

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS



TESIS DOCTORAL

**Cristalización y caracterización de óxidos de molibdeno
(α -MoO₃) nano y microestructurados.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

María Eva Nieto Piñero

DIRECTORAS

María del Sol López de Andrés
Rosalía Serna Galán

TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE

MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

Programa de Doctorado en Geología e Ingeniería Geológica

Cristalización y caracterización de óxidos de molibdeno (α - MoO_3) nano y microestructurados.

Memoria presentada para optar al grado de doctora en geología por:

María Eva Nieto Piñero

Directoras:

María del Sol López de Andrés

Rosalía Serna Galán

Madrid, 2024



U N I V E R S I D A D
COMPLUTENSE
M A D R I D

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. _____,
estudiante en el Programa de Doctorado _____,
de la Facultad de _____ de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

y dirigida por: _____

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a ____ de _____ de 20__

María Eva Nieto Piñero
Fdo.: _____
Firmado digitalmente
por María Eva Nieto
Piñero
Fecha: 2024.12.06
18:52:56 +01'00'

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

*A mi familia, por creer que lo lograría,
más que yo.*

«Hay que reírse cuando dicen que la ciencia fracasa.

*Tontería: lo que fracasa es la mentira;
la ciencia marcha adelante, arrollándolo todo».*

Pío Baroja

AGRADECIMIENTOS

Cuando era pequeña mis padres me regalaron una colección de rocas y minerales, entre las que había una pumita. Mi madre me llevó al baño y, tras llenar el lavabo de agua, la echó al agua para que viese una cosa increíble: ¡esa roca flotaba! Tras tal hallazgo, yo hice lo lógico y tiré todas para ver si alguna más lo hacía. Veinticinco años después, sigo haciendo lo mismo. He dejado el baño de mi casa para meterme en un laboratorio, pero en esencia sigo siendo esa niña fascinada por cualidades que acaba de descubrir.

A lo largo de todo ese tiempo, he dado tumbos por la ciencia sin saber qué hacer. De aquí para allá hasta que, con una pizca de suerte, llegué al Instituto de Óptica. Por eso, estas líneas de agradecimiento tienen que empezar con la investigadora que decidió dar una oportunidad a la geóloga que había llegado a un grupo de físicas. Muchas gracias, Rosalía, por enseñarme tanto y por animarme a hacer este trabajo. También quiero dar las gracias a Sol, por ser mi lazo que no me separa de la geología y por salvarme de más de un atolladero.

Una vez escuché que lo mejor de la ciencia son los científicos. Bueno, no era exactamente así, pero en mi caso es cierto. Este trabajo no hubiera sido el mismo sin todos mis compañeros del GPL, desde los senior a los estudiantes de máster, con los que he tenido el gusto de compartir este camino. En especial, quiero agradecerle su apoyo a Fátima, que fue quien me recibió el día que llegué y quien me enseñó a moverme por el laboratorio como por la cocina de mi casa. Y también a mis compañeros de peripecias, con quienes no solo he compartido trabajo sino también mucho café: Marina, Fernando, Gonzalo, Irene, Giulio, Carlota, Andrés, Cristina, Sara, Rocío, Noemí...

En estos años he tenido la suerte de poder viajar más que en toda mi vida junta y quiero dar las gracias a Jan e Ian por haberme acogido en Praga y París respectivamente.

También a Martin y Emrick, que fueron quienes me tuvieron revoloteando por el laboratorio tratando de aprender lo que hacían. Estas dos estancias han sido de las mejores experiencias de mi vida y no hay un día que no eche de menos estar en esas dos ciudades tan maravillosas.

Todo el mundo sabe que la tesis es un camino largo y duro. Y así ha sido. Por suerte yo cuento con el apoyo incondicional de quienes me regalaron mi primera colección de minerales: mis padres. Sin ellos y sin el esfuerzo que han puesto siempre en mi educación esto sería, no imposible, pero sí mucho más difícil. Gracias por creer siempre en mí y por demostrar lo muy orgullosos que siempre estáis de cada pequeño paso que doy. Gracias a mi hermano también, con quien comparto el amor por la ciencia desde que tenemos uso de razón. A David, por seguirme en cada locura nueva que intento para asegurarse de que si me caigo vuelva a levantarme.

Y, finalmente, gracias a la niña que tiraba piedras al lavabo, a la adolescente que soñaba con ser científica, a la geóloga recién graduada que, aunque perdida, seguía caminando...

Lo habéis conseguido.

¿Cuál es el siguiente paso? No lo sé, pero seguiremos hacia adelante.

ÍNDICE

RESUMEN	13
SUMARY	19
1. INTRODUCCIÓN	23
1.1. La ciencia de los materiales	25
1.2. Los materiales 2D	26
1.3. El trióxido de molibdeno (MoO ₃)	29
1.4. Propiedades ópticas	39
1.5. Dopado de tierras raras	43
1.6. Antecedentes, motivación y objetivos	46
2. MÉTODO EXPERIMENTAL	51
2.1. Preparación de las muestras	53
2.1.1. Selección y preparación de los materiales	53
2.1.2. Depósito por PLD	58
2.1.3. Tratamiento térmico	65
2.1.4. Metodología para el dopado con tierras raras (Eu)	67
2.2. Caracterización	69
2.2.1. Elipsometría espectroscópica de ángulo variable	69
2.2.2. Espectrofotometría lineal de transmisión	72
2.2.3. Fotoluminiscencia	74
2.2.4. Microscopía óptica	76
2.2.5. Microscopía de fuerza atómica	77
2.2.6. Otros métodos de caracterización	78
3. DEPÓSITO Y CRISTALIZACIÓN	89
3.1. Muestras realizadas	91
3.1.1. Serie N: estudio en función del espesor	94
3.1.2. Serie M: estudio de los efectos del recubrimiento de Al ₂ O ₃	95
3.1.3. Serie HV: estudio en función de la energía	96
3.1.4. Serie O2: estudio del depósito en atmósfera de oxígeno	97
3.1.5. Serie EN: estudio en función del calentamiento	98
3.1.6. Series ESO, SIO, Qz, Saph y Mica: estudio de diferentes sustratos	98

6.2. Estudio de la concentración de iones de Eu por RBS	215
6.3. Evolución de la fotoluminiscencia en función del tratamiento térmico	218
6.4. Conclusiones parciales	223
7. CONCLUSIONES	227
7.1. Conclusiones finales	229
ANEXOS	239
i. Listado de acrónimos	241
ii. Índice de figuras	245
iii. Índice de tablas	257
iv. Contribución científica	259
REFERENCIAS	263

RESUMEN

Desde el descubrimiento revolucionario del grafeno, hace ya diez años, el mundo de la ciencia de materiales se ha volcado en la investigación de los materiales 2D. En este grupo cabe destacar los estudios sobre los llamados óxidos de metales de transición (TMOs), compuestos caracterizados por un crecimiento cristalino en forma de capas exfoliables, separadas por fuerzas de van der Waals. Además, poseen una absorción muy baja en el rango del espectro visible de la luz, lo que se traduce en un comportamiento transparente para el ojo humano, pero con una absorción aumentada en el ultravioleta. Sus propiedades físicas y estructurales convierten estos semiconductores en potenciales componentes en nanodispositivos ópticos y electrónicos, como pueden ser las pantallas táctiles, sensores de luz o las células solares.

En este contexto se inicia el presente trabajo de tesis doctoral en la que se retrata el proceso de depósito, cristalización y caracterización de la molibdita rómbica (α -MoO₃) cuando esta se encuentra a una escala micro y nanocristalina.

El molibdeno (Mo) es un metal de transición que, aunque tiene una concentración bastante baja en la corteza terrestre, es superior a la de otros elementos usados clásicamente en fotónica, como el oro o el bismuto. Es un material muy estable pero que forma múltiples compuestos y de los cuales solo dos son óxidos estables: la tugarinovita (MoO₂) y la molibdita (MoO₃). Siendo este segundo el más abundante y estable, posee diferentes polimorfos, la mayoría metaestables, como la β -MoO₃ de estructura monoclinica y h-MoO₃ hexagonal. Sin embargo, existe un polimorfo estable de estructura rómbica conocida como α -MoO₃ el cual ha sido el foco de un creciente interés en los últimos años.

Esta fase se caracteriza por una estructura dipiramidal de cristales alargados y aplanados según (001) que permiten la exfoliación mecánica de láminas de muy pocos nanómetros (estructuras 2D). Además de ser anisótropo y birrefringente, tiene un frente de absorción próximo a 3 eV, siendo transparente en el rango visible de la luz y en el infrarrojo cercano. La mayoría de los estudios a cerca de este material se han realizado sobre escamas exfoliados de morfologías irregulares o bien láminas delgadas nanocristalinas. Las láminas exfoliadas de forma mecánica poseen la ventaja de dar lugar a estructuras grandes y monocristalinas; sin embargo, su tamaño y forma son aleatorios y dependen de la mecánica de la exfoliación, lo que los hace poco adecuados para la integración real en dispositivos electrónicos. Y, por otro lado, las láminas nanocristalinas sí permiten esta fácil integración, pero su comportamiento óptico se parece más al de un material amorfo que al cristalino del MoO_3 , lo que dificulta el estudio de la anisotropía que caracteriza este material.

Por tanto, en este trabajo se presenta un método sencillo y eficaz para obtener láminas delgadas formadas por monocristales en la escala de las micras en lugar de los clásicos nanocristales. Con estas dimensiones y al formar láminas delgadas podemos tener un estudio de las propiedades ópticas en estructuras realmente integrables en dispositivos ópticos y electrónicos.

Como se indicado, la molibdita es un mineral relativamente escaso en la corteza terrestre, por lo que la mayoría de estudios científicos se realizan mediante fases sintéticas del material, mediante la oxidación de molibdeno metálico o a partir del disulfuro de molibdeno (MoS_2). Las muestras que componen este estudio se realizaron mediante ablación por láser de luz pulsada (PLD) en la que se utilizó un láser de alta potencia (193 nm de longitud de onda) enfocado en el interior de una cámara de vacío y sobre un blanco de MoO_3 policristalino. El PLD es una técnica de evaporación física que permite el

depósito de láminas de espesores nanométricos. El spray de átomos generado se adhiere a un sustrato, normalmente silicio, dando lugar a la lámina continua. Algunas propiedades de las láminas, como el espesor o la transparencia pueden modificarse fácilmente desde su depósito, manipulando los parámetros fundamentales de: energía, tiempo de depósito y atmósfera de la cámara.

Las láminas resultantes no presentan estructuras observables a simple vista ni mediante microscopía óptica. Sin embargo, al calentar las láminas se producen cambios evidentes en ellas. Las láminas que inicialmente son opacas, a 200°C se vuelven transparentes, y tras un tratamiento térmico de 1h a 250°C empezamos a ver núcleos cristalinos. A medida que aumentamos el tiempo de calentado estos cristales aumentan de tamaño y número hasta cubrir la mayor parte de la superficie de la lámina. Su tiempo de saturación depende del espesor de la lámina y del tipo de horno empleado. Sin embargo, a 300° se produce pérdida de material, por lo que no es recomendable. También se comprueba una relación directa entre la velocidad del calentamiento y el tamaño cristalino.

Una vez obtenidos los cristales se realizó la caracterización de los mismos, para la cual se usaron múltiples técnicas estructurales, composicionales y ópticas.

La primera de estas técnicas fue la difracción de rayos X, realizada sobre las muestras en sus diferentes estados de cristalización. De ellos se puede corroborar que las muestras recién depositadas son amorfas y que al iniciarse la cristalización se obtienen los espaciados correspondientes a la fase rómbica de la molibdita. Estos resultados unidos a la espectroscopía Raman polarizada y la difracción mediante microscopía electrónica de transmisión, determinó que las láminas están fundamentalmente formadas por monocristales de α -MoO₃, orientados verticalmente en el plano (010) y con una gran calidad cristalina. Además, estas estructuras pueden englobarse dentro de los materiales

2D dado que su perfil topográfico muestra que sus dimensiones planares son del orden de las 10 μm , mientras que el espesor es nanométrico.

El análisis composicional se inició con una serie de espectros XPS de una muestra en su fase amorfa y cristalizada. En el rango de energía correspondiente al nivel Mo 3d se observa la presencia de dos señales: una correspondiente al estado de oxidación Mo^{6+} , estado estable y estequiométrico que se relaciona con el MoO_3 ; y otra correspondiente a Mo^{5+} , estado subestequiométrico. También se identificó la presencia de grupos OH^- en la superficie de las muestras, posiblemente debidos a fallos en el sistema de vacío durante el depósito. Esta composición y el proceso de oxidación de las muestras también se caracterizó mediante técnicas de haz de iones (RBS, NRA y ERDA).

En la caracterización óptica se observó el importante efecto de la presencia de oxígeno en la cámara sobre la transparencia de las muestras. También se determinó el cambio que se produce durante el tratamiento térmico cuando las láminas, opacas en su inicio, se vuelven transparentes y cómo las constantes ópticas del material se acercan a las reseñadas en la bibliografía a medida que avanza la cristalización. Sin embargo, estas constantes ópticas no llegan a ser exactamente iguales a las de la referencia debido a los efectos de la anisotropía de los cristales. Estos fueron estudiados mediante elipsometría con un modelo uniaxial basado en la matriz de Mueller y FTIR.

Finalmente, dado que el MoO_3 no posee fenómenos de fotoluminiscencia, se llevó a cabo un dopado con iones de Eu^{3+} con el objetivo de incorporarlos en la estructura de los cristales de para producir emisión al excitarlo mediante la incidencia láser. Se reseñaron los efectos del retraso de los procesos de cristalización de las muestras, directamente relacionados con la cantidad de dopante, y la evolución de la emisión a lo largo de todo el tratamiento térmico. El desplazamiento del pico probablemente se debe al diferente

entorno cristalino en el que se encuentra el ion de Eu^{3+} que pasa del cúbico en Eu_2O_3 al rómbico en MoO_3 .

Los cristales resultantes de todo el estudio muestran unas características, ópticas, estructurales y composicionales óptimas para su posible desarrollo dentro de dispositivos ópticos y electrónicos. Demostrando así, su interés dentro de las ciencias de materiales y de cara a futuros proyectos.

SUMMARY

Since the revolutionary discovery of graphene, ten years ago, the world of materials science has focused on the research of the transparent conductive oxides (TCOs) and transition metal oxides (TMOs). These compounds are characterized by a crystalline growth in the form of exfoliable layers separated by van der Waals forces. In addition, they have a very low absorption in the range of the visible spectrum of light, which translates into transparency, but these materials also possess an important absorption in the ultraviolet range. Their physical and structural properties transform these composites in potential components for optical and electronic nanodevices, such as touch screens, light sensors or solar cells.

In this context, the present work reports the process of deposition, crystallization and characterization of orthorhombic molybdate (α - MoO_3) is portrayed when it is at a micro and nanocrystalline scale.

Molybdenum (Mo) is a transition metal with a fairly low concentration in the Earth's crust. However, this metal is more abundant than other metals classically used in photonics, such as gold. It is a very stable material that is part of a few minerals and of which only two are oxides: tugarinovite and molybdate. This second mineral is the most abundant and stable, it has three polymorphs. Two of them are metastable, β - MoO_3 with a monoclinic structure and h - MoO_3 with a hexagonal structure. The third polymorph is the stable phase with an orthorhombic structure known as α - MoO_3 .

The α - MoO_3 phase is characterized by a dipyramidal structure of elongated and flattened crystals according to (001) that allow the formation of 2D structures. In addition to being anisotropic and birefringent, it has an absorption front close to 3 eV, being transparent in the visible range.

Molybdenite is a relatively scarce mineral in the Earth's crust, so most studies about it are carried out using synthetic phases of the material, through the oxidation of metallic molybdenum. The samples of this study were fabricated using pulsed laser deposition (PLD) using a high-power ultraviolet laser (193 nm wavelength) on a target of Polycrystalline MoO₃ focused inside a vacuum chamber. PLD is a physical evaporation technique that allows the deposition of nanometric-thick sheets. The spray of atoms generated adheres to a substrate, giving rise to the continuous sheet. Some properties of the films, such as thickness or transparency, can be easily modified from the deposit by manipulating the fundamental parameters of: energy, deposition time and chamber atmosphere.

The resulting as-grown films do not present any observable structures. However, the thermal treatment produces some changes in them. The opaque samples become transparent at 200°C, and after a heat treatment of 1 hour at 250°C the crystal nucleation occurs. When we extend the heating time, these crystals increase in size and number. Its saturation time depends on the thickness of the sheet and the type of oven. However, at 300° there is loss of material, so it is not recommended.

After the crystals were obtained, their characterization was carried out by multiple structural, compositional and optical techniques.

The first of these techniques was X-ray diffraction, carried out on the samples in their different states of crystallization. From the resulting spectrum we can corroborate that the as grown samples are amorphous and, when crystallization begins, the characteristic signal corresponding to the orthorhombic phase of the molybdenite are obtained. The analysis of these results were complete with polarized Raman spectroscopy and diffraction using transmission electron microscopy. These techniques determined that the samples are fundamentally formed by single crystals of α -MoO₃, oriented vertically in the (010) plane

and with great crystalline quality. In addition, the topographic profile shows these structures can be included as 2D materials with planar dimensions of the order of 10 μm and nanometric thickness.

The compositional analysis began with a series of XPS spectra of a sample in its amorphous and crystallized phase. In the energy range corresponding to the Mo 3d level, the presence of two signals is observed: one corresponding to the Mo^{6+} oxidation state, a stable and stoichiometric state that is related to MoO_3 ; and another peak corresponding to Mo^{5+} , substoichiometric state, appears to. The presence of OH^- groups on the surface of the samples was also identified, possibly due to failures in the vacuum system during deposition. The composition and the oxidation process of the samples were also characterized by ion beam techniques (RBS, NRA and ERDA).

Optical characterization shows the important effect of the presence of oxygen in the chamber, including changes on the transparency of the samples. The change produced during the heat treatment was also determined. The films, initially opaque, become transparent and the optical constants of the material approach to the reported one after the heating. However, these optical constants do not become exactly equal to those of the reference because effects of the crystal anisotropy. These effects were studied by ellipsometry with a uniaxial model and FTIR.

Finally, we doping the MoO_3 with Eu^{3+} ions. The MoO_3 does not have natural photoluminescence phenomena, so, the propose of this experiment is the incorporation of europium ions into the structure of the crystals to produce emission when excited by laser incidence. The presence of these ions produced an important effect of delaying the crystallization processes of the samples, directly related to the amount of dopant. The evolution of the emission throughout the entire thermal treatment were outlined. The shift

of the peak is probably due to the different crystalline environment in which the Eu^{3+} ion is found, which goes from cubic in Eu_2O_3 to orthorhombic in MoO_3 .

The crystals resulting from the entire study show optimal optical, structural and compositional characteristics for their possible development within optical and electronic devices. Thus demonstrating their interest in materials sciences and in future projects.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La ciencia de los materiales

A lo largo de la historia, el uso de materiales inorgánicos como los minerales, moldeado y caracterizado de forma única a las distintas civilizaciones del mundo. Y a su vez, cada civilización ha ido construyéndose a sí misma gracias a los materiales que la han rodeado en la naturaleza. Todos estos conocimientos se aglutinan en la llamada ciencia de los materiales, un campo interdisciplinar que cubre el estudio, diseño y descubrimiento de nuevos recursos sólidos, así como la mejora de los ya utilizados. Su origen como ciencia se remonta a la Ilustración, momento en el que se comenzó a emplear los conocimientos que poseían para comprender el comportamiento de la materia.

Hoy en día, en plena Edad del Silicio, los métodos para analizar los materiales son tan variados como variadas son las disciplinas que abarca su estudio. Un claro ejemplo de esto es el amplio entendimiento que existe en el campo de la mineralogía y que aún en la actualidad sigue en continuo desarrollo.

Un mineral se define como un compuesto inorgánico natural que posee una composición química determinada y una estructura atómica concreta. Los átomos de estos materiales se encuentran ordenados manera periódica dando lugar a los cristales. Estos patrones de repetición, o estructuras cristalinas, influyen directamente en las características de los materiales presentando propiedades bien diferenciadas. Incluso estas formas sustanciales de la materia pueden verse directamente afectadas por fenómenos que las modifican sin que suponga un cambio composicional ni cristalográfico. Un ejemplo de esto podrían ser las tensiones internas de la red cristalina, producidas por efectos de estrés durante los procesos de formación de esta, que también afectan a sus propiedades.

Por tanto, no es de extrañar que un mismo material manifieste diferentes propiedades cuando se presenta en distintas formas pese a que su naturaleza química y cristalina no varíe. Bajo esta premisa, en los últimos años se han realizado diferentes

estudios que buscan determinar las diferentes propiedades de los materiales atendiendo a las dimensiones de los mismos, en busca de nuevas aplicaciones que se adapten a las necesidades actuales. Estos trabajos parten de la base de que un material que se encuentra en una escala macroscópica y masiva no poseerá una serie de características que sí se observarán a una escala nanométrica pese a ser el mismo material.

En este contexto de búsqueda de nuevos materiales con nuevas funciones tuvo lugar descubrimiento del grafeno en 2004 por Gueim y Novosiólov, hallazgo que les valió el Premio Nobel de Física. Desde entonces, el interés por los materiales nanoestructurados y bidimensionales ha crecido de forma exponencial dadas sus particulares propiedades físicas, como entre otras, la conductividad, las mecánicas, la flexibilidad o la resistencia. Esto los ha convertido en uno de los principales objetivos de numerosas industrias. Es tal el actual interés por estos materiales que a día de hoy los artículos publicados sobre el desarrollo de estructuras 2D es casi diez veces superior a los reportados la década pasada¹.

1.2. Los materiales 2D

Clásicamente, solo se han considerado como estructuras 2D a las formadas por una única capa atómica o monocapa, como es el caso del grafeno. Sin embargo, el concepto de materiales 2D se amplió a lo largo de los últimos años, para abarcar también el estudio de láminas ultra delgadas con espesores menores a los 100 nanómetros, donde los electrones pueden moverse libremente en el plano 2D². Por lo tanto, las láminas delgadas y escamas exfoliadas con espesores de hasta 100 nm se estudian actualmente como estructuras 2D siempre que tengan unas propiedades cristalográficas específicas.

En este contexto más amplio se consideran materiales 2D aquellos en los que los átomos dentro de la capa están unidos químicamente mediante fuertes enlaces iónicos o covalentes, y las capas atómicas están débilmente ligadas por fuerza de Van der Waals o

fuerzas electrostáticas, lo que facilita su exfoliación. Este tipo de materiales, además del grafeno, incluyen el nitruro de boro (hBN)³, los dicalcogenuros de metales de transición (TMDC)⁴, hidróxidos dobles en capas (LDH)⁵, carburos y carbonitruros de metales de transición (MXenes)⁶ y los óxidos de metales de transición (TMO)⁷, entre otros. Se ha reportado la integración de todos estos materiales con más o menos éxito en diferentes dispositivos⁸

Como se recalca, dentro de los elementos más utilizados se encuentran los óxidos de metales de transición entre los que se hallan elementos tan utilizados en la industria como el cobre, el níquel o el hierro. No obstante, si se compara con otros compuestos, el estudio de los TMOs dentro de los materiales bidimensionales ha sido menos desarrollado que otros, como los TMCDs. Esto se debe a que normalmente los TMOs poseen una banda prohibida más ancha que otros materiales 2D. Pese a ello, también presentan la ventaja de que están constituidos por metales abundantes y bien conocidos en la industria.

La banda prohibida, brecha de banda o, como se denomina en inglés, “*bandgap*”, se refiere a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un material. De forma simple, el ancho de esta banda condiciona la conductividad de los semiconductores, de forma que cuanto más ancha sea, más energía será necesaria para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción⁹. Cuando estas dos bandas se superponen, la conducción es muy alta, siendo este el caso de los metales. Mientras que, si las bandas están demasiado alejadas, los electrones no podrán pasar de una a otra, dando lugar a lo que se conoce como un material aislante. Los semiconductores son un estado intermedio. En la figura 1 se representa un esquema de este sistema.

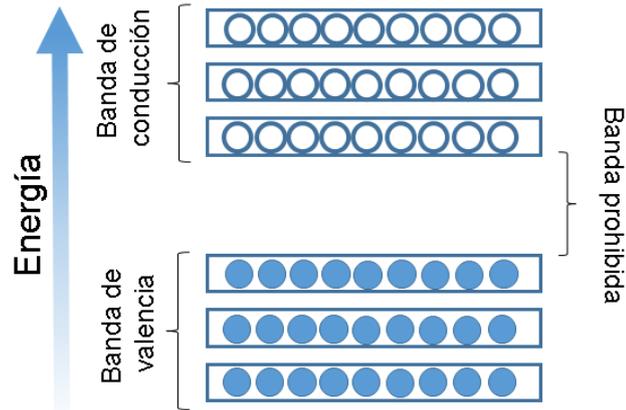


Figura 1.- Estructura de bandas de un material semiconductor.

Además de esta banda prohibida ancha, los TMOs de un número de electrones conductores más bajo, lo que también dificulta su estudio¹⁰. Por otro lado, sus iones son susceptibles de sufrir cambios de valencia durante los procesos de carga y descarga, lo cual da lugar a cambios erráticos y distorsiones dentro de la red cristalina, lo que se conoce como efecto Jahn-Teller¹¹.

Sin embargo, estas mismas propiedades hacen que en la actualidad se encuentren entre los materiales más interesantes para formar parte de dispositivos optoelectrónicos, en los que su valor radica, por ejemplo, en evitar un consumo excesivo de energía; como fotocatalizadores o material absorbente en procesos de purificación de agua¹². Se ha identificado que los óxidos de metales de transición poseen un gran potencial en la mejora de estructuras plasmónicas híbridas y en distintas ventanas ópticas en el espectro visible (VIS) o en el infrarrojo cercano (NIR)¹³. Además, estos óxidos son más estables que los TMCD y poseen una mejor compatibilidad con otros semiconductores tan importantes como el Si por ejemplo ⁷.

Por ello, la investigación en estos materiales es de especial interés y resulta fundamental para encontrar métodos con los que minimizar las desventajas que presentan los TMOs aprovechando al mismo tiempo sus cualidades más ventajosas. Un ejemplo de

estas estrategias es el dopado, con el que se pueden introducir impurezas de otros elementos sin alterar la fase cristalográfica, la morfología y el tamaño del material. Sin embargo, se producen cambios en la respuesta óptica y eléctrica, y, por tanto, así es posible controlar el rendimiento óptico y catalítico del material¹⁴.

Un claro ejemplo de un TMO integrado de forma exitosa en diferentes aplicaciones industriales es el trióxido de wolframio (WO_3). Las nanoestructuras 2D de este óxido actualmente forma parte de varios dispositivos ópticos y electrónicos, como fotodetectores en el ultravioleta (UV) o diodos LED, gracias a sus propiedades físicas y composicionales¹⁵. Avances como este, hacen que la investigación de otros TMOs basados en elementos metálicos similares sea prometedora. Este es el caso del molibdeno, que pertenece al mismo grupo que el wolframio dentro de la tabla periódica.

1.3. El trióxido de molibdeno (MoO_3)

En este contexto de investigación y desarrollo, se han llevado a cabo diversos estudios con el trióxido de molibdeno (MoO_3) como eje central, sobre todo en la última década. Este compuesto ha resultado ser uno de los más prometedores dentro de los TMOs.

El molibdeno es el elemento químico número 42 de la tabla periódica, correspondiente, como se ha indicado, a un metal de transición, es decir, que en su configuración electrónica el orbital d está parcialmente llena de electrones. Debido a esto es relativamente estable y puede formar cationes con distintas valencias. En estado nativo se presenta con un color plateado de brillo metálico, una dureza de 5,5 en la escala de Mohs y uno de los puntos de fusión más elevados de todos los elementos químicos (2623°C)¹⁶. Además, también se le atribuye un especial interés en los campos de la

química y la biología ya que se encuentra en diferentes compuestos orgánicos y encimas¹⁷.

Su concentración en la corteza terrestres es de 1,5 ppm, siendo algo superior en la corteza oceánica en la que alcanza 10 ppm. En minería, suele obtenerse como subproducto de la extracción de otros metales como el cobre y desde 2011 su extracción como material secundario supone más de la mitad de su producción mundial (54%), por encima de la minería de molibdeno primaria¹⁸. En la actualidad, sus principales explotaciones se encuentran en China, Chile y Estados Unidos¹⁹. Pese a tratarse de un elemento poco frecuente, es clave en la industria metalúrgica y, además, es más abundante que otros, como el oro que tiene una concentración de solo 0,003 ppm en la corteza continental, o el bismuto con 0,06 ppm^{20,21} y que también se usan para fines similares. La facilidad de este metal para formar parte de compuestos tanto organometálicos como inorgánicos le confiere una serie de ventajas que no poseen otros metales²².

Además, al tratarse de un metal de transición, el molibdeno tiene las características de electronegatividad propias de los mismos. La electronegatividad del Mo, fuerza que posee un átomo de este material para atraer electrones hacia él, es de 2,6 en la escala de Pauling, que es relativamente elevada teniendo en cuenta que el valor más electronegativo corresponde al flúor con 4 y el menor valor corresponde al francio con 0,65²³. Esto le confiere una alta capacidad de enlace y acoplamiento con otros elementos y compuestos, lo que permite que forme parte de múltiples aleaciones. Este elemento cuenta con ocho estados de oxidación que abarcan desde el -II al +VI²⁴. Además, posee una afinidad electrónica de -72 kJ/mol y una energía de ionización de 7,09 eV¹⁶.

Sin embargo, entre todos los minerales que puede formar el molibdeno, solo dos son óxidos estables. Esto es debido a que la oxidación del molibdeno metálico masivo necesita de unas temperaturas muy elevadas para producirse, dada la alta estabilidad del

elemento. Estos procesos de oxidación comienzan alrededor de los 375°C y se culminan al alcanzar temperaturas próximas a los 500°C²⁵. Estos dos óxidos estables corresponden a los estados de oxidación +IV (MoO_2) y +VI (MoO_3), para cuya formación no es solo necesaria una temperatura relativamente elevada, sino también una importante presencia de oxígeno, como se comprueba del diagrama de fases (figura 2).

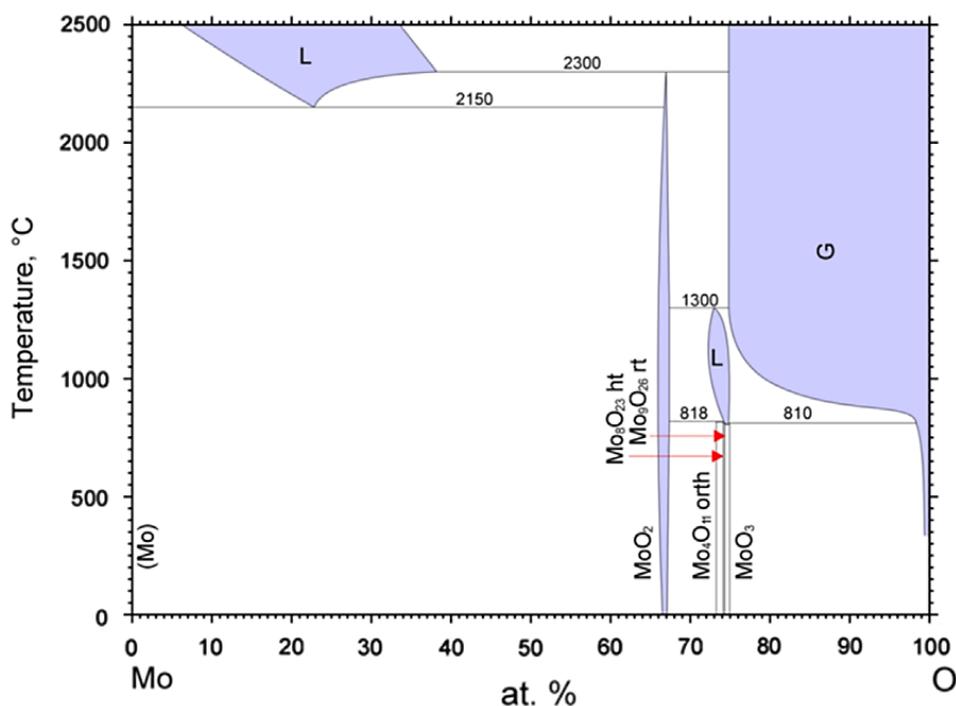


Figura 2.- Diagrama binario de fases Mo-O, tomado de C. Zhang (2014)²⁶.

El dióxido de molibdeno (MoO_2) es un compuesto con estructura monoclinica, de clase prismática, del grupo espacial $P 2_1/n$, que en mineralogía es conocido como tugarinovita²⁷. Sus cristales alcanzan los 1,5 mm y poseen un aspecto semitransparente y alta birrefringencia²⁸. Su comportamiento es similar al de un metal, por lo que en sus aplicaciones principales es su uso como conductor eléctrico²⁷.

Pese a que la tugarinovita posee propiedades muy interesantes en el campo de la nanotecnología, el óxido de molibdeno más estudiado, así como el más estable y abundante es el trióxido de molibdeno (MoO_3), o molibdita en su forma mineral.

Este compuesto posee varios polimorfos entre los que destacan: la fase alfa ($\alpha\text{-MoO}_3$) de estructura rómbica y estable²⁹; la fase beta ($\beta\text{-MoO}_3$) con estructura monoclinica³⁰ y la fase hexagonal (h-MoO_3)³¹, ambas metaestables. La estructura de estas tres fases puede observarse en la figura 3.

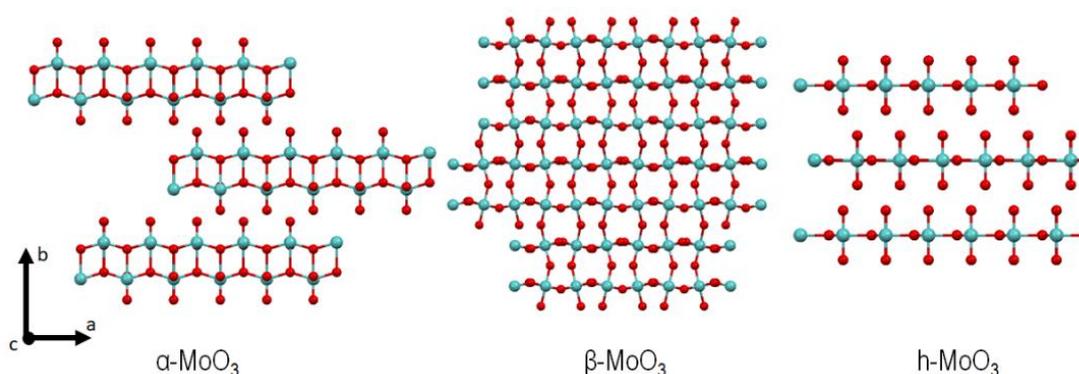


Figura 3.- Estructura cristalina de las diferentes fases del MoO_3 .

La fase estable ($\alpha\text{-MoO}_3$) se caracteriza por una estructura rómbica de clase dipiramidal ($2/m\ 2/m\ 2/m$) y perteneciente al grupo espacial Pbnm ³². En su forma mineral se presenta como un material incoloro y transparente con brillo adamantino. Su densidad es de $4,7\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y en la escala de Mosh lo sitúa con una dureza entre 3 y 4. El MoO_3 es cristaliza en formas cristalinas dipiramidales que dan lugar a agujas o láminas planas alargadas según $[001]$ y aplanadas en $\{001\}$ ³³.

En la naturaleza aparece en forma de cristales laminares como los que se observan en la figura 4.

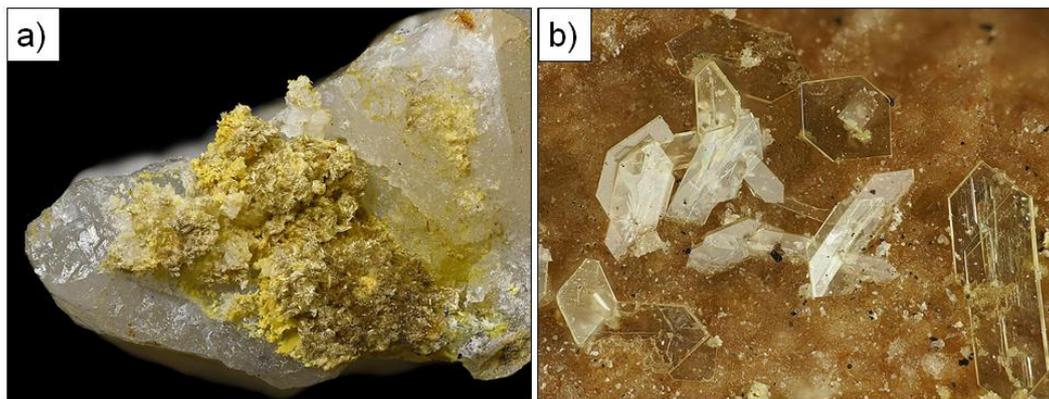


Figura 4.- Imágenes de molibdita asociada a cuarzo (a). Detalle de los cristales laminares (b). (Imágenes tomadas de la web: www.mindat.org).

El trióxido de molibdeno (MoO_3) es un compuesto anhidro formado por la unión de un átomo de molibdeno con tres de oxígeno³⁴. El crecimiento de este mineral es anisótropo y forma una estructura rómbica que se explica mediante la teoría de las cadenas de enlaces periódicos³⁵. Los átomos que forman el $\alpha\text{-MoO}_3$ se encuentran enlazados de forma no equivalente, es decir, las uniones son de fuerzas diversas y las distancias interatómicas son diferentes entre sí. Además, los enlaces Mo-O tienen características mixtas, tanto de enlace covalente como de enlace iónico. Se puede encontrar una representación de esta estructura en la figura 5a.

Este fenómeno da lugar a una estructura de octaedros distorsionados de MoO_6 ³⁶ que comparten oxígenos, los cuales se ordenan dando lugar a capas separadas por fuerzas de van der Waals³⁷. Esto supone que su exfoliación en láminas sea sencilla, característica que despierta un importante interés en el estudio de los TMOs y de los materiales 2D. Otra de sus características más llamativas es su alta birrefringencia óptica derivada de su anisotropía estructural.

En el $\alpha\text{-MoO}_3$, al tratarse de una estructura rómbica, los parámetros de red de los cristales son necesariamente distintos entre sí, no obstante, en el caso de la estructura del

α -MoO₃ los ejes a y c poseen valores muy similares (0.395 nm y 0.369 nm), mientras que las distancias en el eje b (1.38 nm) son mucho mayores³⁸.

La estructura de la celda unidad y los parámetros de red se representan en la figura 5b.

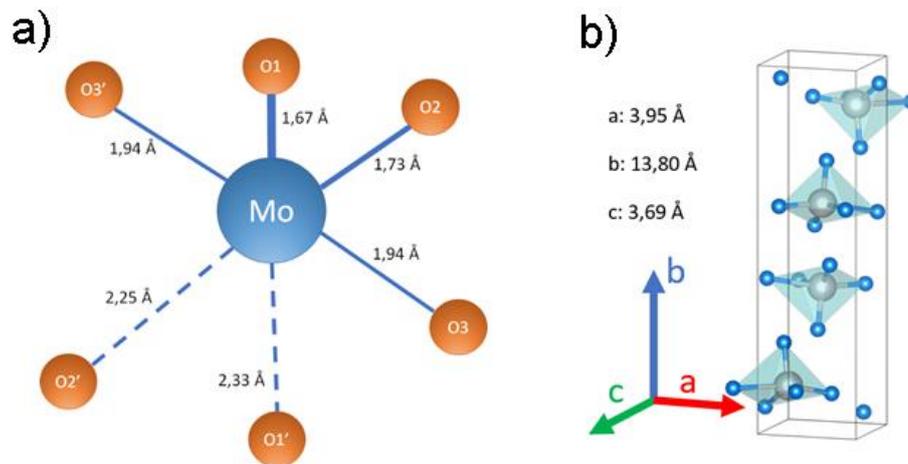


Figura 5.- Distancias de enlace MO-O en la estructura del trióxido de molibdeno, modificado de Mitoraj et al. 2012³⁹ (a). Celda unidad de la fase α -MoO₃ (b).

El MoO₃ es un material muy estable, con baja toxicidad y semiconductor de tipo n (dadores de electrones), lo que significa que posee más electrones libres que huecos hay en su estructura⁷. La conductividad del α -MoO₃ es baja, está directamente relacionada con los electrones libres en las bandas de conducción y puede verse variada por diferentes condiciones, tales como la presencia de vacantes de oxígeno que afectaran a la movilidad de dichos electrones⁴⁰.

Cuando su cristalización se produce a una escala nanométrica, sus cristales forman láminas bidimensionales y son transparentes tanto en el espectro visible como en el infrarrojo cercano. Su componente semiconductor y su borde de absorción cercano al

ultravioleta ($>2,7$ eV) hacen de este material un claro candidato para continuar las investigaciones sobre materiales bidimensionales⁴¹.

Hoy en día los estudios sobre sus propiedades estructurales, físicas (ópticas y eléctricas) y químicas, y su potencial como componente en diversos dispositivos, son muy frecuentes. Particularmente, el interés en las nanoestructuras del α - MoO_3 se centra en sus propiedades multifuncionales como capa transparente que incluyen, entre otras, electrodos en células solares, aislante dieléctrico en aplicaciones eléctricas, material absorbente activo en dispositivos plasmónicos y para la generación de color en componentes nanofotónicos⁴²⁻⁴⁴. Su importancia destaca, sobre todo, en sus aplicaciones dentro de células solares inorgánicas invertidas, donde se ha demostrado que los sistemas en los que se incluye MoO_3 como parte de la capa semiconductora muestran un mejor rendimiento que con otros materiales como los polímeros PEDOT⁴³.

En el futuro y con la investigación necesaria, el MoO_3 podría remplazar a otros óxidos de metales de transición (TMOs) más estudiados, como el ya mencionado WO_3 , en diferentes campos ya que posee una serie de ventajas sobre ellos. En comparación con WO_3 , el MoO_3 tiene una densidad menor ($4,7 \text{ g cm}^{-3}$) que el WO_3 ($7,2 \text{ g cm}^{-3}$), lo que supondría un peso menor, y por consiguiente un ahorro energético en industrias como la aeronáutica⁴⁵. Ópticamente, estos dos óxidos tienen propiedades muy similares, por lo que sus aplicaciones en el campo de la fotoelectrónica son parecidas. Además, la mayor parte del MoO_3 se obtiene a partir de la síntesis de MoS_2 (molibdenita), el cual es más abundante y menos costoso que su homólogo el óxido de wolframio, WS_2 (tungstenita)⁴⁵. Pese a estas ventajas, el número de trabajos basados en MoO_3 es inferior, lo que hace que su desarrollo vaya por detrás del de otros óxidos y que por otro lado sea atractivo hacer investigación básica.

De manera adicional a los estudios en óptica y nanotecnología, existe un interés especial por el MoO_3 en la transición ecológica. No solo por su potencial como componente de células solares, contribuyendo al desarrollo de energías limpias, sino por su importancia como fotocatalizador y fotoreductor de sustancias contaminantes en tratamiento de aguas⁴⁶. De un modo similar, puede implementarse en diferentes sensores de gases, donde tiene una respuesta más rápida y precisa que otros semiconductores como el WO_3 o el TiO_2 ⁴⁷. Todos estos aspectos del trióxido de molibdeno aportan al material un interés adicional sobre otros compuestos similares. A lo que se debe añadir que el MoO_3 nanoestructurado ha demostrado propiedades superiores al MoO_3 masivo, por lo que su interés en el campo de los nanodispositivos ha aumentado considerablemente en los últimos años⁴⁸.

Entre las propiedades que se han demostrado recientemente cabe destacar que el MoO_3 bidimensional posee una propagación anisotrópica de polaritones. Este fenómeno se traduce en un alto potencial para la optoelectrónica de longitud de onda corta (infrarrojo) y sensible a la polarización, como dispositivos fotónicos, reflectores o filtros de color⁴⁹. Esta propiedad le confiere al MoO_3 ventajas sobre otros materiales clásicamente usados en nanodispositivos, como el nitruro de boro hexagonal (hBN) que actualmente es la opción predominante en la industria electrónica⁵⁰.

Sin embargo, la mayor parte de los estudios sobre la anisotropía del MoO_3 se han realizado en “escamas” de gran tamaño (conocidas popularmente como “*flakes*”) exfoliadas a partir de una muestra masiva, de igual modo que se obtuvieron las primeras láminas de grafeno en 2004. Esta técnica de exfoliación mecánica, aunque sencilla, da lugar a muestras de tamaños y formas irregulares, siendo un inconveniente a la hora de su integración en posibles las aplicaciones que requieren cubrir grandes superficies.

Con el objetivo de conseguir superficies más extensas y regulares que mediante la exfoliación, se han estudiado diversas técnicas para la fabricación de láminas delgadas continuas. En el caso de los TMOs encontrar el método de síntesis adecuado es fundamental, ya que de este dependerán los defectos de superficie y estequiometría, y, por consecuencia, también sus propiedades físicas y químicas¹².

En este contexto el depósito de láminas de MoO₃ a escala nanométrica se ha realizado de manera exitosa con anterioridad mediante diferentes técnicas. Entre estas destaca la evaporación y transporte químico en fase vapor (*chemical vapour transport* o CVT) usado en numerosas publicaciones^{51,52}, el depósito mediante filamento caliente⁵³ o el crecimiento epitaxial de haz molecular (*molecular-beam epitaxy* o MBE)⁵⁴. Con estas técnicas, se han obtenido láminas de diferentes espesores, con una media alrededor de los 100 nm de espesor y con diferentes resultados en su caracterización. Sin embargo, la mayoría de estas láminas policristalinas están formadas por nanocristales cuyas propiedades ópticas, una vez medidas con técnicas macroscópicas, se asemejan más a un material amorfo que a un material cristalino de MoO₃ en las que no se observa esta importante componente anisótropa, y que de nuevo supone una desventaja en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Además, existe un considerable vacío en los estudios de la anisotropía del MoO₃ en el rango del espectro visible (VIS) que sea relevantes para el desarrollo de componentes fotónicos, ya que la mayoría se centran en su respuesta en el infrarrojo. Esta falta de caracterización en el VIS se debe precisamente a que este óxido presenta un índice de refracción complejo y altamente dependiente de la orientación de los cristales, lo que dificulta su estudio⁴⁹.

Ya sean muestras de MoO₃ naturales o sintéticas, el estudio de este material requiere de técnicas avanzadas que permitan caracterizar sus diferentes propiedades. En

esta memoria se plantea como **objetivo** la mejora de las técnicas de fabricación de láminas mediante un método de preparación que permita la obtención de muestras de lámina delgada, repetible, de un espesor aproximado a los 20 nm, que además estén formadas por cristales de tamaño micrométrico en las que sí se observe la anisotropía propia de los cristales de α -MoO₃. De esta forma en este trabajo se ha compatibilizado el estudio de la anisotropía óptica con la formación de láminas ultradelgadas con alto potencial para su integración en dispositivos optoelectronicos. Asimismo, se incluye el estudio del dopado óptico de las láminas delgadas de α -MoO₃ tierras raras para su emisión luminiscente.

El método seleccionado para la obtención de las láminas delgadas es el depósito mediante láser de luz pulsada, más conocido por sus siglas en inglés: PLD (*Pulsed Laser Deposition*), seguido por un tratamiento térmico a baja temperatura (250°C). El PLD es una técnica sencilla y eficaz que permite el depósito de capas de sólidos en forma de láminas delgadas de espesores nanométricos para el posterior análisis de sus propiedades. Gracias al creciente uso de esta técnica, en los últimos años se ha producido un importante avance en el diseño de nuevos nanomateriales. En una época en la que la demanda energética y tecnológica es cada vez mayor, el PLD se ha demostrado como una herramienta clave para la fabricación de componentes en nuevos contactos eléctricos o células fotovoltaicas y, por tanto, para su estudio y desarrollo. El principal interés de este proceso es la posibilidad de crear estructuras a escala nanométrica de alta densidad que permita, además, un control de la estequiometría del material de forma sencilla.

Las estructuras resultantes después del depósito por PLD y el tratamiento térmico han requerido de un estudio exhaustivo para determinar sus propiedades físicas, incluidas las cristalográficas y ópticas. Se ha probado que estos materiales tienen un comportamiento electrónico y óptico directamente relacionados con el tamaño específico de los nanocristales⁵⁵. Por ello, se ha empleado un amplio número de diferentes métodos

de caracterización, desde la microscopía óptica a las técnicas de análisis por haz de iones. Este estudio incluye también sus propiedades químicas y la dinámica de su oxidación, estudiadas mediante técnicas como la espectroscopía de rayos X (XPS)⁵⁶. Así como su anisotropía por espectroscopía Raman⁵⁷. De cara a las futuras aplicaciones de las láminas delgadas de α -MoO₃, así como de otros materiales similares, es fundamental añadir a esta caracterización un estudio óptico detallado con el que comprender por completo su potencial. Debido a su interés en esta memoria de tesis, en las secciones siguientes se incluye una introducción específica a las propiedades ópticas estudiadas y los antecedentes en el caso del α -MoO₃, así como al estudio del dopado con tierras raras.

1.4. Propiedades ópticas

Durante toda la historia el ser humano ha existido un gran interés por conocer las propiedades ópticas de los materiales que se usaban. Desde el uso del color para determinar la composición del cobre fundido, a células fotovoltaicas o a la tecnología láser de hoy en día. Las técnicas usadas para el estudio de la interacción radiación-materia se han ido perfeccionando hasta convertirse en la piedra angular de muchas investigaciones en la ciencia de los materiales.

Cuando se habla de propiedades ópticas, se habla del modo en el que se produce la interacción entre el espectro electromagnético de la luz visible y los átomos que conforman la materia. Este espectro se conforma gracias a la naturaleza de onda con la que la luz se propaga por los diferentes medios. Sin embargo, cuando estas interacciones se producen a una escala atómica se deberá considerar que la luz se comporta como una partícula la cuál interaccionará con las que conforman el material incidido.

Los fenómenos producidos por la interacción entre la radiación y los materiales pueden definirse mediante diferentes procesos. Como resultado de los mismos la

radiación sufre modificaciones en sus propiedades más importantes, como puede ser la longitud de onda, la dirección o la velocidad de propagación. De esta forma, al incidir un haz de fotones sobre un material, este puede absorber parte de la radiación, puede reflejarla, transmitirla, dispersarla o incluso emitirla. Asimismo, cuando la radiación atraviesa un sólido, polariza los electrones de valencia y los iones de la red que lo conforman. Si estas interacciones se producen en un material dieléctrico, se da lugar a dipolos inducidos que cambian el comportamiento óptico del compuesto. Los cambios producidos en la luz reflejada o transmitida por el material se pueden analizar y permiten así caracterizar lo que se conoce como propiedades ópticas de los materiales.

Los resultados de estos estudios ayudan a conocer las llamadas constantes dieléctricas: el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) que en su conjunto constituyen el índice de refracción complejo del material $\mathbf{n} = n + i k$. Estas constantes ópticas también se pueden representar como la función dieléctrica $\boldsymbol{\epsilon} = \epsilon_1 + i \epsilon_2$, y la relación entre ambas es $\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{n}^2$. De este modo, se obtienen las conocidas como constantes ópticas que describen como interacciona el material con la radiación y que dependen de la longitud de onda ⁵⁸.

En la figura 6 se representan las diferentes interacciones de la radiación con la materia, y de acuerdo con la interacción se puede definir los siguientes coeficientes que reflejada (R) y transmitida (T).

- **Coefficiente de reflexión (r):** es el cociente entre la intensidad de la radiación reflejada y la intensidad inicial. Representa la fracción de energía luminosa que se refleja en la superficie del material.

- **Coefficiente de transmisión (t):** se define como el cociente entre la intensidad de la radiación transmitida y la intensidad inicial. Representa la fracción de radiación que atraviesa la materia.
- **Coefficiente de absorción (a):** representa la fracción de radiación que es absorbida por el material sobre el que incide el haz, es decir, es el cociente entre la radiación absorbida y la intensidad inicial. De forma práctica es la fracción de intensidad luminosa que no se refleja ni se transmite. Por conservación de energía $I=R+T+A$, y por tanto $1=r+t+a$.

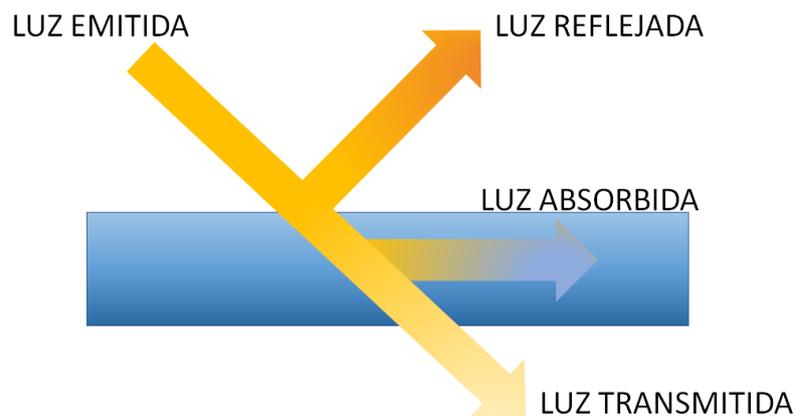


Figura 6.- Esquema de un haz de radiación incidiendo sobre un material y las interacciones que puede tener con el mismo.

Se debe recordar que estas interacciones no son constantes para todo el espectro electromagnético, sino que lo son solo para una determinada longitud de onda. Por ejemplo, un mismo compuesto puede comportarse como transparente para un rango determinado de longitudes de onda y reflejar otro. Por ello es fundamental determinar las propiedades ópticas en un rango amplio de longitudes de onda, para poder determinar bien la naturaleza óptica del material.

Conociendo las constantes dieléctricas de un material es posible obtener los espectros de absorción y reflexión, y así predecir su comportamiento y diseñar dispositivos para distintas aplicaciones. En esta aproximación sencilla no se ha incluido el fenómeno de luz dispersada (“*scatter*”) que ocurre cuando los materiales presentan superficies rugosas.

La interacción de la radiación con la materia puede caracterizarse con múltiples técnicas, las cuales son fundamentales en el estudio de los materiales nanoestructurados. Las técnicas más usadas son las de espectrofotometría en las que se miden las intensidades de luz reflejada y transmitida (R y T) en función de la longitud de onda. Estas medidas de R y T permiten determinar rápidamente los rangos espectrales de absorción de los materiales. Pero si se quiere determinar las constantes ópticas de los mismos se necesitan técnicas más avanzadas como la **elipsometría espectroscópica**, que permite determinar el cambio de las propiedades de polarización de la luz cuando incide sobre una superficie. Mediante el análisis de estas medidas se obtiene información tanto de las variaciones de la intensidad de la luz polarizada como de los cambios de la fase óptica de la misma. Esta técnica requiere de un análisis de datos a través de modelos matemáticos basados en osciladores. En el caso de láminas delgadas es de señalar que además de conocer las constantes ópticas del material de las láminas también permite determinar el espesor de las mismas.

En el caso del estudio de los TMOs, la elipsometría tiene un especial interés, ya que permite calcular el borde de absorción, o *bandgap*, es decir, el punto en el que el material deja de ser transparente y comienza a absorber la radiación. Conocer esta característica es fundamental a la hora de implementar estos materiales en diferentes dispositivos ópticos.

Las constantes ópticas del MoO₃ masivo fueron caracterizadas por Lajaunei *et al.* 2013 mediante un análisis combinado de medidas de espectroscopia de pérdida de energía de electrones de valencia y de cálculos *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad⁵⁹. El estudio se realizó sobre material masivo y monocristalino, por lo que su comportamiento óptico no corresponde exactamente a las propiedades ópticas del MoO₃ en lámina delgada y nanoestructurado. Aun así, estos resultados se usan habitualmente como referencia en la literatura.

Pese a que posee un rango de medida muy amplio en el visible- infrarrojo cercano (0.7 a 5 eV en energía, o bien, de 300 nm a 1700 nm en longitud de onda), la elipsometría convencional disponible en el laboratorio no alcanza valores en el infrarrojo medio y lejano, donde se producen algunas interacciones características del MoO₃. Por lo que, para completar el estudio del material, es necesario compaginar esta técnica con otras, como el **FT-IR**.

Mediante los estudios de elipsometría permiten mostrar la evolución de las constantes dieléctricas a lo largo del rango de medida VIS_NIR y obtener, además, información sobre la anisotropía de las láminas del estudio⁶⁰. Otros estudios comparables en los que la elipsometría ha resultado fundamental son los realizados sobre óxidos de zinc⁶¹ y bismuto nativo^{62,63}.

1.5. Dopado con tierras raras

Cuando se habla de luminiscencia se hace referencia al proceso por el que algunos materiales pueden generar radiación luminosa no térmica, diferenciándola así de otros procesos tales como la combustión o la incandescencia. Se trata de un fenómeno que sucede a bajas temperaturas y que requiere de una excitación del material para que se produzca la emisión de fotones. Esta excitación puede tener múltiples naturalezas:

química, biológica, física, etc. Cuando la excitación del material se produce por la incidencia de radiación, se habla de fotoluminiscencia y el proceso se conoce como fotoexcitación⁶⁴.

Este proceso provoca que los electrones dentro de las últimas capas atómicas del material pasen a estados excitados de energías superiores. Tras esta excitación inicial, los electrones vuelven de nuevo a su estado de equilibrio. Sin embargo, la excitación supone un exceso de energía que debe ser liberada de nuevo en el descenso, provocando así la emisión de los fotones⁶⁵.

Algunos materiales tienen la capacidad de emitir fotones cuando son excitados ópticamente mediante el uso de láser dirigido, lo cual da lugar a un proceso de radiación luminosa. Este fenómeno tiene un interés creciente en el estudio de la luminiscencia. Los materiales capaces de emitir luz pueden formar parte de la arquitectura fotovoltaica de dispositivos ópticos y de iluminación, como las células solares o los LEDs⁶⁶. El estudio de nuevos componentes para estos sistemas implica una búsqueda constante de nuevas estructuras y materiales.

Sin embargo, no todos los materiales tienen esta propiedad y su estudio detallado es complicado. Uno de los principales motivos por los que la tecnología basada en los TMOs no se encuentra en la actualidad tan desarrollada como en el caso de otros materiales 2D se debe a este fenómeno. Y, en el caso de las láminas ultradelgadas de α -MoO₃ uno de sus grandes inconvenientes es que no presenta fotoluminiscencia en el rango del espectro visible, o si la presenta, es muy baja⁶⁷. Este fenómeno está muy presente en las medidas tomadas a temperatura ambiente, ya que la intensidad de la luminiscencia de este material aumenta con la temperatura. De cualquier forma, la emisión más importante del MoO₃ se encuentra en el rango del ultravioleta, cerca de los 350 nm (3,5 eV)⁶⁸.

Como también se ha comentado en apartados anteriores, existen diferentes estrategias que permiten subsanar los problemas que los óxidos de metales de transición presentan en su caracterización. Una de estas técnicas es el dopado con materiales un material emisor que permita estudiar el potencial de este óxido en dispositivos fotónicos. Estos materiales dopantes se conocen como elementos ópticos activos y suelen ser tierras raras (TTRR)¹⁴.

Las TTRR son elementos que se caracterizan por su configuración electrónica única $4f^5d$ y sus transiciones electrónicas dentro de los orbitales f-f o f-d. Además, su sistema de niveles de energía electrónica permite transiciones desde las regiones ultravioleta (UV) a las del infrarrojo cercano (NIR)⁶⁹. El interés por las TTRR s además, reside en las diversas aplicaciones tecnológicas, incluidos los dispositivos ópticos o la tecnología de bioimagen⁷⁰.

El dopado con TTRR consiste en introducir iones de un elemento con un comportamiento óptico conocido en la estructura cristalina de un material matriz (en este caso MoO_3)¹⁴. Es una técnica ampliamente estudiada y utilizada desde hace décadas con diferentes materiales de matriz y diferentes elementos ópticos activos. En concreto, en el caso de MoO_3 , han sido muy destacables los estudios con erbio y niobio⁶⁸.

En este estudio, se seleccionó el europio (el ion Eu^{3+}) como sensor óptico porque este elemento posee un espectro característico y bien estudiado⁷¹. Además, es un importante material dieléctrico, como el MoO_3 , por lo que la compatibilidad entre ambos es óptima. El espectro de emisión está conformado por una serie de picos y bandas anchas dentro del espectro visible. El pico más importante se encuentra en una longitud de onda de 614 nm, cercana a la zona del rojo. Este pico se debe a las transiciones de los electrones de la última capa $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ⁷².

No obstante, el Eu^{3+} no es el único ion de emisión del europio, también está el Eu^{2+} que tiene una emisión de banda ancha que se extiende por todo el espectro visible y da una luz blanca⁷³. Este fenómeno puede afectar directamente a la distribución espectral resultante.

Los iones de Eu^{3+} se obtienen a partir de un blanco cerámico de Eu_2O_3 mediante ablación láser, al igual que las láminas delgadas de MoO_3 que servirán de matriz. Este óxido se puede encontrar en condiciones de presión y temperatura ambiente como una estructura cúbica; sin embargo, esta configuración puede cambiar a otras al ser sometido a condiciones de diferente presión y temperatura. Su estructura puede ser monoclinica, trigonal o hexagonal. La emisión depende directamente de la red en el que se encuentra los iones, así como de la calidad cristalina, por lo que su estudio resulta muy útil a la hora de conocer el entorno cristalino.

1.6. Antecedentes, motivación y objetivos

Conociendo el creciente interés por los materiales bidimensionales y, en especial, en la necesidad de una mayor profundización y mejora de la tecnología basada en los TMOs no es extraño que en la actualidad haya un creciente número de investigaciones en torno al MoO_3 , como el estudio presentado en esta memoria.

El objetivo inicial de este proyecto fue mejorar el depósito de láminas delgadas de MoO_3 para obtener láminas de espesor nanométrico con los cristales bien orientados. En ese momento en el grupo Grupo de Procesado Láser (GPL) del Instituto de Óptica del CSIC se habían estudiado en una colaboración las propiedades ópticas de una lámina policristalina de MoO_3 depositada por evaporación. Esta muestra pese a presentar unas propiedades estructurales de $\alpha\text{-MoO}_3$ excelentes mediante rayos X, mostraba, sin embargo, unas propiedades ópticas similares a una muestra amorfa debido a la orientación

aleatoria de los mismos. Esta muestra pertenecía a Andrés Castellanos, investigador del Instituto de Ciencias de Materiales del CSIC, quien trabaja en el campo de los materiales 2D⁷⁴.

En esos momentos, finales de 2018, Castellanos se encontraba estudiando las propiedades anisotrópicas del MoO₃ a escala macroscópica⁴⁰ en escamas exfoliadas de forma mecánica, con muy buenos resultados⁵⁷. Sin embargo, no pasó lo mismo con la muestra formada por nanocristales de α -MoO₃, en la que no se detectaba ninguna anisotropía ya que su comportamiento, tal y como se ha dicho, era isótropo y con características similares a las de un material amorfo. Imágenes de esta muestra se han incluido en la figura 7. Como se puede ver la muestra era de dimensiones reducidas y en la imagen 7b se aprecia la morfología policristalina de la misma formada por cristales de pequeño tamaño con orientación aleatoria.

Con la idea de poder estudiar adecuadamente las propiedades ópticas de α -MoO₃, se inició el estudio que ha dado lugar a esta memoria de tesis. En primer lugar, se quería conseguir láminas en áreas extensas con dimensiones de centímetros en las que se pudieran realizar diferentes experimentos.

La muestra original era de un tamaño muy reducido (5x5 mm aproximadamente, como se observa en la figura 7a) por lo que su manejo y estudio era complicado. Además, con tan poca superficie de muestra no se podía cortar para conservar una parte y se corría el riesgo de perderla en algún experimento.

Y, por otro lado, también se pretendía conseguir muestras con cristales de mayor tamaño que permitieran un estudio individual y que estuviesen orientados con respecto al plano del substrato.

