupos iónicos sólo pueden polarizarse si la frecuencia del campo eléctrico es muy pequeña (longitudes de onda largas), debido a su elevada inercia. Mientras que, para frecuencias altas sólo los electrones pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico, de manera que éstos contribuyen en el valor de la constante dieléctrica. Así, los electrones en cada orbital de un átomo se pueden considerar como una nube electrónica en equilibrio alrededor del núcleo. Al desplazar la nube electrónica de su posición de equilibrio y suponiendo que el desplazamiento ocurre a lo largo del eje x , entonces una fuerza restauradora $F = -kx$ devolverá al sistema a su posición de equilibrio. Además, sin la presencia de un campo eléctrico externo la nube electrónica oscilará alrededor de la posición de equilibrio con una frecuencia natural (o resonante) ω_0 definida como

$$\omega_0 = \left(\frac{k}{m_e} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

Donde m_e es la masa del electrón. Entonces, un material se puede considerar como un conjunto de átomos polarizables de tamaño pequeño en relación con la longitud de onda de la radiación incidente. Al incidir la luz sobre este medio, cada átomo se comporta como un oscilador controlado directamente por el campo eléctrico, el cual es función del tiempo $E(t)$. La fuerza que ejerce este campo sobre un electrón de carga q_e es

$$F_e = q_e E(t) = q_e E_0 \cos \omega t \quad (1.26)$$

Por tanto, a partir de la 2ª ley de Newton se deduce la ecuación de movimiento que gobierna el desplazamiento x del electrón siendo igual a

$$q_e E_0 \cos \omega t - m_e \omega_0^2 x = m_e \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (1.27)$$

Al oscilar el electrón con la misma frecuencia que $E(t)$, se puede proponer la siguiente expresión de su oscilación: $x(t) = x_0 \cos \omega t$, donde x_0 es la amplitud de oscilación. De manera que, al sustituir en (1.27), se deduce que:

$$x(t) = \frac{q_e E_0 \cos \omega t}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{q_e}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} E(t) \quad (1.28)$$

Que representa el desplazamiento relativo entre la nube electrónica y el núcleo positivo. Por tanto, de esta expresión se concluye que:

3. En ausencia de un campo eléctrico externo dependiente del tiempo, es decir, para $\omega=0$, el oscilador vibra a su frecuencia de resonancia ω_0 .
4. Si la frecuencia ω de la onda incidente es: $\omega < \omega_0$, significa que el oscilador sigue la frecuencia del campo aplicado y por tanto $E(t)$ y $x(t)$ están en fase.
5. Si la frecuencia ω de la onda incidente es: $\omega > \omega_0$, significa que el desplazamiento $x(t)$ del oscilador se hace en dirección opuesta a la fuerza aplicada $F_e = q_e E(t)$ y por tanto $E(t)$ y $x(t)$ no están en fase.

El momento de dipolo en el material es la carga q_e por su desplazamiento, y si dentro de él hay N electrones por unidad de volumen, la polarización (es decir, la densidad de momentos de dipolo) es igual a:

$$P = q_e N x \quad (1.29)$$

Y a partir de (1.28), la polarización es igual a

$$P(t) = \frac{q_e^2 N}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} E(t) \quad (1.30)$$

Expresión que sustituida en (1.24), da

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_0) &= \frac{q_e^2 N}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} \\ \Rightarrow & \\ \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} &= 1 + \frac{q_e^2 N}{\varepsilon_0 m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} \end{aligned} \quad (1.31)$$

Se tiene que el índice de refracción complejo n^* dado por (1.15) depende de ε_r , de manera que la ecuación que describe la dispersión de n^* en función de la frecuencia ω es

$$n^{*2}(\omega) = 1 + \frac{q_e^2 N}{\varepsilon_0 m_e} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (1.32)$$

Por tanto, según esta expresión se tiene que:

6. Para frecuencias mayores a la de resonancia, $\omega_0^2 - \omega^2 < 0$, el 2º término de la expresión de la dispersión es negativo y por tanto el índice de refracción $n^*(\omega) < 1$. Así, el oscilador oscila en oposición de fase con la fuerza que lo produce.
7. Para frecuencias menores a la de resonancia, $\omega_0^2 - \omega^2 > 0$, el 2º término de la expresión de la dispersión es positivo y por tanto el índice de refracción $n^*(\omega) > 1$. Así, la polarización eléctrica está en fase con la fuerza que lo produce.

De hecho, un medio óptico en la realidad tiene varias frecuencias resonantes. Esto se debe a que en el material no todos los electrones ligados al átomo son idénticos y no todos oscilan a la misma frecuencia. Por esta razón, la relación de dispersión (1.32) puede ser modificada al considerar a f_j como la fracción de átomos cuyas frecuencias características son ω_{0j} en las que se puede absorber o emitir radiación donde $j = 1, 2, 3, 4, \dots$, la cual está dada por la siguiente expresión:

$$n^{*2}(\omega) = 1 + \frac{q_e^2 N}{\epsilon_0 m_e} \sum_j \left(\frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2} \right) \quad (1.32)$$

En donde el término f_j satisface $\sum_j f_j = 1$ y por tanto son factores de proporcionalidad. En consecuencia, cuando $\omega = \omega_{0j}$, $n^*(\omega)$ es discontinuo, es decir, se produce un término con un cero en el denominador y para valores muy cercanos a ω_{0j} , $n^*(\omega)$ toma un valor casi infinito. Este hecho es contradictorio a los datos experimentales para los que $n^*(\omega)$ aumenta para frecuencias $\omega = \omega_{0j}$, en donde $n^*(\omega)$ no es ni infinito ni discontinuo. Esto se debe a que no se ha considerado el efecto de la amortiguación del oscilador debido a la proximidad de otros átomos, cuya presencia implica cierta fricción que trae como consecuencia que parte de la energía se convierta en calor. La fuerza de amortiguamiento, la cual es igual a

$$F_a = m_e \gamma \frac{dx}{dt} \quad (1.33)$$

Siendo γ es el factor de amortiguamiento, m_e la masa del electrón y $\frac{dx}{dt}$ la velocidad de la oscilación. Por tanto, (1.32) queda expresada como

$$n^{*2}(\omega) = 1 + \frac{q_e^2 N}{\varepsilon_0 m_e} \sum_j \left(\frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \right) \quad (1.34)$$

Expresión en la cual el denominador no llega a ser nunca cero, aunque $\omega = \omega_{0j}$. En consecuencia:

8. Para la región cercana a $\omega = \omega_{0j}$ y ω crecientes, mientras se acerca a ω_{0j} , el término $\omega_{0j}^2 - \omega^2$ decrece y por tanto $n^*(\omega)$ crece gradualmente de forma continua con la frecuencia y es lo que se denomina *dispersión normal* [48]:
9. Cuando ω se acerca a la frecuencia de resonancia ω_{0j} , los osciladores entran en resonancia, sus amplitudes crecen significativamente y esto se traduce en una radiación incidente amortiguada cuya absorción es fuerte. Para $\omega = \omega_{0j}$, el factor de amortiguamiento es dominante y por esto estas regiones del espectro se les llama bandas de absorción tal que la dispersión es llamada *dispersión anómala* [48].

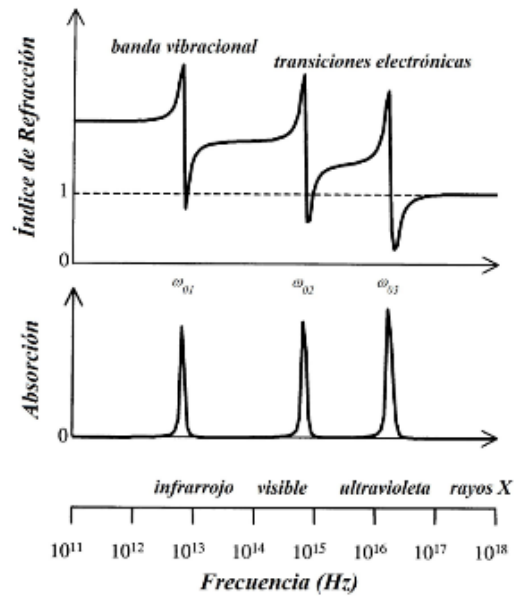


Figura 1.5: Relaciones de dispersión característica de un sólido cuyas tres frecuencias de resonancias son respectivamente $\omega_{01}=4 \times 10^{13}$ Hz, $\omega_{02}=4 \times 10^{15}$ Hz y $\omega_{03}=1 \times 10^{17}$ Hz para la región espectral comprendida entre el infrarrojo y los rayos X [49]

En la Figura 1.5 se observa la curva de dispersión de un sólido el cual tiene tres bandas de absorción características, dos de las cuales

corresponden a transiciones electrónicas y ocurren en el visible ($\omega_{02}=4\times 10^{15}$ Hz) y en el ultravioleta ($\omega_{03}=1\times 10^{17}$ Hz) y la tercera la cual corresponde a la banda vibracional del sólido en el infrarrojo ($\omega_{01}=4\times 10^{13}$ Hz).

Es fácil ver que la fracción mayoritaria de electrones de acuerdo a la ecuación (1.34) la dan precisamente los electrones ópticos cuyas frecuencias de resonancias corresponden a las transiciones electrónicas en el sólido [74]

1.2.4 Coeficiente de reflexión

Por lo general, la reflexión de la luz ocurre en la interfaz entre dos materiales ópticos con diferentes índices de refracción. Cuando una onda electromagnética incide normalmente en un medio dieléctrico, el coeficiente de reflexión r viene dado por [58 -70]

$$r = \frac{1 - n^*}{1 + n^*} = \frac{1 - n + ik}{1 + n - ik} \quad (1.34)$$

Siendo la reflectancia R , siendo definida como el cociente entre I_0 y I_r los cuales corresponden la irradiancia o densidad de flujo radiante incidente y reflejada de la onda de luz, respectivamente. Por tanto, R se define a partir del coeficiente de reflexión como

$$R = \frac{I_r}{I_0} = |r|^2 = \left| \frac{1 - n + ik}{1 + n - ik} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 - k^2} \quad (1.35)$$

Cuando $k=0$, es decir, en el rango transparente, entonces

$$R = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2} \quad (1.36)$$

Si $n=0$, $R=1$ entonces el material no es más que un semiconductor en el que la luz es totalmente reflejada. En ambos casos, cuando n o k son nulos, se requiere que $\varepsilon_r'' = 0$, es decir, que el medio no tenga pérdidas. Si ε_r'' no es cero, el material o es perfectamente transparente o perfectamente reflectivo y la radiación experimenta pérdidas. Estas pérdidas se manifiestan a través del coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ como se vio en (1.10). Cuando ε_r'' toma un valor grande, las ecuaciones (1.18) y (1.19) muestran que n y k pueden ambos ser grandes y cercanamente iguales. En este caso, la reflectancia R se aproxima a la unidad [47]

El resultado final es que transmisión total está dada por

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha x)}{1-R^2 \exp(-2\alpha x)} \quad (1.41)$$

Cuando el producto de αx es grande, uno puede despreciar el segundo término en el denominador y se tiene que

$$T \approx (1-R)^2 \exp(-\alpha x) \quad (1.42)$$

Si R y x son conocidos, (1.41) puede ser solucionada para α . Si R y x no son conocidos, uno puede medir la Transmitancia de dos muestras teniendo diferentes espesores x_1 y x_2 . Entonces α es obtenido de

$$\frac{T_1}{T_2} \approx \exp[\alpha(x_2 - x_1)] \quad (1.43)$$

Nótese que de (1.39) y (1.40) no es necesario conocer I_0 para usar (1.43), en donde uno puede reemplazar T_1/T_2 por I_1/I_2 .

1.3 Absorción

La absorción de la luz en un sólido está relacionada con la interacción de fotones con partículas al interior de material. La absorción en el material se puede dar a través de diferentes mecanismos. En la Figura 1.7 se muestra la variación del coeficiente de absorción como una función energía de los fotones incidentes en donde se muestran los siguientes tipos de absorción óptica [53-73]

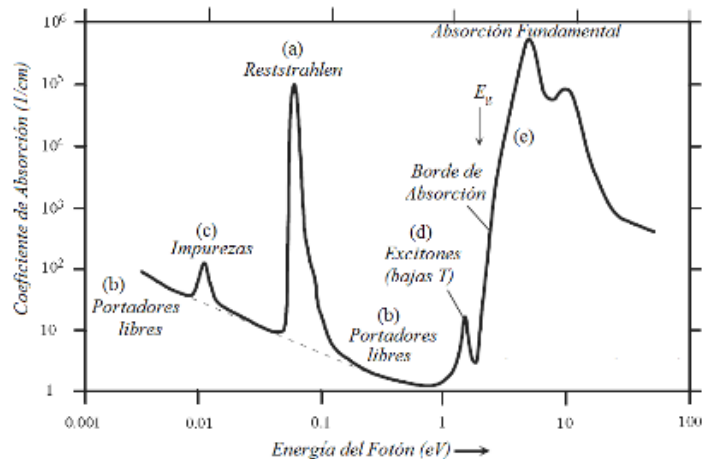


Figura 1.7: Posibles mecanismos de absorción que ocurren cuando el material es irradiado con radiación de diferentes energías [75].

(a) Reststrahlen o absorción de la red en la cual la radiación es absorbida por vibraciones del material, (b) absorción por portadores libres en el material, (c) absorción por impurezas, (d) picos de absorción por excitones que son usualmente observados a bajas temperaturas y son cercanos al borde de absorción fundamental, y (e) absorción fundamental o banda – banda o borde de absorción de fotones, en la cual se excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

La absorción de la luz por un medio óptico es cuantificada en términos del coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ definido como la tasa relativa de decrecimiento en la intensidad de la luz $I(h\nu)$ a lo largo de su camino de propagación z al interior del sólido [48,49]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dz} \quad (1.44)$$

A continuación, se describirán algunas de las características básicas de los procesos de absorción óptica más importantes.

1.3.1 Absorción fundamental

La absorción banda – banda o absorción fundamental (tipo (e) en la Figura 1.7) ocurre debido a la foto-excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Así, la absorción de un fotón crea un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia en la que se debe conservar el momento y la energía de: el electrón excitado, el hueco y el fotón. En un sólido cristalino con brecha de energía prohibida E_g , el coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ se expresa como [38, 76]:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (1.45)$$

Donde P_{if} es la probabilidad de que ocurra una transición desde un estado inicial a uno final, n_i la densidad de electrones en el estado inicial, n_f la densidad de estados finales vacíos y A una constante que depende de las partículas involucradas en el proceso. Existen dos tipos de absorciones fundamentales correspondientes a transiciones directas: permitidas y prohibidas e indirectas.

1.3.1.1 Transiciones Directas: Permitidas

La transición directa se da cuando el electrón y el hueco se promueven a la banda de conducción y de valencia sin un cambio en el vector de onda de las partículas, esto

debido a que el fotón tiene un momentum muy pequeño y no puede propiciar un cambio en el momentum de las partículas. En este caso la probabilidad de transición P_{if} es independiente de la energía del fotón.

