

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

TESIS

Transformaciones estructurales en
óxidos metálicos de transición

que presenta

M. en C. Marco Antonio Camacho López

para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

EN EL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE
LA DIVISIÓN DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA



Director de tesis: Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

México D. F. a 05-11-2002

A mis dos hijos:

Maria Isabel Camacho Sánchez y Marco Camacho Sánchez

A mi esposa:

Esther Isabel Sánchez García

Agradecimientos

Mediante estas líneas quiero agradecer a todas las personas que me brindaron su apoyo para poder concluir mi tesis doctoral.

Por segunda vez le agradezco al Dr. Emmanuel Haro Poniatowski el haber aceptado dirigir el proyecto de doctorado y por el apoyo que me brindó dentro y fuera del laboratorio.

Al Dr. Antonio Campero Celis, por haber revisado la tesis y por aceptar ser miembro del jurado en el examen de grado.

Al Dr. Antonio Muños Flores, por haber revisado la tesis, por aceptar ser miembro del jurado en el examen de grado y por apoyarnos con el préstamo del enfriador del láser.

Al Dr. Enrique Camps Carvajal, por haber revisado la tesis, por aceptar ser miembro del jurado en el examen de grado y por haber depositado su confianza en mí en el plano laboral.

Al Dr. Fernando Mendoza Santoyo, por haber revisado la tesis, por aceptar ser miembro del jurado en el examen de grado y por el gran apoyo que me brindó al definir la fecha para la defensa pública de esta tesis.

De manera especial le agradezco al Dr. Luis Escobar Alarcón, por las sugerencias que me hizo después de haber revisado la tesis y por haberme dado su apoyo incondicional en todos estos años de colaboración y amistad.

Al Dr. Christian Julien, por haberme dado la oportunidad de trabajar con él en el LMDH de la Universidad París VI y por haberme brindado su amistad desde que lo conocí.

Al Dr. Manuel Fernández Guasti, por haber contribuido en mi formación experimental en mi paso por el LOC.

De manera especial le doy gracias a Carlos García Guerrero, por sus consejos dentro y fuera del laboratorio, por haberme apoyado en los momentos difíciles en mi paso por el LOC y por su sincera amistad.

A Agustín Silva Pérez, por haberme brindado su amistad y por el apoyo que en el plano humano siempre me ofreció.

A Silvia Mera Olguín y Alma Arrieta Castañeda, por la amistad que nació en alguno de los cursos de licenciatura y que ha perdurado hasta la fecha.

Al Dr. Saul Ziolkiewicz, donde quiera que se encuentre, por todo el apoyo que me brindó durante mi estancia en el LMDH.

A Javier Jiménez Jarquín, por haberme ayudado con los experimentos de luz transmitida.

A Ángel Martínez Hernández, por haberme apoyado con las medidas de absorción UV-VIS.

A Luis Lartundo, por haberme apoyado con los trabajos que se realizaron en el microscopio electrónico de barrido.

Quiero agradecer el apoyo que me ofrecieron todos los compañeros que conocí durante mi estancia en el LOC, ellos son: Silvia Mera Olguín, Alma Arrieta Castañeda, Eva Hernández, Angélica Sánchez, Ruth Diamant, Agustín Silva Pérez, José Luis Escamilla, Javier Jiménez Jarquín, Claudio Sánchez, Manuel Quintana, Juan Hernández Rosas, José Luis Hernández Pozos y Santiago Camacho López.

A mis Padres, el más profundo agradecimiento y cariño.

A mis hermanas y hermanos, por el apoyo y comprensión que me han dado en todos estos años.

Finalmente, agradezco al CONACYT el apoyo económico que tuve durante el programa de doctorado.

INDICE

CAPITULO I

INTRODUCCION

Introducción al capítulo	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivo	4
1.3 Metodología	5
1.4 Estructura de la tesis	7
Referencias	10

CAPITULO II

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Introducción al capítulo	12
2.1 Capas delgadas de MoO_3	13
2.2 Capas delgadas de MoO_x	14
2.3 Vidrios de $\text{TiO}_2\text{:Co}$	17
2.4 Vidrios de $\text{MoO}_3\text{:H}_2\text{O}$	18
Referencias	19

CAPITULO III

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE LOS MATERIALES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

Introducción al capítulo	21
3.1 Características estructurales y vibracionales	22
3.1.1 Oxidos de molibdeno	22
3.1.2 Oxidos de titanio	29
3.2 Técnicas de caracterización	32
3.2.1 Espectrometría de Rayos X Dispersados	32
3.2.2 Espectroscopía Raman	33
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido	44
3.2.4 Espectrometría UV-VIS	46
Referencias	50

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

Introducción al capítulo	52
4.1 Capas delgadas de MoO ₃	52
4.2 Capas delgadas de MoO _x	65
4.3 Vidrios de TiO ₂ :Co	79
4.4 Vidrios de MoO ₃ : H ₂ O	90
Referencias	108

CAPITULO V

CONCLUSIONES	110
--------------	-----

PUBLICACIONES Y CONGRESOS	114
---------------------------	-----

CAPITULO I
INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

Este capítulo está dividido en cuatro secciones. En la primera se presentan los antecedentes en el campo sobre transiciones de fase inducidas por luz láser, en vidrios o materiales amorfos, tema que ha motivado la realización de este trabajo. En la segunda se presenta el objetivo principal de esta tesis. En la tercera se presenta la metodología seguida al estudiar a cada uno de los materiales que se utilizaron en este trabajo de investigación. Finalmente, en la sección cuatro, se explica la manera en la que se ha estructurado el contenido de esta tesis.

1.1 ANTECEDENTES

En las tres últimas décadas se han realizado experimentos de la interacción de la luz láser con sistemas vítreos, ya sea usando láseres pulsados o continuos. En particular, usando láseres continuos y vidrios calcogenuros (vidrios que se forman con algún elemento calcogenuro (S, Se o Te [1]), por ejemplo: GeSe_2 [2], As_2S_3 [3] etc.), uno de los efectos que se descubrió fue el de la transformación del estado vítreo al estado cristalino, cuando se hacía incidir luz láser (continuo) sobre el vidrio. Ahora se sabe que existen otros efectos que aparecen debido a la interacción de la luz láser con vidrios calcogenuros, tales como: foto-oscuramiento [4], foto-esclarecimiento [5], bi-estabilidad óptica [6,7], conjugación de fase óptica [8], generación de segundo armónico [9], etc.

Actualmente, algunas de las técnicas que se usan para almacenar información por medios ópticos, se basan en el efecto de cambio de fase de un material (transición del estado amorfo al estado cristalino o viceversa). En este tipo de tecnología se utiliza un haz láser enfocado como fuente de calor para elevar la temperatura de un material y así poder generar la transición del estado amorfo al cristalino. En

particular, para almacenar información en el formato CD-RW (disco compacto re-escribible) se usa este efecto. Los procesos de escritura y borrado, se basan en el cambio de fase reversible - generado en áreas pequeñas (entre $0.5 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$ de diámetro) o "bits"- entre los estados cristalino y amorfo de algún material en forma de capa delgada [10,11]. Como las propiedades ópticas asociadas a las fases cristalina y amorfa son distintas, entonces los cambios locales se pueden detectar por cambios en la reflectancia, utilizando un láser de baja potencia [12]. Recientemente, se han reportado trabajos sobre transiciones de fase inducidas por láser pulsado. Con pulsos cortos (hasta de 3 ns de duración) se pueden grabar (proceso de escritura) "bits" amorfos en una matriz cristalina. En este caso el proceso de borrado se lleva a cabo mediante la re-cristalización de los bits amorfos. Con este fin los bits amorfos se calientan a una temperatura moderada que sea mayor que la temperatura de cristalización pero menor que la temperatura de fusión. Otra manera de almacenar información es grabar "bits" cristalinos en una matriz amorfa [11,12]. En este caso el borrado se lleva a cabo por medio de la amorfización de los "bits" cristalinos. Cada "bit" cristalino se somete a la acción de un pulso corto que es capaz de elevar la temperatura local (mayor que la temperatura de fusión). Entonces, al terminar el pulso, el material fundido se enfría extremadamente rápido y con ello se vuelve amorfo.

El $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en forma de capa delgada es uno de los materiales que son ampliamente usados en los discos ópticos que se basan en el grabado y borrado de información por cambio de fase [13]. Los discos ópticos re-escribibles (CD-RW) están constituidos por varias capas entre las que se encuentra la capa activa (capa delgada con propiedades de ser transformada del estado amorfo al estado cristalino o viceversa), típicamente $\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Te}_5$ ó AgInSbTe . La figura 1 muestra esquemáticamente la constitución física de un disco óptico basado en el cambio de fase. El substrato es el soporte mecánico de la multicapa. Un par de capas dieléctricas transparentes de ZnS-SiO_2 aíslan térmicamente a la capa activa de

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ y en ésta se dan los procesos de escritura y borrado por medio de la transición de fase del material [14]. La capa de aluminio tiene la función de aumentar la reflectividad en el proceso de lectura que se realiza con un láser de baja potencia.

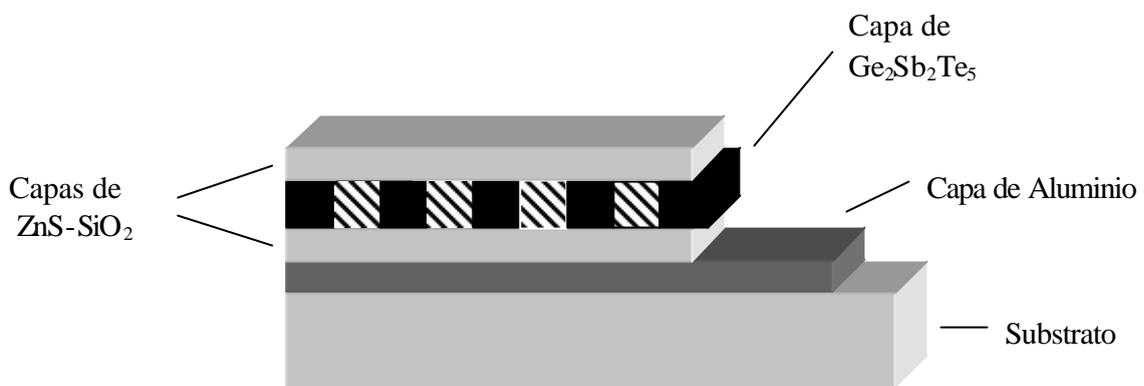


Figura 1. Ilustración esquemática de la estructura de un disco basado en el cambio de fase. ▨ representa un “bit” cristalino ■ representa un “bit” amorfo en la capa activa de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

La técnica de grabado por cambio de fase tiene como contra parte a la técnica de grabado magneto-óptico, la cual combina el grabado por medios ópticos y magnéticos [10]. Así, debido a la gran competencia entre las diferentes técnicas que se utilizan para almacenar información, existe la necesidad de diseñar materiales que posean características que les permitan competir con los materiales utilizados en otras técnicas. En el caso particular del grabado por cambio de fase, algunas de estas características son: el material activo debe tener estabilidad térmica alrededor de temperatura ambiente (estable en periodos largos de tiempo: años), presentar muy buena reversibilidad entre las fases amorfa y cristalina y la velocidad de grabado debe ser alta en el proceso de escritura y borrado [15].

1.2 OBJETIVO PRINCIPAL DE ESTE TRABAJO

En años recientes, se han reportado algunos trabajos sobre cristalización inducida por láser en algunos óxidos metálicos de transición tales como: TiO_2 [16,17], MoO_3 [18], V_2O_5 [17]. Uno de los trabajos que se conoce es el de Lottici et. al., quienes reportan la foto-cristalización en TiO_2 . Ellos determinan una densidad de potencia de 325 W/mm^2 necesaria para iniciar el proceso de cristalización (umbral de cristalización). E. Haro-Poniatowski [18] et al. han estudiado la foto-cristalización inducida por láser en vidrios de trióxido de molibdeno (MoO_3), encontrando que la densidad de potencia mínima, necesaria para inducir la transición al estado cristalino es 15 W/mm^2 . Por su parte, la transición inducida por láser en capas amorfas de óxido de vanadio (V_2O_5) ha sido estudiada por Witke et al. [17]. Ellos encuentran que potencias láser tan bajas como 2.2 mW son suficientes para desencadenar el proceso de cristalización. Así, uno de los requisitos que debe cumplir todo material que busque aplicación en el campo del almacenamiento de información por el método de cambio de fase, es que posea un bajo umbral de cristalización. Por lo tanto, debido a los bajos umbrales de cristalización que presentan el MoO_3 y el V_2O_5 , éstos resultan ser materiales con potenciales aplicaciones en el grabado de información por cambio de fase.

Este trabajo de tesis tiene como objetivo principal el estudio de las transformaciones de tipo estructural inducidas por láser (continuo), en óxidos metálicos de transición amorfos. Los materiales que se han elegido para dicho estudio son cuatro óxidos metálicos que se han preparado por distintas técnicas, las cuales se describen en el capítulo II. Los materiales bajo estudio son: capas delgadas amorfas de trióxido de molibdeno (MoO_3), capas delgadas amorfas de óxido de molibdeno (MoO_x). vidrios

de trióxido de molibdeno hidratado ($\text{MoO}_3 : n \text{H}_2\text{O}$) y vidrios de dióxido de titanio dopado con cobalto ($\text{TiO}_2 : \text{Co}$).

Es importante señalar que existen diferencias entre un material amorfo y un material vítreo. En la literatura se encuentra que “todo material vítreo es un material amorfo pero no todo material amorfo es un material vítreo” [19]. La palabra amorfo significa sin estructura y describe a todos los sólidos cuyas propiedades no muestren una dirección preferencial. Es decir, los materiales amorfos son isotrópicos como los líquidos. Una primera clasificación que se puede hacer de los materiales amorfos es designarlos materiales no cristalinos. A nivel estructural, en los materiales cristalinos existe un orden de largo alcance, mientras que en los materiales no cristalinos sólo un orden de corto alcance se puede encontrar. Por su parte los vidrios son materiales amorfos o no cristalinos, sin embargo el término vítreo está restringido a aquellos sólidos obtenidos en una forma compacta por alguna de estas técnicas: a) sobre-enfriado de una solución o material fundido, b) secado de geles obtenidos a partir de una solución. Los materiales obtenidos por otras técnicas se clasifican como sólidos amorfos o como capas delgadas amorfas, según la referencia [19]. De esta manera en este trabajo hemos clasificado a nuestros materiales como capas amorfas (las obtenidas por ablación láser o evaporación) y vidrios (los materiales obtenidos en bloque por el secado de geles a partir de una solución).

1.3 METODOLOGÍA

a) MoO_3 en capa delgada.

En el caso de las capas delgadas de trióxido de molibdeno se ha partido de capas en estado amorfo. Por medio de espectroscopía Raman se ha estudiado el umbral de cristalización en función de la longitud de onda del láser. Además se estimó la temperatura local - temperatura asignada al área irradiada por el láser- por el

método de las intensidades Stokes y anti-Stokes (medidas a partir de los espectros Raman), para distintas longitudes de onda del láser, dejando la potencia fija. Un estudio de la evolución estructural en función de la potencia del láser también se presenta.

b) MoO_x en capa delgada.

Para el caso de las capas delgadas de óxido de molibdeno, el objetivo ha sido estudiar los cambios estructurales inducidos por láser, teniendo como material de partida a un óxido cercano al MoO₂. Se hace una comparación con los cambios estructurales generados mediante tratamientos térmicos en un horno convencional. La evolución estructural en función de la densidad de potencia láser se estudió mediante espectroscopía Raman. Se investigó el efecto de la densidad de potencia y del tiempo de irradiación de la muestra mediante experimentos de luz transmitida. Por microscopía electrónica de barrido se estudiaron: la morfología superficial del área irradiada por el láser y el tamaño promedio de los microcristales que crecen, ya sea, por calentamiento láser o por efecto de la temperatura del horno.

c) Vidrios de TiO₂ : Co

S. Vargas et al. [20] han sintetizado vidrios de TiO₂ dopados con diferentes cationes (Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Y³⁺, La³⁺, Eu³⁺, Ti⁴⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺). Ellos han estudiado el efecto del dopante en la temperatura de cristalización: amorfo-anatasa y anatasa-rutilo. La cristalización se llevó a cabo en un horno convencional. Sus resultados muestran que de todas las muestras, las dopadas con cobalto tienen la menor temperatura de transición anatasa-rutilo (600 °C). Este hecho motivó el estudio de la foto-cristalización inducida por láser en los vidrios de dióxido de titanio dopados a diferentes concentraciones en cobalto. Cabe mencionar que el TiO₂ puro (amorfo) es transparente y al doparlo se colorea. Por ejemplo con cobalto se vuelve

morado. Esto indica que absorbe en el visible y por lo tanto es susceptible de ser foto-cristalizado. Para esto, se ha hecho un estudio del umbral de cristalización en función de la concentración de cobalto. En el proceso de foto-cristalización se han estudiado, tanto el efecto de la potencia láser como el efecto del tiempo de irradiación de la muestra. Finalmente, se ha estimado la temperatura local por el mismo método que las capas de trióxido de molibdeno). En este caso para muestras a diferente concentración en cobalto.

d) Vidrios de $\text{MoO}_3 : n \text{H}_2\text{O}$

Finalmente, el objetivo en los vidrios de óxido de molibdeno hidratado ha sido el hacer una comparación entre los efectos inducidos por láser, variando la potencia láser y los efectos al tratar térmicamente las muestras en un horno convencional, variando la temperatura. Se hace una comparación entre las estructuras inducidas por ambos métodos, utilizando espectroscopía Raman. Se ha hecho un estudio estadístico de los tamaños de los microcristales en función de la temperatura de tratamiento térmico y se han comparado con los tamaños de los microcristales inducidos por láser.

1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis está dividida en cinco capítulos. A continuación se describe el contenido de cada capítulo.

En el capítulo I se presentan los antecedentes en el campo de las transiciones de fase inducidas por láser en materiales amorfos. Se presentan, el objetivo general de la tesis y la metodología seguida al analizar los efectos estudiados en cada uno de los materiales que se utilizaron en el desarrollo de este trabajo. Finalmente, se presenta la estructura del contenido de esta tesis.

En el capítulo II se da una descripción de los métodos de preparación de los materiales que se utilizaron en el desarrollo de este trabajo de tesis. Sólo se hace una descripción detallada de la técnica de ablación láser, debido a que es la técnica de síntesis de capas delgadas con la cual cuenta el Laboratorio de Óptica Cuántica (LOC) de la UAM-I, donde el autor desarrolló su trabajo de investigación. La técnica de ablación láser se utilizó para obtener las capas delgadas de óxido de molibdeno (MoO_x). En el caso de las otras técnicas de preparación, los materiales se obtuvieron en laboratorios con los cuales el LOC ha tenido colaboraciones, de manera que sólo se da una breve descripción de los detalles que llevaron a la obtención de dichos materiales.

El capítulo III se ha dividido en dos secciones. En la primera se hace una revisión de las características estructurales y vibracionales de cada uno de los óxidos metálicos que aquí se presentan. Por ejemplo, se presenta la estructura y modos vibracionales del dióxido de titanio (TiO_2) con el fin de entender lo que sucede en el TiO_2 dopado con cobalto, que es uno de los materiales en los que se realizaron experimentos. En la segunda sección se presentan las técnicas de caracterización que se utilizaron para estudiar, tanto los materiales de partida como a los cambios locales inducidos por la luz láser. Las técnicas de caracterización que se han elegido son: a) Espectrometría de Rayos X Dispersados (EDS) para estudiar la composición de los materiales, b) Espectroscopía Raman (RS) para estudiar los cambios estructurales de la zona irradiada por el láser, c) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para estudiar los cambios en morfología de la superficie irradiada por el láser y d) Espectrometría UV-VIS para estudiar los cambios de absorción de los materiales al ser alterados por medio de un dopante en el caso del TiO_2 o por tratamiento térmico en el caso del MoO_3 . Especial énfasis se hace en la espectroscopía Raman, misma que se ha tomado como la base para el estudio estructural de los materiales. Todos

los experimentos sobre espectroscopía Raman se llevaron a cabo con el equipo de Raman del Laboratorio de Óptica Cuántica.

Los resultados y la discusión, correspondientes a los materiales de partida y también a los experimentos de foto-cristalización, se presentan por separado para cada uno de los materiales en el capítulo IV.

En el capítulo V se presentan las conclusiones para cada material, derivadas de los resultados particulares encontrados en cada uno de ellos. También se presentan unas conclusiones generales y perspectivas.

Referencias

- [1] Electrónica processes in non-crystalline materials, N. F. Mott and E. A. Davis, Clarendon press, Oxford (1971).
- [2] E. Haro, Z. S. Xu, J. F. Morhange and M. Balkanski, Physical Review B, **32** (1985)
- [3] K. Tanaka, K. Ishida and N. Yoshida, Physical Review B, **54**,9190(1996)
- [4] I. Abdulhalim, R. Berserman, and R. Weil, Physical Review B, **40**, 12476 (1989)
- [5] J. Hajt6, and I. Jánossy, Philosophical magazine B, **48**, 311 (1983)
- [6] J. Hajt6, and I. Jánossy, Philosophical magazine B, **47**, 347 (1983)
- [7] E. Haro- Poniowski, M. Fernandez- Guasti, E. R. Mendez and M. Balkanski, Optics Communications, **70**, 70 (1989)
- [8] M. Fernández-Guasti, E. Haro- Poniowski, S. Camacho-López, Appl. Phys. Lett. 58(11) (1991)
- [9] J. Qiu, J. Si, K. Hirao, Optics letters, **26**, 914 (2001)
- [10] S. Tsunashima, J. Phys. D : Appl. Phys. **34** R87-R102 (2001)
- [11] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, J. Appl. Phys. **89** (2001)
- [12] G. M. Fisher, B. Medower, R. Revay, M. Mansuripur, Applied Optics, **41**, 1998-2007 (2002)
- [13] N. Yamada, T. Matsunaga, J. Appl. Phys. **88** (2000)
- [14] C. A. Volkert, M. Wuttig, J. Appl. Phys. **86** (1999)
- [15] V. Weidenhof, N. Pirch, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, J. Appl. Phys. **88** (2000)
- [16] P. P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini and A. Montenero. J. Mater. Science, **28**,177-183(1993)
- [17] K. Witke, D. Klaffke, A. Skopp and J.P. Schreckenbach, J. Raman spectroscopy, **29**, 411-415 (1998).

- [18] E. Haro-Poniatowski, C. Julien, B. Pecquenard, J. Livage, M.A. Camacho-López, J. Mat. Res. **13**, (1998)
- [19] Amorphous inorganic materials and glasses, Adalbert Feltz, VCH (1993)
- [20] S. Vargas, R. Arrollo, E. Haro, R. Rodríguez , J. Mat. Res. **14**, (1999)

CAPITULO II

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

INTRODUCCIÓN

Se han reportado en la literatura diferentes técnicas de síntesis de óxidos metálicos de transición, tales como: TiO_2 [1,2], MoO_3 [3-6], V_2O_5 [7,8], WO_3 [9-11], ZrO_2 [12], CeO_2 [12] entre otros. Estos materiales han sido ampliamente estudiados debido a la gran variedad de aplicaciones que han encontrado. El TiO_2 es utilizado como pigmento y como soporte catalítico. Además se utiliza para preparar productos como pinturas, plástico, papel, cosméticos, etc [13]. En forma de capa delgada se puede utilizar para recubrimientos anti-reflejantes en elementos ópticos [14]. El trióxido de molibdeno (MoO_3) es atractivo como material de intercalación (cátodo) en microbaterías recargables de litio [15], además de ser un material electrocrómico y fotocromico [8,10]. El pentóxido de vanadio también ha sido utilizado como cátodo en microbaterías de litio [16,17]. El WO_3 presenta propiedades fotocromicas y electrocrómicas [18]. El ZrO_2 tiene aplicaciones como soporte catalítico [19] y el CeO_2 tiene aplicaciones en recubrimientos anti-reflejantes en elementos ópticos [20]. En particular, para que algún material pueda ser aplicado en el grabado de información por cambio de fase uno de los requerimientos es que pueda ser obtenidos en forma de capa delgada. De esta forma se han elegido cuatro materiales en los cuales se ha investigado la transición amorfo- cristal.

En este capítulo se presenta una descripción de los métodos de preparación de los óxidos metálicos de transición que se eligieron para investigar el efecto de la transición amorfo-cristal ya sea inducida por láser o por medio de tratamientos térmicos en un horno. Dos de los materiales se han obtenido en forma de capa delgada y los otros dos en bulto. Sólo se hace una descripción detallada de la técnica de ablación láser, técnica con la que se cuenta en el Laboratorio de Óptica Cuántica (LOC) para hacer depósitos de películas delgadas y mediante la cual se obtuvo a uno de los materiales (óxido de molibdeno, MoO_3). En los demás

casos sólo se hace una breve descripción del proceso de obtención de las muestras, sin discutir en detalle la técnica de síntesis.

De los cuatro materiales que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo, el único que se preparó en el Laboratorio de Óptica Cuántica (LOC), de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I), fue el óxido de molibdeno (MoO_x) en forma de capa delgada. Los otros tres materiales se obtuvieron en otros dos laboratorios, con los cuales el LOC ha mantenido colaboraciones de investigación. Las muestras de óxido de titanio dopado con cobalto en bulto ($\text{TiO}_2:\text{Co}$) fueron preparadas en el Laboratorio de Polímeros de la UAM-I por el Dr. Rogelio Rodríguez Talavera. Los vidrios de trióxido de molibdeno hidratado ($\text{MoO}_3:n\text{H}_2\text{O}$), así como las capas delgadas de trióxido de molibdeno (MoO_3) fueron obtenidas por el Dr. Christian Julien en el Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes (LMDH) de la Universidad Pierre et Marie Curie. Las capas delgadas de óxido de molibdeno (MoO_x) fueron sintetizadas mediante la técnica de ablación láser, por el Dr. Luis Escobar Alarcón, en el LOC de la UAM-I.

2.1 TRIÓXIDO DE MOLIBDENO (MoO_3) EN CAPA DELGADA POR EVAPORACION.

Se usó la técnica de evaporación por flash para sintetizar las capas delgadas de MoO_3 [4]. El material de partida fue polvo de trióxido de molibdeno (Alpha products), el cual se recoció antes de la evaporación. Se usaron sustratos de vidrio y obleas de silicio orientado en la dirección (111). La temperatura de sustrato se varió desde temperatura ambiente hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo un vacío de alrededor de 5×10^{-6} Torr. Para la evaporación del material se usó un horno casero [4,15], el cual se mantuvo a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La razón de depósito fue de 4 nm/s y el espesor de las capas estuvo entre 0.5 y $0.6\text{ }\mu\text{m}$. Cabe señalar que sólo las capas que se obtuvieron a temperatura ambiente,

sobre vidrio, fueron utilizadas en los experimentos de foto-cristalización que se describen en la sección 4.1. Los detalles de la cámara de evaporación se pueden consultar en la referencia [21].

2.2 ÓXIDO DE MOLIBDENO (MoO_x) EN CAPA DELGADA POR ABLACION LASER

La técnica de ablación láser se ha utilizado para depositar en forma de capa delgada una gran variedad de materiales, óxidos metálicos de transición tales como: TiO_2 [22], MoO_3 [9,23], WO_3 [9], V_2O_5 [24], ZrO_2 [20], CeO_2 [20], entre otros. Una de las principales ventajas de la técnica es la posibilidad de obtener fases cristalinas a bajas temperaturas de sustrato[9]. Además, se sabe que se pueden depositar materiales en fase amorfa o cristalina variando adecuadamente los parámetros de depósito. Así, el objetivo planteado en esta etapa del trabajo fue usar la técnica de ablación láser para obtener películas delgadas amorfas de óxido de molibdeno y probarlas en los experimentos de foto-cristalización que se describen en la sección 4.2.

A continuación se hace una descripción del sistema de ablación láser utilizado para obtener las capas de óxido de molibdeno.

2.2.1 **Sistema de ablación**

Las tres partes principales que constituyen un sistema de ablación láser [14] son:

- 1) La cámara de ablación. En la figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático de la cámara utilizada para depositar óxido de molibdeno en forma de capa delgada. La cámara de ablación consiste fundamentalmente de una cámara de vacío construida en acero inoxidable para trabajar en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr). Algunos de los accesorios con los que cuenta la cámara son:

a) Porta-blanco : Se encuentra montado sobre el eje de un motor especial para vacío, el cual permite la rotación del blanco durante el depósito. Al mantener el blanco girando, se consiguen dos objetivos, uno de ellos es evitar la formación de un cráter (al irradiar el mismo punto todo el tiempo) y el otro es irradiar una mayor área que dé como resultado una mayor duración del blanco. El porta-blanco está diseñado de tal manera que se pueden colocar blancos de diferente diámetro (hasta de una pulgada) ya sean sinterizados ó en forma de cristal.

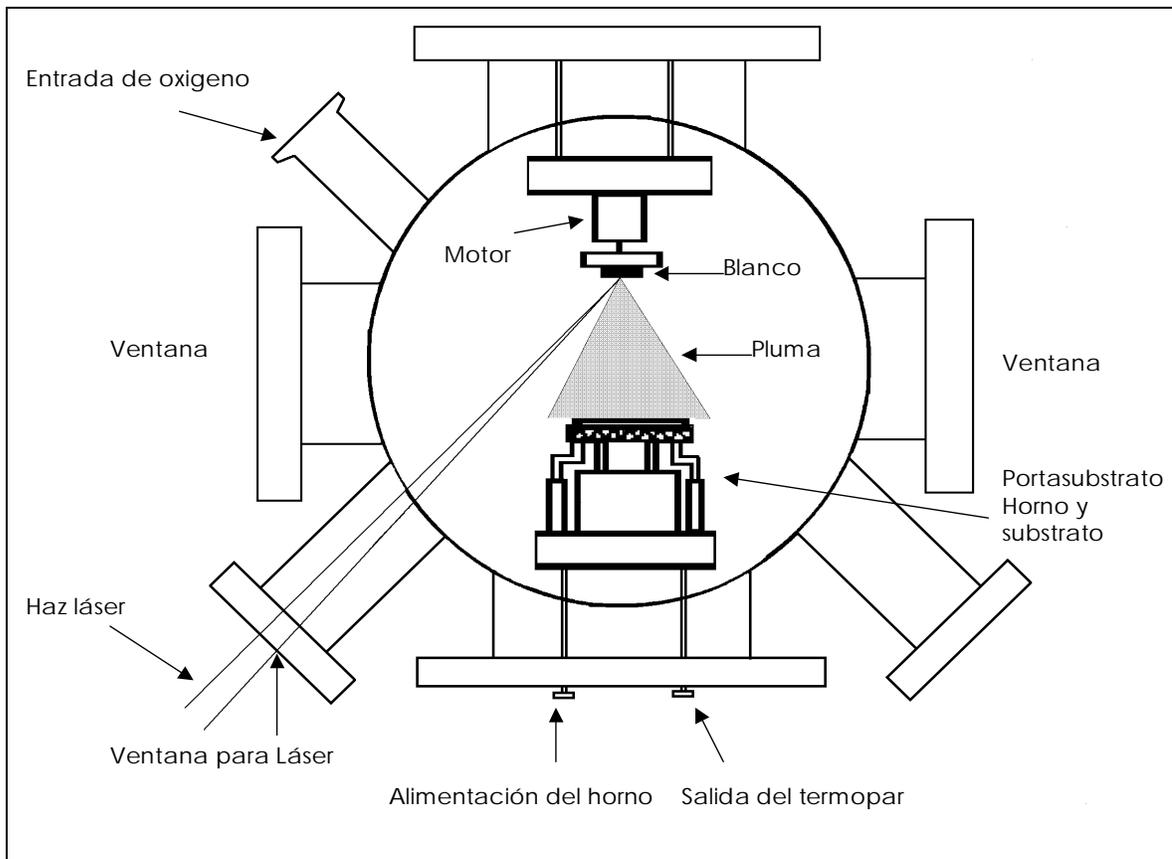


Figura 2.1. Diagrama esquemático del sistema de ablación para depositar materiales en capa delgada

- b) Porta-sustrato : Se encuentra ubicado justo frente al porta-blanco, en un plano paralelo a éste. La distancia blanco sustrato se puede variar desde 2.5 cm hasta 10 cm. El porta-sustrato está ensamblado a un horno resistivo que es controlado por un autotransformador. Con este sistema las temperaturas de sustrato que se alcanzan son de 600 °C.