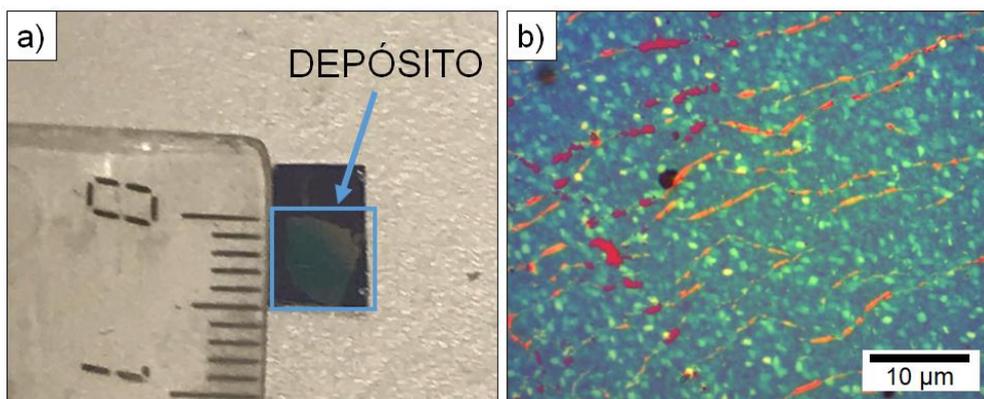


Figura 7.- Muestra de referencia, en azul se marca el depósito real de MoO_3 sobre el sustrato (a). Imagen con microscopio óptico con una magnificación de 50x de la misma muestra (b).

El GPL, el grupo con el que se ha desarrollado este estudio, ya poseía una gran experiencia en el depósito de láminas delgadas por PLD, así como su posteriores tratamientos y caracterización. Algunos de los materiales más usados en sus investigaciones anteriores eran también óxidos, como el Al_2O_3 o el Eu_2O_3 , con los que habían conseguido resultados óptimos en la nanoestructuración y dopado con TTRR⁷⁵⁻⁷⁷.

Sin embargo, tras los primeros experimentos realizados, se halló que las muestras resultantes del método de depósito por PLD seguido de un tratamiento térmico en horno daban lugar a la formación de cristales de MoO_3 del orden de $10\ \mu\text{m}$ de largo, es decir mucho más grandes que la muestra usada como referencia y fácilmente observables mediante microscopía óptica. Estos cristales de gran tamaño, unido a que la mayoría de las publicaciones estaban centradas o bien en escamas exfoliadas de tamaño milimétrico, o bien en muestras policristalinas formadas por nanocristales (como la muestra original) supuso un cambio de rumbo para el proyecto ya que estas láminas prometían tener propiedades ópticas asociadas prometedoras.

Así, el tema central de la investigación presentada en esta memoria es, el desarrollo de estructuras monocristalinas ensambladas de forma continua en láminas delgadas de trióxido de molibdeno. Se ha seleccionado este compuesto dado que posee

un enorme potencial dentro de la industria de la nanotecnología que todavía no ha podido desarrollarse al mismo nivel en el que se han estudiado otros compuestos de naturaleza similar. El estudio ha sido motivado por la versatilidad y propiedades de este óxido, así como sus ventajas económicas y ecológicas sobre otros materiales frecuentemente usados.

El **objetivo** principal de este trabajo es, por tanto, la fabricación de películas delgadas de espesores nanométricos que conformen una red densa de monocristales de α - MoO_3 , orientados con respecto a la normal del plano, que sean susceptibles de integrarse en aplicaciones fotónicas de gran superficie. Al mismo tiempo, que se desarrolla una metodología que permita la preparación de estas láminas con propiedades físicas, químicas y ópticas bien controladas mediante un proceso de ablación por haz láser de luz pulsado y tratamiento térmico para inducir la cristalización a baja temperatura (250°C). Con este estudio se ha conseguido suplir las carencias que hay en la investigación del MoO_3 como parte de los TMOs para así potenciar el desarrollo de nuevas tecnologías.

Para ello, primero se deberá alcanzar una serie de **objetivos parciales** que permitan el desarrollo del estudio, que han sido:

- Estudiar las propiedades físicas, químicas y ópticas del MoO_3 con el fin de poder reproducirlas a nivel nanométrico a partir del depósito de material amorfo.
- Encontrar las mejores condiciones para el depósito de este material mediante la modificación de los diferentes parámetros del láser, cuyas variaciones pueden ser determinantes en la estequiometría del material resultante. Para ello se han depositado distintas series de muestras.
- Optimizar el proceso de cristalización a baja temperatura para encontrar las condiciones óptimas. Para alcanzar este objetivo se han realizado los tratamientos térmicos en distintas condiciones.

- Caracterizar de forma sistemática las diferentes muestras en busca de las mejores propiedades ópticas, morfológicas y estructurales, y encontrar un método sencillo y sistemático para su estudio.
- Realizar un estudio óptico completo de las láminas, tanto de la evolución de las constantes dieléctricas y propiedades ópticas desde el infrarrojo al ultravioleta cercano, como sus propiedades anisótropas y de birrefringencia.
- Realizar un dopado con iones de tierras raras (Eu) con el fin de obtener láminas delgadas con emisión luminiscente de α -MoO₃. Para ello se las ha dopado con iones de Eu³⁺ y se ha estudiado su luminiscencia.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de muestras

2.1.1. Selección y preparación de los materiales

Para llevar a cabo los experimentos que conforman esta memoria se necesitó una buena selección de materiales sobre los que cimentar el estudio. Comenzando por el propio MoO_3 usado para el depósito de las nanoláminas, así como los sustratos sobre las que se crecerían las mismas. Este proceso, aunque sencillo, es fundamental y laborioso, ya que de él dependerá la homogeneidad del depósito, así como su reproducibilidad. A continuación, se describen primero los materiales usados, para a continuación a describir los procedimientos experimentales de preparación de las láminas y su procesado y caracterización.

2.1.1.1 Blancos usados

En el contexto del depósito de láminas delgadas mediante técnicas de depósito físico tales como el depósito pulsado láser (PLD) o el *sputtering*, cuando se habla de blancos (en inglés “*targets*”), se refiere a pastillas cilíndricas del material de partida que se introduce en la cámara de vacío y del que se desea realizar la lámina. Los blancos pueden ser de cualquier naturaleza: metálica, cerámica, vítrea, etc. y deben tener un tamaño adecuado que dependerá del formato de los portablancos con los que cuente la cámara de vacío.

En el caso del PLD para extraer el material del blanco se enfoca un láser de alta potencia sobre su superficie que provoca la evaporación del material para dar lugar al plasma. La forma del plasma es alargada con aspecto pluma y está formada por las especies extraídas del material que pueden estar en forma de átomos, iones, o moléculas. Cuando el plasma hace contacto con el sustrato las especies se adhieren al mismo y así se forma la lámina delgada sobre su superficie¹.

El blanco principal que se usó para los experimentos descritos en esta memoria fue una pastilla de MoO_3 del 99,9% de pureza de la marca comercial Testbourne Ltd formado por cristales sintéticos compactados en forma de cilindro. Sus dimensiones son de 25 mm de diámetro y un espesor de 5mm. En la Figura 8a se muestra una imagen del blanco después de su uso en nuestro equipo de PLD.

Además del MoO_3 , fueron necesarios blancos de otros materiales con el fin de complementar los estudios. En concreto se usaron también blancos de otros óxidos: de alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3) de la compañía CERAC y un blanco policristalino de trióxido de europio (Eu_2O_3) este último sintetizado en laboratorios de Cerámica y Vidrio del (CSIC)². Estos fueron usados como recubrimiento de las láminas y el dopado respectivamente, como se explicará en los siguientes capítulos. Los diferentes blancos se colocan en la cámara de vacío, que cuenta con cuatro portablanco, de modo se puede trabajar con cuatro materiales de forma alternada, lo que permite cambiar de tipo de depósito sin necesidad de abrirla.

Se usó un blanco cerámico de Eu_2O_3 para la deposición de los iones Eu^{3+} , en vez de europio metálico dado que este último tiene fuertes procesos de oxidación al estar en contacto con el aire y se degrada. Los cambios de presión, pasando del vacío a la atmósfera ambiente, deterioran el material con rapidez, impidiendo una buena reproducibilidad de los experimentos. Sin embargo, el blanco de óxido tiene una alta estabilidad y en el proceso de evaporación por láser produce un plasma de iones de Eu ópticamente activos con los que es posible dopar láminas delgadas tal y como se ha demostrado en trabajos anteriores del grupo^{3,4}.

Siempre que el material lo permitiera, antes de introducirse en la cámara de vacío, los blancos debían ser debidamente pulidos para evitar los residuos sobre la superficie que contaminen la muestra. Este pulido se realiza con una serie de lijas de granulometría

cada vez menor. El objetivo de este pulido es, tanto eliminar las capas de grasa, suciedad y óxido que puedan haber aparecido en la superficie como conseguir una superficie lisa para que la ablación se produzca de forma lo más homogénea posible. De esta forma, se garantiza la optimización máxima del blanco y una buena calidad de depósito de la lámina sin partículas contaminantes. Tras este pulido, se hace una limpieza química de la superficie de los blancos con etanol al 90% para eliminar los posibles residuos que hayan quedado después del pulido.

Una vez preparadas, las pastillas se colocan en sus portablancos que se acoplan a los ejes de rotación en el interior de la cámara de vacío. Se adhieren a ellos mediante cera caliente para que tras su uso puedan despegarse y limpiarse sin problemas (figura 8).

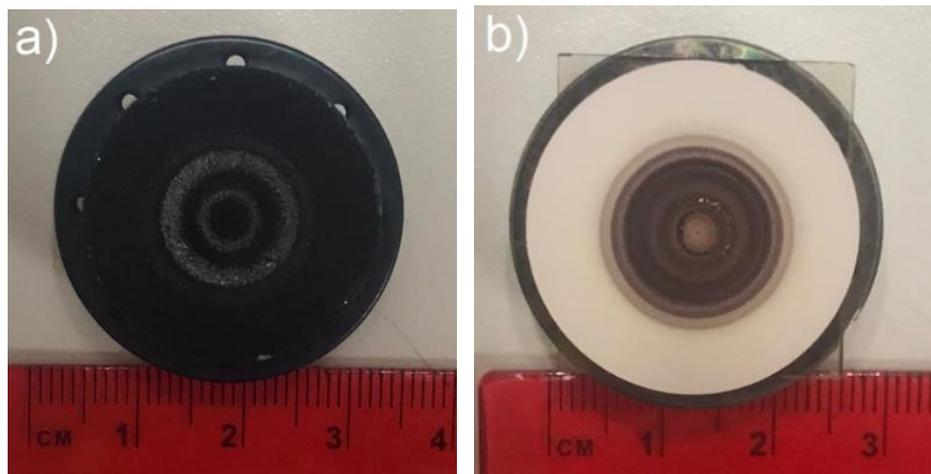


Figura 8.- Blancos para el depósito de MoO_3 policristalino (a) y Eu_2O_3 cerámico (b) ambos pegados en su portablancos de acero inoxidable que se ve en la parte de atrás.

2.1.1.2. Sustratos de depósito

Los sustratos son la superficie sobre la cual se va a producir el depósito de las láminas. Las muestras que conforman este estudio se realizaron en diferentes sustratos; sin embargo, el más importante fue el silicio cristalino. Se trata de láminas de silicio puro orientado en el plano (100) con un espesor de $575 \mu\text{m}$, sobre los cuales siempre se produce

una capa de SiO₂ de 2 nm espesor. Estos sustratos pertenecen a la marca comercial Silicon Valley Microelectronics SL.

La estructura cristalina del silicio hace que las muestras puedan cortarse con mucha facilidad para que tengan un tamaño adecuado. Además, las características ópticas del Si son ampliamente conocidas, por lo que es una buena referencia a la hora de comparar resultados.

Otro sustrato de silicio bastante usado son las obleas que, en lugar de tener un par de nanómetros de óxido de silicio, poseen una capa de SiO₂ de gran espesor, unos 280 nm. Este sustrato se usó con la idea de que el oxígeno de la capa de óxido difundiera al material depositado durante el tratamiento térmico, favoreciendo de este modo la cristalización. Sin embargo, el espesor de la capa complica la caracterización ya que produce interferencias en las medidas ópticas.

El dióxido de silicio cristalino se comporta como opaco en el rango visible, por ello, para el estudio de la transmitancia y la absorción del MoO₃, se utilizaron también sustratos de cuarzo fundido, conocido como *fused silica*. Al tratarse de un vidrio, el frente de absorción de este se encuentra en el ultravioleta, fuera del espectro visible, además de poseer una pureza superior a la de otros vidrios comerciales que mejoran las posteriores medidas. Las obleas tienen aproximadamente 500 micras de espesor. Su desventaja es que dada su transparencia no son adecuadas para las medidas de elipsometría ya que la luz no solo se refleja en la cara delantera, sino que también lo hace en la posterior. Esto da lugar a interferencias y errores en la medida.

Otros materiales sobre los que se realizó el depósito fueron: cuarzo cristalino, zafiro y moscovita. Esta selección se realizó con el objetivo de conseguir que el material cristalizase siguiendo la orientación del plano del sustrato, de forma epitaxial. La

finalidad de estos sustratos era el de conseguir una orientación de los cristales de molibdita sobre ellos.

Por último, con el fin de poder usarse en un microscopio electrónico de transmisión, se usaron unos sustratos especiales conocidos como carbón-mica. Se trata de unas finas láminas de moscovita sobre la cual se realiza un depósito de carbono en una capa fina y homogénea. Tras el depósito y cristalización del material de estudio, este sustrato se introduce en agua destilada para que las fuerzas de van der Waals que unen la moscovita con el carbono se rompan. La capa de carbono flota en la superficie del agua y así puede adherirse a las rejillas de cobre usadas en el TEM.

Para cualquier sustrato sobre el que se realiza el depósito, existe una fase previa de cortado y limpieza. El corte solo es necesario para las muestras de silicio (ya sea con óxido o sin él), cuarzo fundido y moscovita, ya que el zafiro y el cuarzo son sustratos precortados.

En el caso de los sustratos de silicio, el corte es muy sencillo ya que se hace por clivado siguiendo los planos cristalográficos de la oblea. La preparación de sustratos vítreos es, en este sentido, algo más complicada ya que al ser materiales amorfos, la rotura no queda limpia. Para las muestras de moscovita, al tratarse de láminas muy finas y blandas, basta con usar una cuchilla debidamente estelarizada en etanol. Esta cuchilla, además sirve también para exfoliar láminas de la mica y así conseguir cortes frescos y limpios.

Tras cortar las muestras al tamaño necesario para que entren en el portasustratos que se acopla al interior de la cámara, los sustratos necesitan un proceso de limpieza que garantice la eliminación de las grasas e impurezas adheridas en la superficie. Para ello, se introducen en un recipiente con acetona en un baño de ultrasonidos durante unos cinco minutos.

Después, el proceso se repite, pero usando etanol en lugar de acetona. Tras cada limpieza, los sustratos se secan usando nitrógeno a presión e inmediatamente se meten en la cámara de vacío para el depósito.

Los sustratos se colocan en un portasustratos de aluminio cuya forma encaja en el eje en el interior de la cámara de vacío, a unos 50 mm del blanco sobre el que se enfoca el láser. Por ello, los materiales deben cortarse con un tamaño que no puede superar los 20 x 20 mm, para poder sujetarse en este portasustratos.

2.1.2. Depósito por PLD

Como ya se ha indicado en la introducción, el depósito por láser de luz pulsada o *Pulsed Laser Deposition* (PLD) es un método de evaporación física en la que un láser de alta potencia se enfoca en el interior de una cámara de vacío para incidir sobre un blanco del material a depositar. Es una técnica que se basa en la interacción radiación-materia, al incidir el pulso láser sobre la superficie del blanco se produce la absorción de la energía del mismo y su evaporación con la consiguiente disociación del material y formación de especies ionizadas. Estas especies dan lugar a un plasma que al interactuar sobre el sustrato se enfría dando lugar al depósito, nucleación y formación de la lámina o capa delgada. El grosor de la lámina puede modificarse acumulando la irradiación de múltiples pulsos láser, pudiendo depositarse láminas con espesores efectivos de 1-2 nanómetros, a láminas de decenas o centenares de nanómetros.

Este método depende de unos mecanismos físicos que pueden dividirse en diferentes etapas¹:

- **Ablación y dinámica del plasma:** fenómeno mediante el cual inmediatamente después del pulso láser se produce una rápida evaporización del material de la superficie del blanco que pasa a fase gaseosa. Sus componentes se disocian, ionizan

y eyectan en la dirección normal al blanco. En este proceso se genera un plasma formado por especies ionizadas y excitadas que puede observarse a simple vista, el cual, por su forma geométrica, se ha denominado comúnmente como «pluma». Las temperaturas del plasma generado por un láser de excímero como el usado en este trabajo son del orden de 10^4 - 10^5 K⁵.

- **Depósito sobre el sustrato:** las especies del plasma inciden en el sustrato donde se enfrían rápidamente, en escala de microsegundos, y se depositan dando lugar a la formación de una lámina de espesor controlable mediante variaciones en la energía del láser y el número de pulsos que inciden en el blanco.

- **Nucleación y crecimiento:** proceso de nucleación de formación de la lámina y cinética de crecimiento de la misma.

Así mismo, el resultado de la nucleación va a depender directamente de diferentes parámetros. Cambiando estos se pueden modificar fácilmente aspectos como la velocidad de depósito o la estequiometría del material. Estos parámetros son⁶:

- **Parámetros del láser:** estos se pueden controlar directamente desde el equipo de trabajo y son: la energía del pulso láser, la frecuencia de los mismos, el tiempo de depósito o el número de pulsos, etc. Estos afectan a la calidad de la lámina pudiendo variar la estequiometría rugosidad y continuidad de la misma, y la velocidad del depósito.

-Superficie del sustrato: el material, el corte o incluso la limpieza pueden afectar de manera directa al depósito y a la presencia de impurezas en la lámina obtenida. En este trabajo se usarán sustratos de alta pureza.

-Temperatura del sustrato: su efecto sobre la nucleación del material suele ser inversamente proporcional, es decir a menor temperatura mayor probabilidad de nucleación. Además, el efecto de la temperatura en la estructura de las láminas es

determinante, en general si no se calienta el sustrato y se mantiene a temperatura ambiente el material que se deposita lo hace en fase amorfa para materiales semiconductores y aislantes, y en particular los óxidos. Esto es debido a la elevada velocidad de enfriamiento de las especies del blanco cuando entran en contacto con el sustrato. La temperatura también tiene efecto en la tasa de crecimiento y en la estequiometría del material. En este trabajo se depositarán las láminas a temperatura ambiente para comprobar que son amorfas.

-Atmósfera y presión en la cámara de vacío: la presencia de gases en el interior de la cámara es determinante para la estequiometría del material. El ejemplo más evidente sería el de una atmósfera de oxígeno que afectará al grado de oxidación del material depositado. Esta atmósfera puede ser controlada, pero también hay que tener en cuenta la posible presencia de gases no deseados, es lo que se llama presión residual de vacío. La presencia de agua suele ser uno de los efectos más comunes cuando se trabaja con vacíos moderados (10^{-4} Pa), y puede dar lugar a la formación de hidróxidos y oxihidróxidos.

En la serie de experimentos que conforman esta memoria se ha utilizado un láser de excímero de ArF (Lambda Physik LPX-200) consistente en un láser ultravioleta ($\lambda=193\text{nm}$) con pulsos de una duración de 25 ns y que puede trabajar a frecuencias desde 1 Hz hasta 20 Hz, el cual puede observarse en la figura 9. Este equipo puede manipularse desde una consola directamente anclada al láser o de forma externa desde un ordenador gracias a un software realizado con Labview por el propio grupo de investigación.

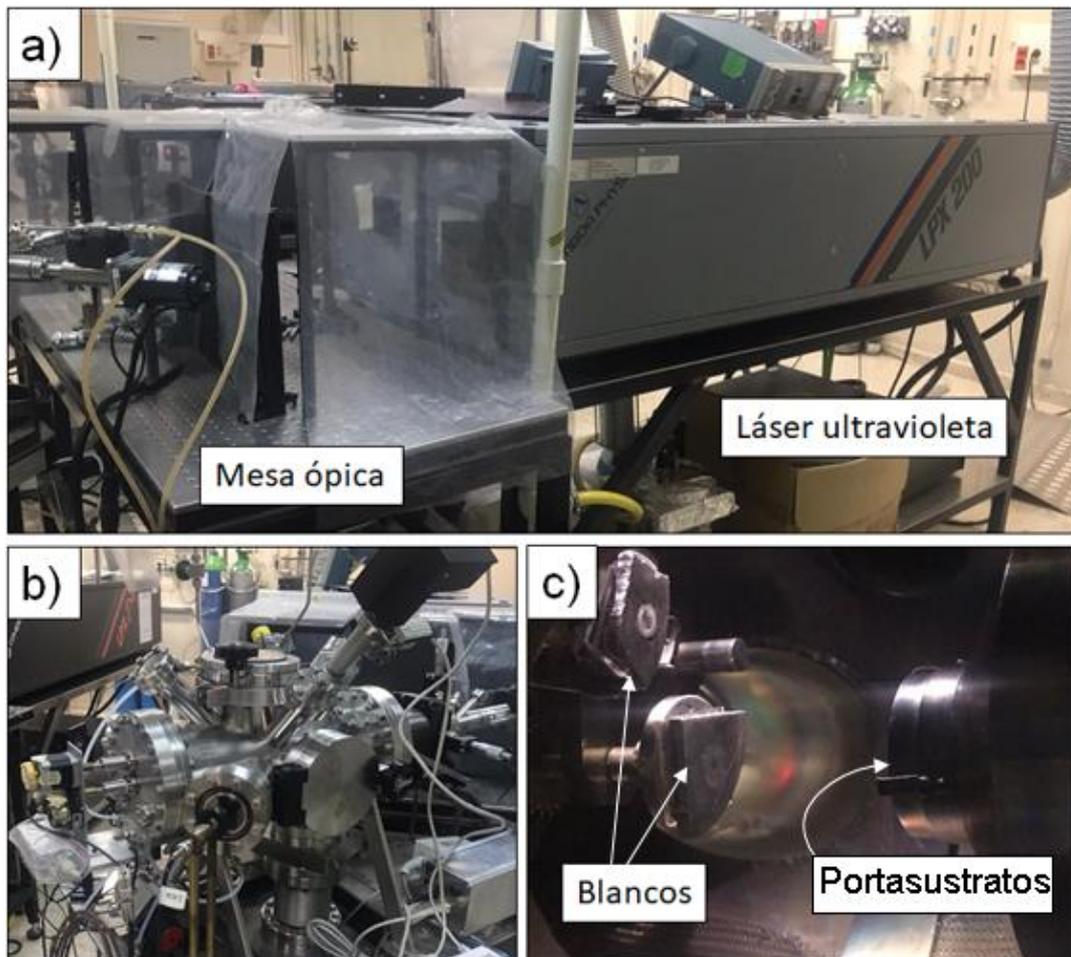


Figura 9.- Excímero (a), exterior de la cámara de vacío usada en los experimentos (b) e interior de la misma con dos blancos. En la imagen se observa además la posición del portasustratos situado enfrente de los mismos (c).

Mediante una serie de espejos de ultravioleta, el haz del láser se dirige hacia la cámara y, finalmente, se enfoca con una lente en el interior de la cámara de vacío formando un ángulo de 45° con la superficie del blanco.

La cámara usada tiene capacidad para cuatro blancos, los cuales cuentan con un motor cada uno que les permite girar para que la ablación sea homogénea en la superficie del mismo. Con otro motor de forma se puede seleccionar el blanco que se coloca enfrente del sustrato y sobre el que incidirá el láser de forma automática y sin necesidad de abrir la cámara, lo que facilita el depósito de multicapas.

Frente al blanco seleccionado se coloca el sustrato sobre el que se depositan los materiales, tal y como recoge en la figura 9c. En este caso, el sistema para sujetar las muestras es muy sencillo. Consta de un pequeño disco de aluminio con unas pinzas que anclan sustratos con unas dimensiones máximas de 20 mm x 20 mm. El sustrato se coloca justo enfrente del blanco que se irradia con los pulsos láser, y su distancia al mismo puede variar gracias a un sistema de engranajes.

La distancia blanco-sustrato es también un parámetro que permite controlar la cantidad y calidad del depósito, cuanto más separados se encuentren el sustrato y el blanco, menor será la tasa de depósito, pero mayor será su extensión en el plano del sustrato debido a su expansión. En este trabajo se ha usado una distancia fija de 2.5 cm.

Para controlar el crecimiento de la lámina durante el depósito se usaron medidas de reflectancia. Para ello, sobre el sustrato se enfoca el haz de un diodo láser infrarrojo de $\lambda=670\text{nm}$. La reflexión de este diodo se recoge gracias a un fotodetector colocado en el exterior de la cámara de vacío. La señal eléctrica se transmite a un amplificador anclado en fase (“*lock-in*”) y de este a un ordenador. Estas medidas de monitorización de los cambios de reflectividad del sustrato en tiempo real mientras se produce el depósito permiten hacer una primera estimación del espesor de la lámina depositada, de la velocidad de crecimiento y del estado de oxidación del material.

El esquema del interior de la cámara y de los haces láser incidentes, el láser pulsado de ablación y el diodo láser de monitorización se representa de forma esquemática en la figura 10.

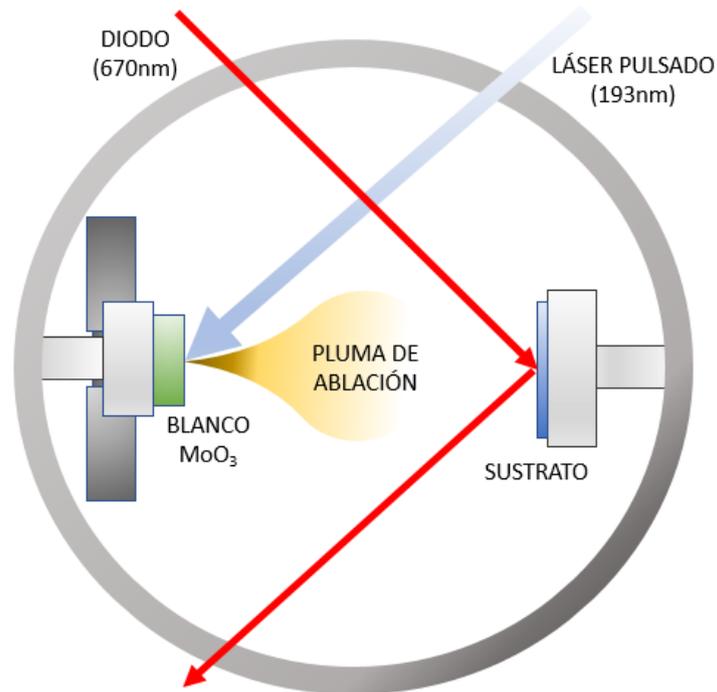


Figura 10.- Esquema del sistema de PLD en el que se representa el interior de la cámara de vacío.

Como se ha indicado antes, las condiciones de depósito condicionan de forma directa aspectos fundamentales como la estequiometría o el espesor de la lámina. De esta forma, estos se variaron de un experimento a otro con el fin de estudiar cómo estas modificaciones, algunas muy sutiles, afectaban al resultado de las láminas. Sin embargo, hubo algunos puntos que fueron comunes a todas las pruebas para asegurar la reproducibilidad como:

- **Energía de salida del láser:** constante a 200 mJ.
- **Temperatura ambiente:** el laboratorio se mantiene a una temperatura constante de 22°C.
- **Temperatura del sustrato:** temperatura ambiente. No se calentó.
- **Repeticiones del pulso:** el ritmo del láser se mantuvo constante para cada material: 10Hz para el MoO₃ y el Eu₂O₃ y 20 Hz para el Al₂O₃.

Por otro lado, las condiciones que se modificaron en los sucesivos experimentos para comprobar como afectaban al depósito fueron:

- **Energía efectiva del láser:** la energía real que incide sobre el blanco y que puede variarse con un atenuador incorporado al sistema y medido con un detector piroeléctrico. Se usó un rango de 25-250 mV de energía detectados por el piroeléctrico, lo que equivale a 5,5-55,1 mJ de energía por pulso. Teniendo en cuenta el tamaño del haz de radiación, la densidad de energía se sitúa entre 1,1-11 J·cm².
- **Presión y atmósfera en el interior de la cámara:** se depositaron láminas en ambientes de vacío ($6 \cdot 10^{-4}$ Pa) y vacíos menores (hasta 5 Pa) con y sin presencia de atmósferas de gases puros (oxígeno).
- **Tiempo de depósito:** muy variable, desde pocos segundos a casi media hora, depositando con pulsos láser con una frecuencia de 10 Hz. En concreto, la variación de este parámetro nos ha permitido controlar el espesor de las láminas.

Así, mediante modificaciones de estos parámetros, se consiguieron series de muestras de diferentes características cuyos resultados son objeto de esta memoria de tesis.

Las láminas obtenidas con el PLD se depositan sin estructura observable al microscopio óptico. Esto puede suponer que el material obtenido sea amorfo donde los átomos de molibdeno y oxígeno están completamente desordenados, o que, por el contrario, se trate de un material nanocristalino. La diferencia entre ellas no se puede determinar con la simple imagen, es necesario un análisis de difracción de rayos X o bien de espectroscopia Raman con los que determinar su estructura. Además, dependiendo de las condiciones de vacío que se hayan utilizado para el depósito, las láminas podrían incluso tener una estequiometría diferente a la deseada, siendo un material suboxidado y opaco (MoO_{3-x}), para determinar la composición de las láminas se deber realizar medidas

de XPS (*X-ray photoelectron microscopy*) y de RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*). Todas las técnicas de caracterización tanto estructural como composicional se describen más adelante en este capítulo.

2.1.3. Tratamiento térmico

El molibdeno y sus compuestos son materiales con una alta estabilidad a temperatura ambiente, no se oxidan ni cambian de fase cristalina. Para producir cambios es necesario cambiar las condiciones de presión y temperatura. En los experimentos que componen este estudio, como se ha explicado, se parte de un blanco masivo de MoO_3 para preparar láminas delgadas.

Las láminas una vez depositadas se someten a una serie de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, de 50 a 300° C, en diferentes equipos (horno, placa de calentamiento...) para estudiar sus cambios estructurales y composicionales. El incremento de la temperatura se realiza siempre a una velocidad de 10° C/min.

Para este tratamiento térmico se usaron diferentes tipos de horno que se describen a continuación:

-Horno comercial: para la mayoría de los experimentos se ha usado un horno cerrado que permite obtener una temperatura homogénea y seleccionar una serie de rampas de ascenso de temperatura y tiempo de permanencia a la temperatura deseada. Al ser un horno cerrado en el que no se produce intercambio con el exterior, el enfriamiento de las muestras es lento ya que el horno que cuenta con un aislamiento térmico de alúmina cerámica, lo que provoca que su inercia térmica sea muy alta. Estas características son buenas para inducir la formación de fases estables en equilibrio termodinámico.

-Placa térmica u horno abierto: también permite la selección de rampas de temperatura y tiempo de calentamiento. La muestra se coloca sobre la placa de modo que

el substrato está en contacto con la placa y la lámina esta sobre él. Al estar la lámina en contacto directo con el aire a temperatura ambiente las temperaturas a las que se programa el calentamiento de la placa tienen que ser ligeramente mayores que en el caso del horno cerrado. Esto se debe a que la diferencia de temperatura entre la placa y el ambiente genera una serie de corrientes de convección que contrarresta el calentamiento, haciéndolo más lento. Por otro lado, la gran diferencia entre este método y el anterior reside en el enfriamiento. Al estar en contacto con el aire a temperatura ambiente, las muestras se enfrían mucho más rápido en cuanto la placa se apaga.

-Placa térmica abierta incorporada al elipsómetro: muy similar a la anterior en cuanto a que también se encuentra en contacto con el aire. La diferencia con respecto a los anteriores tipos de calentamiento es que esta placa se acopla con el elipsómetro, lo que posibilita realizar medidas de elipsometría durante el tratamiento térmico. Además, en esta placa presenta la ventaja que se pueden controlar completamente las rampas de temperatura, tanto las de calentamiento como las de enfriamiento gracias a un sistema de refrigeración de nitrógeno líquido.

-Horno isotópico: se trata de un horno formado por una cámara de vacío y conectado a una bomba rotatoria de modo que a la hora de realizar un tratamiento térmico puede extraerse el aire atmosférico para introducir otro gas o calentar en condiciones de vacío. En el contexto de este estudio, se introdujo $^{18}\text{O}_2$ durante el proceso de recocido habitual con el objetivo de poder estudiar la absorción de oxígeno atmosférico durante la cristalización mediante análisis de reacciones nucleares. Este horno, tiene un sistema de control similar al primero, en el que se puede seleccionar la velocidad de calentamiento, pero no controlar la de enfriamiento, mucho más lenta. Por otro lado, también requiere el uso de nitrógeno líquido para recuperar el gas de $^{18}\text{O}_2$ una vez finalizado el experimento.

Este horno se usó en los laboratorios del INSP (Paris, Francia) como complemento a las medias de RBS.

El uso de estos hornos depende del tipo de experimentos que se quieran realizar con las muestras ya que sus diferencias condicionan el resultado de las estructuras cristalinas de forma directa.

2.4.1. Metodología para el dopado con tierras raras (Eu)

Como se ha indicado en la introducción, algunos materiales tienen la capacidad de emitir fotones al ser excitados con un haz de luz, es lo que se denomina fotoluminiscencia. Los materiales fotoluminiscentes son ampliamente investigados por su interés en múltiples aplicaciones tan variadas como iluminación, pantallas, amplificadores de fibra óptica, procesado de información, como detectores de contaminantes, y marcadores biológicos entre otras. Entre ellos, destacan aquellos dopados con iones tierras raras o lantánidos (Eu, Er, Tb, Yb) por la pureza de la calidad de su emisión y robustez.

De forma general el dopado óptico consiste en introducir iones activos dentro de la red cristalina de un material matriz para modificar sus propiedades ópticas⁷. Por ello, con el fin de estudiar el potencial de las láminas de MoO₃ en el campo de la fotónica se procedió al dopado con europio (Eu³⁺). Se seleccionó el Eu³⁺ como elemento luminiscente por su emisión el visible que le hace prometedor para aplicaciones de iluminación y dispositivos de imagen.

Para realizar el dopado del material de estudio se utilizó el sistema de depósito de láminas por láser pulsado haciendo uso de la posibilidad de introducir dos blancos en la cámara de vacío, así además del blanco de MoO₃ policristalino y se introdujo el blanco cerámico de Eu₂O₃, previamente limpiados y pulidos como se ha explicado. Para producir

el dopado se realiza un depósito alternado de los dos materiales, primero depositando el número de pulsos necesarios para fabricar una lámina de MoO_3 y a continuación depositando solo unos pocos pulsos sobre el blanco de Eu_2O_3 con el fin de introducir solo unos pocos iones. Este procedimiento se repite el número de veces adecuado para conseguir el espesor deseado.

El objetivo de este experimento fue conseguir una concentración entre 1-2% atómico en las láminas. Se estimó el número de pulsos necesarios para realizar tres concentraciones distintas de dopado en una lámina de 80 nm de espesor teniendo en cuenta la densidad atómica del MoO_3 y del Eu_2O_3 , así como la velocidad de depósito de cada uno⁸.

Así, se realizaron ocho capas de MoO_3 con aproximadamente 10 nm de espesor cada una e intercaladas por iones de Eu. En la figura 11 se representa un esquema de la estructura de multicapa de estas muestras.

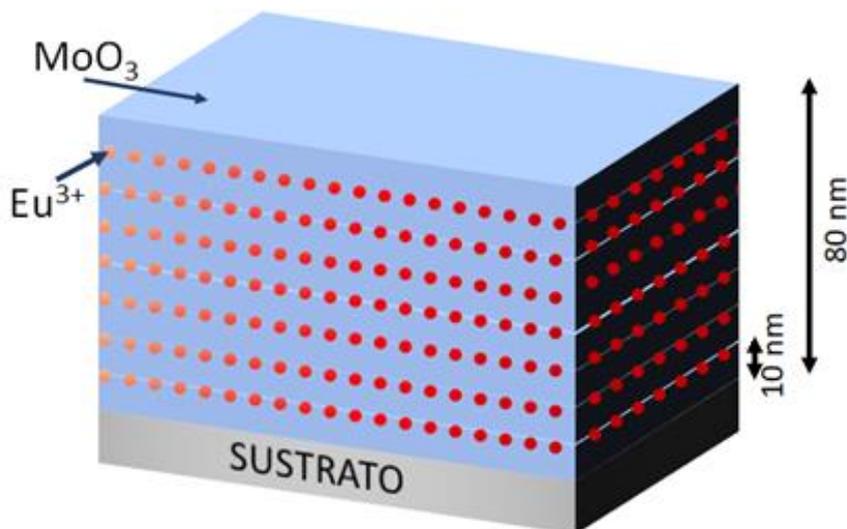


Figura 11.- Esquema de la multicapa resultante tras el depósito de ocho láminas continuas de MoO_{3-x} intercaladas por nanopartículas de Eu^{3+} .

Se depositaron dos series de láminas con las concentraciones anteriormente mencionadas. La energía del láser se mantuvo estable en 37,8 mJ. La primera serie se preparó en una atmósfera de alto vacío en la que se alcanzaron condiciones de $2 \cdot 10^{-4}$ Pa. La segunda, de igual espesor se preparó en una atmósfera rica en oxígeno.

Ambas series se calentaron para su cristalización siguiendo el mismo proceso que con las muestras sin dopado.

2.2. Caracterización

Independientemente del tratamiento térmico utilizado, o incluso sin aplicarlo, se realizaron diferentes procesos de caracterización tanto de la estructura de las láminas como de los cristales individuales y sus correspondientes propiedades. Estas tenían como objetivo conocer la evolución de la estructura cristalina de las láminas, su composición y estado de oxidación, así como su comportamiento óptico.

2.2.1. Elipsometría espectroscópica de ángulo variable

La elipsometría espectroscópica es una técnica de caracterización óptica en la que se utiliza un haz de luz polarizada para estudiar su interacción con la lámina, es por tanto un método no destructivo en la que la medida se puede repetir múltiples veces a diferentes ángulos y rangos del espectro electromagnético.

Su finalidad principal en este estudio es determinar los espesores de las láminas y las constantes ópticas de los materiales que las conforman, pero también puede usarse para caracterizar materiales, medir rugosidad superficial, cristalinidad y otras características relacionadas con cambios en la respuesta óptica del material. Para conseguirlo se mide el cambio de polarización inducida por la reflexión en la superficie de la muestra. Estos cambios en la polarización se presentan como la relación entre dos

parámetros: la amplitud (Ψ) y la diferencia de fase (Δ) adquiridos en función de la longitud de onda o energía para aumentar el contenido de información en el conjunto de datos. El haz de luz lineal cambia a elíptica al incidir sobre la lámina, y esta nueva configuración de la luz se recoge en los detectores del elipsómetro y se analiza para determinar los parámetros correspondientes Ψ y Δ .

En la figura 12 se muestra el elipsómetro que se ha usado (Wollam VASE) y una representación esquemática del funcionamiento de la medida elipsométrica.

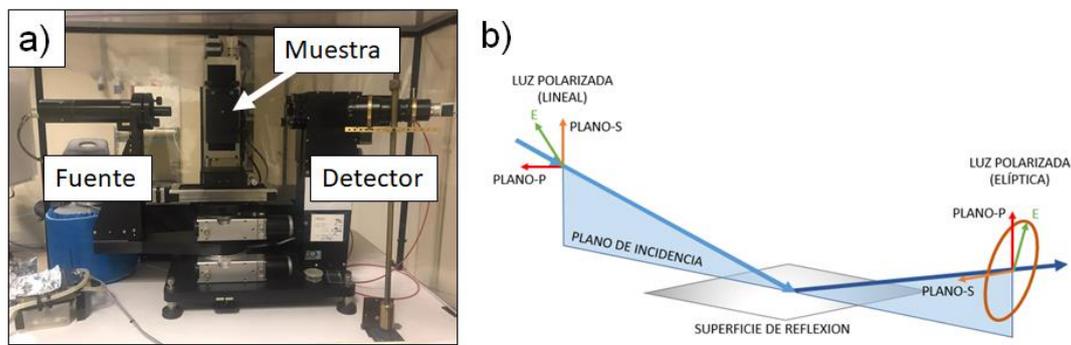


Figura 12.- Equipo de elipsometría usado para este estudio (a) y esquema teórico de una medida elipsométrica (b).

Al analizar la información obtenida de las medias a diferentes ángulos de incidencia, es posible la determinar las propiedades ópticas de la lámina (n y k) y su espesor. El análisis requiere del uso de modelos para parametrizar las propiedades ópticas de la lámina. Estos modelos permiten el ajuste de las curvas experimentales obtenidas para ψ y Δ , las cuales son únicas y representativas de cada material y su configuración. La forma de estas curvas puede variar por el espesor, por ello los modelos matemáticos usados deben tener en cuenta las propiedades ópticas de cada componente de la muestra incluyendo el substrato y el aire. La calidad de los ajustes en elipsometría se determina por el error cuadrático medio (ECM) o, en inglés, *Mean Square Error* (MSE).

En el estudio de los materiales que forman parte de esta memoria se han utilizado diferentes modelos matemáticos, formados por el conjunto de distintos osciladores, para ajustar las medidas elipsométricas. De esta manera se asegura que las propiedades ópticas (n y k) son físicamente consistentes y cumplen las relaciones de Kramers-Kronig.⁹ Los osciladores y funciones matemáticas que se han usado son:

- **Oscilador Gaussiano**, se ha utilizado para ajustar tanto las medidas del MoO_3 amorfo como el cristalino, se trata de un modelo versátil y sencillo que se adapta a muchos materiales.

- **Oscilador Tauc-Lorentz**, se obtiene por la combinación de una función lorentziana y una absorción cerca del borde de absorción que sigue la Ley de Tauc. Este modelo suele usarse para materiales amorfos o nanocristalinos con un borde de absorción en visible-ultravioleta cercano.

- **Función de Cauchy**, es una relación de dispersión fenomenológica que se utiliza para modelizar el comportamiento de algunos materiales dieléctricos con índice de refracción que sigue la ley de dispersión de Cauchy¹⁰ y que además poseen una absorción del tipo Urbach¹¹.

Para la realización de las medidas elipsométricas se utilizó un equipo VASE de la marca comercial J.A. Woollam (Figura 12 a). El sistema consta de las componentes esenciales de cualquier elipsómetro espectroscópico: fuente de luz, polarizador y detector. Además, posee un autorretardador incorporado que aumenta la sensibilidad de las medidas gracias a que permite determinar la fase óptica de la luz entre 0 y 360°, y obtener el porcentaje de luz no polarizada. Las medidas se realizan en vertical, sujetando las muestras mediante vacío, para garantizar que no se deposite polvo en la superficie de las láminas durante el proceso de medida.

Las medidas se realizaron en unas condiciones estandarizadas de luz y temperatura ambiente, o bien durante el calentamiento de las muestras. Los datos se tomaron en función de la energía en electrón voltios (eV) en el rango de 0,7 a 5 eV (equivalente a 300 nm a 1700 nm en longitud de onda), abarcando así desde el ultravioleta cercano, pasando por el visible al infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR). Estas medidas se realizaron a diferentes ángulos de incidencia del haz sobre la superficie de la muestra: 65, 70 y 75°, con el objetivo de conseguir un mayor número de datos para así obtener una mayor precisión para realizar los ajustes matemáticos.

Ocasionalmente, tal y como se ha mencionado ya anteriormente, se realizaron mediciones durante el tratamiento térmico, gracias a una placa térmica que puede acoplarse al equipo con el fin de tomar datos simultáneos al calentamiento.

Además de la elipsometría, este equipo también permite realizar medidas de reflectividad y transmitancia que ayudan a complementar la caracterización de la lámina. El software de análisis V.A.S.E permite analizar simultáneamente estas medidas de transmisión con las de elipsometría

2.2.2. Espectrofotometría lineal de transmisión

Es una técnica basada en el hecho de que la mayoría de los materiales conocidos absorben la radiación en alguna región del espectro electromagnético. Esta es una cualidad propia de los enlaces químicos del compuesto y característica de cada material, por lo que es útil para la identificación de las láminas que forman el estudio. La absorción está directamente relacionada con el coeficiente de absorción k de las propiedades ópticas del material de modo que es una técnica óptica complementaria a la elipsometría.

Para medir esta absorción se usa un haz de luz lineal y de longitud de onda variable que se hace incidir sobre la muestra para que la atraviese, por lo cual es imprescindible

que el sustrato utilizado sea transparente. Al hacerlo, una parte de la radiación irradiada se transmite hasta el detector, mientras que el resto será absorbido por el material, como se muestra en el esquema de la figura 13.

Los datos se recogen en función de la longitud de onda y del porcentaje de señal que llega, o no, al detector. El resultado es un espectro característico que ayuda a identificar los componentes de la lámina. Para poder separar, reconocer y analizar el espectro de la lámina de estudio, esta debe de estar depositada sobre un sustrato de características conocidas, los vidrios suelen ser los más utilizados.

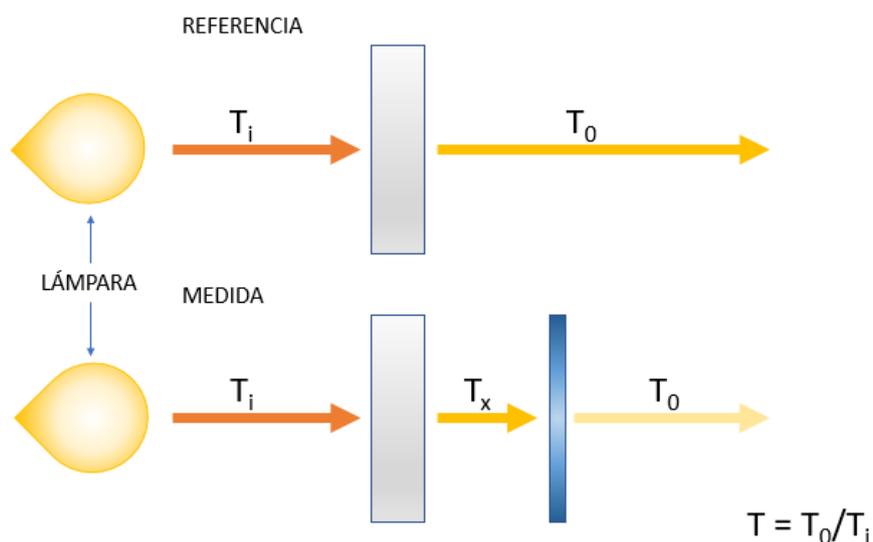


Figura 13.- Esquema del funcionamiento del espectrofotómetro lineal de transmisión.

Para el estudio de las muestras que componen esta memoria se ha utilizado un espectrofotómetro comercial Cary 5000 UV-VIS-IR. El equipo cuenta con un detector Pbsmart NIR que posee un rango fotométrico que abarca desde los 175 nm (ultravioleta) a los 3300 nm (infrarrojo) para poder estudiar el comportamiento de los materiales en un espectro muy amplio que abarca desde el IR al UV.

Además, el equipo cuenta con accesorios adicionales, como una esfera integradora que permite la medición de la reflectancia difusa. La fuente de radiación es de wolframio halógeno para el rango de infrarrojo y visible y un arco de deuterio para el de ultravioleta.

Este espectrofotómetro cuenta con dos fuentes de radiación que atraviesan el soporte para muestras y dos detectores. Estas siguen trazados paralelos con el objetivo de que en uno de ellos se coloque la muestra a estudiar y el otro se mantenga como referencia simultánea de la medida, ya sea totalmente libre o con el sustrato limpio.

Las medidas se realizaron en un rango que cubre desde los 200 nm (ultravioleta) a los 1800 nm (infrarrojo), los datos fueron tomados cada 100 nm.

2.2.3. Fotoluminiscencia

Cuando algunos materiales son excitados ópticamente mediante el uso de un láser o lámparas enfocadas, tienen la capacidad de emitir fotones en forma de radiación luminosa. En este proceso, la radiación que incide sobre el material es absorbida por electrones del mismo, los cuales se excitan a niveles superiores, y cuando regresan a su estado fundamental emiten esta energía de forma radiativa.

Las medidas de fotoluminiscencia dan lugar a espectros en función de la longitud de onda y de la energía de la radiación emitida en unidades arbitrarias. Cada una de las señales recogidas son propias y características del material irradiado, por lo que su estudio ayuda a reconocer los componentes del material. En la figura 14 se muestra de forma esquemática los niveles electrónicos del ion de Eu (figura 14).

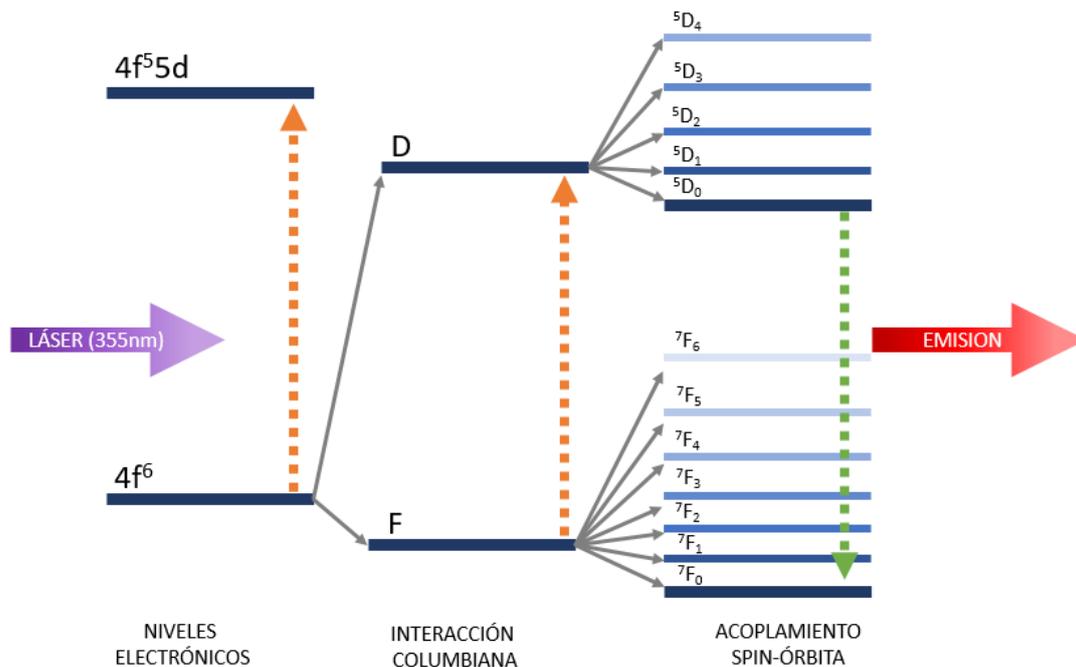


Figura 14.- Esquema de los niveles energéticos y del proceso de excitación de un ion de Eu^{3+} durante una medida de fotoluminiscencia.

Para adquirir las medidas de fotoluminiscencia se usó un sistema desarrollado por el propio grupo de investigación. Este cuenta con un láser de excitación ultravioleta (355 nm) que, gracias a una serie de lentes y espejos, se enfoca sobre la muestra a un ángulo de 45° .

La emisión de fotones resultante se recoge a incidencia normal con un objetivo y se enfoca en la entrada de un monocromador con un rango de medida de 290 a 800 nm y una red de difracción de 1200 líneas para el espectro visible. Este monocromador se conecta a su vez a un fotomultiplicador y la señal se extrae gracias a un amplificador conectado al software de análisis (figura 15).

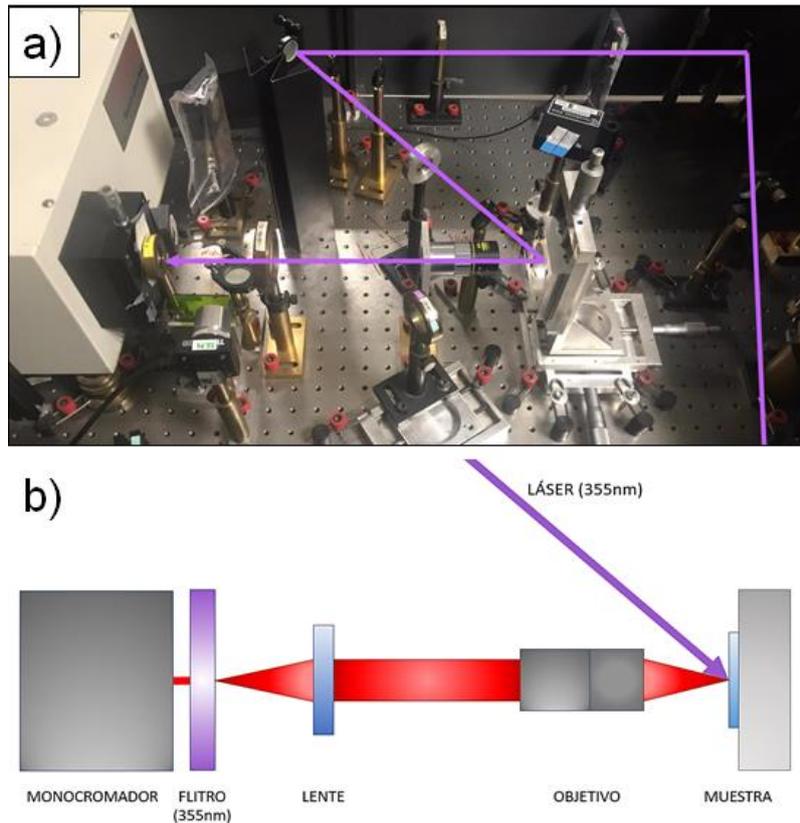


Figura 15.- Equipo de fotoluminiscencia utilizado, la flecha violeta marca el recorrido realizado por el láser (a). Esquema del equipo desde que el haz de luz incide en la muestra hasta el monocromador.

2.2.4. Microscopía óptica

La microscopía óptica es un sistema muy sencillo mediante el cual se pueden observar microestructuras y de realizar imágenes de estas. En el contexto de este estudio se han utilizado dos microscopios ópticos:

Un microscopio óptico de luz blanca Zeiss Axiophot con una cámara a color Thorlabs. El equipo consta de cinco objetivos (5x, 10x, 20x, 50x y 100x), condensador de campo oscuro y modo de transmisión y de reflexión.

Un microscopio invertido Nikon Eclipse Ti-FL con iluminación de luz blanca y monocromática en el azul. Al igual que el anterior, cuenta con cinco objetivos (2,5x, 10x, 40x, 50x, 100x) y una cámara acoplada para la obtención de imágenes. Además, también

posee un espectrómetro que permite realizar medidas de reflectividad y transmisión en el rango del visible en áreas muy pequeñas de la lámina. Otra de las características de este equipo es que posee una platina automática, lo que permite el desplazamiento por la muestra de modo sistemático y preciso.

2.2.5. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica o conocido por sus siglas en inglés: AFM (*Atomic Force Microscopy*) es una técnica de caracterización que se encuadra dentro de las microscopías de barrido por punta. Se trata de un método de medidas de superficie, con una instrumentación mecano-óptica que trabaja detectando fuerzas en la escala del nanonewton. Es una técnica no destructiva, lo cual le confiere cierta ventaja sobre otros tipos de técnicas de caracterización, y con una resolución superior a la de los microscopios ópticos.

El equipo consiste en una microsonda en forma de punta de un tamaño micrométrico y diámetro inferior a los 100 Å situada en el extremo de una palanca. Este sistema recorre la lámina con el fin de analizar las características superficiales de la misma mediante la medida de la deformación ocasionada en la palanca por las fuerzas interatómicas. La interacción entre la sonda y la muestra provocan la oscilación de la palanca y estos movimientos son recogidos por el detector del microscopio. Al ordenar los datos de las deflexiones, se puede representar un mapa topográfico de la superficie de la lámina.

El equipo usado para las medidas de AFM ha sido un microscopio *Park Systems*, modelo XE7. La toma de imágenes se realizó mediante el método de no contacto, por lo que la lámina no se rayaba. La superficie topografiada variaba desde los milímetros a las

micras, dependiendo del área a analizar, que podía abarcar o parte de la lámina para ver su continuidad y rugosidad, o un único cristal aislado.

2.2.6. Otros métodos de caracterización

A continuación, se incluyen otros métodos usados para la caracterización de las muestras que, pese a no ser los utilizados diariamente porque no están disponibles en nuestro laboratorio, han contribuido al análisis de las láminas, estudio y comprensión. Algunos de estos métodos se realizaron en estancias de investigación en centros extranjeros.

2.2.6.1 Espectroscopía micro-Raman

Se trata de una técnica de espectroscopía vibracional y caracterización estructural que permite identificar materiales de forma no destructiva mediante un haz de luz monocromática que se dispersa y genera modificaciones en la frecuencia de la luz lo que se conoce como dispersión inelástica o Raman¹². Estos cambios son característicos de los diferentes compuestos ya que dependen de las vibraciones de los átomos que forman el cristal, así como de la masa y del comportamiento dinámico de los enlaces. De esta forma, estudiar los cambios en la energía permite identificar los materiales del compuesto por sus frecuencias de vibración características. Cuando se usa en combinación con excitación de luz polarizada puede ser usado para determinar la orientación cristalina.

El equipo utilizado fue un Microscopio Raman Confocal Renishaw InVia Reflex, con dos fuentes de radiación láser: argón (514,5 nm) para la zona visible y un diodo (785 nm) para el infrarrojo cercano. Las redes de difracción están optimizadas para las regiones de Visible y NIR: 1200 líneas/mm, 1800 líneas/mm y 3000 líneas/mm, de esta dependerá la resolución espectral entre 3 y 1cm^{-1} . El rango de medidas usado fue de 0 a 1000cm^{-1} ,

con medida cada 10 cm^{-1} . La corriente usada fue de $0,5 \text{ mV}$ ya que voltajes superiores quemaban las láminas.

2.2.6.2 Microscopía electrónica de transmisión

Los microscopios electrónicos de transmisión o “*transmission electron microscope*” (TEM) se caracterizan por usar un haz de electrones en lugar de luz con lo que se obtiene una resolución superior, del orden de nanómetros, a las del microscopio óptico ya que las longitudes de onda características son mucho menores. Un inconveniente de esta técnica es la alta absorción a los electrones que presentan los materiales. Por ello, las muestras a estudiar deben ser ultrafinas ya que el haz de electrones debe ser capaz de atravesarlas. Si se quieren obtener imágenes de alta resolución es necesario preparar muestras con espesores de unas pocas decenas de nanómetros. En este estudio se han preparado láminas del orden de 20 nm que se depositaron sobre un substrato de carbón/mica. Para la análisis se flotó la lámina, separándola del substrato de mica y se recogió con una rejilla de Cu con una malla de 200 micras .

Las imágenes y los diagramas de difracción se realizaron con un microscopio Tecani 20 FEG equipado con un detector de rayos X, un módulo STEM y un detector de campo oscuro de alto ángulo HAAD para contraste en número atómico. El equipo permite el estudio de materiales con una resolución de $0,2 \text{ nm}$.

2.2.6.3. Microscopía electrónica de barrido

Al igual que en el anterior, el microscopio electrónico de barrido o “*scanning electron microscope*” (SEM) utiliza un haz de electrones en lugar de radiación para realizar la obtención de imágenes de la superficie de una muestra.

En el contexto de este trabajo se ha utilizado un microscopio de alta resolución Hitachi, modelo S-8000 con filamento de emisión de campo. El equipo consta de cuatro detectores, los cuales permiten obtener imágenes de electrones transmitidos tanto en campo claro como oscuro, de electrones secundarios y de electrones retrodispersados. También las combinaciones de estos dos últimos.

2.2.6.4. Difracción de rayos X

Este método de caracterización se basa en los mismos principios que los diagramas de difracción de electrones obtenidos en el microscopio electrónico de transmisión. En la difracción de rayos X (DRX), las ondas se dispersan por la interacción con la red cristalina. El patrón en la difracción resultante será característica de cada material y proporciona datos sobre la estructura cristalina estudiada¹³.

A la hora de interpretar los resultados de la difracción de rayos X es importante tener en cuenta lo que representa cada parámetro. De esta forma, la posición angular de los máximos está directamente relacionada con los parámetros de la celda unidad. La intensidad de los máximos de difracción, proporciona la posición de los átomos en la estructura y por la calidad cristalina. Y por su parte, la anchura de los picos, medida a la mitad de su altura, se relaciona con el tamaño de cristalito¹⁴.

Para estas medidas se usó un equipo Bruker D8 Advance, con radiación de cobre, espejo de Göbel de haz paralelo. Las medidas se tomaron de 0° a 60° con medida cada 0,5°.

2.2.6.5. Espectroscopía de Rayos X de fotoelectrones

La espectroscopía Rayos X de fotoelectrones, espectrometría fotoelectrónica de Rayos X o “*X-Ray photoelectron spectrometry*”, (XPS), es una técnica de caracterización

composicional tanto cuantitativa como cualitativa que ayuda a identificar los elementos presentes en una lámina, así como su estado de valencia.

Se trata de un análisis de superficie en el que se miden los primeros nanómetros del material que se analiza. Esta resolución depende directamente de la energía aplicada en la emisión de los rayos X que se utilizan para excitar las capas electrónicas de los átomos¹⁵.

Dado que es una técnica con poca penetración, para poder realizar este tipo de espectroscopía se requiere un ambiente de ultra alto vacío con el que evitar la contaminación por los residuos que pueda haber en la atmósfera y que supondrían un error en los resultados. El esquema del sistema se representa en la figura 16. Los espectros obtenidos se representan en función de la energía de enlace en eV y la intensidad relativa en unidades arbitrarias¹⁶.

El equipo utilizado para las medidas de XPS fue un NanoESCA clásico conectado a un microscopio electrónico de fotoemisión PEEM el cual permite la obtención de fotografías de la superficie de la muestra y la realización de medidas locales. El equipo cuenta con dos cámaras de diferente energía y resolución, una cámara de Hg y otra HISS. El filamento utilizado como ánodo es de aluminio.

Aunque las muestras se deben medir de una en una, el interior de la cámara cuenta con un carrusel en el que pueden introducirse hasta diez portamuestras sin necesidad de abrir la cámara. Las condiciones de vacío alcanzadas en el interior deben ser, como mínimo, de 2 Pa, obtenidos mediante una bomba turbomolecular.

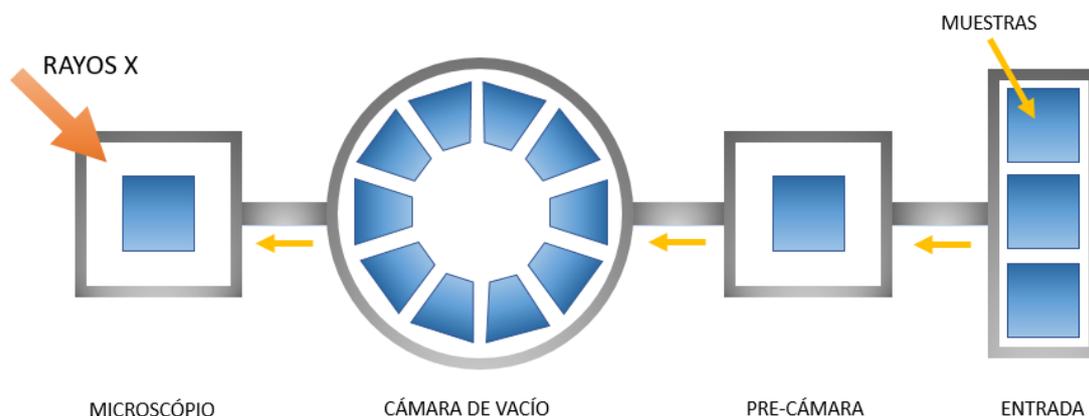


Figura 16.- Esquema del sistema de nanoESCA utilizado.

