



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT)

***ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS EN PELÍCULAS DE
TRIÓXIDO DE MOLIBDENO OBTENIDAS POR ATOMIZACIÓN PIROLÍTICA Y
EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA ELÉCTRICA EN LA DETECCIÓN DE
MONÓXIDO DE CARBONO***

M. Sc. Héctor Mauricio Martínez Camargo

Tesis presentada para optar al título de: **Doctor en Ciencias-Física**

Bogotá, Colombia

Diciembre 6 de 2013

***ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS EN PELÍCULAS DE
TRIÓXIDO DE MOLIBDENO OBTENIDAS POR ATOMIZACIÓN PIROLÍTICA Y
EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA ELÉCTRICA EN LA DETECCIÓN DE
MONÓXIDO DE CARBONO***

M. Sc. Héctor Mauricio Martínez Camargo

Tesis presentada para optar al título de: **Doctor en Ciencias-Física**

Dr. Sc. Néstor Jaime Torres Salcedo.

Universidad Nacional de Colombia

Director de Tesis

Jurados:

José Guzmán Mendoza.

Instituto Politécnico Nacional de México.

Jairo Roa Rojas.

Universidad Nacional de Colombia.

Anderson Dussan Cuenca.

Universidad Nacional de Colombia.

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

6 de diciembre de 2013

"A mi mamá. A Nancy, Dago y Monis"

Agradecimientos

A Jaime por su acertada dirección, permanente apoyo y paciencia durante el transcurso del estudio. Luis Demetrio por su disposición a discutir y asesorar en los aspectos teóricos o experimentales que se desarrollaron durante el trabajo. Jaime y Demetrio gracias por sus ideas y su confianza.

A la UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA por darme la oportunidad de hacer mis estudios de doctorado.

Marcela, gracias porque a pesar de sus ocupaciones me respaldó en todo momento. Orlando, gracias porque desde lejos también fue un soporte indispensable para mí.

A Mario Rodríguez por sus aportes a este trabajo y hospitalidad durante la pasantía. A la Dra. Antonieta Mondragón por su colaboración en la espectroscopia Raman. A la Dra. Alicia del Real por su colaboración en la toma de las micrografías por Microscopia Electrónica de Barrido.

A los profesores del Departamento de Física con los que tuve la oportunidad de compartir y aprender: Fabio, Edgar, David, Jairo, Frank, Carlos, Jhon,... a Luis Carlos Moreno del Departamento de Química.

A compañeros del grupo GMAT por su apoyo.

A los empleados del taller de mecánica fina del Departamento de Física por su colaboración.

A mi esposa e hijos por su comprensión.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
DIRECCIÓN ÁREA CURRICULAR DE FÍSICA

**ACTA DE SUSTENTACION DE TESIS N° 004
DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICA**

TÍTULO DE LA TESIS: “Estudio de propiedades ópticas y eléctricas de películas de Trióxido de molibdeno obtenidas por atomización pirolítica y evaluación de la respuesta eléctrica en la detección de monóxido de carbono”

ESTUDIANTE: HÉCTOR MAURICIO MARTÍNEZ CAMARGO

C.C. 19479235

DIRECTOR: Néstor Jaime Torres Salcedo - profesor Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia.

CODIRECTOR:

Jurados nombrados mediante Acta de Consejo de Facultad N° 035 de fecha 3 de octubre de 2013.

1. José Guzmán Mendoza - Instituto Politécnico Nacional de México
2. Jairo Roa Rojas - Universidad Nacional de Colombia
3. Anderson Dussan Cuenca - Universidad Nacional de Colombia

COORDINADOR: Profesor Freddy Alberto Monroy Ramírez

FECHA: 06 de diciembre de 2013

HORA: 10:00 am.

LUGAR: Edificio 405 salón 217

CALIFICACIÓN: Después de analizar el trabajo escrito y participar en la sesión de sustentación, en nuestra calidad de Jurado Calificador hemos decidido otorgar a esta tesis la calificación:

APROBADO

REPROBADO

Por unanimidad recomendamos otorgar distinción

MERITORIA*

LAUREADA*

NINGUNA

*Véase formato anexo.

1/2




UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

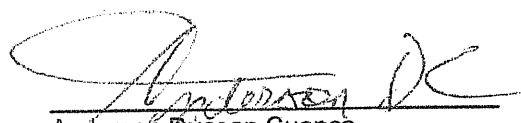
SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
DIRECCIÓN ÁREA CURRICULAR DE FÍSICA

OBSERVACIONES


JURADO CALIFICADOR


José Guzmán Méndez
Pasaporte G03376445


Jairo Roa Rojas
C.C. 91229826


Anderson Dússan Cuenca
C.C. 7687756.