- c) Compuerta para gases. Esta permite hacer los depósitos en atmósfera controlada (de oxígeno en nuestro caso, pero es posible utilizar otros gases) variando la presión de trabajo mediante una válvula de aguja.

- b) Ventanas de cuarzo: A través de una de ellas se hace pasar el láser que incide en el blanco. Este tipo de ventana permite el paso de longitudes de onda hasta en el ultravioleta. Hay un par de ventanas que permiten hacer espectroscopía óptica de la emisión del plasma y monitorear el crecimiento de la película, midiendo la reflectividad de la combinación película-sustrato.

- c) Atravesador con cuatro conectores: Dos de ellos sirven para alimentar el horno y los otros dos se usan para medir la temperatura del sustrato mediante un termopar de Cr-Al.

- 2) El sistema de vacío: Este sistema está constituido por una bomba turbomolecular (Alcatel, modelo ATP 150) apoyada por una bomba mecánica. El sistema permite alcanzar presiones del orden de 10^{-6} Torr. Las presiones de la cámara de vacío se midieron utilizando un sensor tipo pirani y otro de tipo cátodo frío.

- 3) El láser: Se utiliza un láser de Nd:YAG en el régimen de Q-Switch (LUMONICS HY1200). Las longitudes de onda disponibles son: 1064, 532, 355 y 266 nm.

2.2.2 Condiciones experimentales para el depósito las capas

n El arreglo experimental utilizado para el depósito de películas delgadas de MoO_x [25], es el que se muestra en la figura 2.1.

n Para realizar los depósitos se utilizó el segundo armónico de láser de Nd-YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 10 ns de duración de pulso), a una frecuencia de repetición de 10 Hz. Se enfocó el haz láser sobre el blanco haciéndolo incidir a un ángulo de 45° con respecto a su superficie, utilizando una lente esférica con una distancia focal de 15 cm, a densidades de potencia del orden de 10^8 W/cm^2 . Durante el depósito el blanco se mantuvo girando.

n Como sustratos se utilizaron vidrio pyrex y Si (100), colocados uno junto al otro en un intento de obtener el mismo depósito en ambos sustratos. La distancia del blanco al sustrato se fijó en aproximadamente 5 cm. Previamente al depósito los sustratos se limpiaron con acetona, etanol y agua destilada.

n El blanco fue elaborado a partir de MoO_3 comercial en forma de polvo (ALDRICH 99.99% de pureza), se prepararon pastillas de 2 cm de diámetro compactando a presiones del orden de 5 Ton/cm^2 y sinterizando posteriormente por 5 hrs a 800°C . Los depósitos se hicieron a temperatura ambiente a una presión del orden de $8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$.

2.3 DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON COBALTO(II) ($\text{TiO}_2 : \text{Co}$)

Se prepararon muestras de dióxido de titanio dopado con cobalto a diferentes concentraciones ($n = 1, 2.5, 3.0$ y 4 \% mol). Las muestras se prepararon mediante la hidrólisis de isopropóxido de titanio (TIPO) (Aldrich Chem Co.) usando ácido acético como catalizador. 1 mol de TIPO se mezcló con 2 mol de

ácido acético glacial (Baker Co.) y con 4 mol de 2-propanol (Baker Co) usando un recipiente enfriado y entonces la mezcla se calentó a temperatura ambiente. La hidrólisis se llevó a cabo añadiendo a ésta mezcla, 2 mol de agua mezclada con 4 mol de 2-propanol y la cantidad correspondiente de sal de cobalto. La gelación tiene lugar en unas cuantas horas produciendo monolitos. Para secar las muestras, éstas se calentaron a 80 °C en aire durante 48 horas. Los productos finales fueron monolitos de forma irregular de tamaño aproximado de 5X5X5 mm³ [26].

2.4 VIDRIOS DE TRIOXIDO DE MOLIBDENO HIDRATADO (MoO₃ : n H₂O)

Los vidrios de MoO₃ hidratados se obtuvieron mediante la acidificación de molibdato de sodio. Una solución acuosa de Na₂MoO₄(0.1 mol/l) es pasada a través de una resina de intercambio de protones (Dowex 50 WX2). Una solución clara de ácido molíbdico H₂MoO₄ (0.1 mol/l) se forma, pero no ocurre precipitación y la solución (PH = 1.5) se mantiene estable durante meses cuando se deja a temperatura ambiente. La solución se vuelve de color azul oscuro. Con el fin de obtener un producto sólido, la solución tiene que ser evaporada. La morfología y color del producto final depende del proceso de secado. Se obtienen partículas transparentes, tipo aguja de color verde claro, al secar la solución a temperatura ambiente ó a 60 °C. Se forman hojuelas de color azul de tamaño aproximado de 3X3 mm², cuando la solución es parcialmente secada en condiciones de vacío, a temperatura ambiente y después enfriadas a la temperatura de nitrógeno líquido. El contenido de agua depende del proceso de secado [27]. Las muestras obtenidas se han clasificado de acuerdo al tipo de secado y el contenido de agua, lo cual se resume en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Muestras de MoO₃: n H₂O.

Muestra	Tipo de secado	n(Contenido de H ₂ O)
Vidrios A	ambiente ó 60 °C	0.9
Vidrios B	vacío, ambiente y nitrógeno líquido	1.7

Referencias

- [1] S. Mändl, G. Thorwarth, M. Schreck, B. Stritzker, B. Rauschenbach, Surface and coatings technology, **125**,84-88(2000)
- [2] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 912-916 (2000)
- [3] . P.F García, E. M. McCarron III, Thin Solid Films, **155**, 53 (1987)
- [4] C. Julien, A. Khelfa, O.M. Hussain, G. A. Nazri, J. Crystal Growth, **156**, 235 (1995)
- [5] J. Méndez-Vivar, A. Campero, J. Livage, C. Sánchez, J. Non Crystalline Solids,**121**, 26-30 (1990)
- [6] J. Méndez-Vivar, Inorganica Chimica Acta, **179**, 77-82 (1991)
- [7] K. Witke, D. Klaffke, A. Skopp and J.P. Schreckenbach, J. Raman spectroscopy, **29**, 411 (1998)
- [8] R. J. Colton, A. M. Guzman and J. W. Rabalais, J. Appl. Phys. **49**, 409 (1978)
- [9] E. Haro-Poniatowski, M. Jouanne, J. F. Morhange, C. Julien, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, G. A. Fuentes, J. C. Alonso. Applied Surface Science **127-129**, 674-678 (1998)
- [10] B. H Loo, J. N. Yao, H. Dwain Coble, K. Hshimoto, Akira Fujishima, Applied Surface Science, **81** , 175-181 (1994)
- [11] M. Arai, S. Hayashi, K. Yamamoto, S. S. Kim, Solid State Communications, **75**, 613-616 (1990)
- [12] C. Flamini, A. Ciccioli, P. Traverso, F. Gnecco, A. GiardiniGuidoni, A. Mele, Applied Surface Science, **168** (2000), 104-107
- [13] S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, R. Trojko, A. Sekulić, Materials Science and Engineering B, **47**, 33-40(1997)

- [14] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín y A. Sánchez-Pineda, *Surface Engineering*, **15**, 411-414 (1999)
- [15] C.Julien, L. El-Farh, M. Balkanski, O. M. Husain, G.A. Nazri, *Applied Surface Science*, **65/66**, 325 (1993)
- [16] J.M. McGraw, J. D. Perkins, J.G. Zhang, P. A. Parilla, T. F. Ciszec, M. L. Fu, D. M. Trickett, J. A. Turner, D. S. Ginley, *Mat. Res. Symp. Proc.* 496(1998)
- [17] X. Zhang, R. Frech, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 847-851 (1998)
- [18] K. Nagase, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, *Appl. Phys. Lett.* 60, 802-804 (1992)
- [19] P.D.L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M.Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. H. Ross, *Appl. Catalysis*, 57, 127-148
- [20] A. Giardini Guidoni, C. Flamini, F. Varsano, M. Ricci, R. Teghil, V. Martota, T. M. Di Palma, *Applied Surface Science*, **154-155** (2000), 467-472
- [21] C.Julien, A. Khelfa, N. Benramdane,, J. P. Guesdon, P. Dzwonkowski, I. Samaras, M. Balkanski, *Materials Science and Engineering B*, **23**, 105-115 (1994)
- [22] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín y A. Sánchez-Pineda, *Applied Surface Science*, **137**, 38-44(1999)
- [23] O. M. Hussain, K. Srinivasa Rao, K. V. Madhuri, C. V. Ramana, B. S. Naidu, S. Pai, J. John, R. Pinto, *Appl. Phys. A*, **75**, 417-422 (2002)
- [24] C. Julien, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, J. Jiménez-Jarquín, *Materials Science and Engineering B*, **56** (1999)
- [25] Ablación láser de óxidos: Síntesis y caracterización de películas delgadas, Tesis de doctorado, Luis Escobar Alarcón, UAEMEX, Fac. Química (1999)
- [26] M. A. Camacho-López, S. Vargas, R. Arrollo, E. Haro-Poniatowski and R. Rodríguez, *Optical Materials*, **20**, 43 (2002)
- [27] E. Haro-Poniatowski, C. Julien, B. Pecquenard, J. Livage, M. A. Camacho-López, *Journal of Materials Research*, **13**,1033-1037 (1998)

CAPITULO III

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE OXIDOS METALICOS Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

INTRODUCCIÓN

En este trabajo nuestro objetivo se ha centrado en el estudio de transiciones de fase de tipo estructural, en óxidos metálicos de transición, inducidas por irradiación láser o por tratamiento térmico en un horno convencional. En cada uno de los cuatro materiales que estudiamos, la primera etapa consistió en caracterizar a los materiales de partida y la segunda, en caracterizar los cambios que sufren los materiales al ser irradiados por láser o tratados térmicamente en un horno. La técnica con la que iniciamos la caracterización estructural fue la espectroscopía Raman. Además de los cambios estructurales que observamos en todos los materiales, también aparecieron cambios de morfología superficial, cambios estequiométricos y cambios en las propiedades ópticas. Al final hemos trabajado con las siguientes técnicas de caracterización: Espectrometría de Rayos X Dispersados (Composición de los materiales), Espectroscopía Raman (Cambios estructurales), Microscopía Electrónica de Barrido (Cambios en la morfología superficial) y Espectrometría UV-VIS (Cambios en las propiedades ópticas). En este capítulo se hace una breve descripción de cada una de las técnicas y sus aplicaciones. La técnica que se discutirá con mayor detalle será la espectroscopía Raman.

En este capítulo se hace una revisión de las características estructurales y vibracionales conocidas en los óxidos metálicos que se describieron en el capítulo anterior. También se presentan las técnicas de caracterización que se han elegido para estudiar las transiciones de fase en sólidos amorfos. El capítulo se ha dividido en dos secciones. En la primera se tratan los antecedentes de los aspectos estructurales y vibracionales de los materiales involucrados en este trabajo. A su vez, la sección dos se ha dividido en 4 subsecciones. En la sección 3.2.1 se hace una descripción de la técnica conocida como Espectrometría de Rayos X Dispersados (EDS). En la sección 3.2.2 se hace una revisión de la espectroscopía Raman, técnica que se ha elegido como la base del estudio

estructural en todos los materiales que aquí se tratan. Esta sección inicia con una breve revisión histórica del efecto Raman, a continuación se presenta el efecto Raman clásico y se termina con una descripción de los instrumentos que conforman un equipo para hacer espectroscopía Raman. Las otras técnicas de caracterización que se describirán en este capítulo son: Microscopía Electrónica de Barrido (sección 3.2.3) y Espectrometría UV-VIS (sección 3.2.4).

3.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES: OXIDOS DE MOLIBDENO Y OXIDO DE TITANIO (ANTECEDENTES)

3.1.1 OXIDOS DE MOLIBDENO

a) Trióxido de molibdeno (MoO_3)

Estructura cristalina

En el caso del trióxido de molibdeno se sabe que puede existir en dos fases cristalinas (c-MoO_3). Una de ellas es la fase orto-rómbica conocida como $\alpha\text{-MoO}_3$ [1] y la otra es una fase que obtuvo E. M. McCarron III por primera vez en 1986 [2]. Esta fase es monoclinica y se conoce como $\beta\text{-MoO}_3$.

La fase $\alpha\text{-MoO}_3$ presenta comúnmente una estructura bidimensional constituida por planos paralelos, apilados a lo largo del eje b (Figura 3.1a). A su vez, cada plano está constituido por una bicapa de octaedros distorsionados (MoO_6), arreglados en dos niveles, de tal manera que comparten aristas a lo largo del eje c (Figura 3.1b) y vértices a lo largo del eje a (Figura 3.1a). Los planos están unidos entre sí por fuerzas débiles tipo Van der Waals [3].

Por su parte la fase $\beta\text{-MoO}_3$ tiene una estructura tridimensional análoga a la fase cristalina del WO_3 [2]. La figura 3.2 muestra la estructura del WO_3 donde se puede

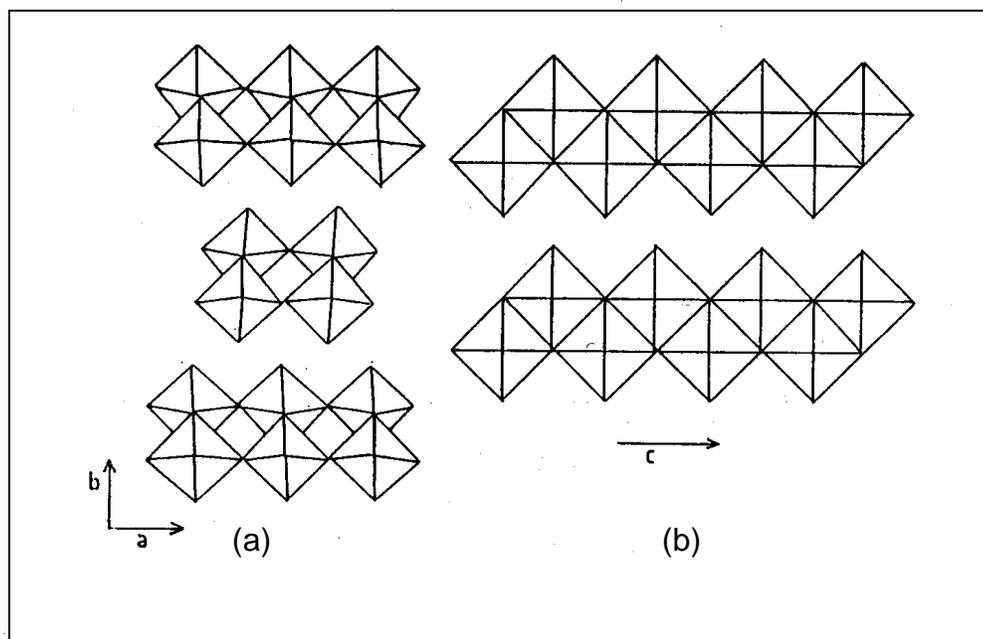


Figura 3.1 (a) Estructura bidimensional octaédrica de la fase $\alpha\text{-MoO}_3$
(b) Muestra la dirección en la que cada octaedro comparte un par de aristas

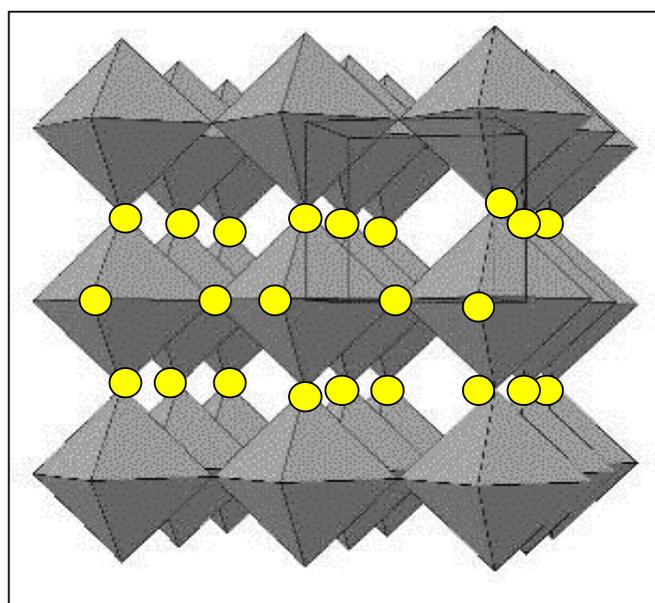


Figura 3.2 Estructura tridimensional del WO_3 . Los octaedros comparten todos sus vértices. ● Representan átomos de oxígeno. Los átomos de tungsteno ocupan la posición central de cada octaedro.

observar que los octaedros (MoO_6) comparten todos sus vértices. Cada octaedro está unido a otros seis octaedros. La fase $\beta\text{-MoO}_3$ está constituida por octaedros distorsionados que también comparten sus vértices.

Modos normales de vibración

La teoría de grupos predice 45 modos ópticos para el grupo espacial D_{2h}^{16} al cual pertenece la fase $\alpha\text{-MoO}_3$: sólo 24 presentan actividad Raman ($8A_g$, $8B_{1g}$, $4B_{2g}$ y $4B_{3g}$) [3,4], 17 modos son activos en infrarrojo y 4 son inactivos.

La figura 3.3 muestra dos octaedros que constituyen la bicapa de la fase cristalina ortorrómbica $\alpha\text{-MoO}_3$. Se pueden identificar tres grupos de oxígenos de acuerdo a las posiciones que ocupan en cada octaedro.

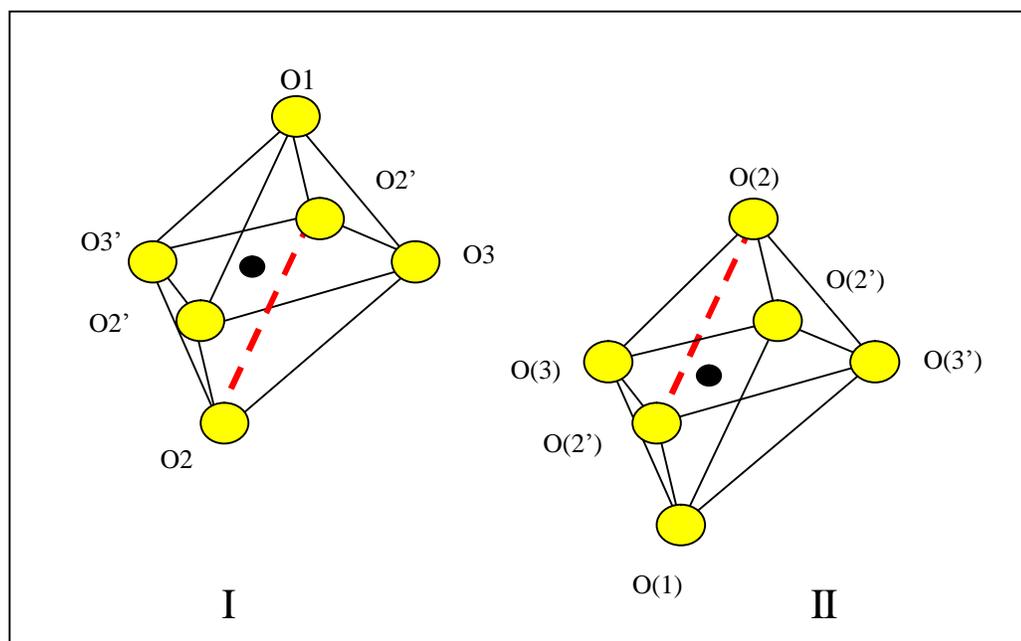


Figura 3.3 Se muestran dos octaedros que constituyen la bicapa de la fase $\alpha\text{-MoO}_3$. Se hace una clasificación de átomos de oxígeno según posición que ocupa cada uno. ● Representa al átomo de molibdeno.

Por medio de una etiqueta se hace la distinción entre átomos que están en un octaedro u otro: un simple número para el octaedro de la capa superior y un número entre paréntesis para el de la capa inferior. La línea entrecortada representa la arista que comparten los dos octaedros. Las longitudes de enlace entre el molibdeno y los átomos de oxígeno son: Mo-O1(1.67), Mo-O2(2.33), Mo-O2'(1.95) Mo-O3(2.25) y Mo-O3'(1.73 angstroms) [1].

Se puede ver que los únicos átomos de oxígeno que no son compartidos por dos octaedros son los etiquetados por (1) y 1. Estos átomos son conocidos como los oxígenos terminales (este tipo de átomos no existen en la estructura tridimensional correspondiente a la fase β -MoO₃). Estos átomos terminales junto con los molibdenos de los octaedros forman las unidades OMo, como se muestra en la figura 3.4. De esta manera los enlaces Mo-O1 y Mo-O(1) son los que caracterizan a la estructura laminar (bidimensional) de la fase cristalina α -MoO₃. También se puede observar que los átomos O3 y O3' están en posiciones equivalentes, ocupan la posición de un vértice que conecta a dos octaedros a lo largo del eje a.

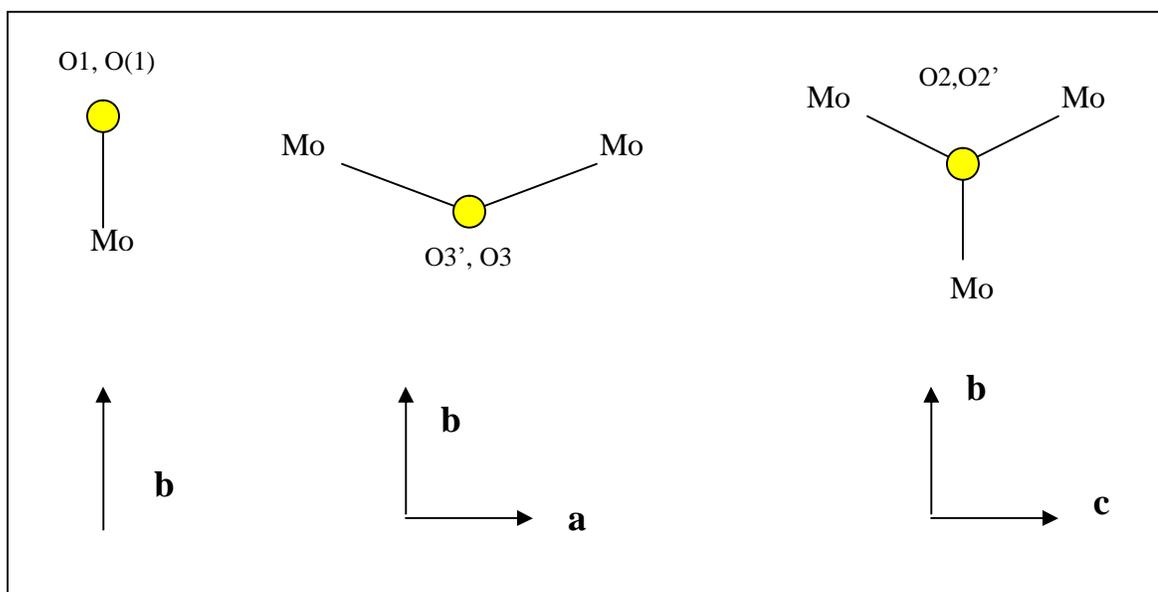


Figura 3.4 Las unidades OMo están a lo largo del eje **b**. Las unidades OMo₂ están en el plano **ab**. Las unidades OMo₃ están en el plano **cb**.

Estos átomos de oxígeno se conocen como oxígenos puente, éstos amarran a dos átomos de molibdeno dando lugar a las unidades O-Mo₂ (ver figura 3.4). Por otro lado, es claro que el eje O2-O2' (línea entrecortada) es el mismo que el O(2')-O(2), es la arista que comparten ambos octaedros. Así, se puede observar que se forma una cadena en zig zag a lo largo del eje **c** por todas las aristas que comparten los octaedros en esa dirección (Figura 3.1b). Este tipo de átomos también se conocen como oxígenos puente pero en este caso amarran a tres átomos de molibdeno, dando lugar a las unidades OMo₃ (ver figura 3.4)

De acuerdo a I. R. Beattie y T.R. Wilson [4] en la región de altas frecuencias (600-1000 cm⁻¹), para el trióxido de molibdeno en la fase α , se observan tres frecuencias de vibración Raman. La asignación de cada línea Raman la hicieron de acuerdo al concepto de frecuencias de grupo que ellos desarrollaron. En la tabla 3.1 se presentan las frecuencias Raman para las fases cristalinas α -MoO₃ según la referencia [4] y β -MoO₃ según la referencia [2,3].

Tabla 3.1 Frecuencias Raman en la región 600-1100 cm⁻¹ para las fases cristalinas α -MoO₃. La asignación de cada línea (fase α) se hizo de acuerdo a las frecuencias de grupo, concepto desarrollado por I. R. Beattie y T. R. Wilson. La asignación del pico de 849 según la referencia [3].

Asignación	O-Mo ₃	O-Mo ₂	O-Mo
α -MoO ₃	668	820	997
β -MoO ₃		773	849 904
Asignación		OMo ₂	

b) Dióxido de Molibdeno (MoO_2)

Estructura cristalina

Además de las fases cristalinas del trióxido de molibdeno ($\alpha\text{-MoO}_3$ y $\beta\text{-MoO}_3$) antes mencionadas, también existe el dióxido de molibdeno. Químicamente, éste se puede obtener a partir de la reducción del trióxido de molibdeno mediante H_2 , NH_3 , S o CO. El color del dióxido de molibdeno es café-violeta y tiene una estructura tetragonal [5]. Al igual que los óxidos NbO_2 , WO_2 y ReO_2 , el MoO_2 tiene una estructura distorsionada por la presencia de enlaces metal-metal. Las parejas de átomos de molibdeno se encuentran a lo largo de la cadena que forman los ejes que son compartidos por los octaedros (ver figura 3.5). Las longitudes de enlace Mo-Mo son de 2.51 \AA [6].

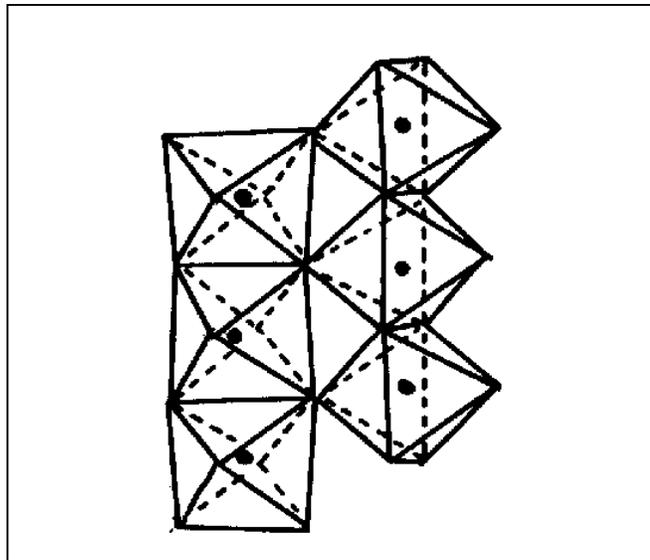


Figura 3.5 Estructura idealizada tetragonal, tipo rutilo, para el dióxido de molibdeno. Cada octaedro comparte dos aristas opuestas. — Representa a cada átomo de molibdeno en el centro de cada octaedro.

c) **Trióxido de molibdeno hidratado** ($\text{MoO}_3 : n\text{H}_2\text{O}$)

El trióxido de molibdeno hidratado también conocido como ácido molíbdico, de fórmula general $\text{MoO}_3 : n\text{H}_2\text{O}$, para $n=2$ tiene una estructura que es la correspondiente a la fase ortorrómbica $\alpha\text{-MoO}_3$ y para $n=1$ adopta la fase monoclinica $\beta\text{-MoO}_3$. En el primer caso ($n=2$) una característica notable es que las moléculas H_2O toman posiciones distintas en la estructura bidimensional del material [7-9]. La mitad de las moléculas están coordinadas al molibdeno y ocupan un vértice de cada octaedro, la otra mitad de las moléculas ocupan los espacios entre las capas, como se muestra en la figura 3.6a. Cinco átomos de oxígeno y una molécula de agua ocupan los vértices de los octaedros altamente distorsionados. Un átomo de molibdeno está en el centro de cada octaedro.

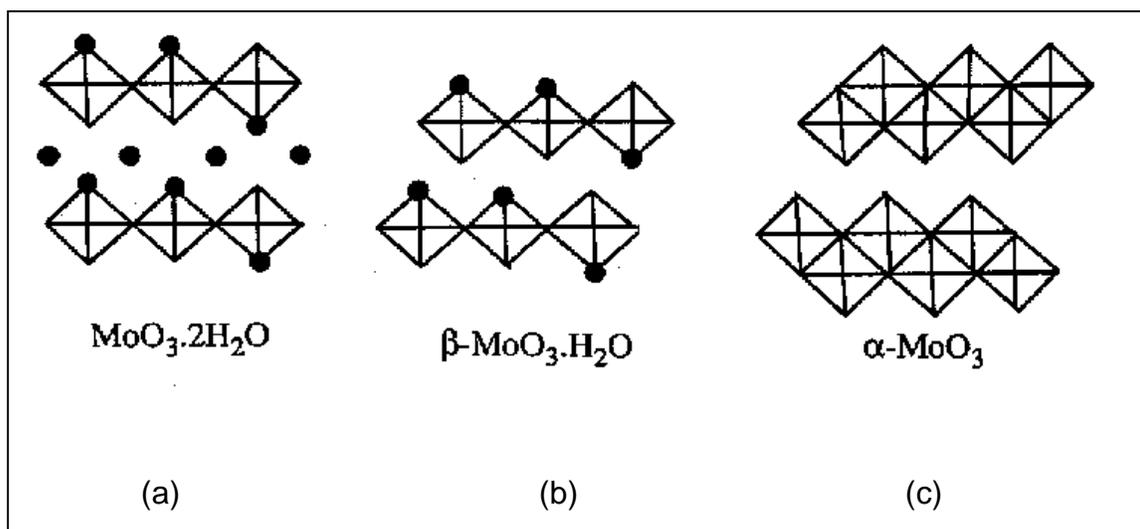


Figura 3.6. Estructura del ácido molíbdico en función de la cantidad de agua. (a) Una parte de las moléculas de H_2O están coordinadas al molibdeno y la otra parte sólo ocupa los espacios entre los planos de octaedros. (b) Se ha eliminado el agua entre los planos ($\beta\text{-MoO}_3$). (c) estructura del trióxido de molibdeno en fase α

Al calentar a baja temperatura (80 C) se remueve el agua que esta entre las capas y con ello se da lugar a la formación de la fase β , como se puede observar en la figura 3.6b. Al calentar a mayor temperatura el material pierde toda el agua y se transforma en la fase α - MoO_3 (figura 3.6c).

3.1.2 OXIDOS DE TITANIO

Estructura cristalina

a) Dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio (TiO_2) se puede encontrar en la naturaleza como un material cristalino o amorfo. Se conocen tres formas minerales de este óxido que corresponden a tres fases cristalinas conocidas como: anatasa, brookita y rutilo. Existe un gran número de trabajos en la literatura donde se ha reportado la síntesis de las tres fases cristalinas [10,12]. Dos de ellas son inestables y se forman a temperaturas que están por abajo de los 800 °C: la fase cristalina conocida como brookita [11] tiene una estructura ortorómbica y la fase llamada anatasa presenta una estructura tetragonal [12]. La otra fase (rutilo) es la de alta temperatura (se obtiene por arriba de los 800 °C), es estable y tiene estructura tetragonal.

El TiO_2 tetragonal es una estructura tridimensional constituida por octaedros (TiO_6), ligeramente distorsionados. Cada ión O^{2-} de oxígeno esta dispuesto en cada vértice del octaedro y en el centro de éste se encuentra el ión Ti^{+4} . Así cada oxígeno está rodeado por tres titanios que están en un plano y que forman un triángulo casi equilátero. La diferencia entre la fase anatasa y rutilo es el número de aristas que comparten los octaedros además de su distorsión. En la fase anatasa los octaedros comparten 4 aristas mientras que en la fase rutilo sólo dos

aristas son compartidas [12]. La figura 3.7 muestra la estructura de la fase rutilo del TiO_2 .