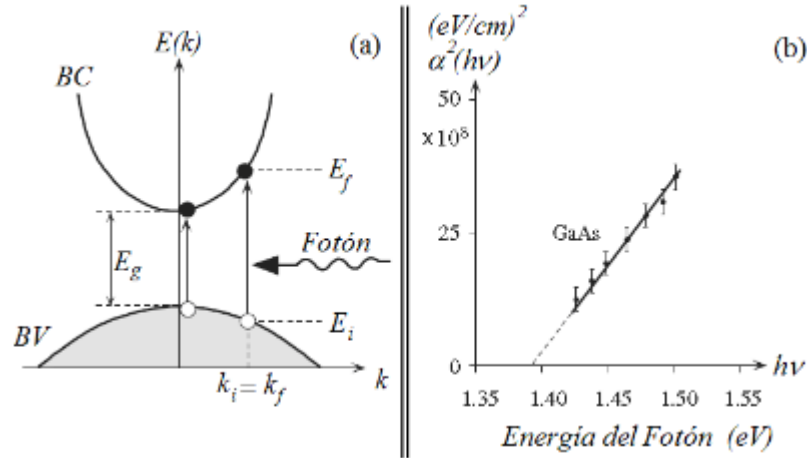


Figura 1.8: (a) Diagrama de bandas de un semiconductor ilustrando un caso de transición directa entre la banda de valencia (BV) y a banda de conducción (BC). (b) Variación de $\alpha^2(h\nu)$ en función de la energía del fotón para una transición directa permitida en el semiconductor GaAs tipo p [48].

Así, una transición directa sobre un diagrama de bandas de energía de un semiconductor (Figura 1.8(a)) es una transición vertical de una energía inicial E_i y vector de onda k_i en la BV a una energía final E_f y vector de onda k_f en la BC de manera que:

$$\begin{aligned} E_f &= h\nu - |E_i| \\ k_i &= k_f \end{aligned} \quad (1.46)$$

Y el coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ está dado por [48-49]

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.47)$$

Tal que:

$$A \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{1/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (1.48)$$

Donde E_g , es la brecha de energía prohibida, m_h^* , m_e^* son las masas efectivas del hueco y del electrón respectivamente, n es el índice de refracción, q la carga del electrón y c velocidad de la luz. De la ecuación (1.47), se observa que el gap del material se puede

determinar del corte con el eje de energías de la extrapolación de la pendiente de la curva $\alpha^2(h\nu)$ vs $h\nu$ en la región de alta absorción. Figura 1.8(b).

1.3.1.2 Transiciones Directas: Prohibidas

En algunos materiales las reglas de selección prohíben las transiciones directas en $k = 0$ pero son permitidas en $k \neq 0$, la probabilidad de transición se incrementa con k^2 . La dependencia espectral del coeficiente de absorción está dada por:

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (1.49)$$

Tal que:

$$A' \approx \frac{4}{3} \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{5/2}}{nch^2 m_h^* m_e^* h\nu} \quad (1.50)$$

1.3.1.3 Transiciones Indirectas

En una transición indirecta desde la banda de valencia a la banda de conducción, se involucra un fonón además del fotón y el electrón, el fonón puede ser absorbido o emitido durante el proceso. La Figura 1.9(a) ilustra el proceso de absorción de fotones a través de transiciones indirectas en donde E_p es la energía del fonón.

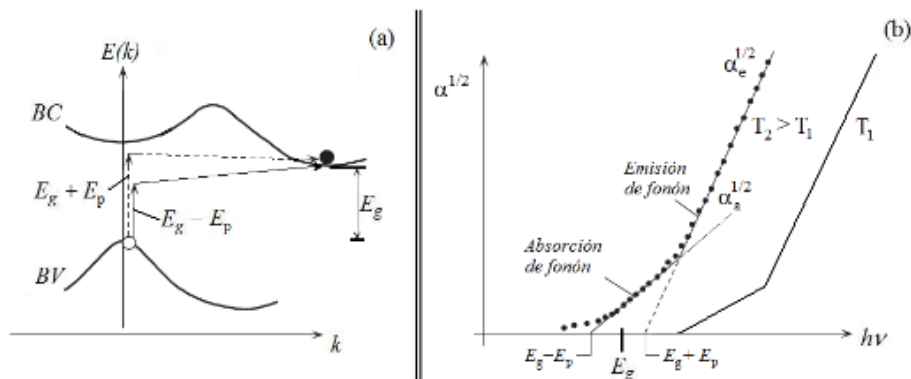


Figura 1.9: (a) Diagrama de bandas de un semiconductor ilustrando un caso de transición indirecta. En él se representan los procesos de absorción de luz con emisión de fonón (línea punteada) y absorción de luz con la absorción de fonón (línea continua). (b) Variación de $\alpha^{1/2}$ en función de la energía del fotón para una transición con emisión y absorción de un fonón [48].

Aunque existe un gran espectro de fonones sólo participan aquellos cuyo momento satisface la regla de selección. El proceso de emisión y absorción de fonón sólo se puede dar simultáneamente cuando la energía del fotón $h\nu > E_g + E_p$, entonces el coeficiente de absorción viene dado por

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (1.51)$$

Donde

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{Absorción de fonón}) \quad (1.52)$$

Y

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)} \quad (\text{Emisión de fonón}) \quad (1.53)$$

Los cuales corresponden a los coeficientes de absorción por absorción y emisión de fonón, respectivamente. Para que la transición del par electrón hueco a las bandas de conducción y de valencia se den con absorción o emisión de fonón, la energía del fotón debe cumplir con la relación $h\nu > E_g - E_p$, para la transición con absorción de fonón $h\nu > E_g + E_p$, para la transición con emisión de fonón. La influencia de la temperatura sobre α se muestra en la Figura 1.9(b), en donde se gráfica $\alpha^{1/2}$ vs $h\nu$. Extrapolando la curva en la zona de alta absorción hacia el eje $h\nu$ se obtienen los valores $E_g - E_p$ y $E_g + E_p$ (valores a partir de los cuales se obtiene la brecha prohibida del material y la energía del fonón). El desplazamiento de las curvas correspondientes a T_1 y T_2 , refleja el efecto de la temperatura sobre las bandas de energía.

1.3.2 Absorción por Impurezas

La luz puede ser absorbida por átomos de impurezas (donoras o aceptoras) presentes en el material, proceso en el que posiblemente se originen uno o más de las siguientes transiciones de electrones:

- Entre niveles asociados a impurezas donoras neutras y niveles de la banda de conducción → Transición (a), en la Figura 1.10.
- Entre niveles de la banda de valencia y los niveles aceptores → Transición (b)
- Entre niveles de la banda de valencia y los niveles donores → Transición (c)
- Entre niveles aceptores y niveles de la banda de conducción → Transición (d)

El coeficiente de absorción correspondiente a la absorción vía impurezas es mucho menor que el asociado a transiciones directa entre bandas porque la densidad de estados asociada a impurezas es mucho menor que la densidad de estados en las bandas. En transiciones entre niveles de impurezas cercanos a las bandas y las bandas: casos (a) y (b), los electrones conservan su momento, mientras que en las transiciones entre bandas y niveles profundos de impurezas: casos (c) y (d) la conservación del momento se da mediante la absorción o emisión de un fonón [50]

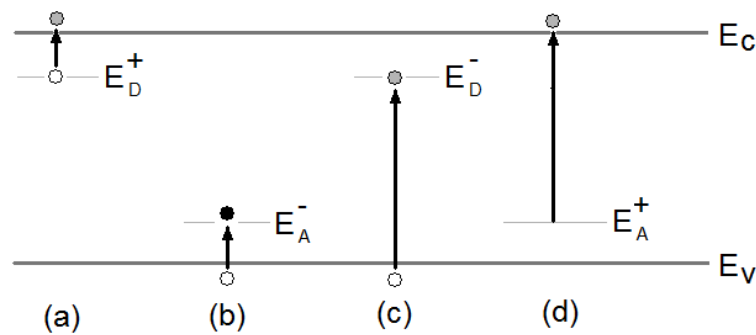


Figura 1.10: Diagrama de bandas de energía indicando las posibles transiciones que se presentan cuando la luz es absorbida en impurezas aceptoras y donoras [49].

En materiales semiconductores compensados que contienen tanto impurezas donoras como aceptoras, se puede presentar absorción de la luz involucrando transiciones entre niveles aceptores y niveles donores, ya que en los estados donores pueden estar parcialmente vacíos y los aceptores parcialmente ocupados. Debido a que la interacción electrostática entre impurezas donoras y aceptoras ionizadas depende de la separación, es posible tener una amplia gama de transiciones para las cuales debe ocurrir

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (1.54)$$

Donde E_D y E_A son las energías de ionización de las impurezas donoras y aceptoras, r la separación entre donador y aceptor y ϵ la constante dieléctrica del material.

En los semiconductores de óxidos metálicos (SMO, por sus siglas en inglés) como el MoO_3 la absorción de la luz se puede dar a energías menores que la energía de gap. Esta absorción es asociada a vacancias de oxígeno en el material que permiten la presencia de uno o dos electrones débilmente ligados, los cuales fácilmente pueden pasar a la banda de conducción, razón por la cual se considera el semiconductor de tipo n y las vacancias de oxígeno se pueden considerar como impurezas donoras [30].

1.4 Emisión de luz en un sólido: Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia se considera como el proceso por el cual un material emite luz cuando este se encuentra bajo una excitación óptica. En esta sección en particular se considerará la re-emisión de la luz por luminiscencia interbanda después de que un semiconductor de gap directo se excita con un fotón de luz con energía mayor que E_g ó brecha de energía del semiconductor.

En la Figura 1.11(a) se muestra el diagrama de banda correspondiente al proceso de fotoluminiscencia de un material de gap

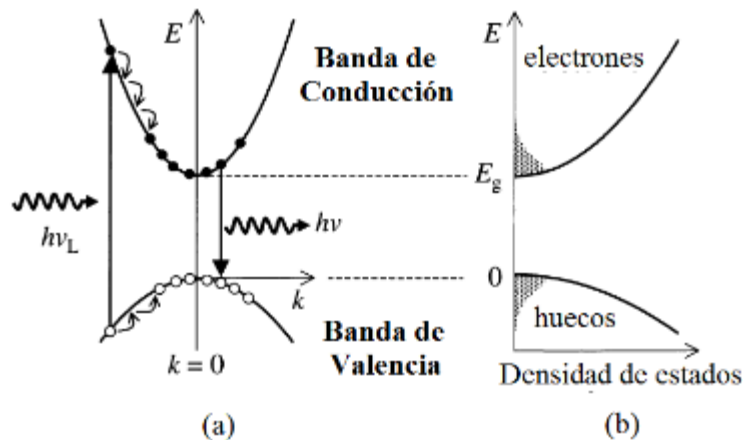


Figura 1.11: Diagrama de bandas para el proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de gap directo el cual ocurre después de la excitación de energía $h\nu_L$ (a). Densidad de estados y niveles ocupados por los electrones y los huecos después de la excitación óptica (b) [74].

Los fotones de luz son absorbidos de una fuente de excitación tal como un láser o una lámpara, y la inyección de electrones dentro de la banda de conducción y huecos dentro de la banda de valencia. Esto será posible si la energía $h\nu_L$ de la fuente se elige de

manera que esta sea mayor que E_g . Además, de la Figura 1.11(a) se observa que los electrones son inicialmente creados en estados en lo alto de la banda de conducción. Los electrones no se quedan en estos estados iniciales por mucho tiempo, ya que pueden perder energía muy rápidamente mediante la emisión de fonones. Este proceso es indicado mediante la cascada de transiciones dentro de la banda de conducción, Figura 1.11(a). Cada paso corresponde a la emisión de un fonón con la energía y momento exactos para satisfacer la ley de conservación. El acoplamiento electrón-fonón en la mayoría de los sólidos es muy fuerte y estos eventos de dispersión tienen lugar en escalas de tiempo tan cortos como $\sim 10^{-13}$ s. Esto es mucho más rápido que los tiempos de vida de radiación los cuales están en el rango de los nanosegundos y los electrones son capaces de relajarse en la parte inferior de la banda de conducción mucho antes de que hayan tenido tiempo para emitir fotones. Las mismas condiciones se aplican a la relajación de los huecos en la banda de valencia.

Después de que los electrones y los huecos se han relajado en la medida de lo que puedan por emisión de fonones, deben esperar en la parte inferior de las bandas hasta que puedan emitir un fotón o recombinarse no-radiativamente. Esto deja tiempo para formar las distribuciones térmicas como se muestra en la Figura 1.11(b). La parte sombreada indica los estados disponibles ocupados. Estos factores de ocupación pueden ser calculados mediante la aplicación de la física estadística de las distribuciones de electrones y huecos. Las distribuciones de los electrones y huecos excitados ópticamente en sus bandas se pueden calcular con la estadística de Fermi - Dirac. La densidad total N_e del número de electrones se determina por la potencia de la fuente de iluminación y deberá cumplir la siguiente ecuación:

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_c(E) f_e(E) dE \quad (1.55)$$

Donde $g_c(E)$ es la densidad de estados en la banda de conducción la cual se expresa de la siguiente forma:

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1.56)$$

Y $f_e(E)$ es la distribución de Fermi –Dirac de los electrones. A una temperatura T ésta es de la forma

$$f_e(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F^C}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (1.57)$$

Se debe tener en cuenta que se ha adicionado el superíndice “c” para la energía del nivel de Fermi E_F para indicar que sólo aplica a los electrones en la banda de conducción. Esto es necesario porque el semiconductor se encuentra en un estado de cuasi-equilibrio en el que no hay un único nivel de Fermi y los electrones y los huecos tiene diferentes niveles de Fermi.

Las integrales de Fermi se pueden colocar en una forma más adecuada cambiando las variables de tal manera que La densidad total N_e del número de electrones se puede escribir como se muestra a continuación combinando las ecuaciones de la (1.55) a la (1.57)

$$N_e = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{E - E_F^C}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (1.58)$$

Donde E_F^C es ahora relativo a la parte inferior de la banda de conducción. De la misma manera se puede escribir densidad total N_h del número de huecos como

$$N_h = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{E - E_F^V}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (1.59)$$

Donde E_F^V corresponde a la parte superior de la banda de valencia. Nótese que N_e debe ser igual a N_h debido a que el proceso de foto-excitación crea el mismo número de electrones y huecos.

Las ecuaciones (1.58) y(1.59) pueden ser usadas para determinar las energías de Fermi tanto de electrones como de huecos para una densidad de portadores dada.

Para una densidad de portadores baja, la distribución de electrones y huecos se describirán por la estadística clásica. Las distribuciones mostradas en la Figura 1.11(b) son dibujadas para este límite. En esta situación, los niveles ocupados son pocos y por

tal razón el factor +1 de la ecuación (1.57) puede ser suprimido, así la ocupación es dada por la estadística de Boltzmann tal que

$$f_e(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1.60)$$

La ecuación (1.60) será válida para los electrones si E_F^C es grande y negativa. Por lo tanto, la intensidad luminiscente podrá escribirse como

$$I(E) \propto (E - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{E - E_g}{k_B T}\right) \quad (1.61)$$

El espectro de luminiscencia descrito por la ecuación anterior, (1.61) eleva bruscamente en E_g y luego cae exponencialmente [74].

1.5 Caracterización estructural y morfológica

1.5.1 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica es usada principalmente para realizar un estudio cristalográfico de las películas delgadas en donde se determina la estructura, el tamaño de cristalito y la textura (orientación preferencial), tiene su base en la interferencia entre ondas de radiación X después de haber incidido sobre la superficie del cristal. De acuerdo con la llamada condición de Bragg, los haces de rayos X se reflejan en los planos atómicos que se encuentran separados una distancia d , ver figura 1.12.