El coordinador de la sesión de la sustentación, representante del Comité Asesor del Programa, da fé del cumplimiento de lo estipulado en el Numeral b del Artículo 21 del Acuerdo 033 de 2008 del CSU.


Freddy Alberto Monroy Ramírez
C.C. 19445596

Resumen

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

Uno de los materiales estudiados por el grupo es el trióxido de Molibdeno, MoO_3 . Inicialmente se produjeron películas por evaporación asistida con láser de dióxido de Carbono CO_2 . Continuando con el estudio de este material se presenta este trabajo de tesis, que consistió en producir las películas delgadas por la técnica de atomización pirolítica, con el fin de determinar cómo influyen los parámetros de depósito sobre las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas del material depositado, analizar sus características y determinar la posible aplicación tecnológica.

El punto de partida de este proyecto fue el diseño e implementación del equipo para el crecimiento de películas delgadas de buena calidad y reproducibles, que permitiera tener un control apropiado de los parámetros de depósito y que fuera económicamente asequible. De manera que ahora con el equipo construido es posible crecer películas delgadas a partir de diferentes tipos de compuestos, obteniendo óptimos resultados para el estudio y utilización de las mismas.

El depósito de películas de MoO_3 , bajo la técnica de atomización pirolítica, se realizó a partir de solución de heptamolibdato de Amonio 4-hidratado, a temperaturas de sustrato de 423, 473, 523, 573, 623 y 673 K y con variaciones de la cantidad de solución asperjada de 5, 10, 20 y 40 ml.

Mediante las técnicas de Difracción de Rayos X y espectrometría Raman, se identificó que a temperaturas de sustrato inferior a 523 K se obtiene la fase di-hidratada del trióxido, $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$. A temperaturas de sustrato superiores a 573 K se obtiene la fase α - MoO_3 policristalina, y a temperaturas de sustrato mayores se presenta un crecimiento

preferencial en la películas a lo largo de la dirección $(0k0)$. Para todas las temperaturas de depósito estudiadas en las películas se obtuvieron granos de dimensión nanométrica. La caracterización morfológica permitió identificar la coexistencia de dos tipos de estructuras, la primera corresponde a la dejada por la gota proveniente de la aspersion al golpear el sustrato, esta estructura es de forma desordenada con tamaños de poro del orden de las micras, estructura micrométrica, el segundo tipo de estructura que está inmersa dentro de la micrométrica, se debe a los granos que se forman durante el crecimiento de la película, estructura nanométrica con tamaños de grano desde las decenas hasta las centenas de nanómetros.

Con base en los espectros de transmisión experimentales de la luz en las películas, desde los 290 nm hasta los 2500 nm, y su simulación, donde se utilizó el modelo de transmisión de luz en una película delgada, la ley de Beer y el modelo de oscilador de Wemple-Didomenico, se determinaron las constantes ópticas de las películas: índice de refracción, coeficiente de absorción y la brecha de energía, esta última varió entre 3,0 y 3,85 eV, adicionalmente se identificaron centros de absorción ubicados cerca de los 900nm ($\sim 1,4$ eV) y en ~ 2200 nm ($\sim 0,56$ eV).

La resistencia eléctrica para este tipo de películas se obtuvo desde 10^4 hasta 10^{13} Ω , valor que llega a reducirse entre dos y cinco órdenes de magnitud respectivamente, con el aumento de la temperatura en el rango estudiado.

A temperaturas altas (entre ~ 273 K y 473 K), la conducción es dominada por los estados en la banda de conducción, mientras que a bajas temperaturas (< 273 K) y para las películas depositadas a temperatura de sustrato inferior a 523 K, la conducción depende predominantemente de los estados localizados. La energía de activación en el rango de alta temperatura se encontró entre 0,1 y 0,9 eV y en todos los casos disminuyó con el aumento de la temperatura de sustrato, indicando que con el aumento de la temperatura de sustrato la diferencia de energía entre los estados donores y el piso de la banda de conducción se hace menor.