El rango de medición de los espectros depende directamente de los componentes del material y del número de niveles de energía de cada uno. Al tomar la medida, el primer paso es realizar un espectro rápido de todo el rango de 0 a 1400 eV con el fin de determinar cuántos elementos y cuantas bandas aparecen a lo largo de todo el espectro.

Después se realiza una medición en detalle de cada una de las bandas obtenidas para poder ajustarlas mediante osciladores gaussianos y lorentzianos. Para el análisis de los espectros XPS se ha utilizado el criterio de la separación de energía entre dobletes.

2.2.6.6. Técnicas por análisis de haz de iones: RBS, NRA y ERDA

Las técnicas IBA son técnicas de caracterización en las que proyectan iones ligeros para analizar la composición de una muestra a través de reacciones atómicas o nucleares al incidir en ella. Este análisis puede realizarse a diferentes niveles.

La espectrometría de retrodispersión de Rutherford, también conocida como *Rutherford backscattering spectrometry* (RBS), es una técnica de caracterización composicional y estructural. Se basa en la dispersión de partículas alfa (He^{2+}) o de H^+ . En esta técnica se miden los cambios producidos en la energía cinética de las partículas emitidas tras chocar con los átomos de la lámina en una colisión elástica (figura 17).

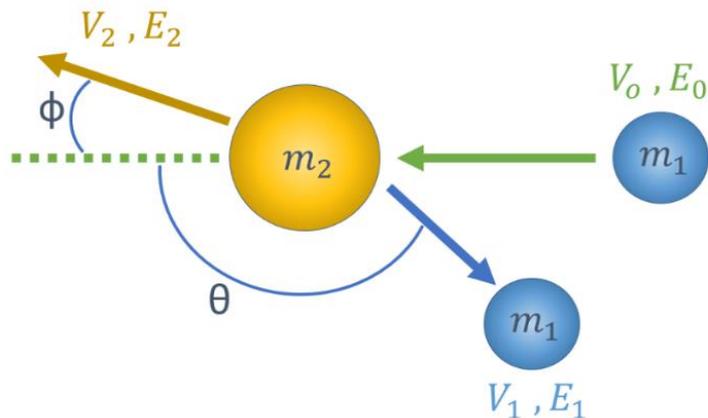


Figura 17.- Esquema de una colisión elástica en un equipo RBS.

Cuanto mayor es la masa atómica del elemento, mayor es la señal recibida, incluso aunque esté en la misma proporción que el elemento ligero. Para poder distinguirlos de los materiales de estudio, es necesario que los elementos que se usan como proyectil sean ligeros.

El equipo empleado para este experimento y el resto de técnicas de análisis por haz de iones (IBA, *ion beam analysis*), ha sido un acelerador de partículas Van de Graaff de 2,5 MV con un haz de resolución en profundidad es de 10 nm y de 0,5 mm de resolución espacial, cuya esquema se muestra en la figura 18.

Para las medidas de RBS se usó un haz de iones de ${}^4\text{He}^+$ con una energía de 1,9 MV y una intensidad de 50 nA. Para poder calibrar la densidad y espesor de nuestras láminas, se utilizó como referencia una oblea de silicio con nanopartículas de bismuto implantadas en una proporción de $5,66 \cdot 10^{15}$ átomos/cm³.

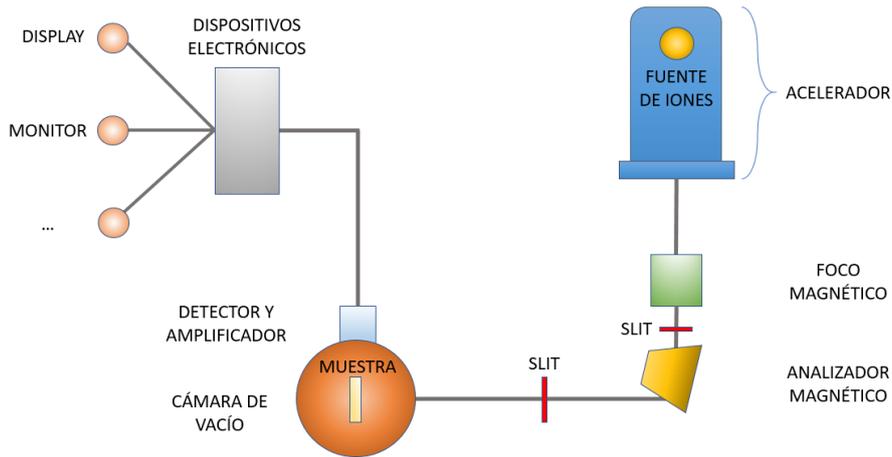


Figura 18.- Esquema de los componentes básicos del acelerador de partículas utilizado para las diferentes técnicas IBA.

El ángulo formado entre el detector y la dirección del haz es de 165° . Sin embargo, para poder visualizar mejor la distribución del material en profundidad de algunas de las láminas se repitieron las mediciones con una desviación de 38° entre el haz y la superficie de la muestra, como se observa en la figura 19. Esto se realizó con el objetivo de que el espesor aparente de la lámina fuese mayor, dado que algunas de las láminas que querían analizarse eran demasiado finas como para poder llevar a cabo un estudio de la distribución del material en profundidad.

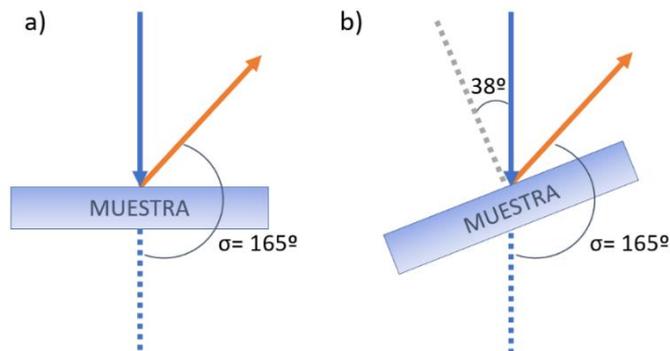


Figura 19.- Esquema de la geometría de una medida normal de RBS (a) y una medida inclinada a 38° (b).

El Análisis de reacciones nucleares o *Nuclear reaction analysis* (NRA) es un método usado para la obtención de distribución y concentración de algunos elementos químicos de una lámina en profundidad. Al igual que en el RBS, la técnica usa la irradiación de isótopos con una energía cinética conocida. El proyectil colisiona con los núcleos de la lámina, pero, a diferencia de lo que ocurre en el RBS, no se producen rebotes elásticos, sino que tienen lugar reacciones que llevan a la excitación de los átomos del material estudiado¹⁷. Esta reacción conlleva la excitación del núcleo, al decaer la energía de nuevo a su estado de equilibrio se produce la emisión de radiación ionizante que es detectada por el sistema (figura 20).

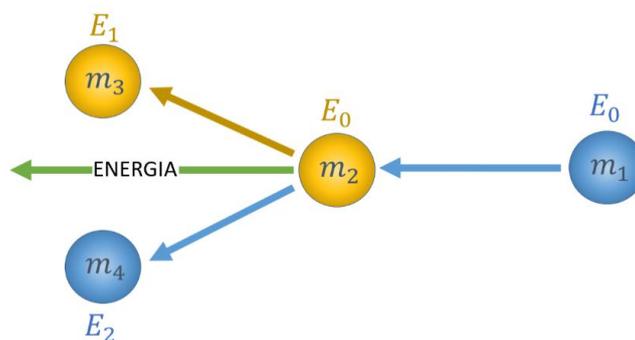


Figura 20.- Esquema de una reacción nuclear entre dos isótopos.

Para realizar las medidas de NRA se usó el mismo equipo que para la espectrometría de retrodispersión, ajustando las condiciones de energía y cambiando el tipo de haz generado. La energía del haz se mantuvo constante en 750 kV y 85 nA. El isótopo usado en estas medidas fue el deuterio (^2H) con el objetivo de analizar la proporción de $^{16}\text{O}_2$ de todas las láminas y de $^{18}\text{O}_2$ en las que fueron calentadas en el horno isotópico.

El Análisis de detección de retroceso elástico o *Elastic recoil detection analysis* (ERDA) es una técnica de estudio composicional en la que, al igual que en el RBS, se dirige un haz de iones sobre la muestra con la intención de estudiar la respuesta elástica del sistema. No obstante, mientras que en RBS se estudia el cambio de ángulo y de energía cinética en la colisión, en ERDA se detecta la energía del núcleo objetivo en retroceso (figura 21). En esta técnica las cargas eléctricas de los materiales tienen un papel fundamental en este método de análisis ya que es el que va a producir el retroceso de los átomos de la lámina¹⁸.

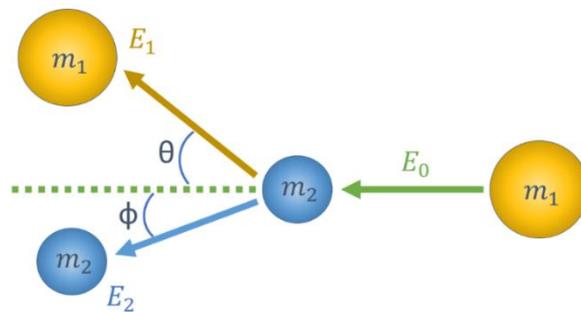


Figura 21.- Representación esquemática de la interacción de Coulomb entre partículas con un comportamiento elástico.

Esta técnica permite el análisis de varios elementos de manera simultánea mientras que el número atómico del elemento que retrocede sea menor que el ion proyectado. Por tanto, se trata de un método muy útil para detectar la presencia de elementos ligeros como el hidrógeno.

El equipo utilizado en las medidas de ERDA fue el mismo acelerador de partículas que se usó para el resto de técnicas IBA. La diferencia más importante en el equipamiento es que el ángulo de incidencia en esta técnica es mucho más amplio que en las dos anteriores, por lo que las muestras tuvieron que recolocarse en el portamuestras para que el haz de iones no saliese de una e interfiriera con otra. Las medidas se usaron tomando

como referencia muestras ricas en hidrógeno y deuterio, dado que eran los dos elementos que se deseaba detectar en las láminas. Las condiciones de medida variaron entre los 100 y 300 nA, y con 2,0 MV en un detector semiconductor formado por una película de mylar de 9,15 μm .

2.2.6.9. Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier

La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, o sus siglas FT-IR, es una técnica, de espectroscopía vibracional y de caracterización óptica mediante la interacción de la luz del infrarrojo con la materia sobre la que incide. Al igual que otros tipos de espectroscopías, el FT-IR mide la absorción de la radiación infrarroja en función de la energía de los fotones. La longitud de onda de la radiación se sitúa usualmente en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} ya que son las frecuencias típicas de vibración molecular y que por tanto pueden ser absorbidas¹⁹. Así revela las transiciones y los cambios de energía de los electrones en los enlaces moleculares que forman el material al ser irradiados por el haz infrarrojo.

Para el estudio de anisotropía en el rango infrarrojo medio correspondientes a esta memoria se utilizó un espectrómetro FT-IR Bruker IFS66 en modo de reflexión. Las mediciones se realizaron a 45° y se hicieron 1000 escaneos entre 95 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} , rango en el que se encuentra una interacción fonónica característica del MoO_3 .

3. DEPÓSITO Y CRISTALIZACIÓN

3.1. Experimentos realizados

En el proceso de esta memoria se han realizado un considerable número de láminas divididas en diferentes series de número variable de muestras. Cada una de estas series corresponde a un experimento diferente que se realizó para estudiar alguna de las variables implicadas en el depósito o cristalización de las muestras. La nomenclatura y condiciones de depósito de estas se presentan en la tabla 1. En esta se incluye el tipo de sustrato sobre el que se depositó la lámina (detallados en el capítulo 2. **Método experimental**), la energía de los pulsos láser usados para el depósito, la atmósfera en la cámara, tiempo del depósito y espesor de la lámina. Las distintas series preparadas se describen a continuación y en la tabla se han diferenciado por distintos colores.

Tabla 1.- Muestras realizadas durante el estudio junto a las condiciones de depósito de cada una.

Nombre	DEPÓSITO				
	Sustrato	Energía detector (mV)	Atmósfera	Tiempo (min)	Espesor (nm)
N 1	Silicio	25	Vacío	25	47
N 2	Silicio	90	Vacío	15	100
N 3	Silicio	25	Vacío	20	29
N 4	Silicio	24	Vacío Reducido	40	54
N 5	Silicio	24	Vacío Reducido	60	34
N 6	Silicio	55	Vacío Reducido	17	81
N 7	Silicio	50	Vacío Reducido	10,5	31
N 8	Silicio	50	Vacío Reducido	34	54
N 9	Silicio	50	Vacío Reducido	30	43
N 10	Silicio	50	Vacío Reducido	66	49
N 11	Silicio	75	Vacío Reducido	7	51
N 12	Silicio	75	Vacío Reducido	8	46
N 13	Silicio	75	Vacío	30	47
N 14	Silicio	100	Vacío	35	49
N 15	Silicio	170	Vacío	52	150
N 16	Silicio	170	Vacío	10	35
N 17	Silicio	170	Vacío	12	55
N 18	Silicio	170	Vacío	20	84
N 19	Silicio	170	Vacío	12	48

N 20	Silicio	170	Vacío	6	30
N 21	Silicio	170	Vacío	3	23
N 22	Silicio	170	Vacío	6	37
N 23	Silicio	170	Vacío	3	20
N 24	Silicio	170	Vacío	1,5	6
N 25	Silicio	170	Vacío	0,5	3
N 26	Silicio	170	Vacío	8,5	50
N 27	Silicio	170	Vacío	6	37
N 28	Silicio	170	Vacío	3	20
M 1	Silicio	170	Vacío	15	62
M 2	Silicio	170	Vacío	3	20
M 3	Silicio	170	Vacío	3	18
M 4	Silicio	170	Vacío	3	21
M 5	Silicio	170	Vacío	3	20
HV 1	Silicio	250	Vacío	0,5	20
HV 2	Silicio	100	Vacío	2	20
HV 3	Silicio	50	Vacío	4	20
HV-T 4	Silicio	250	Vacío	2	25
HV-T 5	Silicio	100	Vacío	2	17
HV-T 6	Silicio	50	Vacío	2	11
O2_1	Silicio + FS	170	Oxígeno	3	20
O2_2	Silicio + FS	170	Oxígeno	6	40
EN 1	Silicio + CM	170	Vacío	3	25
EN 2	Silicio + CM	170	Vacío	6	48
EN 3	Silicio + CM	170	Vacío	3	22
EN 4	Silicio + CM	170	Vacío	1,5	14
EN 5	Silicio + CM	170	Vacío	0,5	8
EN 6	Silicio + CM	170	Vacío	3	23
EN 7	Silicio + CM	170	Vacío	1,5	16
EN 8	Silicio + CM	170	Vacío	3	19
EN 9	Silicio + CM	170	Vacío	3	19
ESO 1	Silicio + SiO ₂	170	Vacío	20	164
ESO 2	Silicio + SiO ₂	170	Vacío	20	162
ESO 3	Silicio + SiO ₂	170	Vacío	10	83
ESO 4	Silicio + SiO ₂	170	Vacío	5	64
ESO 5	Silicio + SiO ₂	190	Vacío	3	37
ESO 6	Silicio + SiO ₂	190	Vacío	1,5	22
ESO 7	Silicio + SiO ₂	190	Vacío	0,5	13
ESO 8	Silicio + SiO ₂	190	Vacío	2	28
SIO 1	Silicio + FS	200	Vacío	1,5	18

SIO 2	Silicio + FS	200	Vacío	1,5	20
SIO 3	Silicio + FS	200	Vacío	0,5	11
SIO 4	Silicio + FS	200	Vacío	0,75	14
SIO 5	Silicio + FS	200	Vacío	1,5	19
SIO 6	Silicio + FS	200	Vacío	3	27
SIO 7	Silicio + FS	200	Vacío	3	26
SIO 8	Silicio + FS	200	Vacío	1,5	19
SIO 9	Silicio + FS	200	Vacío	0,5	12
Qz 1	Silicio + Cuarzo	170	Vacío	3	21
Qz 2	Silicio + Cuarzo	170	Oxígeno	3	19
Saph 1	Silicio + Zafiro	170	Vacío	3	21
Saph 2	Silicio + Zafiro	170	Oxígeno	3	20
Saph 3	Silicio + Zafiro	170	Vacío	3	18
Saph 4	Silicio + Zafiro	170	Oxígeno	3	19
Mica 1	Silicio + Mica	170	Vacío	3	20
Mica 2	Silicio + Mica	170	Oxígeno	6	40
Mica 3	Silicio + Mica	170	Oxígeno	3	20
Mica 4	Silicio + Mica	170	Vacío	1,5	14
Mica 5	Silicio + Mica	170	Vacío	1,5	15
Eu 1	Silicio	170	Vacío	79	10
Eu 2	Silicio	170	Vacío	80	10
Eu 3	Silicio	170	Vacío	83	10
Eu4	Silicio	170	Oxígeno	80	10
Eu 5	Silicio	170	Oxígeno	81	10
Eu 6	Silicio	170	Oxígeno	82	10
ISO 1	Silicio	170	Vacío	37	6
ISO 2	Silicio	170	Oxígeno	38	6

FS: *fused silica* (cuarzo fundido).

CM: carbón/mica (carbón depositado sobre substrato de mica).

Para medir la energía de los pulsos láser se utilizó un detector con un factor de conversión de 4,5 V/J. En esta memoria, por conveniencia, se darán también los valores en mV directamente obtenidos de la medida, ya que estos eran los que se usaban realmente en la calibración. La mayoría de las muestras se han depositado utilizando un pulso que da lugar una señal de 170 mV en el detector y que corresponde a una energía

por pulso de 37,8 mJ, que teniendo en cuenta el área del haz de radiación equivale a una densidad de energía de $7,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. En la tabla 2 se incluye la conversión de energía para los valores de energía más usados en el estudio.

Tabla 2.- Conversión de lectura piro eléctrico (mV) a energía del pulso láser incidente (mJ).

LECTURA PIROELÉCTRICO (mV)	ENERGÍA PULSO LASER INCIDENTE (mJ)
25	5,5
50	11,1
100	22,2
120	26,6
140	31,1
170	37,8
190	41,9
200	44,1
250	55,1

3.1.1. Serie N: estudio en función del espesor

Fue la primera serie completa de MoO_3 depositada con el sistema de PLD, también la más larga con un total de 28 muestras de diferentes espesores y a las que se le aplicaron diversos tratamientos térmicos en el horno cerrado con el fin de determinar el método más adecuado. Su depósito se realizó en condiciones en las que el detector piroeléctrico marcaba 170 mV, correspondiente a 37,8 mJ, salvo por las primeras muestras de la serie, en las que el estudio aún no estaba sistematizado.

Sin embargo, algunas de estas muestras debieron desecharse por problemas en el sistema de vacío que no favorecieron el depósito de un material adecuado, ni su cristalización (N4-N12). Por tanto, una serie de 28 muestras totales solo tuvo 20 efectivas, aunque todas sirvieron para comprender el proceso de cristalización durante el tratamiento térmico en horno cerrado.

Esta serie marcó el principio de una larga experimentación y no fue hasta la muestra N13 cuando se consiguió encontrar unas condiciones óptimas de depósito para el estudio inicial de los cambios en el espesor y hasta la muestra N18 cuando se optimizó el calentamiento para evitar la evaporación.

Las tres primeras muestras se hicieron todavía fuera del contexto de esta tesis, siendo estas justo las anteriores al conjunto de las muestras rechazadas. Por ello, estas tres muestras están realizadas con condiciones muy diferentes a las anteriores, pero fueron de gran importancia a la hora de comenzar a comprender el material en su estado amorfo antes del calentamiento y la evaporación.

3.1.2. Serie M: estudio de los efectos del recubrimiento de Al_2O_3

El diseño de esta serie de muestras requirió el depósito de una capa muy fina de MoO_3 sobre la que a su vez se depositaría una lámina de un espesor <5 nanómetros de óxido de aluminio amorfo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). El objetivo de este experimento era que el recubrimiento de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sellase la muestra e impidiese un crecimiento de los cristales en la dirección perpendicular al plano y así conseguir cristales más grandes en la superficie.

Este objetivo se basaba en la hipótesis de que la alúmina a una escala tan pequeña, y al ser un material poroso, dejaría pasar el oxígeno ambiental a través de ella durante el tratamiento térmico, y que la oxidación, y por tanto la cristalización, no se verían afectadas. Sin embargo, los resultados no fueron positivos, aunque la lámina de alúmina tuviese espesores inferiores a los cinco nanómetros, esta no dejaba pasar el oxígeno y la cristalización no se producía. Estas muestras se realizaron con una medida de 170 mV sobre sustrato de silicio. El tratamiento térmico se llevó a cabo en el horno cerrado.

3.1.3. Serie HV: estudio en función de la energía del pulso láser

Con esta serie se pretendía comprobar cómo afectaba la energía del láser (medida en el detector en milivoltios y recalculados a milijulios) en la tasa de deposición del MoO₃, así como a su posterior cristalización.

Los voltajes del detector de piroeléctrico seleccionados fueron 50 mV (11,1 mJ), 100 mV (22,2 mJ) y 250 mV (55,1 mJ). Para controlar el espesor de las láminas, se utilizó el cambio de reflectividad durante el proceso de crecimiento como referencia. La variación relativa de la reflectividad se midió con un diodo de Si, y se relaciona directamente con los cambios de espesor durante el depósito. De este modo, con unas condiciones concretas de presión, se puede hacer una aproximación de la cantidad de material que se ha depositado en el sustrato en un tiempo determinado. Un ejemplo típico de la curva de reflectividad para las láminas del estudio se muestra en este mismo capítulo más adelante, figura 43.

En esta serie se llevó a cabo una calibración de estos cambios de reflectividad para asegurar de que el espesor de las láminas se mantenía equivalente. De este modo, el depósito se detenía cuando había un aumento relativo de 1 mV en la reflectividad, independientemente del tiempo transcurrido y con unas condiciones de vacío constantes.

Con el fin de completar el estudio de la influencia de la energía del láser sobre el depósito, se realizó una segunda tanda de muestras (HV-T). El procedimiento fue el mismo, con la diferencia de que, para este segundo experimento, en lugar de usarse los cambios de reflectividad como referencia, el tiempo se fijó en 2 minutos. Así, además de ver la diferencia en las estructuras resultantes tras el calentamiento, se comprobó la diferencia de velocidad de depósito.

Las láminas se prepararon sobre sustratos de Si según se describe en la tabla 1 y se cristalizaron en el horno.

3.1.4. Serie O2: estudio del depósito en atmósfera de oxígeno

Una vez controlado el depósito de láminas en vacío, se volvió a intentar realizar el proceso a baja presión. Sin embargo, a diferencia de las muestras de la serie N (N4-N12) que tuvieron que desecharse porque no llegaban a cristalizar, esta serie se realizó en unas condiciones oxidantes controladas, no en atmósfera ambiente.

Para ello, una vez colocado el sustrato en el interior de la cámara y cerrarla, el aire es extraído mediante una bomba turbomolecular. Tras alcanzar una presión de vacío del orden de 10^{-4} Pa estable, la bomba de vacío se apaga y se conecta otra bomba, en este caso, rotatoria. Con esta, la presión desciende hasta estabilizarse en 10^{-2} Pa, y al alcanzarse esta presión se introduce poco a poco el oxígeno.

Tener la presencia de una bomba de vacío funcionando y el flujo de gas abierto garantiza la atmósfera de O_2 puro en el que el material pueda crecer directamente con una estequiometría de MoO_3 . El depósito se realizaba a 5 Pa de presión. La medida del detector piroeléctrico se dejó estable en 170 mV.

La experimentación con estas condiciones permitió obtener muestras que presentaban transparencia en el rango del espectro visible desde el inicio, aunque la lámina fuese amorfa, equivalente a las demás. Los calentamientos se realizaron en el horno cerrado en un proceso idéntico a los anteriores.

Para comprobar la transparencia, de las muestras depositadas sobre la oblea de silicio puro, también se usaron sustratos transparentes de cuarzo fundido (FS). En estos sustratos vítreos, además, se depositó también una lámina en vacío de espesor equivalente para comparar tanto la transparencia inicial y su evolución durante el tratamiento térmico.

3.1.5. Serie EN: estudio en función del calentamiento

Esta serie consta de nueve muestras duplicadas en sustrato de silicio puro y en sustrato carbón/mica (CM) para su análisis mediante TEM.

Otra característica especial de esta serie es el cambio en el tipo de calentamiento. Las muestras sobre silicio se cortaron en dos para someterlas a dos tratamientos térmicos diferentes. Una mitad siguieron el proceso habitual en el horno cerrado para usarla de referencia, mientras que la otra mitad se calentó en una placa térmica abierta. Esto se realizó con el objetivo de comprobar si se producía redeposición del material evaporado en las muestras, ya que en las medidas de AFM de la serie N se habían observado superficies muy rugosas y con defectos de gran tamaño sobre la topografía de los cristales.

Para esta serie, las condiciones de depósito se mantuvieron constantes a 170 mV y $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, solo cambió el espesor de las muestras.

3.1.6. Series ESO, SIO, Qz, Saph y Mica: estudio de diferentes sustratos

Con la idea de producir un crecimiento orientado mediante un crecimiento epitaxial de los cristales de molibdita, se usaron diferentes materiales cristalinos como sustratos. El objetivo final de estos experimentos fue comprobar si la estructura cristalina del sustrato contribuye al tipo y tamaño de los cristales de MoO_3 . Los sustratos elegidos para estas muestras fueron:

- **Serie ESO:** depositada sobre una oblea de silicio con una capa de SiO_2 amorfo de 300 nm de espesor. Se utilizó para observar cómo afectaba la presencia de oxígeno en el sustrato den la cristalización del depósito.
- **Serie SIO:** depositada sobre cuarzo fundido (*fused silica*) obleas de SiO_2 amorfo, un material transparente. Se fabricaron con el objetivo de estudiar los cambios

en la transmisión de la luz a través de la lámina. Esta serie también se hizo sobre una oblea de Si con 300 nm de SiO₂ para comprobar la diferencia entre ambos óxidos de silicio.

- **Serie Qz:** dos muestras depositadas sobre cuarzo cristalino. Se usaron sustratos precortados y orientados en el plano (001). El objetivo era conseguir un crecimiento epitaxial de los cristales de MoO₃.
- **Serie Saph:** cuatro muestras depositadas sobre zafiro. Igualmente, precortados y orientados en el plano (001), este sustrato además contaba con un tratamiento epitaxial para favorecer la cristalización.
- **Serie Mica:** cinco muestras depositadas sobre láminas de moscovita exfoliada a mano justo antes del depósito para que la superficie de la lámina mantuviese los enlaces electrostáticos libres y favorecer un crecimiento orientado según la dirección de los mismos.

Todas estas muestras se realizaron de forma simultánea sobre una oblea de silicio para que sirviera de referencia en las medidas de reflectividad y para poder comparar los resultados de la cristalización. De este modo, en el portamuestras de la cámara de vacío se colocaron dos sustratos en lugar de uno. Siempre colocados de forma horizontal y en el mismo orden, se introducían juntos en la cámara para garantizar que el proceso de depósito fuese exactamente el mismo para ambas.

También se realizó el calentamiento de forma simultánea para todas las muestras para garantizar que las condiciones fueran las mismas. Las condiciones de energía fueron las habituales, salvo en el caso de la serie SIO en el que se empleó una energía del pulso láser ligeramente mayor, correspondiente a medidas de 200 mV (44,1 mJ) en el detector, en lugar de los 170 mV (37,8 mJ) habituales, por cambios en el atenuador y en las ventanas de la cámara. Sin embargo, se comprobó que este ligero aumento relativo

de un 15% de la energía no supuso cambios reseñables en las láminas preparadas. El tratamiento térmico habitual se realizó en el horno cerrado.

Complementariamente, en las muestras Saph 3 y Saph 4, se hizo un depósito previo de 2nm aproximadamente de Al_2O_3 , para comprobar si mejoraba el resultado.

3.1.7. Serie Eu: dopado con iones de europio

Con el objetivo de obtener láminas con emisión luminiscente en el visible (ver capítulo 6) se realizaron un total de seis muestras de MoO_3 dopadas con iones de tierras raras, en este caso Eu^{3+} . Estas correspondieron a concentraciones de europio en un 0,1, 0,3 y 0,5%, se hicieron dos muestras de cada concentración, tanto en atmósfera de vacío (reductora) como oxidante. Se realizaron sobre sustrato de Si (100), intercalando láminas de aproximadamente 10 nm de MoO_3 y nanopartículas de Eu_2O_3 . El cálculo de las concentraciones se realizó teniendo en cuenta la masa atómica de cada elemento, así como su velocidad de crecimiento calibrada para la energía usada.

Se obtuvieron, seis muestras con un tamaño de 20 x 20 mm. Tras su depósito, estas láminas se cortaron en cuatro superficies iguales para someter cada una de ellas a diferentes tratamientos térmicos, a 200, 250 y 300°C, manteniendo siempre una de las cuatro superficies sin tratar para poder usarlo como referencia.

La medida del piroeléctrico fue para toda la serie de 170 mV y el tratamiento térmico solo se realizó en el horno cerrado.

3.1.8. Serie ISO: tratamiento con isótopos de oxígeno

Finalmente, se fabricaron dos muestras con el objetivo de realizar un tratamiento térmico en un horno isotópico en el que se introdujo una atmósfera de $^{18}\text{O}_2$ durante el calentamiento. Este experimento tuvo dos objetivos: comprender la forma y proporción

en que se incorpora el oxígeno a la muestra durante el proceso de cristalización y comprobar si se producían diferencias en las estructuras obtenidas.

Las muestras se depositaron en la cámara de vacío con el proceso habitual y sobre oblea de silicio sin ningún tipo de tratamiento previo más que la limpieza. Una de ellas se realizó en condiciones de vacío en el orden de $2 \cdot 10^{-4}$ Pa. La otra se depositó en atmósfera oxidante para así comparar la absorción en ambas condiciones. En los dos casos se usó la misma medida de 170 mV como referencia. A su vez, se realizaron otras muestras de control en estas mismas condiciones con el objetivo de calentarlas en el horno convencional y corroborar que el resultado era el esperado. Las láminas iniciales tenían 30 nm de espesor calculados mediante elipsometría.

El calentamiento en atmósfera de $^{18}\text{O}_2$ se realizó en dos fases, primero se hizo un calentamiento a 200°C durante 1 hora y tras el enfriamiento se calentó a 250°C 2 horas más, para garantizar la cristalización de la lámina. A lo largo del proceso, las muestras se fueron cortando para poder conservarlas en todos los estadios de cristalización.

3.2. Muestras recién depositadas

En las muestras realizadas en el contexto de este estudio pudieron observarse una serie de láminas amorfas y cristalinas con diferentes propiedades. Las características de estas se relacionan de forma directa con el método de depósito utilizado o con los posteriores tratamientos térmicos a los que fueron sometidas.

Tras el proceso de depósito detallado en el capítulo anterior e independientemente de las condiciones del láser y del vacío, las muestras recién depositadas, en referencia a las muestras que no han sido sometidas a ningún tratamiento térmico, no presentan ninguna estructura observable mediante microscopía óptica¹. Su aspecto continuo y homogéneo podría deberse o bien a que se trate de un material amorfo, o bien a un

conjunto policristalino formado por cristales nanométricos. Con el fin de determinar a cuál de las dos hipótesis se correspondían se realizaron unas primeras medidas de DRX. El difractograma resultante (figura 22) fue un espectro ancho y ligeramente cóncavo, sin ningún máximo visible que indicara que el óxido de molibdeno MoO_3 fuera cristalino. Por tanto, se concluyó que las muestras recién depositadas estaban formadas por una lámina continua de material amorfo.

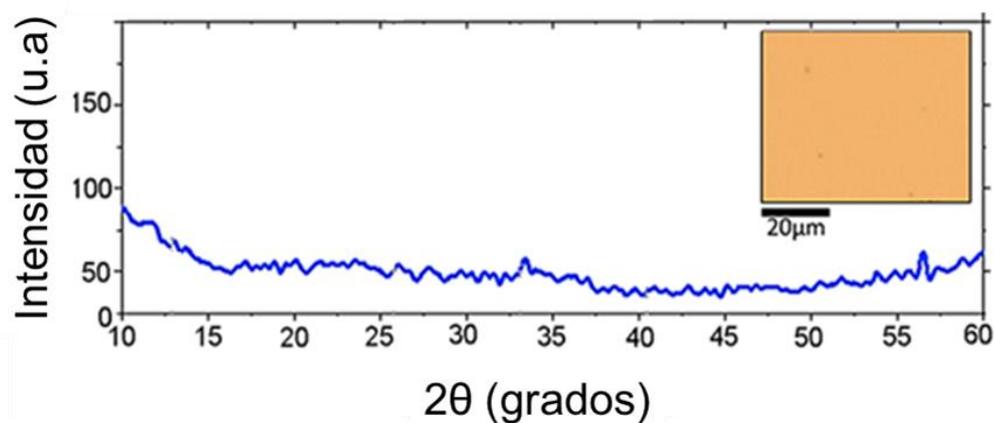


Figura 22.- Diagrama de DRX de la muestra N21 (Serien N) antes del tratamiento térmico.

En esta fase amorfa, la energía del láser, el tiempo de depósito, y por tanto el espesor, no juegan un papel importante en las características ópticas o estructurales de las muestras. Sin embargo, la presencia de una determinada atmósfera en el interior de la cámara de vacío sí que supone notables diferencias en las láminas. Aunque todas ellas son amorfas, como se confirma mediante DRX, la transparencia inicial de la muestra está directamente relacionada con la presencia de oxígeno en el sistema de depósito². Este fenómeno puede observarse mejor en las láminas depositadas sobre sustratos transparentes.

Cuando se realiza un depósito con unas condiciones de vacío en la cámara que alcanzan presiones de 10^{-4} Pa, la ausencia de oxígeno en el interior hace que el material

se deposite en un estado subestequiométrico de la molibdita (referido como MoO_{3-x}). Este hecho pudo deducirse a simple vista, ya que las muestras depositadas en estas condiciones son claramente opacas y con un aspecto metálico más parecido al que tendría el molibdeno nativo que al trióxido transparente. De hecho, el cambio de coloración ha sido relacionado con la presencia de estados no estequiométricos del Mo, en concreto con el Mo^{5+} y con la presencia de defectos en la estructura que dan lugar a centros de color³. La pérdida de esta fase provocaría cambios en la coloración durante los procesos de oxidación⁴. Con el fin de determinar la composición de estas muestras, se llevaron a cabo medidas de XPS para establecer la proporción de molibdeno y oxígeno de la lámina, lo cual será discutido en detalle en el siguiente capítulo.

Este fenómeno, por el cual el material depositado se encuentra en un estado suboxidado, ha sido estudiado en el depósito de diferentes óxidos en los cuales mayoritariamente se obtienen láminas deficientes de oxígeno, a excepción de los depósitos de Al_2O_3 ^{2,5,6}. Este proceso de pérdida de oxígeno durante la ablación del material es consecuencia de la cinética de la pluma de plasma generada en vacío. Cuando el proceso de vaporización se realiza sobre un blanco de óxido metálico, en este caso MoO_3 , las especies de oxígeno se desvían con mayor facilidad que las especies metálicas dado que estas tienen una masa atómica mayor que las de los elementos gaseosos. Como consecuencia, los átomos de oxígeno dispersados por las especies más pesadas no logran alcanzar el sustrato, lo que tiene como resultado láminas subestequiométricas de MoO_{3-x} ⁷⁻¹¹. Esto supone que las muestras depositadas en vacío solo alcancen las condiciones de transparencia propias del MoO_3 tras ser sometidas a tratamiento térmico.

Sin embargo, cuando se introduce oxígeno puro (O_2) en el interior de la cámara durante el depósito, las láminas son transparentes en el rango del visible e infrarrojo sin que sea necesario inducir la oxidación mediante calentamiento. Pese a este cambio, estas

muestras son igualmente amorfas, sin que se pueda observar ninguna fase cristalina mediante microscopía óptica, DRX o espectroscopía Raman. La diferencia de estas muestras y la ausencia de estructura cristalina visible mediante microscopía óptica puede observarse en las figuras 23a y 23b, respectivamente.

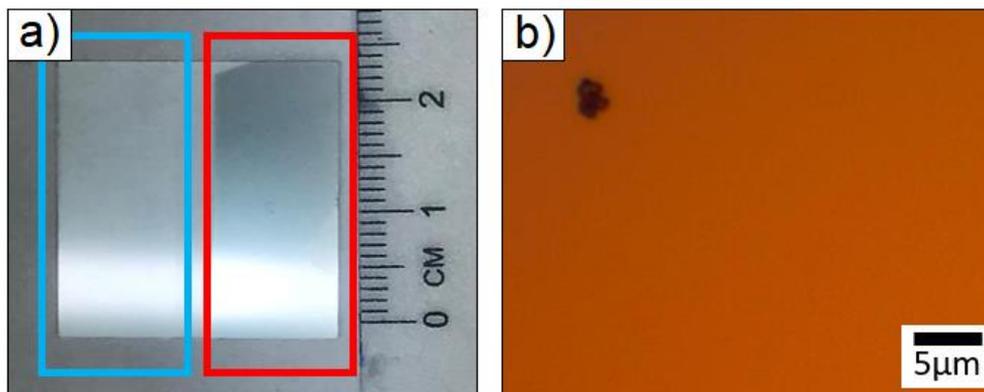


Figura 23.- Muestras O2_2 depositada sobre el mismo sustrato de FS en dos atmósferas diferentes, azul en condiciones oxidantes, y rojo en vacío (a). Imagen de microscopía óptica de la muestra N21 amorfa con una impureza en la superficie (b).

Como se observa en la figura 23, en algunos casos se realizaron dos muestras para un mismo sustrato. Esto se realizó solamente en algunos sustratos transparentes de cuarzo fundido, para poder estudiar ambos depósitos de forma simultánea, y en los sustratos de cuarzo y de zafiro porque se contaba con un número escaso de piezas sobre las que realizar el depósito.

El proceso para ello, consistió en cubrir la mitad del sustrato con un teflón suave que no dañase la superficie. Tras introducirlo de este modo en la cámara, se depositaba la muestra en vacío (ambiente reductor) para luego volver a sacarlo y cubrir la mitad recién depositada. Al ser un material con una estequiometría muy estable que necesitaba un incremento considerable de la temperatura para que se produzcan procesos de oxidación,

no supuso ningún inconveniente ni cambio el volver a introducirla en un ambiente rico en oxígeno. En la figura 24 se representa esquemáticamente el proceso llevado a cabo.

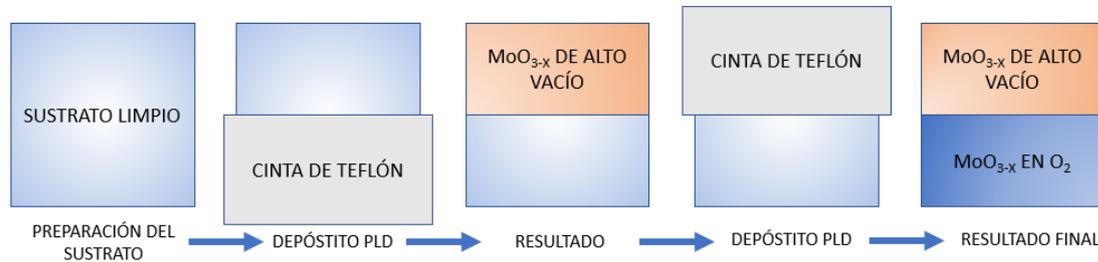


Figura 24.- Esquema del proceso de introducción de los sustratos en el interior de la cámara para el depósito de muestras en diferentes condiciones de presión.

Con el método de depósito en oxígeno, al existir una atmósfera en la cámara, no fue posible alcanzar los niveles de vacío que, en el caso anterior, por lo que la presión se estabilizó de modo sistemático en 5 Pa para asegurar que todas las muestras fueran depositadas en las mismas condiciones. Esta presión se determinó como la más adecuada para este experimento, ya que, con vacíos superiores, las láminas volvían a tener el aspecto metálico propio del vacío y del déficit de oxígeno. Mientras que, al introducir una mayor cantidad de oxígeno en la cámara, la presencia de la atmósfera dificulta el depósito del material y su cristalización resulta deficiente.

Pese a que las muestras depositadas en una atmósfera oxidante presentan características de transparencia interesantes, el material depositado es menos denso que el obtenido en vacío, dando lugar a una lámina ligeramente porosa^{12,13}. Aunque la obtención de materiales porosos puede ser interesante para algunas aplicaciones, en el caso de esta investigación era un defecto a evitar. En general, los materiales con alta porosidad no son adecuados para aplicaciones ópticas porque poseen un índice de refracción más bajo que los materiales densos. Tienen a su vez peor adherencia y son más

propensos a degradarse en contacto con la atmósfera¹³. Además, esta estrategia de trabajo ralentiza todo el proceso de depósito al tener que estar cambiando las bombas de vacío y tener que abrir la cámara. Es por ello que este método solo fue usado para muestras concretas en el estudio.

Existe un tercer supuesto para la atmósfera en el interior de la cámara y que condiciona directamente el resultado del depósito: cuando el vacío es bajo, como en el crecimiento en O₂, pero sin una atmósfera de oxígeno controlada. En este caso, la atmósfera en la que se produce la ablación no es pura, sino que presenta contaminantes tanto del aire como de los otros materiales depositados con anterioridad que han podido quedarse en la cámara. La presencia de todos estos elementos afecta a la velocidad de depósito ya que las partículas del plasma chocan con los átomos del aire, retrasando su llegada a la superficie del sustrato. Además, estas mismas impurezas también quedan adheridas sobre el sustrato. Como resultado, la lámina que se deposita en estas condiciones, es una amalgama poco uniforme de todos los elementos.

Son muestras también opacas, pero con un aspecto poco homogéneo, con dureza inferior ya que se rayan con mayor facilidad, y un color pardo. Al aplicarse el tratamiento térmico se deterioran por completo sin llegar a cristalizar. Estas muestras, correspondientes a la serie N y que abarcan de N4 a N12, fueron desechadas al no ser de interés para el estudio.

Pese a que estas muestras podrían ser interesantes para algunas aplicaciones, las láminas amorfas no son adecuadas para las medidas de anisotropía, ya que carecen de estructura. Por tanto, no resultan de gran interés dentro del contexto de la investigación de las propiedades ópticas. Por ello es necesario inducir la cristalización del material para cumplir los objetivos marcados.

3.3. Proceso de cristalización

Como se ha indicado, las láminas recién depositadas son todas continuas, amorfas y, dependiendo del tipo de atmósfera para el depósito, opacas o no. También se conoce que el molibdeno y sus principales compuestos son materiales muy estables con puntos de fusión altos que, por tanto, no sufren importantes cambios a temperatura ambiente y presión atmosférica. Por ello, con el fin de inducir la oxidación completa del material y la cristalización del material amorfo se sometió a las láminas a un tratamiento térmico¹.

Siguiendo el objetivo de encontrar una temperatura óptima que aplicar de manera sistemática, las muestras se calentaron de forma progresiva durante una hora en intervalos de 50°C en un horno cerrado (1h a 50°C, 1h a 100°C...). De este modo, se observó que el primer cambio reseñable en ellas se producía a 200°C. A esta temperatura, las láminas inicialmente opacas comienzan a transformarse, dando lugar a la transparencia que caracteriza al material, pero aún en un estado amorfo que puede comprobarse mediante microscopía óptica y DRX.

Aunque no se produzcan cambios reseñables a nivel de cristalización, lo más probable es que tras este tratamiento a 200° se haya producido una relajación en los átomos que forman la lámina, facilitando la reestructuración posterior. Estos cambios de coloración, además, se corresponden con los reportados en los estudios de Deb et al., 1966, en los que se estudió el efecto fotocromático del MoO₃ y como este se correspondía a cambios en los centros de color y las vacantes de oxígeno en estados subestequiométricos del óxido de molibdeno⁴. Por lo que se puede concluir que, aunque aún no se haya producido la cristalización, este paso supone la incorporación del oxígeno a la lámina.

El resultado de este tratamiento térmico son láminas transparentes, muy similares a las que se obtienen cuando el depósito se produce en atmósfera de oxígeno. Este hecho

o puede comprobarse a simple vista en muestras depositadas en sustrato de vidrio, como mediante medidas de transmitancia (figura 25).

Por otro lado, las muestras depositadas en oxígeno no tuvieron ningún cambio relevante. Es decir, la presencia de oxígeno en la lámina no adelanta la cristalización de las láminas, solo contribuye a su transparencia al tener menos vacantes de oxígeno y por tanto menos centros de color. También se observa que, aunque el tiempo de calentamiento aumente, sin modificar la temperatura, no llega a producirse la cristalización. Por tanto, es necesario el incremento de temperatura para que la muestra comience a cristalizar.

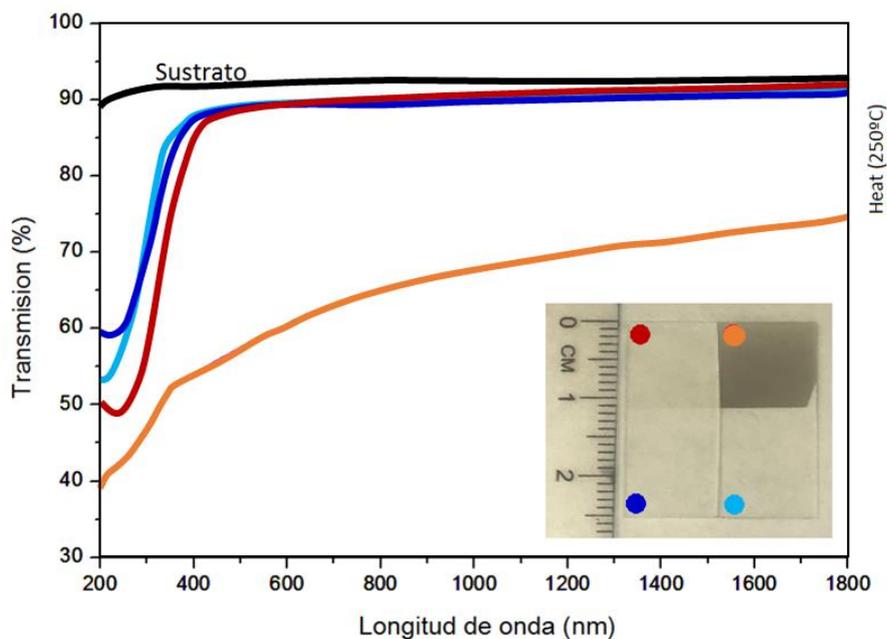


Figura 25.- % de transmisión en función de la longitud de onda, se observa la evolución de la transparencia de las láminas antes y después del calentamiento tanto de las láminas crecidas en vacío (recién depositada en rojo claro y calentada en rojo oscuro) y en atmósfera de oxígeno (recién depositada en azul claro y calentada en azul oscuro). Insertada, la fotografía de la figura 23 después de cortarse en dos mitades para su calentamiento.

Cuando el tratamiento térmico alcanza los 250°C se producen los primeros cambios en la cristalinidad. Tras una hora a esta temperatura se empieza a observar la

aparición de pequeños núcleos cristalinos en la superficie de la lámina. Estos centros de nucleación, envueltos aún en una matriz de material amorfo, aumentan de tamaño a medida que se alarga el tratamiento térmico a esta temperatura constante.

El tiempo que tarda en saturarse una muestra, refiriéndonos a “saturación” como el momento en el cual ya no se producen más cambios en la cristalización ni en el tamaño de los cristales, depende del espesor inicial de la lámina. Este tiempo oscila entre las 4h para las muestras más finas (entendiendo por finas las que tienen 20 nm o menos) y las 8h para las de mayor espesor (de 80 nm o más).

De esta forma, las láminas presentan una cobertura de entre el 80% y el 100%, este porcentaje depende a su vez del espesor depositado inicialmente, siendo mayor en las láminas más gruesas.

Superado estos tiempos, no se observan cambios reseñables en las muestras, ni estructural ni ópticamente. En la figura 26 se muestra la evolución temporal de la muestra N21 con 20 nm de espesor con un calentamiento de 250°C.

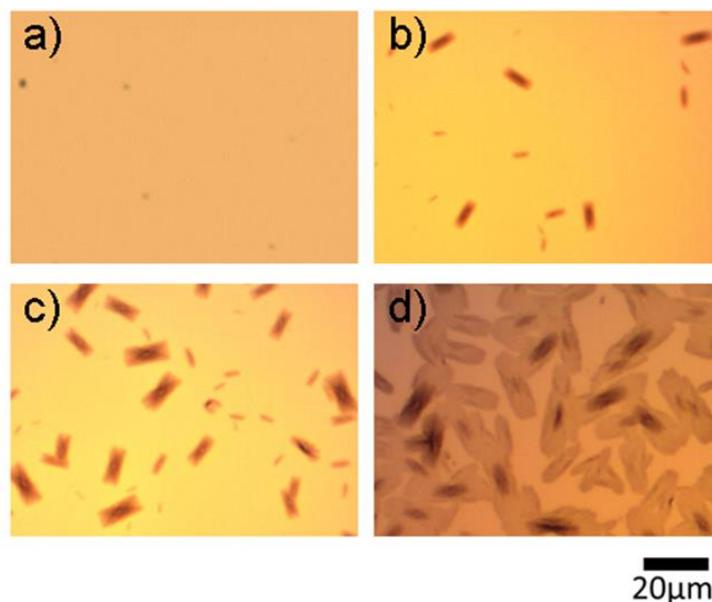


Figura 26.- Imágenes de microscopio óptico en las que se observa el estado de la lámina (N21) sometida a un tratamiento térmico a 250°C a diferentes tiempos: $t = 0$ h (a), $t = 1$ h (b), $t = 2$ h (c) y $t = 4$ h (d).

Como se observa en las imágenes, en las primeras etapas del calentamiento predomina la aparición de pequeños núcleos cristalinos. A medida que el tratamiento térmico avanza, el número de núcleos aumenta. Sin embargo, cuando el tiempo de calentamiento se alarga de manera constante, la nucleación de nuevos cristales se ralentiza y el tamaño de los cristales ya formados aumenta considerablemente hasta ocupar la mayor parte de la superficie de la muestra.

En la figura 27 se observa el tamaño y el número de cristales frente a las horas de tratamiento térmico de la muestra de la figura 26.

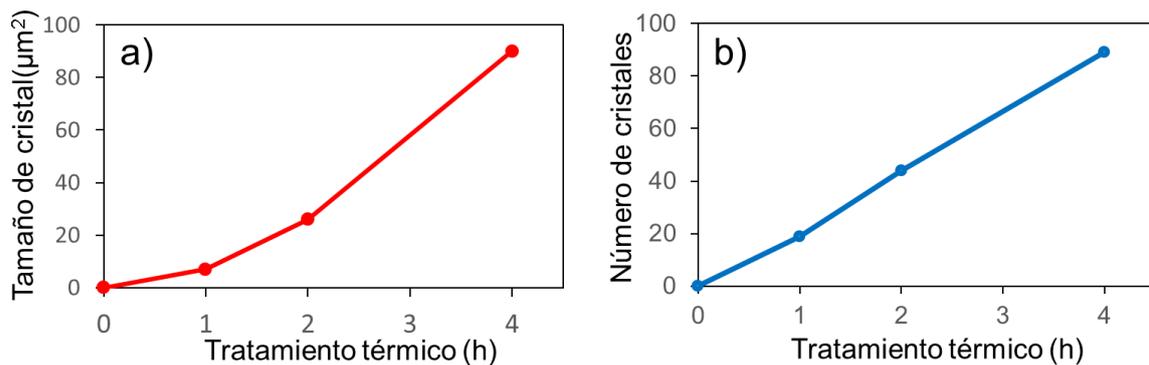


Figura 27.- Evolución del área media en el plano de los microcristales (a) y del número de cristales (b) en función del tiempo de recalentamiento a 250°C.

Los cristales obtenidos presentan una morfología homogénea y tamaño muy regular, con morfología rectangular. Además, la homogeneidad en el contraste de los cristales sobre el sustrato permite predecir que el espesor de estas estructuras es muy similar entre ellas, ya que el color reflejado es una herramienta muy sensible para la determinación del espesor en nanopelículas 2D¹⁴.

En este caso, es también muy similar al contraste del propio material amorfo que todavía engloba a los cristales pese a haber llegado a un tiempo de saturación y ya no aparezcan nuevos cristales en la lámina ni aumenten de tamaño los ya existentes. Este contraste tan similar indica que el espesor de la muestra se mantiene de forma uniforme, o que solo varía ligeramente cuando aparecen los cristales. Esto también puede observarse en los perfiles realizados por AFM se observa que las muestras son continuas y planas (figura 28). En esta misma imagen se observa que el espesor de la lámina apenas cambia entre el cristal y el material amorfo.

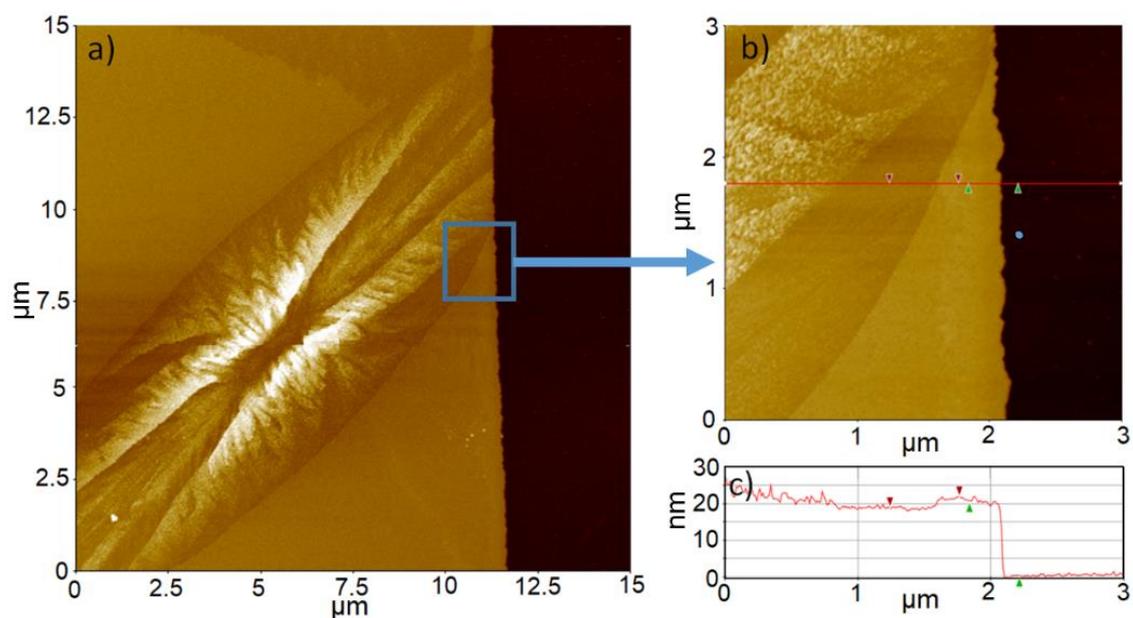


Figura 28.- Imagen de un cristal formado al borde de la muestra N20, se aprecia tanto la zona donde todavía hay depósito de material amorfo como el sustrato (a). Detalle de la misma imagen con el trazado de la punta del AFM (b). Perfil obtenido de la muestra, se observa el escalón entre la zona depositada y el sustrato limpio (c)

La presencia de restos de material amorfo puede ser beneficioso, ya que los estados subestequiométricos se relaciona con una conductividad de electrones mayor que

el MoO_3 puro⁴, mejorando de esta manera las posibles propiedades conductoras de las muestras.

Este fenómeno de nucleación y crecimiento cristalino se puede observar también mediante DRX. En la figura 22 se observa que antes del calentamiento, la lámina es amorfa, sin los espaciados de la fase rómbica de la molibdita, ni la señal correspondiente al sustrato de silicio. El material recién depositado no presenta naturaleza cristalina dado que durante el proceso de ablación los diferentes átomos se adhieren al sustrato sin que dé tiempo a que se organicen en una estructura cristalina^{2,9}.

Al comenzar la cristalización, aparecen los espaciados de la molibdita. Finalmente, cuando el tiempo del calentamiento se alarga y la cristalización se completa, apareciendo los espaciados a $12,76$; $25,69$ y $38,97^\circ$, que corresponden a los planos cristalográficos $(0k0)$, en particular a (020) , (040) y (060) de la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ ¹⁵, respectivamente. En las condiciones de depósito y calentamiento indicadas se obtienen microcristales con una estructura rómbica, que con una celda unidad con los siguientes parámetros de celdilla $a = 3,96$; $b = 13,85$ y $c = 3,69 \text{ \AA}$ ¹⁶.

De estos resultados se concluyó que los cristales estaban orientados con la dirección cristalográfica $[010]$ paralela a la normal del sustrato, y con las orientaciones $[100]$ y $[001]$ paralelas a la superficie del sustrato y orientadas aleatoriamente en el plano de la película. La evolución del diagrama de difracción correspondiente a la muestra N21 de 20 nm se muestra en la figura 29.

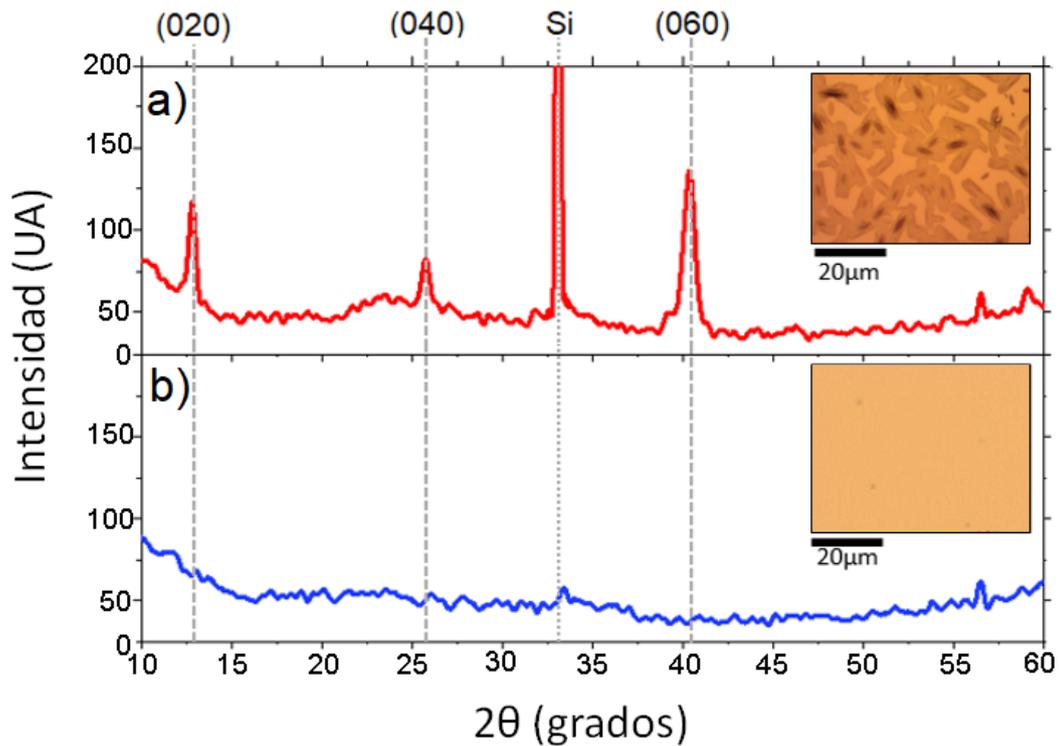


Figura 29.- Diagramas de DRX de la muestra N21 en el momento inicial (azul) y a las 4 horas del tratamiento térmico. Insertadas en cada difractograma, se observan las micrografías correspondientes a cada medida.

La temperatura se elevó hasta los 300°C para mejorar el proceso de cristalización. Sin embargo, esto resultó ser poco eficiente ya que en las imágenes de microscopía se observaba claramente la aparición de agujeros en la superficie en los que se observaba el sustrato de silicio, reconocibles por un brillo mucho mayor en la imagen dada su elevada reflectividad.

A esta temperatura hay procesos importantes de evaporación en la superficie de las láminas en los que se pierde el material amorfo de la lámina y los cristales quedan aislados unos de otros (figura 30).

La pérdida de material por evaporación no es la única consecuencia de elevar la temperatura por encima de 300°. De acuerdo con los estudios realizados por Deb *et al.*, 1966, las muestras sometidas a tratamientos térmicos a esta temperaturas sufren procesos

de blanqueamiento y pérdida de transparencia debido a la propia oxidación del material en los que ya no queda nada de material subestequiométrico⁴. Este proceso pudo observarse a simple vista en las láminas de estudio.

Todo esto supone un claro problema de cara a la integración del material en dispositivos que requieran de una alta transparencia en el rango visible de la luz y además de una pérdida de conductividad en las láminas. Aunque, al mismo tiempo, puede resultar interesante en algunas aplicaciones electrónicas en las que el MoO_3 puede funcionar como capa de baja conductividad o aislante. En el caso del estudio óptico, la discontinuidad de la lámina supone un inconveniente, porque la alta reflectividad del sustrato de silicio puede provocar interferencias y complicar la medida.

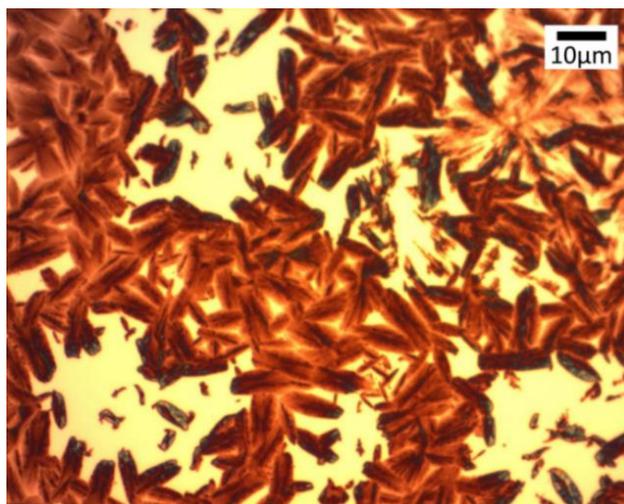


Figura 30.- Muestra N3 calentada a 300°C en la que se observan grandes zonas con pérdida de material.

Sin embargo, la ausencia de fase amorfa envolviendo los cristales presentó ventajas para el análisis de los mismos. Al encontrarse aislados pudieron realizarse perfiles topográficos para comprobar su morfología y espesor. En la figura 31 se puede observar un ejemplo de uno de estos cristales aislados. A diferencia del perfil topográfico

de la figura 28 (donde se mostraba el borde de la muestra, parte de la fase amorfa y parte de un cristal sin una diferencia topográfica relevante entre los dos últimos), en esta nueva imagen se puede ver la forma que tienen los cristales y su espesor individual, el cual coincide con el depositado.

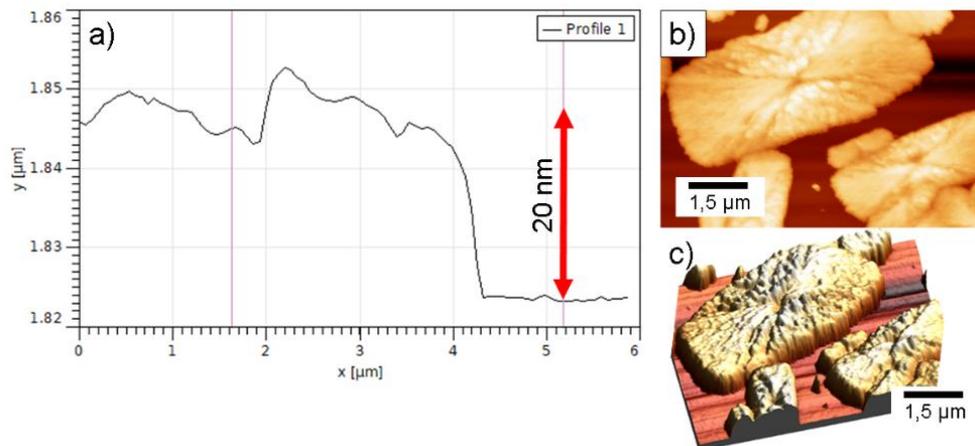


Figura 31.- Perfil de AFM de un monocristal de trióxido de molibdeno de la muestra SIO 9 (a), imagen de AFM (b) y modelo tridimensional del mismo cristal (c).