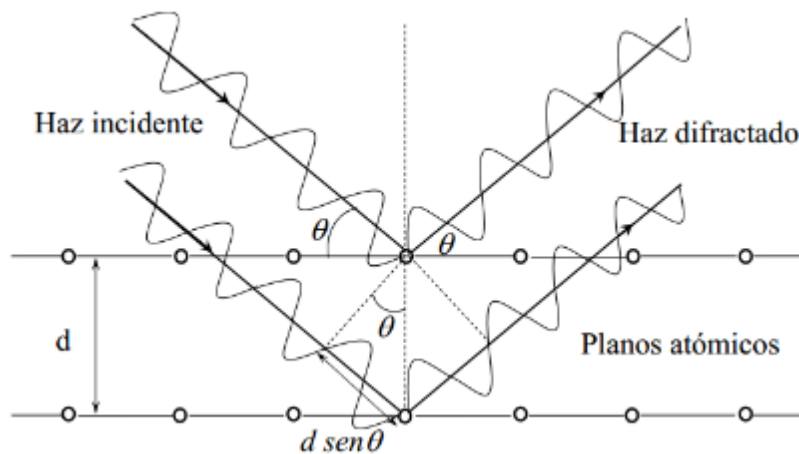


Figura 1.12: Difracción de rayos x.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.62)$$

Donde n es un número entero, d es la distancia entre planos, θ es el ángulo de incidencia con respecto al eje normal a la superficie, y λ es la longitud de onda de la radiación. El tamaño de cristalito T_c (o tamaño de grano) se determina a partir de la ecuación de Scherrer.

$$T_c = \frac{k\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (1.63)$$

donde, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer y FWHM es el ancho del pico a la altura media expresada en radianes [73]

1.5.2 Microscopía electrónica de barrido MEB

El análisis morfológico de un material se realiza por medio de esta técnica. A partir de esta se obtienen, a través de un Microscopio electrónico de barrido, imágenes de la superficie. La técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de electrones en la muestra. La energía de este haz se encuentra comprendida desde los 50 hasta los 50000 eV. Cuando las películas no son conductoras, ellas son recubiertas con un metal, típicamente oro, para así conseguir electrones secundarios que permitan obtener la imagen de la superficie de la muestra.

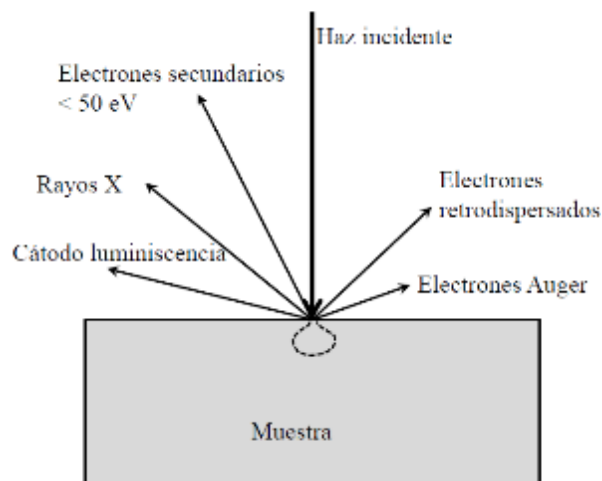


Figura 1.13: Tipos de radiación resultante producidos por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra.

El haz electrónico incidente pierde energía por los procesos de colisión inelástica con los átomos del material. Los procesos involucrados son varios. Entre estos se encuentran: producción de electrones secundarios, excitación de fonones y plasmones, emisión de electrones Auger, producción de rayos X, y producción de radiación electromagnética en el infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas. La energía de los electrones secundarios es menor que 50 eV y su rendimiento es alto, es decir, por cada electrón incidente se pueden obtener varios electrones secundarios. Estos son los electrones que se utilizan para la formación de imágenes, aunque estas últimas también se pueden formar con los otros tipos de productos de la interacción [77].

1.5.3 Perfilometría: Medida de Espesores de Películas delgadas

La Perfilometría de contacto es una técnica de análisis superficial bidimensional con la que es posible medir espesores de películas delgadas, basada en un estilete o punta móvil de diamante. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La presión por unidad de área que ejerce la punta sobre la superficie de la muestra es el orden de 500 Kp/cm² (asumiendo una masa de la punta de tan solo 0.1 g). El sistema consta de una punta de diamante acoplada a un sensor de desplazamiento lineal o de igual forma llamado Transformador Diferencial de Variación Lineal (cuyas siglas en inglés son LVDT), el cual convierte los desplazamientos verticales que son resultado de las irregularidades de la superficie, en señales eléctricas analógicas que luego son transformadas a valores de alturas. De esta manera se pueden obtener “perfiles” de la superficie en cuestión. Al depositar una película sobre una parte de la superficie del sustrato, aparece un “escalón” abrupto sobre la superficie, que se puede utilizar para medir el espesor de la muestra [30].

2. Detalles experimentales

En este trabajo se fabricaron películas delgadas de MoO_3 dopadas con Praseodimio (Pr) a diferentes concentraciones, variando la temperatura del sustrato, con el fin de determinar cómo influye el dopaje con praseodimio en las propiedades estructurales y ópticas del MoO_3 . A continuación se describen los diferentes procesos para la producción de las películas semiconductoras.

2.1 Técnica de Spray Pirólisis

Las diferentes muestras de MoO_3 dopadas con Pr a diferentes concentraciones, se fabricaron con la técnica llamada spray pirólisis, en la cual una película delgada se deposita por pulverización de una solución precursora sobre una superficie o sustrato previamente calentado; allí los compuestos de la solución precursora reaccionan para formar un compuesto químico sobre la superficie o el sustrato (pirólisis) [78] Esta es una técnica relativamente simple y económica, para obtener películas homogéneas y con buena adherencia sobre el sustrato donde son depositadas.

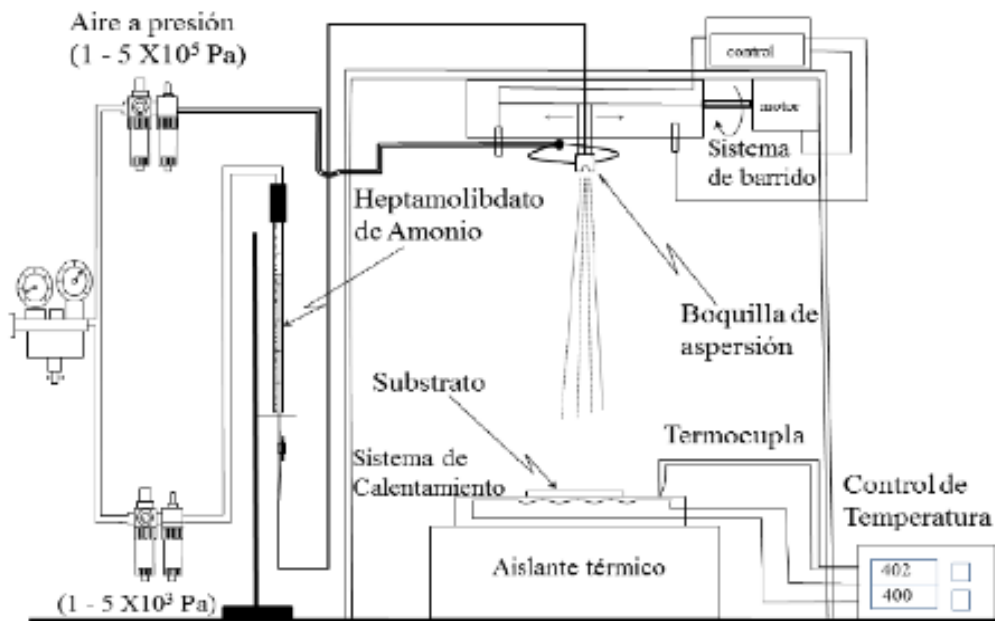


Figura 2.1: Esquema representativo del reactor para la producción de películas por el método de spray pirolisis del grupo GMAT [30].

El grupo de materiales con aplicaciones tecnológicas (GMAT) cuenta con un equipo para el depósito de películas delgadas por medio de la técnica de spray pirolisis, el cual está constituido por una cámara de acrílico de 50x50x55 cm, en el interior están los elementos de aspersión de la solución, el sistema de barrido y el de calentamiento; exteriormente se ubican los sistemas de suministro de aire a presión, control del sistema de barrido y el control de temperatura del sustrato. Un esquema del equipo de spray pirolisis se muestra en la Figura 2.1 [30]. A continuación, se describen cada uno de los componentes básicos del equipo de spray pirolisis del grupo GMAT.

- **Sistema de calentamiento.**

El sistema de calentamiento consta de un disco de 18 cm de diámetro en acero inoxidable. Este disco tiene una hendidura en espiral de 2mm de espesor circundando toda el área (Figura 2.2), en la cual se incrusta un termocoax por el que pasa corriente eléctrica para calentar el disco de manera uniforme. El paso de corriente es regulado mediante un controlador proporcional integral-derivador (PID) que permite mantener la temperatura del sustrato en el valor deseado entre temperatura ambiente y 500 °C. El sistema permite mantener el valor en una temperatura definida, con variaciones de ± 2 °C. [30]

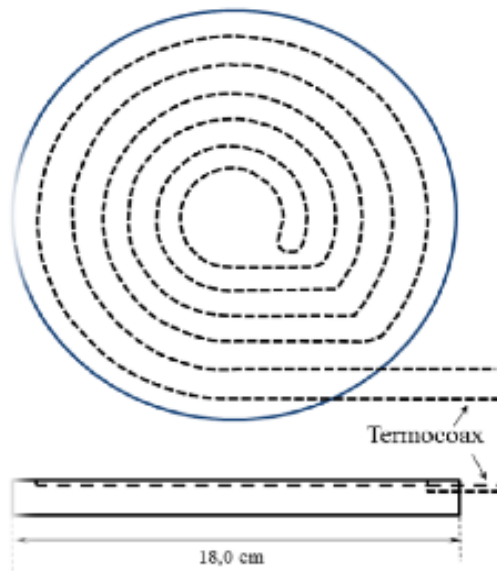


Figura 2.2: Platina para el calentamiento del sustrato [30]

- **Boquilla de aspersión.**

Como se muestra en la Figura 2.3 ésta tiene tres orificios; los dos primeros con un diámetro de $400\ \mu\text{m}$, están enfrentados y se utilizan para el suministro de aire, así las dos corrientes de aire chocan frontalmente; el otro, perpendicular a los anteriores suministra la solución precursora y tiene un diámetro interno de $50\ \mu\text{m}$, la solución es atomizada por el impacto de las dos corrientes de aire antes mencionadas. La boquilla se localiza a una distancia vertical de 30 cm del sustrato, y se desplaza lateralmente de manera controlada a una rapidez de 1,2 cm/min. [30]

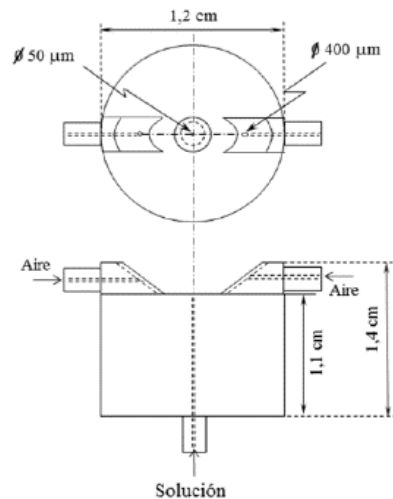


Figura 2.3: Boquilla de aspersión [30].

- **Sistema de aire a presión.**

El aire a presión proviene de la línea de aire del laboratorio, se hace pasar por un tanque y posteriormente se divide en dos líneas que se pueden controlar a diferente presión. La primera línea de aire a presión es para la aspersion de la solución (corrientes de aire que entran enfrentadas en la boquilla), la segunda, es utilizada para el suministro de la solución con el fin de evitar la contaminación de la solución en su recorrido desde la bureta hasta su atomización, se utiliza una manguera de silicona, que puede cambiarse fácilmente cuando se requiera atomizar otros componentes [30].

- **Sistema de barrido.**

Se basa en un tornillo al que se le acondicionó la boquilla de aspersion. El tornillo es manejado por un motor que al girar en un sentido desplaza lateralmente la boquilla, cuando la boquilla llega a un sensor, el motor cambia el sentido de giro moviendo la boquilla de aspersion en la dirección opuesta.

2.2 Caracterización

2.2.1 Caracterización Estequiométrica

La composición elemental o Estequiométrica de las muestras fue determinada a partir de la técnica de análisis de espectroscopía de electrones dispersados de rayos X (EDAX) usando un Microscopio Electrónico de Barrido Vega 3-Tescan. Las muestras se expusieron por 90 segundos usando un diámetro de haz de 13 mm, intensidad de haz de 10, voltaje de aceleración de 25 Kv y magnificación de 5 Kx.

2.2.2 Caracterización por difracción de rayos X

Las películas semiconductoras se caracterizaron estructuralmente usando un difractómetro Phillips X'Pert PRO PANalytical con geometría Bragg-Brentano, radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), en el rango de 2θ comprendido entre: $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ a pasos de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ con un tiempo de exposición de 20 segundos/paso. Para la identificación estructural de las películas se utilizó el programa X'pert HighScore Plus y la indexación de los patrones de difracción fue realizada por comparación con las cartas de

la base de datos Inorganic Crystal Structure Data (ICSD) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.2.3 Caracterización morfológica

2.2.3.1 Por microscopía electrónica de barrido

La medición morfológica de la superficie de las muestras se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido Vega 3-Tescan con un voltaje acelerador de 20 KV cuya magnificación utilizada fue de X1000 para las películas de MoO₃ y las dopadas con 2% de Pr y de X6500 para las películas dopadas con 4%, 6% y 10%.

2.2.3.2 Espesor de las películas

La medición del espesor de las películas se realizó con un perfilómetro mecánico Dektak 150 Veeco. Una punta de diámetro 12,5 μm permite aplicar una fuerza de 0,2 μN . El perfilómetro cuenta con un sistema de desplazamiento acoplado a un Transformador Diferencial de Variación Lineal, que convierte los desplazamientos verticales en señales eléctricas analógicas indicando el valor de la altura. Las medidas se realizaron en la configuración de escalón y el valor de la altura promedio en un recorrido de 2000 μm de la punta desplazamiento realizado durante 60 segundos.

2.2.4 Caracterización óptica

2.2.4.1 Transmitancia

Esta técnica se basa en obtener el espectro de transmitancia de la muestra de la luz en el rango de longitud de onda comprendido entre 300nm y 2500nm, utilizando incidencia normal del haz de luz. Conociendo el espectro de transmitancia, reflectancia y el espesor de la película, pueden calcularse las constantes ópticas del material, por medio de las ecuaciones (1.10), (1.35) y (1.42).

Las medidas de transmitancia se hicieron utilizando el espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-VIS NIR, las trayectorias de los haces de referencia y del transmitido a través de la muestra se observan en la figura 2.4.

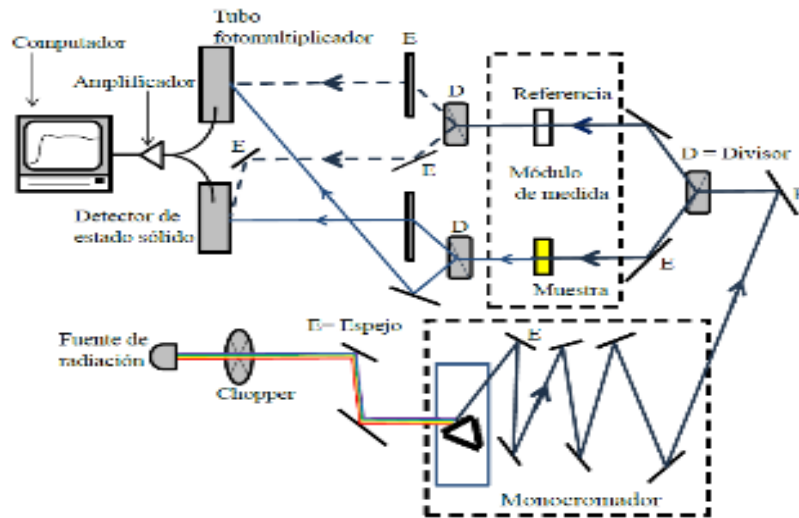


Figura 2.4: Diagrama de bloques del espectrofotómetro Varian UV-VIS-NIR de doble haz [30].