El estudio contempló la evaluación de la respuesta eléctrica en la detección de CO y de H₂O de las películas delgadas de MoO₃. Debido a que las películas depositadas por atomización pirolítica son promisorias para ser utilizadas como elementos en la

fabricación de dispositivos sensores de gas, se hizo un análisis del comportamiento eléctrico de las películas al ser expuestas independientemente al CO y al vapor de H₂O y se buscó su relación con las características morfológicas de la superficie de la película y las características estructurales (fase α -MoO₃ y tamaño de grano). En esta etapa se identificaron las condiciones de depósito de las películas que presentaron mejor respuesta eléctrica (sensitividad) al ser expuesta a las atmósferas mencionadas.

Finalmente, con base en la característica I-V mostrada por algunas de las películas, relaciones no lineales entre la corriente y el voltaje, se propuso un modelo granular de conducción eléctrica que explica de manera satisfactoria este comportamiento.

Abstract

Since its beginning in 2006, the Materials with Technological Applications Group of the Department of Physics, National University of Colombia, has been conducting research into the preparation and characterization of thin films of different materials.

One of the materials studied is molybdenum trioxide, MoO_3 . The group initially produced films through laser-assisted evaporation of carbon dioxide, CO_2 . Continuing the study of this material, in the present paper we produce thin films using the spray pyrolysis technique, in order to determine the influence of deposition parameters on their structural, morphological, optical, and electrical properties, analyzing their characteristics and visualizing the technological applications.

The project started with the design and the implementation of low-cost equipment for the preparation of reproducible thin films of good quality that would allow appropriate control of the deposit parameters. So now, with the equipment having been constructed, it is possible to grow thin films from various types of compounds, obtaining excellent results for the study.

MoO_3 films were prepared using the spray pyrolysis technique with an ammonium heptamolybdate 4-hydrated solution. The samples were prepared at substrate temperatures of 423, 473, 523, 573, 623, and 673 K, and with amounts of spray solution of 5, 10, 20 and 40 ml.

Structural characterization of the samples was performed using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The thin films prepared at temperatures below 523 K exhibited a molybdenum oxide dihydrate ($\text{MoO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$) phase. At temperatures higher than 573 K, a polycrystalline of $\alpha\text{-MoO}_3$ is obtained, and it exhibits a preferential growth in the direction $[0k0]$.

For all substrate temperatures, the films were made up of nanometer-sized grains. Morphological characterization identified the coexistence of two types of structures. The first is due to a drop falling and hitting the substrate. This structure consists of pore sizes

on the order of microns, "micrometric structure"; the second type of structure is immersed within the first and is due to the grains that are formed during film growth, "nanoscale structure", with grain sizes from tens to hundreds of nanometers.

Based on the experimental spectra of the light transmission in the films, from 290 nm up to 2500nm, and the simulation, where the model of light transmission for a thin film, Beer's law, and the oscillator model Wemple-Didomenico was used, we determined the optical constants of the films: refractive index, absorption coefficient and the energy gap. The latter varied between 3.0 and 3.85 eV, and additional absorption centers were identified near 900 nm (~ 1.4 eV) and ~ 2200 nm (~ 0.56 eV).

The electrical resistance for these films was determined to be from 10^4 to 10^{13} Ω , and with the increase of temperature over the studied range; the resistance is reduced from two to five orders of magnitude, respectively.

At high temperatures (between ~ 273 K and 473 K), the electrical conductivity is dominated by states in the conduction band, while at low temperatures (<273 K) and for thin films deposited below substrate temperature 523 K, the conductivity depends predominantly on localized states. The activation energy in the high temperature range was between 0.1 and 0.9 eV, and in all cases decreased with increasing substrate temperature, indicating that with increasing substrate temperature, the energy difference between donor states and the floor of the conduction band becomes smaller.

We studied the evaluation of the electric response with the detection of CO and H₂O in MoO₃ thin films. Because films deposited through spray pyrolysis are promising for use as components in the manufacture of gas sensors, analysis was performed on the electrical behavior of the films when exposed separately to CO and H₂O steam, and their relation to the morphologic and structural characteristics (α -MoO₃ and grain size) was determined. At this stage, the deposition conditions of the films that exhibited better electrical response (sensitivity) when exposed to CO or H₂O atmosphere were identified.