Este proceso de tratamiento térmico en forma de escalones isotérmicos se repitió usando una placa térmica abierta en lugar de un horno convencional. Este cambio fue motivado por las medidas topográficas de AFM (figura 31), en las cuales se observó que algunos los cristales presentaban rugosidades e irregularidades en su superficie. Esto se puede deber a posibles procesos de evaporación y redeposición de la fase amorfa durante el tratamiento en el horno cerrado. Estas fases redepositadas tienen lugar debido a la convección de aire en el interior del horno y que, si el tratamiento térmico se realiza en un horno abierto, no tendría lugar este fenómeno y los cristales resultantes no presentarían rugosidad superficial.

Tras repetir el experimento, lo primero que se comprobó fue que, al realizar el calentamiento en una placa térmica abierta, el crecimiento se retrasa considerablemente.

Mientras que, en horno convencional, la cristalización comienza a los 250°C, en el caso de la placa no se observa la aparición de los núcleos cristalinos que se ven tras una hora de tratamiento.

En esta nueva aproximación se debe aumentar la temperatura hasta los 300°C para que se produzca la cristalización del material amorfo y aparezcan centros de nucleación. Este efecto se debe a que al estar en un sistema abierto se produce un cambio continuo entre el aire caliente de alrededor de la placa con el frío del ambiente (a 22°C), lo que provoca que la temperatura real de la muestra sea algo menor.

Además del retraso en la cristalización, la diferencia fundamental entre este procedimiento y el original en el horno cerrado reside en el enfriamiento de las muestras, ya que en este sistema no existe un control de la bajada de la temperatura como en el horno cerrado en el que el propio aislamiento térmico del equipo hace que la bajada hasta la temperatura ambiente sea lenta, durando varias horas.

Sin embargo, en la placa, el enfriamiento se produce de forma mucho más rápida al estar constantemente en contacto con el aire, en menos de una hora se alcanzan los 22°C del laboratorio. Este enfriamiento brusco del material se ve reflejado en las muestras y en los cristales que las conforman, principalmente en el tipo de morfologías obtenidas. A diferencia de las muestras calentadas en el horno cerrado, que tienen una mayoría de cristales con forma regular y tabular, en las muestras con un enfriamiento rápido se observan morfologías fibrorradiadas (figura 32).

Estas estructuras de gran tamaño aparecen también en las muestras calentadas en el horno cerrado, pero de forma ocasional y aislada.

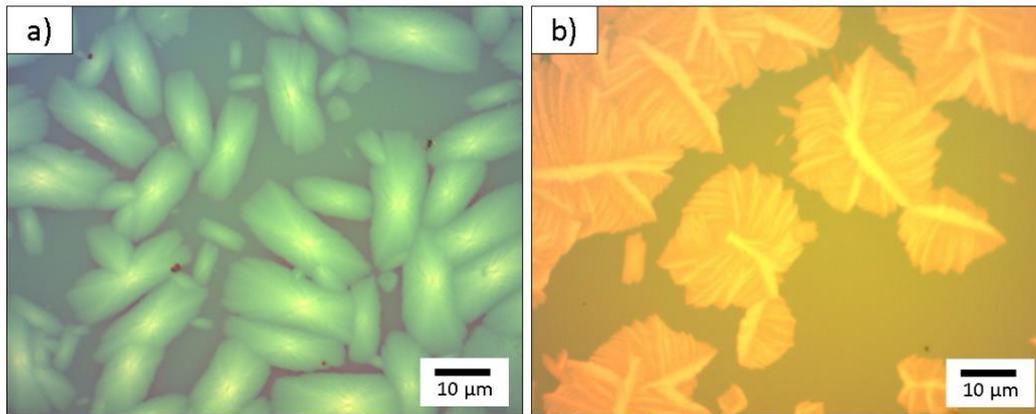


Figura 32.- Muestras ESO₂ depositadas sobre un sustrato de silicio cristalino con una capa de SiO₂ amorfo de 300 nm. Se observan las morfologías características tras el tratamiento térmico a 250°C en horno convencional (a) y a 300°C en placa térmica (b).

El espesor de las muestras se comprobó mediante la topografía de AFM para asegurar que este coincidía con el estimado durante el depósito, ya que el espesor de las muestras puede cambiar ligeramente tras el proceso de cristalización debido a la incorporación de nuevos átomos al sistema.

Además, estas imágenes de microscopía óptica no permiten discernir si los cristales cubren todo el espesor o si solo están en la superficie en las que los cristales todavía están inmersos en material amorfo. Por ello, se realizó un análisis TEM de la sección transversal en una lámina de espesor estimado de 20 nm y con un calentamiento de 4 h a 250°C para obtener más información sobre la morfología y la calidad cristalina de la lámina de MoO₃.

Una de las primeras observaciones que pueden hacerse es la uniformidad de la muestra (figura 33a), observándose que se trata de una única lámina continua cuyo espesor coincide con el estimado.

En la imagen HRTEM (figura 33b) se observan claramente los planos cristalográficos que ocupan todo el espesor de la lámina, llegando al sustrato. Sin embargo, de estos resultados no se puede concluir que no quede aún residuo amorfo entre

los cristales, debido a que la resolución del HRTEM cubre unos pocos nanómetros, mientras que los cristales tienen dimensiones planares del orden de $10\ \mu\text{m}$, por lo que la imagen solo corresponda a un único cristal. Lo que sí se puede deducir es que los cristales abarcan desde la superficie al sustrato en todo el espesor de la lámina.

En la figura 33, se presenta un área ampliada de la imagen HRTEM con los planos de la red indexados (figura 33c) y el diagrama de difracción de electrones (figura 33d). A partir de la indexación se confirma que la película es un cristal de $\alpha\text{-MoO}_3$.

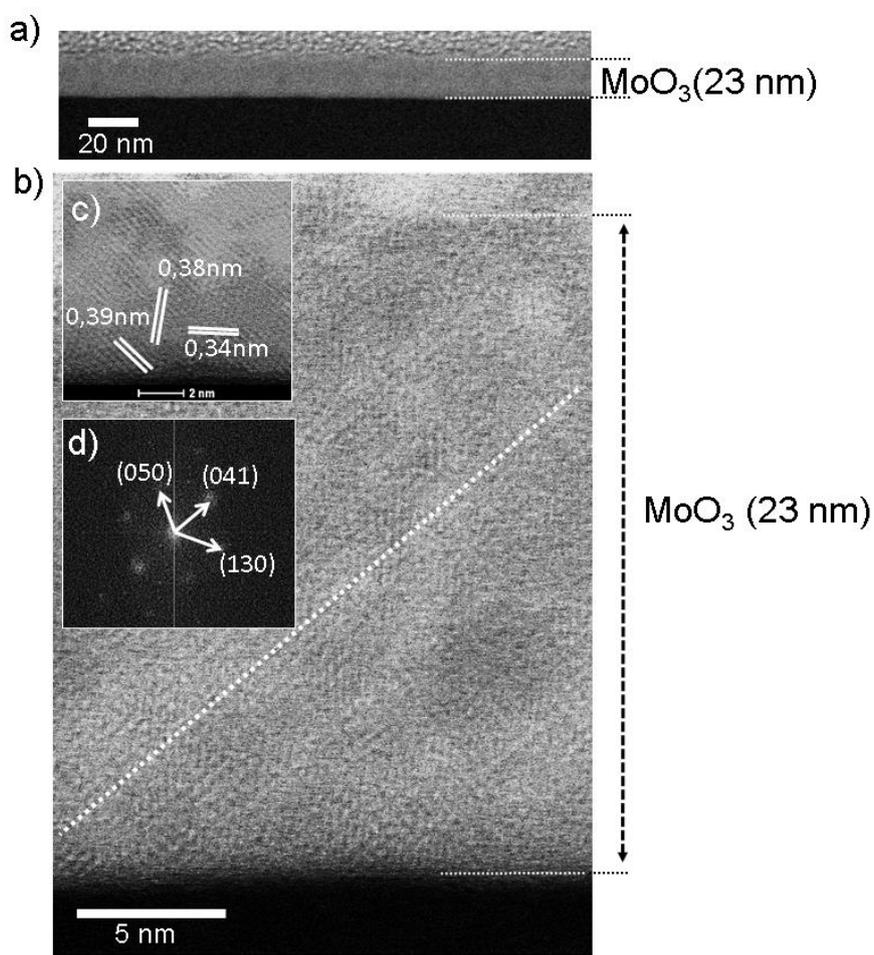


Figura 33.- Sección transversal TEM de la película de MoO_3 de la muestra SIO5 ($T = 250^\circ\text{C}$, $t = 4\ \text{h}$) (a), micrografía de sección transversal HRTEM de alta resolución (b), área seleccionada ampliada de la imagen (c) Diagrama de DE (d).

3.4. Estructura cristalina

Como se ha especificado hasta este apartado tras el calentamiento, las láminas inicialmente amorfas se reorganizan en diferentes estados de cristalización. Este proceso da lugar a una serie de morfologías, reconocibles mediante microscopía óptica como mediante otros métodos de análisis. Estas diferentes morfologías se pueden agrupar en dos grandes tipos fácilmente distinguibles:

Monocristales: cristales con una morfología tabular o cristales con morfología en forma de “huso”. En cualquiera de los casos, sus dimensiones, una vez cristalizada la lámina por completo, suelen ser constantes, aproximadamente de unos 10-20 μm de largo por 5-10 μm de ancho. Mientras que el espesor siempre coincide con el depositado inicialmente. Es decir, si la lámina amorfa tiene un espesor calculado de 20nm de espesor, los cristales resultantes tendrán aproximadamente el mismo espesor.

Dada la diferencia de magnitud entre las dimensiones en plano de estos cristales y su espesor, se considera que se trata cristales bidimensionales.

En la figura 34, se compara un cristal de 20 nm de espesor con una dimensión característica en el plano de casi 10 micras (7 μm) en su lado corto. La relación entre ellas es de 20 nm / 7000 nm, lo que supone una diferencia de tres órdenes entre el espesor y el plano.

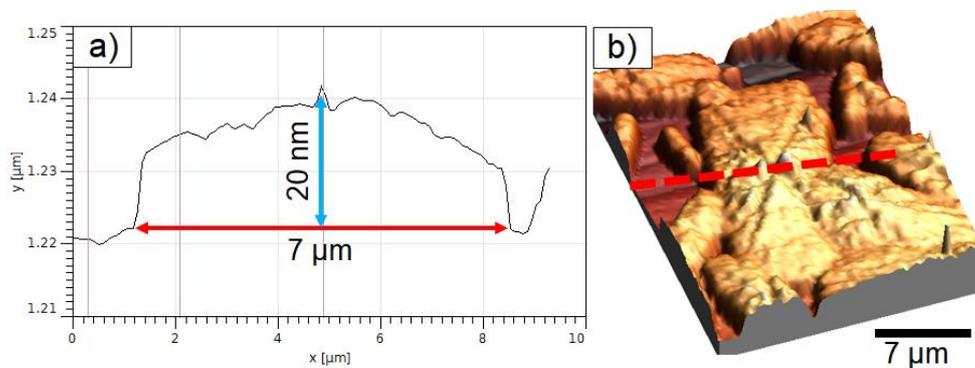


Figura 34.- Perfil topográfico de AFM de un cristal de la muestra ESO6 de 20 nm de espesor (a) y representación 3D del mismo (b).

Además de este análisis mediante AFM, se usaron imágenes de TEM y DE para corroborar que los cristales que se observan son, en efecto, monocristales, como se comprueba en la figura 35. El patrón de difracción (figura 35b) obtenido corresponde un diagrama de un monocristal y se realizó en el centro del cristal de la figura 35a.

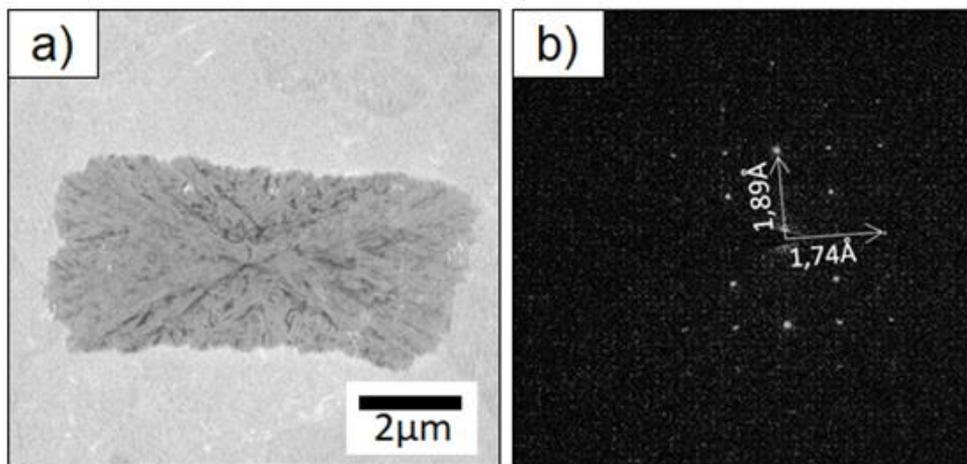


Figura 35.- Imagen de TEM de un monocristal de α - MoO_3 correspondiente a la muestra EN9 (a), patrón de difracción del mismo cristal en el que se ha medido la distancia interatómica en el espacio recíproco (b).

Las distancias interatómicas que se observan en el patrón de difracción se corresponden con la fase estable del trióxido de molibdeno, en concreto corresponden a los planos cristalográficos¹⁶. Por lo tanto, se concluye que estas estructuras son monocristales bidimensionales de α - MoO_3 .

Sin embargo, cuando se analiza en detalle las distintas zonas del cristal, se pueden comprobar claras diferencias en los planos cristalográficos, representadas en la figura 36. Mientras que el diagrama de DE correspondiente al lado corto del cristal mantiene las distancias interatómicas correspondientes al α - MoO_3 , se comprueba que el tomado en el lateral no se corresponde totalmente a estas. Esto indica diferencias en los planos

cristalográficos que pueden deberse a tensiones que deforman la red cristalina en esta zona. Además, la morfología del cristal indica que ha tenido un crecimiento por nucleación bidimensional por capas propio del MoO_3 ¹⁷. Sin embargo, también se observa un cambio en el mecanismo de un crecimiento por nucleación 2D con morfología a un mecanismo de crecimiento por dislocaciones helicoidales que dan lugar a las diferentes distancias atómicas.

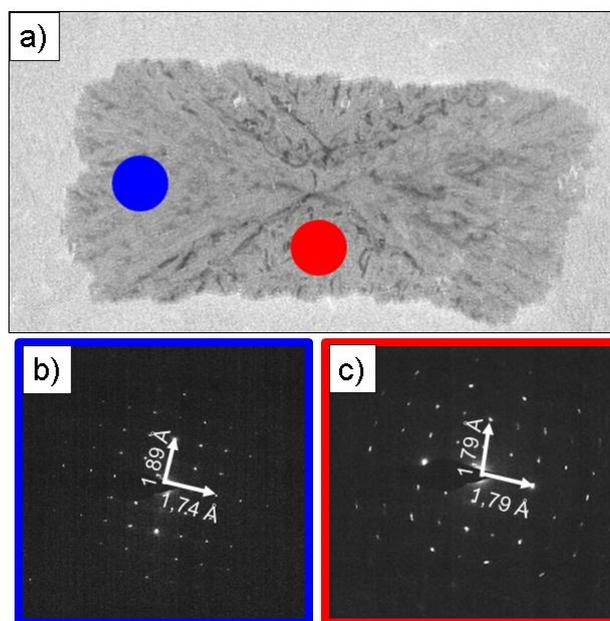


Figura 36.- Imagen de TEM de un monocristal de $\alpha\text{-MoO}_3$ con las marcas correspondientes a la zona de medida (a), patrón de difracción del mismo cristal en el que se ha medido la distancia interatómica en el espacio recíproco en el lado corto (b) y en el lado largo (c).

Agregados policristalinos: aunque pueden aparecer en todo tipo de muestras independientemente de su depósito y tratamiento térmico, son los que dominan las muestras calentadas en la placa térmica en lugar del horno cerrado. Su presencia puede relacionarse directamente con la elevada velocidad de enfriamiento de la muestra. Se caracterizan por una morfología fibrorradiada más o menos regular (figura 37). Presentan un tamaño variable, sin embargo, suelen ser de mayor tamaño que los monocristales,

pudiendo llegar a alcanzar las 100 μm de diámetro. Es bastante frecuente la formación posterior de monocristales sobre estos esferulitos debido a diferencias en el enfriamiento.

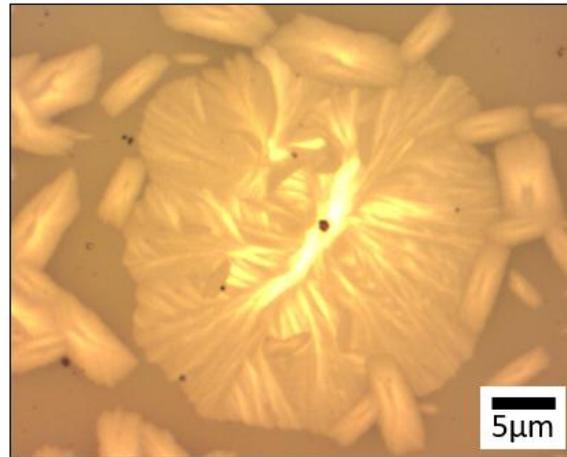


Figura 37.- Detalle de un agregado cristalino esferulítico de MoO_3 observado mediante microscopía óptica. Alrededor del esferulito se observan monocristales del mismo material.

Estos agregados fueron estudiados mediante TEM para asegurar de que fase de MoO_3 eran, comprobándose que se trataba de un agregado policristalino fibrorradiado (figura 38).

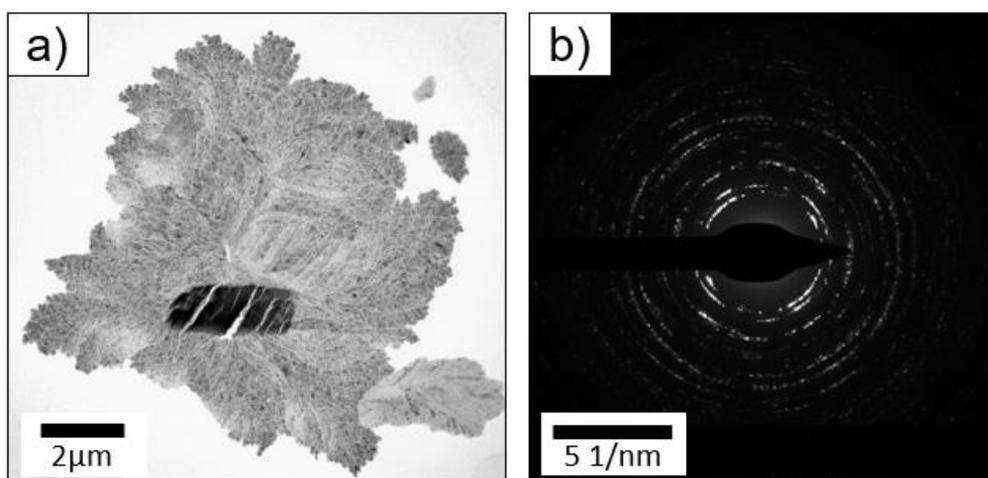


Figura 38.- Agregado policristalino de $\alpha\text{-MoO}_3$ correspondiente a la muestra EN9 (a) y patrón de difracción del mismo (b).

Por tanto, se pudo concluir que las muestras de estudio están esencialmente formadas por cristales rómbicos de α - MoO_3 , comprobado mediante DRX y que estos son en su mayoría monocristales. Aunque la formación de agregados policristalinos fibrorradiados se ve favorecida cuando el proceso de enfriado de la muestra es rápido.

Con el fin de reconocer los planos cristalinos que conforman los monocristales, se realizó una serie de medidas de micro-Raman. A diferencia de las de DRX, cuyas medidas abarcan una superficie amplia de la muestra, esta técnica permitió realizar diferentes espectros localizados en un único monocristal. Incluso se pudo diferenciar las distintas zonas del mismo con las que completar la caracterización al igual que se había realizado mediante TEM.

De este modo, se realizó un estudio de espectroscopía Raman polarizado con el que determinar la orientación cristalográfica de los cristales. Con este estudio se determinó que el lado largo de los cristales se correspondía con el eje c (dirección [001]) y el lado corto con el eje a (dirección [100]), además de comprobar la anisotropía individual de estos cristales¹⁸. Para lo que se escogió un monocristal poliédrico que se encontrara aislado de una de las muestras obtenidas con mayor calentamiento (Muestra SIO2) para eliminar la influencia de otros y del posible material amorfo. Además, para estas medidas se eligió SIO2 ya que fue depositada sobre un sustrato de cuarzo fundido (amorfo) para evitar la señal del sustrato de silicio.

Las medidas se realizaron inicialmente sin polarizar para utilizarlas como referencia. El espectro obtenido fue el del MoO_3 rómbico, en el cual podían reconocerse con claridad las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales, representados en la Tabla 3.

Tabla 3.- Posición de los modos Raman del α -MoO₃, valores de referencia de Kumar *et al.* 2018¹⁹ y Zheng *et al.* 2018¹⁸

MODO VIBRACIONAL	DESPLAZAMIENTO RAMAN (cm ⁻¹)
B_{2g}	130
A_g^c	161
B_{2g}	199
A_g^c	219
B_{2g}	280
A_g^c	340
A_g^c	381
B_{2g}	666
A_g^a	820
A_g^a	891

Los espectros resultantes fueron idénticos en todos los cristales, independientemente de su posición, ya que las vibraciones se producían en todas las direcciones por igual. Uno de estos espectros puede observarse en la figura 39.

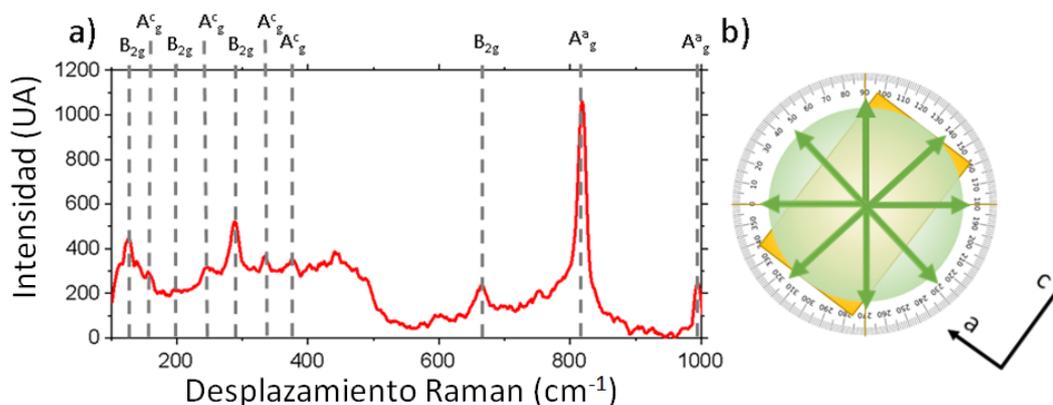


Figura 39.- Espectro Raman de un monocristal de MoO₃ sin polarizar (a) y esquema de polarización circular sobre el cristal (b).

Las medidas se repitieron, pero con un polarizador para obtener los modos vibracionales correspondientes a una dirección concreta. Como estos cristales poseen una

forma claramente tabular y alargada en la dirección del eje c, se tomaron medidas con dos polarizaciones, una perpendicular al lado largo y otra paralela al mismo.

Estas medidas se hicieron en un mismo cristal para poder compararlas. Los espectros resultantes se observan en la figura 40.

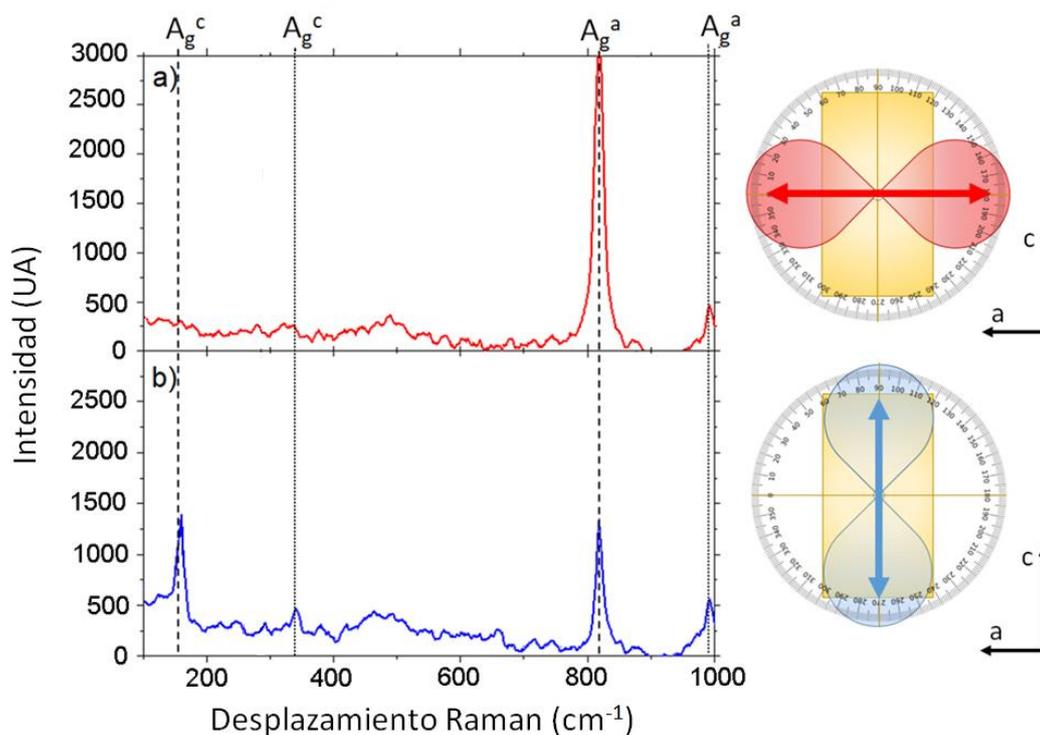


Figura 40.- Espectros Raman de un monocristal de MoO_3 , muestra los cambios debidos a la posición del cristal con respecto a la polarización: perpendicular (a) y paralela (b) al eje c del cristal. En la zona derecha se muestran los esquemas correspondientes.

Al girar el haz polarizado respecto al cristal se observan cambios importantes en la intensidad de los picos del espectro. La señal obtenida de estas muestras se puede asignar al modo típico A_g del MoO_3 . Los modos Raman corresponden a diferentes vibraciones en la estructura cristalina, específicamente, A_g^c muestra la vibración entre cadenas de octaedros en el eje c y A_g^a es la vibración entre el átomo de molibdeno y el oxígeno en el eje a²⁰.

En estos espectros se observan dos picos dominantes, centrados en 158 cm^{-1} y en 818 cm^{-1} . El primero (158 cm^{-1}) corresponde al modo A_g^c , el cual se relaciona con vibraciones de tensión en las cadenas rígidas de octaedros MoO_6 a lo largo del eje c . Mientras que el de 818 cm^{-1} se asigna al modo A_g^a , asociado a vibraciones de tensión entre los átomos de molibdeno y los de oxígeno a lo largo del eje a (O-Mo-O)¹⁸. Cuando la polarización del haz de luz cambia con respecto al eje cristalográfico, las vibraciones también cambian, lo que genera diferentes espectros. De esta forma, observando el cambio en la intensidad de los picos es posible orientar los cristales.

En los cristales del estudio se observa un claro máximo de intensidad en las vibraciones del modo A_g^a cuando la polarización es perpendicular al lado largo. Lo que significa que están vibrando los átomos correspondientes al lado corto y que este es el eje a (dirección $[001]$). Por tanto, el máximo en el modo A_g^c cuando el haz es paralelo al lado largo indica que este corresponde al eje c (dirección $[001]$).

También se observa la desaparición de otros modos de vibración característicos del material, como el centrado en 665 cm^{-1} (correspondiente a las vibraciones Mo-O), que sí aparece en el espectro sin polarización. Este pico está relacionado con el modo de vibración B_{2g} , que se minimiza cuando la polarización es paralela o perpendicular a los ejes a y c .

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los estudios de Zheng *et al.* (2018)¹⁸, los cuales pueden comprobarse en la figura 41.

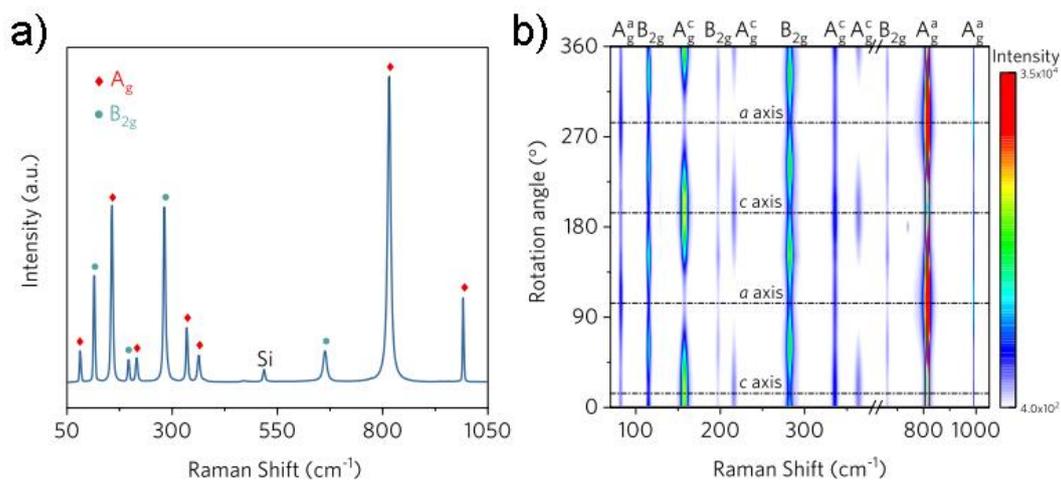


Figura 41.- Espectro Raman de α -MoO₃ (a). Gráfica en color de la intensidad Raman polarizada de una muestra de α -MoO₃ (b). Imágenes tomadas de Zheng *et al.* 2018¹⁸.

Los resultados conjuntos de espectroscopía Raman, DRX y TEM permiten orientar los cristales, obteniéndose así la siguiente estructura cristalina representada en la figura 42.

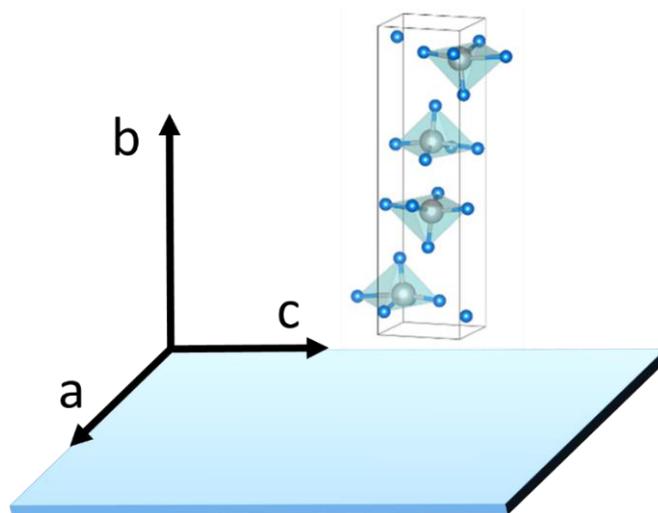


Figura 42.- Posición de los ejes cristalográficos de un monocristal de α -MoO₃, insertado el modelo estructural rómbico.

3.5. Estudio de las condiciones de depósito sobre la cristalización

Como se comentó en el capítulo de Método Experimental, el depósito mediante láser de luz pulsada permite el diseño de láminas continuas de diferentes espesores y estequiometrías de forma controlada. Las variables que pueden determinar directamente a las propiedades del material depositado son: el tiempo de depósito, la energía efectiva del láser, la atmósfera de la cámara de vacío y el tipo de sustrato utilizado. En este apartado se explorará como afectan estas variables al material de estudio.

3.5.1. Estudio en función del espesor

Aunque la velocidad de depósito del material, y en consecuencia el espesor, puede verse influida por los cambios de cualquiera de los parámetros, en este apartado se considerará que las condiciones de energía y atmósfera son constantes. Así, la experimentación se basará únicamente en los cambios de espesor directamente relacionados con la variable del tiempo de depósito.

El tiempo de depósito y el espesor de la lámina resultante tienen una relación directa, a mayor tiempo, mayor espesor de lámina resultante. Sin embargo, la velocidad de depósito no es lineal en todo el proceso ya que depende del modo de crecimiento de las capas²¹. Por ello, es importante disponer de una forma de calcular los cambios de espesor en la lámina desde el primer pulso de energía. En este sentido, se realizan medidas de reflectividad simultáneas para monitorizar la evolución del depósito sobre el sustrato y poder realizar un cálculo aproximado de los nanómetros que se obtendrán.

A simple vista, el aspecto de las muestras recién depositadas de diferentes espesores es llamativamente distinto. Las muestras más finas presentan una ligera coloración grisácea, apenas imperceptible sobre el sustrato de silicio. Esta se hace más llamativa cuanto más grueso es el depósito. Sin embargo, el cambio más evidente se

produce cuando las muestras superan los 60 nm de espesor, en este caso, las láminas presentan un color azul intenso debido a la interferencia del material con el sustrato de silicio²². Estos cambios pueden apreciarse en la figura 43.

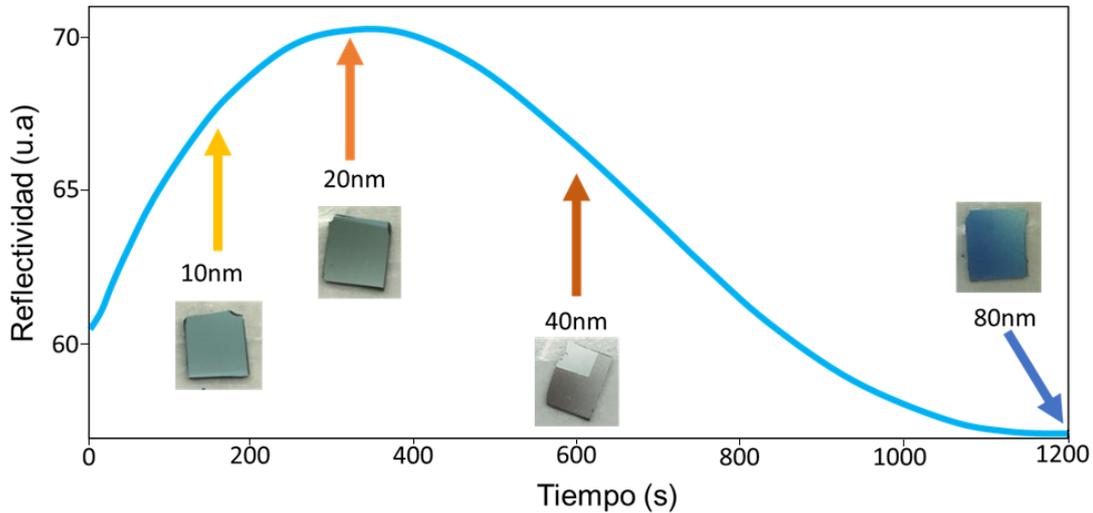


Figura 43.- Evolución de la reflectividad con el tiempo de depósito para las mismas condiciones de energía (37,8 mJ), atmósfera (10^{-4} Pa) y temperatura (RT). Las muestras de las fotografías corresponden a la Serie N.

Cuando estas muestras son sometidas a tratamiento térmico, independientemente del espesor que tengan, pasan por la misma serie de fases. No obstante, se comprueba claramente que cuanto más espesor presente la lámina depositada, más tiempo de tratamiento térmico necesitará para alcanzar la cristalización completa del material depositado. Es a partir de los 40 nm de espesor cuando se observa un claro retraso en la nucleación de los cristales. También es en las muestras más gruesas cuando se obtiene una mayor cobertura de estructura cristalina, pudiendo llegar al 100% en el caso de las muestras de 80 nm o más. Sin embargo, las más finas tienen una continuidad menor, de entre el 60% y el 70%. Estos cambios pueden observarse en la tabla 4.

Tabla 4.- Relación entre el espesor, el tratamiento térmico y el aspecto de la muestra al observarse mediante microscopía óptica.

	10 nm	20 nm	40 nm	80 nm
Amorfa				
1h – 250°C				
4h – 250°C				

20μm

Como se ha indicado en el apartado anterior, las medidas de AFM apuntan a que en las muestras sigue existiendo una fracción de material amorfo transparente a modo de matriz, aunque estas se vean completamente cristalizadas.

Además, como el material de matriz y el de los cristales es el mismo, algunas medidas fueron muy difíciles de realizar ya que dependen de las diferencias de comportamiento en las diferentes zonas de la muestra. Este fue el caso de la microscopía electrónica de barrido, en la que la imagen obtenida tiene muy poco contraste debido a que la conducción de electrones en el material amorfo y el cristalino es muy similar (figura 44).

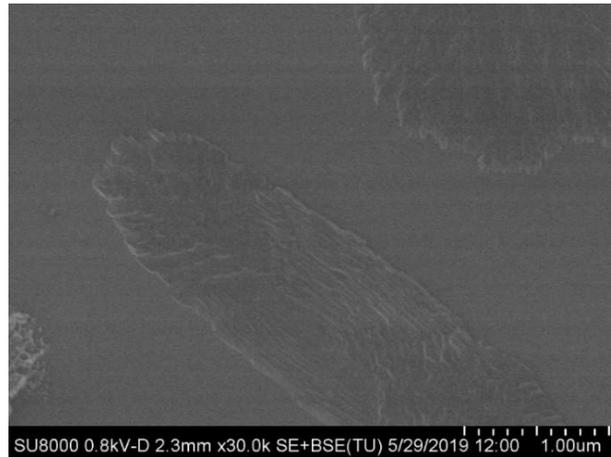


Figura 44.- Imagen SEM de la Muestra N21 en la que se observa parte de un monocristal rectangular y un agregado cristalino esferulítico de MoO_3 . La falta de contraste entre ellas representa la presencia de un material con propiedades conductoras muy similares.

Como la cobertura cristalina de la lámina y la cantidad de cristales que aparecen en ella están directamente relacionadas con el espesor del depósito, en los siguientes capítulos se especificará como estos cambios afectan al comportamiento óptico de las muestras.

3.5.2. Estudio en función de la energía

La energía interna del láser con la que se realizan los pulsos es otro de los parámetros fundamentales a la hora de realizar el depósito. La energía necesaria para evaporar el material del blanco dependerá de la dureza y estabilidad del mismo. Esta se manipula directamente desde el equipo del láser o añadiendo y quitando atenuadores en la mesa óptica en la que se traza el recorrido que llevará el haz de luz y que enfoca hacia el interior de la cámara. Con este fin, se realizaron dos experimentos complementarios, tal y como se especificó al principio de esta sección (apartado 3.1.4. Serie HV).

En el primer experimento se llevó un control de la reflectividad para hacer un cálculo del espesor de la lámina, de este modo se fijó que el depósito se detendría cuando

la reflectividad aumentase un milivoltio, obteniendo así una serie de muestras todas de unos 20 nm, pero depositadas en tiempos diferentes. La evolución de la velocidad de depósito se representa en la figura 45.

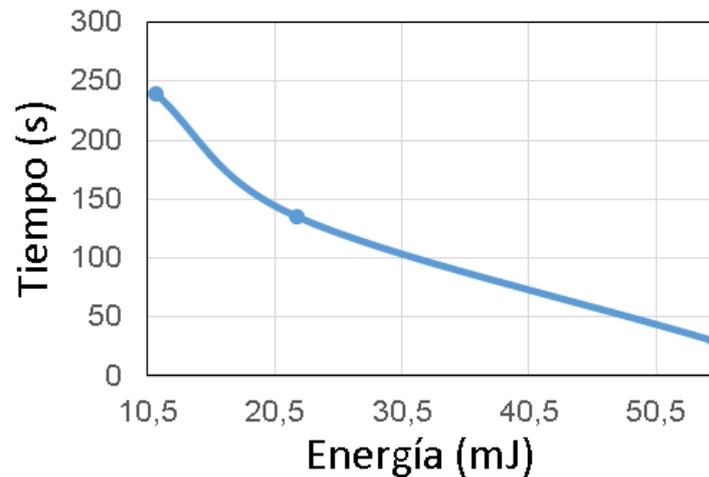


Figura 45.- Relación entre la energía del láser y el tiempo de depósito necesario para realizar una lámina de 20 nm.

Tras someter estas muestras al tratamiento térmico habitual, se observó que cada una de ellas había tenido una evolución diferente. Aunque las láminas tenían el mismo espesor inicial, el proceso de cristalización fue diferente para ellas dando lugar a cristales de diferente tamaño y aspecto, como se puede ver en la figura 46.

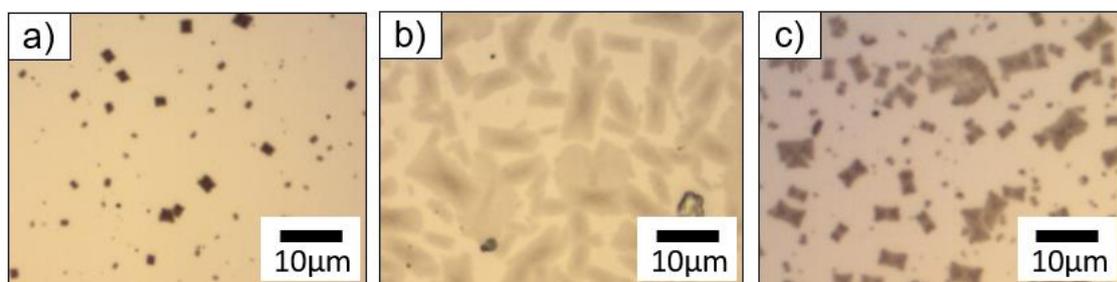


Figura 46.- Imágenes de microscopía óptica de las muestras pertenecientes a la Serie HV depositadas con una energía interna del láser de 11,1 mJ (a), 22,2 mJ (b) y 55,1 mJ (c).

Las muestras crecidas con 11,1 mJ de energía formaron cristales muy dispersos, escasos, de pequeño tamaño y de aspecto compacto. Dan una coloración oscura, lo que sugiere un espesor mayor que la luz visible no llega a atravesar del todo. La deficiencia en la cristalización se debe a que usar energías de depósito bajas está relacionado con un mayor número de impurezas depositadas²³. Por lo tanto, los 20 nm calculados no corresponden únicamente a molibdeno, si no a posibles residuos de la cámara. Además, estas muestras con una cristalización tan deficiente se asemejan a las depositadas en bajo vacío sin oxígeno controlado, donde la contaminación es aún mayor.

Algo similar sucede con las muestras obtenidas con 55,1 mJ de energía, en las que se ven también cristales pequeños y dispersos, aunque con algo más de variabilidad y transparencia. Es conocido que un depósito realizado con energía elevada tiene mayor rugosidad debido a que la propia energía de los átomos proyectados en el plasma arranca parte del material ya depositado al chocar. Esto genera láminas menos densas y rugosas, lo que afecta a la posterior cristalización²⁴.

Sin embargo, en el depósito realizado con una energía de 22,2 mJ, se obtuvieron unos cristales grandes y finos. Estas características confieren a la muestra una mayor facilidad para ser medida por diferentes técnicas, sobre todo aquellas que dependan de la cobertura de la lámina, como el caso de la elipsometría. Las energías cercanas a estas condiciones se concluyeron como las más óptimas para el crecimiento de las muestras.

En el segundo experimento, se fijó el tiempo de depósito. Las láminas resultantes tuvieron un gradiente de espesor evidente con el que poder calcular como afecta la energía a la velocidad del depósito, se presentan en la figura 47.

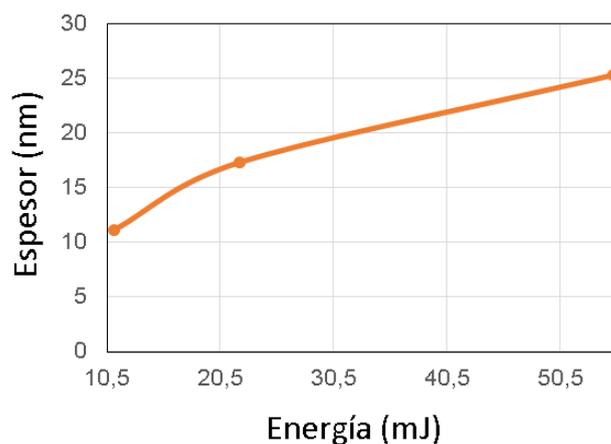


Figura 47.- Relación entre la energía del láser y el espesor de las láminas obtenidas en un tiempo de depósito de 120 segundos.

Tras la cristalización, estas muestras presentaron un comportamiento esperable, los cuales se pueden observar en la figura 48.

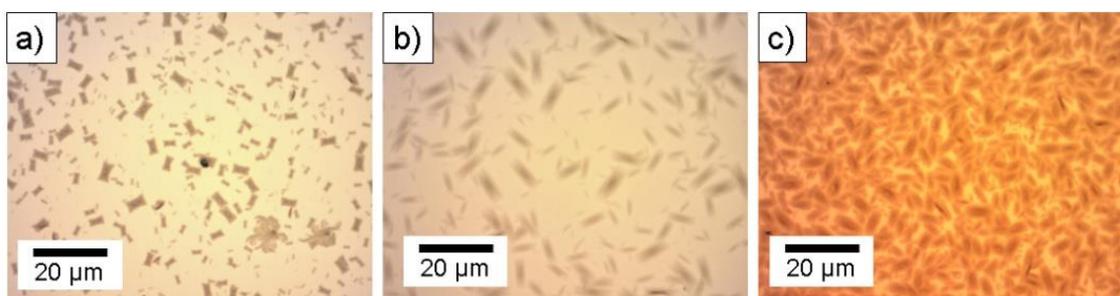


Figura 48.- Imágenes de microscopía óptica de las muestras correspondientes a la Serie HV-T depositadas con energía interna del láser de 11,1 mJ (a), 22,2 mJ (b) y 55,1 mJ (c) durante 120 segundos.

Las láminas de 11,1 mJ su espesor fue de aproximadamente 12 nm, su velocidad de crecimiento fue de 0,1 nm/s. La lámina depositada a 22,2 mJ tuvo un espesor algo mayor y también bastante más continua, de 18nm, con una velocidad de crecimiento de 0,15 nm/s y la lámina obtenida en las condiciones de alta energía (55,1 mJ) tuvo un espesor de 35 nm y una velocidad de depósito de 0,29 nm/s.

3.5.3 Estudio en función de la atmósfera

Como ya se ha indicado, con el objetivo de conseguir una mejor estequiometría desde la fase amorfa, se realizaron una serie de depósitos en un ambiente oxidante. Para ello se introdujo oxígeno directamente en la cámara de depósito.

Ya se ha hablado de la influencia del oxígeno en la transparencia del material en su fase amorfa. Tras el depósito en estas condiciones, se realizó el mismo tratamiento térmico que al resto de las muestras. Aunque en un principio se esperaba que la presencia de oxígeno en las muestras facilitara la cristalización de las mismas, no se produjo ningún cambio reseñable en cuanto al tiempo y temperatura del proceso.

Sin embargo, la forma de los cristales observados mediante microscopía óptica sí mostraba diferencias con respecto a las láminas depositadas en vacío. La forma de los cristales pasó de ser tabular rectangular, con bordes formando ángulos rectos, a generar entre ellos aristas. Las nuevas aristas del cristal se corresponderían a los planos (111) (figura 49). Esta nueva morfología poligonal de seis lados, más parecido a un “huso” que a un rectángulo, se asemejaba más a la morfología encontrada en la bibliografía para el $\alpha\text{-MoO}_3$ ²⁵ y recuerda a la de los cristales que se veían en el mineral natural (figura 4).

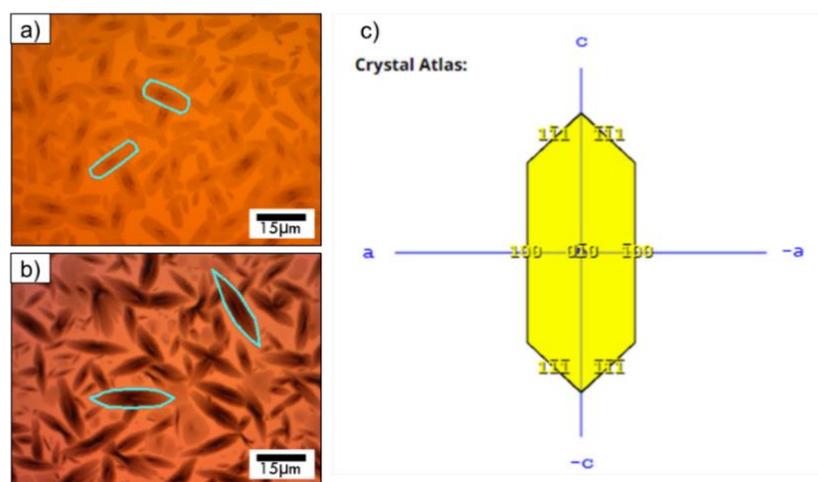


Figura 49.- Imágenes de microscopía óptica de la muestra N20 depositada en ambiente de vacío (a) y la muestra O2_2 en atmósfera de oxígeno (b). Esquema de la morfología típica de un cristal de $\alpha\text{-MoO}_3$ realizada por F. Hubert 2008 (c)²⁵.

Al realizar medidas de DRX en estas muestras, y comparándolas con otras depositadas con el mismo espesor y a las que se aplicó el mismo tratamiento térmico, se comprobó un notable cambio en el espectro resultante. En las láminas crecidas en atmósfera de oxígeno, los espaciados correspondientes a los planos (010) presentan mayor intensidad y están más definidos que en las muestras de vacío, como se puede observar en la figura 50.

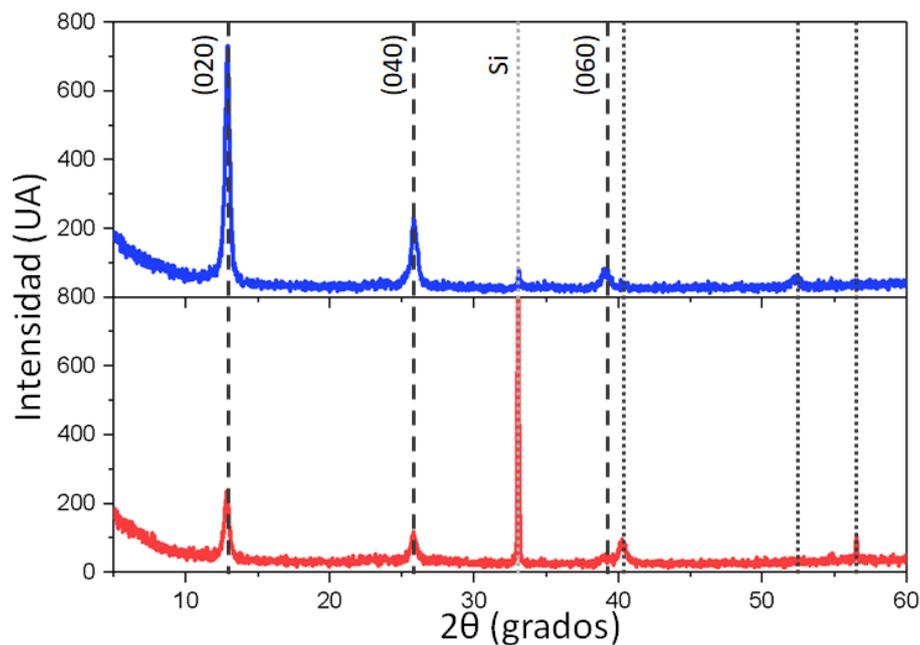


Figura 50.- Difractogramas de una muestra depositada en atmósfera de oxígeno (O_2) en azul (Muestra O2_2) y en una muestra equivalente depositada en condiciones de vacío en rojo (Muestra N20).

El estudio de la anchura a media altura (FWH) utilizada para determinar el tamaño de cristalino mediante la ecuación de Scherrer confirma que la cristalinidad de estas muestras es superior a las que se realizan en las condiciones de vacío habituales. Estos resultados se recogen en la tabla 5. El tamaño medio de los cristales es mayor para las

muestras depositadas en ambientes oxidantes. Por ello, se concluye que la cristalización en estas muestras es sensiblemente mejor.

Tabla 5.- Relación entre el ancho de los espaciados y su altura para las muestras depositadas en diferentes atmósferas y resultado de la longitud media de los cristales de la ecuación de Debye-Scherrer para las muestras depositadas en diferentes atmósferas.

Espaciado	FHW Vacío	FHW Atm O₂
(020)	0,45	0,38
(040)	0,61	0,57
(060)	0,69	0,64
Debye-Scherrer		
Tamaño de Cristalito Valor medio (µm)	15,02	16,89

Sin embargo, este método de depósito supone mayor número de etapas en la obtención de las muestras y mayor gasto en gas puro. Además, las láminas depositadas en oxígeno son más porosas y se degradan con mayor facilidad en contacto con la atmósfera¹² y es un proceso delicado, ya que sutiles cambios en el vacío pueden suponer que la lámina no se deposite adecuadamente porque no se produce una nucleación adecuada.

En la figura 51 se puede ver el resultado de la cristalización de una muestra depositada en unas condiciones ligeramente diferentes (5 Pa sin control del oxígeno) y como esa ligera modificación genera la pérdida de muestra.

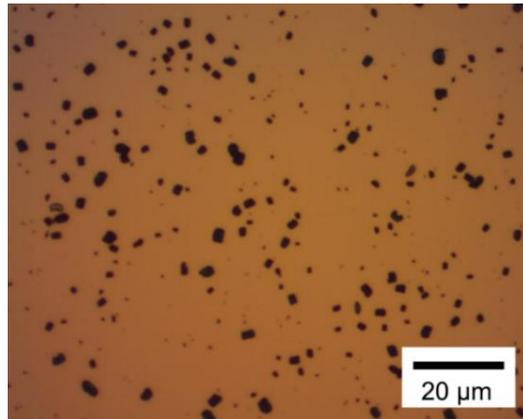


Figura 51.- Imagen de microscopía óptica (Muestra N8) de una muestra depositada a en un vacío demasiado reducido (5 Pa).

3.5.4 Estudio en función del sustrato

Como se indicó en los apartados 2.1 y 3.1, durante los experimentos de depósito se utilizaron diferentes sustratos con distintas finalidades. El material más usado y sobre el cual se realizaron la mayoría de pruebas fue el silicio puro orientado en la dirección (100) en forma de oblea. Se eligió como sustrato principal ya que su reflectividad es idónea para las medidas de elipsometría y posee unas propiedades ópticas bien estudiadas, lo que facilita el análisis posterior de los espectros resultantes.

Sin embargo, estas mismas propiedades dificultan otro tipo de medidas, como por ejemplo las medidas de transmisión en el visible, para las que se usaron sustratos de FS que no tuvieron influencia en la cristalización.

Con el objetivo de conseguir unos cristales más grandes, y así obtener una lámina cristalizada continua con un menor número de fronteras de grano, se utilizó un sustrato de silicio sobre el que ya había depositado una capa de SiO₂ amorfo de aproximadamente 300 nm de espesor determinados por elipsometría.

La hipótesis del experimento era que, al estar depositado sobre un óxido, el oxígeno del sustrato se disiparía durante el tratamiento térmico, a favor de la oxidación

del molibdeno. Así podrían obtenerse cristales de mayor tamaño y calidad, de forma similar a como se había conseguido en el depósito en atmósfera oxidante.

Al igual que se había hecho anteriormente, se experimentó con diferentes espesores para observar si los cambios en la cristalización eran equivalentes. El depósito se realizó en vacío y con energía constante a 44,1 mJ (200 mV en el detector), similar a la que se había usado en la mayoría de las muestras y el tratamiento térmico fue el habitual a 250°C durante 2 horas para garantizar la cristalización.

De esta forma, se comprobó que este tipo de depósito no suponía ninguna diferencia significativa ni en el tamaño ni en la forma de los monocristales. Sin embargo, en todas las pruebas que se realizaron se pudo ver una mayor tendencia a la aparición de agregados policristalinos en el sustrato de SiO₂. Los cristales obtenidos pueden observarse en la figura 52.

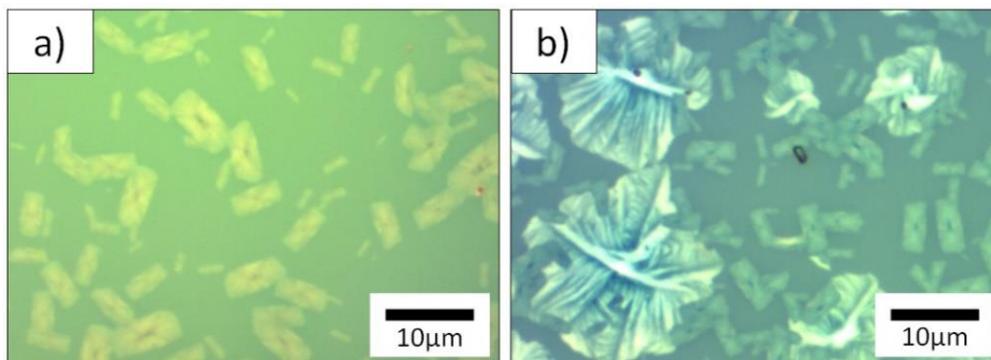


Figura 52.- Imágenes de microscopía óptica de dos láminas de MoO₃ correspondientes a la muestra ESO1 tras ser calentada 2h a 250°C sobre silicio limpio (a) y sobre silicio con una capa de SiO₂ de 300 nm en la superficie (b).

Como aclaración, las imágenes de las láminas depositadas sobre la capa de SiO₂ siempre presentan una coloración más azulada debido a la interferencia de la misma con

el sustrato de silicio. No se debe al espesor del depósito de MoO_3 como sucedía en muestras de apartados anteriores.

Por otro lado, con el objetivo de conseguir una mayor orientación en las láminas depositadas, se usaron diferentes sustratos. Estos fueron cuarzo, zafiro y moscovita. En este experimento, los cristales debían situarse con sus lados largos (eje c) orientados en una misma dirección en la superficie de la lámina.

Las muestras fueron crecidas inicialmente todas con un mismo tiempo de depósito (3 minutos) el cuál luego se cambió para comprobar si producía cambios, una energía constante de 37,8 mJ (170 mV en el detector) y tanto en vacío como en atmósfera de oxígeno. En este último caso, las diferencias entre unas y otras en la misma serie no fueron significativas más allá de las esperadas de morfología y ligeros cambios en el tamaño. Por ello, se tomarán como ejemplo las muestras depositadas en vacío, para poder compararlas con mayor facilidad con el resto de series. El espesor de las láminas se fijó en 20 nm. Los resultados de los tres experimentos se observan en la figura 53.

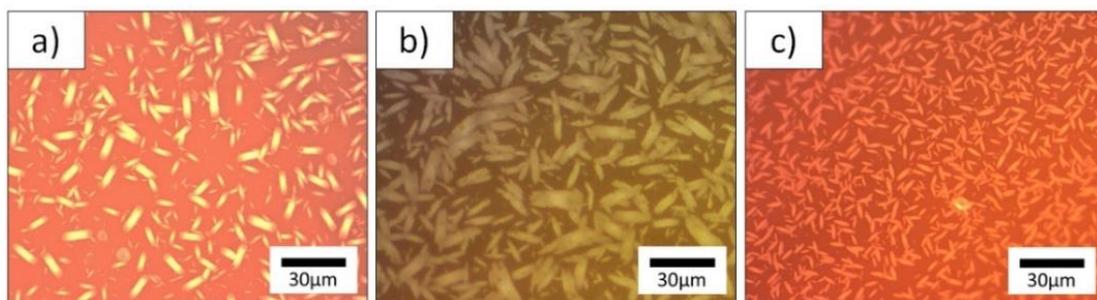


Figura 53.- Imágenes de microscopía óptica de láminas de MoO_3 tras ser calentadas 2h a 250°C : Qz1 sobre cuarzo cristalino (a), Saph1 sobre zafiro (b) y Mica1 sobre moscovita (c).

El primer sustrato que se utilizó fue un monocristal de cuarzo pulido orientado según el plano (001) (figura 53a). La hipótesis en este caso era que, al tratarse de un material cristalino, no como en el caso de la capa de SiO_2 o el cuarzo fundido (FS) que

eran amorfos, esto ayudaría a una mayor orientación siguiendo unos planos ya establecidos por la superficie de depósito. Sin embargo, tras depositar la muestra y aplicarle el tratamiento térmico no se observaron diferencias importantes en la cristalización con respecto a las que se habían obtenido con otros materiales.

El caso del zafiro era en teoría muy similar al del cuarzo, un óxido ya cristalino que marcara unas pautas de crecimiento (figura 53b). Además, este segundo sustrato cuenta con un tratamiento superficial que facilitaba la epitaxia. En estas láminas lo que se observó fue una enorme variabilidad en el tamaño de los cristales. Además, sus formas resultaron menos regulares y no se consiguió ninguna orientación de los mismos.

Y, por último, se realizó un depósito sobre una lámina de moscovita recién exfoliada (figura 53c). La idea de este experimento era realizar el crecimiento lo más rápido posible tras la exfoliación de modo que en la superficie de la escama de mica todavía quedasen las fuerzas de Van der Waals libres que facilitarían el orden de los átomos proyectados hacia ellas. De los tres sustratos, este fue el que consiguió un resultado más significativo. Tras el tratamiento térmico habitual, los cristales obtenidos tienen una forma regular, acicular y muy similar a los observados en las láminas depositadas en ambientes oxidantes. Aunque sin una orientación total de los mismos en la superficie, se puede observar en ellas cierta tendencia en dos direcciones principales y prácticamente perpendiculares entre sí. Esto da a la lámina un aspecto de entramado reticular.

Sin embargo, aunque el número y la forma de estos cristales sean buenos, el tamaño medio de los mismos es mucho menor que en el resto de los sustratos. Todos los cristales tienen dimensiones muy similares entre ellos, a diferencia del zafiro que presentaba una gran diversidad de tamaños.

Además, la adquisición de este sustrato presenta mayores inconvenientes que el resto de los sustratos utilizados. Empezando por su preparación, que requiere de un clivado limpio y la introducción rápida en la cámara de vacío. Este hecho ralentiza y complica todo el proceso de crecimiento. Es, también, un material mucho más delicado, al ser una lámina de moscovita, y su falta de uniformidad superficial imposibilita las medidas ópticas. Por ello, aunque el resultado de la orientación es el mejor de los tres sustratos, no resulta lo bastante beneficioso como para avanzar más en este material como sustrato.

3.6. Conclusiones parciales

El objetivo principal de este apartado fue el estudio de las diferentes fases involucradas en el proceso desde el depósito amorfo a los cristales tras el tratamiento térmico, así como comprender de qué manera afectan las variables del depósito a la estructura cristalina resultante.

En este sentido, se concluyó que las muestras depositadas por láser de luz pulsada presentaban inicialmente una fase amorfa y continua. En ellas no se hallan pruebas de estructura cristalina, ni al observarlas mediante MO, ni DRX. Además, estas láminas muestran una clara diferencia en el comportamiento óptico, dependiendo de si son depositadas en vacío o en una atmósfera rica en oxígeno. Las primeras se caracterizan por un aspecto metálico y opaco, mientras que las segundas son transparentes.