2.2.4.2 Fotoluminiscencia

Las medidas de fotoluminiscencia en las películas delgadas semiconductoras se realizaron a temperatura ambiente utilizando como fuente de luz una lámpara de Hg de 1000 W de potencia con luz de bombeo de 355 nm, Figura 2.5. La señal fotoluminiscente emitida por la muestra es capturada y enviada al monocromador a través de un juego de lentes de cuarzo. Un tubo fotomultiplicador permitió detectar la señal y posteriormente fue amplificada usando un pre-amplificador de corriente y un amplificador Lock-in.

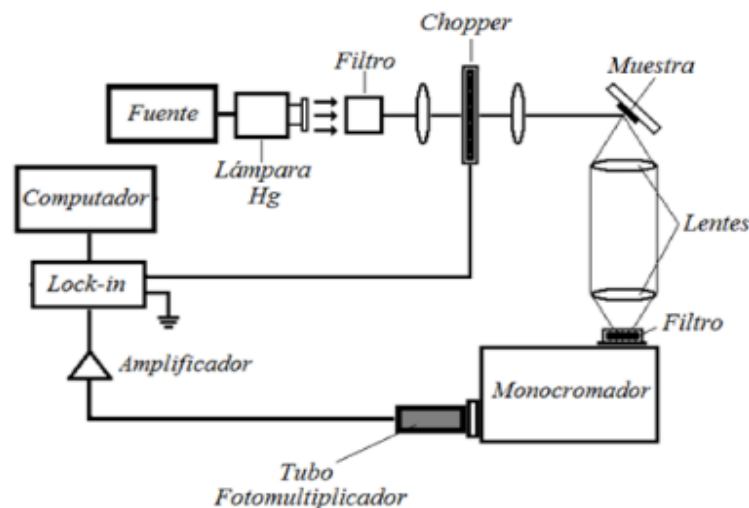


Figura 2.5: Sistema Óptico empleado en la caracterización de las películas delgadas por fotoluminiscencia.

3. Resultados y Análisis

3.1 Depósito de las películas

Las películas de MoO_3 dopadas con diferentes concentraciones de Pr fueron fabricadas por el método de spray pirolisis a partir de varias soluciones precursoras las cuales se atomizaron sobre sustrato de vidrio del tipo "Corning Glass". Cada una de las soluciones contenían Molibdato de Amonio 4 – hidratada $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Nitrato de Praseodimio $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ y ácido cítrico $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7$, con concentración de ácido cítrico es de 0.2 M y de Mo + Pr es de 0.1 M. Se mezclaron los componentes de tal forma que se obtienen soluciones homogéneas con porcentaje de dopaje de Pr de 0%, 2%, 4%, 6% y 10% con relación a la concentración atómica de Mo.

Antes de realizar el depósito, los sustratos fueron sometidos al siguiente procedimiento de limpieza: primero un lavado con detergente seguido de tres enjuagues con abundante agua destilada, luego se les dio tres baños de ultrasonido en agua durante 5 min, luego fueron sumergidos en una solución sulfocrómica por 24 horas. Retirada la solución, los sustratos fueron enjuagados 3 veces con agua des-ionizada, luego sometidos a un baño de ultrasonido en agua destilada durante 5 minutos, proceso que fue repetido tres veces. Después, éstos fueron enjuagados con alcohol isopropílico y por último se secaron al ambiente.

Para el depósito de las películas se llevó a cabo el siguiente procedimiento: en cada deposición se vertió en la bureta (figura 2.1) 10 ml de solución, los sustratos se colocaron sobre el disco calefactor de sustratos y se llevaron a la temperatura de sustrato previamente establecida. Una vez se alcanzó la temperatura del sustrato se inició el

proceso de aspersión de la sustancia sobre el vidrio. El proceso se mantuvo a temperatura constante con una variación de ± 2 K hasta que se terminó el volumen de solución a depositar. Como se mencionó anteriormente durante el depósito la boquilla se desplazó lateralmente a una rapidez de 1,2 cm/min en un recorrido de ida y vuelta de 7 cm. Esto permitió obtener películas homogéneas durante el depósito en una superficie de 1,7 cm². El estudio se realiza a películas depositadas a temperatura del sustrato de 473, 523, 573, 623 y 673 K. De acuerdo con los componentes de las soluciones precursoras, durante el proceso de pirólisis éstas se descomponen según las siguientes ecuaciones químicas 3.1 a 3.3:



3.2 Determinación de la composición de las muestras

Mediante la técnica de espectroscopía de electrones dispersados de rayos – EDAX se determinó el porcentaje atómico para el Oxígeno, el Molibdeno y el Praseodimio en las películas de $\text{Mo}_{x-1}\text{Pr}_x\text{O}_3$ con el fin de realizar el análisis cuantitativo. En todos los espectros EDAX se lograron identificar las líneas características de las series K para el Oxígeno y Molibdeno y la serie L para el Praseodimio. En la figura 3.1 se muestra un espectro EDAX de una de las muestras preparadas a una temperatura de 523 K con la solución precursora que contenía un 10% de concentración de Praseodimio. La línea que se observa de Si es proveniente del sustrato de vidrio.

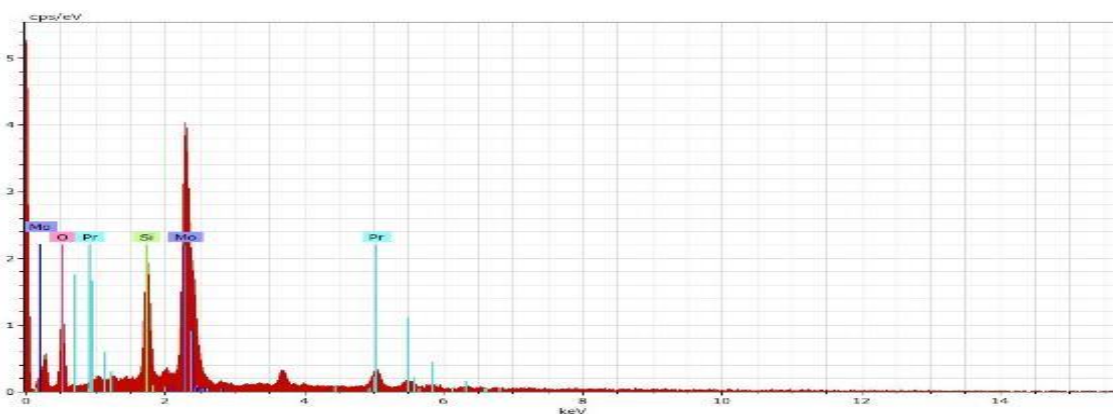


Figura 3.1: Espectro de la muestra crecida a temperatura de sustrato de 523 K con un porcentaje de 10% de Pr

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada una de las películas organizados en función de la temperatura de sustrato y del porcentaje de dopaje.

Porcentaje de Pr en solución precursora 2%					
Ts (K)	Mo (%)	O (%)	Pr (%)	Composición	X
473	2.76	96.96	0.28	$\text{Mo}_{0.91}\text{Pr}_{0.09}\text{O}_3$	0.09
523	18.23	81.56	0.21	$\text{Mo}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_3$	0.01
573	17.86	81.98	0.15	$\text{Mo}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_3$	0.01
623	18.38	81.50	0.13	$\text{Mo}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_3$	0.01
673	8.89	91.04	0.07	$\text{Mo}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_3$	0.01

Tabla 3-1: Valores obtenidos de porcentaje de peso atómico de Mo, O y Pr y concentración X de Pr para las películas dopadas con 2% de praseodimio en relación con la temperatura de sustrato.

Porcentaje de Pr en solución precursora 4%					
Ts (K)	Mo (%)	O (%)	Pr (%)	Composición	X
473	3.47	96.07	0.46	$\text{Mo}_{0.88}\text{Pr}_{0.12}\text{O}_3$	0.12
523	18.31	81.38	0.31	$\text{Mo}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{O}_3$	0.02
573	19.44	80.31	0.25	$\text{Mo}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_3$	0.01
623	12.35	87.46	0.18	$\text{Mo}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_3$	0.01
673	5.60	94.29	0.11	$\text{Mo}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{O}_3$	0.02

Tabla 3-2: Valores obtenidos de porcentaje de peso atómico de Mo, O y Pr y concentración X de Pr para las películas dopadas con 4% de praseodimio en relación con la temperatura de sustrato.

Porcentaje de Pr en solución precursora 6%					
Ts (K)	Mo (%)	O (%)	Pr (%)	Composición	X
473	1.60	97.65	0.75	$\text{Mo}_{0.68}\text{Pr}_{0.32}\text{O}_3$	0.32
523	16.51	82.96	0.53	$\text{Mo}_{0.97}\text{Pr}_{0.03}\text{O}_3$	0.03
573	16.47	83.03	0.50	$\text{Mo}_{0.97}\text{Pr}_{0.03}\text{O}_3$	0.03
623	12.56	87.21	0.23	$\text{Mo}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{O}_3$	0.02
673	13.82	86.02	0.16	$\text{Mo}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_3$	0.01

Tabla 3-3: Valores obtenidos de porcentaje de peso atómico de Mo, O y Pr y concentración X de Pr para las películas dopadas con 6% de praseodimio en relación con la temperatura de sustrato.

Porcentaje de Pr en solución precursora 10%					
Ts (K)	Mo (%)	O (%)	Pr (%)	Composición	X
473	2.03	96.13	1.84	Mo _{0.52} Pr _{0.48} O ₃	0.48
523	4.67	93.67	1.66	Mo _{0.74} Pr _{0.26} O ₃	0.26
573	13.41	85.89	0.70	Mo _{0.95} Pr _{0.05} O ₃	0.05
623	1.49	98.23	0.28	Mo _{0.84} Pr _{0.16} O ₃	0.16
673	2.62	97.19	0.19	Mo _{0.93} Pr _{0.07} O ₃	0.07

Tabla 3-4: Valores obtenidos de porcentaje de peso atómico de Mo, O y Pr y concentración X de Pr para las películas dopadas con 10% de praseodimio en relación con la temperatura de sustrato.

De acuerdo con las medidas de EDX se encontró Pr en todas las muestras. En las tablas 3.1 a 3.4 y en la figura 3.1 se muestran los valores calculados de praseodimio en cada una de las películas. En todas las muestras se observa que la concentración de praseodimio disminuye con la temperatura de sustrato, la cual tiene una fuerte influencia sobre la fijación del praseodimio en las muestras, esto posiblemente debido a que el incremento de la temperatura de sustrato favorece la re-emisión de átomos de praseodimio desde la superficie del sustrato. De otro lado con el incremento de la concentración de Pr en la solución precursora, se encontró que aumenta el porcentaje de peso atómico de Pr en las muestras, pero como característica de todas las muestras preparadas el contenido de Pr en la muestra tiende a disminuir con la temperatura de sustrato. El contenido más alto de praseodimio se encontró en las muestras preparadas a bajas temperaturas de sustrato.

3.3 Caracterización estructural y morfológica

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización estructural y morfológica de las películas obtenidas. El estudio estructural se realizó con difracción de rayos X; de los patrones de difracción obtenidos se determinó la estructura y se calcularon los parámetros de red y el tamaño del cristalito de las muestras. Las superficies de las muestras se analizaron con microscopía electrónica de barrido y los espesores se determinaron con el perfilómetro Deck-Tak midiendo entre la muestra y el sustrato con un recorrido total de 2 mm, iniciando en la superficie de la muestra.

3.3.1 Caracterización por difracción de rayos X

Los patrones de difracción obtenidos se organizaron por comparación con lo mostrado en las cartas cristalográficas 96 – 900 – 9670 y 01 – 070 – 1513.

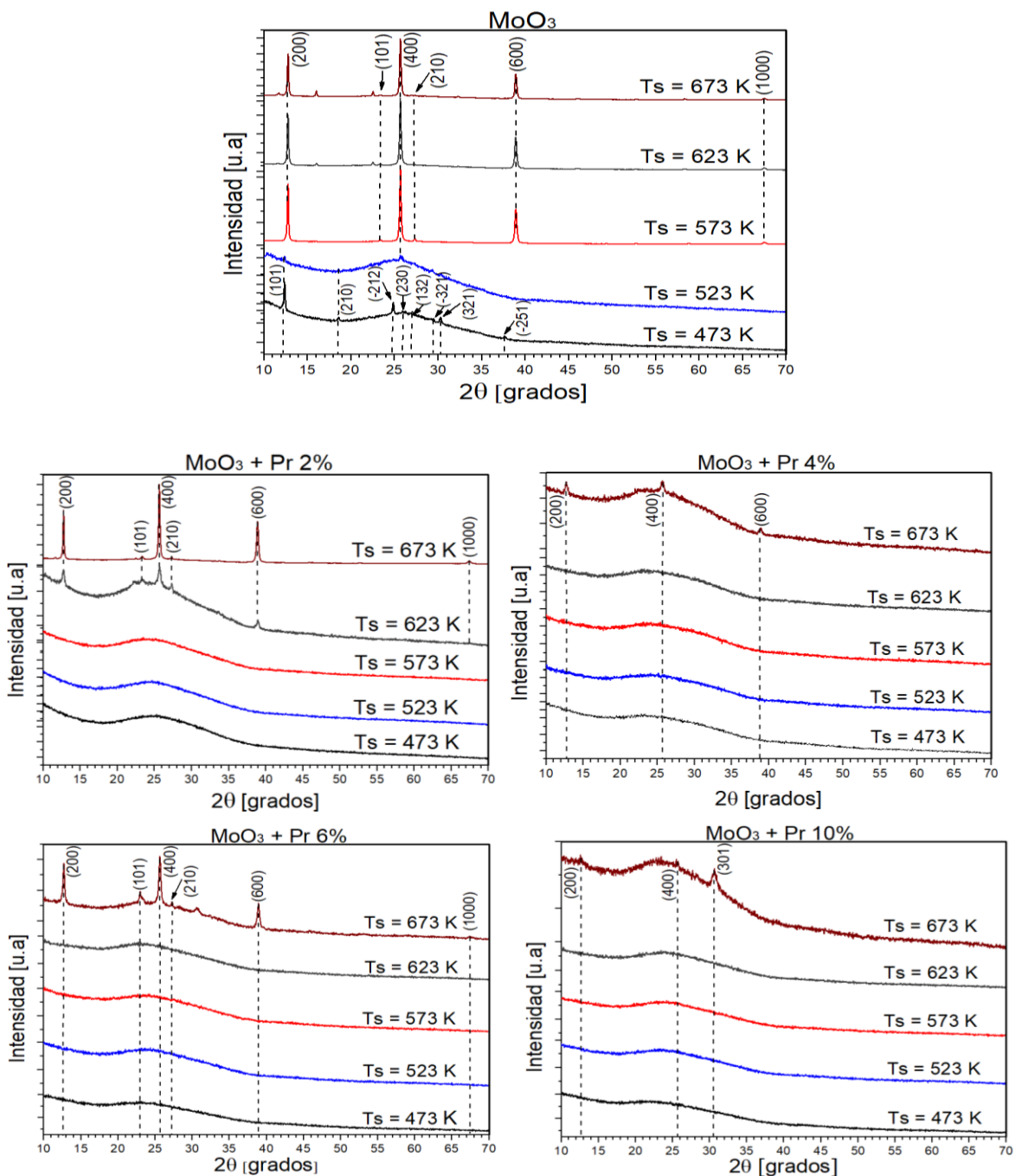


Figura 3.2: patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de un volumen de aspersión de 10 ml de heptomolibdato de amonio 0.1 M y de heptomolibdato de amonio 0.1 M con Pr 1.0 M

La figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de las películas obtenidas con un volumen de solución precursora de 10 ml, sin dopar (MoO_3), con un porcentaje de dopaje de 2%, 4%, 6% y 10% de Pr y a diferentes temperaturas del sustrato. Comparando los patrones de difracción de las películas de MoO_3 con la carta cristalográfica ICSD 01 – 070 – 1513 se observa la formación de la fase hidratada ($\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$) del trióxido, combinada con una fase amorfa en las muestras preparadas a la temperatura del sustrato de 423 K. En las muestras preparadas a temperaturas de sustrato mayores se determinó que estas crecen con la fase α – MoO_3 (carta ICSD 96 – 900 – 9670) Para una temperatura de sustrato de 573 K y mayores se observa un crecimiento preferencial a lo largo de los planos ($h00$).