Finally, based on the nonlinear relationships between current and voltage that are shown by some of the films, we proposed a granular electrical conduction model that explains this behavior satisfactorily.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XVI
Lista de tablas.....	XIX
Introducción	21
1 Marco Teórico	23
1.1 Propiedades físicas del MoO ₃	23
1.2 Caracterización estructural y morfológica	25
1.2.1 Caracterización por espectroscopia Raman	25
1.2.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX).....	26
1.2.3 Caracterización morfológica	27
1.3 Propiedades ópticas.....	29
1.3.1 Generalidades.....	29
1.3.2 Absorción de luz por el material	31
1.4 Propiedades eléctricas	36
1.4.1 Energía de activación.....	36
1.4.2 Saltos de Rango Variable VRH.	38
1.4.3 Cambio de la resistencia eléctrica por efecto de la interacción de un gas con la superficie del semiconductor.	41
1.4.4 Modelo de conducción granular.....	42
2 Detalles experimentales	49
2.1 Solución precursora y obtención de las películas delgadas por atomización pirolítica. ..	49
2.2 Caracterización estructural y morfológica	53
2.2.1 Caracterización por espectroscopía Raman	53
2.2.2 Caracterización por difracción de Rayos X	53
2.2.3 Caracterización morfológica.	54
2.2.4 Caracterización óptica.....	55
2.2.5 Caracterización eléctrica.	57
3 Resultados y análisis	61
3.1 Depósito de las películas.....	61
3.2 Caracterización estructural y morfológica	61
3.2.1 Caracterización por espectroscopia Raman.	61
3.2.2 Caracterización por difracción de rayos X.....	69
3.2.3 Caracterización morfológica	79

3.2.4	Caracterización óptica.....	86
3.2.5	Caracterización eléctrica	92
4	Conclusiones, recomendaciones y publicaciones.....	115
4.1	Conclusiones	115
4.2	Recomendaciones.....	117
4.3	Publicaciones en revistas nacionales e internacionales.....	118

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1: Estructura del MoO ₃ en su fase beta [8].	24
Figura 1.2: Poliedros de coordinación.	24
Figura 1.3: Estructura del α -MoO ₃ [33].	24
Figura 1.4: Poliedros de coordinación.	24
Figura 1.5: Difracción de rayos X.	27
Figura 1.6: Tipos de radiación resultante producidos por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra.	28
Figura 1.7: Creación de un par electrón hueco por absorción de un fotón.	32
Figura 1.8: Estructura de bandas para material con gap directo a) y gap indirecto b) [37]	33
Figura 1.9: Transiciones entre bandas y estados donores o aceptores por efecto de la absorción de luz.	35
Figura 1.10: Modelo Variable-Range Hopping de un electrón en i con energía E_i puede saltar a j con energía E_j y separados una distancia R .	39
Figura 1.11: Modelo utilizado para la conducción eléctrica. Los portadores de carga deben vencer n_G fronteras de grano para recorrer la distancia l entre los electrodos.	43
Figura 1.12: Transporte por efecto túnel a través de la barrera de potencial en la frontera de grano.	46
Figura 2.1: Esquema de la reacción de pirolisis para obtener la película de MoO ₃ .	49
Figura 2.2: Esquema representativo del reactor para la producción de películas por el método de atomización pirolítica.	50
Figura 2.3: a) Platina para el calentamiento del sustrato. b) boquilla de aspersión	52
Figura 2.4: Trayectoria Óptica Microscopio Raman. Senterra	53
Figura 2.5: Perfil típico de una película de MoO ₃ obtenida por atomización pirolítica.	54
Figura 2.6: Diagrama de bloques del espectrofotómetro Varian UV-VIS-NIR de doble haz	55
Figura 2.7: Sistema físico para el cálculo de las propiedades eléctricas de las películas.	56
Figura 2.8: Configuración de los electrodos utilizados en las mediciones eléctricas	58
Figura 2.9: Diagrama de bloques del equipo utilizado en las mediciones eléctricas	59
Figura 3.1: Espectros Raman de las películas depositadas a partir de un volumen de 5 ml.	63
Figura 3.2: Espectros Raman normalizados en dos regiones de frecuencia. Películas serie M5.	64
Figura 3.3: Espectros Raman normalizados de las películas de la serie M10.	65
Figura 3.4: Espectros Raman normalizados de las películas de la serie M20.	66
Figura 3.5: Espectros Raman normalizados de las películas de la serie M40.	67
Figura 3.6: FWHM en 819 cm ⁻¹ con respecto a la temperatura de sustrato de todas las películas que presentaron la fase α -MoO ₃ , obtenidas a partir de diferentes volúmenes de solución.	68
Figura 3.7: Espectros Raman de las películas depositadas con diferente volumen de solución precursora a temperatura de sustrato de 623K.	68
Figura 3.8: Ancho del pico a la mitad de la altura ubicado en 819 cm ⁻¹ con respecto al volumen depositado	69
Figura 3.9: Patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de un volumen de 5ml de heptamolibdato de amonio 0,1 M.	72