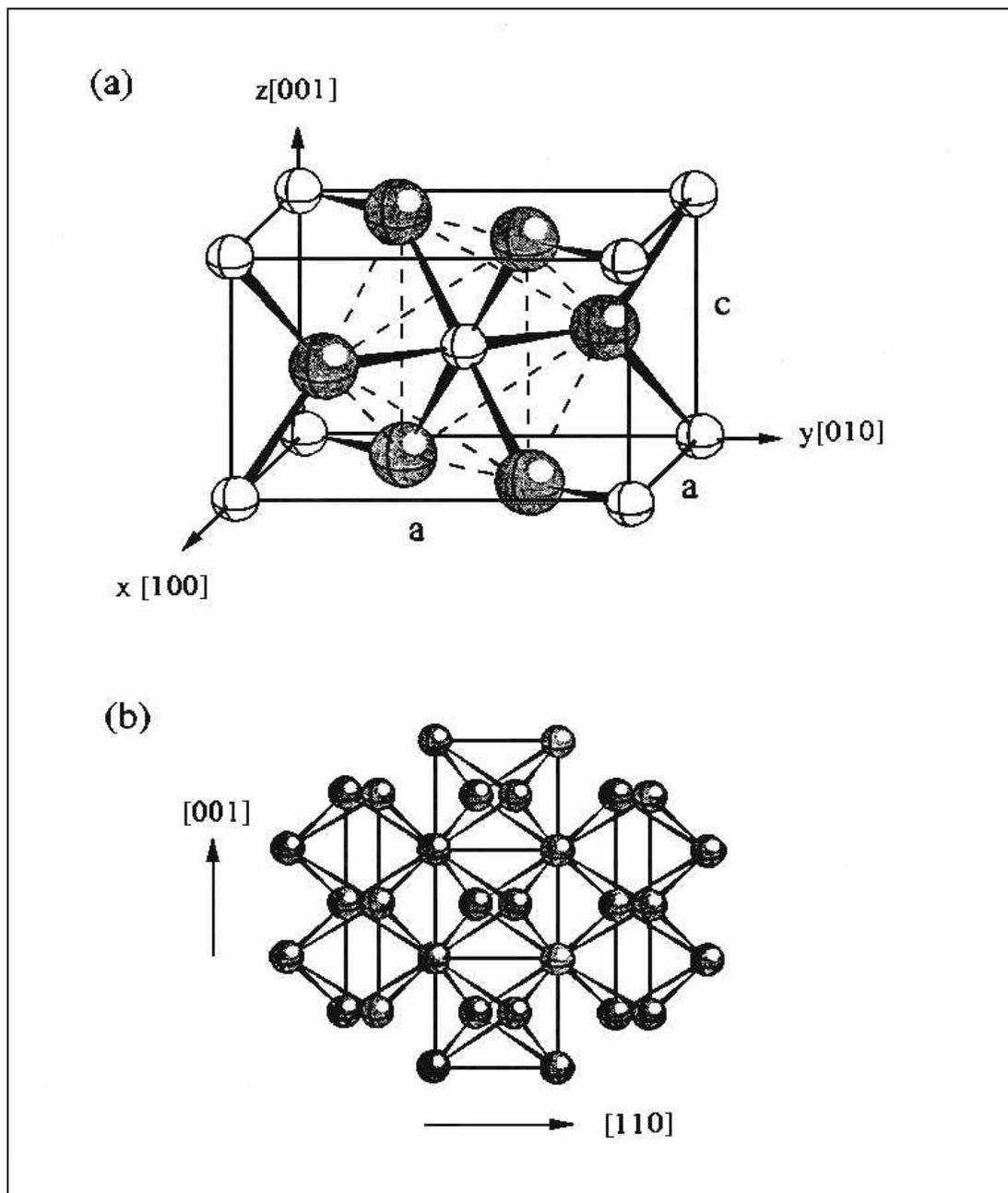


Figura 3.7 Estructura cristalina del TiO_2 (a) Celda unitaria tetragonal del rutilo ($^{\text{TM}}$ átomos de titanio y $^{\sim}$ átomos de oxígeno) (b) Los octaedros comparten un par de aristas opuestas en la dirección [001].

b) Dióxido de titanio dopado con cobalto (TiO₂: n Co (II))

S. Vargas et al. [13] han reportado la síntesis de vidrios de dióxido de titanio dopado con diferentes cationes. En el caso de dopar con cobalto(II) se sabe que éste entra sustitucionalmente en el óxido de titanio. Para ser más precisos, los iones de Co²⁺ sustituyen a algunos iones de titanio [13]. Así, por la diferencia de radios iónicos: Co²⁺ (0.82 angstroms) y Ti⁴⁺(0.68 angstroms) [14] es de esperarse una expansión de la celda unitaria debido a las distorsiones de los octaedros.

Modos normales de vibración

La fase (Rutilo) pertenece al grupo espacial D_{4h}^{14} [11]. En este grupo el sitio que ocupa el titanio tiene simetría D_{4h} y sólo 4 modos normales de vibración presentan actividad Raman: B_{1g}, E_g, A_{1g}, y B_{2g}. Por su parte, la fase anatasa pertenece al grupo espacial D_{2d}^{19} [11]. En este caso la teoría de grupos predice 6 modos normales con actividad Raman : E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g}, B_{1g}, E_g. La simetría del sitio que ocupa el titanio en este caso es D_{2d}. En la literatura se pueden encontrar varios trabajos sobre las frecuencias de vibración para las fases anatasa y rutilo [4,10,11] La tabla 3.2 resume las posiciones de los picos Raman asignados a cada fase según la referencia [11].

Tabla 3.2 Frecuencias de vibración Raman para las fases cristalinas, anatasa y rutilo

Fase cristalina	Posición de los picos Raman en cm ⁻¹ y sus modos vibracionales asignados				
Anatasa	144, E _g	198, E _g	397, B _{1g}	516, A _{1g} , B _{1g}	639, E _g
Rutilo	143, B _{1g}	235	449, E _g		610, A _{1g}

Características estructurales y vibracionales, y técnicas de caracterización

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1- ESPECTROMETRIA DE RAYOS X DISPERSADOS

La espectrometría de rayos X dispersados (Energy Dispersive Spectrometry, EDS) es una técnica que se utiliza para determinar la composición de materiales [15]. El principio físico de esta técnica, está basado en el hecho de aprovechar la radiación X que se genera al irradiar un material con un haz de electrones. Cuando un electrón incide sobre un material semiconductor, hay dos procesos que se pueden dar y que generan radiación X. Este tipo de radiación presenta dos componentes: una se manifiesta como una radiación continua conocida como radiación Bremsstrahlung y la otra, en la que se basa la técnica de EDS, está constituida por una serie de líneas discretas cuyas longitudes de onda conforman el espectro de emisión de los elementos que componen el material. El mecanismo que da como resultado la segunda componente involucra los siguientes procesos. El electrón incidente desprende un electrón, dejando un hueco en los niveles internos del átomo (proceso 1, figura 3.7). Enseguida, el hueco es ocupado por un electrón de mayor energía, dándose el proceso 2 en el que (por conservación de la energía) hay emisión de un fotón, cuya energía está típicamente en el intervalo de los rayos X [16].

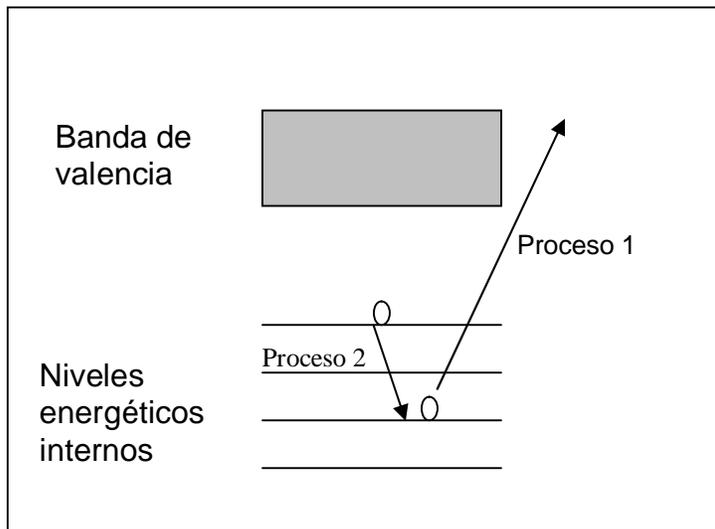


Figura 3.7. Representación esquemática de los procesos involucrados en la espectrometría de rayos X dispersados. Proceso 1 desprendimiento de un electrón. Proceso 2 decaimiento de un electrón para ocupar el hueco generado en el proceso 1. El proceso 2 ocurre a expensas de la emisión de un fotón.

De esta manera, como los niveles energéticos para cada átomo dependen del número atómico, entonces el espectro de líneas características permite identificar a los elementos emisores. Esta situación se presenta al hacer microscopía electrónica de barrido. La técnica de EDS se puede llevar a cabo en un equipo de SEM que tenga acoplado un microanalizador de rayos X. Este instrumento es una microsonda que captura la radiación X emitida por la muestra durante la interacción con el haz de electrones y la analiza.

3.2.2- ESPECTROSCOPIA RAMAN

a) Historia

La espectroscopía Raman se puede considerar que nació con el descubrimiento del fenómeno de la dispersión inelástica de la luz, cuando ésta interacciona con las vibraciones de las moléculas de un material. Las primeras evidencias del fenómeno se tuvieron desde 1923, cuando Smekal [17] al considerar la interacción de la luz con un sistema de dos niveles, logro predecir el efecto de la dispersión inelástica de la luz. Por otro lado, las evidencias experimentales del descubrimiento de tal efecto, fueron publicadas en 1928, por los científicos C. V. Raman y K. S. Krishnan en un artículo de la revista Nature [18-20]. En los años siguientes no hubo un avance notable basado en dicho efecto; el problema fundamental era experimental y se debía esencialmente a la falta de fuentes intensas de luz que permitieran la manifestación de un efecto que en naturaleza era tan débil en intensidad. Tuvieron que pasar alrededor de tres décadas para que la espectroscopía Raman sufriera una revolución y se convirtiera en una herramienta útil para el estudio de las propiedades de los materiales. Con la aparición del láser, una fuente de radiación intensa, se pudieron eliminar todas las dificultades experimentales que se habían tenido hasta entonces [20].

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de materiales, no destructiva, que se ha vuelto cada vez más “popular” y en la actualidad ha

encontrado aplicaciones en diversas ramas de la ciencia como son : física, química, bioquímica , biología, entre otras [20].

b) Efecto Raman

Al hacer incidir un haz de luz sobre un medio, hay varios procesos que pueden ocurrir. En la superficie del medio, una parte de la luz incidente se refleja y la otra se transmite [21]. En el interior del medio una parte de la luz puede ser absorbida, otra parte puede ser dispersada [16] y la restante pasa a través del medio, como se muestra en la figura 3.8.

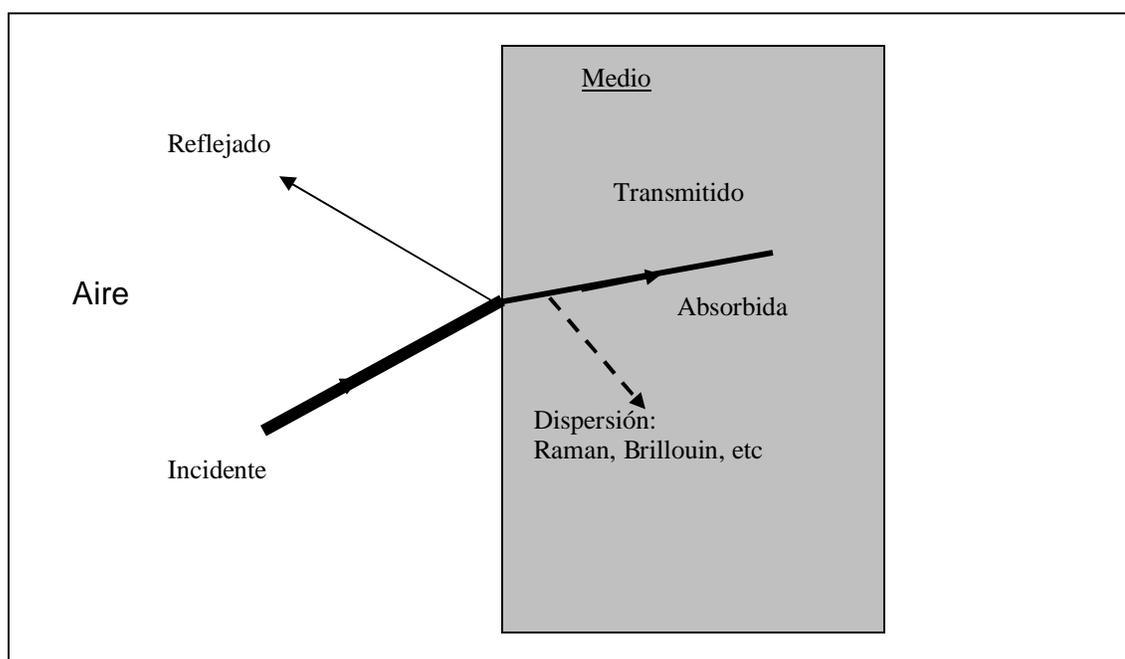


Figura 3.8 Diagrama esquemático de los procesos ópticos que pueden ocurrir en la superficie y en el interior de un medio al hacer incidir un haz de luz.

Algunos de estos procesos ópticos involucran emisión de luz. Uno de ellos es la luminiscencia, mientras que el otro es la dispersión inelástica de la luz (dispersión de Brillouin y dispersión Raman). La dispersión de luz es originada por

inhomogeneidades dentro del medio. La dispersión de Brillouin se refiere a la dispersión de luz por fluctuaciones en la densidad asociadas a las ondas acústicas [16]. Por su lado, la dispersión Raman se refiere a la dispersión de luz por vibraciones moleculares (fonones) [19].

En espectroscopía Raman se analizan procesos de dispersión de luz, en los cuales haya transferencia de energía entre un fotón de energía $h\nu_0$ (energía del fotón incidente) y el material. Como resultado de la interacción entre el fotón y el material se tiene a un fotón dispersado con energía ($h\nu_d$) distinta a la del fotón incidente. La diferencia de energía, entre los fotones incidente y dispersado está asociada a la energía de creación o destrucción de un fonón, esto es, la energía de transición entre estados vibracionales en el material [22].

Teoría macroscópica de la dispersión Raman por fonones en Sólidos.

El origen de la dispersión Raman en sólidos se puede entender como sigue. Considerar un medio con susceptibilidad eléctrica χ . Esta susceptibilidad es un tensor, que en general es de segundo rango. Por simplicidad considérese que el medio es isotrópico, de tal manera que χ puede considerarse como un escalar [16,22,23]. Cuando un campo electromagnético oscilante, $\mathbf{F}(\mathbf{r},t)$ (Ec. 3.1), es aplicado al medio, una polarización $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ será inducida de acuerdo a la ec. 3.2.

$$\mathbf{F}(\mathbf{r},t) = \mathbf{F}_i(\mathbf{k}, \omega) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (3.1)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (3.2)$$

La frecuencia y el vector de onda de la polarización inducida son iguales a los de la radiación incidente. La amplitud de la onda de polarización está dada por

$$P(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (3.3)$$

Si el medio se encuentra a una temperatura finita, habrá fluctuaciones en χ debido a las vibraciones atómicas excitadas térmicamente. Por lo tanto, los desplazamientos atómicos $\mathbf{Q}(r,t)$ asociados con un fonón, pueden ser representados por ondas planas, de la siguiente manera:

$$\mathbf{Q}(r,t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (3.4)$$

donde \mathbf{q} es el vector de onda y ω_0 la frecuencia. χ es una propiedad del medio y se espera que varíe con las vibraciones atómicas, así se puede tomar como una función de las coordenadas \mathbf{Q} (desplazamientos atómicos). Normalmente las amplitudes de estas vibraciones, a temperatura ambiente, son pequeñas comparadas con las constantes de red, entonces se puede expandir χ en una serie de Taylor en $\mathbf{Q}(r,t)$:

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) + (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(r,t) + \dots, \quad (3.5)$$

donde, χ_0 denota la susceptibilidad eléctrica del medio sin fluctuaciones. El segundo término representa una susceptibilidad eléctrica oscilante inducida por la onda $\mathbf{Q}(r,t)$. Substituyendo la ec. (3.5) en la ecuación (3.3)

$$P(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) + (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(r,t) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (3.6)$$

Y ahora, sustituyendo la ecuación (3.6) en la (3.2) se obtiene

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = & \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ & + (\partial \chi / \partial \mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \end{aligned} \quad (3.7)$$

La ecuación 3.7 se puede escribir como:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) \quad (3.8)$$

donde

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (3.9)$$

representa la polarización que vibra en fase con la radiación incidente. Esta onda de polarización corresponde a la radiación emitida en el proceso de la dispersión elástica de la luz (la misma frecuencia que la radiación incidente) y se conoce como dispersión de Rayleigh. Mientras que

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\partial \chi / \partial \mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (3.10)$$

es la onda de polarización inducida por el fonón. Para determinar el vector de onda y la frecuencia de la onda de polarización, hay que sustituir la ecuación (3.4) en (3.10)

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (3.11)$$

Finalmente, considerando la siguiente identidad trigonométrica:

$$\cos \theta \cos \phi = 1/2 [\cos(\theta + \phi) + \cos(\theta - \phi)]$$

La ecuación 3.11 se puede describir como:

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = 1/2 [(\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i)] \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0) t] + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0) t] \} \quad (3.12)$$

Por lo tanto la ecuación 3.12 muestra que la polarización inducida consta de dos ondas oscilantes. Una es la onda Stokes con vector de onda $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}$ y frecuencia $\omega_s = \omega_i - \omega_0$. La otra onda se conoce como anti-stokes con su vector de onda dado por $\mathbf{k}_{as} = \mathbf{k}_i + \mathbf{q}$ y su frecuencia dada por $\omega_{as} = \omega_i + \omega_0$. La radiación producida por las dos ondas de polarización inducida, se conocen como dispersión de luz de Stokes y anti-Stokes [16]. Dado que la frecuencia del fonón es igual a la diferencia entre la frecuencia del fotón incidente y la del fotón dispersado, entonces normalmente a dicha diferencia se le conoce como corrimiento Raman (corrimiento respecto de la

frecuencia del fotón incidente). Los espectros Raman en general son graficas de la intensidad de luz dispersada en función del corrimiento Raman [23].

Al tomar términos de orden superior en el desarrollo de la susceptibilidad eléctrica ecuación 3.5 se toma en cuenta el proceso de dispersión debido a otro tipo de interacciones que se dan en el material. Por ejemplo, el término de segundo orden (ec. 3.5) da lugar a polarizaciones inducidas cuyas frecuencias están corridas respecto de la frecuencia láser en una cantidad $\pm \omega_a \pm \omega_b$, donde ω_a y ω_b son las frecuencias de los dos fonones involucrados. Estas polarizaciones inducidas generan la **dispersión Raman de dos fonones**. De esta manera en la ecuación 3.5 se pueden considerar los términos de orden superior (segundo, tercer, etc) asociados a los procesos de dispersión de dos fonones, tres fonones, etc.

Cabe señalar que existe un tratamiento semi-clásico para la dispersión Raman [20]. Esto quiere decir que se le da un tratamiento clásico a la radiación y el sistema molecular es tratado de acuerdo a la mecánica cuántica. Un tratamiento cuántico de los procesos espectroscópicos debe tratar tanto a la radiación como al sistema molecular de acuerdo al formalismo de la mecánica cuántica

c) Equipo para obtener espectros Raman experimentales.

Para poder medir un espectro Raman se requiere como mínimo del siguiente equipo [24] (ver figura 3.9) :

- 1- Una fuente de luz monocromática y colimada.
- 2- Un sistema óptico eficiente que permita coleccionar la luz dispersada que es extremadamente débil en intensidad (típicamente 10^{-8} veces de la intensidad incidente).
- 3- Un espectrómetro para analizar espectralmente la luz dispersada.
- 4- Un detector altamente sensible a la luz dispersada.

Fuente de luz

Por lo general, como fuente de luz se utilizan láseres continuos [24]. En cuanto a láseres continuos se pueden utilizar los de Kr^+ o Ar^+ [25,26], con los cuales se puede cubrir el intervalo espectral que va desde el rojo hasta el azul. Ambos láseres tienen emisión de líneas discretas, donde, dependiendo del tipo de láser, las más intensas pueden llegar a potencias por ejemplo de 1 Watt. El láser de Kr^+ cubre el intervalo espectral rojo (647 nm)- amarillo (564 nm), siendo la línea de 647 la más intensa. El láser de Ar^+ cubre el intervalo verde (514.5 nm)- azul (488nm)- violeta (457.9 nm) [16,22], siendo sus líneas más intensas la de 514.5 y 488 nm. La tabla 3.3 muestra a las longitudes de onda de las líneas de emisión de los láseres de argón y kriptón.

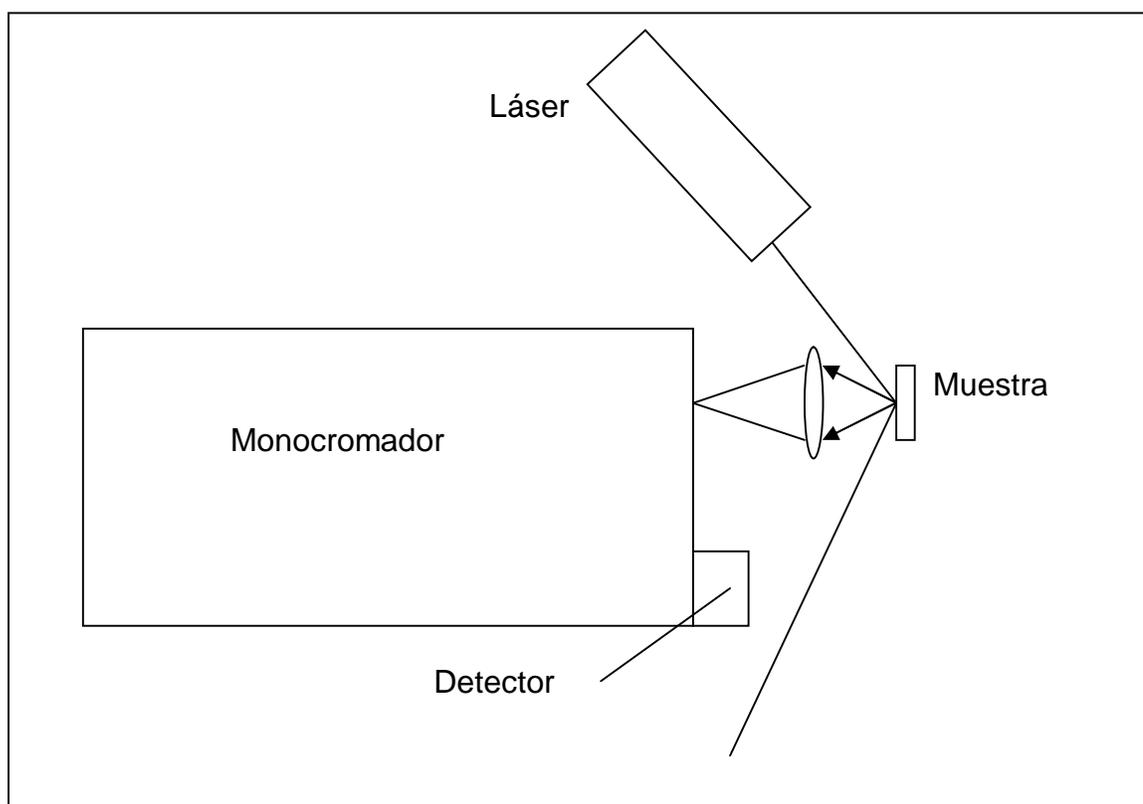


Figura 3.9 Diagrama esquemático de los componentes de un sistema Raman.

Tabla 3.3 Longitudes de onda (nm) de las líneas de emisión de los láseres de iones de Argón y Kriptón. Las líneas más intensas en cada uno de los láseres están etiquetadas por (*)

Ar ⁺	454	457.9	465.8	472.7	476.5	488 (*)	496.5	501.7	514.5(*)	528.7
Kr	476.2	482.5	520.8	530.9	568.2	647.1(*)	676.4	752.5	799.3	

Sistema de focalización

El sistema de focalización representa una parte esencial en un sistema Raman. Mediante el sistema de focalización se debe coleccionar y hacer llegar hasta la rendija de entrada del monocromador, el máximo de la señal de la dispersión Raman. Este sistema debe evitar que luz directa del láser entre a la rendija de entrada del espectrómetro [16,22].

Espectrómetro

En experimentos Raman la diferencia entre la frecuencia de la luz láser y la de la señal Raman está alrededor del 1% [16]. Por lo tanto, con el fin de poder resolver las frecuencias Raman es necesario un espectrómetro de alta resolución. Típicamente se utiliza un doble o triple monocromador, los cuales están equipados con rejillas de difracción holográficas [16,22].

Detector

Como detector se usa un foto-multiplicador o una cámara CCD. Estos detectores deben tener sensibilidad para detectar fotones individuales. Con el foto-multiplicador se detecta sólo una longitud de onda y para obtener un espectro se

hace un barrido en longitudes de onda por medio de la rotación de las rejillas de difracción del espectrómetro. La cámara CCD tiene la capacidad de detectar varias longitudes de onda en un mismo tiempo. En este caso las rejillas de difracción del espectrómetro se dejan en una posición fija y entonces se toma un espectro. El intervalo espectral analizado estará alrededor de la posición en la que se fijan las rejillas de difracción. Para eliminar el ruido de fondo los detectores son enfriados. Un foto-multiplicador trabaja con un ruido de fondo mínimo al enfriarlo a una temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La cámara CCD se enfría a la temperatura de nitrógeno líquido para eliminar el ruido de fondo [16,22].

En el caso particular de los experimentos que se describen en el capítulo IV, los espectros Raman fueron adquiridos con el equipo de espectroscopía Raman con el que cuenta el LOC [27]. En este sistema un láser de iones de argón - 7 Watts de potencia, marca LEXEL- se usó como fuente de excitación [28]. El sistema de focalización es el iluminador de la marca JOBIN YVON SPEX (modelo 1489) [29]. Un doble monocromador tipo Czerny-Turner de la marca SPEX (modelo 1403), el cual cuenta con dos rejillas de difracción holográficas de 1800 líneas/mm, se utilizó para el análisis de la luz dispersada [30]. El sistema cuenta con dos detectores, un fotomultiplicador marca Hamamatsu, modelo 2761 [31] y una cámara CCD de la marca SPEX [32,33] que están acoplados a un sistema colección y análisis de datos.

d) Estimación de la temperatura utilizando espectroscopía Raman

Se puede estimar la temperatura en el centro de la zona irradiada por el láser midiendo las intensidades Stokes y Anti-Stokes correspondientes a los picos Raman de una fase cristalina del material. Los picos Raman Stokes y anti-Stokes son proporcionales a los factores de población de fonones n_0 y n_0+1 respectivamente [34-36] y la razón de intensidades está dada por

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = e^{\frac{y\omega_0}{k_b T}} \quad (3.13)$$

donde I_S y I_{AS} son, respectivamente, las intensidades Stokes y Anti-Stokes de algún pico Raman de la fase cristalina del material.

$$y = \frac{h}{2\pi}$$

k_b es la constante de Boltzmann

ω_0 es la frecuencia angular

T es la temperatura

despejando la temperatura, T , de la ec. (3.13), tenemos

$$T = \frac{y\omega_0}{k_b} \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{I_S}{I_{AS}}\right)} \right] \quad (3.14)$$

considerando que la frecuencia angular, ω_0 , se puede escribir en términos de la frecuencia como: $\omega_0 = 2\pi\nu$. A su vez, la frecuencia, ν , en términos del número de onda, $\tilde{\nu}$, es: $\nu = c \tilde{\nu}$ donde c es la velocidad de la luz. Por lo tanto, ω_0 en términos del número de onda, $\tilde{\nu}$, será $\omega_0 = 2\pi c \tilde{\nu}$. Sustituyendo ésta expresión en la ecuación (3.14), se tiene

$$T = 2\pi \frac{yc}{k_b} \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{I_S}{I_{AS}}\right)} \right] \tilde{\nu} \quad (3.15)$$

Evaluando el factor que involucra a las constantes, se obtiene

$$2\pi \frac{yc}{k_b} = 2\pi \frac{(1.054 \times 10^{-34} \text{ Js})(3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}})}{1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}} = 1.4451 \text{ cmK}$$

y ahora, sustituyendo ésta constante en la ec. (3.15) se tiene:

$$T(K) = (1.4451 \text{ cmK}) \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{I_S}{I_{AS}}\right)} \right] \tilde{\nu} \quad (3.16)$$

donde $\tilde{\nu}$ es el número de onda en cm^{-1} (corrimiento Raman) de un pico Raman de la fase en la que cristaliza el material. Como vimos anteriormente la temperatura se puede determinar mediante la información de los espectros Raman.

3.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido se basa en algunos de los procesos que tienen lugar al hacer interaccionar un haz de electrones con un material. En este tipo de microscopía, un haz de electrones se hace incidir sobre una muestra y se detectan electrones. Algunos de los electrones que inciden en el material arrancan electrones de los átomos que constituyen la muestra y por lo tanto, se

llegan a tener distintos tipos de electrones después de la interacción. Estos pueden ser: electrones reflejados, transmitidos, Auger y retrodispersados. Detectando estos últimos es posible obtener imágenes de la morfología superficial de una muestra dada. La intensidad de electrones retrodispersados es muy sensible al ángulo de incidencia del haz de electrones incidente, debiéndose esto, a las características topográficas de la superficie analizada. Cabe señalar que los electrones Auger son útiles en la cuantificación de la composición de la muestra analizada.

Las imágenes en un microscopio electrónico de barrido se obtienen al barrer un haz de electrones que se enfoca sobre la superficie que se desea analizar. Se sigue un patrón de líneas paralelas sobre la superficie y se miden los electrones secundarios o retrodispersados que son emitidos desde la superficie de la muestra. La corriente de electrones se colecta y amplifica. La variación en la intensidad de la señal, que resulta del barrido del haz a través de la muestra, se usa para variar el brillo en el trazo de un tubo de rayos catódicos. Cabe señalar que si el material que se analiza es un aislante, al hacer incidir el haz de electrones sobre el material se empieza a acumular carga en ciertas regiones del área analizada y como resultado de la interacción (regiones cargadas - haz incidente) se tiene una imagen con regiones completamente brillantes. Este efecto deteriora la calidad de la imagen.

Mediante microscopía electrónica de barrido es posible obtener imágenes, en las cuales se pueden distinguir detalles superficiales que sería imposible observar con un microscopio óptico. Con un microscopio electrónico de barrido es posible observar partículas nanométricas, debido a que el haz de electrones se puede enfocar en áreas pequeñas, cuyos diámetros están entre 5 y 20 nm. Las ampliaciones de las imágenes que se pueden hacer con un microscopio de este tipo van desde 50X hasta 80 000X y la resolución está entre los 2 y 10 nm. Además, se logra una gran profundidad de campo (500 veces superior que un microscopio óptico).

Actualmente, la microscopía electrónica de barrido es ampliamente aplicada como una técnica de caracterización en diversas ramas de la ciencia. En la literatura se puede encontrar un gran número de trabajos donde se reportan imágenes de SEM, caracterizando a un gran número de materiales. En particular, en el trabajo que se presenta en esta tesis, este tipo de microscopía la hemos utilizado para caracterizar los cambios en morfología que sufre un material al ser transformado desde el estado amorfo al cristalino. Esta transformación puede ser por medio de tratamientos térmicos de una muestra en un horno o por la interacción de la muestra con radiación láser.

3.2.4 Espectrometría UV-Visible

La radiación que es visible al ojo humano se conoce como luz y cubre un intervalo espectral que está alrededor de 400 y 750 nm. El color aparente de un material se debe a la luz (longitudes de onda) reflejada por éste. Los colores complementarios de la luz incidente (longitudes de onda) son absorbidos por el material y es así, que el ojo humano no los observa. Entonces, la espectrometría UV-Visible es una técnica mediante la cual se puede determinar el “color” de un material. El intervalo espectral de interés, como su nombre lo indica, es la región que va del ultravioleta al visible (200 – 800 nm).

a) Origen y naturaleza de los espectros de absorción

La energía de la radiación UV-VIS promueve electrones desde su estado base hasta los diferentes estados excitados (como se muestra en la figura 3.10). Cada material absorberá frecuencias distintas de la radiación incidente dado que cada material tiene una estructura electrónica característica [34]. De la figura 3.10 se puede observar que si sólo estuvieran involucradas las transiciones entre estados electrónicos en el proceso de absorción, entonces el espectro de absorción debería estar constituido por picos muy angostos.