Los experimentos de tratamiento térmico llevaron a un método fácil y efectivo de reordenar la lámina amorfa en una lámina cristalina. Así, se unificó un proceso de calentamiento en dos pasos, primero un calentamiento de 1 hora a 200°C que volvía transparentes las muestras opacas, pero que no lleva a la cristalización y un segundo a

250°C. Este puede extenderse hasta alcanzar la saturación de la muestra, por lo general entre 4 y 8 horas, dependiendo del espesor de la muestra.

En algunos experimentos puntuales, se les aplicó a las muestras una atapa más, a 300°C. Sin embargo, esta etapa no es aconsejable para todos los estudios ya que produce la pérdida de algunas zonas de la lámina, especialmente en las de menor espesor, lo que afecta a la precisión de las medidas ópticas. Aunque puede resultar interesante de cara a algunas aplicaciones electrónicas.

Los cristales resultantes se caracterizaron estructuralmente mediante diferentes técnicas como DRX, TEM y espectroscopía Raman. Los resultados muestran que las láminas están compuestas por monocristales y agregados cristalinos de $\alpha\text{-MoO}_3$ pertenecientes a la fase rómbica y estable.

Este proceso se repitió en una placa térmica abierta, en la que la renovación constante de la atmósfera produce un retraso en la cristalización, teniendo que llegar a los 300°C para que esta se produzca. Además, su rápido enfriamiento hace que la cristalinidad sea notablemente diferente. En las láminas sometidas a este tratamiento térmico hay una mayor proporción de agregados cristalinos en lugar de los monocristales que dominan las láminas calentadas en el horno cerrado.

En la siguiente figura 54 se representa un diagrama de flujo en el que se resume este proceso en ambos métodos.

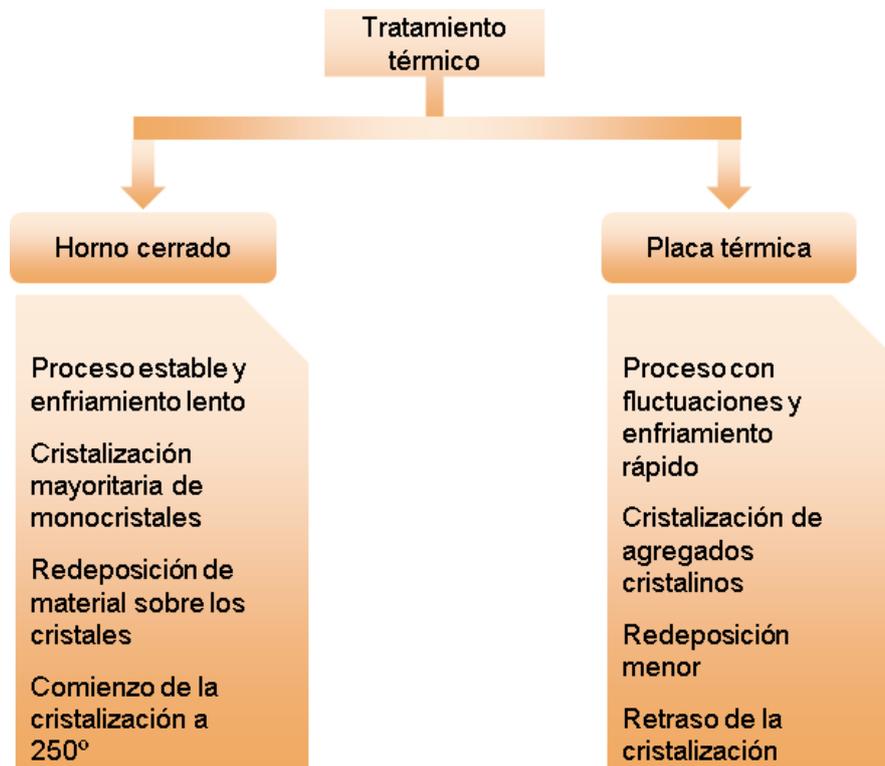


Figura 54.- Diagrama de flujo para los resultados del estudio del tratamiento térmico en horno cerrado y placa térmica abierta

El estudio de los efectos de las variables del láser en la cristalización sirvió principalmente para encontrar el método más efectivo de crecimiento de las láminas teniendo en cuenta la facilidad del método y los resultados obtenidos con él. Estas variables comprenden: el tiempo de depósito y espesor, la energía del láser, las condiciones de vacío y el tipo de sustrato.

El tiempo de depósito afecta de manera directa al espesor de la lámina, por lo que su control es imprescindible para realizar diferentes muestras con distintas finalidades. Por ejemplo, en el caso de que se quiera medir muestras completamente cubiertas de cristales se necesitan espesores mayores.

En la figura 55 se representa a modo de resumen un diagrama de flujo de cómo afecta el espesor a las láminas resultantes.

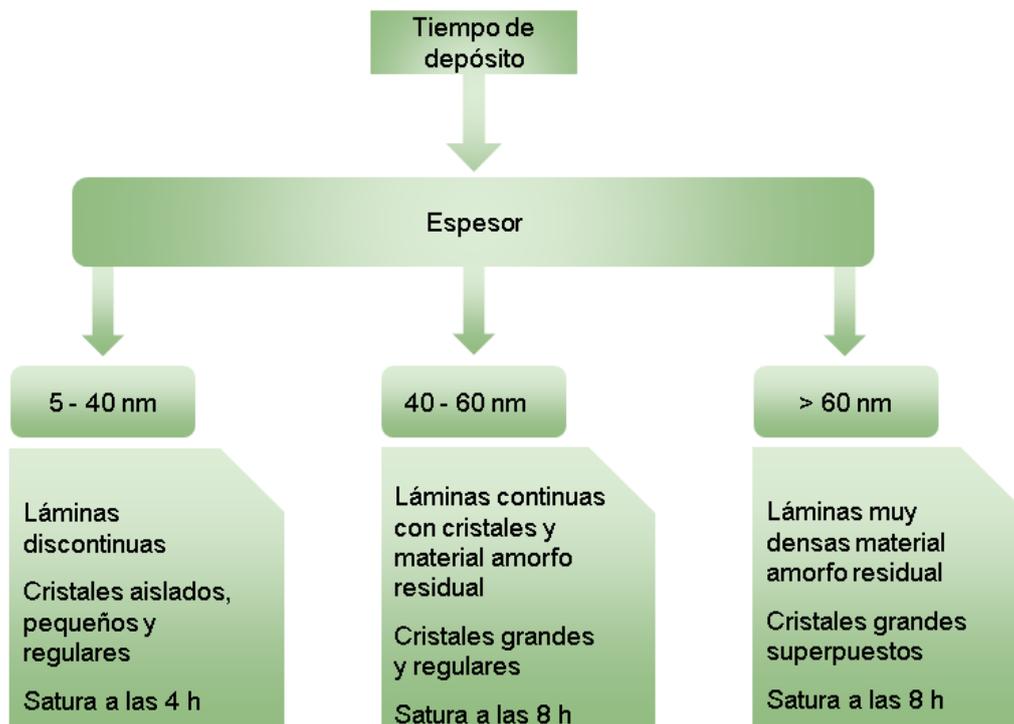


Figura 55.- Diagrama de flujo para los resultados del estudio del tiempo de depósito y espesor.

En el caso de la energía del láser se comprobó que no solo afecta a la velocidad del depósito, sino también al tamaño y densidad de los cristales obtenidos. Así, se concluyó que la energía óptima para el depósito debe estar comprendida entre 22,2 mJ y 44,1 mJ, que en el detector piroeléctrico correspondería a medidas entre 100 mV y 200 mV.

Al igual que se ha hecho con el espesor, en la siguiente figura 56 se representa un resumen de los resultados obtenidos en este estudio.

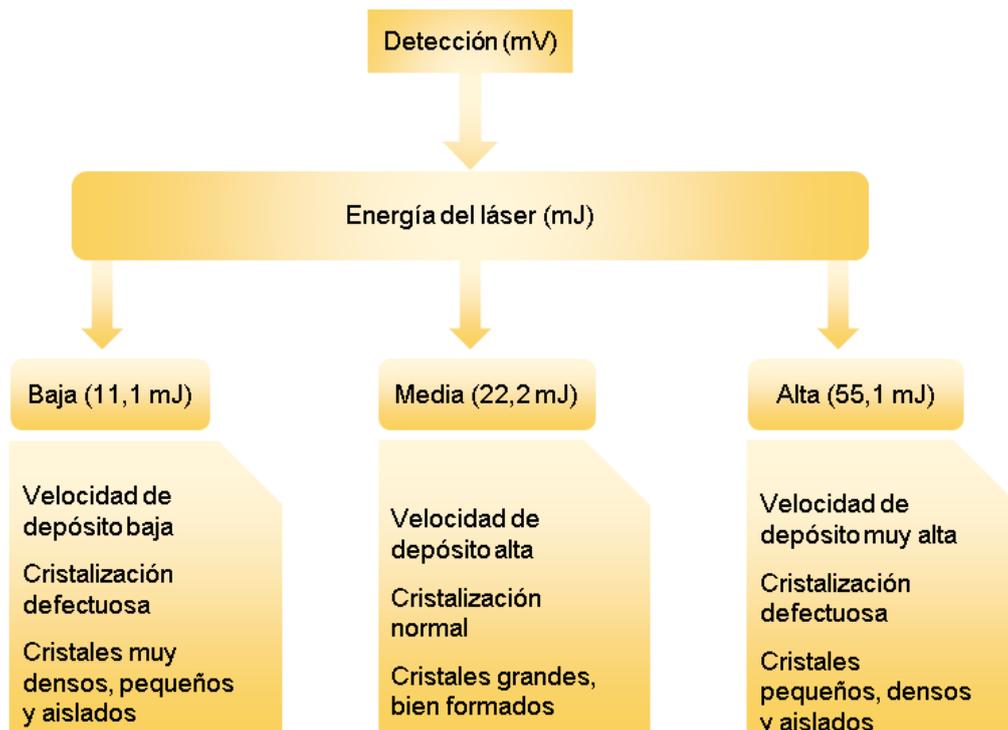


Figura 56.- Diagrama de flujo para los resultados del estudio de la energía del láser.

Se observó que una atmósfera de oxígeno en el interior de la cámara favorece sensiblemente la cristalización con respecto a los depósitos en vacío, dando lugar a cristales más parecidos a los naturales de la molibdita. Sin embargo, es un proceso que ralentiza y dificulta el método ya que precisa del encendido y apagado repetido de las bombas de vacío para la introducción del gas.

Es, además, un procedimiento delicado ya que sutiles cambios en la cantidad de oxígeno y en la presión hace que las muestras se malogren. Por tanto, se consideró que esta ligera mejora no era sostenible para la mayoría de pruebas y se optó por las muestras de vacío que pese a no ser tan perfectas demostraron una calidad buena. Los resultados para este estudio se resumen en la figura 57.

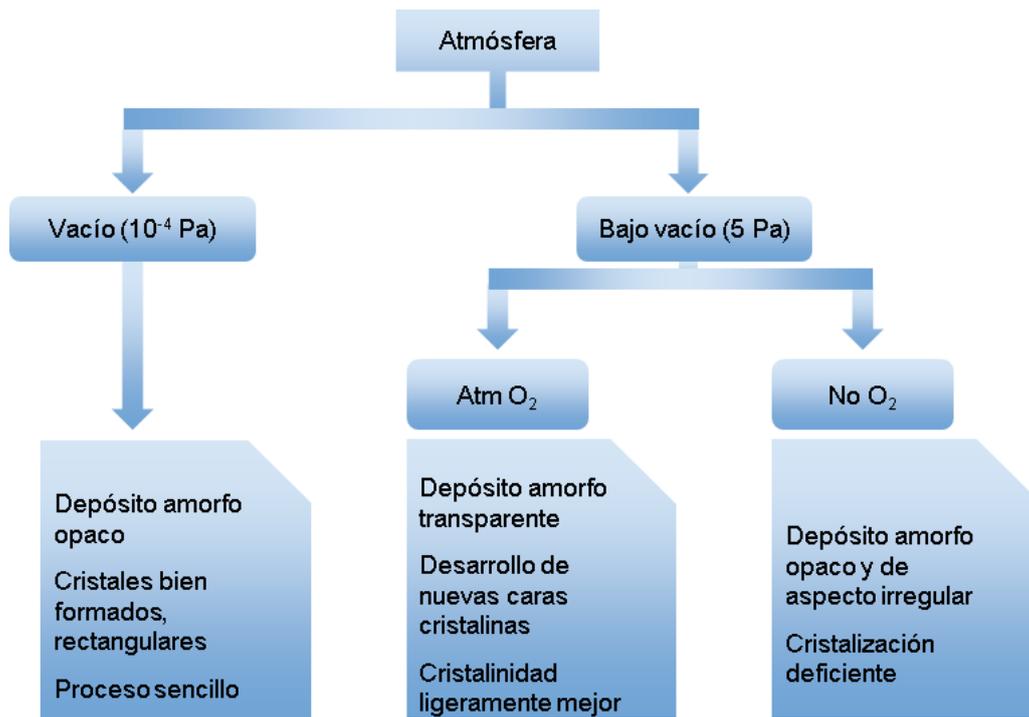


Figura 57.- Diagrama de flujo para los resultados del estudio de la atmósfera en el interior de la cámara de depósito.

Por último, se concluyó que las diferencias en el sustrato utilizado no son especialmente significativas. Por ello, se optó por basar todo el estudio en muestras depositadas en silicio cristalino dada su fácil caracterización y sus propiedades. Puntualmente, también se necesita utilizar sustratos transparentes con el fin de poder realizar medidas de transmitancia de la luz en ellas. En la siguiente figura 58 se representa la diferencia en los resultados obtenidos.

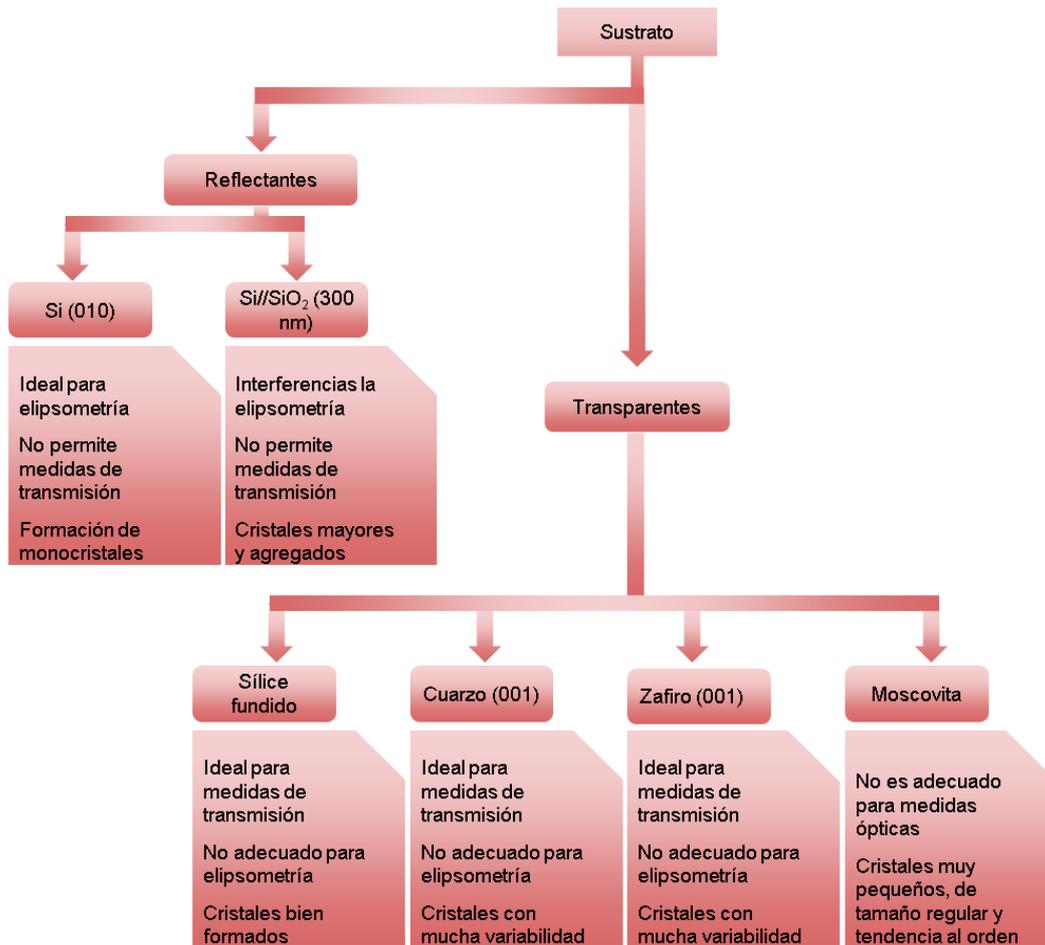


Figura 58.- Diagrama de flujo para los resultados del estudio de los sustratos de depósito.

Los resultados demuestran como cambiando ligeramente los parámetros del depósito por láser y el posterior tratamiento térmico pueden obtenerse diferentes muestras con cualidades diversas. Esto resulta prometedor, ya que abre un abanico de posibles aplicaciones.

4. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL

4.1. Caracterización por métodos químicos

Como se ha mencionado en la sección de Método experimental (apartado 2.2.6.5), las muestras se analizaron mediante espectroscopía rayos de fotoelectrones X (XPS, *X-Ray photoelectron spectrometry*) con el fin de conocer su estequiometría y el estado químico y electrónico de los elementos que componen las láminas.

Estas medidas fueron realizadas antes y después del tratamiento térmico para analizar la evolución de las láminas y las posibles diferencias entre la fase amorfa y la fase cristalina. Del mismo modo, se analizaron muestras de diferentes espesores y diferentes atmósferas de depósito con el fin de comprobar cómo estos afectaban a la estequiometría del material.

El equipo utilizado cuenta con una cámara que permite seleccionar el área en el que se toma el espectro. Como se aprecia en la figura 59, la imagen circular tiene un diámetro de 100 μm , el cual coincide con el diámetro del haz de rayos X con el que se realiza la medida. Hay que tener en cuenta que dadas estas dimensiones y que los cristales de MoO_3 tienen un tamaño del orden de micras los resultados de las medidas no corresponden a un único cristal, sino a todo el conjunto de cristales que se observa en la imagen, incluido el material amorfo que todavía se conserva en las fronteras de grano.

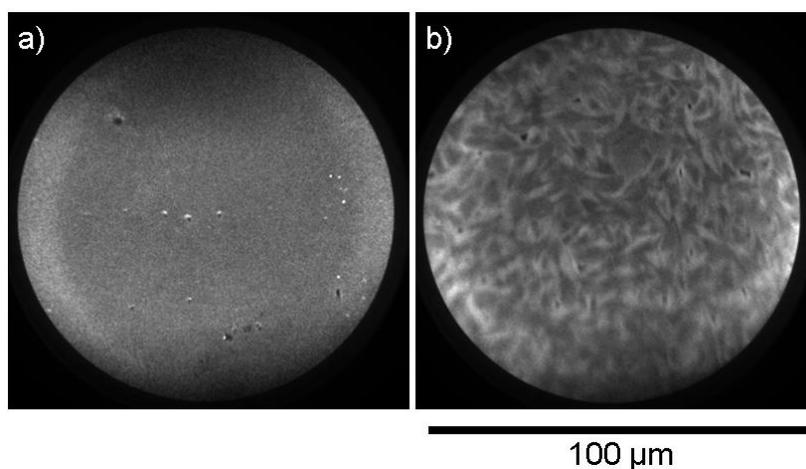


Figura 59.- Imágenes de la cámara de Hg, corresponden al área de medida en la muestra HV-T5 en su fase amorfa (a) y cristalizada después del tratamiento térmico (b).

4.1.1. Muestras amorfas

La hipótesis inicial era que las muestras se depositadas en vacío dan lugar a láminas delgadas en un estado subestequiométrico y sin estructura cristalina, como se demostró mediante DRX, pero que esto podía verse afectado por la presencia de oxígeno en el interior de la cámara de depósito. De este modo, las muestras que se obtuvieron en condiciones oxidantes, bajo presión de oxígeno en la cámara, deberían presentar un estado de oxidación completo desde el momento en el que se adhieren a la superficie del silicio pese a encontrarse en una fase amorfa.

Para discutir los resultados, se seleccionaron dos muestras: N18 y Eu1 recién depositadas de espesores similares, en este caso fueron muestras unos 80 nm, a las que aún no se había realizado ningún tratamiento térmico, por lo que su única diferencia era la atmósfera de depósito.

El análisis de XPS permite comprobar que, independientemente de la atmósfera existente en el interior de la cámara en el momento del crecimiento, todas presentaban el mismo tipo de espectro en el que se reconocen las bandas de energía asociadas a los elementos que conforman las muestras, molibdeno y oxígeno (figura 60). En el espectro también se ven algunas señales que no corresponden a ninguno de estos dos elementos, como el carbono (C 1s), que se debe a la contaminación superficial de la muestra. Hay que recordar que la penetración del XPS es muy escasa, de 5 a 10 nm, por lo que es muy sensible a todos los residuos que hayan podido adherirse a la superficie de las láminas y no se aprecia ningún pico correspondiente al sustrato de silicio, que debería aparecer alrededor de los 100 eV.

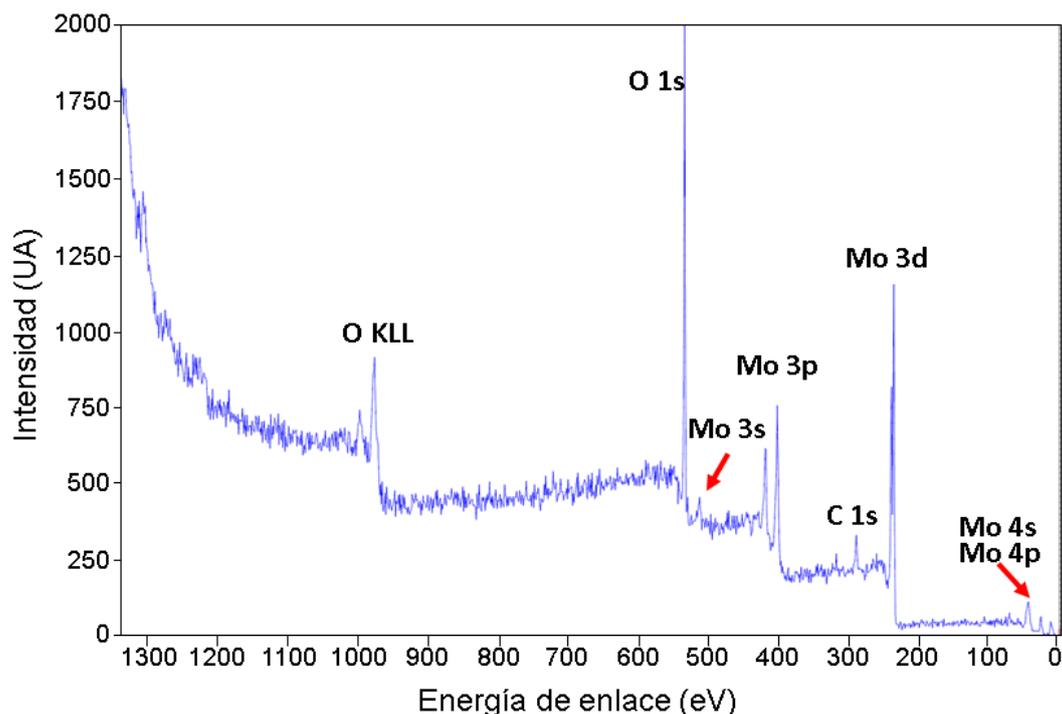


Figura 60.- Espectro de XPS de la muestra N18 en su estado amorfo.

Al examinar los niveles energéticos de las diferentes muestras de forma individual, se comprueba que todas presentan un estado estequiométrico muy similar, independientemente de si fueron depositadas en vacío o en oxígeno. Los ajustes de las medidas se realizaron con el software KolXPD.

Los espectros en el nivel electrónico de Mo 3d muestran un único doblete, de aspecto irregular, el cual hay que ajustar con dos osciladores para cada pico del doblete. Estos aparecen en todas las muestras amorfas (figura 61). A su vez, los niveles energético O 1s, son también muy similares entre sí, y su ajuste se realizó también con los mismos osciladores. Por lo que, a nivel estequiométrico, estas dos muestras parecen ser muy similares.

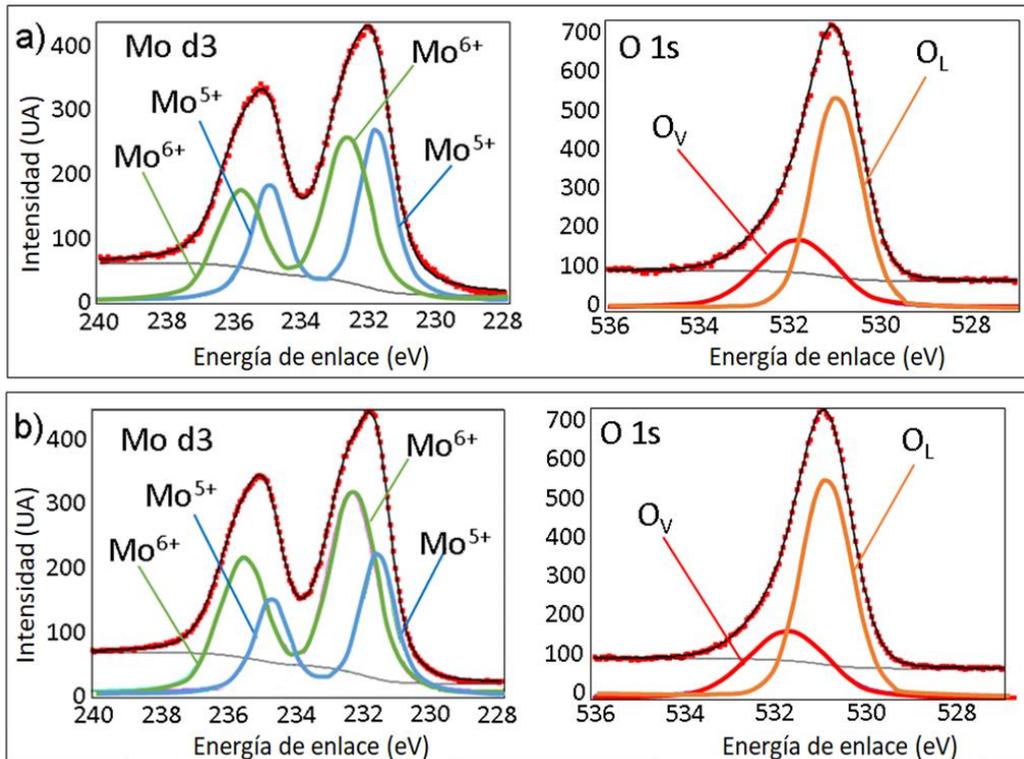


Figura 61.- Espectros de XPS para los niveles Mo 3d y O 1s correspondientes a una lámina amorfa N18 depositada en condiciones de vacío (a) y a una lámina amorfa Eu1 depositada en atmósfera de oxígeno (b).

Observando en detalle la figura 61 se identifican picos a 232,3 eV y 235,4 eV, que corresponden con los niveles energéticos Mo 3d 5/2 y Mo 3d 3/2 respectivamente¹. Estos picos se relacionan con el estado de oxidación del Mo⁶⁺, el cual podría ser indicativo de la presencia de MoO₃. Sin embargo, para poder realizar un ajuste correcto de estas láminas es necesario añadir otro par de osciladores inmediatamente, centrados en 231,6 eV y 234,8 eV. Estas posiciones no encajan con ninguna de las dos fases estequiométricas del molibdeno (+4 y +6), por lo que la posible presencia de MoO₂ queda descartada ya que sus niveles de energía se sitúan cerca de 229 y 232 eV². La posición de los picos no muestra cambios significativos de una lámina a otra.

Tras analizar estos espectros, se encontró que corresponden a un estado de oxidación Mo⁵⁺³. Este es un estado subestequimétrico e inestable del molibdeno que

podría determinar la presencia de alguna fase de oxidación del $\text{Mo}_4\text{O}_{11}^4$. No obstante, al tratarse de un material amorfo no se puede garantizar que este compuesto, ni ningún otro, esté realmente en la muestra, sino que los átomos que la conforman tienen el estado de oxidación mencionado.

Aunque las dos muestras comparten el mismo número de estados de oxidación para el molibdeno, se puede observar una notable diferencia entre la relación de estas. De esta forma, la diferencia de la altura de los osciladores entre el Mo^{6+} y el Mo^{5+} se reduce considerablemente en la muestra depositada en vacío, por lo que la presencia de ambos estados sería muy similar. Mientras que en las muestras en las que se usó oxígeno la diferencia entre ambos picos crece, a favor del estado estequiométrico² lo que indica ligeras diferencias composicionales, al menos en la superficie de la muestra. Esto estaría a favor de que, aunque el depósito en atmósfera de oxígeno no sea perfecto, sí que influye en una mayor presencia de molibdeno estequiométrico.

Por otro lado, el análisis del espectro correspondiente a los niveles atómicos del O 1s muestran la aparición de dos estados de coordinación en el oxígeno. La señal de este nivel energético tiene una forma asimétrica para el cual se deben usar dos osciladores gaussianos para su análisis.

De este modo, el oscilador situado en 530,8 eV corresponde con el estado denominado O_L , el cual pertenece al oxígeno que se encuentra formando enlaces dentro de la lámina, es decir, completamente enlazado. A su vez, también se observa el pico centrado en 531,9 eV; clásicamente, este segundo pico se ha relacionado con la presencia de oxígeno que pese a estar integrado en la lámina, en este caso en la matriz amorfa, tiene vacantes en sus enlaces, denominado en la literatura como O_V^5 . En las muestras de este estudio esto encajaría con la hipótesis comentada anteriormente, en los que las vacantes de oxígeno se relacionan con el color de la lámina⁶. Sin embargo, en los últimos años esta

tendencia de interpretación ha cambiado y algunos autores atribuyen este pico a la presencia de oxígeno enlazado con hidrógeno^{7,8}, que daría lugar a grupos OH⁻. Esta idea parte de que el XPS es una técnica basada en la energía cinética de los electrones extraídos de los diferentes niveles de un átomo en un compuesto. Por lo tanto, recibir una señal fotoelectrónica a partir de un átomo de oxígeno ausente (vacante) no sería posible aunque en la literatura se haya considerado así⁸.

En las muestras de este estudio, la presencia de hidrógeno podría provenir de humedad residual durante el depósito, debida a algún defecto en el sistema de vacío o a la estructura de la propia cámara⁹. Otra opción posible es que el hidrógeno se incorpore posteriormente, cuando la muestra se encuentra en contacto con la atmósfera, al igual que la señal de carbono C 1s. No obstante, la detección del hidrógeno mediante XPS es muy complicada ya que solo cuentan con un electrón, que además es su electrón de valencia. La señal generada por el hidrógeno se encontraría por tanto en la banda de valencia y quedaría cubierta por la señal del resto de elementos¹⁰. Dada las limitaciones de la técnica, es necesario el uso de técnicas complementarias que corroboren su presencia en las láminas y faciliten su estudio.

Sea cual sea el origen, este hidrógeno se observa, tanto en las muestras depositadas en vacío como en las muestras depositadas en oxígeno. La relación entre ambos estados del oxígeno es sustancialmente la misma lo que supone que la presencia de oxígeno gaseoso durante el depósito no afecta directamente al estado químico de los átomos de oxígeno tal y como lo hacía con el molibdeno. La señal de los grupos OH⁻ es mayor en la muestra de vacío, lo que es sorprendente, ya que los elementos más ligeros, como el hidrógeno, deberían ser los primeros en ser absorbidos por la cámara. Esto lleva a pensar que su origen puede ser posterior al depósito, cuando la superficie de la lámina, al salir de la cámara de vacío, entra en contacto con la atmósfera.

Además, hay que recordar que estas muestras presentan coloración desde el mismo momento de su depósito y no se vuelven transparentes hasta que se las somete a un tratamiento térmico. Aunque la detección de vacantes de oxígeno mediante XPS no sea posible, no se debe descartar que las haya. Estas vacantes tenderían a formar enlaces con el hidrógeno atmosférico, generando grupos OH^- en la superficie de la muestra y aumentando la señal en XPS. Esto, también explicaría la transparencia de las muestras depositadas en oxígeno, ya que el vacío que se alcanza con la atmósfera de O_2 es mucho menor, lo que ocasionaría que hubiera hidrógeno residual en la cámara. Este se depositaría junto al oxígeno formando los grupos OH^- , reduciendo así las vacantes de oxígeno y, por tanto, los centros de color.

De tal forma, se puede concluir que las muestras recién depositadas están constituidas por una mezcla de dos fases con diferentes enlaces debida a vacantes de oxígeno, a la presencia de hidrógeno residual o a una combinación de ambos fenómenos. Es posible que en estas muestras también exista una coexistencia de dos estados de oxidación, pero al tratarse de un material amorfo, las técnicas clásicas de caracterización, como DRX o la espectroscopía Raman no pueden usarse para confirmar la presencia de estos dos óxidos, MoO_3 y Mo_4O_{11} .

4.2.2. Muestras cristalinas

Tras el tratamiento térmico se pudieron observar cambios notables en las zonas correspondientes a los niveles atómicos Mo d3 (figura 62). El más importante es el producido en la altura de los dobletes de este nivel. Sus posiciones no varían apenas, como puede comprobarse en la tabla 6, lo que indica que los estados de oxidación del molibdeno presentes siguen siendo los mismos que en las láminas amorfas; sin embargo, la

intensidad que alcanza cada uno de estos osciladores es muy diferente. Mientras que la altura de la señal correspondiente al Mo^{6+} aumenta, se ve que la del Mo^{5+} disminuye sensiblemente.

Además, también es apreciable una mayor diferencia de la proporción de oxígeno en el nivel O 1s, lo que indicaría una menor proporción de oxígenos con vacantes en sus enlaces o bien la evaporación del hidrógeno tras el calentamiento, la posición de los picos se muestra en la tabla 6. Este fenómeno se repite en todas las muestras medidas, con independencia de su espesor, condiciones de depósito y tratamiento térmico.

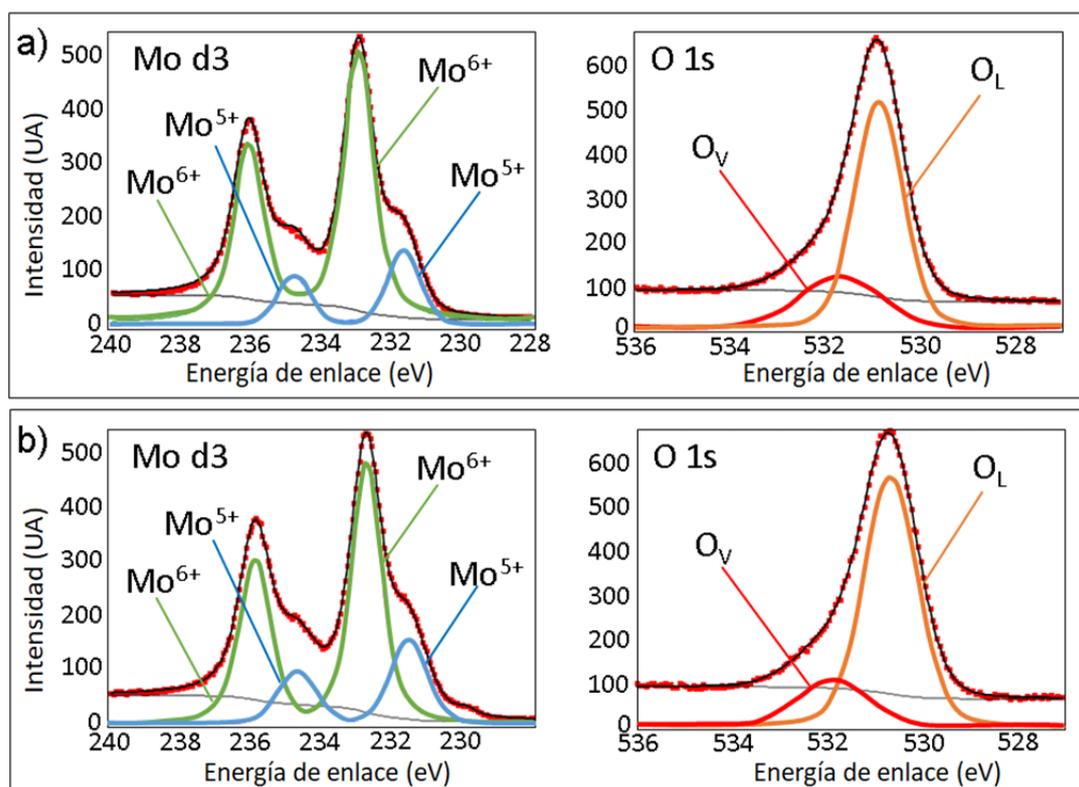


Figura 62.- Espectros de XPS para los niveles Mo 3d y O 1s correspondientes a las muestras cristalinas calentadas a 250°C durante 8h, N18 depositada y vacío (a) y Eu1, en atmósfera de oxígeno (b).

Esto podría suponer una disminución de la presencia de la fase subestequiométrica MoO_{3-x} en las láminas cristalizadas tras el calentamiento. Lo cual, se atribuye a procesos de oxidación del material. No obstante, en ninguna de las muestras, independientemente del tiempo de tratamiento térmico y de la temperatura, los picos que marcan la presencia de esta fase suboxidada llegan a desaparecer del todo.

Este fenómeno puede interpretarse como la presencia remanente de material amorfo que no llega a oxidarse por completo y que estaría en las fronteras de grano, ocupando el espacio entre los cristales de MoO_3 , lo que concuerda con los resultados obtenidos de AFM y SEM, presentados en el capítulo 3 (figura 28 y figura 44).

Los resultados fueron idénticos para todas las muestras, incluso para aquellas sometidas a tratamientos térmicos de 300°C (figura 63).

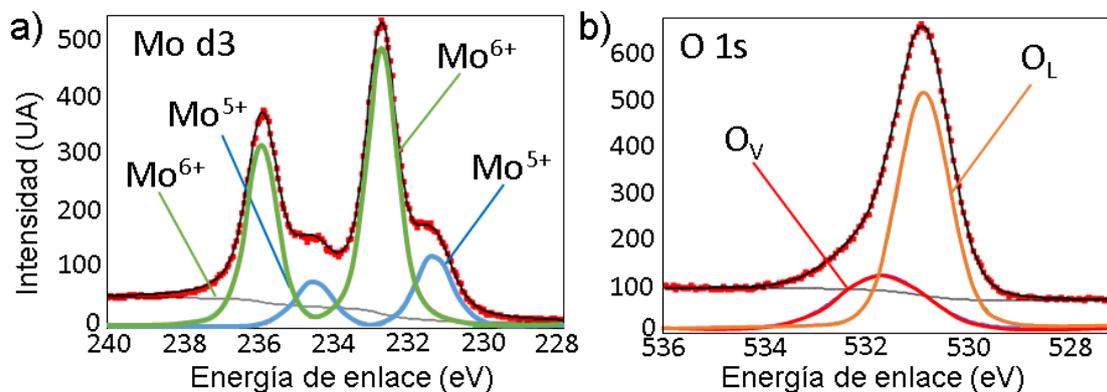


Figura 63.- Espectros de XPS para los niveles Mo 3d (a) y O 1s (b) correspondientes a la muestra Eu1 cristalina tras un tratamiento térmico a 300°C durante 1h.

Las posiciones de los osciladores con los que se analizó cada pico del nivel energético antes y después del tratamiento térmico pueden comprobarse en la tabla 6.

Tabla 6.- Posiciones en eV de los picos correspondientes al nivel energético Mo 3d en XPS y al nivel energético O 1s en XPS.

	Mo 3d 5/2		Mo 3d 3/2		O 1s	
	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	O _L	O _V
Amorfa	231,6	232,7	234,8	235,7	530,9	531,8
Cristalizada	231,7	232,9	234,9	235,9	530,8	531,7

4.2. Caracterización por métodos físicos

Una vez se conoció que existen al menos dos estados de oxidación del molibdeno en las láminas, se procedió a realizar un análisis composicional mediante diferentes técnicas de haz de iones para conocer la proporción de los elementos que conforman las muestras, no solo en superficie como sino también en profundidad. Para ello se emplearon tres técnicas de análisis por haz de iones (*Ion Beam Analysis*, IBA): RBS, NRA y ERDA.

4.3.1. Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)

Como ya se indicó en la sección de Método experimental (apartado 2.2.6.6.) el RBS es una técnica de caracterización basada en el estudio de los cambios de energía de las partículas tras un choque elástico. Esta técnica se empleó para obtener la proporción de oxígeno y molibdeno presentes en las muestras y así conocer la evolución de la misma a lo largo del tratamiento térmico.

La penetración de esta técnica es mucho mayor que la del XPS siendo de unas pocas micras, pudiendo por tanto llegar a detectarse el sustrato sobre el que se depositan las láminas, por lo que permite hacer análisis de las muestras en profundidad y detectar diferentes capas¹¹. Estas estas medidas se usaron láminas gruesas, de 80 nm y se realizaron ajustes utilizando el software SIMNRA 7.30. Los resultados se muestran en la figura 64.

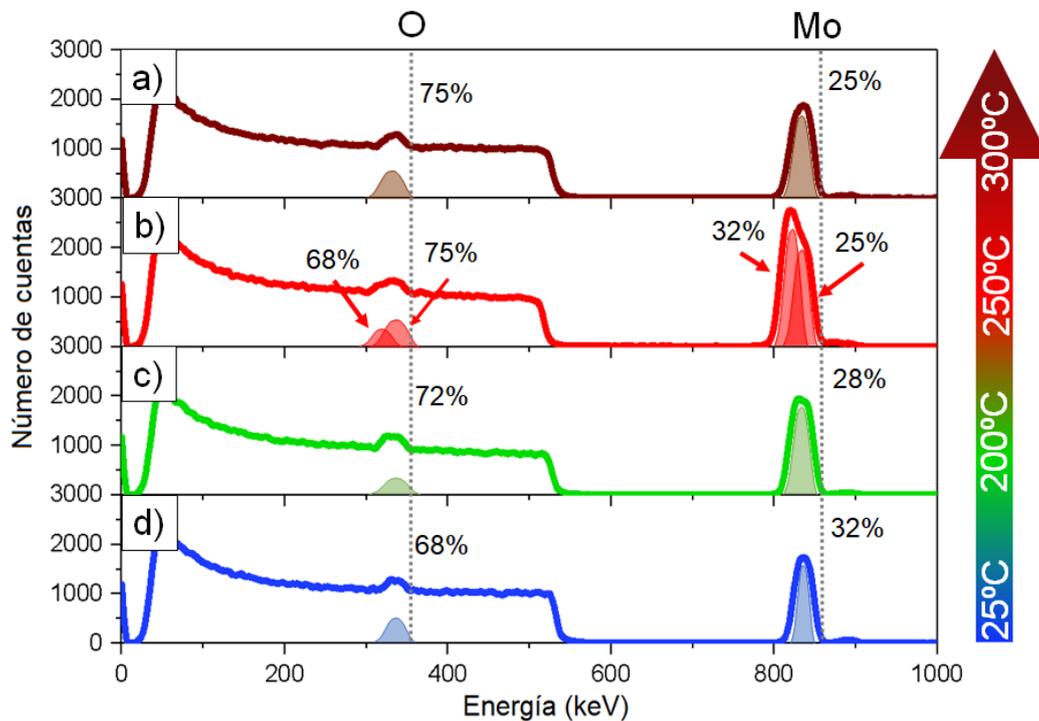


Figura 64.- Espectros RBS de las láminas depositadas en vacío a lo largo del calentamiento térmico. Se han representado los resultados experimentales (línea continua de color) y la correspondiente simulación (picos en sombra) para la muestra N18: a temperatura ambiente $T = 25^{\circ}\text{C}$ (azul), 1h a $T = 200^{\circ}\text{C}$ (verde), 4h a $T = 250^{\circ}$ (rojo) y 1h a $T = 300^{\circ}\text{C}$ (marrón). Los números en la figura hacen referencia porcentaje de átomos de O y Mo respectivamente, calculado de las simulaciones.

El ajuste con el software de simulación de las medidas obtenidas permitió realizar una comparación de la proporción O/Mo de las láminas para diferentes espesores y tratamientos térmicos. En la figura se ve que el contenido en % atómico del O aumenta con la temperatura de recocido de 68% at. en la figura 64.d (muestra recién depositada) a un 75% at. en la muestra tratada a 300°C . En el espectro resultante de la lámina recién depositada en fase amorfa (figura 64d) se observa que esta presenta una composición homogénea en profundidad.

Al analizar la relación entre los picos correspondientes a la señal de O y de Mo se observa que se trata de una fase con una importante carencia de oxígeno, es decir, suboxidada, con una proporción aproximada de 32% at. de Mo y 68% at. de O, frente a la relación esperable del 25% de Mo y 75% de O que correspondería del MoO₃ estequiométrico.

Cuando la medida se realizó para láminas más finas (40 nm) permitió comprobar que esta proporción puede variar en función del espesor de lámina depositado, como se observa en la tabla 7.

Tabla 7.- Proporción de molibdeno y oxígeno de dos muestras amorfas depositadas en vacío (Muestra N18).

AMORFAS	40 NM	80 NM
MOLIBDENO	36%	32%
OXÍGENO	64%	68%

Durante el calentamiento, la proporción entre ambos elementos se acerca a los valores propios del MoO₃ (figura 64c), coincidiendo con la temperatura a la que las muestras se vuelven transparentes. Al calentar las láminas a 200°C se observa un sutil aumento del espesor de las muestras, de un par de nanómetros representado por el ancho del pico correspondiente al molibdeno¹².

Además, la proporción de los elementos se acerca algo más al estado estequiométrico, sin llegar a alcanzarlo aún. Este fenómeno, ya se había observado con anterioridad en otros trabajos. Y puede explicarse por la incorporación de átomos de oxígeno en la lámina procedentes de la atmosfera durante el tratamiento térmico.

Sin embargo, cuando las muestras alcanzan los 250°C, sí que se observa un claro ensanchamiento tanto en la señal en la región del molibdeno como en la del oxígeno, de forma que se observa es la deconvolución en dos picos (figura 64b).

Al analizar el espectro se comprueba que la proporción de oxígeno y molibdeno es desigual, este fenómeno se debe a la coexistencia de dos fases dentro de la misma lámina debidas a que los procesos de oxidación y cristalización tienen lugar desde la superficie, en contacto con la atmósfera, hacia el interior de la lámina durante el calentamiento¹³.

En este punto hay que aclarar que las técnicas IBA permiten la observación del perfil de las láminas en profundidad y la distribución de sus componentes, donde la superficie de la lámina está marcada por el lateral derecho de la señal, ya que los átomos más superficiales llegan con mayor energía cinética al detector. De esta forma se puede discernir cuál de los dos ajustes corresponde con la superficie (derecha) y cual con la zona más próxima al sustrato (izquierda).

Así se puede interpretar que en la superficie de la lámina se ha alcanzado la relación atómica estequiométrica O/Mo de 75/25 correspondiente al MoO₃, mientras que cerca del sustrato la relación O/Mo es de 68/32. Este fenómeno pudo comprobarse a partir de las medidas de la proporción de molibdeno y oxígeno en cada fase de calentamiento. A esta temperatura, las muestras parecen completamente cristalizadas al ser observadas mediante microscopía óptica, pero este fenómeno sugiere que la cristalización puede que no sea completa ya que cerca el sustrato queda una fase suboxidada que podría ser amorfa.

Al elevar más la temperatura, hasta alcanzar los 300°C, el espectro vuelve a cambiar (figura 64a), pasando de la señal de doble pico a mostrar solo uno lo que indica

que en este estado existe una única fase en profundidad, en este caso, con la proporción O/Mo estequiométrica de la fase α -MoO₃.

La comparación de los espectros RBS entre una lámina completamente homogénea (Muestra N18 amorfa) y suboxidada con una en la que es posible comprobar la coexistencia de las dos fases (Muestra N18 calentada a 250°C) se representa de forma esquemática en la figura 65.

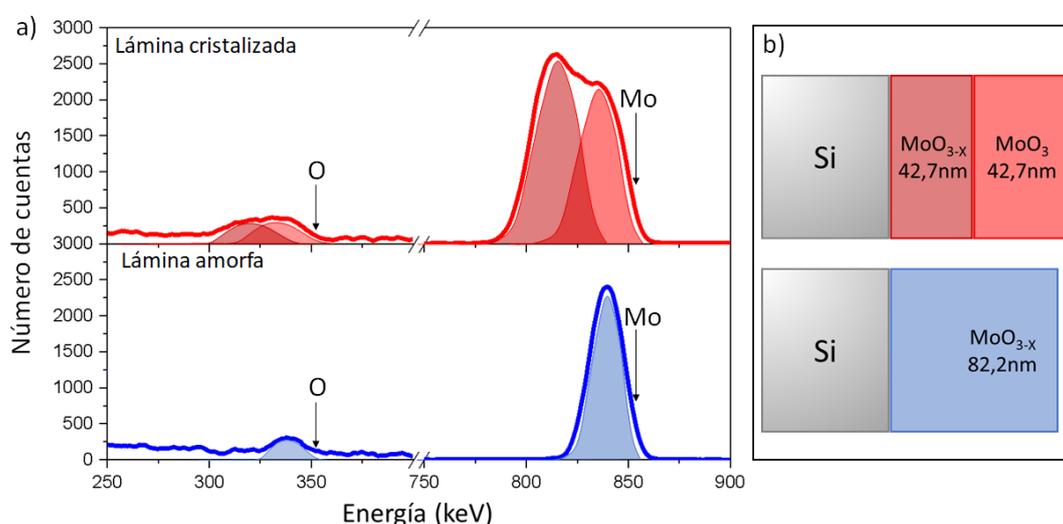


Figura 65.- Detalle de la región de energía correspondiente al molibdeno y al oxígeno en los espectros RBS de las muestras a lo largo del tratamiento térmico desde su fase amorfa y tras cuatro horas de tratamiento térmico a 250°C (a). Esquema de las mismas muestras (b).

Además, gracias al ajuste y el análisis del número de átomos de cada una de las capas se pudo calcular el espesor de la misma y el ligero aumento del espesor que se produce durante el tratamiento térmico, lo que pudo corroborarse mediante elipsometría, cuyos resultados se presentarán más adelante.

Por otro lado, diferencia de espesor observable en las medidas de RBS podrían estar magnificadas por la no uniformidad de la propia muestra, ya que de una zona a otra el grosor del depósito puede variar.

Para observar esta diferencia en la oxidación solo se utilizaron las muestras de mayor espesor, ya que en las que tenían espesores menores no se observaba la aparición de la doble fase. Concuera así que el tiempo de calentamiento en el que se completa el proceso es menor en las muestras de menos de 40 nm espesor.

Los espectros de estas muestras solo mostraron los cambios en la proporción de oxígeno y molibdeno. Como se recoge en la tabla 8.

Tabla 8.- Evolución de la proporción entre molibdeno y oxígeno de una muestra de 40 nm (N20) a lo largo del tratamiento térmico.

	25°C	200°C	250°C	300°C
MOLIBDENO	34%	28%	25%	25%
OXÍGENO	66%	72%	75%	75%

De igual forma, se realizó el análisis de las muestras depositadas en oxígeno, para las cuales se observó que la proporción de O/Mo era muy próxima a 25% y 75% desde el inicio y que se mantenía estable durante todo el tratamiento térmico (figura 66).

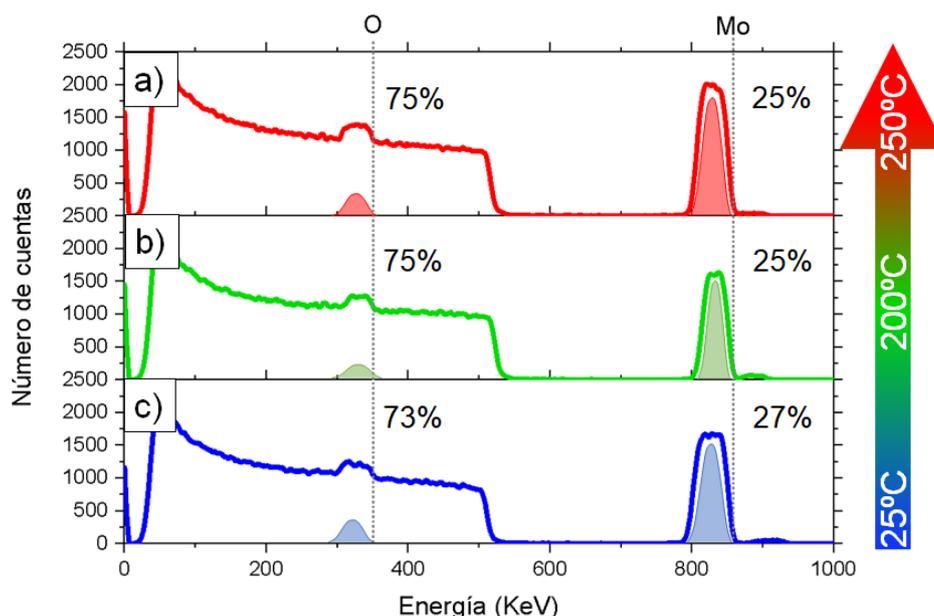


Figura 66.- Espectros RBS de la muestra O2_2 depositada en oxígeno a lo largo del calentamiento térmico: a temperatura ambiente $t = 25^{\circ}\text{C}$ (azul), 1h a $t = 200^{\circ}\text{C}$ (verde), 4h a $t = 250^{\circ}$ (rojo).

4.3.2. Análisis de reacciones nucleares (NRA)

Las medidas de NRA fueron utilizadas para conocer el contenido de oxígeno de las láminas durante las distintas fases de tratamiento térmico. Como ya se había comprobado mediante RBS, la proporción entre el oxígeno y el molibdeno cambia a lo largo de la cristalización, y el objetivo de esta medida fue verificar que lo que sucedía era un aumento de la proporción de oxígeno, no la pérdida de molibdeno, y estudiar la procedencia de los átomos que se incorporaban a las muestras.

Los resultados obtenidos ayudaron a corroborar que durante el tratamiento térmico las láminas toman el oxígeno de la atmósfera. Esto se realizó introduciendo las muestras recién depositadas en un horno isotópico para calentarlas en una atmósfera controlada del isótopo $^{18}\text{O}_2^{14}$ mediante el estudio de la reacción nuclear $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}^{15}$.

De esta manera, al realizar el análisis de reacciones nucleares se podía detectar en particular la presencia del isótopo $^{18}\text{O}_2^{14}$ en el interior de la láminas, y por tanto se puede

concluir que su presencia en las láminas solo podía deberse a su incorporación durante el tratamiento térmico; es decir, que el oxígeno incorporado no estaba adsorbido en la superficie de la lámina desde el depósito ni puede provenir del óxido nativo del sustrato. Se observó un claro aumento en la señal del isótopo de oxígeno a lo largo del calentamiento, realizado en dos pasos: 200°C 1h y 250°C 1h.

Según muestran los espectros de NRA (figura 67), tanto en el caso de la muestra depositada en vacío como la fabricada en atmósfera de O₂, hay una considerable absorción del isótopo a 200°C.

Sin embargo, la absorción más importante tiene lugar a 250°C, temperatura a la que se produce la cristalización. Lo que se concluye como una clara muestra de la incorporación de oxígeno atmosférico en las láminas. Por tanto, además, parece que existe una correlación entre la absorción de oxígeno y la cristalización de la muestra.

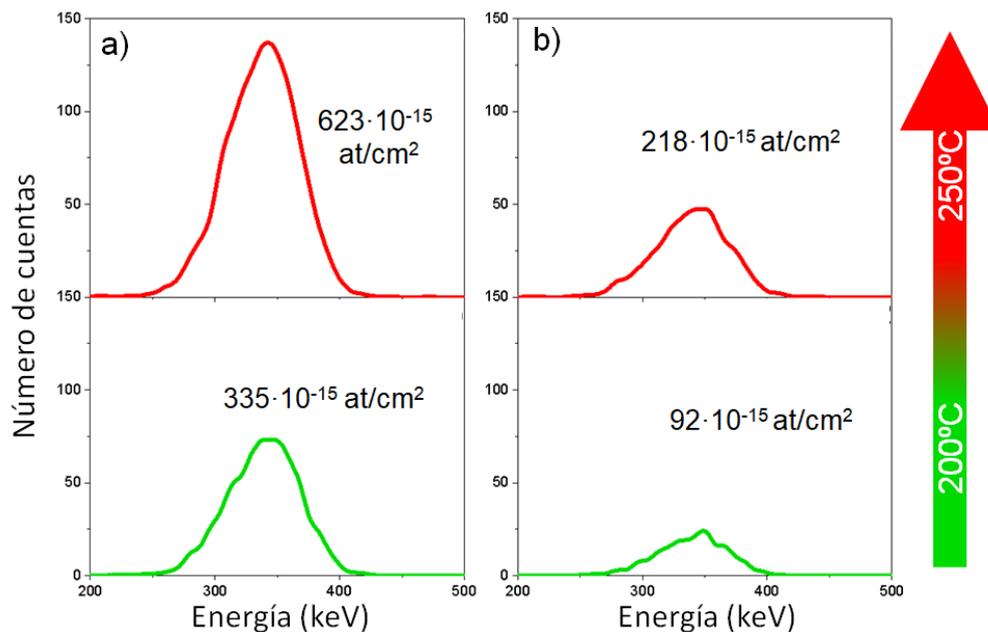


Figura 67.- Detalle de la región de energía correspondiente al isótopo de oxígeno ¹⁸O₂ en los espectros NRA de las muestras a lo largo del calentamiento térmico, a 200°C y a 250°C en la muestra N20 depositada en vacío (a) y la muestra O2_2, en atmósfera de oxígeno (b).

Aunque el proceso es común para las dos muestras, se puede comprobar que en el caso de las láminas depositadas en atmósfera de oxígeno la incorporación de los isótopos de oxígeno $^{18}\text{O}_2$ es notablemente menor que en las depositadas en vacío. Siendo además esta la única diferencia destacable entre ellas ya que fueron depositadas con el mismo espesor inicial y la misma energía, la diferencia debe residir en el oxígeno del depósito. No se adjuntan los resultados para las muestras amorfas ya que su contenido en el isótopo de oxígeno $^{18}\text{O}_2$ es cero.

En conclusión, las muestras inicialmente opacas depositadas en vacío absorben mucho más oxígeno de la atmósfera y esto concuerda con los resultados obtenidos mediante XPS y RBS, ya que las muestras parten de estados suboxidados. Por otro lado, se observa que, aunque ya hay una incorporación de $^{18}\text{O}_2$ a 200°C esta es mayor a 250°C , temperatura a la que se observa la formación de los cristales de MoO_3 .

También se realizaron medidas de reacciones nucleares para el $^{16}\text{O}_2$ para corroborar si el nivel de oxígeno era el mismo en ambos tipos de crecimiento. Al realizar este tratamiento térmico en el horno isotópico, la proporción de $^{16}\text{O}_2$ debería ser constante, en el caso de que no se produzca un reemplazo de oxígeno o disminuir en el supuesto de que sí se produzca este reemplazo. La comparación a lo largo del tratamiento térmico entre estas dos muestras (N20 y O2_2), equivalentes pero depositadas en atmósferas diferentes, se representa en la figura 68.

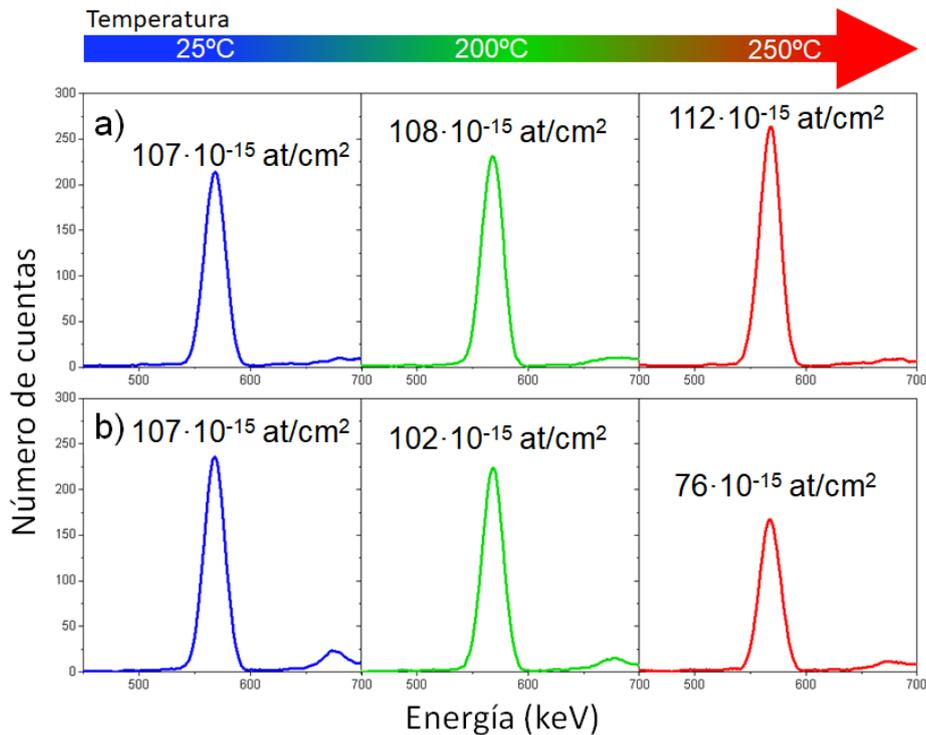


Figura 68.- Detalle de la región de energía correspondiente al isótopo de oxígeno $^{16}\text{O}_2$ en los espectros NRA de las muestras a lo largo del tratamiento térmico de la muestra N20, depositada en vacío (a) y O2_2 depositada en oxígeno (b).

Como se puede ver, la evolución de las muestras no es equivalente pese a que inicialmente el contenido total de oxígeno es el mismo. En el caso de la lámina depositada en vacío, se puede ver que la cantidad de oxígeno se mantiene constante.

Por otro lado, la muestra depositada en una atmósfera rica en oxígeno muestra un evidente descenso en el contenido de $^{16}\text{O}_2$ al alcanzar los 250°C. De las medidas de RBS se ha visto que el contenido total de oxígeno después del recocido a 250°C es de un 75%, es decir no hay pérdida de oxígeno. Por tanto, la pérdida de $^{16}\text{O}_2$ que se observa en la figura 68 puede deberse a un remplazo del oxígeno contenido en la matriz amorfa a favor de la absorción del oxígeno atmosférico, $^{18}\text{O}_2$ en este caso. Porque puede producirse este remplazo no está claro; puede ser debido un proceso de equilibrio entre concentraciones de isótopos en la superficie de la lámina.

Además, hay que recordar que inicialmente ambas láminas tienen niveles de oxígeno similares en su estado amorfo, independientemente del tipo de depósito. Uniendo este dato a los espectros obtenidos mediante XPS se puede concluir que la incorporación del oxígeno total durante el depósito es similar.

Por tanto, la diferencia que se observa en la transparencia de las láminas amorfas depositadas en oxígeno o en vacío es debida al menor contenido de oxígeno de las últimas que, en consecuencia, tienen vacantes de O que originan la absorción de la luz en el visible, dando como resultado láminas opacas. Los grupos OH⁻ que aparecen en las medidas de XPS en las muestras depositadas tanto en vacío como en oxígeno (figura 61) son producto de la adsorción de hidrógeno en la superficie de las láminas al estar en contacto con la atmósfera cuando se sacan de la cámara de depósito. Esto se confirma más adelante en las medidas de contenido de H por ERDA que se verá a continuación.

4.3.3. Análisis de detección de retroceso elástico (ERDA)

Las medidas de ERDA se realizaron con la finalidad de corroborar la presencia de algún elemento ligero que no pudiera ser detectado mediante RBS. El objetivo de estas medidas fue, por tanto, completar el análisis composicional de las muestras y determinar si el pico adicional que se había observado en la banda de energía del O 1s mediante XPS podía corresponder a la señal de grupos OH⁻⁷⁻⁹.