En los patrones de difracción de las películas con un 2% de dopaje de Pr se observa que para temperaturas iguales y menores a 573 K las muestras son amorfas no se presenta una estructura cristalina definida. La estructura α – MoO_3 se empieza a formar a temperaturas mayores a 623 K. En los patrones de difracción con dopaje de 4%, 6% y 10% la fase alfa del trióxido se empieza a formar a temperaturas mayores a 673 K. En general a mayor temperatura del sustrato es más cristalina la película, pero entre más concentración del material dopante el crecimiento del material es amorfo.

Con base en los patrones de difracción de la figura 3.2 que muestran una estructura cristalina se calcularon los parámetros de red y el tamaño del cristalito.

Dopaje	Temperatura del sustrato [K]	Parámetros de red [Å]			Tamaño de cristalito [nm]
		A	b	c	
MoO_3	573	13,878	3,696	3,959	20
	623	13,874	3,701	3,966	30
	673	13,873	3,695	3,955	45
2%	623	13,893	3,697	3,955	27
	673	13,880	3,699	3,963	42
6%	673	13,885	3,698	4,020	28
		13,856	3,698	3,962	96 -900 -9670

Tabla 3-5: parámetros de red y tamaño del cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y con diferente concentración de Pr.

En la tabla 3.5 se muestran los parámetros de red y tamaño del cristalito para las diferentes películas depositadas a diferentes temperaturas del sustrato y con diferente porcentaje de concentración de Praseodimio. Para las películas de MoO_3 y con 2% de Pr se observa que a medida que aumente la temperatura de sustrato tiende a incrementarse el tamaño del cristalito. Comparando las películas sin dopar con la de 6% de Pr a temperatura de 673 K, se observa que el tamaño de cristalito es mayor en la película sin dopar.

3.3.2 Caracterización morfológica.

3.3.2.1 Microcopia electrónica de barrido.

En la figura 3.3 se muestran las superficies de las muestras de MoO_3 con una magnificación de X1000, en la película de 473 K se observan capas, algunos poros diminutos y algunos granos aislados. En las películas de 523 K, 573K y 623K se observan relieves en la superficie en forma de anillos que se crean al contacto de la gota con el sustrato los cuales se van haciendo más notorios a medida que aumenta la temperatura, con este aumento también se empiezan a observar la formación de granos mucho más definidos. En la de 673 K se observan algunos anillos aislados, muchos más granos que en las anteriores superficies y algunos de un tamaño más grande, coincidiendo con lo obtenido en los patrones de difracción.

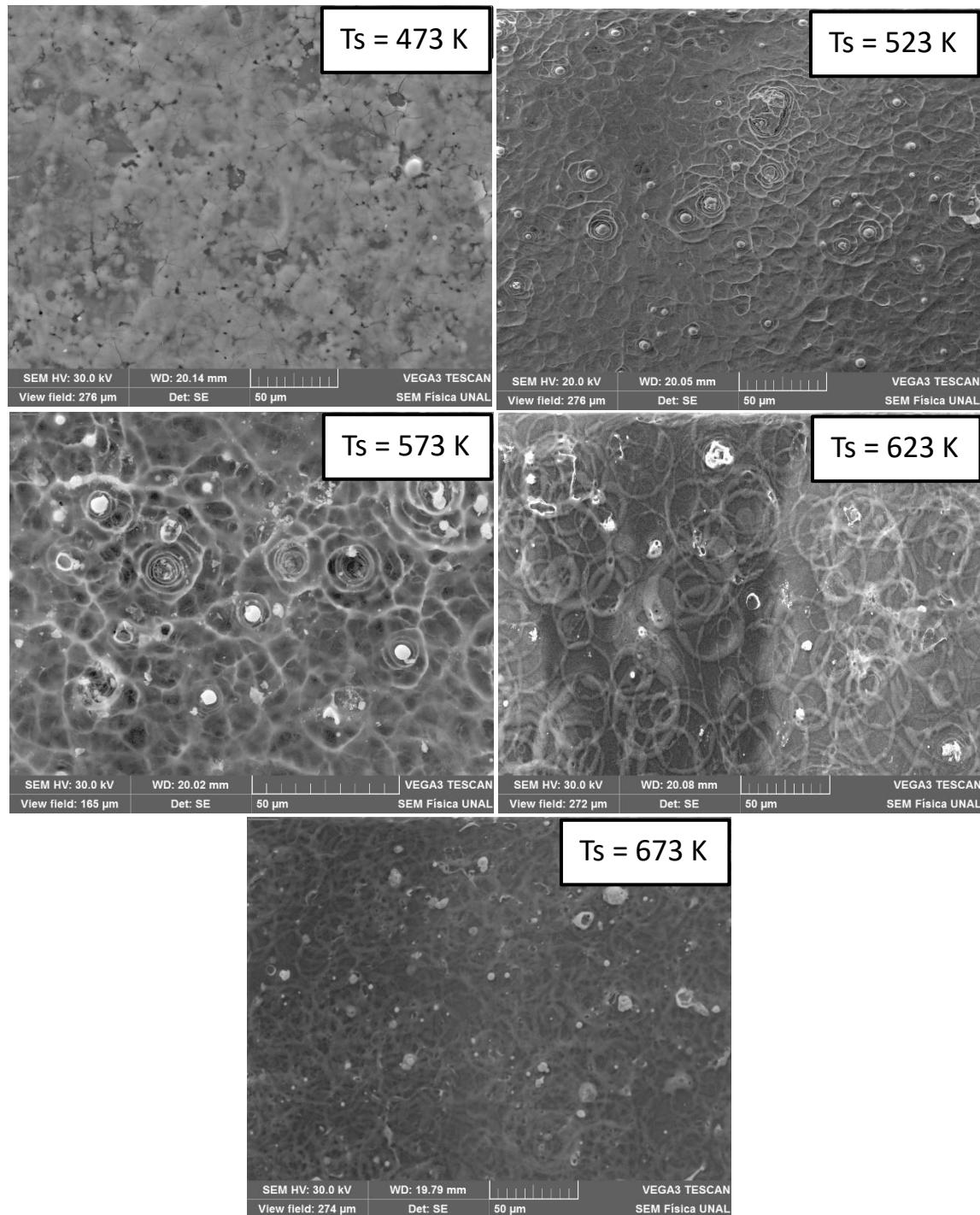


Figura 3.3: Micrografías obtenidas de películas de MoO₃ a diferentes temperaturas de sustrato X1000

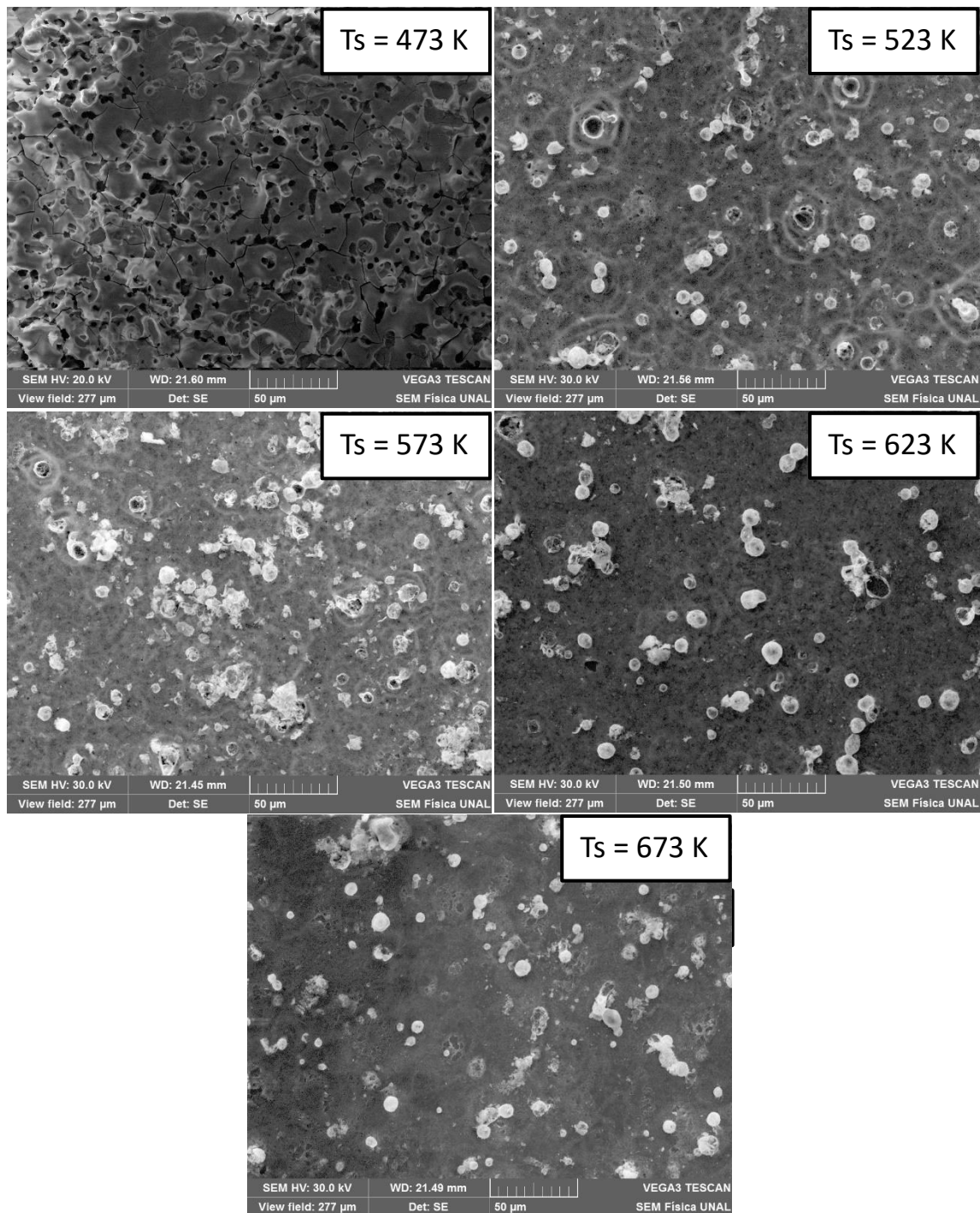


Figura 3.4: Micrografías obtenidas de películas de MoO₃ dopadas con 2% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato X1000

En la figura 3.4 se muestran las superficies de las películas de MoO_3 dopadas con 2% de Pr, crecidas a diferentes temperaturas del sustrato tomadas con una magnificación de X1000. En las películas de 473 K se observa una superficie con una gran densidad de poros del tamaño de docenas de micras que se unen entre sí por fracturas en forma grietas. Para temperaturas mayores se observa una superficie algo más homogénea con algunos poros casi del tamaño de los granos que aparecen, a medida que aumenta la temperatura dichos granos empiezan a tener un contorno circular más definido y a ser de mayor tamaño, también los poros y fisuras desaparecen en las películas de mayor temperatura.

En la figura 3.5 se muestran las micrografías de las muestras dopadas con 4% de Pr en diferentes temperaturas del sustrato, las cuales fueron tomadas con una magnificación de X6500. Se observan superficies menos homogéneas con gran cantidad de poros que van disminuyendo su tamaño a medida que aumenta la temperatura de sustrato. En las películas de 473 K se tienen grietas cuyo grosor está en el orden de las micras. Con el incremento de temperatura se observa la formación de cristales amorfos que van convirtiéndose en granos de igual forma porosos.

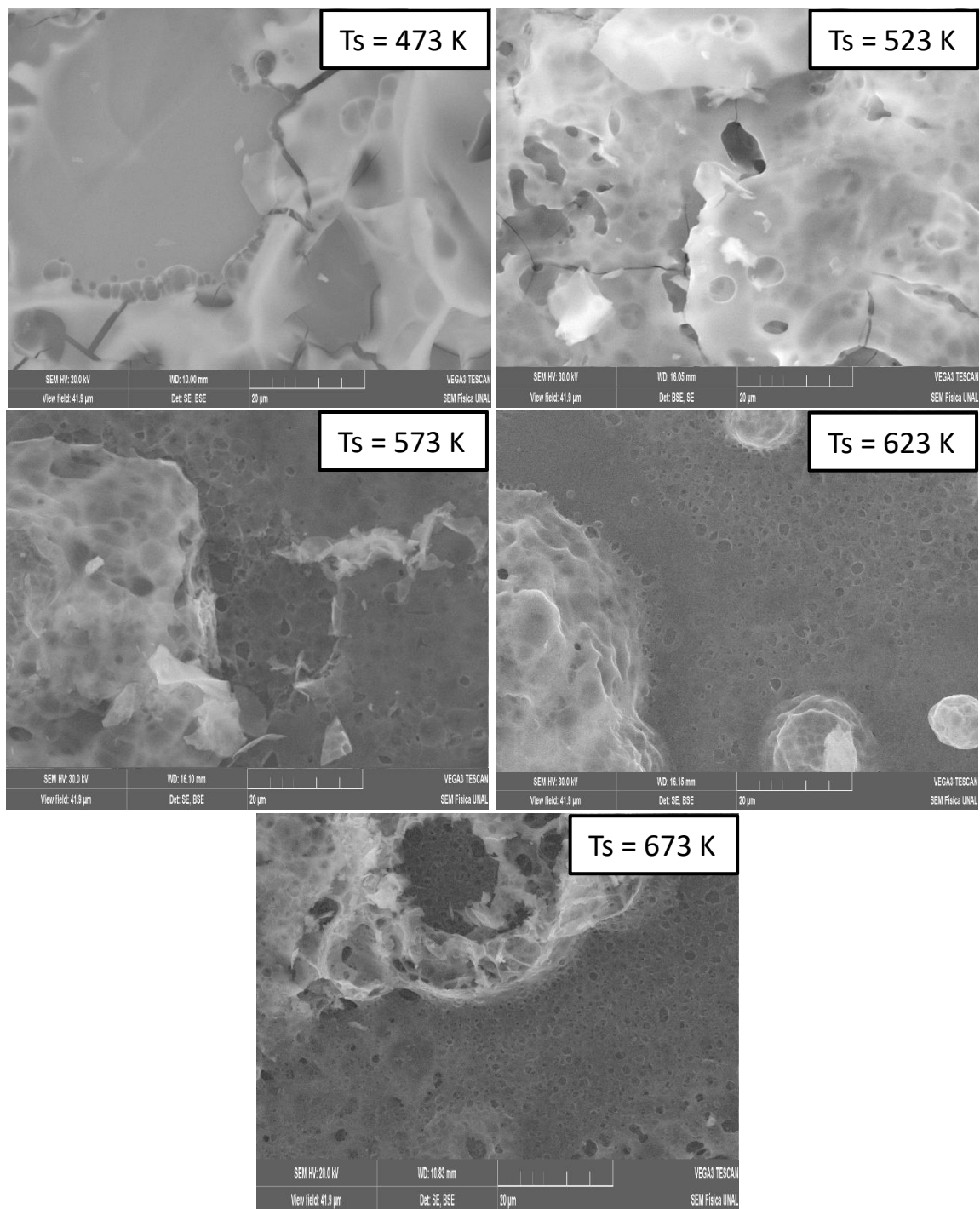


Figura 3.5: Micrografías obtenidas de películas de MoO₃ dopadas con 4% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato X6500