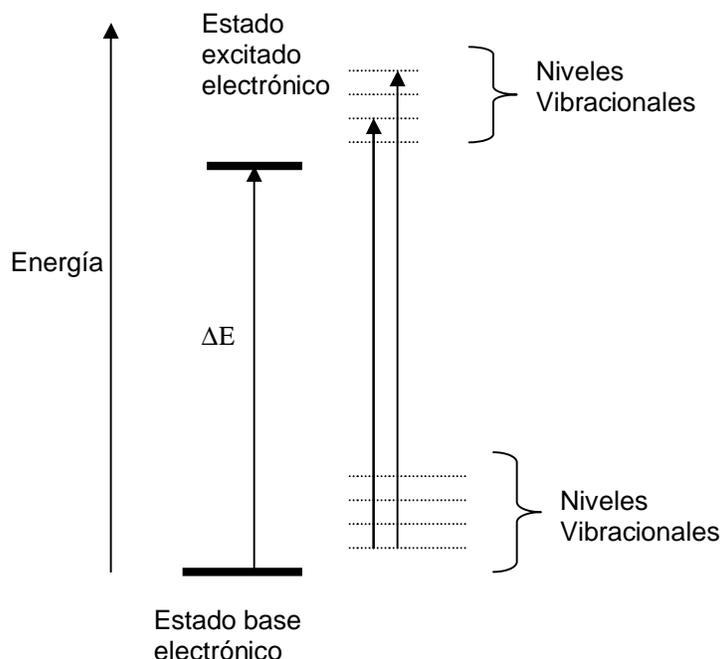


Figura 3.10 Diagrama de energía para las transiciones entre estados electrónicos (líneas horizontales continuas) y los niveles vibracionales (líneas entrecortadas) asociados a los estados electrónicos

La diferencia de energía entre los estados electrónicos está dada por $\Delta E = h \nu$. Esta energía es capaz de mandar a un electrón desde el estado base hasta el estado excitado. Sin embargo, cada nivel de energía electrónico está constituido por muchos niveles vibracionales, los cuales difieren en energía en cantidades pequeñas, comparadas con el incremento de energía ($\Delta E = h \nu$) entre dos estados electrónicos. Los espectros de absorción en su gran mayoría están constituidos por una serie de bandas anchas. Esto se debe a que todo cambio en la energía electrónica está acompañado por su correspondiente cambio en la energía vibracional.

b) Ley de absorción

La cantidad de luz absorbida por un medio o la cantidad de luz transmitida está relacionada con el espesor de la muestra por medio de la ley de Lambert (1768) [37]. Esta ley se puede derivar como sigue:

Consideremos un haz monocromático de longitud de onda λ , pasando a través de una capa de espesor, dx , de un material absorbente. El cambio de intensidad dx , está dado por

$$dI = -\alpha_{\lambda} I dx \quad (3.17)$$

donde α_{λ} es una constante de proporcionalidad que depende de la longitud de onda. El signo negativo se debe a que la intensidad I decrece al aumentar el espesor I . La ecuación 3.17 se puede escribir como

$$dI/I = -\alpha_{\lambda} dx \quad (3.18)$$

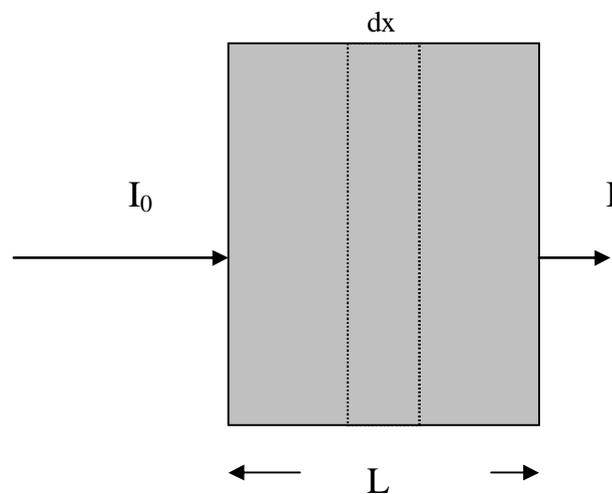


Figura 3.10 Un medio absorbente de espesor L por el cual pasa un haz de luz de longitud de onda λ .

La ecuación 3.18 puede ser integrada tomando como límites de integración: para $I(x=0) = I_0$ y $I(x=L) = I$. De esta forma se obtiene

$$\text{Log} (I_0/I) = \alpha_{\lambda} L / 2.3003 \quad (3.19)$$

Podemos definir la absorbancia como, $A = \text{Log}(I_0/I)$, por lo tanto la ecuación (3.19) finalmente se puede escribir como

$$A = \alpha_\lambda L / 2.3003 \quad (3.20)$$

donde α_λ se conoce como el coeficiente de absorción y L es el espesor de la muestra. De esta forma, la ecuación 3.16 se conoce como la ecuación de Lambert.

c) Equipo usado en espectrometría UV-Vis

Los espectros se miden en un espectrofotómetro. Se utilizan dos fuentes de excitación, una de ellas emite longitudes de onda en el visible y la otra en el ultravioleta. Una lámpara de tungsteno-Alógeno (290-900 nm) se usa para el visible y una de deuterio para el ultravioleta (210-370). La separación de las longitudes de onda se lleva a cabo por medio de una rejilla de difracción. Una vez separadas las longitudes de onda se pueden hacer los experimentos de absorción. Un fotomultiplicador se usa como detector de luz. Hay varios arreglos experimentales para hacer el experimento de absorción. Uno de ellos es el que aparece en la figura 3.12.

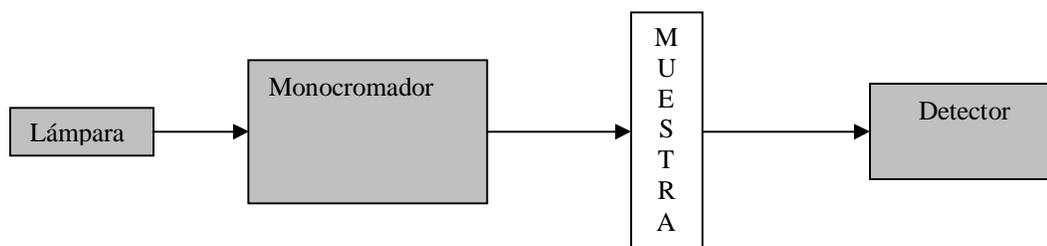


Figura 3.12 Muestra el arreglo experimental para un experimento de absorción.

Referencias

- [1] L. Kihlborg, Ark. Kemi. **21**,357 (1963)
- [2] E. M. McCarron III, J. Chem. Soc.,Chem. commun., (1986) 336
- [3] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J. C. Lassègues, Spectrochimica Acta Part A, 51 (1995) 1323-1344
- [4] R. Beattie and T. R. Gilson, J. Chem. Soc. A., Inorg. Phys. Theor. 2322 (1969)
- [6] Studies in Organic Chemistry 19. Molybdenum: An outline of its Chemistry and Uses, Edited by E.R Braithwaite and J. Haber, Elsevier (1994).
- [7] M.L. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 81(1959)3834
- [8] B. Krebs, Acta Cryst., B28(1972)2222
- [9] S. Crouch-Baker and P. G. Dickens, Acta Cryst., C40(1984)1121
- [10] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín y A. Sánchez-Pineda, Surface Engineering, **15**, 411-414(1999)
- [11] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K. A. Rodgers and J. M. Seakins, J. Raman Spectroscopy, Vol 26, 57-62 (1995)
- [12] Solid state chemistry, An introduction, L. Smart and E. Moore, Chapman and Hall London(1992)
- [13] S.Vargas, R. Arroyo, E. Haro and R. Rodríguez, J. Mater Res., Vol. 14, No 10, Oct (1999).
- [14] Richar E. Dickerson, Harry B. Gray and Gilbert P. Haight, Jr., Chemical principles, second edition (1974)
- [15] Ablación láser de óxidos: Síntesis y caracterización de películas delgadas, Tesis de doctorado, Luis Escobar Alarcón, UAEMEX, Fac. Química (1999)
- [16] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, Springer-Verlag(1996)
- [17] A. Smekal, Naturwissenschaften, **11**, 873(1923)
- [18] C. V. Raman and K.S. Krishnan, Nature, London **121**, 501(1928)
- [19] R.S. Krishnan and R. K. Shankar, Raman effect: History of the Discovery

- [20] D. A. Long, Raman Spectroscopy, Mc Graw-Hill (1977)
- [21] Hecht, Óptica, Addison Wesley (2000)
- [22] G. Bauer, W. Richtler, Optical Characterization of epitaxial semiconductor layers, Springer-Verlag (1996)
- [23] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy, An introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Dover publications (1989)
- [24] D. J. Gardiner, P.R. Graves (Editors), Practical Raman Spectroscopy, Springer Verlag (1989)
- [25] C. Sánchez, J. Livage, G. Lucazeu, J. Raman Spectroscopy, **12**, 68-72 (1982)
- [26] H. Ogura, K. Matsuishi, S. Onari J. Non-crystalline Solids, **270**, 147-157 (2000)
- [27] Caracterización por espectroscopia Raman de transiciones vidrio-cristal inducidas por láser, Tesis de Maestría, Marco A. Camacho López, UAM-I (1998)
- [28] Manual : Model 95 ion laser, LEXEL LASER, inc (1999)
- [29] Manual : Illuminator, model 1489, JOVIN YVON SPEX (1994)
- [30] Manual : Spectrometer, model 1403, SPEX (1989)
- [31] Manual : Photomultilier, model 2761, HAMAMATSU
- [32] Manual : CCD camera, JOVIN YVON SPEX
- [33] C. de Izarra adn O. Vallee, Am. J. Phys. **62** (4) 357 (1994)
- [34] M. Balkanski, R. F. Wallis and E. Haro, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983)
- [35] H. W. Lo and A. Compaan, J. Appl. Phys. **51**, 1565(1980)
- [36] C. Pui-Kwong, R. H. Timothy, Applied Optics, **28**, 1685-1691 (1989)
- [37] UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation, data handling. Editors B. J. Clark, T. Frost, M. A. Russell, Chapman Hall (1993)

CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

Introducción

En este capítulo se presenta la discusión de resultados correspondiente a los experimentos realizados en: trióxido de molibdeno amorfo en capa delgada (MoO₃), óxido de molibdeno en capa delgada (MoO_x), vidrios de dióxido de titanio dopados con cobalto (TiO₂: Co) y vidrios de trióxido de molibdeno hidratado (MoO₃: nH₂O). Para los vidrios de MoO₃ hidratado y las capas delgadas de MoO_x se realizaron dos experimentos: 1) cristalización térmica (por tratamiento térmico en un horno convencional) y 2) foto-cristalización (cristalización inducida por láser). Para el caso de las capas delgadas de MoO₃ y los vidrios de TiO₂: Co sólo se realizó el experimento de la cristalización inducida por láser. Este capítulo se ha dividido en cuatro secciones. En la sección 4.1 se presenta la discusión de los resultados de la foto-cristalización en las capas delgadas de MoO₃. En la sección 4.2 se presenta la discusión de los resultados de los experimentos de cristalización térmica y foto-cristalización en las capas delgadas de MoO_x. La sección 4.3 está dedicada a la discusión de los resultados obtenidos de la foto-cristalización en los vidrios de TiO₂ : Co. Finalmente, la sección 4.4 trata la discusión de los resultados obtenidos de los experimentos sobre la cristalización térmica y foto-cristalización en los vidrios de MoO₃ hidratados.

4.1 CAPAS DELGADAS DE MoO₃ OBTENIDAS POR EVAPORACION

En el caso de la cristalización térmica una manera de estudiar la transición del estado amorfo al estado cristalino es por medio de la técnica de DSC (Diferencial Scanning Calorimetry) [1]. Esta técnica permite determinar uno de los parámetros importantes en una transición amorfo-cristal, como lo es, la temperatura de transición cristalina (T_c). Otra manera de estudiar este tipo de transición es la de someter las muestras a tratamientos térmicos en un horno convencional y por medio de espectroscopía Raman se puede estudiar la evolución estructural que

sufren las muestras en función de la temperatura de tratamiento térmico. E. Haro-Poniatowski et al. han reportado la transición amorfo-cristal en polvos de TiO₂ utilizando espectroscopía Raman [2]. Ellos han hecho un estudio de la transición de fase inducida en un horno convencional y han encontrado que la transformación del material sigue la ruta, amorfo→ anatasa→ rutilo, conforme la temperatura aumenta.

En el caso de la foto-cristalización inducida por láser el parámetro importante a determinar, equivalente a la T_c en la cristalización térmica, es la potencia o densidad de potencia láser mínima (umbral de cristalización, UC) que se requiere para inducir la transición de fase en el material. Este parámetro se puede determinar por medio de espectroscopía Raman. Lottici et al. han utilizado la técnica de espectroscopía Raman para estudiar la transición amorfo cristal en TiO₂ [3]. A continuación se presentan los resultados obtenidos en los experimentos sobre foto-cristalización inducida por láser, en función de la longitud de onda, en las capas delgadas de MoO₃, cuya obtención se describió en la sección 2.1 del capítulo II.

Los principales resultados se enlistan a continuación:

- a) Umbral de cristalización para una longitud de onda
- b) Temperatura local para una longitud de onda
- c) Dependencia del umbral de cristalización y la temperatura local con la longitud de onda.
- d) Evolución cristalina en función de la densidad de potencia láser.

a) **Umbral de cristalización para una longitud de onda**

Experimento

En general, los pasos a seguir con el fin de determinar el umbral de cristalización por medio de espectroscopía Raman pueden describirse de la siguiente manera:

- 1) Se elige un intervalo espectral donde la fase cristalina del material analizado presente señal Raman (pico Raman).
- 2) El primer espectro Raman se toma a muy baja potencia con el fin de evitar inducir cambios estructurales en la muestra debido al calentamiento láser.
- 3) Una vez que se está seguro de que el material no sufre cambios estructurales (transición al estado cristalino) a esa potencia y que es estable en función del tiempo de irradiación de la muestra, se procede a incrementar progresivamente la densidad de potencia. Se registra un espectro Raman para cada aumento en la densidad de potencia y se verifica la estabilidad del material en función del tiempo.
- 4) Al llegar a cierta densidad de potencia, aparece por primera vez un pico en el espectro Raman, el cual indica el inicio de la cristalización. A esta densidad de potencia se le denomina umbral de cristalización (UC).

Una vez que se conoce el valor del umbral de cristalización, es posible desencadenar el proceso de cristalización en cualquier punto limpio (no irradiado) de la muestra, irradiándolo a densidades de potencia que sean mayores al valor umbral. En este caso la intensidad Raman tiene una dependencia en el tiempo que está regida por una ecuación tipo Avrami [4], la cual se discutirá con más detalle en la sección 4.3 de este capítulo.

Discusión de resultados

La figura 4.1.1 muestra una secuencia de espectros Raman que corresponden a un experimento en el cual, una capa delgada amorfa de MoO₃ (depositada sobre vidrio, a temperatura ambiente por el método de evaporación) fue irradiada a distintas potencias del láser. Todos los espectros se tomaron al irradiar el mismo punto de la muestra. Se usó la línea 514.5 nm (verde) del láser de iones de argón (ver tabla 3.3). Los espectros Raman se barrieron alrededor de 820 cm⁻¹, frecuencia de uno de los picos Raman asignados a la fase cristalina ortorrómbica α -MoO₃ (ver tabla 3.1).

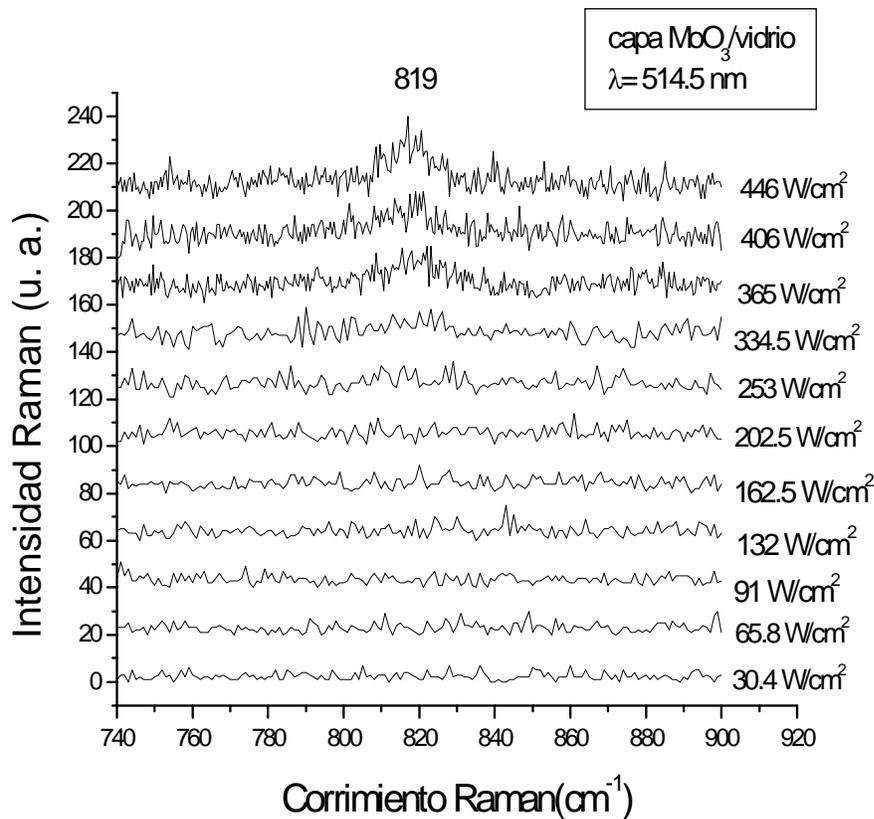


Figura 4.1.1. Espectros Raman para una capa depositada sobre vidrio. Para cada espectro se varió la potencia de un láser de iones de argón utilizando la línea 514.5 nm.

De la secuencia de espectros Raman (figura 4.1.1) se puede observar que de 30.4 a 334.5 W/cm², los espectros se mantienen sin cambio alguno, no aparece señal Raman que pueda ser asociada a alguna fase cristalina del MoO₃. La muestra se mantuvo irradiándose durante 30 minutos para cada potencia. Este resultado muestra la naturaleza amorfa del material de partida. En cambio, al tomar el espectro a 365 W/cm² se puede observar el nacimiento de un pico en 819 cm⁻¹, indicando que a dicha potencia se empieza a dar el proceso de cristalización. Este pico está asignado a las vibraciones de las unidades OMo₂ [5] (ver tabla 3.1 y figura 3.4). Estas unidades involucran a los oxígenos O3 y O3' (ver figura 3.2), indicando la formación de cadenas O-Mo-O-Mo-O a lo largo del eje **a** (según la figura 3.1a). Al aumentar la densidad de potencia láser a 406 W/cm², la intensidad del pico Raman también aumenta. Este incremento en la intensidad Raman indica un aumento en el número de unidades OMo₂, formándose dentro del área irradiada por el láser. Se puede notar que no hay cambios alrededor de 849 cm⁻¹, frecuencia asignada a uno de los picos de la fase monoclinica (β -MoO₃) [6]. Este resultado muestra que a partir de 365 W/cm² el material que está dentro de la zona irradiada por el láser ha empezado a cristalizar en la fase α -MoO₃.

b) Temperatura local para una longitud de onda

Al hacer foto-cristalización inducida por láser (continuo), la función principal de éste, es calentar el material. La luz del láser debe de elevar la temperatura del área en la que está incidiendo sobre la superficie del material y éste debe ser capaz de absorber la radiación del haz láser. Si la temperatura local llega a sobrepasar el valor de la temperatura de transición cristalina del material, entonces al menos una parte del área irradiada cristaliza. El aumento en la temperatura debe ser una función de factores como: la densidad de potencia del láser, la conductividad térmica del material, la longitud de onda de la radiación láser, el coeficiente de absorción, el tiempo de exposición de la radiación láser [7].

Además la temperatura de la zona irradiada por el láser debe tener una distribución espacial dependiente del perfil de intensidad del haz láser. Asumiendo un perfil gaussiano para la intensidad del haz láser, entonces se espera que la temperatura máxima se alcance justo en el centro de la zona irradiada por el láser. En este caso la temperatura debería disminuir radialmente, al alejarse del centro de dicha zona [8-10].

Estimación de la temperatura local

A continuación se presenta el cálculo de la temperatura asignada al centro de la zona irradiada por el láser haciendo uso de la ecuación (3.16) del capítulo III. Para calcular la temperatura mediante esta ecuación, se utilizaron los picos Raman centrados en 819 cm^{-1} (Stokes) y -819 cm^{-1} (anti-Stokes) de la fase ortorrómbica del MoO₃. La densidad de potencia láser se eligió de tal manera que sobrepasara el umbral de cristalización y enseguida se tomó un espectro Raman para verificar que el proceso de cristalización ya había iniciado a esa densidad de potencia. Experimentalmente los espectros Raman se registran en las partes Stokes y anti-Stokes. Se mide las intensidades de los picos Stokes y anti-Stokes y sus valores se sustituyen en la ecuación (3.16).

Como ejemplo del uso de la ecuación (3.16) se presenta el cálculo de la temperatura para un experimento realizado en una capa de MoO₃ depositada sobre vidrio. La foto-cristalización se llevó a cabo con la longitud de onda de 488 nm del láser de Argón, manteniendo la potencia en 650 W/cm^2 (densidad de potencia mayor a la umbral 162.8 W/cm^2 para 488 nm). Los espectros Raman se barrieron alrededor de 819 cm^{-1} (Stokes) y -819 cm^{-1} (anti-Stokes), frecuencia correspondiente a un pico de la fase cristalina α -MoO₃. La figura 4.1.2 muestra los espectros Raman en las partes Stokes y Anti-Stokes. Las Intensidades medidas para los picos Stokes (819 cm^{-1}) y anti-Stokes (-819 cm^{-1}) son 106.40 y 23.44 respectivamente. Al sustituir estos valores en la ecuación (3.16) se obtiene

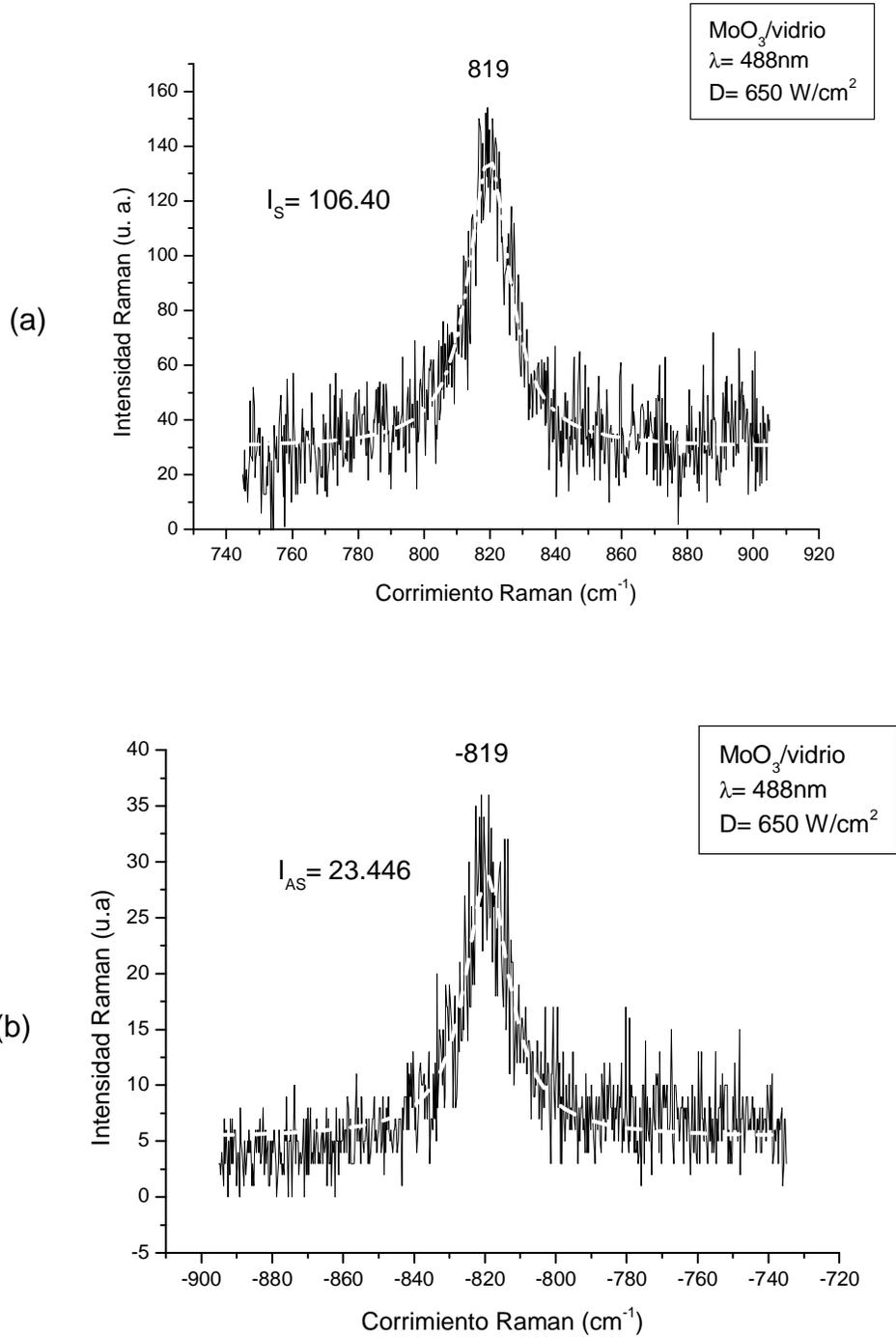


Figura 4.1.2 Espectros Raman. (a) Región Stokes, (b) Región anti-Stokes. Ambos espectros se adquirieron irradiando la muestra a 650 W/cm², usando la línea 488nm

$$T(K) = (1.4451 \text{ cmK}) [\ln(106.40/23.44)]^{-1} (819 \text{ cm}^{-1}) = 782.31 \text{ K}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 509 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Es importante hacer notar que, una vez que se induce la fase cristalina por medio del láser (con potencias mayores al umbral de cristalización), la intensidad Raman de los picos cristalinos adquiere una dependencia en el tiempo, cuyo comportamiento está regido por una ecuación tipo Avrami [5]. Como se observa en la figura 4.1.3 intensidad Raman alcanza un valor de saturación después de cierto tiempo.

Por lo tanto, al hacer uso de la ecuación (3.16) se debe tomar el valor de saturación de la intensidad Raman para obtener una temperatura independiente del tiempo. K , n y A son los parámetros de ajuste de la curva experimental, utilizando el modelo de Avrami el cual se discutirá en la sección 4.3.

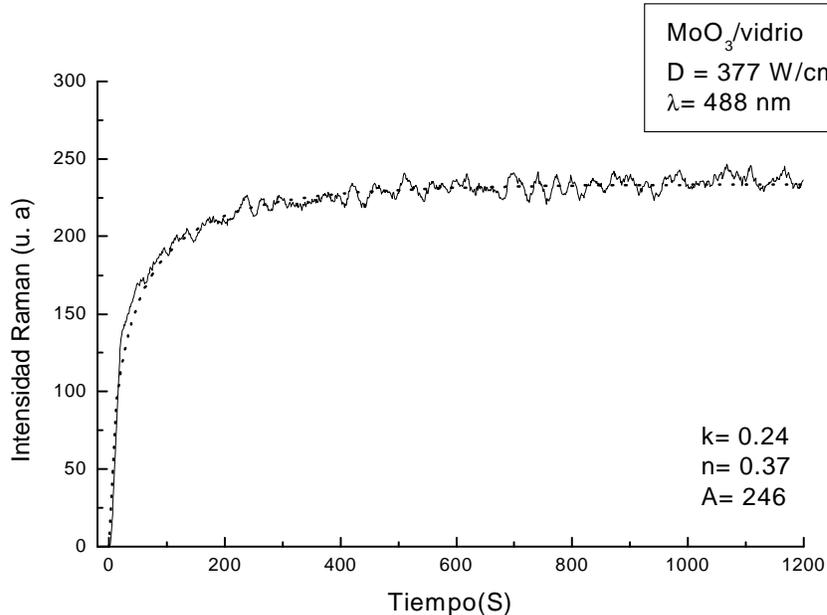


Figura 4.1.3 Intensidad Raman del pico de 818 cm⁻¹ en función del tiempo. Proceso de foto-cristalización en el que se usó la línea 488 nm, a una densidad de potencia de 377 W/cm²

c) Umbral de cristalización y temperatura local Vs longitud de onda

Experimentos

Para determinar el umbral de cristalización en función de la longitud de onda, se realizó el mismo experimento que se describió en el inciso a) de esta sección, pero en este caso variando la longitud de onda del láser de argón. Trabajando con este tipo de láser se puede disponer de diez longitudes de onda para las cuales la potencia de salida es variable. Las líneas más intensas son 514.5 y 488 nm (ver tabla 3.3). En los experimentos de foto-cristalización se determinó el umbral de cristalización utilizando las cuatro líneas más intensas del láser de argón (514.5, 496.5, 488 y 476.5 nm).

La temperatura para cada longitud de onda fue estimada por el método de las intensidades Stokes y anti-Stokes descrito en el inciso b) de esta sección. El experimento se realizó en una capa delgada depositada sobre vidrio. La densidad de potencia láser se fijó en 650 W/cm² y se estimó la temperatura para las longitudes de onda de 514.5, 496.5, 488 y 476.5 nm. En todos los casos se midieron las intensidades de los picos Raman centrados en 819 cm⁻¹ y -819 cm⁻¹.

Discusión de resultados

En la figura 4.1.4 se graficó el umbral de cristalización en función de la longitud de onda. Para obtener el valor del umbral para cada longitud de onda se utilizó el procedimiento descrito en el inciso a) de esta sección. En esa misma gráfica aparece la temperatura asociada al centro de la zona irradiada por el láser en función de la longitud de onda. Las curvas de ajuste que aparecen en la figura 4.1.4 son dos funciones exponenciales de primer orden: creciente (potencia umbral) y decreciente (temperatura).

El resultado del umbral de cristalización (círculos en la gráfica 4.1.4) muestra que la densidad de potencia mínima requerida para desencadenar el proceso de cristalización disminuye al irradiar las capas con longitudes de onda en el azul. Es importante hacer notar que la energía asociada a las longitudes de onda utilizadas para el proceso de foto-cristalización son menores al “bandgap” de las capas de MoO₃ utilizadas (3.2 eV a temperatura ambiente) [11]. Esto no impide foto-cristalizar las capas, de hecho para la longitud de onda de menor energía (514.5 nm) es posible la transición amorfo-cristal (ver figura 4.1.1). E. Haro et al. reportaron la transición vidrio-cristal en vidrios de GeSe₂ utilizando una longitud de onda cuya energía (1.92 eV) es menor al valor del “bandgap” de los vidrios (2.2 eV). En nuestro caso se observa que mientras mayor sea la energía de los fotones (514.5 nm , 2.41 eV; 476.5 nm, 2.6 eV) incidentes se vuelve más fácil inducir la transición de fase. Por su parte el resultado de la temperatura indica que de las cuatro longitudes de onda utilizadas la que más eleva la temperatura en la muestra es la 476.5 nm. Este resultado explica el comportamiento del umbral de cristalización. De la grafica 4.1.4 se puede observar que a mayor temperatura (longitudes de onda corta), menor es el umbral de cristalización. Esto indica que las longitudes de onda de mayor energía son absorbidas de una manera más eficiente. Se debe notar que a la densidad de potencia de 650 W/cm², las temperaturas locales (para las cuatro longitudes de onda) sobrepasan la temperatura de transición cristalina del MoO₃ amorfo (380 °C) [12].

d) Evolución cristalina en función de la densidad de potencia

En la figura 4.1.5 se grafica la intensidad Raman, de los picos en 663, 819 y 993 cm⁻¹, como función de la densidad de potencia láser. El experimento se realizó en una capa sobre vidrio, utilizando la línea 488 nm de un láser de argón e irradiando el mismo punto de la muestra a distintas potencias. Los espectros Raman se barrieron en la región de altas frecuencias (600-1100 cm⁻¹), se analizó la evolución de los picos Raman y de éstos se determinó la fase cristalina terminal en el proceso de foto-cristalización.