Los resultados fueron claros para todas las muestras tanto, en las depositadas en vacío como en atmósfera de oxígeno, hay presencia de hidrógeno en una proporción muy pequeña del total de la lámina, < 1% en casi todas las muestras según los análisis. Este hecho puede ser el motivo por el cual, en los análisis de RBS en las muestras cristalizadas se obtiene una proporción perfecta de oxígeno/molibdeno pese a que ya se conocía la presencia de hidrógeno. Es un elemento residual, probablemente relacionado con la

presencia de humedad ambiental que dificulta el vacío total en la cámara¹⁶, o incluso sea tan solo superficial y debido a la contaminación, como el carbono que aparece sistemáticamente en las medidas de XPS (ver figura 60).

Cuando se analizan las muestras depositadas en vacío (figura 69) se observa que la presencia de hidrógeno es muy similar en todos los estadios de cristalización, e incluso aumenta sutilmente tras el tratamiento térmico.

Al ser el hidrógeno un elemento altamente volátil, lo esperable sería que disminuyese su proporción a altas temperaturas. Que esto no ocurra, y que la proporción de hidrógeno sea tan similar, podría deberse a que el hidrógeno es un depósito superficial adsorbido, debido al contacto de las muestras con la atmósfera.

De este modo, aunque se evaporara durante el tratamiento térmico, una vez que estas se sacan del horno, volvería a aparecer al poco tiempo.

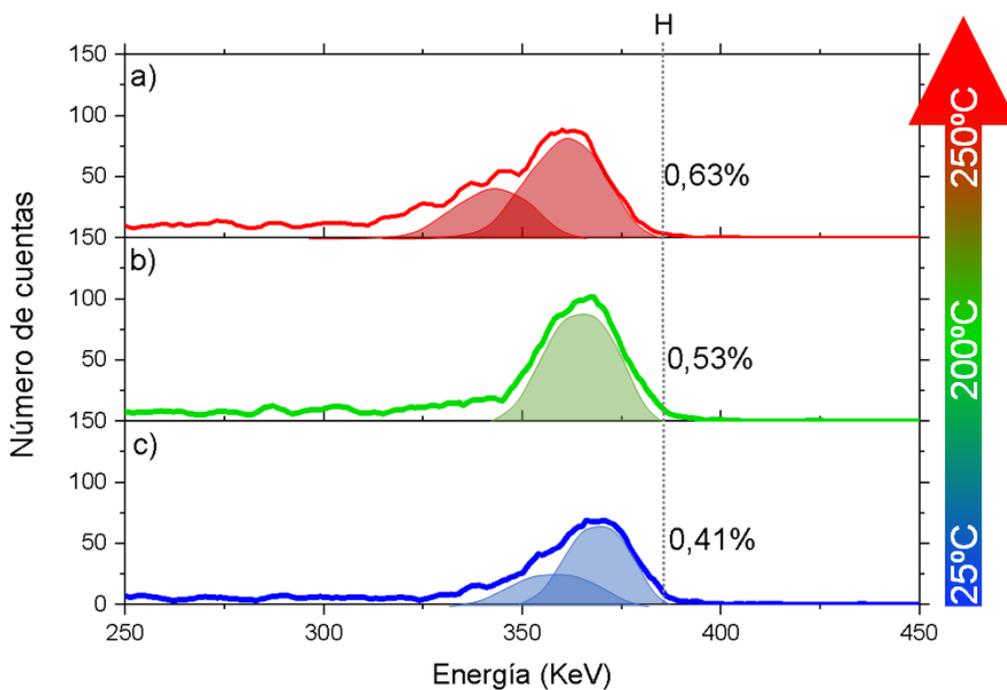


Figura 69.- Evolución de los espectros ERDA para el hidrógeno de una muestra N18 depositada en vacío a lo largo del tratamiento térmico.

Por otro lado, en una comparación en posición y forma con la señal del hidrógeno obtenida de la muestra de referencia usada, indica que este elemento se encuentra mayoritariamente en la superficie de la lámina, de la misma forma que se analizó la deconvolución de la señal de RBS de las figuras 64b y 65a. La relación entre estos picos y la referencia se recoge en la figura 70.

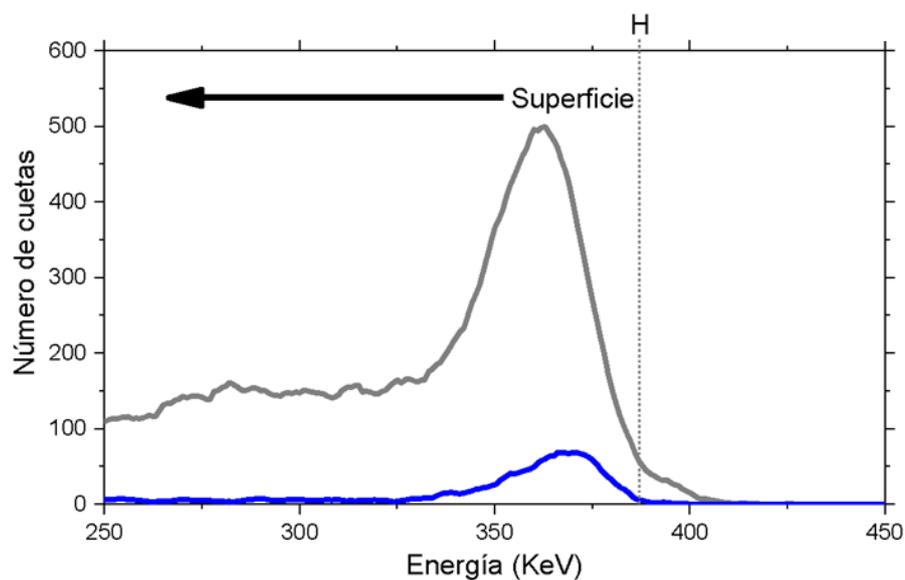


Figura 70.- Posición de la señal de ERDA para el hidrógeno de N18 (en azul) en comparación con la muestra de referencia (en gris).

Sin embargo, si se realiza el mismo análisis con las muestras depositadas en atmósfera de oxígeno, se comprueba una tendencia completamente distinta (figura 71), aunque la posición de los picos sí se mantiene en la zona superficial.

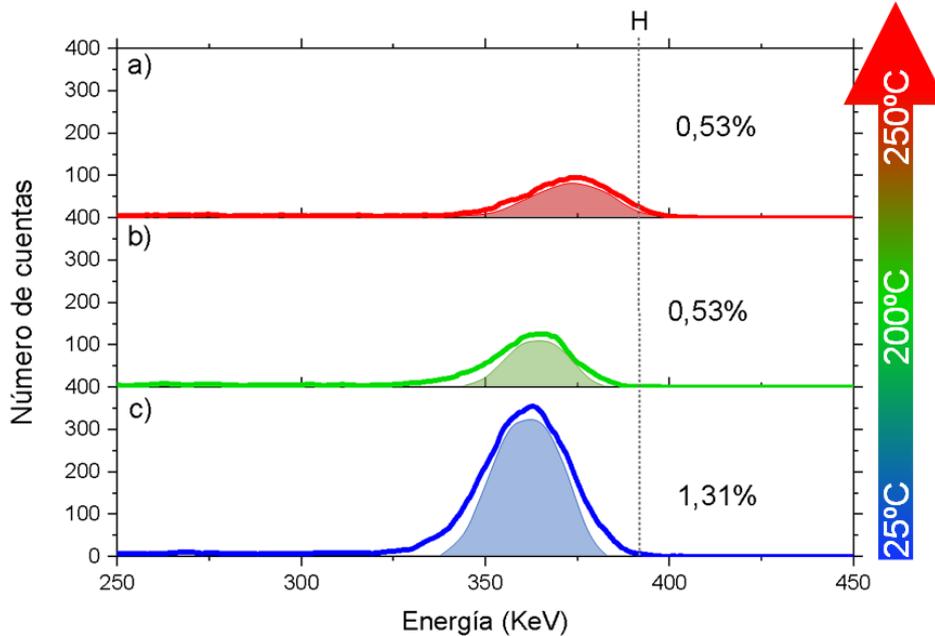


Figura 71.- Evolución de los espectros ERDA para el hidrógeno de una muestra depositada en atmósfera de O_2 a lo largo del tratamiento térmico (Eu1).

En este segundo caso, se observa claramente que la proporción de hidrógeno de esta muestra antes de ser sometida a tratamiento térmico (figura 71c) es muy superior a la de su homóloga de vacío, indicando que ha habido incorporación de H en la lámina durante el depósito. Sin embargo, en el caso de estas muestras sí que se observa una gran pérdida de hidrógeno tras el tratamiento térmico, llegando así a un contenido muy similar al que tenían el resto de las muestras, corresponde al hidrógeno proveniente de estar en contacto con la atmósfera.

Los resultados obtenidos en estas láminas depositadas en atmósfera de oxígeno están de acuerdo con trabajos anteriores de otros depósitos realizados en condiciones similares de bajo vacío y recogidos en los trabajos de Caño et al. 2023¹⁶ y Nieto-Pinero et al. 2024¹⁷. En estos estudios ya se había detectado un aumento en la proporción de hidrógeno en los depósitos realizados en atmósfera de oxígeno y que estos provocaban el depósito de compuestos de europio hidratados ($EuOOH$)^{16,17}.

Sin embargo, a pesar de la presencia de H en las muestras recién depositadas, una vez que se realizan los tratamientos térmicos, no existen ninguna evidencia fases cristalinas de hidróxidos u oxhidróxidos de molibdeno en las láminas objeto de estudio, tal y como se ha visto en los resultados de las medidas de rayos X y Raman.

4.4. Conclusiones parciales

Este apartado pretendía poner en conocimiento las principales características composicionales de las muestras depositadas en este estudio mediante XPS y técnicas IBA, lo que permite tener la determinación de la estequiometría de los cristales objeto de estudio, así como de su proceso de formación desde un punto de vista composicional.

Como se indicó anteriormente, el comportamiento óptico de las muestras cambiaba notablemente si el depósito se realizaba en un ambiente oxidante o reductor. En un inicio, estas diferencias fueron adjudicadas a cambios en el estado de oxidación del Mo en las láminas. Se ha demostrado que efectivamente es así mediante un análisis de XPS en las muestras depositadas en vacío y atmósfera de oxígeno.

Aunque en todas las láminas estudiadas se observa la coexistencia de dos estados de oxidación para el molibdeno (Mo^{5+} y Mo^{6+}), estos aparecen en diferente proporción dependiendo del tipo de depósito. De este modo, en las láminas obtenidas en ambiente de vacío se reconoce una mayor proporción de material subestequiométrico (presencia de Mo^{5+}), lo que confirma que este tipo de depósitos genera un material suboxidado en el que las vacantes de oxígeno generarían su aspecto metálico, mientras que, en las muestras depositadas en oxígeno, la proporción de Mo^{5+} es menor y por tanto se depositan con una transparencia mayor.

Esta diferencia entre las muestras desaparece durante el tratamiento térmico a 250-300° C y los espectros de XPS resultantes de ambas son muy similares, del mismo modo

que lo hace la transparencia. Aunque en ambos casos la proporción de Mo^{5+} disminuye, este estado de oxidación nunca llega a desaparecer. Su presencia en estas láminas se relaciona con posibles restos de material amorfo en las fronteras de grano entre los cristales.

De las medidas de XPS, al analizar los niveles de energía correspondientes al O 1s, se observa que todas las muestras presentan una señal Ov que se ha asociado a la presencia grupos OH^- que no desaparecen totalmente con el calentamiento. Este resultado se correlaciona bien con los resultados de ERDA que muestran la presencia de H en la superficie de las láminas, señal se detecta sin problemas en las medidas de XPS que es sabido que son fundamentalmente superficiales. La presencia de OH^- no parece jugar un papel relevante en las propiedades estudiadas hasta el momento, pero podría ser relevante en procesos de catálisis.

Por otro lado, las medidas de RBS sirvieron para conocer la proporción de O/Mo de cada lámina en función de la profundidad de la lámina y no solo en superficie como en el caso de las de XPS, y además se han caracterizado para todas las etapas del tratamiento.

Los análisis confirmaron que en las muestras amorfas depositadas en vacío la proporción de oxígeno era menor que en las muestras cristalinas, es decir, se trata de material suboxidado. La relación entre los dos elementos que forman el compuesto cambia desde este subóxido hasta ser prácticamente ideal para la estequiometría del MoO_3 . En cambio, las muestras depositadas en oxígeno tienen una relación 75%-25% desde el inicio hasta el final de los tratamientos térmicos.

Por otro lado, este experimento permitió observar cómo se produce la oxidación de la muestra en profundidad en las muestras de mayor espesor. En los estadios intermedios de calentamiento, se detectaron la coexistencia de dos fases con proporciones

O/Mo claramente diferentes: una superficial, que estaría completamente oxidada, y una profunda, cuya relación muestra que se trata de un material suboxidado.

Además, el estudio del oxígeno isotópico en las muestras mediante NRA mostró que la oxidación ocurre por difusión desde la superficie al interior de la lámina y que, se produce un ligero reemplazamiento del oxígeno presente en la muestra con el atmosférico. Esto ocurre independientemente de si las láminas fueron depositadas en un ambiente oxidante o reductor.

Como conclusión de este apartado se destaca que las láminas MoO_{3-x} depositadas amorfas se han identificado átomos de molibdeno enlazados por completo a átomos de oxígeno, pero también hay presencia de un estado de oxidación subestequiométrico y vacantes. Esto disminuye cuando se produce la cristalización, pero no desaparece totalmente. La oxidación de las muestras se da desde la superficie, absorbiendo el oxígeno atmosférico. El depósito en oxígeno favorece el depósito de molibdeno estequiométrico, sin embargo, tras el tratamiento térmico no existen diferencias sustanciales entre un método y otro composicionalmente, aunque, como se ha comprobado anteriormente (capítulo 3), sí que afecta a la morfología de los cristales formados.

5. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

5.1. Análisis isótropo

Las láminas de MoO_3 han demostrado hasta ahora unas cualidades estructurales y químicas interesantes de cara a posibles aplicaciones. Sin embargo, todavía no se ha abordado una de las características más importantes de este compuesto, sobre todo dado su gran potencial en la fotónica: el comportamiento óptico en el visible.

La evolución de las propiedades ópticas varía desde las láminas amorfas recién depositadas, que muestran una gran absorción en todo el espectro, hasta las muestras sometidas a tratamiento térmico que son transparentes en la región VIS-NIR y anisótropas. Para realizar una caracterización óptica completa del material, primero se usará un análisis por elipsometría usando un modelo isotrópico. Pese a que la anisotropía del MoO_3 es bien conocida, este tipo de medidas se realizan para conocer los aspectos más generales de las muestras y su evolución.

5.1.1. Propiedades ópticas de las láminas amorfas

Como se ha indicado en los apartados correspondientes de caracterización tanto estructural como composicional, las muestras recién depositadas, antes de que se les aplique el tratamiento térmico, poseen unas cualidades únicas que las distinguen claramente de las fases posteriores al tratamiento térmico. Estas diferencias abarcan desde el aspecto a simple vista, aunque condicionado por la presencia de oxígeno, a la ausencia de estructura cristalina y la composición subestequiométrica.

De este modo, necesariamente también deben existir diferencias en el comportamiento óptico de estas láminas y estos deben observarse y determinarse mediante medidas de elipsometría. También, si se preparan las láminas en distintas condiciones de presión durante el depósito, sus propiedades ópticas se van a ver afectadas.

Un primer objetivo fue el estudio de la variación de las propiedades ópticas de las láminas depositadas en vacío y después en atmósfera de oxígeno. De esta forma, se compararon los resultados de la elipsometría para dos muestras de mismo espesor.

En este experimento se usaron láminas de espesores cercanos a los 20 nm, N21 y O2_1, que se consideran idóneas para conseguir un buen análisis de los espectros de elipsometría ya que, cuanto más gruesa es la lámina depositada, más interferencias generará en su interacción con la luz y su ajuste será más complicado. En la Figura 72 se muestran los resultados obtenidos para Ψ y Δ de ambas láminas.

A simple vista, se observaba que los espectros de Ψ y Δ son significativamente distintos entre ambas muestras. Las similitudes entre ambos se deben a que la forma espectral está dominada por el sustrato de Si sobre el que las láminas han sido depositadas.

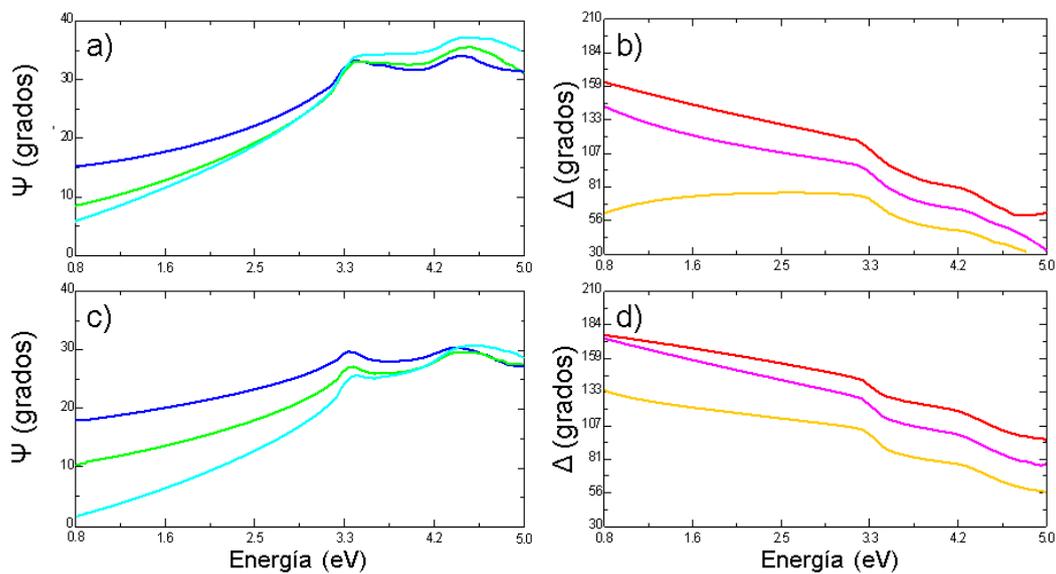


Figura 72.- Ψ y Δ para láminas de 20 nm: N21 depositada en condiciones de vacío (a y b) y O2_1 en atmósfera de oxígeno (c y d) para tres ángulos de inclinación: 65° en azul y rojo, 70° en verde y naranja y 75° en turquesa y amarillo.

En las muestras depositadas en atmósfera de oxígeno, que como se ha indicado en apartados anteriores, aunque amorfas son inicialmente transparentes, lo que facilita su interpretación mediante elipsometría. El ajuste de las constantes ópticas se realizó a partir del modelo de Lajaunei et al. 2013 para el α -MoO₃ masivo cristalino (molibdita)² y monocristalino, el cual fue modificado para que pudiese adaptarse a las muestras amorfas. El resultado fue un modelo compuesto de dos osciladores: un gaussiano y una función de Tauc-Lorentz.

En la figura 73.a puede observarse la comparación entre el modelo de referencia y el resultado del ajuste de la lámina amorfa. En esta comparación se comprueba que, pese a las significativas diferencias en el índice de refracción y la ausencia de la doble banda a partir de 2,8 eV característica del material cristalino, la forma de las constantes ópticas n y k recuerda a las de la molibdita masiva de la bibliografía, especialmente en el coeficiente de extinción k .

Es importante destacar la transparencia del material en el VIS-NIR, y el hecho de que el borde de absorción aparece situado prácticamente en la misma posición (2,8 eV), la cual es muy característica de este material³. Este hecho no tiene lugar en la lámina depositada en vacío, representada en la figura 73.b. Las constantes ópticas resultantes para esta muestra son muy diferentes a las de la referencia.

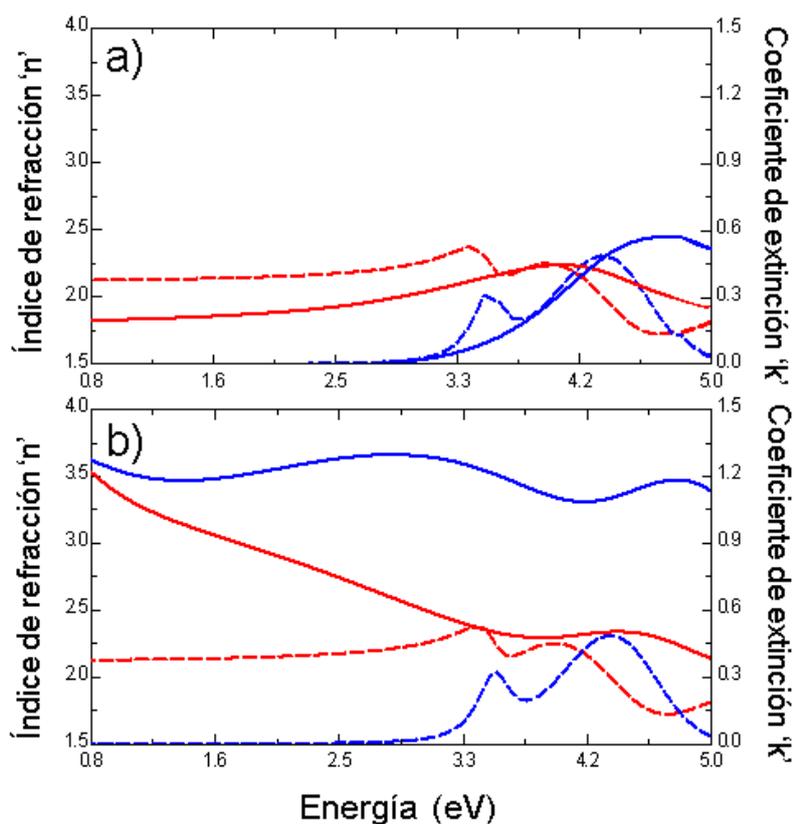


Figura 73.- Constantes ópticas n y k de dos muestras de 20 nm depositadas en condiciones de oxígeno (O2_1) (a) y vacío (N21) (b). El índice de refracción en rojo y el coeficiente de extinción en azul, la referencia (Lajaunei, 2013²) se representa en línea discontinua.

En estas segundas muestras, no solo el índice de refracción es notablemente más alto, sino que el coeficiente de extinción no muestra la zona de transparencia en el VIS-NIR del MoO₃. Su comportamiento óptico completamente absorbente puede recordar más al de metales de transición, como el propio molibdeno, el titanio⁴ o el wolframio⁵. Lo cual coincide con los datos obtenidos de otros experimentos, estas muestras están suboxidadas y se asemejan más al molibdeno metálico que al óxido.

Sin embargo, las constantes ópticas de estas muestras tampoco encajan bien con el Mo metálico, porque está en parte ya oxidado, como se ha confirmado en las medidas

de XPS. Esto se puede comprobar en la figura 74 al compararla con la referencia del manual de Palik 1997⁶.

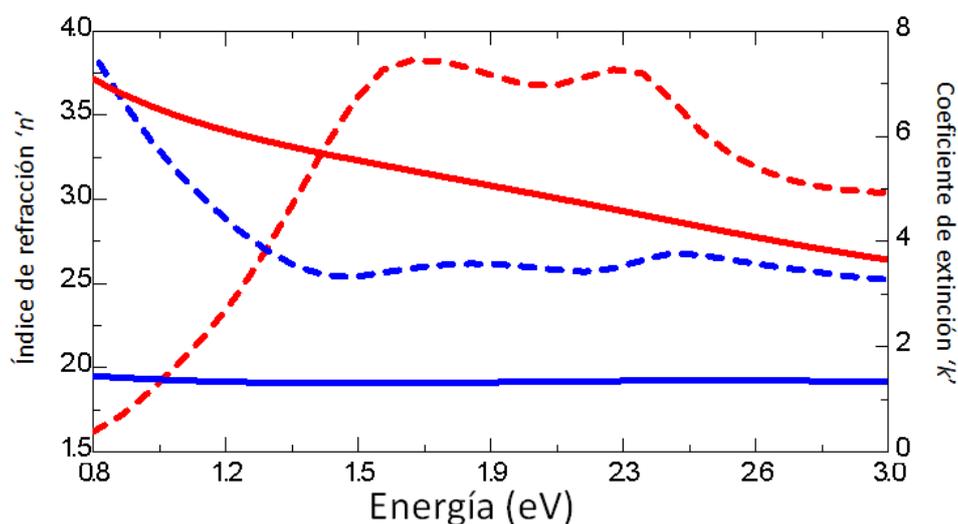


Figura 74.- Constantes ópticas (n en rojo y k en azul) de una muestra amorfa depositada en vacío (N21), en línea continua. Constantes ópticas de referencia del Mo metálico, en líneas discontinuas.

Como se puede ver de los resultados anteriores, el comportamiento óptico de este compuesto no estequiométrico es completamente diferente a las referencias y no encajan con los modelos teóricos encontrados en la bibliografía, por lo que su análisis resulta muy complicado. Además, al tratarse de un material opaco, las medidas de elipsometría son menos precisas y el cálculo de los espesores es poco fiable ya que gran parte de la luz se refleja en la superficie y no llega a atravesar toda la muestra. Por tanto, fue necesario crear un modelo de ajuste original para el análisis de este tipo de láminas.

Para describir las propiedades ópticas (n y k) de las láminas recién depositadas se usaron cuatro osciladores correspondientes a las funciones matemáticas de Gauss y Lorentz, los cuales fueron ajustados a diversas medidas de elipsometría para muestras de diferentes condiciones de depósito. Estos se representan en la figura 75 y los valores de sus parámetros en la tabla 9.

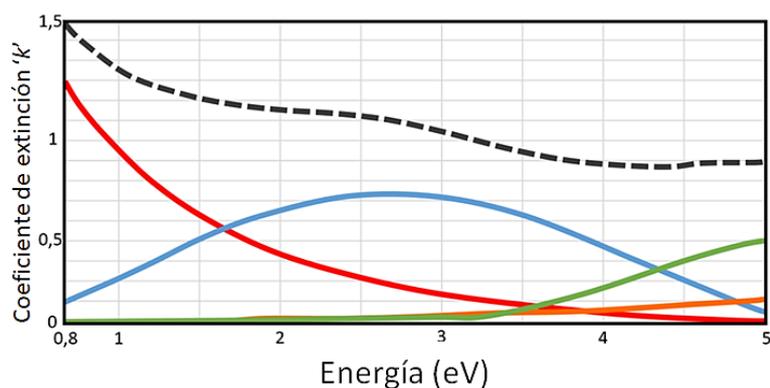


Figura 75.- Modelo de ajuste del coeficiente de extinción de una muestra amorfa y opaca (N21) mediante osciladores Gaussianos y Lorentzianos.

Tabla 9.- Valores de amplitud, energía y ancho de los osciladores usados en figura 75. Los colores de la tabla corresponden a cada una de las funciones dibujadas en la misma figura.

Oscillator	Amp	En	Br
Lorentz	5.37	1.08	4.06
Gaussian	4.91	2.66	3.37
Gaussian	1.94	2.66	3.37
Lorentz	16.51	7.48	1.50

Este modelo, una vez desarrollado, resultó efectivo para calcular los espesores de todas las muestras amorfas y absorbentes, los cuales fueron posteriormente comprobados mediante AFM con un error de ± 2 nm, así como las constantes ópticas de las mismas. Esto, además demuestra que estas láminas pese a ser un material no estequiométrico y, por tanto, inestables e impredecibles, son todas muy similares entre sí, lo que indica que la buena reproducibilidad de los resultados.

Además, la creación de este modelo de osciladores supuso el punto de partida a la hora de comprender la evolución de las propiedades ópticas del material en su proceso de cristalización.

5.1.2. Evolución de las constantes ópticas en función del tratamiento térmico

Tras aplicar a las muestras el tratamiento térmico habitual, los cambios en las medidas ópticas se hicieron rápidamente observables. En este caso, todas las muestras, depositadas en oxígeno o en vacío, presentaron constantes dieléctricas muy similares y una evolución conjunta. Es decir, una vez que las muestras son transparentes, no se encuentran diferencias que dependan de la atmósfera de depósito.

Cuando el tratamiento térmico alcanza los 200°C, y con ello se produce la oxidación inicial de la muestra, las láminas que en un primer estadio tenían un comportamiento casi metálico pasan a uno idéntico a las láminas amorfas depositadas en oxígeno, de forma similar a lo observado mediante XPS.

De este modo, estas muestras pueden ajustarse con los mismos modelos bibliográficos basados en los de Lajaunei. La comparación entre ambas muestras puede seguirse en la figura 76.

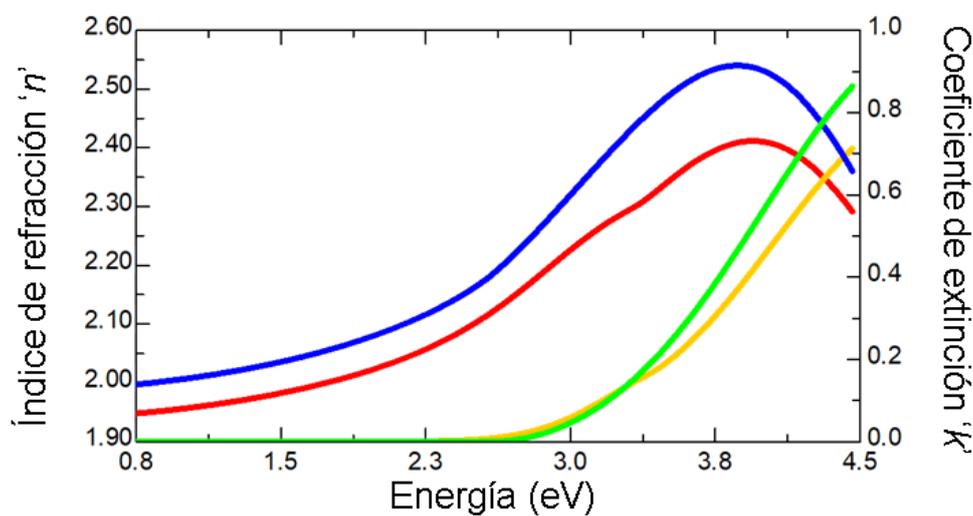


Figura 76.- Constantes ópticas de dos muestras de 20 nm depositadas en condiciones de oxígeno (O2_1: n en azul y k en verde) y vacío (N21: n en rojo y k en amarillo) tras 1h de tratamiento térmico a 200°C.

Como puede comprobarse en los espectros resultantes para el coeficiente de extinción k , la lámina se vuelve transparente en el rango visible e infrarrojo del espectro mientras que en el ultravioleta existe una absorción en forma de banda. El borde de absorción se encuentra en 2,8 eV, el correspondiente a la fase rómbica del MoO_3 , incluso aunque estas muestras sean amorfas.

Como ya se comprobó mediante microscopía óptica, la cristalización comienza a los 250°. Tras la primera hora de tratamiento térmico no se observan grandes cambios en las constantes ópticas con respecto a la fase anterior, ya que, aunque aparezcan núcleos cristalinos, más del 90% de la muestra sigue formada por material amorfo.

Cuando el proceso de cristalización culmina, a las 4h en el caso de las láminas menores de 40 nm y 8h en las de mayor espesor, las constantes ópticas muestran una serie de bandas características y un índice de refracción bien definidos y una absorción similar a la del $\alpha\text{-MoO}_3$ masivo que se usó como referencia², lo que muestra la alta calidad de los microcristales 2D formados que se obtienen durante el proceso. El uso de estos tiempos de tratamiento térmico se debe a que, una vez superadas las 4h y 8h, no se observan más cambios en el comportamiento óptico de la lámina y se considera que la muestra ha sido saturada.

Como se observa en la figura 77, estas láminas microcristalinas poseen constantes ópticas similares a los cristales individuales de gran tamaño. El frente de absorción característica se sitúa alrededor de 3 eV (2,8 eV), como es característico para el material puro. También se observan las bandas de absorción de $\alpha\text{-MoO}_3$, estas deben estar relacionadas con el estado de cristalización ya que no aparecen hasta que el recubrimiento de la lámina es lo suficientemente extenso. Los resultados de la evolución en las constantes ópticas coinciden con el estado de la cristalinidad que se observa tanto mediante microscopía óptica como mediante DRX.

Este espectro es similar al material de referencia utilizado como modelo de ajuste, basado en los resultados de Lajaunie, las modificaciones que se hicieron sobre el mismo se recogen en la tabla 10.

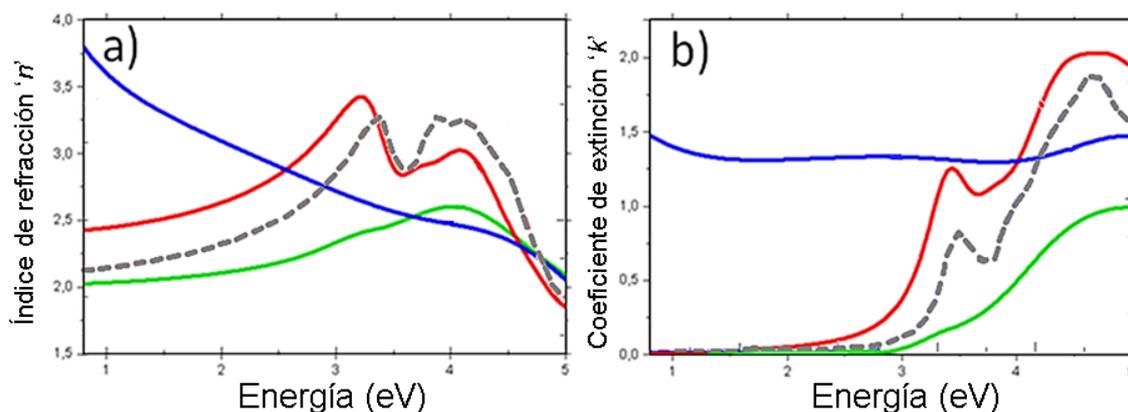


Figura 77- Evolución de las constantes ópticas n (a) y k (b) a lo largo del tratamiento térmico para la muestra N21. Muestras recién depositadas en azul, tras 1h de tratamiento térmico a 200°C en verde y tras 4h de tratamiento térmico a 250°C en rojo. En gris punteado, las constantes ópticas de α -MoO₃ usado de referencia.

Tabla 10.- Valores de los parámetros de los osciladores utilizados para modelar las medidas de elipsometría en sus diferentes fases de recocido.

	Oscilador	Amp	En	Br	C	Eg
Láminas amorfas	Lorentziano	16.51	7.48	1.50	-	-
	Lorentziano	5.37	1.08	4.06	-	-
	Gaussiano	4.91	2.66	3.37	-	-
	Gaussiano	1.94	2.66	3.37	-	-
1h-200°C	T-L	165.35	3.99	-	1.89	3.31
	Gaussiano	0.89	3.36	0.74		
4h-250°C	T-L	164.36	4.28	-	1.10	3.31
	Gaussiano	6.37	3.55	0.90		

Pese a que la forma del espectro sea muy similar a la esperada por la bibliografía, todavía se aprecian claras diferencias entre la referencia y los resultados experimentales, especialmente en el valor del coeficiente de absorción k en el rango del espectro visible, que resulta ser sensiblemente superior en las medidas experimentales. Estas diferencias pueden deberse a la naturaleza policristalina de las láminas y a que no están totalmente cristalizadas y quedan zonas amorfas entre ellas tal y como se comprueba en los estudios morfológicos.

Además de estas medidas isotermales, y con el fin de comprender mejor el proceso de cristalización durante el tratamiento térmico, se llevaron a cabo una serie de experimentos en los que se midió el cambio en el comportamiento óptico de manera simultánea al aumento y disminución de la temperatura.

Para ello, se acopló una placa térmica al elipsómetro. Esta posee un sistema de regulación de la temperatura que permite controlar la rampa de ascenso y descenso para que esta fuese lo más similar posible a la usada en el horno convencional. Las dimensiones de esta placa térmica dificultan la toma de medidas a diferentes ángulos, por lo que estas solo se realizaron a 75° de inclinación, lo cual supone una pérdida importante de datos.

La temperatura inicial de 25°C se elevó hasta 250°C con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, durante la cual se tomaron medidas de forma simultánea. Después, se mantuvo estable a esta temperatura para realizar un espectro completo. El enfriamiento se realizó con la misma velocidad hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los cambios producidos en Ψ y Δ durante los diferentes estadios del proceso se representan en la figura 78.

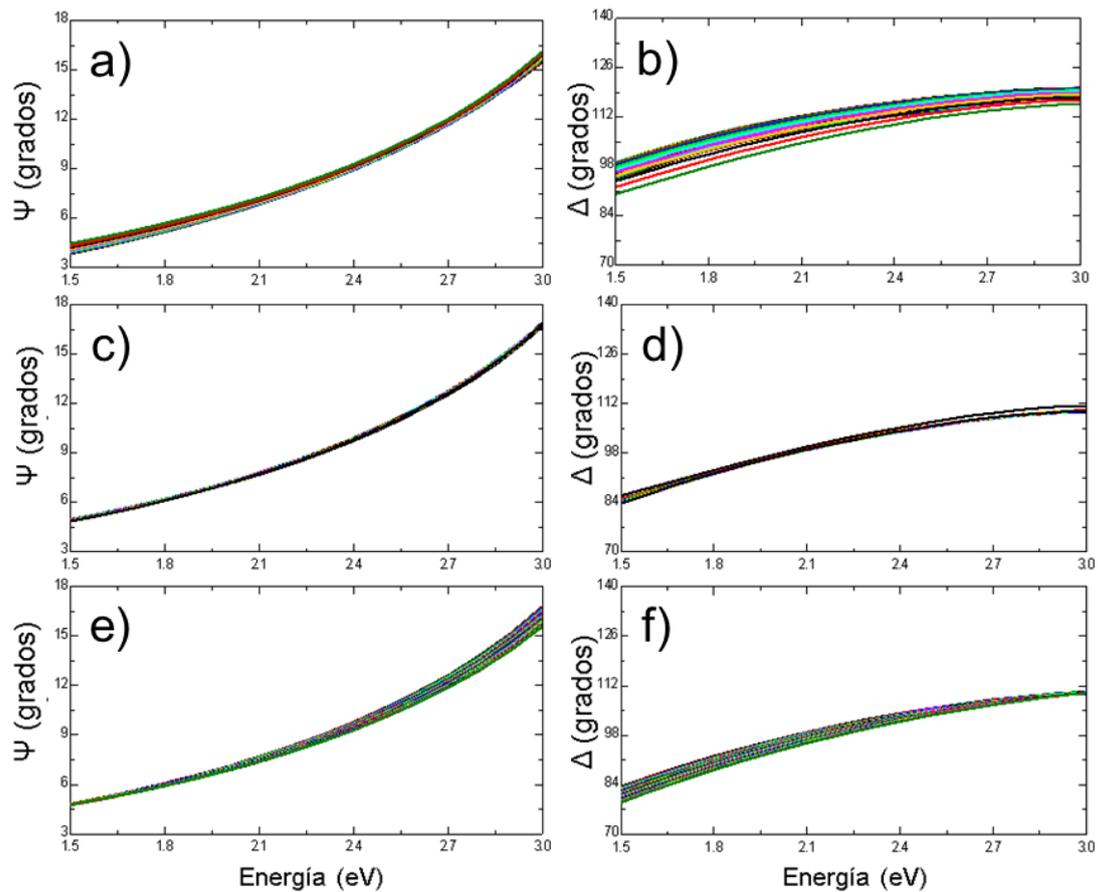


Figura 78.- Evolución de Ψ y Δ en función del tiempo durante el tratamiento térmico para la muestra N28, durante la rampa de calentamiento (a y b), durante una hora de recocido estabilizado a 250°C (c y d) y durante la rampa de descenso (e y f).

Como se puede observar, los cambios en Ψ son mínimos, siendo solo ligeramente reseñables en el enfriamiento. Sin embargo, Δ sí que tiene cambios importantes, sobre todo cuando se produce un aumento de la temperatura. Este parámetro se encuentra directamente ligado con el espesor de la lámina por lo que estos cambios confirman así el ligero aumento de este espesor de la lámina durante la cristalización, hecho que ya había sido observado mediante otras técnicas de caracterización como RBS y que se había asociado a la incorporación de oxígeno en la lámina.

Por otro lado, cuando la temperatura se mantiene estable a 250°C no hay cambios reseñables en ninguno de los parámetros de la elipsometría. Lo que sugiere que la cristalización se produce en su mayoría durante los momentos de inestabilidad térmica. Primero con una absorción del oxígeno atmosférico, como se había concluido a partir de las medidas de NRA, para después cristalizar.

La cristalización debe producirse durante el calentamiento. Cuando esta se produce de forma rápida o alta temperatura (>300°C) las estructuras formadas son en su mayoría agregados policristalinos de pequeño tamaño (nanocristalinos); en este caso la cristalización está dominada por los eventos de nucleación.

Si, por el contrario, el tratamiento térmico se realiza a temperaturas más bajas y durante más tiempo, se obtienen los cristales de mayor tamaño ya que los núcleos inicialmente formados tienen más tiempo para su desarrollo. Aunque estos cambios en Ψ y Δ no parezcan demasiado importantes a simple vista, ya la forma del espectro está dominada por el substrato de Si, son suficientes como para que el comportamiento óptico de la lámina cambie por completo.

Tal y como se había observado en el tratamiento térmico en horno comercial, la lámina inicialmente opaca pasa a transparente y su índice de refracción cambia. Los resultados para las constantes ópticas de la muestra calentada en la placa térmica del elipsómetro se representan en la figura 79.

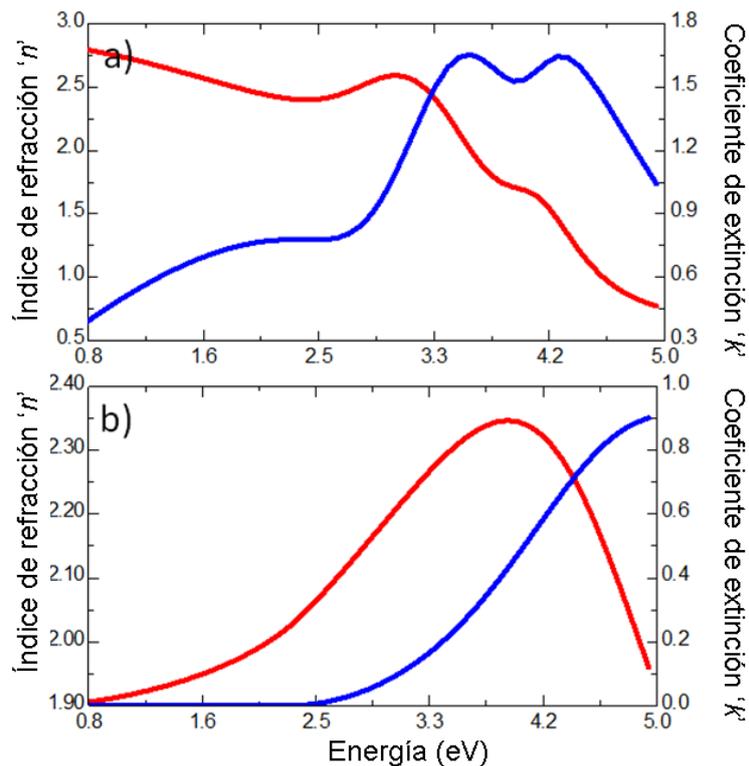


Figura 79.- Constantes ópticas n (en rojo) y k (en azul) de una lámina depositada en condiciones de vacío (N28), antes (a) y después del tratamiento térmico en la placa térmica acoplada al elipsómetro (b).

Como se ha indicado al inicio de la sección, tanto en las medidas a temperatura ambiente como las realizadas durante el ciclo de calentamiento se consideró que las muestras son homogéneas y el análisis consiguiente se elaboró siguiendo un modelo isotrópico.

Sin embargo, las láminas cristalizadas están formadas por múltiples cristales orientados en la misma dirección normal al sustrato (010), pero de forma aleatoria en el plano. Por ello es interesante estudiar cómo es la anisotropía de las láminas en su conjunto de forma macroscópica, es decir cuando se considera que los cristales forman la lámina en su conjunto.

5.2. Estudio de la anisotropía en las láminas de MoO₃ cristalinas

El trióxido de molibdeno ha sido estudiado ampliamente por sus propiedades anisotrópicas ya que esta característica otorga a este óxido un gran interés para su estudio dentro de los materiales polares para el infrarrojo, junto a otros materiales ultra-finos, cuyas estructuras se basan en fuerzas de Van der Waals⁷. La anisotropía en el material masivo se ha visto en escamas exfoliadas de grandes dimensiones y este comportamiento se puede aprovechar para desarrollar dispositivos fotónicos basados en la propagación de polaritones⁸ o como sensores infrarrojos. Estas cualidades hacen que sea fundamental incluir la anisotropía dentro de la caracterización óptica.

De este modo se llevaron a cabo medidas ópticas anisotrópicas para corroborar la influencia de la orientación de estas láminas formadas por microcristales en las propiedades ópticas resultantes.

La diferencia óptica más importante entre las láminas de este estudio y la molibdita masiva ha sido comentada anteriormente y puede observarse en la figura 77. Como se comprueba en la misma, el valor del índice de refracción n es sensiblemente superior en el caso de las muestras policristalinas, sobre todo en el rango que abarca desde el infrarrojo cercano al visible. Estas diferencias se deben a que el modelo usado como referencia está diseñado teniendo en cuenta un único eje de anisotropía en una muestra monocristalina de gran tamaño, en concreto, se usó el eje x , correspondiendo al eje cristalográfico a o (100) , calculado por Lajaunei et al. 2013². Mientras, las muestras del estudio funcionan como el resultado de los diferentes ejes de anisotropía orientados de forma aleatoria en una lámina policristalina. Por tanto, lo que se detecta en las medidas de elipsometría isotrópica es en realidad un promedio de cientos de índices de refracción, correspondientes a los monocristales que componen la lámina. Este valor medio es

superior al usado como referencia. Para corroborar la influencia de la orientación de la película sobre las características ópticas, se requieren medidas ópticas anisotrópicas.

Estas medidas de anisotropía se realizaron tanto en el rango del espectro visible e infrarrojo cercano, mediante elipsometría, como en el rango del infrarrojo medio con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Para este estudio solo se utilizaron muestras totalmente cristalinas, como N21, dado que estas son las únicas comparables a los modelos bibliográficos, y el análisis se desarrolló con el mismo modelo de osciladores matemáticos basados en los cálculos de Lajaunei.

5.2.1. Elipsometría anisotrópica: infrarrojo cercano y espectro visible.

A diferencia de en las medidas isotrópicas, en la elipsometría anisotrópica se utiliza un modelo uniaxial en el que se considera que los ejes planares (X, Y), los cuales corresponden a los ejes cristalográficos a y c, son tan similares, que la diferencia entre ellos en las medidas macroscópicas es despreciable⁹. Estos se muestran en los resultados como un promedio de ambos, dado que además es imposible hacer una distinción real entre ellos porque los cristales están orientados en el plano de forma aleatoria.

Sin embargo, el eje b (representado como Z en el modelo del estudio) muestra una diferencia importante con los otros dos¹⁰ y siempre está orientado en la misma dirección, perpendicular al plano de incidencia.

Para realizar la elipsometría anisotrópica se considera que el eje Z (perpendicular al plano de la muestra) es igual a las constantes dieléctricas ϵ_y . Los resultados de los espectros (figura 80.a) muestran que los índices de refracción de los microcristales se sitúan en torno a 2,25 eV en el VIS, valores ligeramente superiores a los calculados por Lajaunei para el MoO₃ masivo. Sin embargo, los valores del índice de refracción

concuerdan muy bien con los reportados por Andrés-Penares et al. para escamas de MoO_3 exfoliadas mecánicamente⁷.

En la figura 80 se aprecian dos frentes de absorción y diferentes para las direcciones en el plano (k_{xy}) y fuera del plano (k_z) a 2,8 y 3,0 eV respectivamente, que siguen siendo muy cercanos al característico de la molibdita masiva. El resultado obtenido anterior mente es pues una mezcla de estos dos, como se demostrará más adelante.

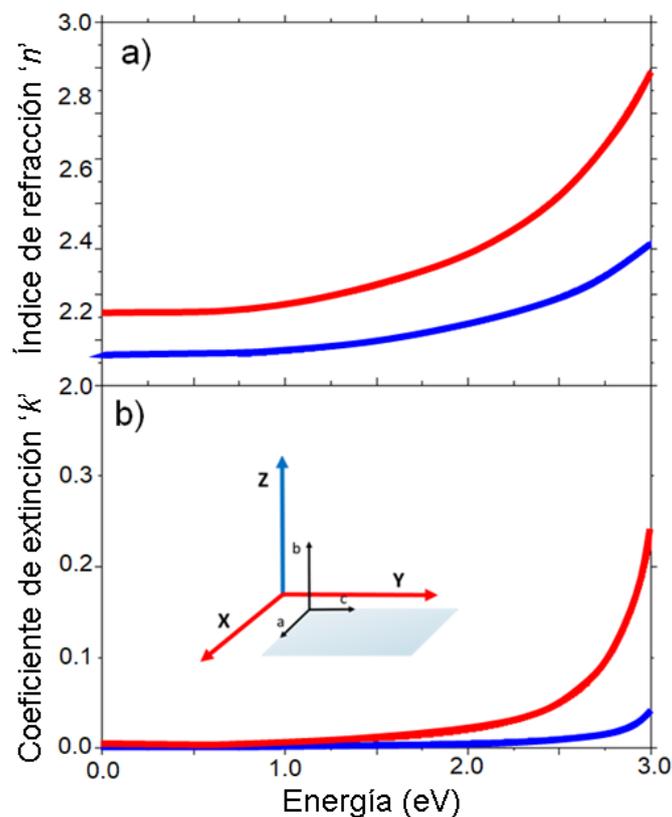


Figura 80.- Cambios en el índice de refracción (a) y el coeficiente de extinción (b) relacionadas con la anisotropía de la película mediante elipsometría, ' n_{x-y} ' y ' k_{x-y} ' paralelos al plano de incidencia (rojo) y ' n_z ' y ' k_z ' perpendiculares al plano (azul), un esquema de planos posición insertada. Muestra N21.

Los cambios en la polarización de la luz para los estudios de elipsometría anisotrópica se representaron mediante una matriz de Mueller¹¹. La construcción del

modelo matemático con el que se llevaron a cabo los ajustes se hizo mediante la combinación de una serie de osciladores, los valores para los diferentes parámetros de los osciladores se recogen en la tabla 11.

Tabla 11.- Valores de los parámetros de los osciladores utilizados para la modelización de las mediciones de elipsometría anisotrópica.

	Oscilador	Amp	En	Br
Conjunto del eje-x y el eje-y	Lorentziano	1.353	3.522	0.227
	Gaussiano	1.940	4.263	0.734
Eje-z	Lorentziano	3.229	3.308	0.449
	Gaussiano	6.238	4.581	1.224
	Gaussiano	4.187	5.263	0.483

Este modelo sirvió para ajustar los resultados de la matriz, el cual resulta muy complejo de realizar por la enorme cantidad de datos que se deben tener en cuenta simultáneamente. Para el análisis de la calidad de la medida se tomaron los espectros correspondientes a los valores diagonales de la matriz de Mueller, representados en la figura 81.

Como se aprecia, estos ajustes son relativamente buenos teniendo en cuenta la cantidad de datos que requiere cada sección de esta matriz. Además, el modelo se ajusta especialmente bien en la zona del NIR-VIS que es el más interesante de cara a las propiedades de anisotropía.

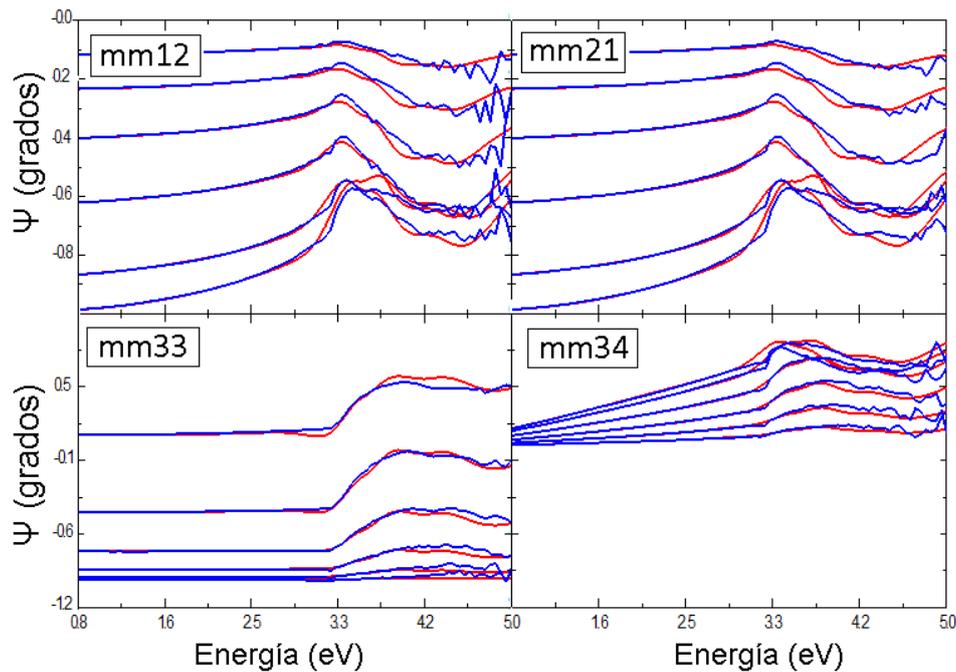


Figura 81.- Selección de diferentes ajustes para valores diagonales de la matriz de Mueller, resultados obtenidos en las elipsometría (azul) y el ajuste matemático (rojo) para la muestra N21.

Por otro lado, es normal que el ajuste en el ultravioleta dé algunos problemas ya que hay que tener en cuenta que el material pierde su transparencia a partir de 3 eV, lo que complica su análisis.

Para corroborar que el resultado de las medidas isotrópicas es consistente con una combinación de índices anisotrópicos del material, se calculó el índice de refracción efectivo del modelo teórico usado de referencia para compararlo con los resultados experimentales. Este estudio se realizó utilizando la ecuación⁷:

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_b^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_c^2}$$

Donde θ es el ángulo azimutal, al cual se le dio el valor de 45° para este experimento.

El resultado muestra que el índice resultante de las medidas isotrópicas es, en efecto, la combinación de ambos ejes, como se puede observar en la figura 82. Las

diferencias en el índice de refracción con la referencia son, por tanto, debidas a la anisotropía superficial de las muestras de estudio.

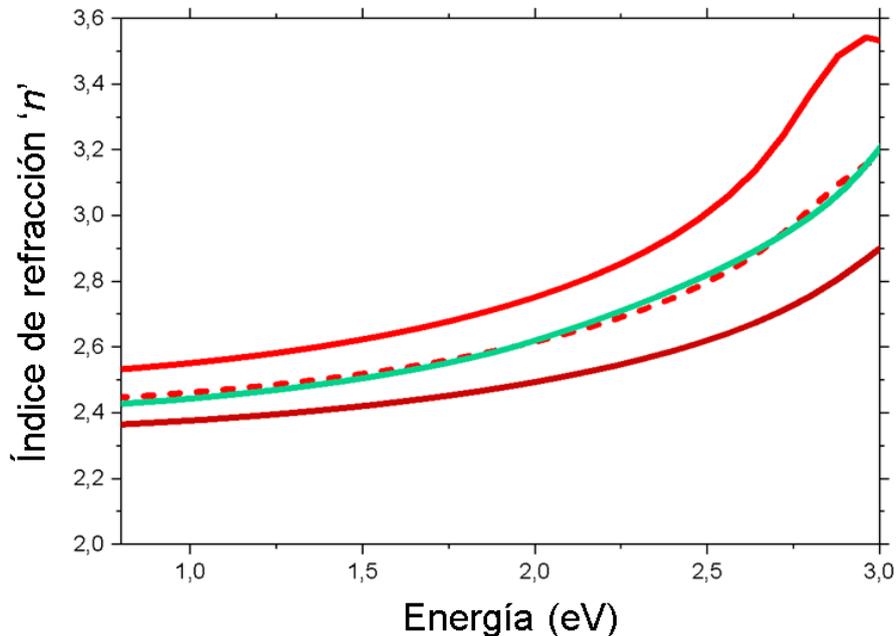


Figura 82.- Índice de refracción de α -MoO₃ calculado por Lajaunei² y utilizado como referencia, muestra la anisotropía del material y la diferencia entre el eje y (rojo claro) y el eje x (rojo oscuro). Índice de refracción efectivo calculado matemáticamente (línea discontinua roja) e índice de refracción experimental isotrópico de medida en la lámina delgada (verde).

En la literatura general, la mayoría de estudios sobre las propiedades ópticas del MoO₃ están realizados sobre grandes escamas exfoliadas de monocristales de MoO₃. Esto facilita mucho su análisis, sobre todo de cara a la anisotropía, pero el método de exfoliación no es adecuado de cara a aplicaciones industriales.

Por otro lado, también es común el estudio de láminas ultra delgadas formadas por nanocristales^{9,12}. Estas son más prácticas en el diseño de dispositivos; sin embargo, el pequeño tamaño de sus cristales ocasiona un comportamiento óptico similar al de un

material amorfo, caracterizados por bandas anchas y bordes de absorción menos definidos.

Sin embargo, esto no sucede en las láminas obtenidas en esta Tesis, aunque los cristales están en una escala micrométrica en el plano, son lo suficientemente grandes como para que se observen los efectos de anisotropía.

En la figura 83 se presenta una comparación entre la lámina nanocristalina original de Andrés Castellanos (ver Introducción, apartado 1.6 y figura 7) y una lámina de espesor equivalente pero formada por microcristales.

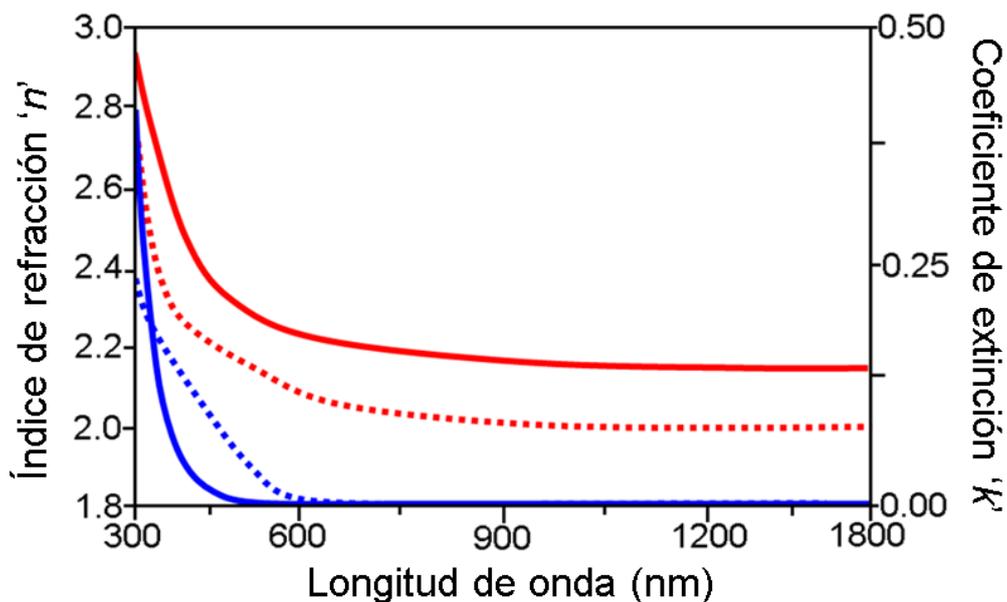


Figura 83.- Comparación del índice de refracción experimental para N21 (n, en rojo) y el coeficiente de extinción (k, en azul) y los resultados del índice de refracción Puebla 2020 (n, en rojo y puntos) y el coeficiente de extinción (k, en azul y puntos).

5.2.2. FT-IR: infrarrojo medio

En los últimos años, la excitación fonónica ha resultado una técnica fundamental a la hora de estudiar la anisotropía de los materiales bidimensionales. Además, la

anisotropía relacionada con la propagación de fonones superficiales es de gran interés ya que aporta al material un gran potencial como detector de infrarrojo¹³. Por ello, es adecuado conocer si, aparte de su anisotropía óptica en el visible, las láminas de este estudio cuentan también con estas características en el infrarrojo.

Con este objetivo se utilizó un equipo de FT-IR para observar los cambios en la reflexión. Se desarrollaron mediante el uso de luz polarizada con un ángulo de incidencia de 45° en dos direcciones de polarización lineal diferentes con respecto a la superficie de la muestra, polarización p (0°) y polarización s (90°).

Los resultados obtenidos muestran la aparición del pico del fonón característico del MoO₃ alrededor de 1006 cm⁻¹, observable en la figura 84, cuando la polarización es perpendicular al plano de incidencia. Este cambio en la reflexión corresponde a una componente z significativa, que corrobora la fuerte anisotropía y la orientación de la lámina policristalina en el eje z¹³.

La señal del fonón observada, aunque clara, es algo débil, muy probablemente porque corresponde sólo a los cristales en el plano que están orientados con su dirección [100] paralela, o con algún componente de esta dirección paralela a la luz polarizada^{8,13}. El cambio observado en la reflexión IR cuando se cambia de polarización s a p corrobora la fuerte anisotropía del material en las muestras de estudio.

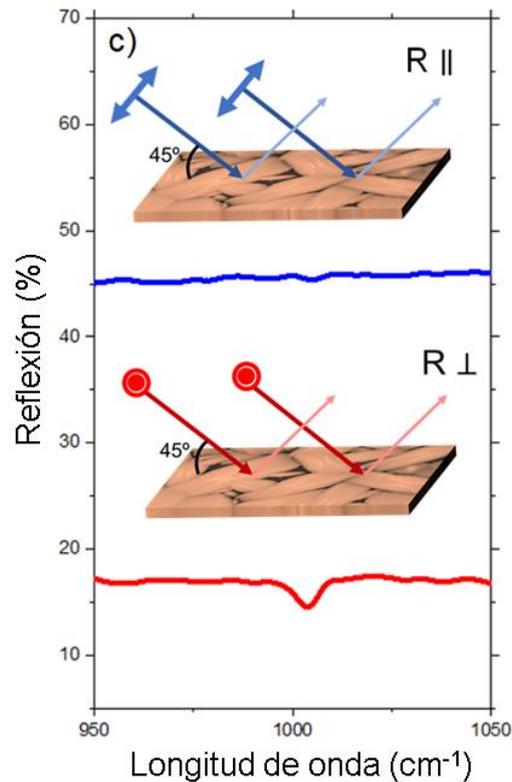


Figura 84.- Cambios en la reflexión relacionados con la polarización de la luz por FT-IR, luz paralelo al plano de incidencia (azul) y perpendicular al plano (rojo) (b) para N21.

Además, considerando el hecho de que la luz con polarización paralela (p) en un ángulo de incidencia de 45 grados tiene una proyección en el plano significativa, sería de esperar que se presente la aparición de esta misma absorción que la polarización s.

Sin embargo, los datos brutos de esta señal se han comprobado cuidadosamente e incluso se han repetido nuevamente con el mismo resultado: ninguna señal significativa tras la irradiación con la luz polarizada en paralelo.

Por lo tanto, los resultados experimentales que se muestran en la figura 77 se ajustan al modelo teórico. No obstante, el origen de esta falta de respuesta no ha conseguido explicarse de manera satisfactoria. Se especula que la falta de señal podría deberse a una combinación de distintos sucesos. En primer lugar, cuando se realizan medidas con polarizadores parte de la luz se pierde, reduciendo la intensidad de la luz

hasta casi un 50% de su intensidad. Esta iluminación podría no ser suficiente para lograr una excitación significativa del fonón.

Por otro lado, las películas sobre las que se realizaron estas medidas son muy delgadas y los cristales que la conforman están orientados aleatoriamente en el plano, es decir, no todas están en la orientación adecuada.