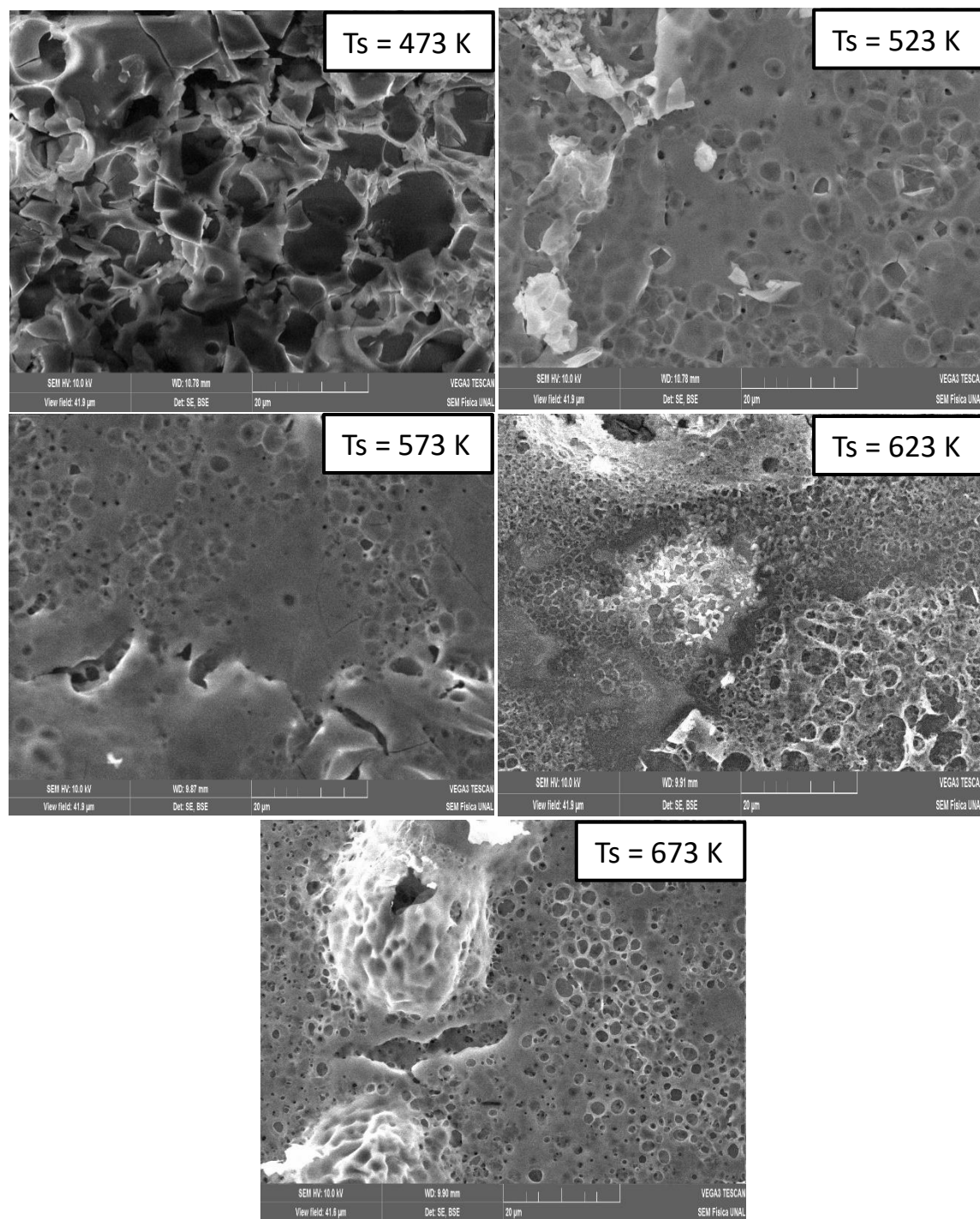


Figura 3.6: Micrografías obtenidas de películas de MoO₃ dopadas con 6% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato X6500

Las micrografías de las películas con un dopaje de 6% de Pr se presentan en la figura 3.6 tomadas con una magnificación de X6500. De igual manera a la temperatura más baja (473 K) se observa la superficie con muchos poros de un buen tamaño y algunas fracturas, también hay algunos cristales de material que se empiezan a desprenderse. Al

ir aumentando la temperatura los poros se hacen más pequeños y se observa la formación de granos, pero más irregulares que en las películas de 2% y 4%.

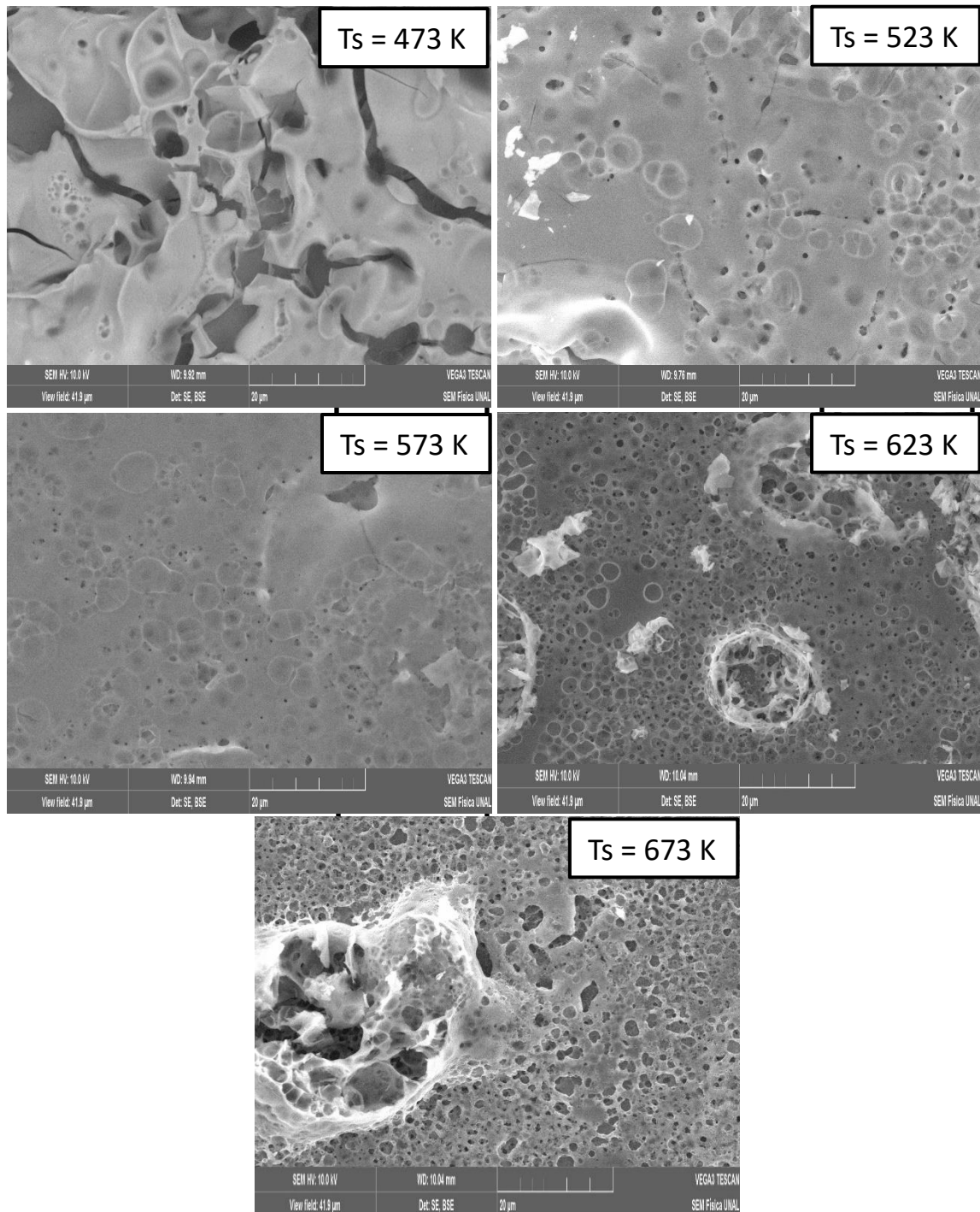


Figura 3.7: Micrografías obtenidas de películas de MoO_3 dopadas con 10% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato X6500

En la figura 3.7 se agrupan las micrografías de las películas dopadas con 10% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato y tomadas con una magnificación de X6500. Al igual que las películas dopadas con 2%, 4% y 6%, la de temperatura de sustrato de 473 K muestra una superficie porosa y agrietada cuyo diámetro está en el orden de los 2,5 micras y anchura en el orden de las micras respectivamente, a medida que aumenta la temperatura la superficie se vuelve un poco más homogénea pero no desaparecen por completo los poros, se empieza a ver la formación de cristales de material que tiende a volverse granos, los cuales son más irregulares que en las películas de menor dopaje y con la misma temperatura, como se aprecia en la película de 673 K en donde se puede observar el contorno de un grano pero en su interior presenta deformaciones y poros mayores que en la demás superficie.

3.3.2.2 Perfilometría: espesor de las películas.

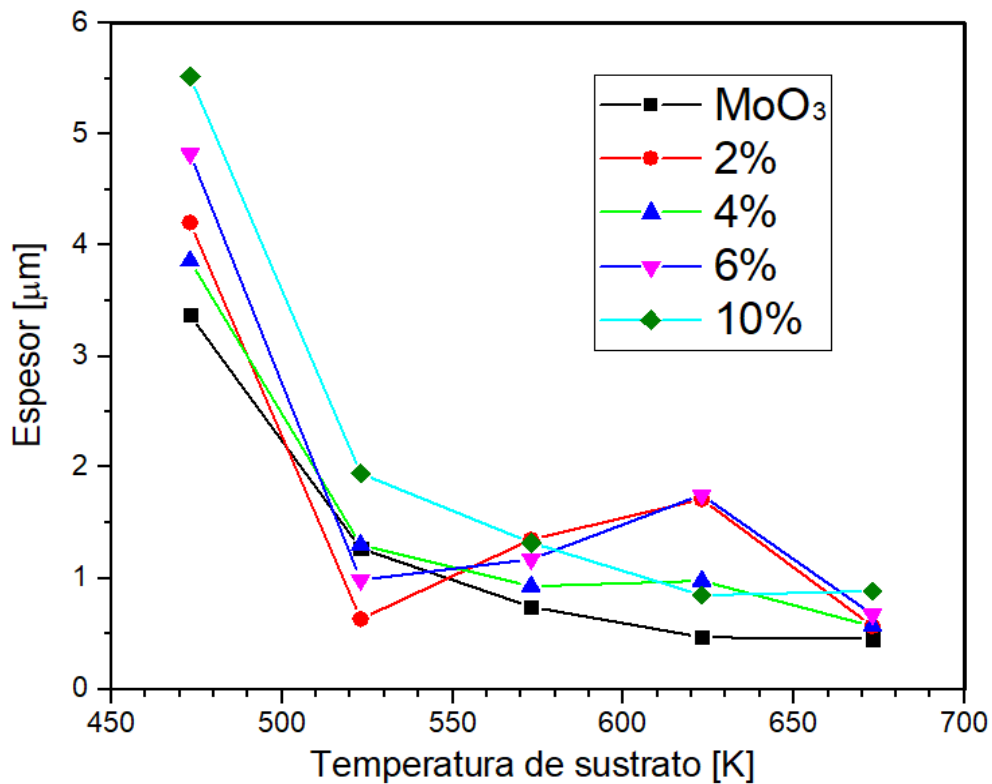


Figura 3.8: Espesor de las películas en función de la temperatura y del porcentaje de dopaje de Pr

En la figura 3.8 se presenta el comportamiento del espesor de las películas en función de la temperatura de sustrato y de porcentaje de dopaje de Pr. Se puede observar que con el aumento de la temperatura el espesor se va disminuyendo, esto probablemente se le atribuye a que la alta energía de vibración térmica no permitió que se formaran cantidad suficiente de centros de crecimiento de los granos que forman la película. Se observa que también con el aumento de la concentración de Pr el espesor aumenta, pero en cantidad mucho menor a la que disminuye.

3.3.3 Caracterización óptica.

Las diferentes películas obtenidas fueron caracterizadas con medidas de transmitancia en la región espectral comprendida entre 300 – 2500 nm teniendo como referencia el vidrio del tipo “Corning Glass”.

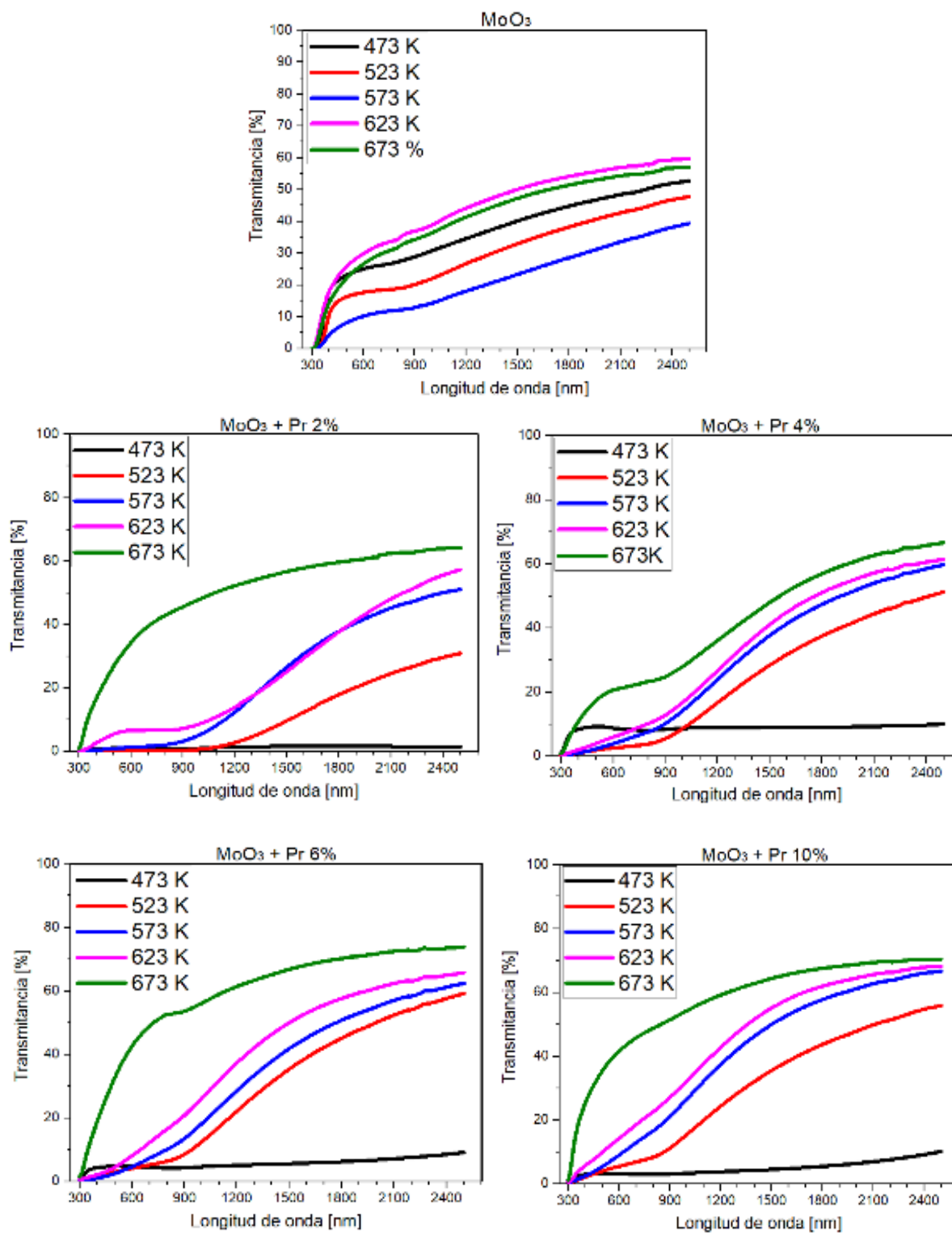


Figura 3.9: Espectros de transmitancia de las películas de MoO₃ y dopadas con 2%, 4%, 6% y 10% de Pr a diferentes temperaturas de sustrato organizados por porcentaje de dopaje.