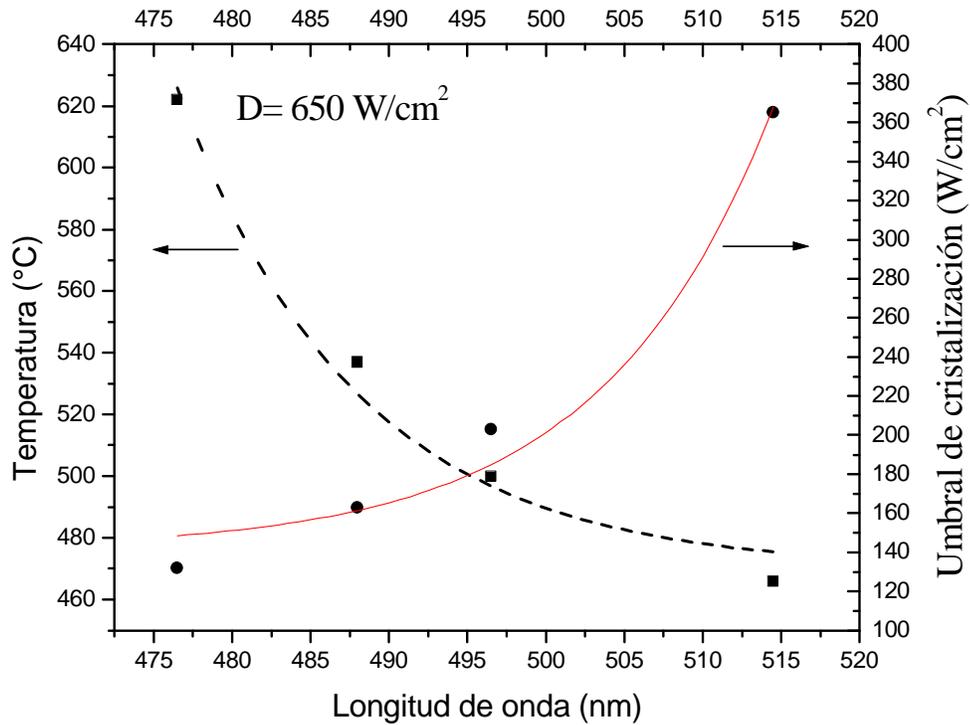


Figura 4.1.4 Temperatura y umbral de cristalización en función de la longitud de onda. \circ corresponden a la temperatura y \square al umbral de cristalización

En la gráfica 4.1.5 se pueden identificar tres intervalos en el eje de la potencia para los cuales se dan los siguientes comportamientos: 1) para potencias menores que 162.8 W/cm^2 la intensidad Raman no cambia, 2) para valores entre 200 y 1000 W/cm^2 el incremento de la intensidad Raman es evidente y 3) sobrepasando 1000 mW , la intensidad Raman alcanza un valor de saturación. El comportamiento 1) es esperado ya que las potencias son menores al umbral de cristalización (162.8 mW para 488 nm). Suponiendo que la intensidad de cada pico sea proporcional al número de unidades vibrando a 663 , 818 y 993 cm^{-1} (ver tabla 3.1), el comportamiento 2) corresponde a la formación e incremento en el número de unidades (OMo_3), (OMo_2) y (OMo) (ver figura 3.4). Finalmente, el comportamiento 3) corresponde a la situación en la que todo el material

transformable ha sido cristalizado y por lo tanto, la intensidad Raman ya no cambia para potencias mayores a 1000 W/cm². Este comportamiento se mantiene mientras no se sobrepasen potencias que induzcan temperaturas mayores a la temperatura de fusión. En dicho caso los picos de los espectros Raman se ensanchan y la intensidad disminuye.

El espectro Raman 4.1.6 tomado al irradiar la muestra a 1688 W/cm² está constituido por tres picos centrados en 663, 818 y 993 cm⁻¹, los cuales pueden ser asignados a las vibraciones de las unidades OMo₃, OMo₂, OMo, respectivamente (ver tabla 3.1). De esta forma se puede concluir que la estructura terminal fue la correspondiente a la fase ortorómbica α -MoO₃,

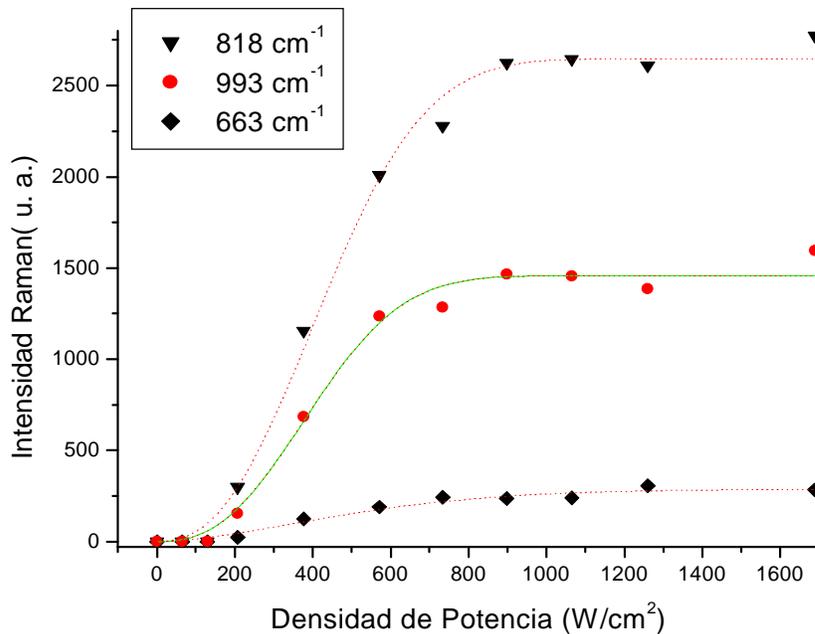


Figura 4.1.5 Intensidad Raman (para los picos de 663, 818 y 993 cm⁻¹) en función de la densidad de potencia láser. El experimento corresponde a una capa de MoO₃ sobre vidrio, irradiando el mismo punto para todas las potencias con la línea 488 nm.

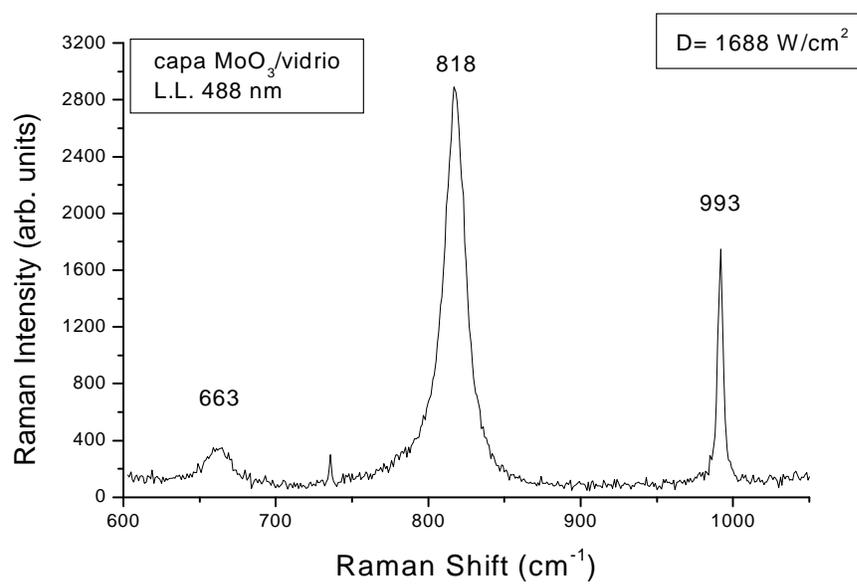


Figura 4.1.6 Espectro Raman correspondiente a una capa de MoO₃ depositada sobre vidrio. La capa fue irradiada a 1688 W/cm², con la longitud de onda de 488 nm del láser de argón.

4.2 CAPAS DELGADAS DE MoO_x OBTENIDAS POR ABLACIÓN LÁSER.

Las capas delgadas que se utilizaron en la serie de experimentos que a continuación se describen fueron obtenidas mediante la técnica de ablación láser. Los detalles de su obtención se describieron en la sección 2.2 del capítulo II. Dos experimentos se realizaron en estas capas. El primero consistió en una serie de tratamientos térmicos (en un horno convencional) a diferentes temperaturas con el fin de estudiar la transformación del material de partida a la fase cristalina. En el segundo experimento se utilizó un láser de argón (continuo) para inducir la transición de fase.

4.2.1 Cristalización térmica

Experimento

Las capas que se utilizaron en los experimentos que se describen en esta sección se obtuvieron en vacío, a temperatura ambiente y se depositaron en sustratos de vidrio y silicio. De esta manera las capas se han clasificado de acuerdo al tipo de sustrato en el que fueron depositadas y en base tratamiento térmico realizado en cada una. Mediante el número romano I se etiquetó a las capas sin tratamiento térmico, número II para las tratadas a 200 °C y el III para el tratamiento a 400 °C. En la tabla 4.2.1. se presentan las técnicas de caracterización que se usaron para analizar a las muestras de partida y para caracterizar los cambios debidos a la cristalización térmica (en un horno convencional) o a la cristalización inducida por láser.

Discusión de resultados

a) **Espectrometría de Rayos X dispersados (EDS)**

Con el fin de investigar la composición de las capas se realizaron pruebas de EDS. Se hicieron medidas en las capas delgadas I/Si y II/Si. Para cada muestra se analizaron distintos puntos y los resultados que se muestran en la tabla 4.2.2 corresponden al promedio de las concentraciones atómicas.

Tabla 4.2.1 Técnicas de caracterización y tratamientos térmicos aplicados a las capas de MoO_x

Capas depositadas	Número de capa / substrato	Temperatura de tratamiento térmico(tiempo)	EDS	Raman	SEM	UV-VIS
MoO _x /Silicio	I/Si		4			
MoO _x /Silicio	II/Si	200 °C (14 h)	4			
MoO _x /Vidrio	I/Vi			4	4	4
MoO _x /Vidrio	II/Vi	200 °C(1 h)		4	4	4
MoO _x /Vidrio	III/Vi	400°C (1 h)		4	4	

En el caso de la capa I/Si los resultados indican que la concentración atómica de molibdeno y oxígeno es cercana a la del MoO₂ (0.33, 0.66) como se puede ver de la tabla 4.2.2. En cambio al tratar térmicamente la capa I/Si a 200 °C durante 14 horas la concentración atómica de molibdeno y oxígeno aumenta hasta valores próximos a los del trióxido de molibdeno (0.25, 0.75). Esto indica que las capas sufren un proceso de oxidación al ser tratadas térmicamente. Por lo tanto se puede concluir que el material depositado que constituye la capa tiene una composición cercana a la del dióxido de molibdeno (MoO₂) [13,14]. Para este caso el estado de oxidación del molibdeno es de +4. Es de notar que las capas de partida son de color café oscuro y cambiaron de color al hacer tratamientos

térmicos. A 200 °C las capas se vuelven de color azul fuerte, mientras que a 400 °C se vuelven blancas. El color de las capas de partida coincide con lo reportado por P. F. García y E. M. McCarron III, al obtener capas delgadas amorfas de MoO₂ depositadas por r. f. Sputtering [14].

Tabla 4.2.2 Concentraciones atómicas de Oxígeno y Molibdeno en las capas delgadas de MoO_x

Muestra	Concentración Atómica de Oxígeno (%)	Concentración Atómica de Molibdeno (%)	Tratamiento térmico
I/Si	0.648	0.352	
II/Si	0.735	0.265	200°C durante 14 hrs.

b) **Espectroscopía Raman**

Mediante espectroscopía Raman se caracterizaron los cambios estructurales sufridos por las capas en función de la temperatura de tratamiento térmico. La figura 4.2.1 muestra la serie de espectros Raman correspondientes a las capas etiquetadas como I/VI, II/VI y III/VI en la tabla 4.2.1. Cada espectro fue tomado a muy baja potencia, teniendo cuidado de no inducir cambios estructurales debido al calentamiento láser. El espectro a) corresponde a la muestra I/VI, mientras que los espectros b) y c) corresponden a las muestras II/VI y III/VI respectivamente. Los espectros a) y b) se caracterizan por la ausencia de picos correspondientes a alguna fase cristalina ya sea del MoO₂ o del MoO₃. Este resultado indica que las capas obtenidas en el proceso de ablación son amorfas. El espectro b) muestra que a 200 °C las capas no cristalizan, sólo sufren un proceso de oxidación como se puede ver de la tabla 4.2.2. En el espectro c) es evidente la presencia de un pico en 817 cm⁻¹ el cual puede ser asignado a la fase cristalina ortorómbica α -MoO₃. De acuerdo al concepto de las frecuencias de grupo desarrollado por R. Beattie y T. R. Wilson [5], dicho pico corresponde a las

vibraciones de las unidades (OMo₂). Por lo tanto, de la espectroscopía Raman es evidente que las capas sufren una transición del estado amorfo al estado cristalino al ser tratadas térmicamente a 400 °C.

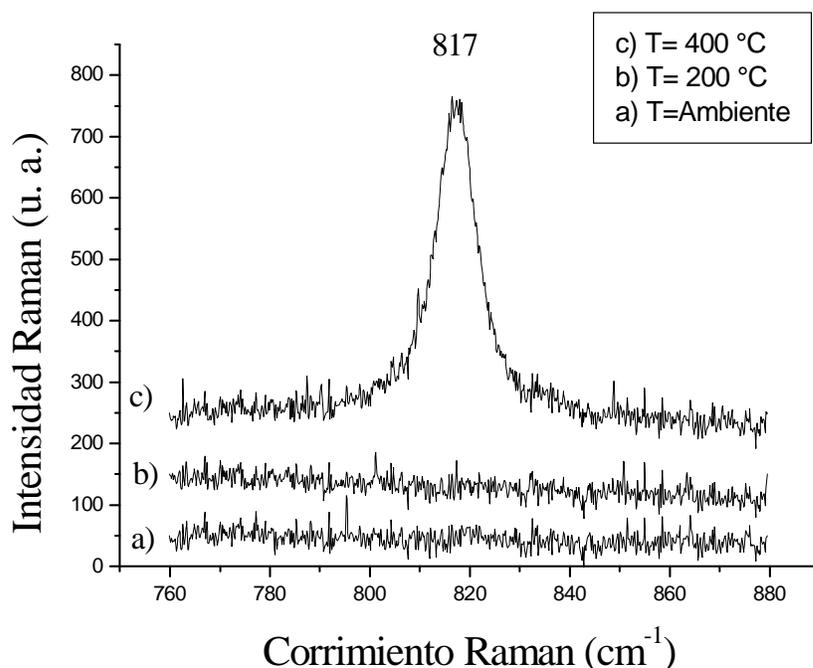


Figura 4.2.1 Espectros Raman de una capa de MoO_x/ vidrio. (a) Sin tratamiento térmico, (b) 200 °C y (c) 400 °C durante una hora

c) Microscopía electrónica de barrido

La figura 4.2.2 muestra una serie de micrografías que corresponden a las capas I/Vi, II/Vi y III/Vi. La micrografía 4.2.2a muestra la superficie de la capa I/Vi, en la cual se puede observar dos características principales. Se puede apreciar la película constituida por textura lisa y algunos hoyos muy pequeños. Sobre la película están distribuidas al azar varias partículas esféricas pequeñas. Este efecto es común en los depósitos por ablación láser y es conocido como “salpicado”[15]. La micrografía 4.2.2b corresponde a la capa II/Vi (200 °C), se puede ver que la superficie de la capa no ha sufrido cambios morfológicos debido

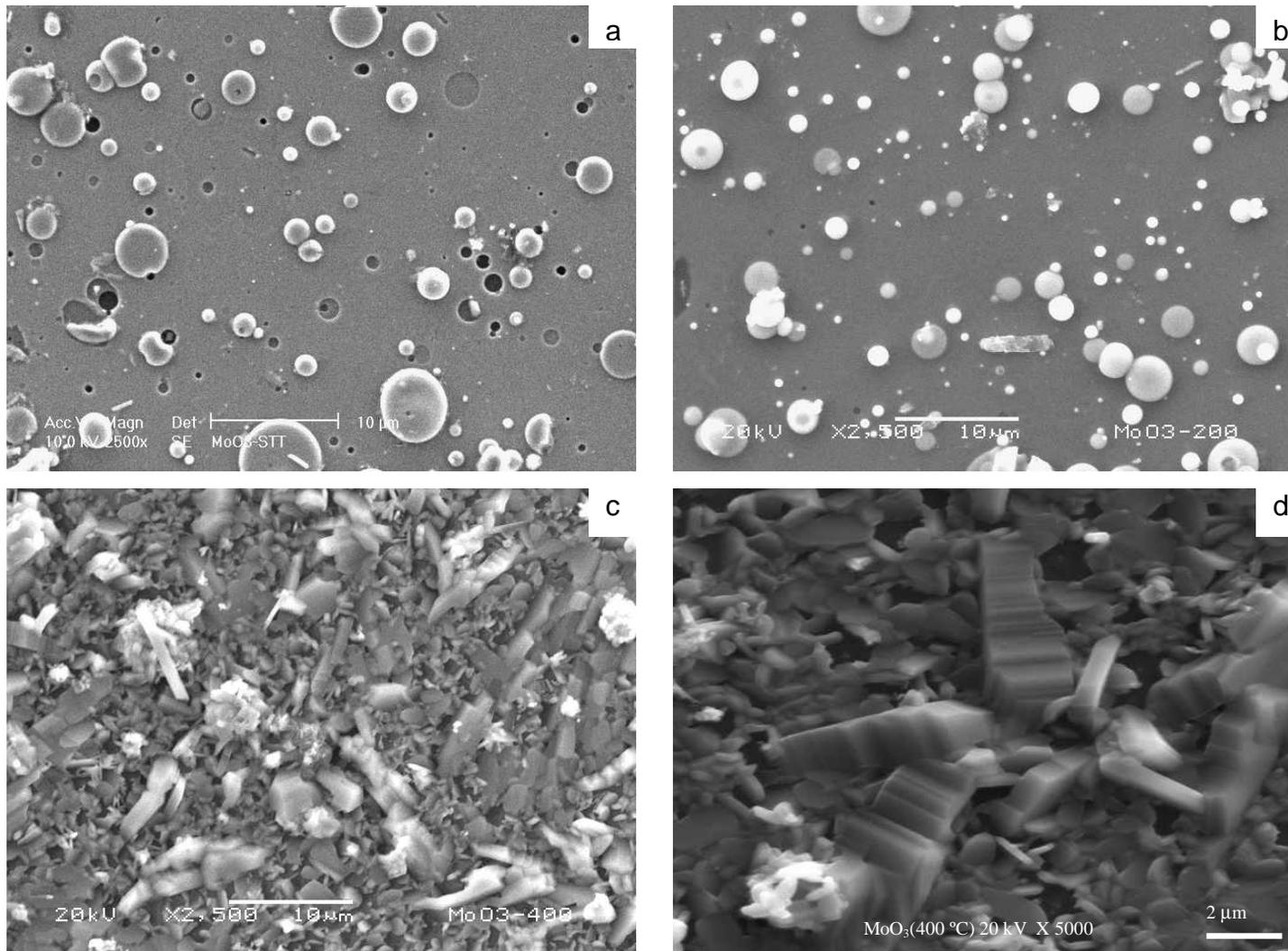


Figura 4.2.2 Micrografías correspondientes a capas delgadas de MoO_x/vidrio tratadas térmicamente. (a) Ambiente, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) Amplificación de (c)

al tratamiento térmico. Este resultado coincide con los resultados obtenidos por EDS y espectroscopía Raman los cuales muestran que a la temperatura de 200 °C la capa sólo ha sufrido un proceso de oxidación. En cambio cuando la capa I/VI se trata térmicamente a 400 °C en aire durante una hora, la cristalización ocurre. Ahora los cambios morfológicos son evidentes en la micrografía 4.2.2c. En esta micrografía se puede observar a una gran cantidad de microcristales alargados orientados al azar. Se pueden apreciar algunos microcristales con crecimiento hacia fuera del plano de la capa (los de mayor tamaño). Un análisis sobre el tamaño de los microcristales mostró una distribución bi-modal, es decir, un grupo de microcristales cuyos tamaños estuvieron entre 0.5 y 2.5 μm; y el otro entre 5 y 8 μm. Una amplificación de la micrografía 4.2.2.c es mostrada en la micrografía 4.2.2.d. En esta se puede notar que cada microcristal está constituido por muchas láminas paralelas entre sí. Esto es, la naturaleza bidimensional de cada microcristal se pone de manifiesto en esta imagen. Este resultado está en completo acuerdo con el resultado de espectroscopía Raman (figura 4.2.1c) el cual indica que la capa a esa temperatura ha cristalizado en la fase α-MoO₃.

c) **Absorción UV-VIS**

La figura 4.2.3 muestra el espectro de absorción para las capas I/VI y II/VI. El espectro 4.2.3(a) corresponde a la capa I/VI y el 4.2.3(b) a la capa II/VI. En el espectro 4.2.3.a se puede ver que por arriba de 300 nm la absorbancia disminuye conforme la longitud de onda aumenta. De esta forma la absorbancia en 488 nm es ligeramente mayor que para 514.5 nm. Como se mencionó antes, el color de las capas cambia al ser tratadas térmicamente a 200 °C en aire (capa II/VI), se vuelven azules. En este caso (espectro 4.2.3b) la característica más importante es que aparece una banda de absorción cuyo máximo está alrededor de 545 nm. Esto indica que conforme se va calentando la muestra la absorción, para longitudes de onda alrededor de dicha banda, se vuelve más eficiente. El cambio de absorción es 0.27 para la longitud de onda de 514.5 nm y 0.23 para 488 nm.

Este comportamiento se puede explicar como sigue. Al hacer un tratamiento térmico de 200 °C, las capas adquieren otra estequiometría según los resultados de la tabla 4.2.2. Por lo tanto podemos considerar las capas son de trióxido de molibdeno sub-estequiométrico MoO_{3-x} (con x= 0.22). En este estado las capas deben tener un número considerable de vacancias de oxígeno, las cuales son capaces de atrapar uno o dos electrones. De esta manera se forman centros de color cuyos niveles están cerca de la banda de valencia, dando así un corrimiento hacia el rojo en el “bandgap” y con esto un color azul a las capas. Por otro lado, hay trabajos [16,17] donde se ha reportado la presencia del estado de oxidación Mo⁵⁺ en capas delgadas de MoO₃ de color azul.

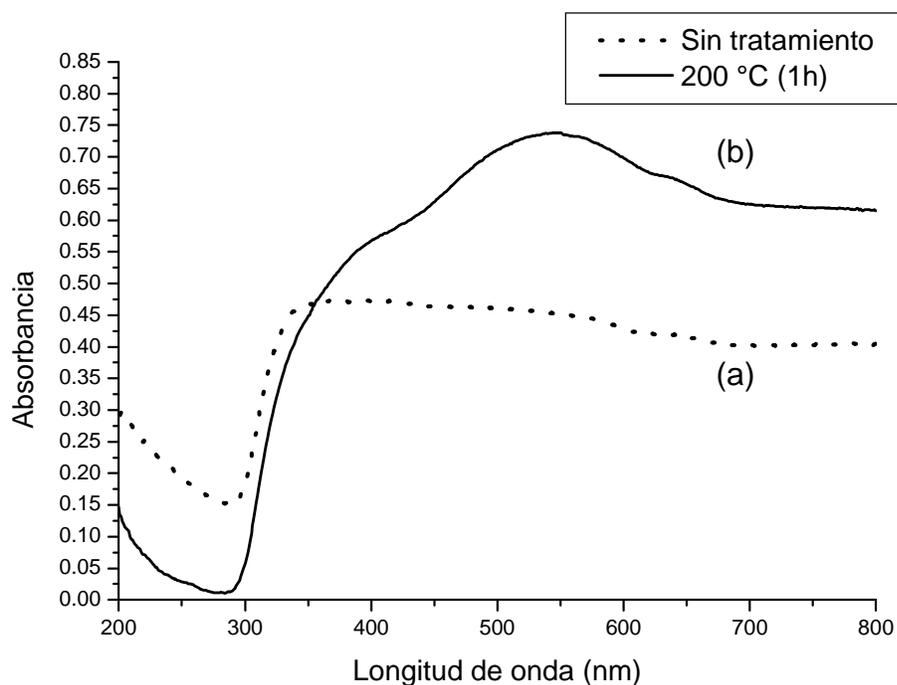


Figura 3.2.3 Espectro de absorción UV-Vis para una capa depositada sobre vidrio. (a) Muestra sin tratamiento térmico, (b) tratamiento térmico en aire a 200 °C durante una hora

4.2.2 Foto-cristalización

a) Espectroscopía Raman

Con el fin estudiar el proceso de foto-cristalización en las capas delgadas de MoO_x amorfas, la longitud de onda de 488 nm fue utilizada. La densidad de potencia se incrementó progresivamente desde 30 W/cm² hasta 2000 W/cm². El láser cumplió con dos objetivos en este experimento. Con el láser se logró inducir la transición de fase y también se utilizó para registrar los espectros Raman. El umbral de cristalización se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.1 de este capítulo. El espectro 4.2.1a se tomó a muy baja potencia (5 mW, 32 W/cm²), además se estuvo revisando la estabilidad de la muestra en función del tiempo de irradiación.

Los espectros Raman se barrieron en la región de altas frecuencias (600-1100 cm⁻¹) con el objeto de identificar los cambios estructurales de la muestra por medio de los picos asociados a las fases cristalinas del material. La figura 4.2.4a muestra un espectro Raman que se tomó a 110 W/cm². Se puede ver el surgimiento de un pico centrado en 817 cm⁻¹, el cual se puede asignar a la fase cristalina ortorómbica α -MoO₃ según la tabla 3.1. Cuando se aumenta la densidad de potencia a 377 W/cm², aparecen otros picos centrados en 665, 900 y 995 cm⁻¹. El primero y el último se pueden asignar a la fase α -MoO₃, mientras que el de 900 cm⁻¹ a la fase monoclinica β -MoO₃ (tabla 3.1). Al seguir aumentando la densidad de potencia, el pico de 900 desaparece y el espectro Raman se transforma en el correspondiente a la fase pura α -MoO₃. Las frecuencias de estos tres picos están en buen acuerdo con las frecuencias calculadas y observadas reportadas anteriormente [5,14]. Los picos en 665, 819 y 995 cm⁻¹ están atribuidos a las vibraciones de las unidades (OMo₃), (OMo₂) y (OMo), respectivamente.

En la figura 4.2.5 se muestran los espectros Raman correspondientes a un proceso de foto-cristalización en una capa amorfa de MoO_x depositada sobre silicio. El espectro 4.2.5a muestra que alrededor de 110 W/cm², la cristalización todavía no da inicio. Sin embargo al aumentar la densidad de potencia hasta 377 W/cm² la cristalización inicia. Esto se puede ver del espectro 4.2.5b por la presencia de dos picos centrados en 818 y 993 cm⁻¹. Los dos picos están asociados a la fase ortorómbica α-MoO₃. Cuando la densidad de potencia es incrementada hasta 734 W/cm², en el espectro 4.2.5c se pueden identificar a algunos picos que no están asignados a la fase ortorómbica. En este espectro, además de los picos asignados a la fase α-MoO₃, también podemos identificar a dos picos centrados en 783 y 900 cm⁻¹ que podrían ser asignados a la fase monoclinica β-MoO₃ de acuerdo a la tabla 3.1. Las características de los espectros 4.2.5(d-e) son esencialmente las mismas que las del espectro 4.2.5c. En cambio, en el espectro 4.2.5f, se puede identificar un pico centrado en 848 cm⁻¹, el cual podría ser asignado a la fase β-MoO₃ (tabla 3.1). Por lo tanto, este resultado indica que el material que ha sido cristalizado es una mezcla de fases α-MoO₃ y β-MoO₃.

Los espectros 4.2.4f y 4.2.5f muestran que la estructura en la que cristaliza el material depende del tipo de sustrato en el que fueron depositadas las capas. La formación de la fase β-MoO₃, en el caso de las capas depositadas sobre silicio, tal vez se deba a esfuerzos en la interfase sustrato-película. Cabe hacer notar que el umbral de cristalización es menor para las capas depositadas en vidrio que para las depositadas en silicio. Esto probablemente se deba al hecho de que el silicio tiene mayor conductividad térmica que los sustratos de vidrio.