Teniendo en cuenta estos dos hechos, incluso resulta sorprendente poder ver una señal clara, aunque muy débil, para la polarización s porque, debido a la orientación aleatoria de las estructuras cristalinas sólo una fracción de ellas contribuye a la señal, es decir, sólo aquellas con sus [100] ejes adecuadamente orientados están generando una respuesta real.

Estos datos sin tratar se representan en la figura 85, donde se puede apreciar que el fonón de 1006 cm^{-1} solo aparece en la polarización perpendicular.

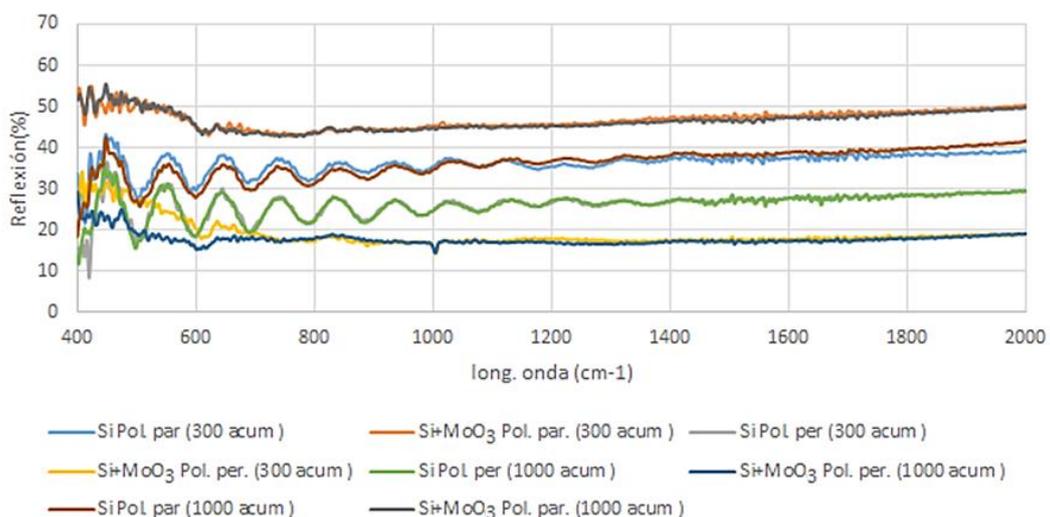


Figura 85.- Medidas sin tratar de FT-IR en el que se ve la señal de la lámina N21 y del sustrato en diferentes polarizaciones.

Por lo tanto, los resultados muestran que las láminas de MoO_3 poseen una anisotropía estructural considerable que se manifiesta tanto en el rango de longitud de

onda visible como en el IR, dando lugar a una clara birrefringencia dentro y fuera del plano. Esta depende de la longitud de onda en el rango visible.

5.3. Conclusiones parciales

La conclusión principal que se puede extraer del estudio óptico de las láminas es que la evolución de las constantes dieléctricas del material se produce al tiempo que el depósito en forma de lámina amorfa cristaliza. Este proceso es igual en todas las láminas independientemente de sus condiciones iniciales del crecimiento.

Sin embargo, como se corroboró por otras técnicas, las muestras que se depositaron en condiciones de vacío presentan un comportamiento similar al metálico, que se observa perfectamente en las medidas de elipsometría. Al tratarse de un material amorfo y subestequimétrico, su análisis resultó complicado ya que los modelos de ajuste usados de referencia no sirven para su análisis. Por ello, se tuvo que realizar un sistema de osciladores propio basado en las funciones matemáticas de Gauss y Lorentz. Este resultó ser útil para calcular el espesor y las propiedades ópticas de estas láminas opacas.

A diferencia de las muestras opacas, el ajuste de las láminas transparentes puede realizarse usando el modelo bibliográfico de Lajaunei para el MoO_3 masivo. Este se modificó ligeramente ya que, aunque la forma de las constantes dieléctricas y el frente de absorción son muy similares al del material de referencia, algunas de las bandas del espectro propio del material bien cristalizado no aparecen en las fases amorfas.

Tras aplicar una hora de calentamiento térmico, ambas muestras son transparentes y su comportamiento óptico pasa a ser idéntico. A partir de este punto, el inicio de la nucleación de cristales, todas las muestras pueden ajustarse mediante el mismo modelo de referencia basado en el de Lajaunei. A medida que avanza la cristalización, la forma de las constantes dieléctricas se hace más similar al de la bibliografía. Además, los

resultados muestran que la mayor parte de cambios surge en los momentos de inestabilidad térmica, es decir, la subida y la bajada de la temperatura.

Sin embargo, todavía se observan importantes diferencias entre los resultados experimentales y el modelo teórico usado en la referencia, en especial en el índice de refracción correspondiente al rango del VIS y el IR cercano. Estas diferencias entre las muestras de estudio y la referencia bibliográfica pueden deberse a efectos de anisotropía en los cristales.

Los resultados del estudio mediante modelo uniaxial confirmaron que la diferencia entre las muestras de estudio y las referenciales son debidas a la anisotropía de los cristales que conforman la lámina. Del mismo modo que sirvieron para comprobar que, pese a tratarse de una muestra policristalina, los cristales que conforman las láminas son suficientemente grandes y de calidad como para poder observar en ellos los efectos de la anisotropía.

Además, el análisis de la anisotropía fonónica mediante reflectancia FTIR muestra la excitación en el plano del modo de fonón de 1006 cm^{-1} , característica del MoO_3 . Lo cual sugiere una buena respuesta funcional de las láminas en la región espectral min-IR y corrobora el amplio potencial de las muestras cristalinas.

Por tanto, de este apartado se concluye que los microcristales del estudio poseen las características ópticas propias del MoO_3 en fase alfa masivo, y que al estar incluidos en las láminas estas también muestran unas propiedades muy similares en concreto mantienen la anisotropía perpendicular al plano. Y, por lo tanto, son un material de interés industrial ya que su tamaño micrométrico y su espesor de nanómetros permitirá que sean incluidos en dispositivos de pequeño tamaño.

6. DOPADO CON IONES DE EUROPIO Y ESTUDIO DE LA
FOTOLUMINISCENCIA

6.1. Efectos del dopado en la cristalización del $\text{MoO}_3\text{-x}$

Como se ha indicado con anterioridad, normalmente el trióxido de molibdeno no presenta procesos de emisión de luz en el rango del espectro visible, y si lo hace, es solo con niveles muy bajos, sobre todo a temperatura ambiente³. Aunque se ha demostrado que la luminiscencia del MoO_3 puede forzarse en medidas en función a la temperatura⁴ o irradiando el material con luz ultravioleta⁵, para llevar a cabo el estudio de la luminiscencia de una forma sencilla en este rango del espectro electromagnético se realizaron diferentes muestras con distinto nivel de dopado de iones de europio (Eu^{3+}). Los porcentajes de dopado para las diferentes láminas fueron calculados a partir de la masa atómica de cada elemento y del número de pulsos necesario para depositarlos sobre el sustrato de silicio de forma alternativa.

La estructura resultante se encuentra formada por una multicapa de ocho láminas de MoO_3 de aproximadamente 10 nm de espesor cada una (equivalentes a 525 pulsos sobre el blanco de MoO_3) con un pequeño porcentaje de iones de Eu^{3+} entre ellas, generando así una multicapa que se puede describir esquemáticamente como $(\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3)\times 8//\text{Si}$ (figura 14). El número de pulsos láser usados sobre el blanco de Eu_2O_3 para depositar los iones de Eu fueron: 6, 18 y 30 pulsos. Se eligieron estas concentraciones tan bajas en base a los resultados de diversos estudios previos que demostraron que la presencia de iones de tierras raras como dopantes en las láminas retrasa y dificulta significativamente la cristalización de las muestras⁶. Por tanto, se ha de buscar un equilibrio entre la emisión y la calidad cristalina del material.

Tras el depósito, no se observó ningún cambio reseñable en el estado inicial amorfo, ni a simple vista ni al microscopio óptico. Su aspecto era el habitual para las muestras de espesores cercanos a los 80 nm que se había calculado para estas estructuras. Al calentarlas a 200°C, tampoco se produjeron cambios importantes aparte del aumento

en la transparencia de las láminas que ya se ha mencionado en capítulos anteriores. Como era de esperar, no se produjo la cristalización del trióxido de molibdeno, pero tampoco se observaba en láminas ninguna presencia de compuestos de europio, como el EuOOH , el cual se había encontrado en algunos experimentos anteriores tras tratamientos térmicos a bajas temperaturas⁷.

El primer efecto del dopado que se pudo corroborar tuvo lugar tras el tratamiento térmico a 250°C . En las muestras dopadas se comprueba una clara reducción de la cobertura de cristales después del proceso habitual. Tal y como se ha explicado en apartados anteriores, en las láminas no dopadas la cobertura cristalina después del tratamiento térmico a 250°C durante 1 h puede suponer un 50% del total de la muestra, y 4-8 h después cubre más del 75% de la superficie del sustrato, sobre todo en láminas de espesores tan elevados como los de este experimento, donde la cobertura llega al 100%. Sin embargo, en películas dopadas esta densidad es de aproximadamente el 30% en la muestra con menor proporción de Eu^{3+} .

La presencia de tierras raras representa un retraso en el proceso de nucleación. Este fenómeno ya se ha observado para el caso de diferentes óxidos dopadas con iones de TTRR tales como el Eu y el Er⁸. La presencia de estos iones genera una serie cambios en la cinética de la cristalización, dando lugar a tensiones dentro de las redes cristalinas en formación e induciendo a cambios estructurales, así como también dificulta la dispersión del oxígeno⁹. Esto se ha asociado al mayor tamaño de los iones de TTRR comparados con los de los iones metálicos que forman los óxidos estudiados, en este caso el Mo.

La ralentización del proceso de cristalización es mayor cuando aumenta la proporción de Eu^{3+} , la disminución de cristales en las muestras con mayor concentración de dopante se puede observar fácilmente mediante microscopía óptica (figura 86).

También se observa que el tamaño medio de los cristales es menor en todas las películas dopadas, donde los monocristales pasan de tener sus dimensiones habituales de $15 \times 5 \mu\text{m}$, a tamaños inferiores en las dos dimensiones a $(10 \times 2 \mu\text{m})$. A diferencia de la mayoría de imágenes que fueron tomadas con un aumento de $\times 50$, las fotografías de la figura 86 corresponden a un aumento menor ($\times 20$) para que pudiera visualizarse una mayor superficie de la lámina.

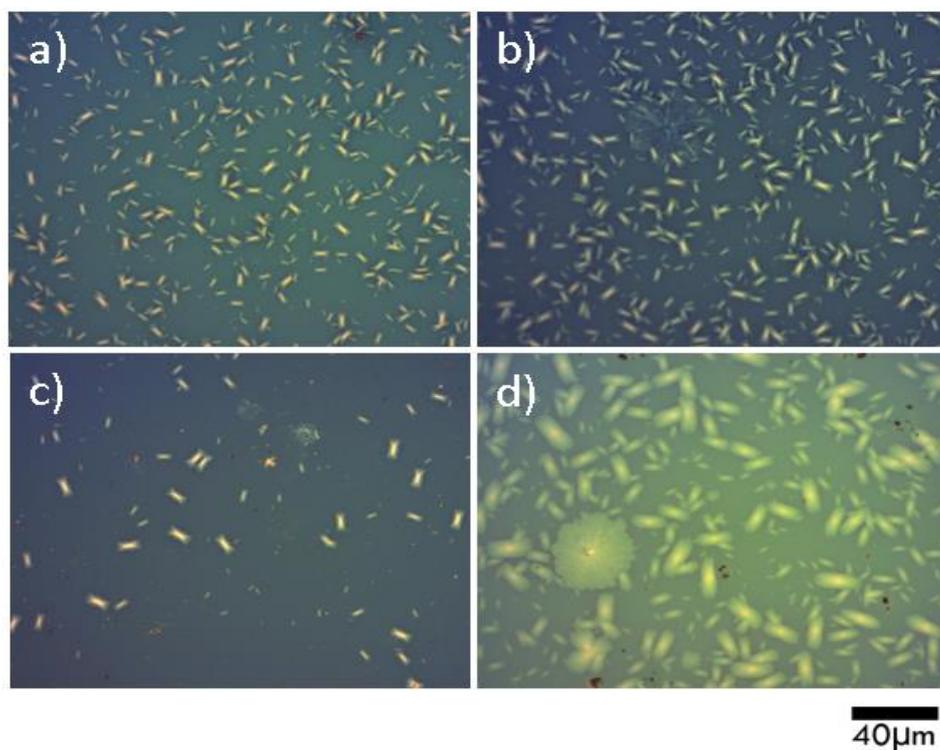


Figura 86.- Imágenes de MO de las láminas tras un tratamiento térmico de 250°C durante 1h con varias proporciones de Eu^{3+} : Eu1, 6 pulsos (a); Eu2, 18 pulsos (b); Eu3, 30 pulsos (c) y N18 no como referencia no dopada (d).

A diferencia de las películas no dopadas, estas muestras se pueden calentar hasta alcanzar los 300°C para completar la cobertura de la lámina ya que la presencia de los iones de europio no solo retrasa la cristalización, sino que también dificulta la

evaporación del material. Por tanto, el proceso de cristalización de este tipo de muestras requiere un paso adicional con el que no contaban las demás muestras normalmente, como se explica en la figura 87.

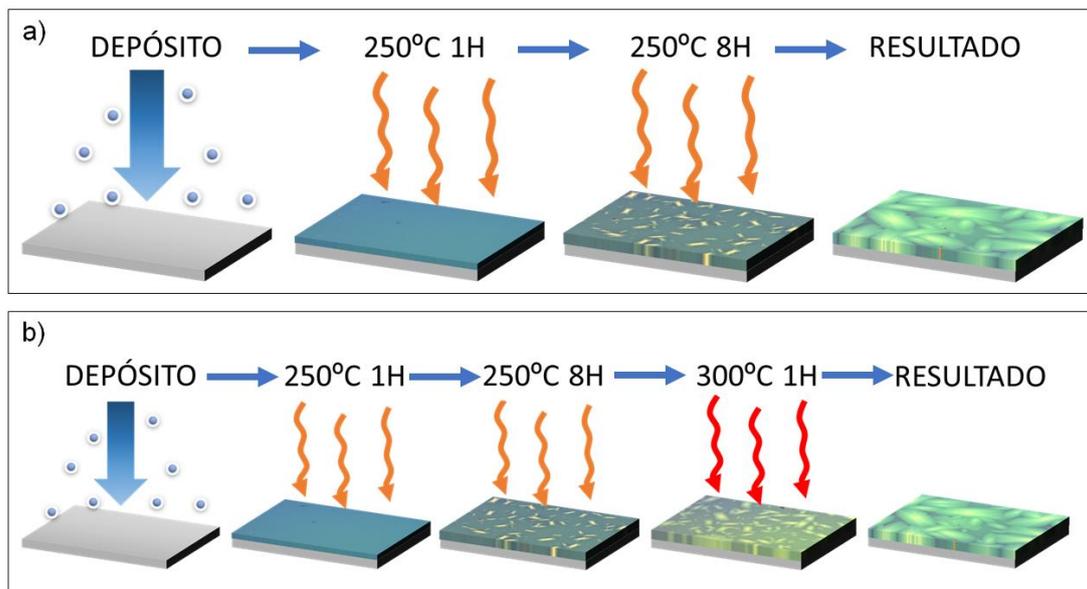


Figura 87.- Proceso de cristalización de las láminas delgadas desde su depósito al resultado final de una muestra sin dopar (a) y una muestra dopada con europio (b).

Además de este retraso en la cristalización del material amorfo, la presencia de iones de europio parece afectar de manera considerable a la morfología de los cristales cuando la cristalización está completa. En la figura 88 se muestra una comparativa entre dos láminas depositadas en condiciones de atmósfera similares y de espesor aproximado, tras ser sometidas a un tratamiento térmico de ocho horas a 250°C.

Como puede observarse, en las muestras con iones de Eu^{3+} no presentan morfologías bien definidas, además de una mayor variabilidad en las dimensiones de los granos, y abundante presencia de agregados policristalinos de gran tamaño. Si se compara

con las muestras sin dopar, las diferencias son claras ya que en ellas se observan los típicos cristales tabulares de aristas bien definidas.

Este aspecto irregular y poco definido se relaciona de nuevo con los procesos de distorsión de la red cristalina generados por la presencia de los iones dopantes. Al ser estos iones de Eu^{3+} con un radio iónico mayor que los de Mo^{3+} , no solo cambia los parámetros de red del MoO_3 ortorrómbico (ángulos y distancias), sino que podría dar lugar a redes cristalinas completamente diferentes, como por ejemplo una cúbica.

Estas deformaciones se han estudiado también en otros materiales con estructuras en octaedros similares al MoO_3 , dopadas con iones de mayor radio atómico¹⁰.

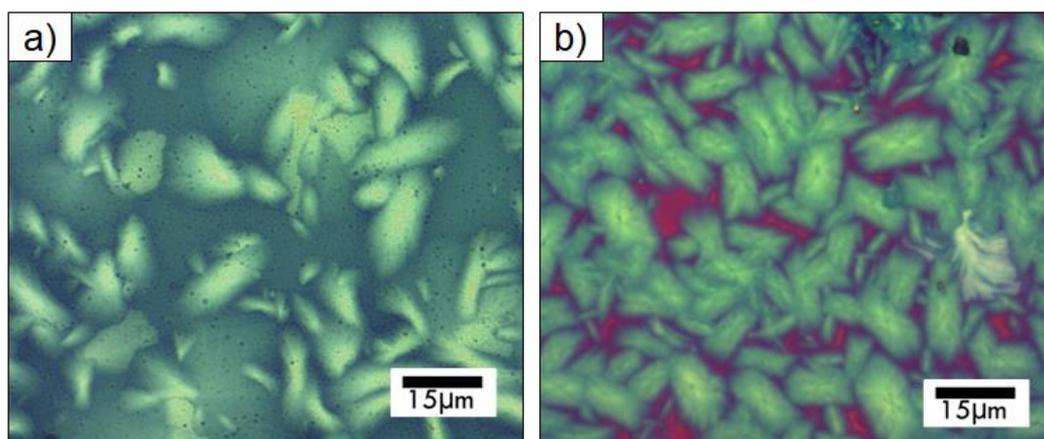


Figura 88.- Imágenes de MO de una lámina dopada con 6 pulsos de iones de Eu^{3+} (Eu 1) (a) y una muestra equivalente sin dopar (N18) (b).

Con el objetivo de comprobar si estas láminas muestran cambios estructurales realmente significativos, se realizó un estudio estructural y composicional, tal y como se había realizado con las muestras no dopadas.

La difracción de rayos X en estas láminas mostró reflexiones típicas de la fase ortorrómbica de la molibdita. En este caso, además de los principales espaciados

correspondientes a las reflexiones (0k0), se observaron otros correspondientes a reflexiones de otras orientaciones, lo que puede traducirse en un desorden mayor en el plano que antes no se observaba, pero todos los espaciados resultantes pueden identificarse α -MoO₃ (figura 89).

Sin embargo, también se puede observar una sutil diferencia entre el diagrama obtenido para estas multicapas dopadas con respecto a los obtenidos para láminas de previamente sintetizadas, se trata de una banda ancha alrededor cerca de 17°. Esta forma abombada no parece corresponder a una fase cristalina ni de la molibdita ni de ningún compuesto de europio, ya que el porcentaje es demasiado pequeño como para presentar una señal visible. Además, aparece en todos los difractogramas desde antes del tratamiento térmico hasta la cristalización completa.

Este tipo de bandas en las que no se identifica ningún pico claro se relacionan con una fracción amorfa mayor que en las láminas no dopadas, donde también se observa una ligera curvatura, pero menos pronunciada, pese a que se le haya realizado el tratamiento térmico habitual.

Esto es una prueba más de que la presencia de dopantes dentro de la multicapa provoca un retraso en la cristalización y dificulta el proceso, el cual también se observa claramente en los diagramas de DRX de la figura 89. La variación de la misma en los diagramas puede estar relacionada más a ligeros cambios en el espesor que entre una muestra y otra que a cambios composicionales.

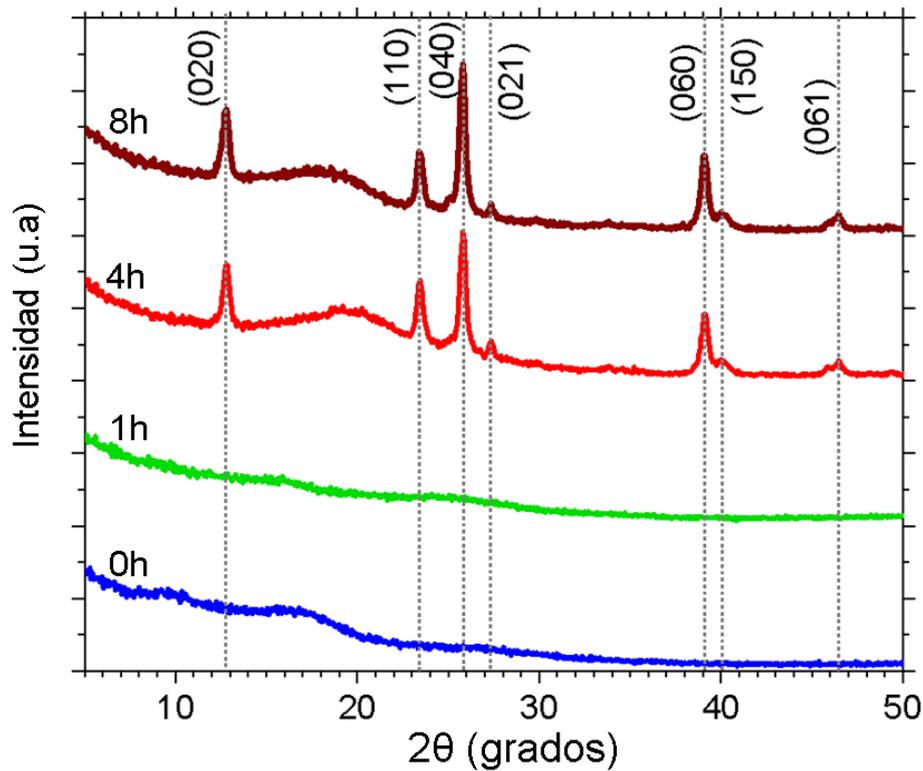


Figura 89.- Evolución del espectro de DRX de la lámina con un contenido de Eu de 18 pulsos de Eu (Eu₂) durante el tratamiento térmico a 250°C, se observan los espaciados típicos de la fase ortorrómbica del MoO₃.

En los difractogramas no se observa ninguna señal clara de compuestos de europio, ni el ya mencionado EuOOH que aparecía en algunas muestras realizadas por el grupo de investigación, ni tampoco Eu₂O₃¹¹.

En la figura 90 se representa el difractograma de la lámina sometida a mayor tratamiento térmico, ya que de existir Eu₂O₃ cristalino, debería aparecer en la lámina más cristalizada, ya que este compuesto necesita de temperaturas superiores a los 250°C para formarse. Sin embargo, como puede observarse, en el difractograma no aparece ninguno de los espaciados principales del óxido de europio, correspondiendo todos al MoO₃ ortorrómbico. Lo que supone que de haber alguno de estos compuestos, estos no deben superar más de un 2% de concentración.

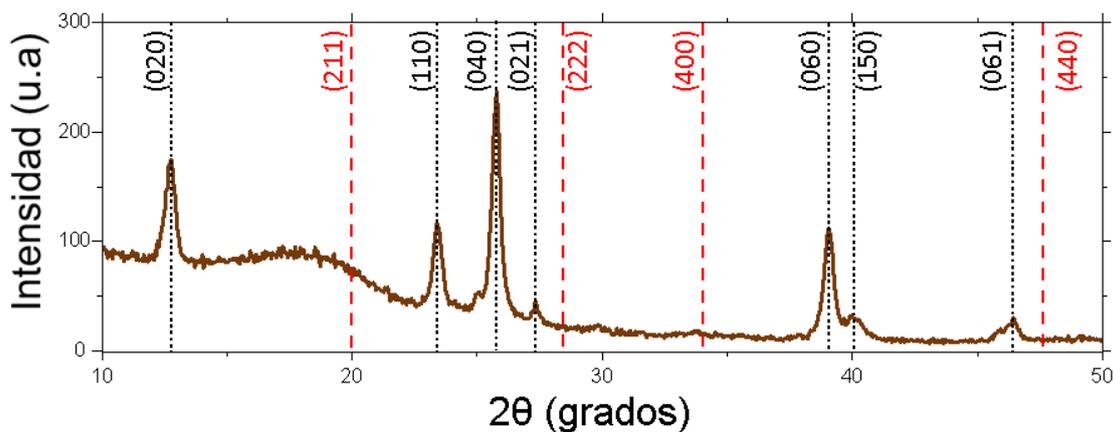


Figura 90.- DRX de la lámina con un contenido de Eu de 18 pulsos (Eu2) durante el tratamiento térmico a 250°C durante 8h, se observan los espaciados típicos de la fase ortorrómbica del MoO_3 marcados en negro y los ángulos a los que deberían aparecer los principales picos del Eu_2O_3 .

Composicionalmente, se puede comprobar gracias al análisis de XPS (Figura 91) de estas muestras que en la lámina la mayoría de los iones de Eu están en el estado Eu^{3+} , pero también es posible observar una pequeña fracción de iones Eu^{2+} , sobre todo en las muestras amorfas a las que no se ha aplicado tratamiento térmico.

Las posiciones de los osciladores del Eu^{3+} se encuentran centrados en 1136 y 1166 eV, mientras que los correspondientes al Eu^{2+} se sitúan en 1126 y 1156 eV, de acuerdo con otros estudios de estos iones¹². La presencia de este estado de oxidación es muy baja en las láminas y además se reduce cuando se produce la cristalización de la lámina, como se observa en la figura 91.

Es importante destacar que el XPS es una técnica superficial, de modo que la cantidad de europio que detecta solo corresponde a los primeros 10 nm de la muestra, apenas una octava parte del total, pero se puede extrapolar el resultado al resto de la multicapa preparada. Las medidas y su ajuste resultan especialmente complicados debido al bajo contenido de Eu de las láminas.

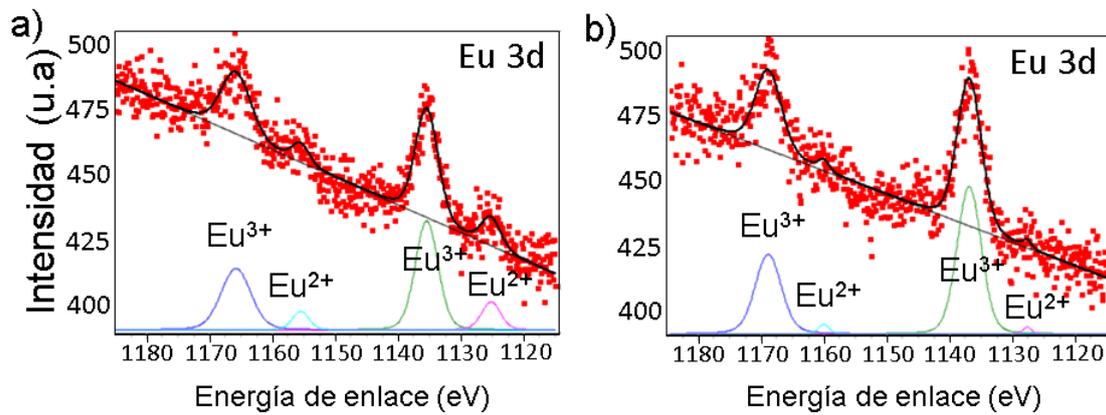


Figura 91.- Espectros de XPS para los niveles Eu 3d correspondientes a una muestra amorfa depositada en condiciones de vacío, Eu², (a) y a una muestra cristalina tras 1h de tratamiento térmico a 300°C (b).

6.2. Estudio de la concentración de iones de Eu por RBS

Como ya se ha indicado, de cara al depósito, se realizaron una serie de cálculos con el fin de controlar la proporción de Eu³⁺ en la lámina. Estos cálculos se hicieron a partir de los pesos y las densidades de cada uno de los materiales implicados con el fin de que la proporción de dopante se hiciera de forma lineal.

Sin embargo, dado que el depósito por PLD depende de múltiples factores y, sobre todo en el caso de depósitos tan pequeños como los usados en el europio, conocer la cantidad exacta de dopante es una tarea complicada. Se sabía que el porcentaje era muy pequeño, probablemente menor a 1%, pero no había forma de asegurar el porcentaje depositado ya que al tratarse de una multicapa la elipsometría no puede calcular bien el espesor de la lámina que corresponde a europio.

Por ello, se realizaron en las láminas dopadas medidas de RBS con el fin de conocer el contenido total de iones dopantes de Eu que se había incorporado en dichas láminas. Se utilizó esta técnica ya que permite conocer el perfil de las muestras en

profundidad, a diferencia del XPS que, al ser una técnica superficial, solo muestra el contenido en europio de la primera capa.

En la figura 92 se muestran los espectros de RBS y superpuesto el resultado composicional estimado de las simulaciones para las tres láminas de Eu:MoO₃ estudiadas en estado amorfo, es decir antes de cualquier tratamiento térmico. Se realizaron estas medidas en el material sin cristalizar para poder comprobar el porcentaje de Eu depositado.

Además, estas medidas permitieron determinar la estequiometría inicial Mo/O en las láminas de estudio. Como se puede ver la relación Mo/O es aproximadamente 30% - 70% respectivamente, lo que corrobora que las muestras son relativamente ricas en Mo y tiene déficit de O ya que para la composición MoO₃ puro, la relación esperada debe de ser 25% - 75%

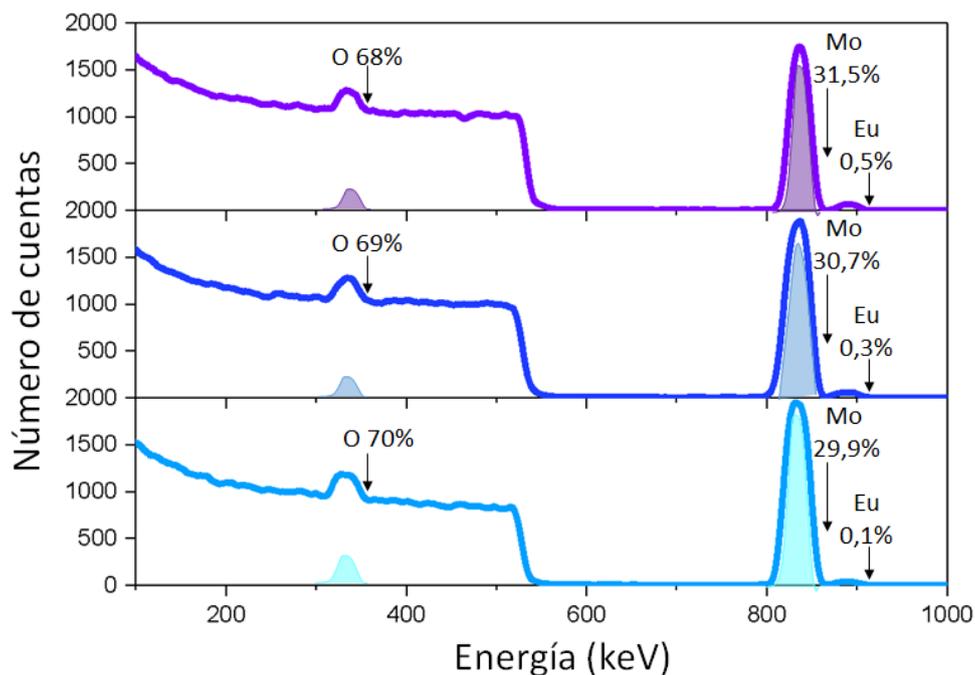


Figura 92.- Espectro RBS de una muestra amorfa de MoO₃ dopada con 6 pulsos (Eu1, azul claro) 18 pulsos (Eu2, azul oscuro) y 30 pulsos (Eu3, violeta) de Eu³⁺.

El análisis de los espectros mostró que el depósito de los iones de Eu^{3+} se produjo de manera lineal (figura 93) siendo 0,1% para la lámina depositada con 6 pulsos (Eu1), 0,3% para 18 pulsos (Eu2) y 0,5% para 30 pulsos (Eu3).

Es interesante observar que pese a tratarse de proporciones muy pequeñas, incluso inferiores a las que se habían esperado, sus efectos sobre la luminiscencia y sobre la cristalización fueron notorias.

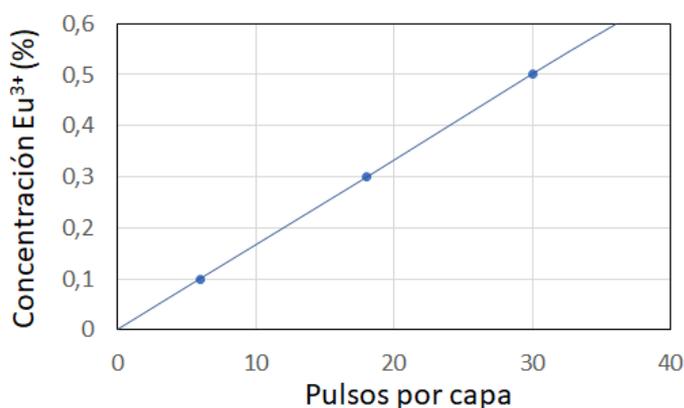


Figura 93.- Relación entre la concentración obtenida para cada muestra y los pulsos por capa.

Esta concentración se mantuvo estable en todos los estadios de calentamiento y, por tanto, los espectros de RBS apenas sufrieron cambios entre el estado amorfo y el cristalino. Como se comprueba en la Figura 94, la proporción de europio se mantuvo idéntica, siendo una ligera modificación en el espesor de las láminas de MoO_3 el único cambio reseñable, el cual ya se conocía a partir de otros análisis y que se asocia a la incorporación de oxígeno.

Al alcanzar la cristalización de las láminas, la proporción de elementos para la muestra intermedia fue de 75% de O, 24,7% de Mo y 0,3% de Eu, en comparación con la relación Mo/O de 25% - 75% que se obtuvo para las muestras no dopadas. Esta

composición indica que, efectivamente, ha habido una incorporación importante de O en las láminas que antes de calentar tenían una proporción 69% de O, 30,7% de Mo y 0,3% de Eu según se puede ver en la Figura 94.

De este resultado se deduce que es posible que los iones de europio están ocupando las posiciones que corresponderían a los átomos de molibdeno.

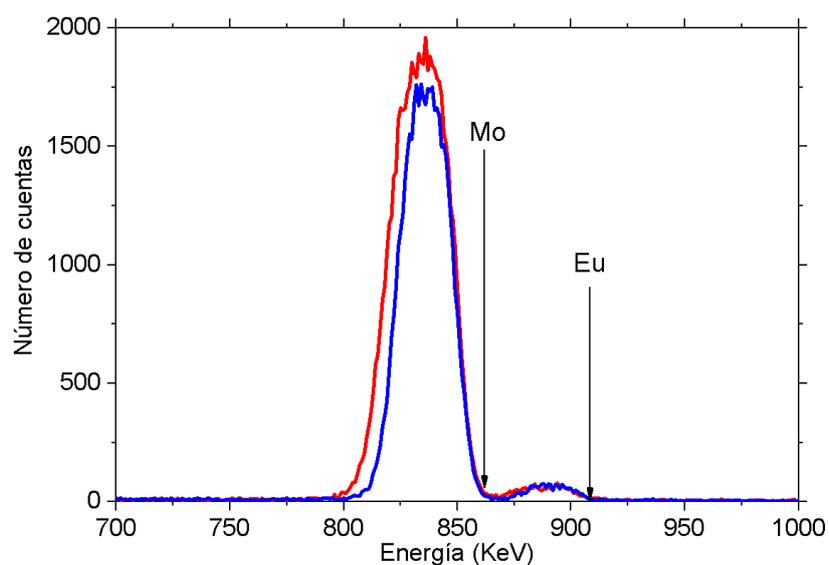


Figura 94.- Comparación de los espectros de RBS en la zona del molibdeno y europio en la muestra Eu₃ amorfa (azul) y cristalizada a 300°C – 1 h (rojo).

6.3. Evolución de la fotoluminiscencia en función del tratamiento térmico

Una vez conocida la proporción de europio correspondiente a cada multicapa, las muestras resultantes fueron analizadas por fotoluminiscencia en todos los estados de cristalización y en sus diferentes concentraciones.

La evolución de los espectros resultantes para la lámina Eu₂ con un 0,3% de europio se representa en la figura 95. Aunque se realizó un estudio para cada una de estas muestras, se ha elegido la de una concentración intermedia como modelo.

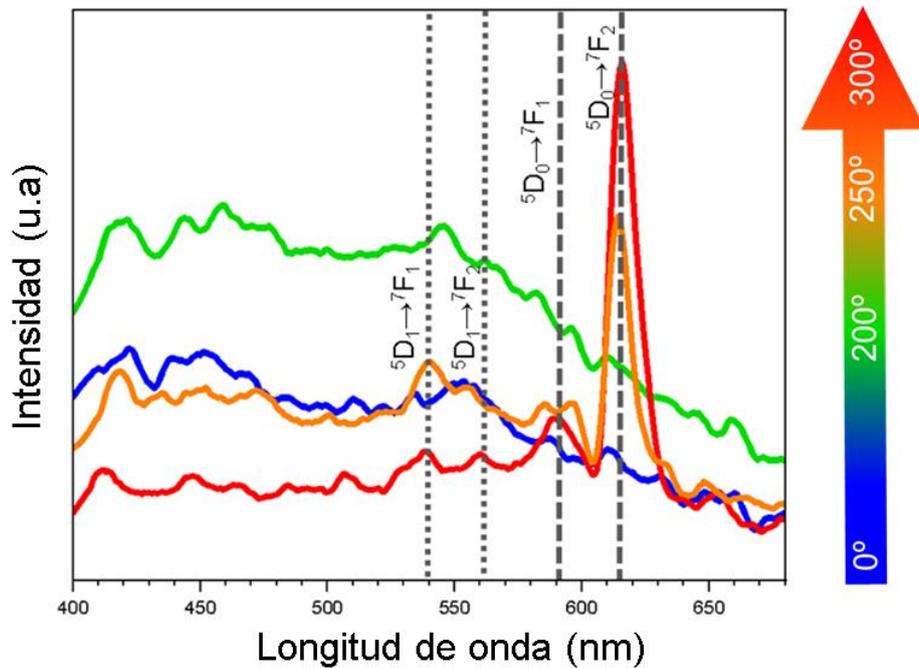


Figura 95.- Evolución del espectro de fotoluminiscencia a lo largo del tratamiento térmico para la muestra Eu2 dopada con un 0,3% de Eu³⁺: como muestra depositada (azul) y las muestras con un calentamiento de 1h a 200°C (verde), 1h a 250°C (naranja) y 1h de a 300°C (rojo).

En primer lugar, pese a que en las medidas de RBS se detectaba la presencia de europio, en las láminas amorfas no fue posible reconocer ningún pico o banda que correspondiese al Eu³⁺ en el espectro. En este estadio previo a la cristalización, los iones Eu³⁺ aún no están integrados en ninguna estructura, al igual que los átomos de molibdeno, y la lámina tiene un gran número de defectos que probablemente contribuyen a absorber la posible emisión de los iones de Eu. Esto está de acuerdo con estudios previos de dopado de iones de tierras raras por PLD en los cuales las muestras recién depositadas no muestran emisión relevante. Por lo que no solo no hay presencia MoO₃ cristalino, como ya se conocía, sino que tampoco hay presencia de óxidos de europio ni otros compuestos que pudieran dar señal y que al estar en una concentración tan baja no hubieran sido detectados mediante DRX.

Tras aplicar el tratamiento térmico a 200°C durante una hora, comienza el proceso de oxidación y la película delgada de MoO₃ se vuelve transparente. Sin embargo, el material permanece amorfo y tal y como se ha explicado en apartados anteriores. Esto implica que los iones de europio aún no están integrados en ninguna estructura cristalina ya que estas no existen.

Sin embargo el espectro de fotoluminiscencia cambia, y es posible ver una banda de emisión ancha asociada a la emisión de iones Eu^{2+13,14}. La presencia de europio en estado de oxidación 2+, aunque en muy baja proporción, ya había sido detectado por el XPS (figura 91). La fotoluminiscencia de este ion se caracteriza por una emisión de luz azul o blanquecina, resultado de esta banda ancha que cubre la mayor parte del espectro visible y debida a la transición 4f⁶5d¹ → 4f⁷ por encima de los 400 nm¹⁵.

Finalmente, al calentar a 250°C, cuando en condiciones normales se completaría la oxidación de la lámina amorfa y se produciría la cristalización, se comienza a ver la primera señal de Eu³⁺, pese a los todavía escasos microcristales. Cuando estos cristales de MoO₃ se excitan con láser, aparece un pico de emisión cerca de 611 nm, también se puede ver la banda característica de 590 nm. Estas emisiones corresponden a las ⁵D₀ → ⁷F₂ y ⁵D₀ → ⁷F₁ de Eu³⁺ respectivamente¹⁶ y se caracterizan por una emisión de color rojo, dada su posición en el espectro¹⁷. Además, las bandas anchas que se veían tras el tratamiento térmico a 200°C, y que se asocian con la emisión de Eu²⁺, ya no aparecen después de elevar la temperatura a 250°C.

Como en las láminas dopadas los procesos de cristalización se retrasan, estas muestras se pudieron calentar a 300°C sin sufrir procesos de evaporación del material. A esta temperatura, la forma del espectro de la fotoluminiscencia no cambia significativamente con respecto a la etapa anterior, pero la intensidad de emisión sí

aumenta de forma notable ya que se alcanza un nivel cristalino mayor y la emisión del europio depende directamente de estar integrado en una red cristalina¹⁵. La evolución del espectro de fotoluminiscencia muestra esta relación directa entre la cristalinidad de la película y la emisión de luz.

Estas medidas se realizaron en todas las muestras con dopados de 0,1%, 0,3% u 0,5% cuya evolución fue la misma y se puede comprobar en la figura 96.

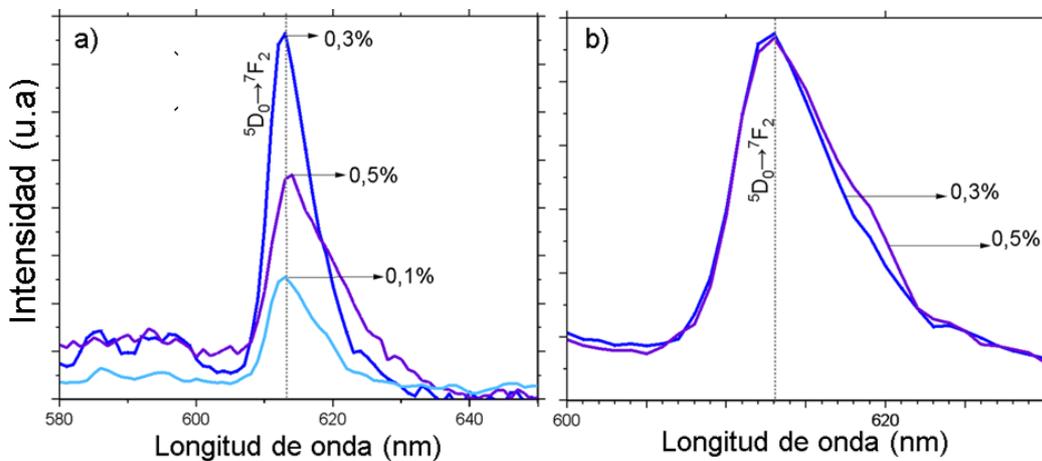


Figura 96.- Señal correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en la serie de muestras Eu con diferente proporción de Eu^{3+} tras un tratamiento térmico de $300^\circ C - 1h$ (a). Señal correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ normalizada para las muestras dopadas con 0,3% y 0,5% de Eu (b).

Las multicapas que tenían un dopado inferior (0,1%) dieron, como era de esperar, una señal de fotoluminiscencia menor, debido a que el número de iones de Eu en principio es menor. Sin embargo, resulta sorprendente que la intensidad de pico de la señal correspondiente a la muestra con mayor porcentaje de europio (0,5%) presente una intensidad menor en la PL que la de 0,3%. No solo eso, la integral del área bajo los picos principales también muestra que es ligeramente menor en el caso de la muestra de 0,5%, tabla 12.

Tabla12.- Resultados de la integración del área bajo el pico principal del Eu^{3+} , en 612 nm.

MUESTRA	INTEGRAL DEL ÁREA
0,1%	0,011
0,3%	0,058
0,5%	0,047

Esto puede explicarse debido a que, como se ha observado, cuanto mayor es la concentración de TTRR dentro de una lámina más se retrasará la cristalización. Por tanto, es esperable que las muestras con proporciones más altas de europio tengan una mayor proporción de material amorfo residual y de defectos en los cristales, como mostraban los difractogramas. En consecuencia, la señal de emisión será menor, ya que está fuertemente relacionada con el entorno cristalino¹⁵.

Al normalizar los picos correspondientes al 0,3% y el 0,5% se puede comprobar que la forma del pico es muy similar. Sin embargo, la muestra de mayor proporción presenta un ligero ensanchamiento, relacionado con una menor cristalinidad de esta lámina. Por ello, se concluye que el 0,3% de Eu es la concentración adecuada con la que dopar la muestra para la producción de una emisión eficaz.

Otro aspecto interesante que se observa en estas medidas es un ligero desplazamiento del pico de mayor intensidad. Como se ve en la figura 97.a, la deconvolución de la señal necesita dos osciladores, centrados en 112,4 y 615,6, debido a la forma asimétrica del pico. Este se presenta más ancho y desplazado con respecto a las posiciones típicas de la emisión de Eu^{3+} en una estructura cúbica usada de referencia, que aparece en 611,3 nm¹⁸, puede apreciarse este desplazamiento en la figura 97.b, en la que se compara el espectro obtenido con la referencia de Eu_2O_3 cúbico, que sería la fase

esperada si el europio se hubiera oxidado sin llegar a integrarse en la estructura de la molibdita¹⁹.

Este fenómeno se puede asociar a que los átomos de Eu^{3+} estén ocupando posiciones atómicas diferentes a la estructura cúbica, la cual sería necesariamente la estructura ortorrómbica del $\alpha\text{-MoO}_3$. Esto supone la integración de estos iones en la estructura cristalina, y por tanto indicaría que los iones de Eu están sustituyendo a los molibdenos en la estructura del MoO_3 . Además, el dopante debe ocupar posiciones de baja simetría en el cristal, porque de no ser así no se observaría esta transición.

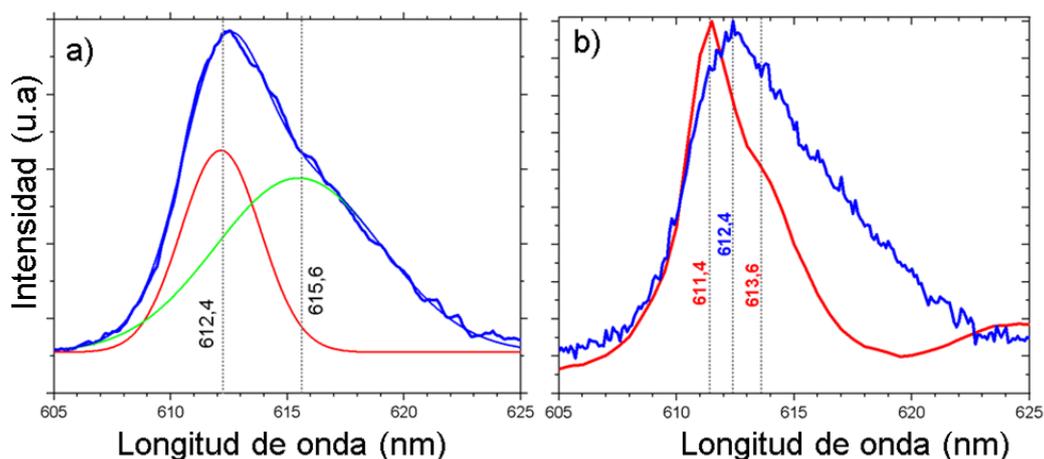


Figura 97.- Deconvolución del pico principal de la muestra Eu2 dopada al 0,3% y cristalizada tras un tratamiento térmico a 300°C – 1h (a). Comparación entre la emisión de Eu^{3+} en estructura cúbica de Eu_2O_3 azul y el espectro resultante de las láminas de MoO_3 dopadas en rojo (b).

6.4. Conclusiones parciales

El dopado con tierras raras resulta una técnica útil para obtener emisión óptica de materiales que no poseen el fenómeno de fotoluminiscencia en el espectro visible de forma natural, y el $\alpha\text{-MoO}_3$ ha resultado ser un buen material matriz para este propósito.

Los microcristales ortorrómbicos de este compuesto se pueden dopar fácilmente con iones de Eu^{3+} mediante ablación por láser en un sistema de vacío en estructura de

multicapa. Los resultados obtenidos han sido buenos incluso en concentraciones de dopados inferiores al 1% del total de la estructura.

El primer cambio observable en las láminas resultantes de este experimento fue un retraso significativo en el proceso de oxidación y nucleación de cristales. Este retraso es directamente proporcional a la cantidad de dopado, dificultando la cristalización en las muestras con mayor concentración de iones de europio. En consecuencia, estas muestras tuvieron que someterse a tratamientos térmicos por encima de los habituales, llegando a los 300°C para poder tener muestras de calidad cristalina similar a la habitual para las muestras no dopadas.

Aunque, los cristales obtenidos no tienen la misma calidad que los no dopados, la difracción de rayos X muestra que se trata de la fase α -MoO₃, aunque posiblemente con una importante componente amorfa o de defectos aún en la lámina. Por otro lado, los resultados del XPS muestran que en las láminas coexisten dos estados de oxidación: Eu²⁺ y Eu³⁺, estando el primero en muy baja proporción.

El estudio de las muestras mediante análisis composicionales en profundidad, RBS, fue de utilidad a la hora de conocer el porcentaje de material dopante depositado en la estructura. El resultado obtenido fue que las muestras tenían concentraciones de europio inferiores al 0,5%. Pese a ser tan escaso, influye notablemente en los procesos de cristalización comentados con anterioridad.

El tratamiento térmico, como ya se sabía, produce la oxidación y cristalización del MoO₃, pero también la incorporación de los iones Eu³⁺ en la estructura cristalina. Este proceso se puede observar en la evolución de los espectros de emisión de la fotoluminiscencia. El espectro cambia de una forma plana, sin picos ni bandas importantes, a una forma claramente muy similar al espectro de emisión de Eu³⁺. Sin

embargo, solo las muestras dopadas con una concentración del 0,3% tienen espectros de emisión con la suficiente calidad para el estudio.

Las muestras de concentraciones inferiores dieron una señal muy escasa, como era de esperar. Por otro lado, las muestras con un porcentaje de europio de 0,5% también dieron una señal menor, lo que, unido a una forma de pico ligeramente más asimétrica, se interpreta como un mayor porcentaje de material amorfo residual.

Además, aunque la forma del espectro de emisión sea muy similar a la típica del Eu^{3+} , cuando se observa el pico principal individualmente y en detalle, esta muestra un evidente desplazamiento en la posición típica para las transiciones energéticas correspondientes a este ion.

Este fenómeno se interpreta como la incorporación de los átomos de europio en una estructura cristalina diferente a la red cúbica del Eu_2O_3 . Esta nueva estructura debe ser necesariamente la $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrómbica, la cual además se corrobora mediante a la DRX, en la que no se observan picos correspondientes a compuestos de europio. Este hecho hace pensar que la incorporación de iones de TTRR ha sido un éxito.

Por tanto, de este apartado se puede concluir que el dopado de la molibdita con europio es un proceso sencillo que requiere muy poca cantidad de material dopante para obtener espectros de emisión. Estos resultados ayudan comprender y completar el estudio óptico del material y, además, aportan al mismo nuevas posibilidades en cuanto a aplicaciones tecnológicas y de fotónica, tales como podrían ser detectores o sensores que requieran de emisión de luz.

7. CONCLUSIONES

7.1. Conclusiones finales

Este trabajo de tesis se encuadra en el contexto del creciente interés por los materiales 2D como componentes fundamentales para el desarrollo de dispositivos ópticos y electrónicos compactos, y está especialmente enfocado al potencial de los óxidos de metales de transición dentro del campo la nanotecnología. En concreto, el objetivo principal de esta memoria de Tesis ha sido el estudio de la formación (depósito y cristalización) de láminas delgadas de molibdita rómbica (α -MoO₃) y el estudio de sus propiedades morfológicas, estructurales, composicionales y ópticas. Este objetivo global se ha completado de forma satisfactoria demostrando que las láminas cristalinas resultantes poseen un gran potencial para ser estudiados en el futuro como posibles componentes dentro de nanodispositivos eléctricos y ópticos.

A continuación, se detallan los resultados parciales más relevantes que se derivan de este estudio:

- **Se han determinado las condiciones de depósito por láser pulsado que dan lugar a la formación de lámina delgadas de MoO_{3-x} uniformes y con espesor controlado en el rango 20-100 nm.**

Para realizar con éxito el plan de trabajo establecido, se realizaron una serie de experimentos de depósito que dieron lugar a más de ochenta muestras depositadas en diferentes condiciones.

De este modo, se ha concluido que las muestras más adecuadas para la cristalización de las láminas en la fase estable del material son las depositadas a aproximadamente entre 100 y 170 mV de energía interna del láser, ya que a menor energía el depósito es deficiente y a mayor energía (200 mV) las muestras depositadas son rugosas y poco uniformes.

El tiempo de depósito dependerá del espesor que se desee conseguir y el objetivo que se le quiera dar a la lámina final. Los espesores inferiores a 20 nm facilitan la caracterización de cristales aislados, mientras que los superiores 60 nm dan lugar a láminas completamente continuas.

La atmósfera en el interior de la cámara de vacío resultó ser un parámetro clave a la hora de depositar las láminas. Las mejores condiciones para el depósito fueron presiones del orden de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, ya que cuando se realizaba la ablación a mayor presión, las láminas se depositaban con gran cantidad de residuos y se malograban. También resultó útil el depósito en atmósfera de oxígeno, dando lugar a láminas amorfas y transparentes, en lugar de las películas opacas del depósito a alta presión. Sin embargo, el proceso ralentiza considerablemente el trabajo y supone un gasto de recursos superior, por lo que solo es útil para determinados estudios.

Por último, el sustrato utilizado no ha demostrado influir en la formación de las láminas. Se han usado diferentes sustratos en función de las técnicas de análisis y de las técnicas de caracterización que se deseen utilizar.

- **Se ha optimizado el proceso de cristalización a baja temperatura para encontrar condiciones que permitieran desarrollar cristales de molibdita rómbica (α -MoO₃) con tamaños característicos de micras en el plano de la muestra. Para alcanzar este objetivo se ha realizado los tratamientos térmicos en distintas condiciones.**

El proceso de tratamiento térmico entre 200°C y 300°C ser clave a la hora de realizar las muestras, dado que todas las láminas recién depositadas se encuentran formadas por un material en estado amorfo, comprobado mediante DRX.

Pese a las diferencias en el depósito, una vez sometidas las muestras al tratamiento térmico a **200°C**, la evolución de las láminas es muy similar. Después de este tratamiento térmico no se observan variaciones en la cristalinidad de la lámina, que sigue siendo amorfa; sin embargo, el cambio en las propiedades ópticas es significativo para las muestras depositadas en vacío, ya que estas pasan de ser opacas a ser transparentes. Para las muestras depositadas en oxígeno no se observa este cambio.

Los primeros núcleos cristalinos, de unas pocas micras, en las láminas inicialmente amorfas son observables mediante microscopio óptico con una hora de tratamiento térmico a **250°C**, independientemente de las condiciones iniciales de depósito. A medida que se prolonga el calentamiento a temperatura constante, los cristales aumentan de tamaño y el número de ellos hasta cubrir la mayor parte de la superficie del sustrato, silicio en este caso. El tiempo necesario para saturar la lámina depende fundamentalmente del espesor del depósito inicial. Sin embargo, siempre queda una parte de residuo de material amorfo en las fronteras de grano, lo que da continuidad a la película.

A **300°** se produce pérdida de material y las láminas presentan un aspecto blanquecino irreversible que conlleva una pérdida de transparencia, por lo que se concluye que la superficie de las muestras se ha dañado.

Este estudio se realizó fundamentalmente usando un horno comercial cerrado; no obstante, también se puede usar una placa térmica abierta y en contacto con el aire. En este caso, la cristalización se retrasará y además se favorecerá la aparición de agregados cristalinos en lugar de monocristales a causa de un enfriamiento brusco de la lámina. Por ello, el horno cerrado es más recomendable.

- **Se ha realizado una caracterización sistemática de las láminas, correlacionando sus propiedades ópticas, composicionales, morfológicas y estructurales.**

Una vez obtenidos los cristales se realizó la caracterización de los mismos, para la cual se usaron múltiples métodos tanto estructurales, composicionales y ópticos con el fin de conocer completamente las características de las láminas.

Mediante DRX se pudo comprobar que las muestras recién depositadas eran amorfas, ya que no apareció ningún máximo de difracción en el difractograma resultante. Tras el tratamiento térmico, cuando los cristales cubren la mayor parte de la muestra se obtienen los espaciados correspondientes a la fase rómbica de la molibdita.

El material cristaliza fundamentalmente con morfologías tabulares, rectangulares de unas dimensiones de aproximadamente $10\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. Además de estos cristales tabulares se obtuvieron otras morfologías, de mayor tamaño, agregados cristalinos en forma de aglomerado. Mediante SEM, se pudo reconocer que los primeros eran monocristales perfectos de la fase alfa rómbica, y las segundas, menos abundantes como policristales del mismo material.

También se realizó un perfil topográfico de los monocristales, comprobando así que sus dimensiones en el plano eran mucho mayores que el espesor de los mismos, por lo que puede considerarlos estructuras 2D, como las que se buscaban en los objetivos del trabajo.

Sí se observa una ligera mejora en la cristalinidad de los granos de MoO_3 , en los cuales se desarrollan mejor los planos cristalinos, observándose en los difractogramas esta mayor cristalinidad. Sin embargo, como ya se ha mencionado, la dificultad de depósito de estas muestras hace que no sea aconsejable de cara a los experimentos.

Con el fin de orientar los planos de los monocristales, se realizaron una serie de medidas de espectroscopía Raman polarizada. De este modo se pudieron orientar las direcciones cristalográficas, siendo [100] la correspondiente al lado corto (eje a), [001] el largo (eje c) y [010] se trata de la vertical (eje b). El eje b de todos los cristales están orientados en la normal del sustrato, mientras que los otros dos tienen una distribución aleatoria.

El XPS mostró la presencia de dos estados de oxidación en el rango de energía correspondiente al nivel Mo 3d: Mo^{6+} , estado estable y estequiométrico que se relaciona con el MoO_3 ; y Mo^{5+} , estado subestequiométrico del material. Al calentar las muestras, se observa una disminución de este pico a favor del que correspondería a un estado de oxidación completo, lo que corrobora que la oxidación se produce durante el tratamiento térmico. Sin embargo, por muy intenso que sea el tratamiento térmico, incluso superando los 300°C , siempre existe una pequeña fracción de este material subestequiométrico.

Esto, además, también es observable en la banda correspondiente al nivel O 1s. En el que se observan los picos correspondientes al oxígeno enlazado con el Mo para formar MoO_3 , como el oxígeno que forma parte de grupos OH^- . Del mismo modo la presencia de grupos OH^- disminuye tras el calentamiento por evaporación, pero sin llegar a desaparecer.

Las medidas de RBS mostraron que las láminas cuando no se han cristalizado en su totalidad muestran dos fases diferentes, una superficial y completamente oxidada en MoO_3 , y una profunda y suboxidada.

Este hecho, unido al estudio de reacciones nucleares para el isótopo del $^{18}\text{O}_2$ induce a pensar que la oxidación se produce desde la superficie al interior gracias a la captación de oxígeno ambiental. Incluso en las muestras depositadas en atmósfera de oxígeno, en el caso de estas, se produce un intercambio gaseoso entre el oxígeno de la

lámina y el ambiental. Además, el ERDA muestra una ligera contaminación de hidrógeno que confirma la presencia de grupos OH^- en la superficie de la muestra,

En conclusión, las muestras de estudio están formadas por dos fases de diferente estequiometría (**una estequiométrica y una subestequiométrica**), cuya proporción cambia a lo largo del calentamiento, a favor de la fase estequiométrica, mediante incorporación del oxígeno ambiental.

- **Se ha realizado un estudio óptico completo de las láminas, tanto de la evolución de las constantes dieléctricas y propiedades ópticas desde el infrarrojo al ultravioleta cercano, como sus propiedades anisótropas y de birrefringencia.**

La elipsometría de las láminas recién depositadas que son amorfas muestra que las láminas transparentes tienen un comportamiento óptico que se asemeja al del material masivo usado como referencia. No obstante, las muestras opacas son completamente diferentes, con características similares a las de un metal. Al no conocer las propiedades ópticas, se **creó con éxito un modelo propio** para su ajuste mediante las funciones matemáticas de Gauss y Lorentz. Este modelo resultó efectivo para calcular los espesores de todas las muestras amorfas y absorbentes. Y también ayudó a comprender la evolución de las propiedades ópticas del material en su proceso de cristalización.

Una vez se inicia el tratamiento térmico las propiedades del material cambian, apareciendo bandas, similares a las de la referencia del material masivo. Sin embargo, estas constantes ópticas no llegan a ser exactamente iguales a las de la referencia y una posible explicación se encuentra en la anisotropía del material. Debido a que la referencia utilizada es para un monocristal masivo de molibdita y solo tiene en cuenta una orientación. En cambio, las medidas realizadas son una mezcla de los ejes de anisotropía de múltiples cristales.

Así, se realizó un estudio anisotrópico mediante elipsometría con un modelo uniaxial y FTIR. En él se corroboró la anisotropía de las láminas. Mediante un ajuste de matriz de Mueller se corroboró que el índice de refracción de las láminas de estudio coincidía exactamente con el resultado de la combinación de los índices obtenidos para los ejes de la referencia. Por lo que el material depositado y cristalizado realmente sí posee las propiedades ópticas típicas de las molibdita y sus diferencias solo se deben a la anisotropía.

Por tanto, se ha conseguido **cristalizar unas láminas de espesor nanométrico en las que es posible observar y caracterizar las propiedades anisótropas**. Esto aporta al material un gran potencial dentro de nanodispositivos que requieran polarización.

- **Se han dopado las láminas con iones de tierras raras (Eu) con el fin de obtener láminas delgadas con emisión luminiscente de α -MoO₃. Para ello se ha realizado un depósito alternado de blancos de MoO₃ y de Eu₂O₃, estudiado su luminiscencia.**

Pese a estas características estructurales y composicionales tan favorables, estas muestras de MoO₃ no poseen cualidades de fotoluminiscencia por sí mismas en ninguna de sus fases de cristalización. Por ello, para poder estudiar su potencial completo en dispositivos ópticos se propuso realizar un dopado con tierras raras, en este caso iones de europio, como material emisor.

El primer efecto de este dopado en las láminas fue un retraso en la nucleación de cristales directamente proporcional a la cantidad de iones de europio depositado. Los análisis de las muestras indican que se vuelve a tener la fase α -MoO₃, aunque con una importante componente amorfa con concentración de europio inferiores al 0,5%.

Durante el tratamiento térmico, además de la cristalización, también se produce la incorporación de los iones Eu^{3+} en la estructura. Los cambios en la emisión se corresponden a la evolución desde el estado amorfo, sin picos ni bandas importantes, un espectro muy similar al estudiado para la emisión de Eu^{3+} . Sin embargo, se observa un desplazamiento en la posición del pico principal. Este fenómeno corresponde a la incorporación de los átomos de europio en la estructura cristalina de la $\alpha\text{-MoO}_3$ rómbica. Este hecho sugiere que la incorporación de iones de tierras raras ha sido un éxito.