Los diferentes espectros de transmitancia de cada una de las películas se muestran en la figura 3.9. En todos los espectros se obtuvo una curva plana, sin la existencia de franjas de interferencia., adicionalmente se observa que en todas las muestras preparadas los valores de transmitancia están por debajo del 60 %, lo que indica posiblemente la existencia de absorción en todo el espectro evaluado. En los espectros aparece un valle en la región comprendida entre 800 y 1000, este valle podría estar asociado a absorción generada por vacancias de oxígeno presentes en el material [9, 19, 34, 79]. Con los resultados obtenidos en los espectros de transmitancia de las muestras es muy difícil determinar las constantes ópticas de los materiales. En la figura 3.10 se muestran los espectros de reflectancia obtenidos en las muestras preparadas con diferentes concentraciones de praseodimio y a la temperatura de sustrato de 673 K. Utilizando estos espectros, los de transmitancia y el espesor de las muestras, se calculó el coeficiente de absorción de las muestras a partir de la ecuación (1,42), los cuales se muestran en la figura 3.11.

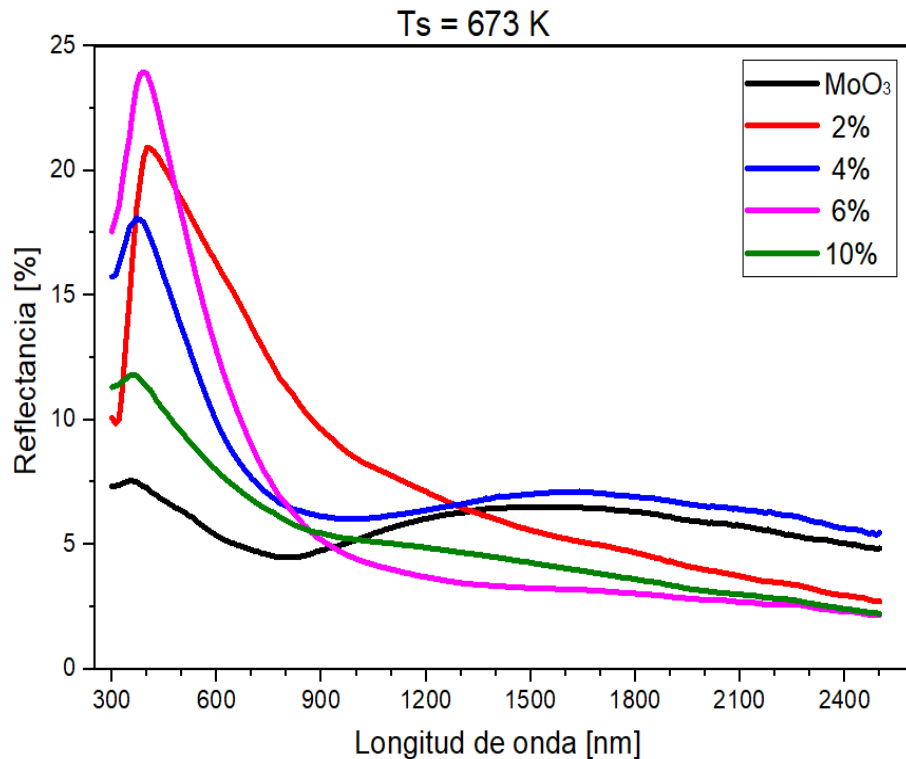


Figura 3.10: Espectro de reflectancia de las películas de MoO₃ y dopadas con 2%, 4%, 6% y 10% a 673 K de temperatura de sustrato.

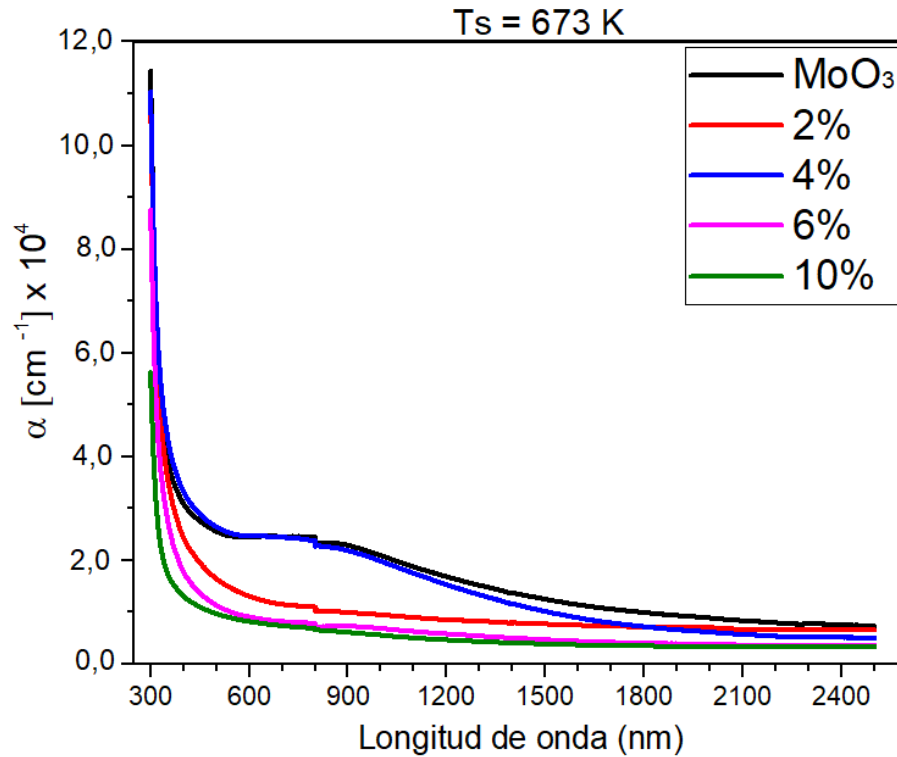


Figura 3.11: Coeficientes de absorción de las películas MoO_3 y dopadas con 2%, 4%, 6% y 10% de Pr crecidas a 673 K.

De dichos espectros se distingue una alta absorción para longitudes de onda menores a 400 nm, en esta región el coeficiente de absorción toma valores del orden de 10^4 cm^{-1} , esta absorción es debida a transiciones directas de la banda de valencia a la banda de conducción en el material. Para las películas de MoO_3 y dopadas con un 4% de Pr se observa una banda de absorción entre 700 nm y 1100 nm que puede estar asociada a vacancias de oxígeno en el material [80, 82]

Para este tipo de semiconductor de “gap” directo se determinó por medio de la relación $(\alpha h\nu) = A_n(h\nu - E_g)^{1/2}$ siendo E_g el valor de la brecha de energía “gap” y $h\nu$ la energía del fotón incidente. El gap se obtiene de la extrapolación de la parte recta de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ con el eje de las energías. En la figura 3.12 se muestra la curva $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ para las películas crecidas a temperatura de sustrato de 673 K y con las diferentes concentraciones de Pr. Como se puede observar el valor de la brecha de energía prohibida varía entre 3,9 eV y 3,95 eV.

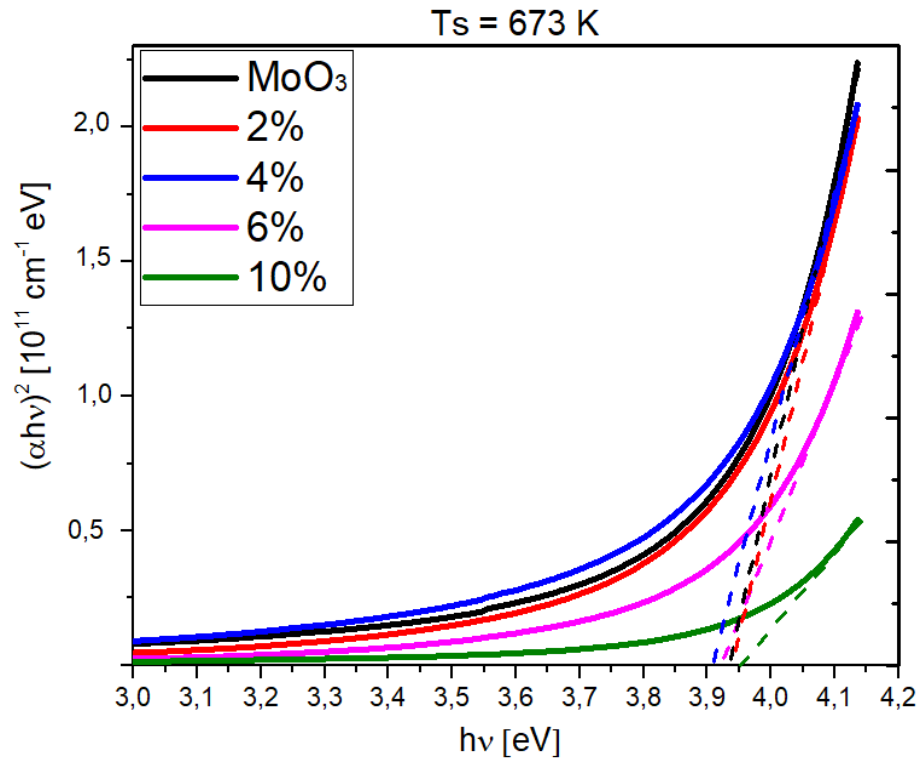


Figura 3.12: Curvas $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ utilizadas para determinar la brecha de energía para las películas crecidas a temperatura de sustrato de 673 K dopadas con las diferentes concentraciones de Pr

Se realizaron medidas de fotoluminiscencia en las diferentes muestras, pero debido al bajo contenido de praseodimio en ella, es muy probable que la señal emitida por estos átomos sea muy baja y no se pueda separar del nivel de ruido en el detector, esto inclusive a bajas temperaturas.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Se fabricaron películas delgadas policristalinas de MoO_3 por la técnica de spray pirolisis a partir de una solución de Molibdato de Amonio 4 – hidratado $(\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se trató de incorporar Pr en el MoO_3 utilizando soluciones de ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ y Molibdato de Amonio 4 – hidratado a diferentes concentraciones de praseodimio. Se determinó la influencia de la temperatura del sustrato y se evaluó el éxito de la incorporación del praseodimio en el MoO_3 . Se determinó la influencia que tiene la temperatura del sustrato y el porcentaje de dopaje en las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas del material.

Con el aumento de la temperatura de sustrato el porcentaje atómico del material dopante en la película se hace cada vez menor posiblemente debido a la reemisión de los átomos de praseodimio al aumentar la temperatura de sustrato

Los patrones difracción de rayos X no dieron evidencia de la sustitución del praseodimio en la estructura cristalina del MoO_3 , el praseodimio se encuentra presente en la muestra, pero no reemplazando átomos de molibdeno. De otro lado los espectros de difracción de rayos X nos indican que la inserción del praseodimio destruye las fases cristalinas del MoO_3 . En las películas sin dopar se observa que para temperaturas de sustrato menores a 523 K presentan una fase di-hidratada del MoO_3 debido a una pirolisis incompleta. Las películas depositadas a temperatura de sustrato igual y mayor a 523 se forma la fase policristalina $\alpha - \text{MoO}_3$ con un crecimiento preferencial en la dirección (h00). En general con el aumento de la temperatura se identificó la tendencia al mejoramiento de la estructura cristalina y el aumento del tamaño del cristalito.

La temperatura del sustrato y la cantidad de dopante en la solución precursora determina el espesor de la película, reduciéndose cuando la temperatura aumenta, pero aumentando un poco con la concentración de dopante, siendo las más gruesas las de mayor porcentaje de Pr (6% y 10%).

Las películas dopadas presentaron un aumento en su transmitancia para temperaturas mayores a 473 K, pero siendo menor en comparación a las películas que no se doparon, en algunas regiones llega a ser mayor, principalmente en las películas de 673 K. Las películas entre 523 K y 623 K presentaron una región de absorción en longitudes de ondas mayores en comparación a las películas sin dopar. Para las películas crecidas a mayor temperatura se presentó una variación en el gap del material entre 3.90 eV y 3.95 eV.

4.2 Recomendaciones

Preparar soluciones precursoras con mucha más concentración de Pr, con el fin de que en las películas se deposite mayor cantidad de material dopante.

Hacer recocidos de las muestras para observar si el Pr se incorpora a la estructura del MoO_3 , con lo cual se mejorarían las propiedades ópticas del material.

Realizar medidas de fotoluminiscencia con una fuente de excitación de menor longitud de onda.

Bibliografía

- [1] Q. Xia, H. Zhao, Z. Du, J. Wang, T. Zhang, J. Wang, and P. Lv, "Synthesis and electrochemical properties of MoO₃/C composite as anode material for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 226, no. 0, pp. 107–111, Mar. 2013.
- [2] X. Zhao, M. Cao, and C. Hu, "Thermal oxidation synthesis hollow MoO₃ microspheres and their applications in lithium storage and gas-sensing," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 6, pp. 2289–2295, Jun. 2013.
- [3] T. Ivanova, K. A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, and E. Tzvetkova, "Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO₃ and MoO₃–WO₃ films and their application in electrochromic devices," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 119, no. 3, pp. 232–239, Jun. 2005.
- [4] Z.A Ansari, S.G Ansari, T. Ko, and J.-H. Oh, "Effect of MoO₃ doping and grain size on SnO₂ enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H₂ gas sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, no. 1, pp. 105–114, Nov. 2002.
- [5] Y. Kanai, T. Matsushima, and H. Murata, "Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 2, pp. 537–525, Nov. 2009.
- [6] Tetsuro Hori, Takeshi Shibata, Varutt Kittichungchit, Hiroki Moritou, Jun Sakai, Hitoshi Kubo, and Akihiko Fujii, "MoO₃ buffer layer effect on photovoltaic properties of interpenetrating heterojunction type organic solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 2, pp. 522–525, Nov. 2009.
- [7] C. Imawan, H. Steffes, F. Solzbacher, and E. Obermeier, "A new preparation method for sputtered MoO₃ multilayers for the application in gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 78, no. 1–3, pp. 119–125, Aug. 2001.
- [8] S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. Gnanasekar, T. Seshagiri, and T. Gnanasekaran, "Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 101, no. 1–2, pp. 161–174, Jun. 2004.
- [9] R. Cárdenas, J. Torres, J. Alfonso, "Optical characterization of MoO₃ thin films produced by continuous wave CO₂ laser-assisted evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1–2, pp. 146–151, May 2005.
- [10] P. Patil and P. Patil, "Preparation of mixed oxide MoO₃–WO₃ thin films by spray pyrolysis technique and their characterisation," *Thin Solid Films*, vol. 382, no. 1–2, pp. 13–22, Feb. 2001.