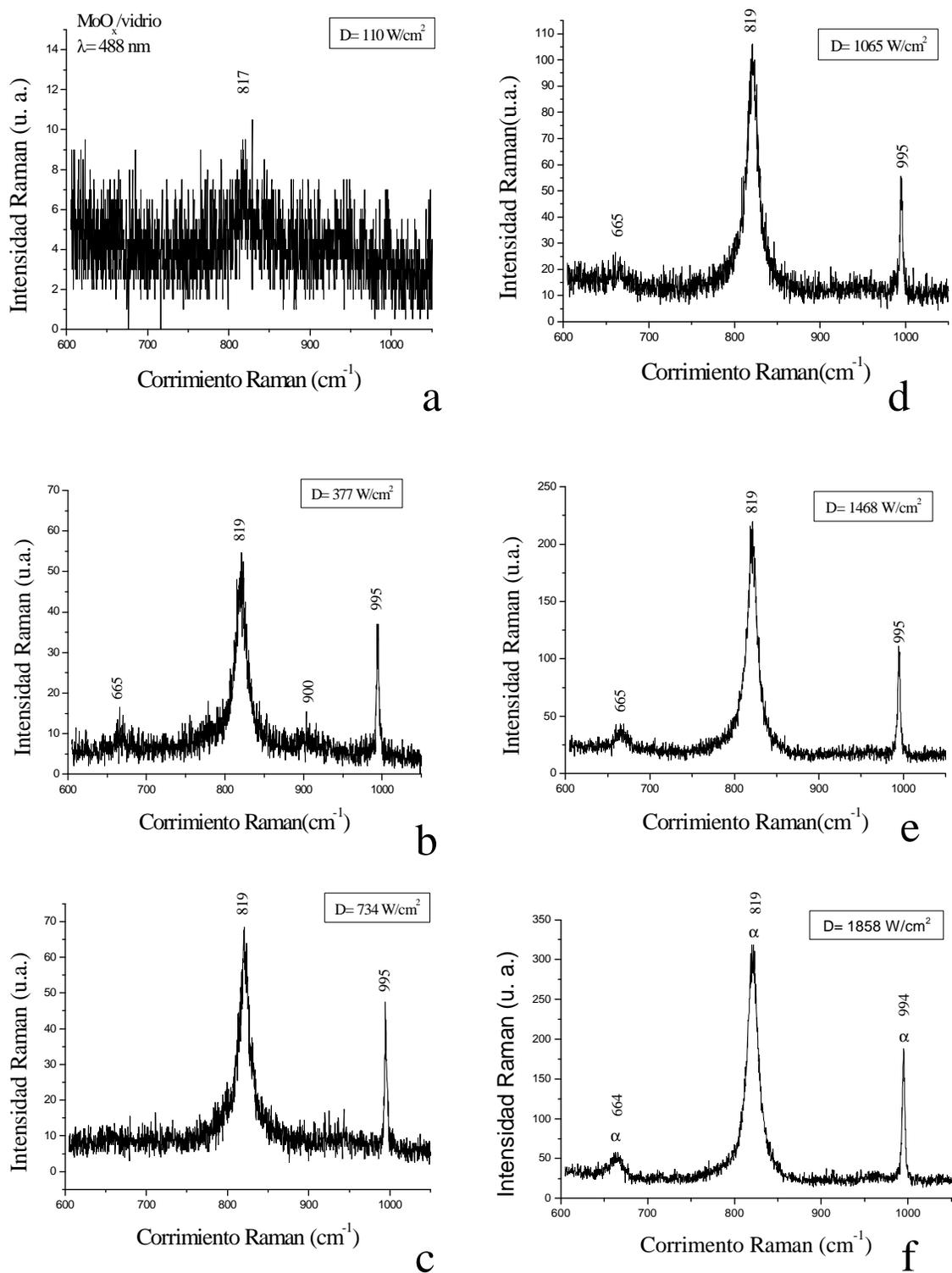


Figura 4.2.4 Espectros Raman de una capa de MoO_x/vidrio irradiada a varias densidades de potencia, utilizando la línea 488 nm

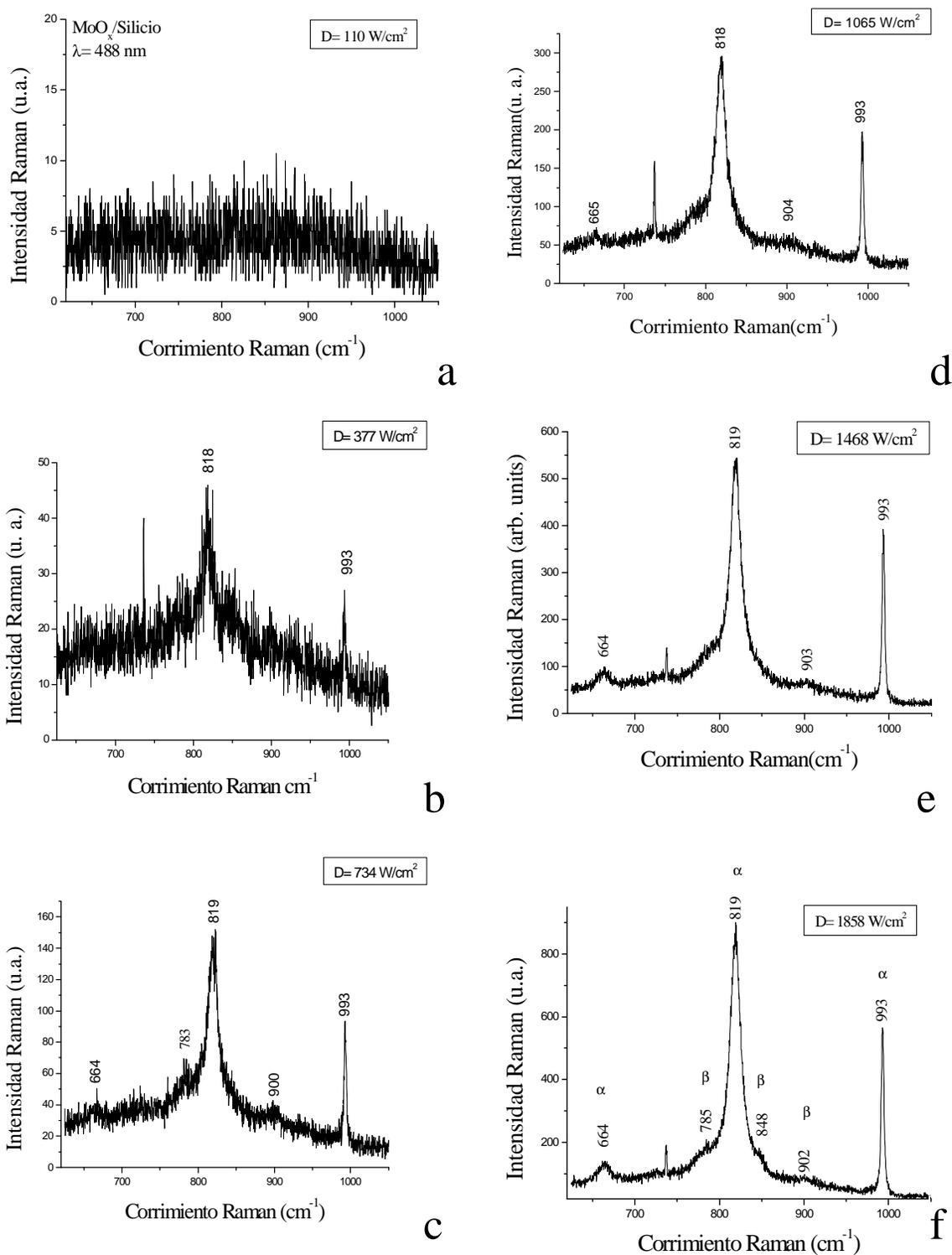


Figura 4.2.5 Espectros Raman de una capa de MoO_x /silicio irradiada a varias densidades de potencia, utilizando la línea 488 nm

b) Luz Transmitida

La figura 4.2.6a muestra las mediciones en un experimento sobre luz transmitida realizado en las capas delgadas de MoO_x depositadas sobre vidrio. Se usó la línea 488 nm y se varió la potencia del láser. Para intensidades pequeñas (90 W/cm²), por debajo del umbral de cristalización, la intensidad de la luz transmitida es independiente del tiempo. En la figura 4.2.6b es evidente el efecto del fotoesclarecimiento. Este efecto se da a una densidad de potencia de 200 W/cm² y probablemente, el proceso de oxidación se esté dando en el material que está dentro del área irradiada por el láser.

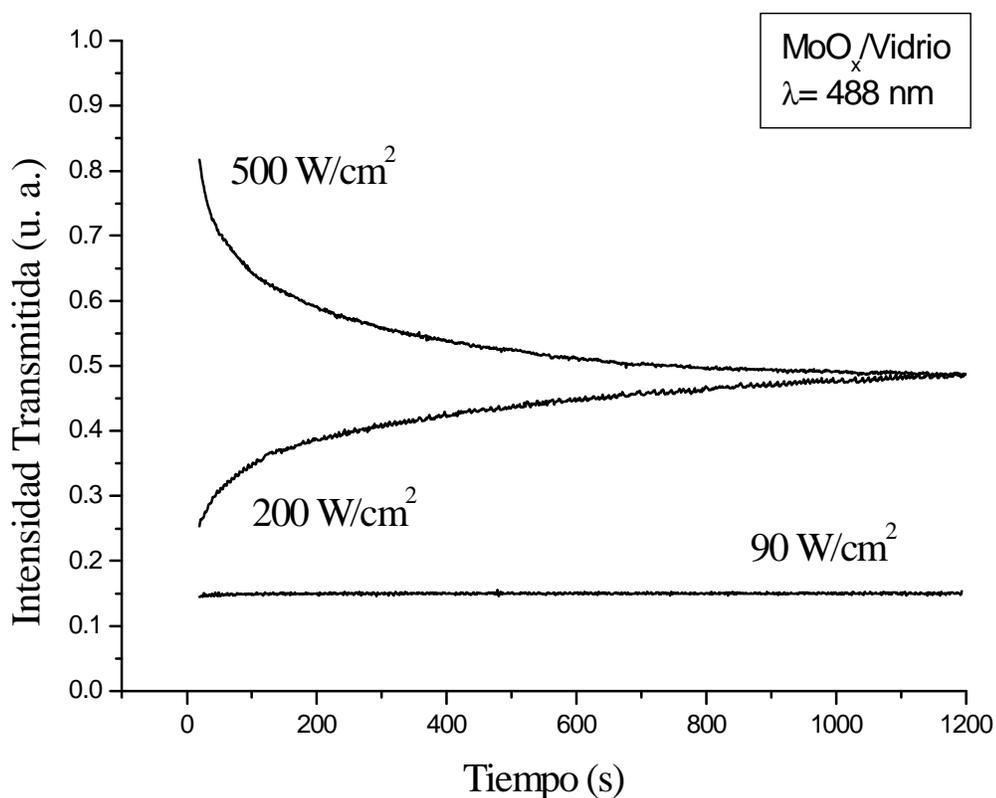


Figura 4.2.6. Experimentos de luz transmitida en una capa de MoO_x depositada en vidrio. (a) 90 W/cm², (b) 200 W/cm² y (c) 500 W/cm²

Para niveles altos de la densidad de potencia (500 W/cm^2) un efecto de foto-oscuramiento se observa. Este efecto, probablemente esté relacionado con la transición amorfo-cristal tomando lugar en el área irradiada por el láser. A este efecto de foto-oscuramiento le corresponde un aumento en la temperatura del área irradiada por el láser, resultando en un incremento de la absorbancia (de acuerdo al resultado de la figura 4.2.3). Es interesante notar que para tiempos largos de irradiación, ambas curvas convergen, indicando que el proceso de oxidación está acompañado por un proceso de cristalización que también se da a 200 W/cm^2 .

c) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La figura 4.2.7 muestra cuatro micrografías donde se puede observar el efecto de la radiación láser (a diferentes densidades de potencia) en la morfología superficial de las capas. La micrografía 4.2.7a muestra la superficie de una capa amorfa limpia (no irradiada). En la micrografía 4.2.7b se muestra la zona irradiada por el láser a una densidad de potencia de 207 W/cm^2 . Se pueden observar varias partículas esféricas sobre la superficie de la capa. La característica notable es la presencia de un gran número de microcristales, cuyos tamaños están entre 1 y $3 \mu\text{m}$. En este caso el tamaño de los microcristales es comparable con el de los microcristales más pequeños obtenidos por calentamiento en un horno convencional (micrografía 3.2.2c). La micrografía 4.2.7c corresponde al área irradiada a 734 W/cm^2 . En este caso, el área dañada por el láser es mayor que en el caso anterior. Ahora se observa un área circular afectada por el láser, claramente distinguible de una zona anular donde no parece haber microcristales. Para el caso en el que la densidad de potencia fue de 1468 W/cm^2 , nuevamente se observa una zona dañada de forma circular. En este caso la densidad de microcristales parece ser mucho menor que en el caso de la micrografía 4.2.7b. Los microcristales parecen estar inmersos en una capa delgada de material que fundió y volvió a solidificar.

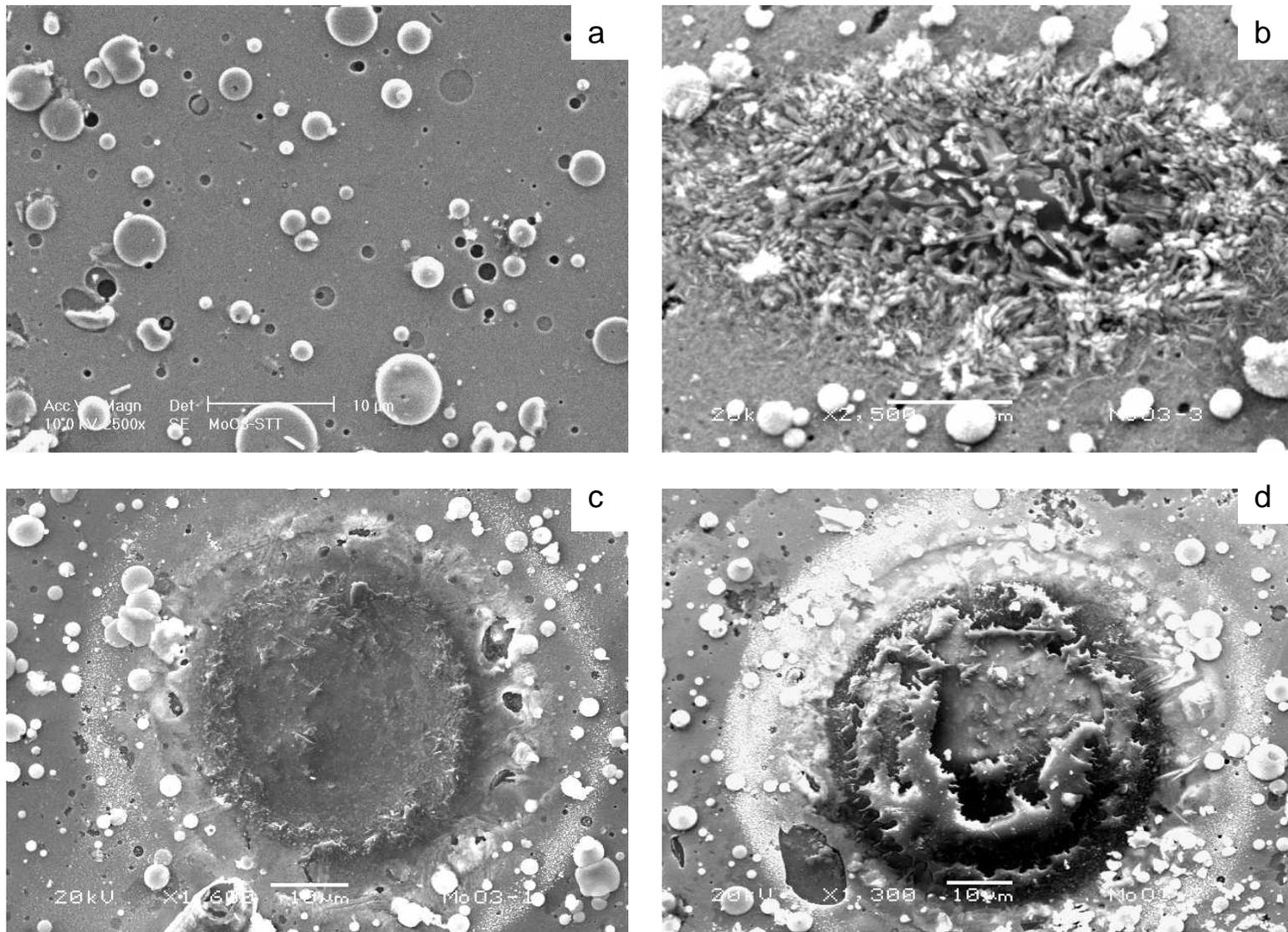


Figura 4.2.7 Micrografías de capas delgadas de MoO_x/vidrio. (a) Area no irradiada, (b) 207, (c) 734, (d) 1468 W/cm²

4.3 FOTO-CRISTALIZACIÓN EN TiO₂: Co (VIDRIOS)

A continuación se presenta la discusión de resultados para los experimentos de foto-cristalización realizados en los vidrios de TiO₂ dopados con cobalto a diferentes concentraciones. El objetivo principal fue investigar el efecto del dopante en el umbral de cristalización. En todos los experimentos se utilizó la línea 514.5 nm de un láser de argón.

a) Umbral de cristalización : **Efecto de la concentración de Co**

Experimento

En la figura 4.3.1 se muestra la potencia láser mínima requerida para foto-cristalizar las muestras como función de la concentración en cobalto. Se utilizaron las muestras de 1, 2.5, 3 y 4% en cobalto. Se siguió el método descrito en la sección 4.1 de este capítulo para determinar el umbral de cristalización para cada concentración del dopante. La banda Raman de 150 cm⁻¹ se eligió para caracterizar la transición del estado amorfo a la fase cristalina del TiO₂ conocida como fase anatasa [18].

Discusión de resultados

En la figura 4.3.1 se puede observar que conforme la concentración en cobalto aumenta, la potencia necesaria para inducir la transición amorfo-cristal (umbral de cristalización) es menor. En la misma figura se ha graficado la absorbancia a 514.5 nm como función de la concentración en cobalto. Se puede ver que la absorbancia aumenta con la concentración en cobalto. Como se mencionó en el capítulo I el TiO₂ amorfo es transparente y al doparlo con cobalto se colorea. Por lo tanto se puede concluir que la función del dopante es aumentar el coeficiente de absorción del material. El origen de este comportamiento puede

ser asociado a las vacancias de oxígeno en las muestras. Al aumentar la concentración en cobalto el número de vacancias de oxígeno aumenta y con ello el número de centros de color que finalmente son los responsables del corrimiento hacia el rojo del eje de absorción [19]. Las líneas continuas son las curvas de ajuste a los datos experimentales. En ambos casos se han hecho ajustes con polinomios de segundo orden.

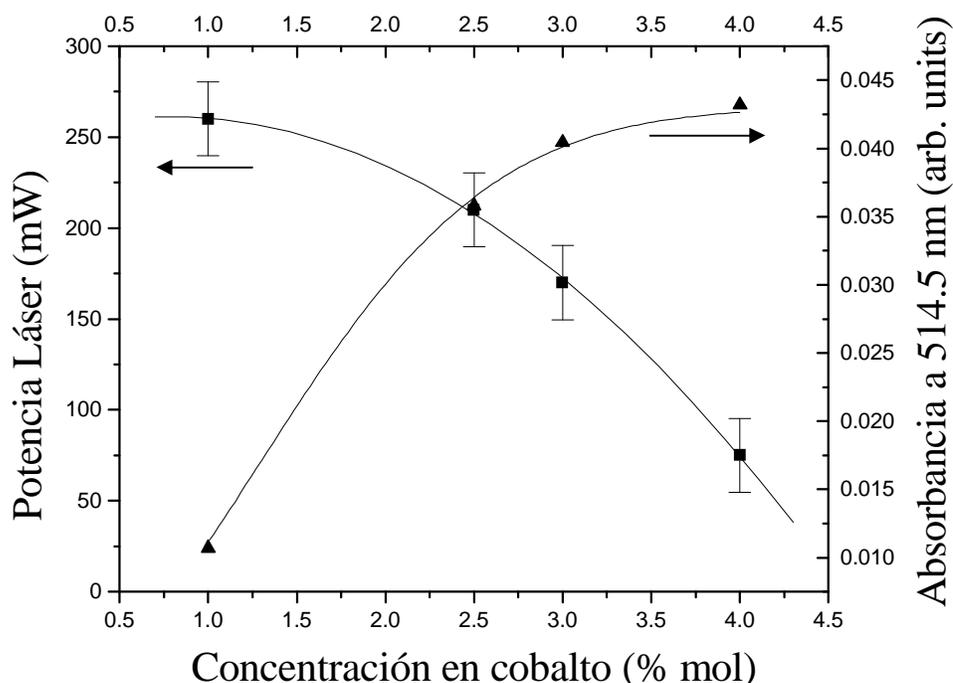


Figura 4.3.1 (v) Potencia mínima para requerida para foto-cristalizar las muestras y (σ) la absorbancia de las muestras como función de la concentración en cobalto.

b) Estimación de la temperatura

Se estimó la temperatura para las muestras con 1 y 2.5 % en cobalto utilizando el método descrito en la sección 4.4.1. Es importante señalar que la temperatura obtenida por este método es aproximada, dado que la intensidad de los picos Raman depende de las propiedades ópticas del material. Con el fin de determinar la temperatura que alcanza la zona irradiada por el láser, en

cada irradiación, calculamos la razón de intensidades Stokes y anti-Stokes para el pico de 146 cm⁻¹ usando la ecuación (3.16) de la sección 3.2 del capítulo III. Los resultados para las muestras dopadas al 1 % y 2.5 % en cobalto se muestran en la figura 4.3.2. Se puede observar que la temperatura aumenta linealmente con la potencia del láser en ambos casos. Esto coincide con el comportamiento reportado por Pui-Kwong Chan y Timothy Hart [8] para la temperatura en función de la potencia láser. Ellos encuentran que las temperaturas obtenidas por el método de las intensidades Stokes y anti-Stokes y las obtenidas resolviendo numéricamente la ecuación del calor tienen una dependencia con la potencia del láser para un perfil gaussiano en su intensidad. Como es de esperarse (debido al incremento en la absorbancia), la temperatura correspondiente a la muestra con 2.5 % en cobalto es sistemáticamente mayor con respecto a la muestra con 1 % en cobalto. Esto indica que la radiación es absorbida de manera más eficiente por la muestra dopada al 2.5 % en cobalto.

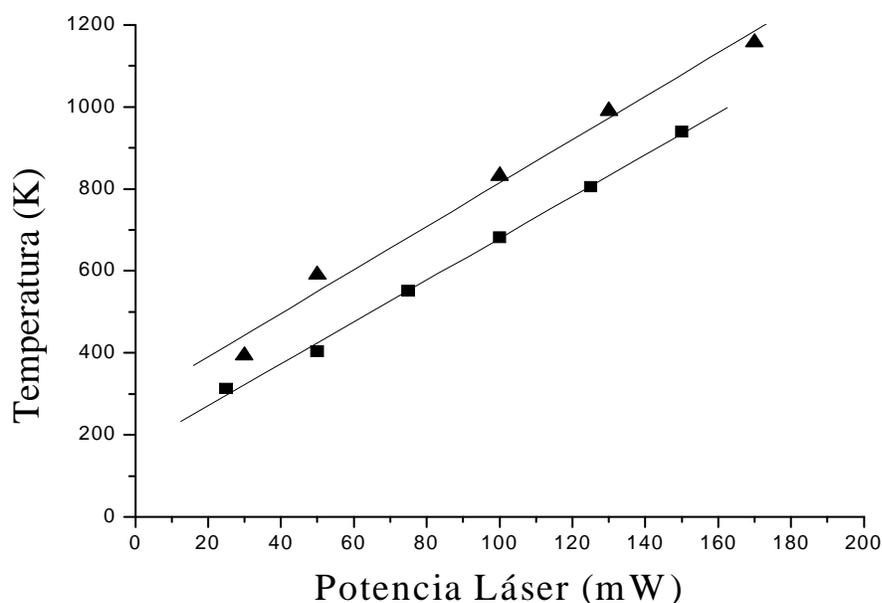


Figura 4.3.2 Temperatura estimada para distintas potencias láser. Muestras dopadas al (ν) 1% Co y (σ) 2.5 % Co

En los casos de las muestras dopadas al 3 y 4 % en cobalto no se pudo realizar la estimación de la temperatura. La cinética de cristalización en estos casos fue muy inestable. Este comportamiento tal vez se debió a la evaporación de compuestos volátiles por la alta absorción de dichas muestras.

b) Proceso de foto-cristalización :

Efecto de la potencia

Una vez que se ha determinado el umbral de cristalización, las muestras son irradiadas a diferentes potencias del láser y un espectro Raman se toma para cada potencia.

En la figura 4.3.3 se muestra una serie de espectros Raman que corresponden a experimentos que se hicieron en vidrios de TiO₂ con una concentración de 4 % en cobalto. En estos experimentos se cambió tanto la potencia del láser como el tiempo de irradiación. Los resultados se presentan en la figura 4.3.3 (a-h). De la figura 4.3.1 se puede observar que, para una muestra cuya concentración es del 4%, el umbral de cristalización está alrededor de 80 mW. Así, el espectro 4.3.3a se tomó a una potencia menor, 30 mW, para tener el espectro de referencia. En dicho espectro sólo aparecen las bandas que caracterizan al material en su estado amorfo. Al irradiar a 100 mW, en el espectro 4.3.3b, se puede ver la presencia de un conjunto de bandas localizadas en 153, 398, 510 y 634 cm⁻¹. De la tabla 3.2 vemos que las cuatro bandas pueden ser asignadas a la fase anatasa del TiO₂. Las cuatro bandas están corridas hacia altas frecuencias con respecto a las posiciones reportadas por G. A. Tompsett et al. [18] y que aparecen en la tabla 3.2. Este corrimiento se debe a la distorsión de los octaedros TiO₆ debida a la presencia del dopante Co²⁺ (entra sustitucionalmente [19]), cuyo radio iónico genera una expansión de la celda unitaria y con ello la modificación de los parámetros de

red. Por lo tanto, bajo estas condiciones se estaría induciendo la primera transición, amorfo → anatasa. Al aumentar la potencia a 250 mW, un pico adicional aparece en 201 cm⁻¹ (figura 4.3.3c), el cual también puede ser asignado a la fase anatasa (tabla 3.2). Además se puede observar que las demás bandas aumentan su intensidad y el pico en 152 cm⁻¹ disminuye su FWHM. Esto muestra que la evolución hacia la fase cristalina anatasa continua. El incremento en la intensidad esta asociado a un aumento del volumen cristalizado [22].

Efecto del tiempo de irradiación

Con el fin de analizar el efecto del tiempo de irradiación en el proceso de fotocristalización, la muestra se mantuvo bajo irradiación durante 30 min a la misma potencia (250 mW) e inmediatamente después se tomo el espectro Raman mostrado en la figura 4.3.3d. Se puede observar prácticamente a todas las bandas con casi el doble de la intensidad después de 30 min de irradiación. Este comportamiento está relacionado con un incremento del volumen cristalizado al aumentar el tiempo de irradiación. Una vez alcanzado el umbral de cristalización, el volumen del material cristalizado aumenta con el tiempo de acuerdo a una ecuación tipo Avrami [22], como veremos en el inciso c) de esta sección.

El espectro 4.3.3e corresponde a un aumento de la potencia láser (400 mW), bajo estas condiciones todas las bandas correspondientes a la fase anatasa están perfectamente definidas y nuevamente presentan un incremento en intensidad. Después de 30 min de irradiación a la misma potencia, el espectro Raman (4.3.3f) muestra un incremento en la intensidad del pico de 152 cm⁻¹ de casi el doble con respecto a la intensidad en el espectro 4.3.3e, indicativo de que el volumen cristalizado sigue aumentando.

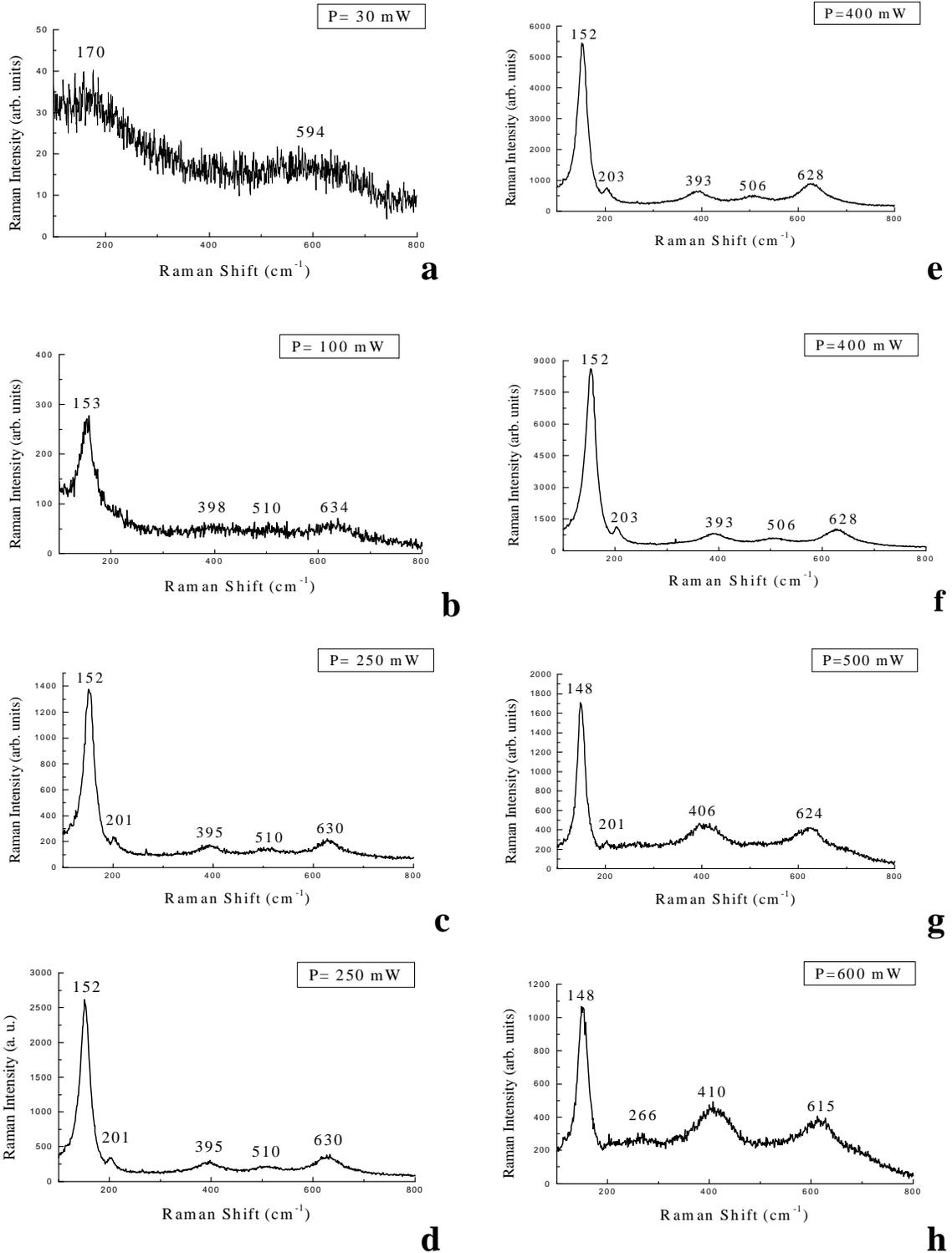


Figura 4.3.3 Espectros Raman para diferentes potencias del láser. El experimento se realizó en una muestra de $TiO_2: 4\% Co$, utilizando la línea 514.5 nm de un láser de Argón

Transición Anatasa → Rutilo

Cuando la potencia se aumenta hasta 500 mW, como se muestra en la figura 4.3.3g, se observan cambios que no se habían visto en los espectros anteriores. Las bandas en 152, 203, 393 y 628 cm⁻¹ sufren corrimientos a 148, 201, 406 y 624 cm⁻¹ respectivamente.

Adicionalmente se observa una disminución considerable de la intensidad del pico ahora centrado en 148 cm⁻¹ y la desaparición de la banda de 506 cm⁻¹. J. C. Parker y R. W. Siegel [21] asocian el corrimiento hacia bajas frecuencias a un proceso de oxidación. Para capas delgadas deficientes en oxígeno, ellos encuentran que el pico más intenso de la fase anatasa está centrado en 154 cm⁻¹ y se corre hacia bajas frecuencias (144 cm⁻¹) al hacer tratamientos térmicos en aire. Mostrando así que el corrimiento se debe a un proceso de oxidación.

Finalmente, en el espectro 4.3.3h, al aumentar la potencia a 600 mW, se puede observar el surgimiento de una banda en 266 cm⁻¹, además de la continuación de los corrimientos hacia bajas y altas frecuencias de las bandas en 624 y 406 cm⁻¹ y nuevamente la caída en la intensidad del pico de 148 cm⁻¹. La banda en 266 cm⁻¹ puede ser asignada a la fase rutilo del TiO₂. Esta banda se debe a la dispersión Raman de un proceso de dos fonones (dispersión Raman de segundo orden) [23]. El pico de 148 puede ser asignado a las dos fases y las otras bandas a la fase rutilo (tabla 3.2). En este estado podemos concluir (a 600 mW) que la fracción del volumen cristalizado es una mezcla de fases anatasa y rutilo.

c) Cinética de cristalización

El experimento sobre la cinética de cristalización se llevó a cabo en una muestra de TiO₂(4% en cobalto). La potencia del láser se fijó en 250 mW (por arriba del UC) y se midió la intensidad Raman del pico de 150 cm⁻¹ como función del tiempo de irradiación. Este procedimiento permite seguir la cinética de cristalización en tiempo real. El resultado se muestra en la figura 4.3.4.

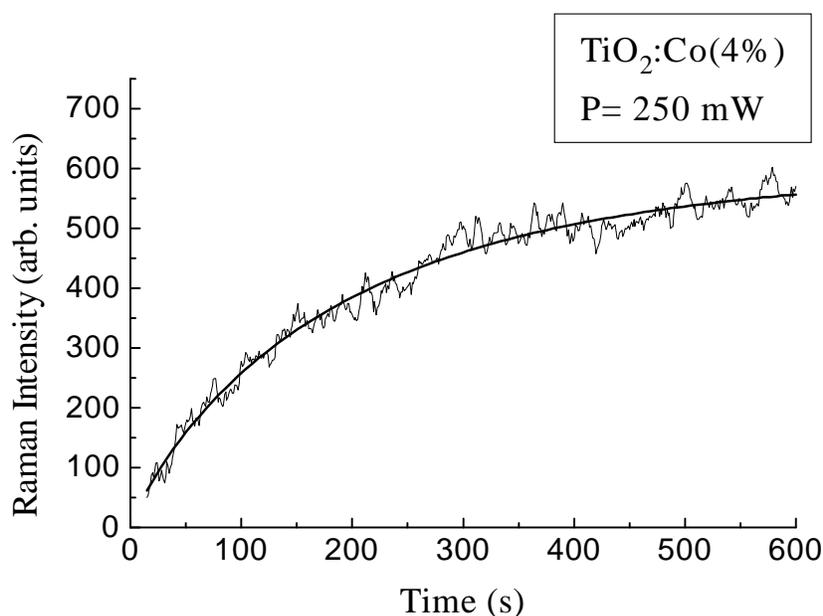


Figura 4.3.4 Intensidad Raman del pico de 152 cm⁻¹ como función del tiempo de irradiación. Se utilizó la línea 514.5 nm a una potencia de 250 mW. La curva continua se obtuvo a partir de la ecuación de (4.3.1)

En general la cristalización de la mayoría de materiales ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento. Durante el proceso de cristalización de un material en muchos casos se asume que la fracción del volumen transformado está regido por un modelo tipo Avrami [12,20,22].

$$\frac{V_c}{V_0} = 1 - e^{-kt^n} \quad (4.3.1)$$

donde k es una constante de rapidez que depende de la temperatura y n se conoce como exponente de Avrami y depende del mecanismo de nucleación y crecimiento [22].