Por lo tanto, se corrobora así que los cristales de molibdita son un material al que se le pueden incorporar efectos de luminiscencia mediante concentraciones muy bajas de dopante y conservando sus propiedades estructurales.

De estos estudios se puede concluir, entonces, que los objetivos marcados se han cumplido. El PLD ha demostrado ser un método sencillo y rápido para depositar láminas de espesores nanométricos, solo modificando tres parámetros (tiempo de depósito, energía del pulso láser y atmósfera en el interior de la cámara). El material resultante se puede cristalizar en un proceso sencillo y a temperatura baja (250°C) en un horno convencional. La caracterización del material da como resultado que las láminas pertenecen a la fase estable de la molibdita, formando cristales 2D de dimensiones planares micrométricas, pero espesor nanométrico. Estos además se pueden dopar fácilmente y con concentraciones muy bajas para dar lugar a efectos de fotoluminiscencia.

A continuación, se presenta un esquema a modo de resumen final (figura 98).

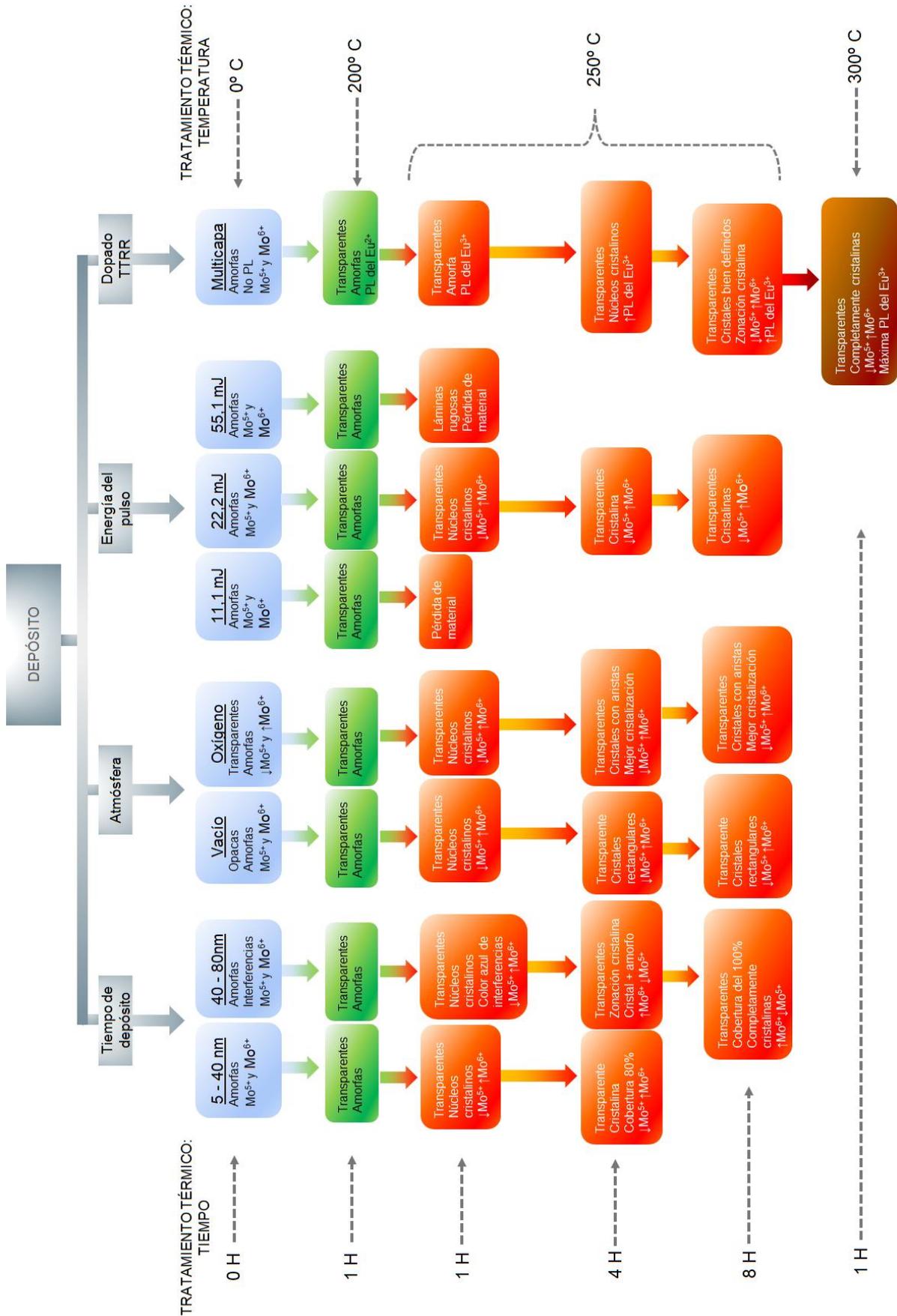


Figura 98.- Diagrama de flujo de los resultados del estudio.

ANEXOS

LISTADO DE ACRÓNIMOS

A continuación, se presenta un resumen de los acrónimos usados en la memoria de tesis y su significado por orden alfabético:

- 2D: material bidimensional, proviene del inglés “*Two-Dimensional*” o de su traducción “dos dimensiones”.
- AFM: microscopía de fuerzas atómicas, proviene del inglés “*Atomic Forces Microscopy*”.
- CM: sustrato de carbón-mica.
- CVT: evaporación y transporte químico en fase vapor, del inglés “*Chemical Vapour Transport*”.
- DRX: difracción de rayos X.
- ECM: error cuadrático medio, del inglés “*Mean Square Error*”
- ERDA: análisis de detección de retroceso elástico, del inglés “*Elastic recoil detection analysis*”
- FS: sílice fundido, del inglés “*Fused Silica*”.
- FT-IR: espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, del inglés “*Fourier-Transform Infra-Red*”
- FWHM: anchura a media altura, proviene del inglés “*Full Width at Half Maximum*”.
- HRTEM: microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, del inglés “*High Resolution Transmission Electron Microscopy*”.
- IBA: análisis por haz de iones, del inglés “*Ion Beam Analysis*”.
- IR: infrarrojo, del inglés “*Infra-Red*”.

- LDH: hidróxidos dobles en capas, del inglés “Layered double hydroxides”.
- LED: diodo emisor de luz, del inglés “*Light Emmiting Diode*”.
- MBE: crecimiento epitaxial de haz molecular, del inglés “*Molecular-Beam Epitaxy*”.
- NIR: infrarrojo cercano, del inglés “*Near Infra-Red*”.
- NRA: análisis de reacciones nucleares, del inglés “*Nuclear Reaction Analysis*”.
- PEEM: microscopio electrónico de fotoemisión, del inglés “*Pholo-Emission Electron Microscopy*”.
- PL: fotoluminiscencia, del inglés “*Photo-Luminescence*”.
- PLD: depósito por láser de luz pulsada, del inglés “*Pulsed Laser Deposition*”.
- RBS: espectrometría de retrodispersión de Rutherford, del inglés “*Rutherford Backscattering Spectrometry*”.
- RT: temperatura ambiente, del inglés “*Room Temperature*”.
- SEM: microscopía electrónica de barrido, del inglés “*Scanning Electron Microscopy*”.
- STEM: microscopía electrónica de transmisión de barrido, del inglés “*Scanning Transmision Electron Microscopy*”.
- TEM: microscopía electrónica de transmisión, del inglés “*Transmission Electon Microscopy*”.
- TMDC: dicalcogenuros de metales de transición, del inglés “*Transition-Metal Dichalcogenide*”.
- TMO: óxidos de metales de transición, del inglés “*Transition-Metal Oxide*”.
- TTRR: tierras raras.

- UV: ultravioleta, del inglés “*Ultra-Violet*”.
- VIS: espectro visible de la luz, del inglés “*Visible Spectrum*”.
- XPS: espectroscopía Rayos X de fotoelectrones, del inglés “*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”.

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Estructura de bandas de un material semiconductor	28
2. Diagrama binario de fases Mo-O, tomado de C. Zhang (2014) ²⁶	31
3. Estructura cristalina de las diferentes fases del MoO ₃	32
4. Imágenes de molibdita asociada a cuarzo (a). Detalle de los cristales laminares (b).	33
5. Distancias de enlace MO-O en la estructura del trióxido de molibdeno, modificado de Mitoraj et al. 2012 ³⁶ (a). Celda unidad de la fase α -MoO ₃ (b).	34
6. Esquema de un haz de radiación incidiendo sobre un material y las interacciones que puede tener con el mismo.	41
7. Muestra de referencia, en azul se marca el depósito real de MoO ₃ sobre el sustrato (a). Imagen con microscopio óptico con una magnificación de 50x de la misma muestra (b).	48
8. Blancos para el depósito de MoO ₃ policristalino (a) y Eu ₂ O ₃ cerámico (b).	55
9. Excímero (a), exterior de la cámara de vacío usada en los experimentos (b) e interior de la misma con dos blancos (c).	61
10. Esquema del sistema de PLD en el que se representa el interior de la cámara de vacío.	63
11. Esquema de la multicapa resultante tras el depósito de ocho láminas continuas de MoO _{3-x} intercaladas por nanopartículas de Eu ³⁺ .	68
12. Equipo de elipsometría (a) y esquema teórico de una medida elipsométrica (b).	70

13. Esquema del funcionamiento del espectrofotómetro lineal de transmisión.	73
14. Esquema de los niveles energéticos y del proceso de excitación de un ion de Eu^{3+} durante una medida de fotoluminiscencia.	75
15. Equipo de fotoluminiscencia utilizado, la flecha violeta marca el recorrido realizado por el láser (a). Esquema del equipo desde que el haz de luz incide en la muestra hasta el monocromador.	76
16. Esquema del sistema de nanoESCA utilizado.	82
17. Esquema de una colisión elástica en un equipo RBS.	83
18. Esquema de los componentes básicos del acelerador de partículas utilizado para las diferentes técnicas IBA.	84
19. Esquema de la geometría de una medida normal de RBS (a) y una medida inclinada a 38° (b).	84
20. Esquema de una reacción nuclear entre dos isótopos	85
21. Representación esquemática de la interacción de Coulomb entre partículas con un comportamiento elástico.	86
22. Diagrama de DRX de la muestra N21 (Serien N) antes del tratamiento térmico.	102
23. Muestras O2_2 depositada sobre el mismo sustrato de FS en dos atmósferas diferentes, azul en condiciones oxidantes, y rojo en vacío (a). Imagen de microscopía óptica de la muestra N21 amorfa con una impureza en la superficie (b).	104
24. Esquema del proceso de introducción de los sustratos en el interior de la cámara para el depósito de muestras en diferentes condiciones de presión.	105

25. % de transmisión en función de la longitud de onda, se observa la evolución de la transparencia de las láminas antes y después del calentamiento tanto de las láminas crecidas en vacío (recién depositada en rojo claro y calentada en rojo oscuro) y en atmósfera de oxígeno (recién depositada en azul claro y calentada en azul oscuro). Insertada, la fotografía de la figura 16 después de cortarse en dos mitades para su calentamiento. 108
26. Imágenes de microscopio óptico en las que se observa el estado de la lámina sometida a un tratamiento térmico a 250°C a diferentes tiempos: $t = 0$ h (a), $t = 1$ h (b), $t = 2$ h (c) y $t = 4$ h (d). 109
27. Evolución del área media en el plano de los microcristales (a) y del número de cristales (b) en función del tiempo de recalentamiento a 250°C 110
28. Imagen de un cristal formado al borde de la muestra N20, se aprecia tanto la zona donde todavía hay depósito de material amorfo como el sustrato (a). Detalle de la misma imagen con el trazado de la punta del AFM (b). Perfil obtenido de la muestra, se observa el escalón entre la zona depositada y el sustrato limpio (c) 111
29. Diagramas de DRX de la muestra N21 en el momento inicial (azul) y a las 4 horas del tratamiento térmico. Insertadas en cada difractograma, se observan las micrografías correspondientes a cada medida. 113
30. Muestra N3 calentada a 300°C en la que se observan grandes zonas con pérdida de material. 114
31. Perfil de AFM de un monocristal de trióxido de molibdeno de la muestra SIO 9 (a), imagen de AFM (b) y modelo tridimensional del mismo cristal (c). 131

32. *Muestras ESO2 depositadas sobre un sustrato de silicio cristalino con una capa de SiO₂ amorfo de 300 nm. Se observan las morfologías características tras el tratamiento térmico a 250°C en horno convencional (a) y a 300°C en placa térmica (b).* 117
33. *Sección transversal TEM de la película de MoO₃ de la muestra SIO5 (T = 250°C, t = 4 h (a), micrografía de sección transversal HRTEM de alta resolución (b), área seleccionada ampliada de la imagen (c) Diagrama de DE (d).* 118
34. *Perfil topográfico de AFM de un cristal de la muestra ESO6 de 20 nm de espesor (a) y representación 3D del mismo (b).* 119
35. *Imagen de TEM de un monocristal de α -MoO₃ correspondiente a la muestra EN9 (a), patrón de difracción del mismo cristal en el que se ha medido la distancia interatómica en el espacio recíproco (b).* 120
36. *Imagen de TEM de un monocristal de α -MoO₃ con las marcas correspondientes a la zona de medida (a), patrón de difracción del mismo cristal en el que se ha medido la distancia interatómica en el espacio recíproco en el lado corto (b) y en el lado largo (c).* 121
37. *Detalle de un agregado cristalino esferulítico de MoO₃ observado mediante microscopía óptica. Alrededor del esferulito se observan monocristales del mismo material.* 122
38. *Agregado policristalino de α -MoO₃ correspondiente a la muestra EN9 (a) y patrón de difracción del mismo (b).* 122
39. *Espectro Raman de un monocristal de MoO₃ sin polarizar (a) y esquema de polarización circular sobre el cristal (b).* 124

40. *Espectros Raman de un monocristal de MoO₃, muestra los cambios debidos a la posición del cristal con respecto a la polarización: perpendicular (a) y paralela (b) al eje c del cristal. En la zona derecha se muestran los esquemas correspondientes.* 125
41. *Espectro Raman de α -MoO₃ (a). Gráfica en color de la intensidad Raman polarizada de una muestra de α -MoO₃ (b). Imágenes tomadas de Zheng et al. 2018¹⁹.* 127
42. *Posición de los ejes cristalográficos de un monocristal de α -MoO₃, insertado el modelo estructural rómbico.* 127
43. *Evolución de la reflectividad con el tiempo de depósito para las mismas condiciones de energía (170 mV), atmósfera (10^{-4} Pa) y temperatura (RT). Las muestras de las fotografías corresponden a la Serie N.* 129
44. *Imagen SEM de la Muestra N21 en la que se observa parte de un monocristal y un agregado cristalino esferulítico de MoO₃. La falta de contraste entre ellas representa la presencia de un material con propiedades conductoras muy similares.* 131
45. *Relación entre la energía del láser y el tiempo de depósito necesario para realizar una lámina de 20 nm.* 132
46. *Imágenes de microscopía óptica de las muestras pertenecientes a la Serie HV depositadas con una energía interna del láser de 50 mV (a), 100 mV (b) y 250 mV (c).* 132
47. *Relación entre la energía del láser y el espesor de las láminas obtenidas en un tiempo de depósito de 120 segundos.* 134
48. *Imágenes de microscopía óptica de las muestras correspondientes a la Serie HV-T depositadas con energía interna del láser de 50 mV (a), 100 mV (b) y 250 mV (c) durante 120 segundos.* 134

49. *Imágenes de microscopía óptica de la muestra N20 depositada en ambiente de vacío (a) y la muestra O2_2 en atmósfera de oxígeno (b). Esquema de la morfología típica de un cristal de α -MoO₃ realizada por F. Hubert 2008 (c)*²⁶ 135
50. *Difractogramas de una muestra depositada en atmósfera de oxígeno (O₂) en azul (Muestra O2_2) y en una muestra equivalente depositada en condiciones de vacío en rojo (Muestra N20).* 136
51. *Imagen de microscopía óptica (Muestra N8) de una muestra depositada a en un vacío defectuoso.* 138
52. *Imágenes de microscopía óptica de dos láminas de MoO₃ correspondientes a la muestra ESO1 tras ser calentada 2h a 250°C sobre silicio limpio (a) y sobre silicio con una capa de SiO₂ de 300 nm en la superficie (b).* 139
53. *Imágenes de microscopía óptica de láminas de MoO₃ tras ser calentadas 2h a 250°C: Qz1 sobre cuarzo (a), Saph1 sobre zafiro (b) y Mica1 sobre moscovita (c).* 140
54. *Diagrama de flujo para los resultados del estudio del tratamiento térmico en horno cerrado y placa térmica abierta* 144
55. *Diagrama de flujo para los resultados del estudio del tiempo de depósito y espesor.* 145
56. *Diagrama de flujo para los resultados del estudio de la energía del láser.* 146
57. *Diagrama de flujo para los resultados del estudio de la atmósfera en el interior de la cámara de depósito.* 147
58. *Diagrama de flujo para los resultados del estudio de los sustratos de depósito.* 148
59. *Imágenes de la cámara de Hg, corresponden al área de medida en la muestra HV-T5 en su fase amorfa (a) y cristalizada (b).* 151
60. *Espectro de XPS de la muestra N18 en su estado amorfo.* 153

61. *Espectros de XPS para los niveles Mo 3d y O 1s correspondientes a una muestra amorfa N18 depositada en condiciones de vacío (a) y a una muestra amorfa Eu1% depositada en atmósfera de oxígeno (b).* 154
62. *Espectros de XPS para los niveles Mo 3d y O 1s correspondientes a las muestras cristalinas calentadas a 250°C durante 8h, N18 depositada e vacío (a) y Eu1%, en atmósfera de oxígeno (b).* 158
63. *Espectros de XPS para los niveles Mo 3d (a) y O 1s (b) correspondientes a la muestra Eu1% cristalina tras un tratamiento térmico a 300°C durante 1h.* 159
64. *Espectros RBS de las muestras a lo largo del calentamiento térmico de la muestra N18: a temperatura ambiente $t = 25^{\circ}\text{C}$ (azul), 1h a $t = 200^{\circ}\text{C}$ (verde), 4h a $t = 250^{\circ}$ (rojo) y 1h a $t = 300^{\circ}\text{C}$ (marrón).* 161
65. *Detalle de la región de energía correspondiente al molibdeno y al oxígeno en los espectros RBS de las muestras a lo largo del tratamiento térmico desde su fase amorfa y tras cuatro horas de tratamiento térmico a 250°C (a). Esquema de las mismas muestras (b).* 164
66. *Espectros RBS de la muestra O2_2 depositada en oxígeno a lo largo del calentamiento térmico: a temperatura ambiente $t = 25^{\circ}\text{C}$ (azul), 1h a $t = 200^{\circ}\text{C}$ (verde), 4h a $t = 250^{\circ}$ (rojo).* 166
67. *Detalle de la región de energía correspondiente al isótopo de oxígeno $^{18}\text{O}_2$ en los espectros NRA de las muestras a lo largo del calentamiento térmico, a 200°C y a 250°C en la muestra N20 depositada en vacío (a) y la muestra O2_2, en atmósfera de oxígeno (b).* 167
68. *Detalle de la región de energía correspondiente al isótopo de oxígeno $^{16}\text{O}_2$ en los espectros NRA de las muestras a lo largo del tratamiento térmico de la muestra N20, depositada en vacío (a) y O2_2 depositada en oxígeno (b).* 169
69. *Evolución de los espectros ERDA para el hidrógeno de la muestra N18 depositada en vacío a lo largo del tratamiento térmico.* 171

70. Posición de la señal de ERDA para el hidrógeno de N18 (en azul) en comparación con la muestra de referencia (en gris). 172
71. Evolución de los espectros ERDA para el hidrógeno de una muestra depositada en atmósfera de O_2 a lo largo del tratamiento térmico (Eu1). 173
72. Ψ y Δ para láminas de 20 nm: N21 depositada en condiciones de vacío (a y b) y O2_1 en atmósfera de oxígeno (c y d) para tres ángulos de inclinación: 65° en azul y rojo, 70° en verde y naranja y 75° en turquesa y amarillo. 180
73. Constantes ópticas n y k de dos muestras de 20 nm depositadas en condiciones de oxígeno (O2_1) (a) y vacío (N21) (b). El índice de refracción en rojo y el coeficiente de extinción en azul, la referencia (Lajaunie, 2013²) se representa en línea discontinua. 182
74. Constantes ópticas (n en rojo y k en azul) de una muestra amorfa depositada en vacío (N21), en línea continua. Constantes ópticas de referencia del Mo metálico, en líneas discontinuas. 183
75. Modelo de ajuste del coeficiente de extinción de una muestra amorfa y opaca (N21) mediante osciladores Gaussianos y Lorentzianos. 184
76. Constantes ópticas de dos muestras de 20 nm depositadas en condiciones de oxígeno (O2_1: n en azul y k en verde) y vacío (N21: n en rojo y k en amarillo) tras 1h de tratamiento térmico a 200°C. 185
77. Evolución de las constantes ópticas n (a) y k (b) a lo largo del tratamiento térmico para la muestra N21. Muestras recién depositadas en azul, tras 1h de tratamiento térmico a 200°C en verde y tras 4h de tratamiento térmico a 250°C en rojo. En gris punteado, las constantes ópticas de $\alpha\text{-MoO}_3$ usado de referencia. 187
78. Evolución de Ψ y Δ en función del tiempo durante el tratamiento térmico para la muestra N28, durante la rampa de calentamiento (a y b), durante una hora de recocido estabilizado a 250°C (c y d) y durante la rampa de descenso (e y f). 189

79. *Constantes ópticas n (en rojo) y k (en azul) de una depositada en condiciones de vacío (N28), antes del tratamiento térmico (a) y después del tratamiento en la placa térmica acoplada al elipsómetro (b).* 191
80. *Cambios en el índice de refracción (a) y el coeficiente de extinción (b) relacionadas con la anisotropía de la película mediante elipsometría, ' n_x - y ' y ' k_x - y ' paralelos al plano de incidencia (rojo) y ' n_z ' y ' k_z ' perpendiculares al plano (azul), un esquema de planos posición insertada. Muestra N21.* 194
81. *Selección de diferentes ajustes para valores diagonales de la matriz de Mueller, resultados obtenidos en las elipsometría (azul) y el ajuste matemático (rojo) para la muestra N21.* 196
82. *Índice de refracción de α - MoO_3 calculado por Lajaunie2 y utilizado como referencia, muestra la anisotropía del material y la diferencia entre el eje y (rojo claro) y el eje x (rojo oscuro). Índice de refracción efectivo calculado matemáticamente (línea discontinua roja) e índice de refracción experimental isotrópico de medida en la lámina delgada (verde).* 197
83. *Comparación del índice de refracción experimental para N21 (n , en rojo) y el coeficiente de extinción (k , en azul) y los resultados del índice de refracción Puebla 2020 (n , en rojo y puntos) y el coeficiente de extinción (k , en azul y puntos).* 198
84. *Cambios en la reflexión relacionados con la polarización de la luz por FT-IR, luz paralelo al plano de incidencia (azul) y perpendicular al plano (rojo) (b).* 200
85. *Medidas sin tratar de FT-IR en el que se ve la señal de la lámina N21 y del sustrato en diferentes polarizaciones.* 201
86. *Imágenes de microscopio óptico de las láminas tras un tratamiento térmico de 250°C durante 1h con varias proporciones de Eu^{3+} : Eu1, 6 pulsos (a); Eu2, 18 pulsos (b); Eu3, 30 pulsos (c) y N18 no como referencia no dopada (d).* 209

87. *Proceso de cristalización de las láminas delgadas desde su depósito al resultado final de una muestra sin dopar (a) y una muestra dopada con europio (b).* 210
88. *Imágenes de microscopio óptico de una lámina dopada con 6 pulsos de iones de Eu^{3+} (Eu 1) (a) y una muestra equivalente sin dopar (N18) (b).* 211
89. *Evolución del espectro de DRX de la lámina con un contenido de Eu de 18 pulsos de Eu (Eu 2) durante el tratamiento térmico a 250°C , se observan los espaciados típicos de la fase ortorrómbica del MoO_3 .* 213
90. *DRX de la lámina con un contenido de Eu de 18 pulsos de Eu durante el tratamiento térmico a 250°C durante 8h, se observan los espaciados típicos de la fase ortorrómbica del MoO_3 marcados en negro y los ángulos a los que deberían aparecer los principales picos del Eu_2O_3 .* 214
91. *Espectros de XPS para los niveles Eu 3d correspondientes a una muestra amorfa depositada en condiciones de vacío, Eu2, (a) y a una muestra cristalina tras 1h de tratamiento térmico a 300°C (b).* 215
92. *Espectro RBS de una muestra amorfa de MoO_3 dopada con 6 pulsos (Eu1 azul claro) 18 pulsos (Eu2 azul oscuro) y 30 pulsos (Eu3 violeta) de Eu^{3+} .* 216
93. *Relación entre la concentración obtenida para cada muestra y los pulsos por capa.* 217
94. *Comparación de los espectros de RBS en la zona del molibdeno y europio en la muestra Eu3 amorfa (azul) y cristalizada a $300^\circ\text{C} - 1\text{ h}$ (rojo).* 218
95. *Evolución del espectro de fotoluminiscencia a lo largo del tratamiento térmico: como muestra depositada (azul), 1h de recocido a 200°C (verde), 1h de recocido a 250°C (naranja) y 1h de recocido a 300°C (rojo) para una muestra Eu2 dopada con un 0,3% de Eu^{3+} .* 219
96. *Señal correspondiente a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ en la serie de muestras Eu con diferente proporción de Eu^{3+} tras un tratamiento térmico de $300^\circ\text{C} - 1\text{h}$.* 221

97. *Deconvolución del pico principal de la muestra Eu²⁺ dopada al 0,3% y cristalizada tras un tratamiento térmico a 300°C – 1h (a). Comparación entre la emisión de Eu³⁺ en estructura cúbica de Eu₂O₃ azul y el espectro resultante de las láminas de MoO₃ dopadas en rojo (b).* 223
98. *Diagrama de flujo de los resultados del estudio.* 237

ÍNDICE DE TABLAS

1. Muestras realizadas durante el estudio junto a las condiciones de depósito de cada una.	91
2. Conversión de lectura piro eléctrico (mV) a energía del pulso láser incidente (mJ).	94
3. Posición de los modos Raman del α -MoO ₃ , valores de referencia de Kumar et al. 2018 ²⁰ y Zheng et al. 2018 ¹⁹	124
4. Relación entre el espesor, el tratamiento térmico y el aspecto de la muestra al observarse mediante microscopía óptica.	130
5. Relación entre el ancho de los espaciados y su altura para las muestras depositadas en diferentes atmósferas y resultado de la longitud de los cristales de la ecuación de Debye-Scherrer para las muestras depositadas en diferentes atmósferas	137
6. Posiciones de los picos correspondientes al nivel energético Mo 3d en XPS y al nivel energético O 1s en XPS.	160
7. Proporción de molibdeno y oxígeno de dos muestras amorfas depositadas en alto vacío (Muestra N18).	162
8. Evolución de la proporción entre molibdeno y oxígeno de una muestra de 40 nm (N20) a lo largo del tratamiento térmico	165
9. Valores de amplitud, energía y ancho de los osciladores usados en figura 75. Los colores de la tabla corresponden a cada una de las funciones dibujadas en la misma figura.	184
10. Valores de los parámetros de los osciladores utilizados para modelar las medidas de elipsometría en sus diferentes fases de recocido.	187

11. *Valores de los parámetros de los osciladores utilizados para modelar las mediciones de elipsometría anisotrópica.* 195
12. *Resultados de la integral del área bajo el pico principal del Eu^{3+} , centrado en 612 nm.* 221

CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA

Artículos:

1. **E. Nieto-Pinero**, S. Negrete-Aragón, I. Muñoz Ochando, M. Vondráček, B. Galiana, R. J. Pelaéz, B. Maté, S. López-Andrés, R. Serna, Building nanoplatelet α -MoO₃ films: A high quality crystal anisotropic 2D material for integration, Applied Surface Science, 2024, 160871, ISSN 0169-4332,
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160871>
2. **E. Nieto-Pinero**, G. Gorni, A. Caño, A. Mariscal-Jimenez, E. Briand, I. Trimaille, J.-J. Ganem, I. Vickridge, R. Serna, J. Gonzalo, Exploring OH incorporation pathways in pulsed laser deposited EuOOH thin films, Applied Surface Science, Volume 670, 2024, 160581, ISSN 0169-4332,
Doi : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160581>
3. Garcia-Pardo, Marina, **Nieto-Pinero, Eva**, Petford-Long, Amanda K., Serna, Rosalia and Toudert, Johann, Active analog tuning of the phase of light in the visible regime by bismuth-based metamaterials, Nanophotonics, vol. 9, no. 4, 2020, pp. 885-896.
Doi: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0502>
4. Carrasco, D.; **Nieto-Pinero, E.**; Alonso-Orts, M.; Serna, R.; San Juan, J.M.; N6, M.L.; Jesenovec, J.; McCloy, J.S.; Nogales, E.; Méndez, B. Temperature-Dependent Anisotropic Refractive Index in β -Ga₂O₃: Application in Interferometric Thermometers. Nanomaterials 2023, 13, 1126.
Doi : <https://doi.org/10.3390/nano13061126>
5. Fernando Chacon-Sanchez, Carlota Ruiz de Galarreta, **Eva Nieto-Pinero**, Marina Garcia-Pardo, Elisa Garcia-Tabares, Nicolas Ramos, Miguel Castillo, Martin Lopez-

Garcia, Jan Siegel, Johann Toudert, C. David Wright, Rosalia Serna, Building Conventional Metasurfaces with Unconventional Interband Plasmonics: A Versatile Route for Sustainable Structural Color Generation Based on Bismuth, *Advanced Optical Materials* Volume 12, Issue 10, 2023.

Doi : <https://doi.org/10.1002/adom.202302130>

6. Yu Jin, Charles W. Bond, Pilar Gomez-Rodriguez, **Eva Nieto-Pinero**, Russell L. Leonard, David J. Gosztola, Jacqueline A. Johnson, Jose Gonzalo, Rosalia Serna, Amanda K. Petford-Long, Pulsed laser deposition and structural evolution of BaF₂ nanolayers in Eu-doped BaF₂/Al₂O₃ layered optical nanocomposite thin films, *Thin Solid Films*, Volume 754, 2022, 139298, ISSN 0040-6090,

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139298>.

7. C.W. Bond, Y. Jin, P. Gómez-Rodríguez, **E. Nieto-Pinero**, R.L. Leonard, J. Gonzalo, R. Serna, A.K. Petford-Long, J.A. Johnson, Optical properties of differing nanolayered structures of divalent europium doped barium fluoride thin films synthesized by pulsed laser deposition, *Optical Materials*, Volume 122, Part B, 2021, 111796, ISSN 0925-3467.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111796>

8. Medrano, A.M.; **Nieto-Pinero, Eva**; Serna, Rosalía, Crecimiento de nanocapas de bismuto por deposición de láser pulsado y su caracterización óptica, *Material-ES* 5: 26-29 (2021), ISSN: 2530-6405.

<http://hdl.handle.net/10261/263191>

Presentaciones a congresos :

1. Photonics Online Meetup, June 2020, online: Shining light on 2D MoO₃ crystals for photonic applications. Eva Nieto-Pinero, Rosalía Serna. **Póster.**

2. E-MRS Spring Meeting 2021, May 2021, online: Wide bandgap 2D MoO₃ crystals by PLD. Nieto-Pinero, Eva; Ramos, N.; Martín, Jaime; Rebollar, Esther; Galiana, Beatriz; Serna, Rosalía. **Póster.**
3. E-MRS Spring Meeting 2022, May 2022, online: Luminescence of Europium doped 2D-MoO₃ nanocrystals, E. Nieto-Pinero, A. Caño, F. Chacon, R. Serna. **Póster.**
4. MRS Spring 2023, April 2023, San Francisco (USA): High quality 2D α -MoO₃ microcrystals produced by laser processing, E. Nieto, C. Lanza, J. Martín, I. Muñoz Ochando, B. Galiana, S. López de Andrés, and R. Serna. **Póster.**
5. Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía, June 2023, Madrid (Spain): Characterization of 2D α -MoO₃ microcrystals deposited by pulsed laser deposition-based process, Eva Nieto Piñero, Isabel Muñoz Ochando, Beatriz Galiana, María del Sol López de Andrés, Rosalía Serna Galán. **Póster.**
6. Reunión binal de la Real Sociedad de Química Española, June 2023, Zaragoza (Spain): Deposition and crystallization of 2d MoO₃ microcrystals, E. Nieto, C. Lanza, J. Martín, I. Muñoz Ochando, B. Galiana, S. López de Andrés, and R. Serna. **Premio a mejor póster.**
7. XXXI GE3C 2024, January 2024, Tarragona (Spain): Molibdita nano y microcristalina: Estudio y potencial de los materiales 2D, Eva Nieto Piñero, Isabel Muñoz Ochando, Beatriz Galiana, María del Sol López de Andrés, Rosalía Serna Galán. **Presentación oral.**
8. SPIE spring 2024, April 2024, Strasbourg (France): Eu-doped 2D MoO₃ nanocrystals for integration in photonic components, Eva Nieto-Pinero, Andrés Caño, E. Briand, I. Vickridge, Rosalía Serna. **Presentación oral.**

REFERENCIAS

INTRODUCCIÓN

1. Sulleiro, M. V., Dominguez-Alfaro, A., Alegret, N., Silvestri, A. & Gómez, I. J. 2D Materials towards sensing technology: From fundamentals to applications. *Sens. Bio-Sensing Res.* **38**, (2022).
2. Xie, H. *et al.* Recent advances in the fabrication of 2D metal oxides. *iScience* **25**, 1–30 (2022).
3. Wen, W. *et al.* Recent advances in emerging 2D nanomaterials for biosensing and bioimaging applications. *Mater. Today* **21**, 164–177 (2018).
4. Theja, V. C. S., Karthikeyan, V., Musah, J. D., Wu, C. M. L. & Roy, V. A. L. *Thermoelectric properties of sulfide and selenide-based materials. Sulfide and Selenide Based Materials for Emerging Applications: Sustainable Energy Harvesting and Storage Technology* (Elsevier Ltd., 2022). doi:10.1016/B978-0-323-99860-4.00009-5.
5. Lv, L., Yang, Z., Chen, K., Wang, C. & Xiong, Y. 2D Layered Double Hydroxides for Oxygen Evolution Reaction: From Fundamental Design to Application. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–29 (2019).
6. Anasori, B., Lukatskaya, M. R. & Gogotsi, Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nat. Rev. Mater.* **2**, (2017).
7. Kim, J. H. *et al.* Van der Waals epitaxial growth of single crystal α -MoO₃ layers on layered materials growth templates. *2D Mater.* **6**, (2019).
8. Wang, S. *et al.* Two-dimensional devices and integration towards the silicon lines. *Nat. Mater.* **21**, 1225–1239 (2022).
9. Navarrete-López, A. M., Rivera-Almazo, M., Garza, J. & Vargas, R. Importance

- of one-parameter hybrid exchange-correlation functionals in band gaps of transition metal and metalloid oxides. *Theor. Chem. Acc.* **137**, 1–12 (2018).
10. Wang, S. *et al.* Electrospun-based nanofibers for sodium and potassium ion storage: Structure design for alkali metal ions with large radius. *J. Alloys Compd.* **918**, 165680 (2022).
 11. Mukovskii, Y. M. Perovskites: Resistivity Behavior. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* 6826–6834 (2001) doi:10.1016/b0-08-043152-6/01210-9.
 12. Okpara, E. C., Olatunde, O. C., Wojuola, O. B. & Onwudiwe, D. C. Applications of Transition Metal Oxides and Chalcogenides and their Composites in Water Treatment: a review. *Environ. Adv.* **11**, 100341 (2023).
 13. Wang, S. *et al.* Fiber-Based Infrasonic Sensing. *Progress in Optical Science and Photonics* vol. 9 (2020).
 14. Zheng, B. *et al.* Rare-Earth Doping in Nanostructured Inorganic Materials. *Chem. Rev.* **122**, 5519–5603 (2022).
 15. Yao, Y., Sang, D., Zou, L., Wang, Q. & Liu, C. A review on the properties and applications of WO₃ nanostructure-based optical and electronic devices. *Nanomaterials* **11**, (2021).
 16. Shabalín, I. L. *Ultra-high temperature materials I: Carbon (graphene/graphite) and refractory metals. Ultra-High Temperature Materials I: Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals* vol. 9789400775 (2014).
 17. Mendel, R. R. & Kruse, T. Cell biology of molybdenum in plants and humans. *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Res.* **1823**, 1568–1579 (2012).
 18. Lasheen, T. A., El-Ahmady, M. E., Hassib, H. B. & Helal, A. S. Molybdenum

- metallurgy review: Hydrometallurgical routes to recovery of molybdenum from ores and mineral raw materials. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **36**, 145–173 (2015).
19. Frascoli, F. & Hudson-Edwards, K. A. Geochemistry, mineralogy and microbiology of molybdenum in mining-affected environments. *Minerals* **8**, 1–18 (2018).
 20. John Emsley. *Nature's Building Blocks*. (2011).
 21. Parish, R. V. *The Metallic Elements*. (Addison-Wesley Longman, 1977).
 22. Kassavetis, S., Bellas, D. V., Abadias, G., Lidorikis, E. & Patsalas, P. Plasmonic spectral tunability of conductive ternary nitrides. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 3110 (2016).
 23. A. Louis Allred. Electronegativity values from thermochemical data. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215–221 (1961).
 24. Freitas, A. P. *et al.* Guidelines for the Molybdenum Oxidation State and Geometry from X-ray Absorption Spectroscopy at the Mo L_{2,3}-Edges. *J. Phys. Chem. C* **125**, 17761–17773 (2021).
 25. De Micco, G., Nassini, H. E. & Bohé, A. E. *Kinetics of molybdenum oxidation between 375 and 500°C. Molybdenum and its Compounds: Applications, Electrochemical Properties and Geological Implications* (2014).
 26. Zhang, C., Gao, M. C., Yang, Y. & Zhang, F. Thermodynamic modeling and first-principles calculations of the Mo-O system. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **45**, 178–187 (2014).
 27. Concepción, O. & de Melo, O. The versatile family of molybdenum oxides:

- synthesis, properties, and recent applications. *J. Phys. Condens. Matter* **35**, (2023).
28. Kruglova, A. G. Tugarinovite, MoO_2 , a new hypogene molybdenum mineral. *Int. Geol. Rev.* **24**, 617–620 (1982).
 29. Kim, J. H. *et al.* van der Waals epitaxial growth of single crystal α - MoO_3 layers on layered materials growth templates. *2D Mater.* **6**, 015016 (2018).
 30. Mariotti, D., Lindström, H., Bose, A. C. & Ostrikov, K. Monoclinic β - MoO_3 nanosheets produced by atmospheric microplasma: Application to lithium-ion batteries. *Nanotechnology* **19**, (2008).
 31. Ramana, C. V., Troitskaia, I. B., Atuchin, V. V., Ramos, M. & Ferrer, D. Electron microscopy characterization of hexagonal molybdenum trioxide (MoO_3) nanorods. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **28**, 726–729 (2010).
 32. Dieterle, M., Weinberg, G. & Mestl, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides - Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 812–821 (2002).
 33. Seguin, L., Figlarz, M., Cavagnat, R. & Lassègues, J. C. Infrared and Raman spectra of MoO_3 molybdenum trioxides and $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **51**, 1323–1344 (1995).
 34. Scanlon, D. O. *et al.* Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO_3 and MoO_2 . *J. Phys. Chem. C* **114**, 4636–4645 (2010).

35. Zheng, B., Wang, Z., Chen, Y., Zhang, W. & Li, X. Centimeter-sized 2D α -MoO₃ single crystal: growth, Raman anisotropy, and optoelectronic properties. *2D Mater.* **5**, 045011 (2018).
36. Huang, P. R., He, Y., Cao, C. & Lu, Z. H. Impact of lattice distortion and electron doping on α -MoO₃ electronic structure. *Sci. Rep.* **4**, (2014).
37. Nazri, G. A. & Julien, C. Far-infrared and Raman studies of orthorhombic MoO₃ single crystal. *Solid State Ionics* **53–56**, 376–382 (1992).
38. Kihlberg, L. Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum trioxide. *Ark Kemi* **21**, 357 (1963).
39. Mitoraj, M. P. & Michalak, A. On the asymmetry in molybdenum-oxygen bonding in the MoO₃ structure: ETS-NOCV analysis. *Struct. Chem.* **23**, 1369–1375 (2012).
40. Molina-Mendoza, A. J. *et al.* Centimeter-Scale Synthesis of Ultrathin Layered MoO₃ by van der Waals Epitaxy. *Chem. Mater.* **28**, 4042–4051 (2016).
41. de Castro, I. A. *et al.* Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Adv. Mater.* **29**, 1–31 (2017).
42. Cauduro, A. L. F. *et al.* Crystalline Molybdenum Oxide Thin-Films for Application as Interfacial Layers in Optoelectronic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 7717–7724 (2017).
43. Bortoti, A. A., Gavanski, A. de F., Velazquez, Y. R., Galli, A. & de Castro, E. G. Facile and low cost oxidative conversion of MoS₂ in α -MoO₃: Synthesis, characterization and application. *J. Solid State Chem.* **252**, 111–118 (2017).
44. Santos, G. *et al.* Design of Switchable On/Off Subpixels for Primary Color

- Generation Based on Molybdenum Oxide Gratings. *Phys. (College. Park. Md)*. **3**, 655–663 (2021).
45. Novak, T. G. *et al.* 2D MoO₃Nanosheets Synthesized by Exfoliation and Oxidation of MoS₂for High Contrast and Fast Response Time Electrochromic Devices. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 11276–11282 (2020).
46. da Silva Júnior, M. G. *et al.* A Brief Review of MoO₃ and MoO₃-Based Materials and Recent Technological Applications in Gas Sensors, Lithium-Ion Batteries, Adsorption, and Photocatalysis. *Materials (Basel)*. **16**, (2023).
47. Galatsis, K. *et al.* Comparison of single and binary oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ sol-gel gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **83**, 276–280 (2002).
48. Zhu, Y. *et al.* Nanostructured MoO₃ for efficient energy and environmental catalysis. *Molecules* **25**, 1–26 (2020).
49. Wei, C. *et al.* Polarization Reflector/Color Filter at Visible Frequencies via Anisotropic α -MoO₃. *Adv. Opt. Mater.* **8**, 2–7 (2020).
50. Andres-Penares, D., Brotons-Gisbert, M., Bonato, C., Sánchez-Royo, J. F. & Gerardot, B. D. Optical and dielectric properties of MoO₃nanosheets for van der Waals heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **119**, (2021).
51. Lee, Y. J., Nichols, W. T., Kim, D. G. & Kim, Y. Do. Chemical vapour transport synthesis and optical characterization of MoO₃ thin films. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, (2009).
52. Akin, Ü. & Şafak, H. Thickness dependence of dispersion parameters of the MoO_x thin films prepared using the vacuum evaporation technique. *J. Alloys Compd.* **647**, 146–151 (2015).

53. Bica De Moraes, M. A. *et al.* Molybdenum Oxide Thin Films Obtained by the Hot-Filament Metal Oxide Deposition Technique. *Chem. Mater.* **16**, 513–520 (2004).
54. Koike, K. *et al.* Characteristics of MoO₃ films grown by molecular beam epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, (2014).
55. Smith, A. M. & Nie, S. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Acc. Chem. Res.* **43**, 190–200 (2010).
56. Morales-Luna, M., Tomás, S. A., Arvizu, M. A., Pérez-González, M. & Campos-Gonzalez, E. The evolution of the Mo⁵⁺ oxidation state in the thermochromic effect of MoO₃ thin films deposited by rf magnetron sputtering. *J. Alloys Compd.* **722**, 938–945 (2017).
57. Puebla, S. *et al.* In-plane anisotropic optical and mechanical properties of two-dimensional MoO₃. *npj 2D Mater. Appl.* **5**, 1–7 (2021).
58. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical constants of transition metals. *Phys. Rev. B* **9**, 5056–5070 (1974).
59. Lajaunie, L., Boucher, F., Dessapt, R. & Moreau, P. Strong anisotropic influence of local-field effects on the dielectric response of α -MoO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 3–6 (2013).
60. Hilfiker, J. N., Hong, N. & Schoeche, S. Mueller matrix spectroscopic ellipsometry. *Adv. Opt. Technol.* **11**, 59–91 (2022).
61. Liu, Y. C., Hsieh, J. H. & Tung, S. K. Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models. *Thin Solid Films* **510**, 32–38 (2006).

62. Toudert, J. *et al.* Unveiling the Far Infrared-to-Ultraviolet Optical Properties of Bismuth for Applications in Plasmonics and Nanophotonics. *J. Phys. Chem. C* **121**, 3511–3521 (2017).
63. Toudert, J. *et al.* Unveiling the Far Infrared-to-Ultraviolet Optical Properties of Bismuth for Applications in Plasmonics and Nanophotonics. *J. Phys. Chem. C* **121**, 3511–3521 (2017).
64. Vogel, D. J. & Kilin, D. S. First-Principles Treatment of Photoluminescence in Semiconductors. *J. Phys. Chem. C* **119**, 27954–27964 (2015).
65. Tebyetekerwa, M. *et al.* Mechanisms and applications of steady-state photoluminescence spectroscopy in two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *ACS Nano* **14**, 14579–14604 (2020).
66. Mukamil, S. *et al.* Photoluminescence and optical transition investigations of europium doped bismuth borate glasses for laser and LEDs applications. *Optik (Stuttg)*. **273**, 170351 (2023).
67. Navas, I., Vinodkumar, R. & Mahadevan Pillai, V. P. Self-assembly and photoluminescence of molybdenum oxide nanoparticles. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **103**, 373–380 (2011).
68. Joya, M. R., Alfonso, J. E. & Moreno, L. C. Photoluminescence and Raman studies of α -MoO₃ doped with erbium and neodymium. *Curr. Sci.* **116**, 1690–1695 (2019).
69. Runowski, M. *et al.* Eu³⁺ and Tb³⁺ doped LaPO₄ nanorods, modified with a luminescent organic compound, exhibiting tunable multicolour emission. *RSC Adv.* **4**, 46305–46312 (2014).

70. G. Liu, B. J. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer Series in Materials Science vol. 83 (Springer US, 2005).
71. Li, M., Wang, C., Wang, D. & Li, J. Structure-Dependent Photoluminescence of Europium(III) Coordination Oligomeric Silsesquioxane: Synthesis and Mechanism. *ACS Omega* **6**, 227–238 (2021).
72. Mariscal, A. *et al.* Europium monoxide nanocrystalline thin films with high near-infrared transparency. *Appl. Surf. Sci.* **456**, 980–984 (2018).
73. Camps, I., Mariscal, A., Calvo-Barrio, L. & Serna, R. White Cathodoluminescence Emission from Eu-Doped SiAlON Thin Films. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **215**, 1–6 (2018).
74. Puebla, S., Mariscal-Jimenez, A., Munuera, C. & Castellanos-gomez, A. Optical-Based Thickness Measurement of MoO₃ Nanosheets. *Nanomaterials* **10**, 1272 (2020).
75. Camps, I., Mariscal, A. & Serna, R. Preparation and broadband white emission of Eu-doped thin films based on SiAlON. *J. Lumin.* **191**, 97–101 (2017).
76. Garcia-Pardo, M., Nieto-Pinero, E., Petford-Long, A. K., Serna, R. & Toudert, J. Active analog tuning of the phase of light in the visible regime by bismuth-based metamaterials. *Nanophotonics* **9**, 885–896 (2020).
77. Nieto-Pinero, E. *et al.* Exploring OH incorporation pathways in pulsed laser deposited EuOOH thin films. *Appl. Surf. Sci.* **670**, 0–5 (2024).

MÉTODO EXPERIMENTAL

1. Christen, H. M. & Eres, G. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, (2008).
2. Quesada, A., del Campo, A. & Fernández, J. F. Sintering behaviour and translucency of dense Eu₂O₃ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 1803–1808 (2014).
3. Mariscal-Jiménez, A. *et al.* Photoluminescence and Stoichiometry Correlation in Nanocrystalline EuO xThin Films: Tunable Color Emission. *J. Phys. Chem. C* **124**, 15434–15439 (2020).
4. Camps, I., Mariscal, A., Calvo-Barrio, L. & Serna, R. White Cathodoluminescence Emission from Eu-Doped SiAlON Thin Films. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **215**, 1–6 (2018).
5. Myerlas, R. Key Parameters of Pulsed Laser Deposition for Solid Electrolyte Thin Film Growth. *Int. J. Adv. Eng. Technol.* **10**, 46–51 (2017).
6. Zheng, B. *et al.* Rare-Earth Doping in Nanostructured Inorganic Materials. *Chem. Rev.* **122**, 5519–5603 (2022).
7. Wieser, M. E. & Berglund, M. Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **81**, 2131–2156 (2009).
8. Budai, J., Hanyecz, I., Szilágyi, E. & Tóth, Z. Ellipsometric study of SixC films: Analysis of Tauc-Lorentz and Gaussian oscillator models. *Thin Solid Films* **519**, 2985–2988 (2011).
9. Liu, Y. C., Hsieh, J. H. & Tung, S. K. Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models. *Thin Solid Films* **510**, 32–38 (2006).

10. Hussain, Z. Optical and electrochromic properties of annealed lithium-molybdenum-bronze thin films. *J. Electron. Mater.* **31**, 615–630 (2002).
11. McNamara, K., Fursa, D. V. & Bray, I. Efficient calculation of Rayleigh and Raman scattering. *Phys. Rev. A* **98**, 43435 (2018).
12. Harrington, G. F. & Santiso, J. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *J. Electroceramics* **47**, 141–163 (2021).
13. Kobayashi, S. X-ray thin-film measurement techniques IV: In-plane XRD measurements. *Rigaku J.* **26**, 3 (2010).
14. Iwai, H., Hammond, J. S. & Tanuma, S. Recent Status of Thin Film Analyses by XPS. *J. Surf. Anal.* **15**, 264–270 (2009).
15. Briggs, D. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Handb. Adhes. Second Ed.* 621–622 (2005) doi:10.1002/0470014229.ch22.
16. Xia, B., Ganem, J. J., Steydli, S., Tancrez, H. & Vickridge, I. RBS and NRA analysis for films with high growth rate prepared by atomic layer deposition. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **489**, 20–25 (2021).
17. Wu, X., Seyeux, A., Vickridge, I., Voyshnis, S. & Marcus, P. ToF-SIMS and ERDA study of hydrogen and deuterium in nickel-base alloys oxidized in water. *Corros. Sci.* **140**, 151–158 (2018).
18. Chen, Y. *et al.* Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **16**, 30223–30250 (2015).

DEPÓSITO Y CRISTALIZACIÓN

1. Sian, T. S. & Reddy, G. B. Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **82**, 375–386 (2004).
2. Mariscal, A. *et al.* Europium monoxide nanocrystalline thin films with high near-infrared transparency. *Appl. Surf. Sci.* **456**, 980–984 (2018).
3. De Melo, O. *et al.* Optical and electrical properties of MoO₂ and MoO₃ thin films prepared from the chemically driven isothermal close space vapor transport technique. *J. Phys. Condens. Matter* **31**, (2019).
4. Deb, S. K. & Chopoorian, J. A. Optical properties and color-center formation in thin films of molybdenum trioxide. *J. Appl. Phys.* **37**, 4818–4825 (1966).
5. Serna, R., de Sande, J. C. G., Ballesteros, J. M. & Afonso, C. N. Spectroscopic ellipsometry of composite thin films with embedded Bi nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **84**, 4509–4516 (1998).
6. De Sande, J. C. G. *et al.* Refractive index of Ag nanocrystals composite films in the neighborhood of the surface plasmon resonance. *J. Appl. Phys.* **91**, 1536–1541 (2002).
7. Camps, I., Mariscal, A. & Serna, R. Preparation and broadband white emission of Eu-doped thin films based on SiAlON. *J. Lumin.* **191**, 97–101 (2017).
8. Mariscal, A. *et al.* Tuning Eu 3+ emission in europium sesquioxide films by changing the crystalline phase. *Appl. Surf. Sci.* **374**, 71–76 (2016).
9. Mariscal-Jiménez, A. *et al.* Photoluminescence and Stoichiometry Correlation in Nanocrystalline EuO xThin Films: Tunable Color Emission. *J. Phys. Chem. C* **124**, 15434–15439 (2020).

10. Camps, I. *et al.* Evidencing early pyrochlore formation in rare-earth doped TiO₂ nanocrystals: Structure sensing via VIS and NIR Er³⁺ light emission. *J. Alloys Compd.* **735**, 2267–2274 (2018).
11. Enríquez, E., Mariscal, A., Serna, R. & Fernández, J. F. Transparent high conductive Titanium oxynitride nanofilms obtained by nucleation control for sustainable optoelectronics. *Appl. Surf. Sci.* **574**, 151631 (2022).
12. Pereira, A., Laplante, F., Chaker, M. & Guay, D. Functionally modified macroporous membrane prepared by using pulsed laser deposition. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 443–450 (2007).
13. Afonso, C. N. *et al.* Vacuum versus gas environment for the synthesis of nanocomposite films by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **69**, S201–S207 (1999).
14. Puebla, S., Mariscal-Jimenez, A., Munuera, C. & Castellanos-gomez, A. Optical-Based Thickness Measurement of MoO₃ Nanosheets. *Nanomaterials* **10**, 1272 (2020).
15. Sinaim, H. *et al.* Free-polymer controlling morphology of α -MoO₃ nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties. *J. Alloys Compd.* **516**, 172–178 (2012).
16. Kihlberg, L. Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum trioxide. *Ark Kemi* **21**, 357 (1963).
17. Sunagawa, I. Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bull. Mineral.* **104**, 81–87 (1981).

18. Zheng, B., Wang, Z., Chen, Y., Zhang, W. & Li, X. Centimeter-sized 2D α -MoO₃ single crystal: growth, Raman anisotropy, and optoelectronic properties. *2D Mater.* **5**, 045011 (2018).
19. Kumar Singh Patel, S. *et al.* Synthesis of α -MoO₃ nanofibers for enhanced field-emission properties. *Adv. Mater. Lett.* **9**, 585–589 (2018).
20. Puebla, S. *et al.* In-plane anisotropic optical and mechanical properties of two-dimensional MoO₃. *npj 2D Mater. Appl.* **5**, 1–7 (2021).
21. Christen, H. M. & Eres, G. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, (2008).
22. Birnie, D. P. Optical video interpretation of interference colors from thin transparent films on silicon. *Mater. Lett.* **58**, 2795–2800 (2004).
23. Myerlas, R. Key Parameters of Pulsed Laser Deposition for Solid Electrolyte Thin Film Growth. *Int. J. Adv. Eng. Technol.* **10**, 46–51 (2017).
24. Kawwam, M. & Lebbou, K. The influence of deposition parameters on the structural quality of PLD-grown GaN/sapphire thin films. *Appl. Surf. Sci.* **292**, 906–914 (2014).
25. F. Hubert. Les minéraux du Mont des Groseilliers, Blaton, Hainaut, Belgique ou le paradis des micromonteurs. *Assoc. des micro-monteurs minéraux, Montigny-le-Tilleul* (2008).

CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL

1. Song, L. X. *et al.* Formation, structure and physical properties of a series of α -MoO₃ nanocrystals: From 3D to 1D and 2D. *CrystEngComm* **14**, 2675–2682 (2012).
2. Dasgupta, B. *et al.* Detrimental effects of oxygen vacancies in electrochromic molybdenum oxide. *J. Phys. Chem. C* **119**, 10592–10601 (2015).
3. Inzani, K. *et al.* Electronic properties of reduced molybdenum oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 9232–9245 (2017).
4. Li, Y. *et al.* Synthesis of Mo₄O₁₁@MoO₃ nanobelts and their improved sensing performance to NO₂ gas. *Mater. Res. Express* **6**, (2019).
5. Kim, T. *et al.* Exploring oxygen-affinity-controlled TaN electrodes for thermally advanced TaOx bipolar resistive switching. *Sci. Rep.* **8**, 1–10 (2018).
6. Deb, S. K. & Chopoorian, J. A. Optical properties and color-center formation in thin films of molybdenum trioxide. *J. Appl. Phys.* **37**, 4818–4825 (1966).
7. Frankcombe, T. J. & Liu, Y. Interpretation of Oxygen 1s X-ray Photoelectron Spectroscopy of ZnO. *Chem. Mater.* **35**, 5468–5474 (2023).
8. Idriss, H. On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531–532 eV attributed to oxygen vacancies in photo- and electro-catalysts for water splitting and other materials applications. *Surf. Sci.* **712**, 2–7 (2021).
9. Caño, A. *et al.* High quality optically active and integrable EuOOH films prepared by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* **640**, 20–23 (2023).
10. Stojilovic, N. Why can't we see hydrogen in X-ray photoelectron spectroscopy? *J. Chem. Educ.* **89**, 1331–1332 (2012).

11. Torres-Costa, V., Martín-Palma, R. J., Paszti, F., Climent-Font, A. & Martínez-Duart, J. M. In-depth RBS study of optical layers based on nanostructured silicon. *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 2521–2525 (2006).
12. Escobar Galindo, R., Gago, R., Duda, D. & Palacio, C. Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: A comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES. *Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 2725–2740 (2010).
13. Roessler, W., Primetzhofer, D. & Bauer, P. Analysis of Mo/Si multilayers by means of RBS. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **317**, 126–129 (2013).
14. Vickridge, I. C. *et al.* Oxygen isotopic exchange occurring during dry thermal oxidation of 6H SiC. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **190**, 574–578 (2002).
15. Gomez-San Roman, R., Pérez Casero, R., Maréchal, C., Enard, J. P. & Perrière, J. ¹⁸O isotopic tracer studies of the laser ablation of Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈. *J. Appl. Phys.* **80**, 1787–1793 (1996).
16. Caño, A. *et al.* High quality optically active and integrable EuOOH films prepared by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* **640**, 158236 (2023).
17. Mariscal-jimenez, A. *et al.* Applied Surface Science Exploring OH incorporation pathways in pulsed laser deposited EuOOH thin films. **670**, 0–5 (2024).

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

1. Lajaunie, L., Boucher, F., Dessapt, R. & Moreau, P. Strong anisotropic influence of local-field effects on the dielectric response of α -MoO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 3–6 (2013).
2. Kim, J. H. *et al.* Van der Waals epitaxial growth of single crystal α -MoO₃ layers on layered materials growth templates. *2D Mater.* **6**, (2019).
3. Kakiuchida, H., Okada, M., Yamada, Y. & Tazawa, M. Ellipsometric study of the electronic behaviors of titanium-vanadium dioxide (Ti_xV_{1-x}O₂) films for $0 \leq x \leq 1$ during semiconductive-to-metallic phase transition. *Appl. Phys. Lett.* **118**, 0–6 (2021).
4. Weaver, J. H., Olson, C. G. & Lynch, D. W. Optical properties of crystalline tungsten. *Phys. Rev. B* **12**, 1293–1297 (1975).
5. Pflüger, J. & Fink, J. Determination of Optical Constants by High-Energy, Electron-Energy-Loss Spectroscopy (EELS). in *Handbook of Optical Constants of Solids* (ed. Palik, E. D.) 293–311 (Elsevier, 1997). doi:10.1016/B978-012544415-6.50055-8.
6. Andres-Penares, D., Brotons-Gisbert, M., Bonato, C., Sánchez-Royo, J. F. & Gerardot, B. D. Optical and dielectric properties of MoO₃nanosheets for van der Waals heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **119**, (2021).
7. Ma, W. *et al.* In-plane anisotropic and ultra-low-loss polaritons in a natural van der Waals crystal. *Nature* **562**, 557–562 (2018).
8. Puebla, S. *et al.* In-plane anisotropic optical and mechanical properties of two-dimensional MoO₃. *npj 2D Mater. Appl.* **5**, 1–7 (2021).

- Petronijevic, E. *et al.* Extrinsic Chirality and Circular Dichroism at Visible Frequencies Enabled by Birefringent α -MoO₃ Nanoscale-Thick Films: Implications for Chiro-Optical Control. *ACS Appl. Nano Mater.* **5**, 5609–5616 (2022).
- Hilfiker, J. N., Hong, N. & Schoeche, S. Mueller matrix spectroscopic ellipsometry. *Adv. Opt. Technol.* **11**, 59–91 (2022).
- Puebla, S., Mariscal-Jimenez, A., Munuera, C. & Castellanos-gomez, A. Optical-Based Thickness Measurement of MoO₃ Nanosheets. *Nanomaterials* **10**, 1272 (2020).
- Larciprete, M. C. *et al.* Large-area polycrystalline α -MoO₃ thin films for IR photonics. *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2023) doi:10.1088/1361-6463/ad18f6.

DOPADO CON IONES DE EUROPIO Y ESTUDIO DE LA FOTOLUMINISCENCIA

- Navas, I., Vinodkumar, R. & Mahadevan Pillai, V. P. Self-assembly and photoluminescence of molybdenum oxide nanoparticles. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **103**, 373–380 (2011).
- De Melo, O. *et al.* Optical and electrical properties of MoO₂ and MoO₃ thin films prepared from the chemically driven isothermal close space vapor transport technique. *J. Phys. Condens. Matter* **31**, (2019).
- Company, A. C. Physical properties of a transition metal oxide: optical and photoelectric properties of single crystal and thin film molybdenum trioxide. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **304**, 211–231 (1968).

4. Camps, I. *et al.* Evidencing early pyrochlore formation in rare-earth doped TiO₂ nanocrystals: Structure sensing via VIS and NIR Er³⁺ light emission. *J. Alloys Compd.* **735**, 2267–2274 (2018).
5. Caño, A. *et al.* High quality optically active and integrable EuOOH films prepared by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* **640**, 158236 (2023).
6. Borlaf, M., Colomer, M. T., Moreno, R. & Ortiz, A. L. Effect of Er³⁺ doping on the thermal stability of TiO₂ nanoparticulate xerogels. *J. Nanoparticle Res.* **15**, (2013).
7. Arbiol, J. *et al.* Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition. *J. Appl. Phys.* **92**, 853–861 (2002).
8. Nandy, A. & Pradhan, S. K. Effects of monovalent cation doping on the structure, microstructure, lattice distortion and magnetic behavior of single crystalline NdMnO₃ compounds. *Dalt. Trans.* **44**, 17229–17240 (2015).
9. Marlene C. Morris, Howard F. McMurdie, Eloise H. Evans, . ZOBoris Paretzkin, Harry S. Parker, and N. P. P. *Standard x-ray diffraction powder patterns.* *Nature* vol. 178 (1956).
10. Kim, D. *et al.* Blue-silica by Eu²⁺-activator occupied in interstitial sites. *RSC Adv.* **5**, 74790–74801 (2015).
11. Camps, I., Mariscal, A., Calvo-Barrio, L. & Serna, R. White Cathodoluminescence Emission from Eu-Doped SiAlON Thin Films. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **215**, 1–6 (2018).
12. Gomez-Rodriguez, P. *et al.* Toward white light emission from plasmonic-luminescent hybrid nanostructures. *Nanophotonics* **10**, 3995–4007 (2021).

13. Shinde, K. N. Luminescence in Eu²⁺ and Ce³⁺ doped SrCaP₂O₇ phosphors. *Results Phys.* **7**, 178–182 (2017).
14. Mukamil, S. *et al.* Photoluminescence and optical transition investigations of europium doped bismuth borate glasses for laser and LEDs applications. *Optik (Stuttg.)* **273**, 170351 (2023).
15. Mariscal, A. *et al.* Tuning Eu³⁺ emission in europium sesquioxide films by changing the crystalline phase. *Appl. Surf. Sci.* **374**, 71–76 (2016).
16. Mariscal-jimenez, A. *et al.* Applied Surface Science Exploring OH incorporation pathways in pulsed laser deposited EuOOH thin films. **670**, 0–5 (2024).
17. Łażewski, J. *et al.* Lattice Dynamics and Structural Phase Transitions in Eu₂O₃. *Inorg. Chem.* **60**, 9571–9579 (2021).