- [11] S. H. Mohamed and S. Venkataraj, "Thermal stability of amorphous molybdenum trioxide films prepared at different oxygen partial pressures by reactive DC magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 81, no. 5, pp. 636–643, Jan. 2007.
- [12] A. D. Sayede, T. Amriou, M. Pernisek, B. Khelifa, and C. Mathieu, "An ab initio LAPW study of the α and β phases of bulk molybdenum trioxide, MoO_3 ," *Chemical Physics*, vol. 316, no. 1–3, pp. 72–82, Sep. 2005.
- [13] A. K. Prasad, P. I. Gouma, D. J. Kubinski, J. H. Visser, R. E. Soltis, and P. J. Schmitz, "Reactively sputtered MoO_3 films for ammonia sensing," *Thin Solid Films*, vol. 436, no. 1, pp. 46–51, Jul. 2003.
- [14] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, P. Nelli, M. Sacerdoti, and G. Sberveglieri, "Characterization of a molybdenum oxide sputtered thin film as a gas sensor," *Thin Solid Films*, vol. 307, no. 1–2, pp. 148–151, Oct. 1997.
- [15] J. Kaur, V. D. Vankar, and M. C. Bhatnagar, "Effect of MoO_3 addition on the NO_2 sensing properties of SnO_2 thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 133, no. 2, pp. 650–655, agosto 2008.
- [16] C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes, and E. Obermeier, "Gas-sensing characteristics of modified- MoO_3 thin films using Ti-overlayers for NH_3 gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1–3, pp. 193–197, Jun. 2000.
- [17] K.-K. Wang, F.-X. Wang, Y.-D. Liu, and G.-B. Pan, "Vapor growth and photoconductive property of single-crystalline MoO_3 nanosheets," *Materials Letters*, vol. 102–103, no. 0, pp. 8–11, Jul. 2013.
- [18] H. Kim, M.-H. Hong, H. W. Jang, S.-J. Yoon, and H.-H. Park, "CO gas sensing properties of direct-patternable TiO_2 thin films containing multi-wall carbon nanotubes", *Thin Solid Films*, vol. 529, no. 0, pp. 89–93, Feb. 2013.
- [19] O.M Hussain and K. . Rao, "Characterization of activated reactive evaporated MoO_3 thin films for gas sensor applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, no. 3, pp. 638–646, Jun. 2003.
- [20] Z. . Ansari, S. . Ansari, T. Ko, and J.-H. Oh, "Effect of MoO_3 doping and grain size on SnO_2 -enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H_2 gas sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, no. 1, pp. 105–114, Nov. 2002.
- [21] V. Guidi, D. Boscarino, L. Casarotto, E. Comini, M. Ferroni, G. Martinelli, and G. Sberveglieri, "Nanosized Ti-doped MoO_3 thin films for gas-sensing application," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, no. 1–2, pp. 555–560, Jun. 2001.
- [22] H. M. Martinez, J. Torre, L. D. López-Carreño, M. E. Rodriguez-Garcia. "Efecto de la inserción de cerio en las propiedades estructurales, electroquímicas y ópticas de películas delgadas MoO_3 " *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 34, no 1, pp. 101 – 106, January 2014.
- [23] G. Korotcenkov, M. DiBattista, J. Schwank, and V. Brinzari, "Structural characterization of SnO_2 gas sensing films deposited by spray pyrolysis," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 77, no. 1, pp. 33–39, agosto 2000.
- [24] Patil G.E., Kajale D. D., Shinde S. D., Bari R. H., Chavan D. N., Gaikwad V. B., and Jain G. H., "Effect of Annealing Temperature on Gas Sensing Performance of SnO_2 Thin films

- Prepared by Spray Pyrolysis,” *Sensors & Transducers Journal*, vol. 9, no. Special issue, pp. 96–108, Dec. 2010.
- [25] A. Tischner, T. Maier, C. Stepper, and A. Köck, “Ultrathin SnO₂ gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 134, no. 2, pp. 796–802, Sep. 2008.
- [26] L. A. Patil, M. D. Shinde, A. R. Bari, and V. V. Deo, “Novel trapping system for size wise sorting of SnO₂ nanoparticles synthesized from pyrolysis of ultrasonically atomized spray for gas sensing,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 143, no. 1, pp. 316–324, diciembre 2009.
- [27] M. A. Py and K. Maschke, “Intra- and interlayer contributions to the lattice vibrations in MoO₃,” *Physica B+C*, vol. 105, no. 1–3, pp. 370–374, May 1981.
- [28] Base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources), “Join Cristalographic Powder Diffraction,” ICDD (International Center for Diffraction Data). Cartas ICSD (International Cristalographic Structure Data).
- [29] Hiroshi Negishi, Saiko Negishi, Yoshihiro Kuroiwa, Nobufimi Sato, and Shinobu Aoyagi, “Anisotropic thermal expansion of layered MoO₃ crystals,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 064111, pp. 1–8, 2004.
- [30] Martínez Camargo, H. M. Estudio de propiedades ópticas y eléctricas en películas de trióxido de molibdeno obtenidas por atomización pirolítica y evaluación de la respuesta eléctrica en la detección de monóxido de carbono. Tesis de doctorado. Departamento de Física. Facultad de ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2013.
- [31] James Novak, Prabhu Soundarrajan, “Gated beta-Molybdenum Oxide sensor,” US 7,950,271 B2.31-May-2011.
- [32] Chao-Sheng Hsu, Chih-Chieh Chan, Hung-Tai Huang, Chia-Hsiang Peng, Wen-Chia Hsu “Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films”, *Thin Solid Films*, Vol. 516, no.15, pp. 4839–4844, Jun 2008.
- [33] C. de Melo, S. Larramendi, V. Torres-Costa, J. Santoyo-Salazar, M. Behar, J. Ferraz Dias, y O. de Melo, “Enhanced ZnTe infiltration in porous silicon by Isothermal Close Space Sublimation”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 188, pp. 93-98, abr. 2014.
- [34] Tao He, Jiannian Yao, “Photochromism of molybdenum oxide”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4. no. 2, pp. 125–143, oct. 2003.
- [35] S. K. Deb and J. A. Chopoorian, Optical properties and color-center formation in thin films of Molybdenum Trioxide, *Journal of Applied Physics*, Volume 37, no. 13, pp. 4818-4826, December 1966.
- [36] T. Siciliano , A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, M. Tepore, “Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, no. 2-3, pp. 687–691, oct. 2008.
- [37] V. Nirupama, P. Sreedhara Reddy, O. M. Hussain and S. Uthanna, “Structural and optical characterization of DC magnetron sputtered molybdenum oxide films”, *Ionics*, vol. 13, no. 6 pp. 451–454, dic 2007.
- [38] N. Miyata, T. Suzuki and R. Ohyama, “Physical properties of evaporated molybdenum oxide films”, *Thin Solid Films*, vols. 281-282, pp. 218-222, Agosto 1996.

- [39] Muhammad Yahaya, M.M. Salleh, Ibrahim A. Talib, "Optical properties of MoO₃ thin films for electrochromic windows", *Solid State Ionics*, vol 113–115, pp. 421–423, dic 1998.
- [40] Ming-Cheng Wu, Chi-Shen Lee, "α-MoO₃ nanocrystals of controlled size on a glass substrate", *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 629–632, mar. 2009.
- [41] T. Tarsame S. Sian, G. B. Reddy, "Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 82, no. 3, pp. 375-386, 15 May 2004.
- [42] Shih-Yuan Lin, Ying-Chung Chen, Chih-Ming Wang, Po-Tsung Hsieh, Shun-Chou Shih, "Post-annealing effect upon optical properties of electron beam vaporated molybdenum oxide thin films", *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 6, pp. 3868–3874, January 2009.
- [43] P. Bamfield, "Chromic Phenomena: The Technological Applications of Colour Chemistry", *American Chemical Society*, vol. 124, no. 46, pp.53-64, 19 sep. 2002.
- [44] R. Sivakumar, C.S. Gopinath, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, "An electrochromic device (ECD) cell characterization on electron beam evaporated MoO₃ films by intercalating/de intercalating the H⁺ ions", *Current Applied Physics*, vol 7, no. 1, pp. 76-86, January 2007.
- [45] J. Torres, E. Alfonso and L.D. López - Carreño, "XPS and X ray diffraction characterization of MoO₃ thin films prepared by laser evaporation", *Physica Status Solidi C*. vol. 2, n.10, pp.3726 - 3729, 27 July 2005.
- [46] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique", *Materials Science and Engineering B*, Vol 97, no. 1, pp. 5-8, 15 January 2003.
- [47] M. Torres Luengo. "Preparación y caracterización de películas delgadas de MoO₃ dopadas con platino". Tesis de Maestría. Departamento de Física. Facultad de ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2014.
- [48] Pankove Jacques I., *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Dover Publications, Inc., 1971.
- [49] Fox, M., *Optical Properties of Solids*. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [50] Bube R.H., *Electronic Properties of Crystalline Solids: An Introduction to Fundamental*. New York: Academic Press, 1974.
- [51] O. Bisi, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics", *Surface Science Reports*, vol. 38, no 1-3, pp. 1-126, abr. 2000.
- [52] L. T Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Applied Physics Letters*, vol. 57, no 10, pp. 1046-1048, July 1990.
- [53] J. Torres, "Optoelectronic study in porous silicon thin films", *Microelectron. J.*, vol. 39, no 3-4, pp. 482-484, Mar-abr. 2008.
- [54] C.-H. Chia, W.-C. Fan, Y.-C. Lin, y W.-C. Chou, "Radiative recombination of indirect exciton in type-II ZnSeTe/ZnSe multiple quantum wells", *J. Lumin.*, vol. 131, no. 5, pp. 956-959, may 2011.
- [55] V. S. Nagarethinam, "Structural, optical and electrical properties of ZnTe_{1-x}Se_x thin films", *Journal of Material Science Materials in Electronics.*, vol. 22, no. 6, pp. 607-613, ago. 2010.

- [56] M. Kishino, S. Tanaka, K. Senda, Y. Yamada, T. Taguchi, "Photoluminescence characterization of MBE-grown ZnTe_{1-x}Se_x epitaxial layers with high Te concentration", *Journal Crystal Growth*, vol. 214-215, no. 2, pp. 220-224, June 2000.
- [57] M. López-López, A. Gullen-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, I. Hernández-Calderón "Hillocks formation during the molecular beam epitaxial growth of ZnSe on GaAs substrates", *Journal Crystal Growth*, vol. 193, no. 4, pp. 528-534, 15 oct. 1998.
- [58] J. Suthagar, N.J. Suthan Kissinger, M. Balasubramanian, K. Perumal, "Photoluminescence properties of ZnSe_{1-x}Te_x thin films on GaAs/ITO substrates by electron beam evaporation technique", *Science China Technological Sciences*, vol. 54, no. 1, pp. 52-57, 2011.
- [59] R. Nirmala, K. Jeon, R. Navamathavan, B.S Kim, M.S. Khil, H.Y. Kim, "Fabrication and characterization of II-VI semiconductor nanoparticles decorated electrospun polyacrylonitrile nanofibers", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 397, pp. 65-72, May. 2013.
- [60] Noboru Ohtani, *Crystal Growth - Wide Bandgap Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [61] G. F. Neumark, I. L. Kuskovsky, H. Jiang, "ZnSeTe rediscovered: from isoelectronic centers to quantum dots", *Wide Bandgap Light Emitting Materials And Devices*, cap 4, pp. 147-176, 15 Nov. 2007.
- [62] A. Rumberg, Ch. Sommerhalter, M. Toplak, M. Ch. Lux-Steiner, "ZnSe thin films grown by chemical vapour deposition for application as buffer layer in CIGSS solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 172-176, feb. 2000.
- [63] S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D. B. Mitzi, "Hydrazine-Processed Ge-Substituted CZTSe Solar Cells", *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 23, pp. 4588-4593, 14 Nov. 2012.
- [64] G. K. Grandhi, R. Tomar, R. Viswanatha, "Study of Surface and Bulk Electronic Structure of II-VI Semiconductor Nanocrystals Using Cu as a Nanosensor", *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9751-9763 17 oct. 2012.
- [65] J. C. Salcedo, "Pozos cuánticos ultra-delgados de Zn_xCd_{1-x}Se para aplicaciones en optoelectrónica", *Study Resource*, URL: <https://studyres.es/doc/1071500/pozos-cu%C3%A1nticos-ultra-delgados-de-znxcd1>. 2012.
- [66] B.C. Fitzmorris, J.K. Cooper, J. Edberg, S. Gul, J. Guo, J. Z. Zhang, "Synthesis and Structural, Optical, and Dynamic Properties of Core/Shell/Shell CdSe/ZnSe/ZnS Quantum Dots", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 47, pp. 25065-25073, 5 Nov. 2012.
- [67] S. Venkatachalam, S. Agilan, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, "Optoelectronic properties of ZnSe thin films", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 10, no. 2-3, pp. 128-132, Abril 2007.
- [68] S. J. Chang, S. H. Chih, C. H. Hsiao, B. W. Lan, S. B. Wang, Y. C. Cheng, T. C. Li, S. P. Chang, "Growth and Photoelectric Properties of Twinned ZnSe_{1-x}Te_x Nanotips", *IEEE transactions on nanotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 379-384, Mayo 2011.
- [69] V. D. Ryzhikov, "1D and 2D matrices scintillation elements on the crystal base ZnSe(Te), CdWO₄, CsI(Tl), Bi₃Ge₄O₁₂", *Functional Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 201-204.
- [70] V. Ryzhikov, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, L. Gal'chinskii, A. Novickovas, K. Kazlauskas, "Luminescence dynamics in ZnSeTe scintillators", *Journal of Luminescence*, vol. 101, no. 1-2, pp. 45-53, 2003.

- [71] W. Zhou, D. Tang, A. Pan, Q. Zhang, Q. Wan, B. Zou, "Structure and Photoluminescence of Pure and Indium-Doped ZnTe Microstructures", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 5, pp. 1415-1421, 5 Enero 2011.
- [72] J. Eilers, E. Groeneveld, C. de M. Donegá, A. Meijerink, "Optical Properties of Mn-Doped ZnTe Magic Size Nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 12, pp. 1663-1667, 29 Mayo 2012.
- [73] V. M. Skobeeva, A. K. Dali, "Thin-film ZnSexTe1-x/ZnSe oxygen sensitive structures", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 26, no. 1-3, pp. 116-118, 1995.
- [74] H. Ishikura, N. Fukuda, M. Itoi, K. Ando, "High quantum efficiency blue-ultraviolet ZnSe pin photodiode grown by MBE", *Journal of Crystal Growth*, vol. 214-215, pp. 1130-1133, Junio 2000.
- [75] Isaac Hernandez-Calderon, "Optical Properties and Electronic Structure of Wide Band Gap II-VI Semiconductors", en *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*, Maria C. Tamargo, vol. 12, New York: Taylor & Francis, pp 355. Enero 2002.
- [76] H. M. Martínez, N. E. Rincon, J. Torres, y J. E. Alfonso, "Porous silicon thin film as CO sensor", *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 11, pp. 1354-1355, nov. 2008.
- [77] Yuzhi Zhang, Jianguo Yuan, Yunzhen Cao, Lixin Song, Xingfang Hu, "Photochromic behavior of Li-stabilized MoO₃ sol-gels", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 12-13, pp. 1276-1280, 15 February 2008.
- [78] Jose. M. Albella, O. Sánchez, I. Jiménez, *Láminas Delgadas y Recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid: Solana e Hijos A.G., S.A., 2003.
- [79] John B. Mooney, Shirley B. Radding, "Spray pyrolysis processing", *Annual Review of Materials Science*, vol. 12, pp. 81-101, agos. 1982.
- [80] C. Julien, A. Khelifa, O. M. Hussain, and G. A. Nazri, "Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO₃ thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 156, no. 3, pp. 235-244, Nov. 1995.
- [81] Yony Alejandro Pastrana Caballero, "Propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de MoO₃ crecidas en atmósferas de O₂ por el método de evaporación asistida con láser de CO₂", *Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos de Manufactura*, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013.
- [82] V. K. Sabhpathi, O. M. Hussain, S. Uthanna, B. S. Naidu, P. J. Reddy, C. Julien, and M. Balkanski, "A.c. conductivity studies on Al/MoO₃/Al sandwich structures," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 32, no. 1-2, pp. 93-97, Jun. 1995.