Esta expresión describe la dependencia temporal de la fracción del volumen del material transformado y es aplicada cuando la cinética de cristalización tiene una forma sigmoideal. Los datos obtenidos de la cristalización al irradiar la muestra con luz láser a diferentes potencias del láser pueden ser analizadas utilizando la ec. (4.3.1). Se puede asumir que la fracción del volumen de material transformado será proporcional a la intensidad de un pico Raman (I_{Raman}) característico de la fase cristalina correspondiente[12] :

$$I_{Raman} \propto V_C = V_0 (1 - e^{-kt^n}) \quad (4.3.2)$$

Se puede mostrar que el exponente de Avrami se puede escribir como:

$$n = a + bp \quad (4.3.3)$$

donde a se refiere a la razón de nucleación, b da la dimensionalidad del crecimiento y p determina el mecanismo de crecimiento.

Tabla 4.3.1 Valores de las constantes a , b y c mediante los cuales se puede clasificar un proceso de cristalización.

a	b	p
0 pre- existencia de núcleos	1 crecimiento unidimensional (agujas)	0.5
1 ausencia de núcleos	2 crecimiento bidimensional(discos)	crecimiento controlado por difusión
$0 < a < 1$ disminuye la razón de nucleación	3 crecimiento tridimensional(esferas)	
$1 < a$ aumenta la razón de nucleación		

Podemos utilizar los valores de la tabla 4.3.1 para obtener los valores de n para las diferentes combinaciones de a, b y p . Por ejemplo para un crecimiento bidimensional ($b=2$), controlado por difusión ($p=0.5$) para el cual ya existían los núcleos ($a=0$) se obtiene de la ecuación 4.3.3 un valor de 1 para el exponente de Avrami.

Los datos experimentales fueron ajustados usando la ecuación 4.3.1:

Se obtuvo un buen ajuste a los datos experimentales con los siguientes valores de los parámetros: $n = 0.86$ y $k = 1.04 \times 10^{-2}$. Del valor obtenido para n se puede inferir que: el crecimiento del cristal es básicamente bidimensional,

b) La razón de nucleación es cero, es decir, los sitios de nucleación ya existían y c) el crecimiento cristalino es controlado por difusión [22].

El TiO₂: Co presenta un comportamiento especial debido a su notable absorción de la radiación en la región visible. Se puede hacer recocido láser en muestras con alta concentración en cobalto, a potencias relativamente bajas y tiempos de irradiación cortos, comparado con los experimentos previos que se han hecho en TiO₂ amorfo.

4.4 VIDRIOS DE MoO₃ HIDRATADO

A continuación se hace una discusión de los resultados obtenidos en los experimentos sobre cristalización realizados en los vidrios de MoO₃ hidratados. Se utilizaron las muestras etiquetadas como vidrios A y B, cuyas características aparecen en la tabla 2.1. La transformación al estado cristalino se llevó a cabo mediante tratamientos térmicos en un horno convencional. Adicionalmente se realizaron experimentos sobre foto-cristalización inducida por láser.

Material de partida

El material de partida fue caracterizado mediante espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.4.1 se muestra una micrografía de la superficie de un vidrio de MoO₃ tipo A y su correspondiente espectro Raman. Con el fin de poder caracterizar estructuralmente al material de partida, el espectro Raman se tomó a baja potencia láser (10 mW). Se utilizó la línea 488 nm de un láser de Argón.

En la micrografía 4.4.1a se puede ver que la superficie del vidrio está constituida por varias láminas con características similares a las piezas de un rompecabezas. El espectro Raman 4.4.1b está constituido por dos bandas anchas, centradas en 865 y 948 cm⁻¹. La banda de 865 cm⁻¹ tiene un semi-ancho de 110 cm⁻¹, el cual sugiere que este tipo de vidrios son amorfos. Cabe mencionar que aunque la espectroscopía Raman indica que los vidrios son amorfos, hay un cierto “orden” ya que forman capas en una dirección.

a) Tratamientos térmicos

Los vidrios tipo A y tipo B descritos en la sección 2.4 fueron sometidos a distintos tratamientos térmicos que se llevaron a cabo en un horno

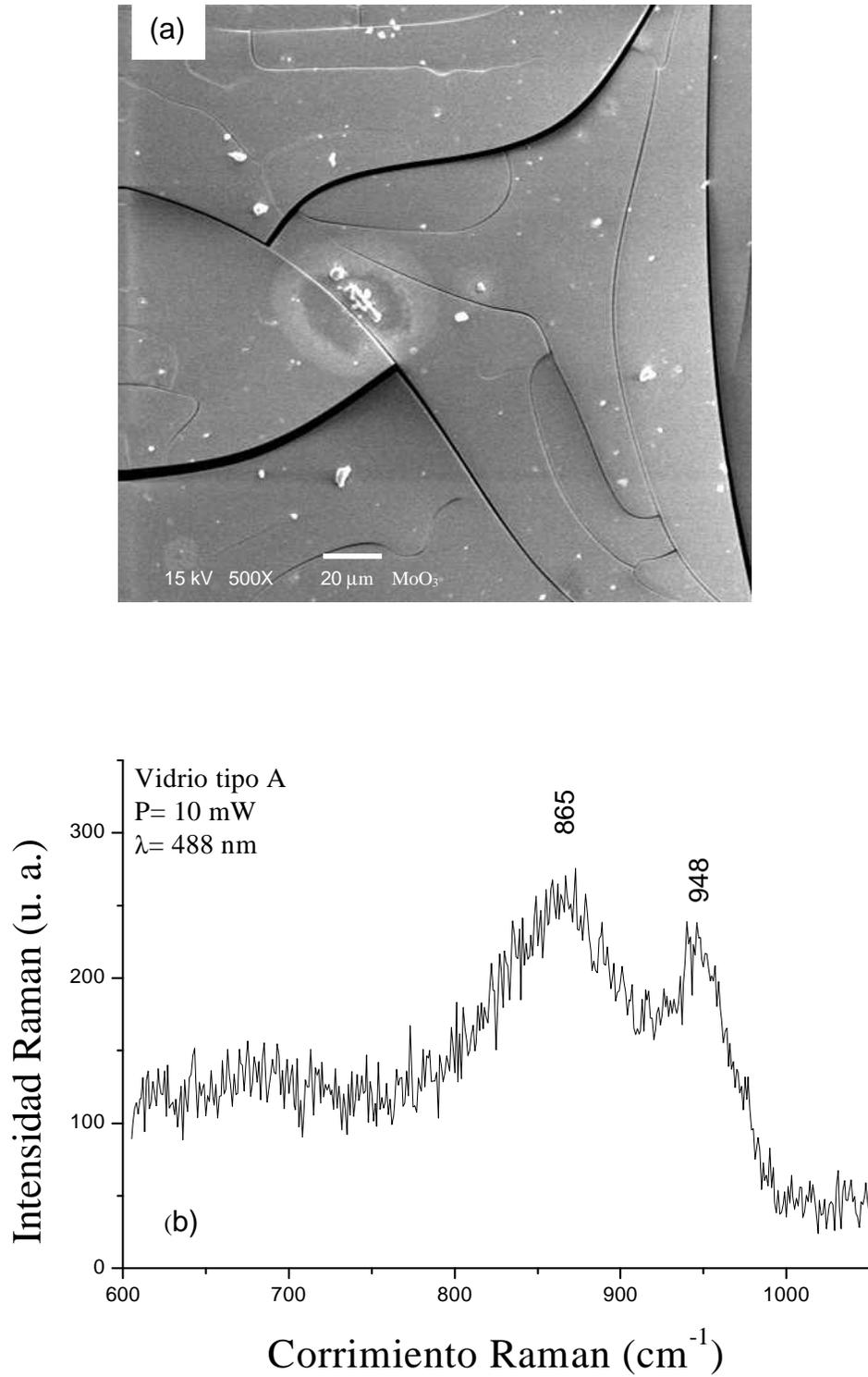


Figura 4.4.1 (a) Micrografía y (b) espectro Raman para un vidrio tipo A . El espectro Raman que muestra la naturaleza amorfa del vidrio.

convencional. El tiempo de tratamiento térmico en todos los casos fue de 2 horas. La tabla 4.4.1 presenta la temperatura de tratamiento térmico realizado en uno de los vidrios de MoO₃ hidratado. Cada vidrio se clasificó de acuerdo a la temperatura de tratamiento térmico.

Tabla 4.4.1 Temperaturas de tratamiento térmico en los vidrios A y B.

TEMPERATURA (°C)	VIDRIOS A	VIDRIOS B
120	A120	B120
250	A250	B250
350	A350	B350
400	A400	B400
500	A500	B500

La figura 4.4.2 muestra un par de espectros Raman que corresponden a dos vidrios tipo B. El espectro 4.4.2(a) corresponde a una muestra sin tratamiento térmico y el 4.4.2(b) a la muestra B120 (ver tabla 4.4.1). Ambos espectros se tomaron a una potencia de 5 mW, con la línea de 488 nm del láser de Argón. Se pueden identificar algunas diferencias entre los espectros 4.4.2(b) y 4.4.2(a). Los cambios notables en el espectro 4.4.2(b) son: la banda centrada en 950 cm⁻¹ ha desaparecido y la intensidad del espectro se ha reducido considerablemente de manera uniforme. Las características de este espectro sugieren la existencia de una fase vítrea de alta temperatura. Esto es, a 120 °C se da la transición del estado amorfo I (baja temperatura) al estado amorfo II (alta temperatura). Pruebas de DTA y TGA realizadas en vidrios tipo A, mostraron una pérdida de peso (agua) alrededor de los 125 °C [12]. Por lo tanto la ausencia del pico centrado en 950 cm⁻¹ puede estar relacionada con la pérdida de agua debida al tratamiento térmico. Esto indicaría que ese pico se

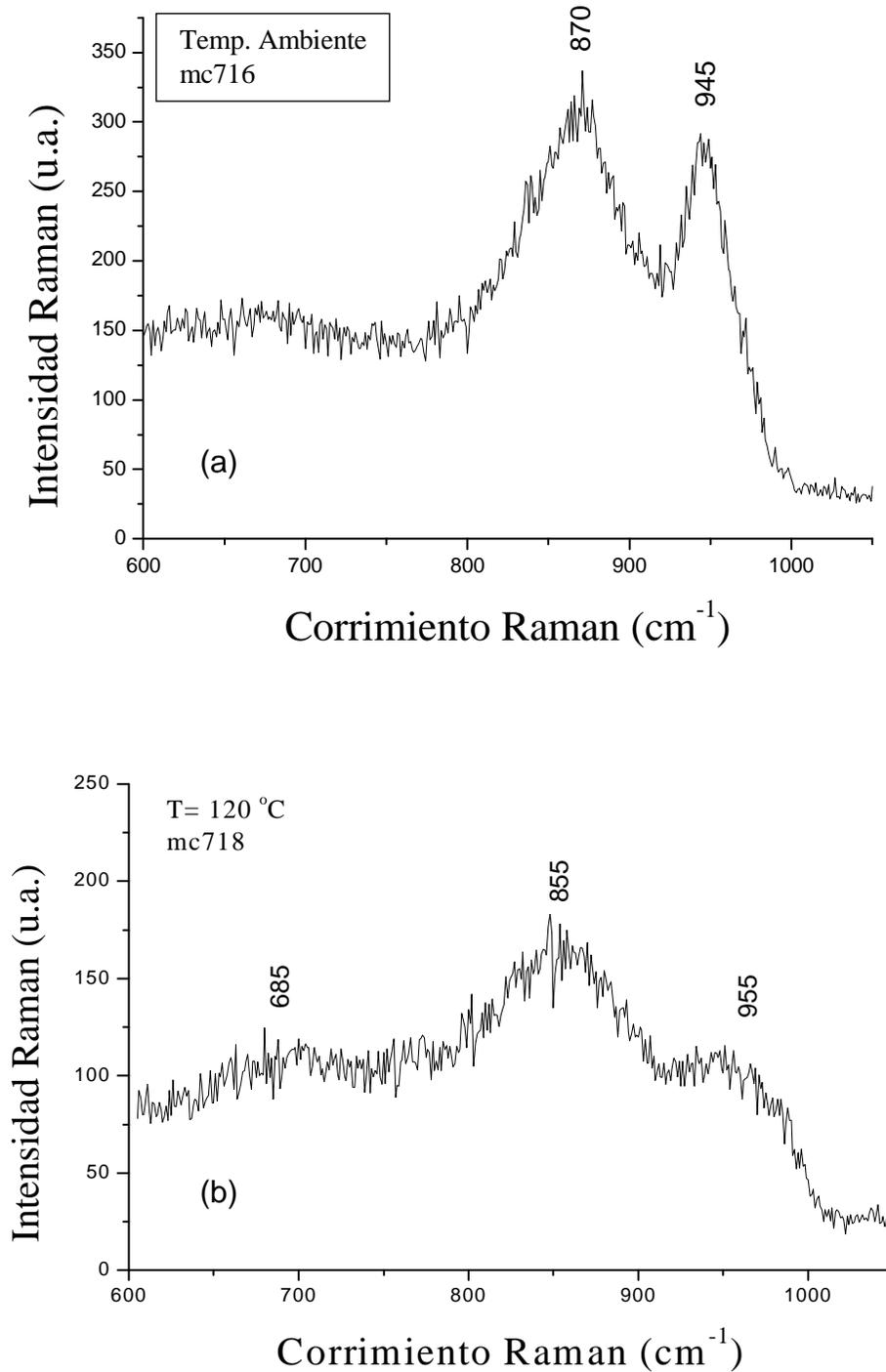


Figura 4.4.2 Espectros Raman para un vidrio tipo B. (a) Temperatura Ambiente, (b) Tratamiento térmico a 120 °C. Ambos espectros se tomaron a 5 mW, utilizando la línea 488 del láser de argón

debe a vibraciones moleculares involucrando al agua presente en la muestra sin tratamiento térmico.

La figura 4.4.3 muestra una serie de espectros Raman que fueron tomados para las muestras B250, B350, B400 y B500. Nuevamente, con el fin de observar sólo el efecto del tratamiento térmico, los espectros se tomaron a baja potencia (5 mW usando la línea 488 nm del láser de Argón). Se puede observar que a 250 °C la muestra cristaliza en la fase ortorombica α -MoO. A esta temperatura el espectro muestra tres picos centrados en 665, 817 y 993 cm^{-1} ; frecuencias que pueden ser asignadas a la presencia de las unidades (OMo₃), (OMo₂) y (OMo) (ver tabla 3.1). En este caso el pico en 993 cm^{-1} da evidencia de la formación de la estructura laminar de la fase cristalina. A las temperaturas de 350, 450 y 500 °C se puede observar que los vidrios cristalizan sin duda alguna en la fase α -MoO₃. A estas temperaturas se observan los tres picos Raman atribuidos a la fase ortorómbica α -MoO₃. Las características de estos tres picos en función de la temperatura son: la intensidad Raman aumenta con la temperatura, mientras que el ancho medio disminuye con ella, lo que indica que la calidad cristalina aumenta.

Adicionalmente, en la figura 4.4.3 se muestra una serie de micrografías que corresponden a las muestras B250, B350, B400 y B500. En esta serie se puede observar la evolución a nivel morfológico, de la superficie de los vidrios tipo B, al ser tratados térmicamente. La morfología superficial de estas muestras evidentemente cambia con la temperatura de tratamiento térmico. En la muestra B250 se puede observar sobre su superficie una distribución aleatoria de líneas, que dan un relieve a la superficie, donde parece haberse agregado material (semillas a partir de las cuales se da el crecimiento de la fase cristalina). A esta temperatura la cristalización ya ha iniciado, según lo indica el resultado de espectroscopía Raman. Por lo tanto, el origen de los picos Raman probablemente se deba al material agregado en esas líneas.

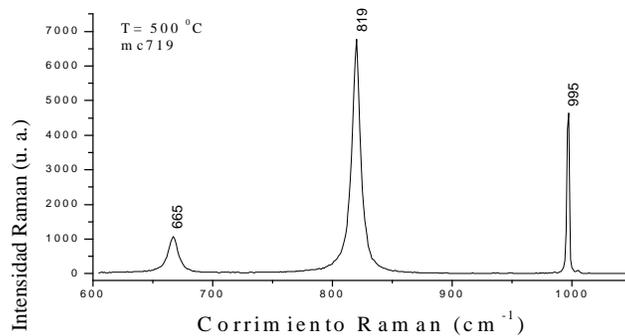
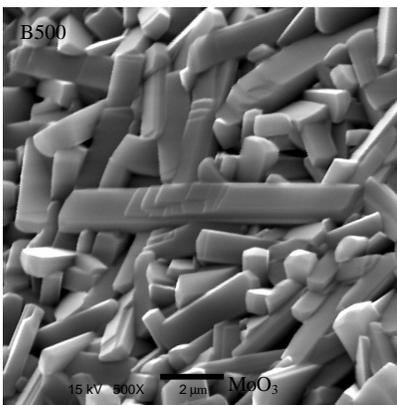
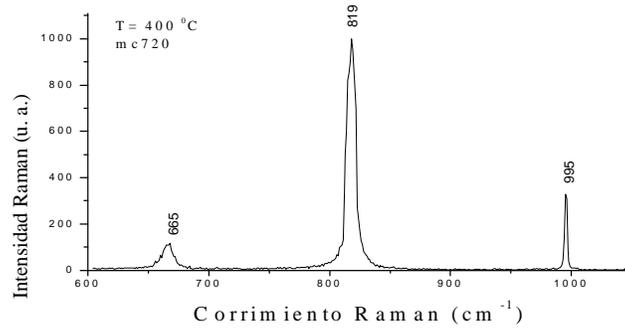
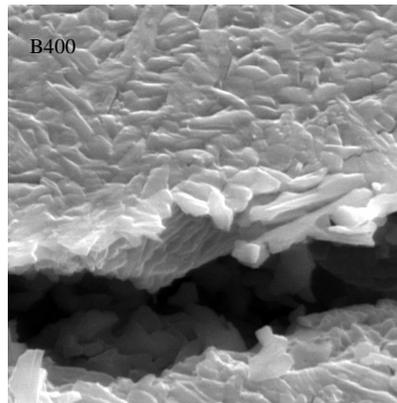
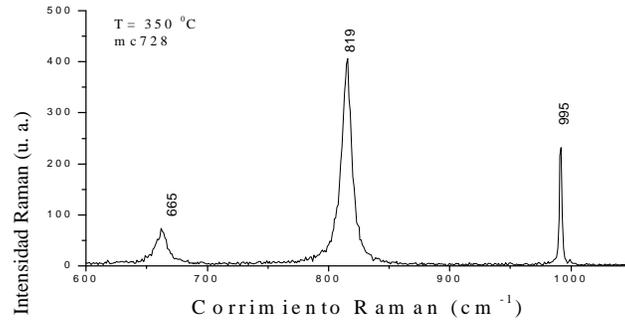
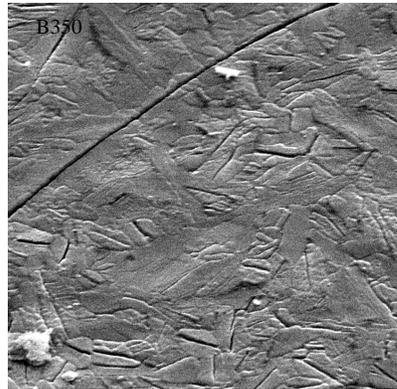
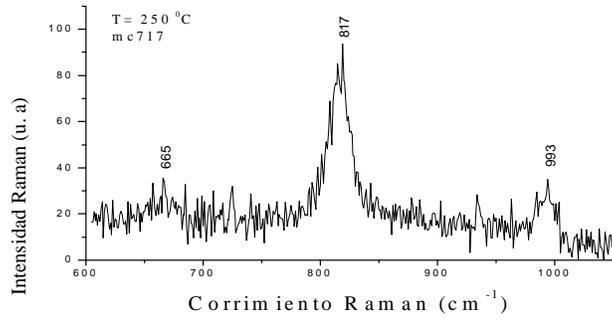
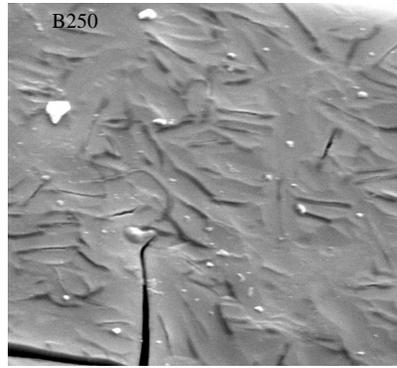


Figura 4.4.3 Micrografías y espectros Raman para vidrios tipo B tratados térmicamente a 250, 350, 400, 500 °C. Todas las micrografías tienen la misma amplificación.

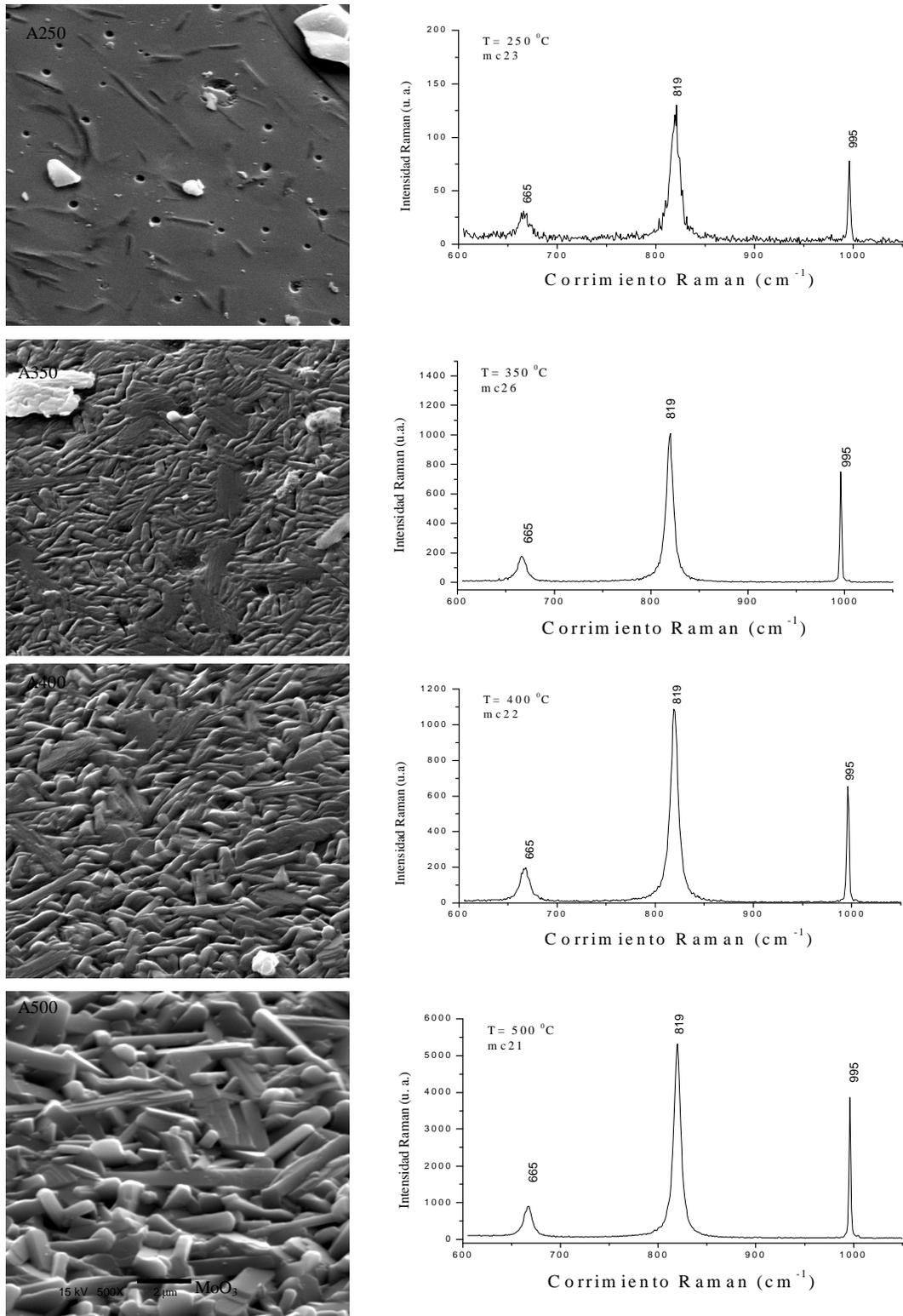


Figura 4.4.4 Micrografías y espectros Raman para vidrios tipo A tratados térmicamente a 250,350,400,500 °C. Todas las micrografías tienen la misma amplificación

En la muestra B350 se pueden encontrar partículas bidimensionales de forma irregular (microcristales) y también se puede identificar a una serie de líneas que parecen ser la frontera de dos microcristales que todavía no se han separado. En la muestra B450 se puede observar al material constituido por un gran número de partículas individuales, casi todas distinguibles unas de otras (microcristales). Los microcristales están orientados al azar en todo el volumen del material. En la micrografía correspondiente a la muestra B500 se puede observar a un gran número de partículas individuales de forma alargada, completamente separadas unas de otras y orientadas al azar. Se puede notar que cada partícula (microcristal) está constituida por varias microláminas alargadas paralelas entre sí. Esto es una evidencia de que los vidrios cristalizan en la fase $\alpha\text{-MoO}_3$, como lo muestra el espectro Raman. Tomando los resultados de espectroscopia Raman y de microscopía electrónica de barrido se nota que la intensidad Raman puede estar relacionada con el tamaño de los microcristales.

La figura 4.4.4 muestra una serie de espectros Raman y micrografías que corresponden a los tratamientos térmicos realizados en los vidrios tipo A (ver tabla 4.4.1). Para estos vidrios, los resultados muestran un comportamiento similar al descrito para los vidrios tipo B. Los espectros Raman indican que los vidrios tipo A también se transforman en la fase cristalina ortorrómbica $\alpha\text{-MoO}_3$. De las micrografías se puede observar también la formación de microcristales alargados cuya conformación laminar (bidimensional) es evidente.

Tamaño promedio de partícula (TPP)

Utilizando microscopía electrónica de barrido, se llevó a cabo un estudio estadístico en los vidrios A y B para determinar el tamaño promedio de partícula (TPP) para las temperaturas de 350, 400 y 500 °C. A estas temperaturas se

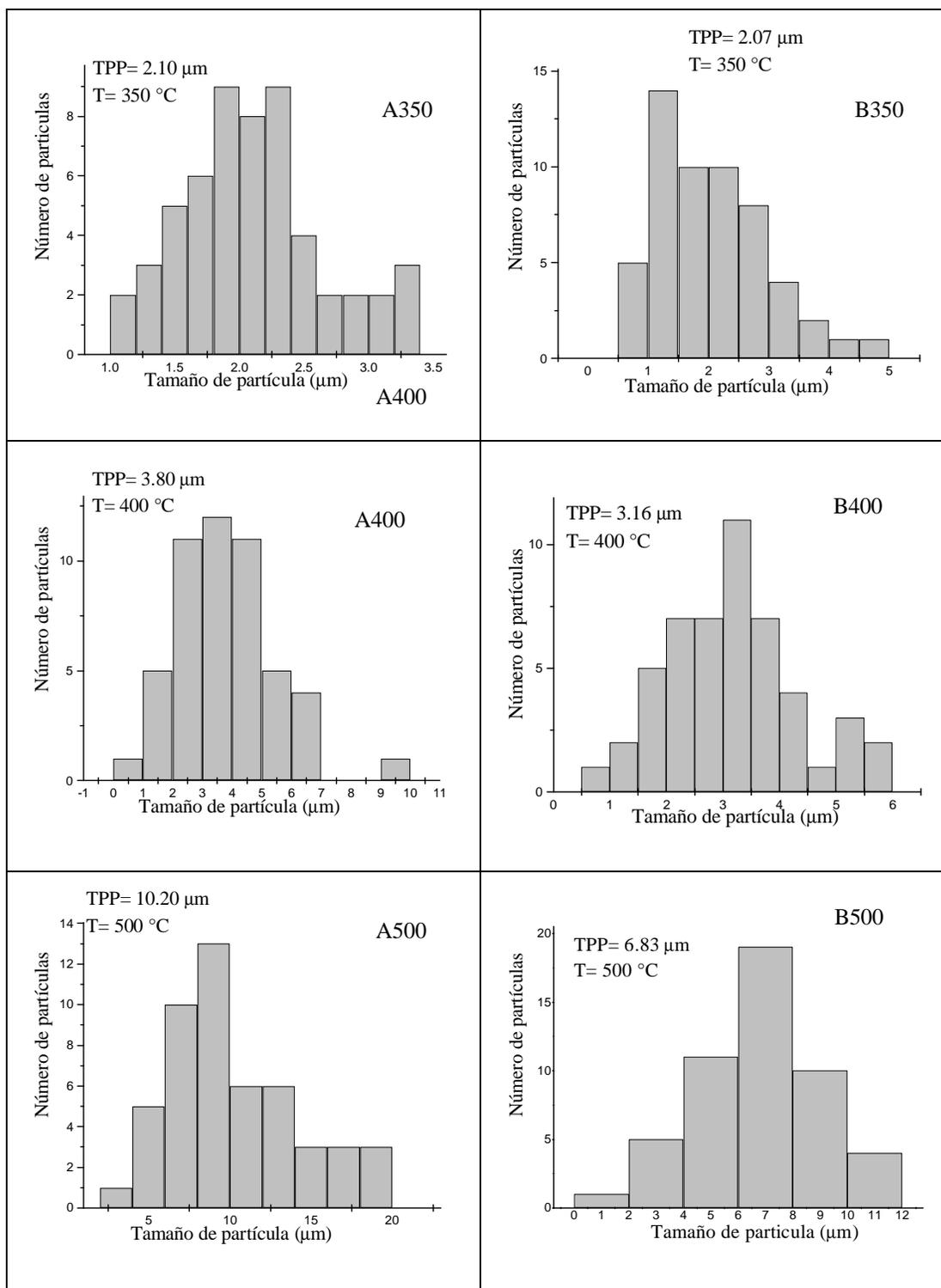


Figura 4.4.5 Histogramas para los vidrios tipo A y B tratados térmicamente a 350, 400 y 500 $^{\circ}\text{C}$

tienen partículas bien definidas, en todos los casos se midió la longitud de esas partículas. Los resultados para los dos tipos de vidrios se muestran en la figura 4.4.5 donde se puede ver que el TPP está en el intervalo entre 2 y 11 μm . El TPP depende de la temperatura de tratamiento térmico. En ambos casos se observa que el tamaño promedio de partícula aumenta con la temperatura. El TPP para el vidrio A es 2.10 μm para la muestra A350, de 3.80 μm para la muestra A400 y de 10.20 μm para la muestra A500. Para los vidrios B son de 2.07, 3.16 y 6.83 μm para B350, B400 y B500, respectivamente. Cabe hacer notar que el tamaño de estos microcristales es comparable con aquellos que crecen en las capas delgadas de MoO_x (tratadas térmicamente a 400 °C), que se describen en la sección 4.2.1

b) Foto-cristalización

Efecto del Foto-oscorecimiento.

Este efecto consiste en el decaimiento en el tiempo de la intensidad transmitida cuando un haz láser atraviesa una muestra. Este efecto se puede registrar midiendo la dispersión Raman en función del tiempo. En la figura 4.4.6 se muestran los espectros Raman que se obtuvieron en función del tiempo, para la banda de 949 cm^{-1} . Se tomó un espectro a baja potencia para que sirviera como referencia. La muestra se mantuvo durante tres horas bajo irradiación láser, al cabo de las cuales se volvió a tomar el espectro. Si comparamos los espectros 4.4.6 (c) y (a), se observa que los espectros Raman tienen la misma forma: prevalecen las bandas en las mismas posiciones. La única diferencia es la intensidad de los espectros (foto-oscorecimiento), confirmándose así que el material no ha sufrido la transición al estado cristalino. Este efecto probablemente se deba a un rearrreglo de las moléculas de agua.

FOTO-OSCURECIMIENTO

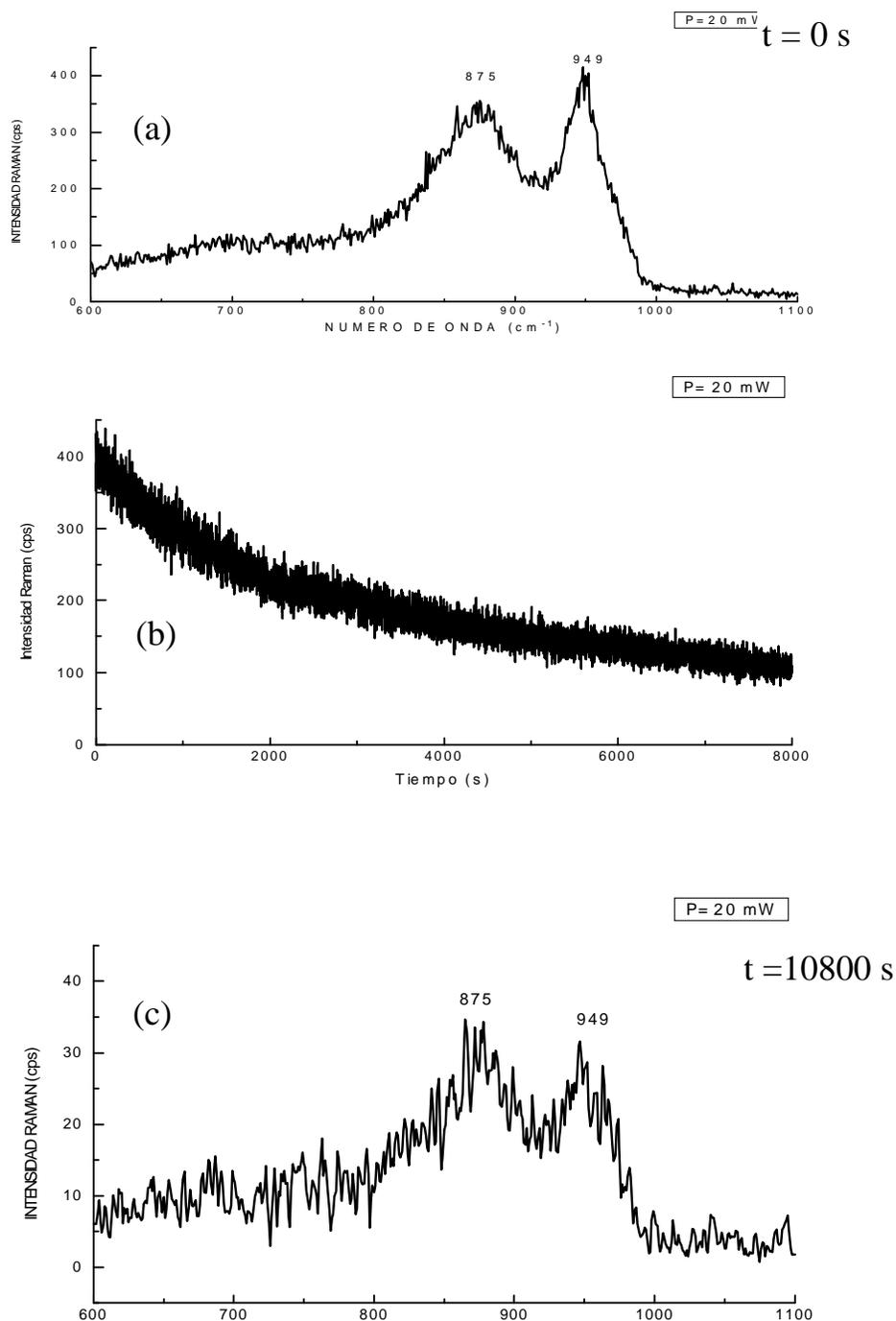


Figura 4.4.6. Foto-oscurcimiento como función del tiempo para MoO_3 , vidrio(B). (a) Espectro Raman de referencia. (b) Foto-oscurcimiento (Intensidad Raman en función del tiempo). (c) Espectro Raman tomado después de 3 horas de mantener irradiándose a la muestra.

- Fase cristalina α - MoO₃

A continuación se presentan los resultados obtenidos en un experimento sobre foto-cristalización inducida por láser en un vidrio tipo B. La evolución estructural del material se estudio mediante espectroscopía Raman, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.1 de este capítulo.. La serie de espectros Raman se presenta en la figura 4.4.7. vidrio de MoO₃ tipo B.

El experimento se llevó a cabo fijando la potencia del láser en 20 mW y se tomó un espectro para verificar el estado amorfo de la muestra a esa potencia (espectro a). Este espectro esta constituido por bandas anchas en (875 y 949 cm⁻¹) que son características de un material amorfo. El efecto del foto-oscurcimiento de la muestra se puede observar en el espectro (b). Los espectros (a) y (b) son los mismos que aparecen en la figura 4.4.6. Inmediatamente después de que se obtuvo el espectro (b), la potencia del láser se incrementó a 40 mW (espectro c). En este espectro se puede observar que las dos bandas (855 y 960 cm⁻¹) se ensancharon y se achataron. Este efecto es el equivalente del observado al tratar térmicamente la muestra a 120 °C (ver figura 4.4.2). Al aumentar la potencia a 70 mW (espectro d), aparecen picos en 817 cm⁻¹ y de 993 cm⁻¹ atribuidos a la fase cristalina α -MoO₃ y un pico en 850 cm⁻¹ atribuido a la fase monoclinica β -MoO₃ (ver tabla 3.1). A la potencia de 90 mW (espectro e) se observan completamente definidos los picos de 664, 819 y 993 cm⁻¹. Esto indica que el material irradiado por el láser ha cristalizado en la fase α -MoO₃. Cuando la potencia se aumenta hasta 100 mW, el único cambio que se observa entre los espectros (f) y (e), es el incremento en la intensidad de los tres picos cristalinos. Este resultado muestra que el aumentar la potencia láser (fotocristalización) es equivalente a incrementar la temperatura (mediante tratamientos térmicos). De esta manera a una potencia de 40 mW la temperatura local debe estar alrededor de 120 °C

para la cual hay pérdida de agua (según las pruebas de DTA y TGA). Al continuar incrementando la

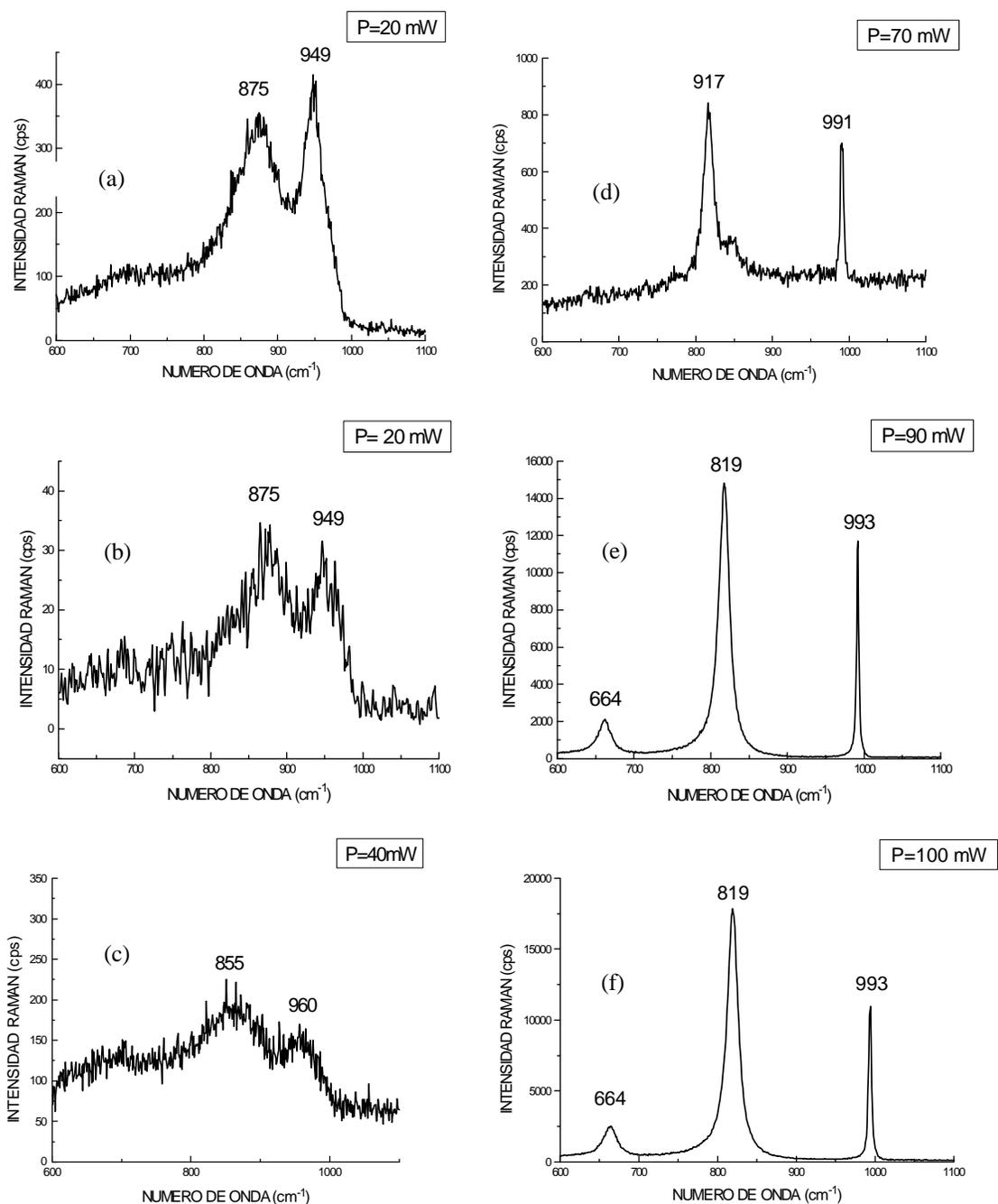


Figura 4.4.7 Espectros Raman para diferentes potencias láser. Se utilizó la línea 514.5 nm de un láser de Argón.

potencia la temperatura local también debe seguir aumentando de tal forma que el material de la zona irradiada va perdiendo el agua. Como consecuencia de esto se tiene la formación de la fase α -MoO₃, como lo indica el espectro (f).

- Mezcla de las fases cristalinas α -MoO₃ y β - MoO₃

A continuación se presentan los resultados de un proceso de foto-cristalización inducida por láser en un vidrio tipo A. La muestra fue irradiada a 514.5 nm. El espectro 4.4.8 (a) fue registrado a una potencia de 10 mW ; se observan las bandas que caracterizan el estado amorfo del vidrio. A una potencia de 40 mW se obtuvo el espectro 4.4.8 (b). Esta potencia sobrepasa el umbral de cristalización estimado en 30 mW para el vidrio (A). El espectro tiene a los picos de 664, 819 y 993 cm⁻¹, asignados la fase α -MoO₃ . Los picos que aparecen en 775, 849 y 901 cm⁻¹ se pueden asociar con la fase cristalina meta-estable β -MoO₃ (tabla 3.1).

Así, a 40 mW se ha inducido una transición de fase en la que coexisten las fases cristalinas α -MoO₃ y β -MoO₃. Al aumentar la potencia a 60 mW, vemos en el espectro 4.4.8(c) que siguen presentes los mismos picos que en 4.4.8(b). Ahora se observa bien definido el pico de 901 cm⁻¹, además la intensidad de todos los picos aumentó. La intensidad entre los picos de 819 y 849 cm⁻¹ cambió, ahora el pico más intenso es el de 849 cm⁻¹ (fase β -MoO₃), con lo cual se puede concluir que la fase que empieza a dominar en el volumen transformado es la fase β -MoO₃. Manteniendo la potencia fija (60 mW) e irradiando a la muestra durante 8 minutos, la razón de intensidades entre los picos de 819 y 850 cm⁻¹ se mantuvo constante (espectro d), no obstante el incremento de la intensidad de todos los picos.

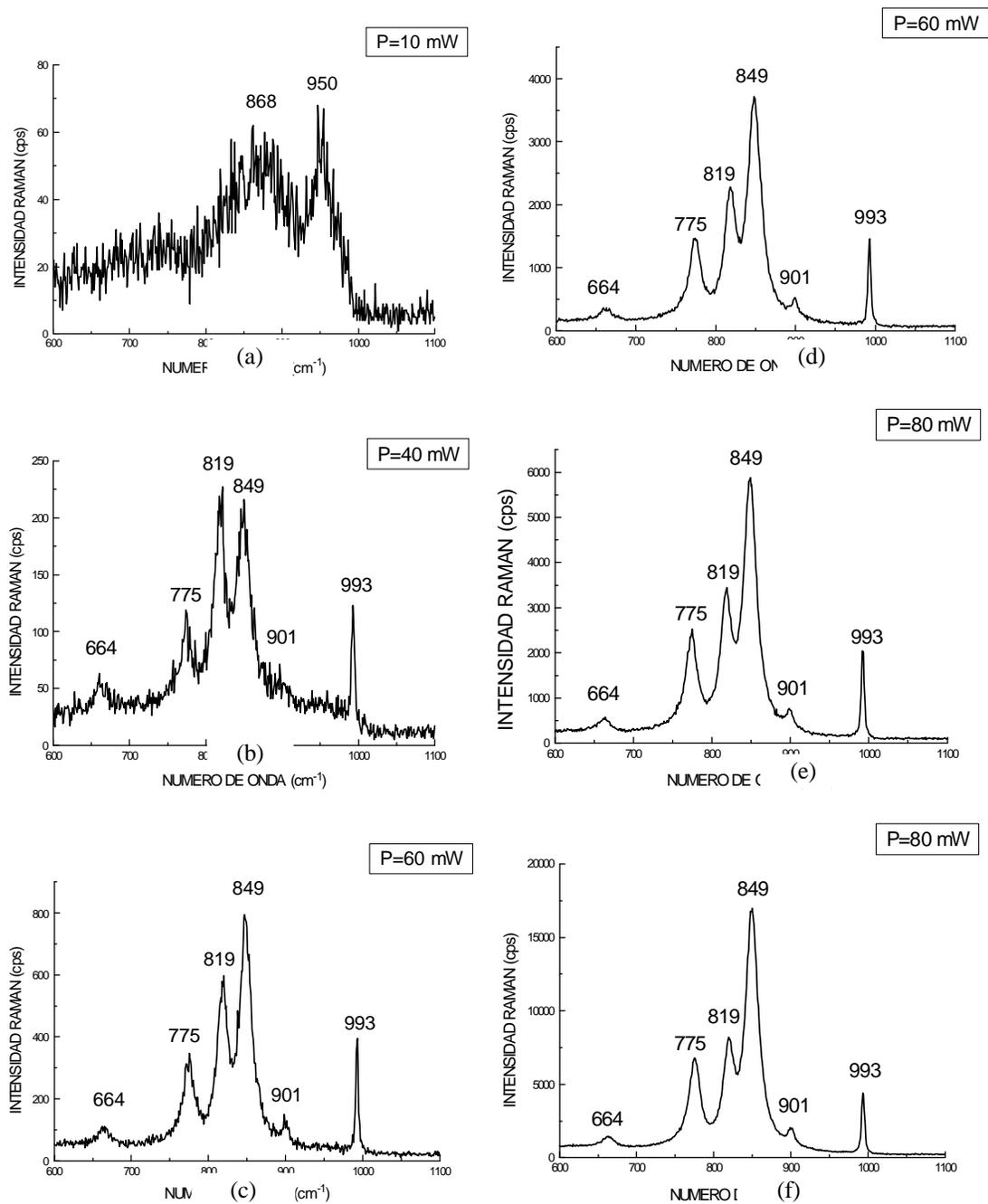


Figura 4.4.8 Cristalización de MoO_3 , vidrio (A). (a) Espectro Raman del material amorfo. (b)-(f) Espectros Raman que muestran la coexistencia de las fases cristalinas : $\alpha\text{-MoO}_3$ y $\beta\text{-MoO}_3$.

Los espectros 4.4.8 (e) y (f) corresponden a una potencia de 80 mW. Nuevamente el único cambio es el aumento de la intensidad de todos los picos. El espectro 4.4.8 (e) corresponde a una potencia de 80 mW y se tomó después de haber mantenido a la muestra bajo irradiación durante una hora. Nuevamente la razón de intensidades entre los picos de 849 cm⁻¹ y 819 cm⁻¹ se mantiene sin cambio. Esto permite concluir que hay un intervalo de potencia (temperatura) para la cual es estable la fase la fase β-MoO₃. Por lo tanto el volumen cristalizado por el láser es una mezcla de fases de α-MoO₃ + β-MoO₃. Cabe mencionar que los vidrios tienen superficies irregulares lo cual hace difícil poder tener en todos los experimentos las mismas condiciones de focalización. La aparición de la fase β-MoO₃ en este caso debe estar asociada al contenido de agua en el vidrio [24], así como también a la temperatura alcanzada en la zona irradiada.

c) Cinética de cristalización

La figura 4.4.9 muestra el resultado de un experimento sobre la cinética de cristalización en un vidrio tipo B. Se utilizó la línea 488 nm del láser de argón, manteniendo la potencia en 60 mW. Se midió la intensidad del pico de 819 cm⁻¹. Se utilizó el modelo de Avrami (descrito en la sección anterior) para interpretar los mecanismos de nucleación y crecimiento.

Al ajustar los datos experimentales con la ecuación 4.3.1 se obtuvieron los siguientes valores para los parámetros de ajuste: $n = 0.93$ y $k = 9 \times 10^{-3}$. El valor de n es cercano a uno, por lo tanto de la tabla 4.3.1 y usando la ecuación 4.3.3 se puede concluir que el crecimiento es bidimensional, controlado por difusión y con núcleos preexistentes.

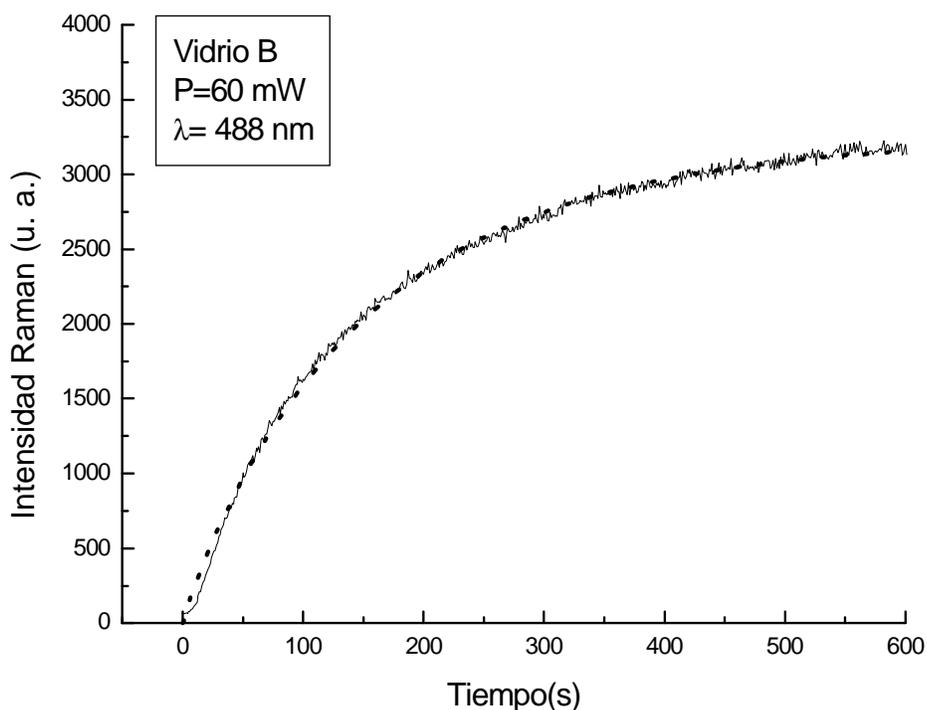


Figura 4.4.9. Intensidad Raman medida para el pico de 819 cm^{-1} al cristalizar un vidrio tipo B, con la línea 488 nm del láser de argón. La curva de ajuste se obtuvo con la ec. 4.3.1

En la tabla 4.4.2 se presentan los valores de los parámetros n y k , al haber ajustados los datos experimentales utilizando la ecuación 4.3.1. Los valores de k y n corresponden a los experimentos realizados en las capas delgadas de MoO_3 (figura 4.1.3), los vidrios de $\text{TiO}_2\text{: Co}$ (figura 4.3.4) y los vidrios de $\text{MoO}_3\text{:H}_2\text{O}$ (figura 4.3.9).

Comparando el valor de k (que da la rapidez de cristalización) para las tres muestras podemos observar que la cristalización para el caso de la capa delgada es más rápida que para ambos vidrios. De esta manera se ve que la

dimensionalidad (bulto o capa delgada) de los materiales juega un papel determinante en el proceso de cristalización.

Tabla 4.4.2. Parámetros de ajuste utilizando el modelo de Avrami

Parámetro de ajuste	Capa MoO ₃	Vidrio MoO ₃ : H ₂ O	Vidrio TiO ₂ :Co
K	0.24	9x10 ⁻³	1.04x10 ⁻²
n	0.37	0.93	0.86

Finalmente, tomando en cuenta la ecuación 4.3.3 y la tabla 4.3.1 el valor de n (0.37) para el caso de la capa delgada indica que el crecimiento es unidimensional, controlado por difusión y con núcleos pre-existentes.

Referencias

- [1] M. Abu El-Oyoun, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 2211(2000)
- [2] E. Haro-Poniatowski, R. Rodríguez-Talavera, M. de la Cruz Heredia, O. Cano Corona, J. Mater. Res. **9**, 2102 (1994)
- [3] 18. P.P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini and A. Montenero. J. Mater. Science, **28**,177 (1993)
- [4] M. Avrami, J. Chem. Phys: **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177(1941)
- [5] R. Beattie and T. R. Gilson, J. Chem. Soc. A., Inorg. Phys. Theor. 2322 (1969)
- [6] E. M. McCarron III, J. Chem. Soc.,Chem. commun., (1986) 336
- [7] K. Witke, D. Klaffke, A. Skopp and J.P. Schreckenbach, J. Raman spectroscopy, **29**, 411 (1998)
- [8] Pui-Kwong Chan, Timothy Hart, Applied Optics, **28**, 1685-1691 (1989)
- [9] H. W. Lo and A. Compaan, J. Appl. Phys. **51**, 1565(1980)
- [10] M. Balkanski, R. F. Wallis and E. Haro, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983)
- [11] C. Julien, A. Khelifa, O.M. Hussain, G. A. Nazri, J. Crystal Growth, **156**, 235 (1995)
- [12] E. Haro-Poniatowski, C. Julien, B. Pecquenard, J. Livage, M. A. Camacho-López, J. Mat. Res. **13**, 1033 (1998)
- [13] R. J. Colton, A. M. Guzman and J. W. Rabalais, J. Appl. Phys. **49**, 409 (1978)
- [14] P.F García, E. M. McCarron III, Thin Solid Films, **155**, 53 (1987)
- [15] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín y A. Sánchez-Pineda, Applied Surface Science, **137**, 38 (1999)
- [16] N. Anwar, C. A. Hogarth, R. Bulpett, J. Mater. Sci. **24**, 3087 (1989)
- [17] L. E. Firment, A. Ferretti, Surf. Sci. 129, **155** (1983)

- [18] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K. A. Rodgers and J. M. Seakins, *J. Raman Spectroscopy*, Vol 26, 57-62 (1995)
- [19] R. Rodríguez-Talavera, S. Vargas, R. Arrollo-Murillo, R. Montiel-Campos, E. Haro-Poniatowski, *J. Mater. Res.*, **12**, 439 (1997)
- [20] S. Vargas, R. Arrollo-Murillo, E. Haro-Poniatowski, R. Rodríguez, *J. Mater. Res.*, **14**, 3932 (1999)
- [21] J. C. Parker, R. W. Siegel, *J. Mater. Res.*, **5**, 1246 (1990)
- [22] J. W. Christian, in : *The theory of transformations in Metals and alloys Equilibrium and General Kinetic Theory*, Pergamon Press, Oxford, 1975, p. 19
- [23] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, T. C. Damen, *Phys. Rev.*, 154,522 (1967)
- [24] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J. C. Lassègues, *Spectrochimica Acta Part A*, 51 (1995) 1323-1344

CAPITULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un estudio sobre transiciones de fase de tipo estructural en algunos óxidos metálicos de transición. Los resultados demuestran que la espectroscopia Raman es una técnica poderosa para caracterizar, “in situ” o “ex situ”, los cambios sufridos por los materiales cuando sus propiedades estructurales se ven modificadas por algún agente externo. De esta manera, la espectroscopía Raman se usó como la técnica principal para caracterizar los cambios estructurales en los procesos de cristalización inducidos en un horno convencional o por irradiación láser.

A continuación se presentan las conclusiones para cada uno de los materiales que se analizaron en este trabajo.

Capas delgadas de MoO₃ (Evaporación)

En este caso se estudió la cristalización inducida por láser. El estudio por espectroscopía Raman “in situ”, de la evolución estructural en función de la potencia láser, reveló la existencia de un umbral de cristalización dependiente de la longitud de onda del láser. Utilizando el método de las intensidades Stokes y anti-Stokes, se estimó la temperatura asignada centro del área irradiada por láser. Para potencias por arriba del umbral de cristalización, el proceso de cristalización mostró una dependencia en el tiempo. De esta forma la cinética de cristalización se analizó utilizando el modelo de Avrami, mediante el cual se determinaron los mecanismos de nucleación y crecimiento en el proceso de cristalización. Un análisis de la intensidad Raman en función de la potencia mostró que la zona irradiada por el láser cristalizó sin ambigüedad alguna en la fase ortorómbica α -MoO₃.

Capas delgadas de MoO_x

En este caso, la transición al estado cristalino fue inducida por láser y también por tratamientos térmicos en un horno convencional. Por EDS se determinó que las capas de partida tenían una composición cercana a la del dióxido de molibdeno (MoO₂). Para la cristalización inducida en un horno, los resultados mostraron que las capas sufren un proceso de oxidación previo al proceso de cristalización. En el caso de la foto-cristalización los resultados de espectroscopía Raman revelaron la existencia de un umbral de cristalización dependiente del tipo de sustrato en el que fueron depositadas las capas. Un análisis de la evolución estructural en función de la densidad de potencia láser, permitió determinar las fases cristalinas presentes en los puntos irradiados por el láser. Para capas sobre vidrio se indujo la fase α -MoO₃, mientras que para las depositadas sobre silicio se encontró una mezcla de fases α -MoO₃ + β -MoO₃. Mediante experimentos de luz transmitida se pudieron observar los efectos de foto-esclarecimiento y foto-oscuramiento, dependiendo de la densidad de potencia incidente. Por microscopía electrónica de barrido se pudo observar la formación de microcristales (dentro del área irradiada por el láser) al irradiar a densidades de potencia por arriba del umbral de cristalización.

Vidrios de TiO₂: Co

En este caso se estudió el efecto del dopante en el proceso de foto-cristalización. Los resultados de espectroscopía Raman permitieron identificar un umbral de cristalización dependiente del contenido en cobalto. La evolución estructural reveló la transición amorfo-anatasa y para la máxima potencia utilizada el punto irradiado por el láser cristalizó en una mezcla de fases anatasa y rutilo. Cálculos de temperatura mostraron la dependencia de ésta con el contenido en cobalto. Un análisis de la cinética de cristalización utilizando el modelo de Avrami mostró que el valor de la constante k está relacionado al efecto de volumen en el proceso de cristalización.

Vidrios de MoO₃ hidratado

Para la cristalización inducida en un horno convencional los resultados mostraron la existencia de un estado amorfo de alta temperatura. El material cristalizó en la fase α -MoO₃ a partir de una temperatura de 250 °C. Una estadística sobre el tamaño promedio de partícula reveló un incremento del tamaño de los microcristales al aumentar la temperatura. En el proceso de foto-cristalización se determinó un umbral de cristalización. Dependiendo del contenido de agua, estas muestras pueden cristalizar en la fase pura α -MoO₃ o en una mezcla de fases α -MoO₃ y β -MoO₃. El efecto del foto-oscurcimiento se da para potencias que están por debajo del umbral de cristalización.

Conclusiones generales

- 1) El estudio de la foto-cristalización a permitido identificar en los cuatro materiales la existencia de un umbral de cristalización, que depende en cada caso, de las propiedades particulares del material de partida.
- 2) La evolución estructural siguió dos caminos en la transición hacia el estado cristalino. Uno es la transición directa del estado amorfo a la fase cristalina estable del material. El segundo es la transición del estado amorfo a una combinación de fases (fase estable + fase metaestable). El camino seguido depende del proceso mediante el cual se induce la cristalización y de las propiedades de cada material.
- 3) Utilizando el modelo de Avrami para analizar la cinética de cristalización, se determinó el mecanismo de nucleación y crecimiento en el proceso de foto-cristalización. Además, se mostró que la dimensionalidad (capa delgada o volumen) de los materiales juega un papel importante en el proceso de

cristalización. La cristalización es más lenta para el material en bulto (vidrios).

- 4) A 400 °C los vidrios ($\text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O}$) y las capas (MoO_x) cristalizan en la fase ortorrómbica. El tamaño de los microcristales que crecen en cada muestra es similar y su característica laminar se pone de manifiesto en las imágenes de SEM.
- 5) Hay efectos característicos de cada material como foto-oscuramiento, foto-esclarecimiento, oxidación, que dependen de las propiedades de particulares de los materiales de partida.
- 6) En general, los experimentos de foto-cristalización se pudieron controlar mejor en el caso de las capas delgadas. En cambio en los vidrios se tuvieron problemas, principalmente para controlar las condiciones de focalización.
- 7) En este trabajo hemos demostrado que los cuatro materiales se pueden transformar desde el estado amorfo hasta el estado cristalino, utilizando un láser continuo a potencias o densidades de potencia relativamente bajas. Esto hace que los cuatro materiales tengan en principio potenciales aplicaciones en medios de grabado por cambio de fase.

Perspectivas

Investigar los procesos de foto-cristalización inducidos por láser pulsado en capas delgadas de MoO_3 , buscando inducir ambas transiciones, amorfo-cristal y cristal-amorfo.

Trabajar sobre un modelo que relacione el tamaño de microcristal con la intensidad Raman, para los vidrios de $\text{MoO}_3:\text{H}_2\text{O}$

PUBLICACIONES

Y

CONGRESOS

Publicaciones

Laser-induced structural transformations in MoO₃ investigated by Raman spectroscopy, E. Haro-Poniatowski, C. Julien, B. Pecquenard, J. Livage, **M. A. Camacho-López**, Journal of Materials Research, **13**, (1998)

Raman studies on laser induced crystallization of Co(II) doped titania : Effect of the dopant concentration. **M. A. Camacho-López**, S. Vargas, R. Arrollo, E. Haro-Poniatowski, R. Rodríguez, Optical Materials, 20, 43-50(2002).

Structural transformations in MoO_x thin films grown by pulsed laser deposition, . **M. A. Camacho-López**, L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, enviado a Applied physics A.

En sus diferentes etapas este trabajo se ha presentado en los siguientes congresos :

Transiciones de fase inducidas por láser en capas delgadas de MoO₃ depositadas por ablación láser, E. Haro Poniatowski **M. A. Camacho-López**, L. Escobar-Alarcón XLIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Física, Puebla, Puebla, 29 de Octubre al 3 de Noviembre

Grabado por láser en capas delgadas de MoO₃. **M. A. Camacho-López**, L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, PRIMER SIMPOSIUM SOBRE “LA ÓPTICA EN LA INDUSTRIA”, 11-13 de Julio del 2001, celebrado en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P.

Estudio Raman de la transición de fase amorfo-cristal en vidrios de MoO_3 , **M. A. Camacho-López**, L. Lartundo-Rojas, E. Haro Poniowski, XLIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Física del 15 al 19 de Octubre del 2001 en la ciudad de Morelia, Michoacán.

Caracterización del proceso de cristalización de películas delgadas de MoO_x amorfo obtenidas por ablación láser. **M. A. Camacho-López**, L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniowski, XLV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Física del 28 de Octubre al 01 de Noviembre del 2002 en la ciudad de León, Guanajuato.