Figura 3.10: Patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de un volumen de 10ml de heptamolibdato de amonio 0,1 M para muestras depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.	73
Figura 3.11: Patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de un volumen de 20ml de heptamolibdato de amonio 0,1 M.	74
Figura 3.12: Patrones de difracción de rayos X de las películas de la serie M40.	76
Figura 3.13: Patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de volúmenes de 5, 10, 20, 40ml de heptamolibdato de amonio 0,01 M.	78
Figura 3.14: Micrografías de las películas obtenidas con 5ml de solución a diferente temperatura de sustrato. Magnificación X1000 de (a) hasta a (f) y X20000 de (g) hasta (l).	80
Figura 3.15: Micrografías de las películas obtenidas con 10ml de solución a diferentes temperaturas de sustrato X500 de (a) hasta (f), y X20000 de (g) hasta (l).	81
Figura 3.16: Micrografías de las películas obtenidas con 20ml de solución a diferentes temperaturas de sustrato, X1000 de (a) hasta (f) y X20000 de (g) hasta (l).	83
Figura 3.17: Micrografías de las películas obtenidas con 40ml de solución a diferentes temperaturas de sustrato, X1000 de (a) hasta (f) y X20000 de (g) hasta (l).	85
Figura 3.18: Espesor de las películas en función de la temperatura de sustrato y del volumen depositado.	86
Figura 3.19: Espectros de transmitancia de las películas de las series M5, M10, M20 y M40.	87
Figura 3.20: Índice de refracción de las películas de las series M5, M10.	88
Figura 3.21: Coeficiente de absorción de las películas de las series M5, M10, M20 y M40.	90
Figura 3.22: Variación de $(\alpha hv)^2$ Vs hv utilizada para determinar la brecha de energía en la película preparada a 523K de temperatura de sustrato y 5ml de solución asperjada.	91
Figura 3.23: Curvas $(\alpha hv)^2$ Vs hv utilizadas para determinar la brecha de energía de las películas de la serie M10.	91
Figura 3.24: Resistencia eléctrica con respecto de la temperatura para las muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato de la serie M5. La línea punteada a 293K deja ver la reducción de la resistencia con la temperatura de sustrato.	94
Figura 3.25: Resistencia eléctrica con respecto de la temperatura para las muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato de la serie M20. La línea punteada a 293K deja ver la reducción de la resistencia con la temperatura de sustrato.	94
Figura 3.26: Curvas de $\ln G$ vs $1000/T$ obtenidas en las películas de MoO_3 crecidas a temperatura de sustrato desde 423 hasta 673K, serie M5 en GR.	96
Figura 3.27: Curvas de $\ln G$ vs $1000/T$ obtenidas en las películas de MoO_3 crecidas a temperatura de sustrato desde 423 hasta 673K, serie M20, en GR.	96
Figura 3.28: Energía de activación térmica para la conducción eléctrica Vs. temperatura de sustrato, en condiciones de Gas Residual (GR) y en el rango de temperatura comprendido entre ~273 y 473K.	97
Figura 3.29: Curvas de $\ln(GT^{1/2})$ vs $T^{-1/4}$ en el rango de bajas temperaturas, en GR.	98
Figura 3.30: Curvas de $\ln G$ vs $1000/T$ en atmosfera de CO y de H_2O de la series M20.	101
Figura 3.31: Energía de activación térmica para la conducción eléctrica Vs. temperatura de sustrato, en condiciones de Gas Residual (GR), CO y H_2O , y en el rango de temperatura comprendido entre ~273 y 473K.	101
Figura 3.32: Sensitividad de las películas de las series M5 a) y M20 b) al CO.	105

Figura 3.33: Sensitividad de las películas de las series M5 <i>a</i>) y M20 <i>b</i>) al H ₂ O.	107
Figura 3.34: Esquema representativo del modelo de conducción granular unidimensional.	109
Figura 3.35: Circuito eléctrico equivalente utilizado en la simulación del modelo de conducción granular.	110
Figura 3.36: Curvas I-V obtenidas en la película MT20 a las temperaturas de 153K (círculos) y 253K (triángulos). Las líneas continuas son las curvas respectivas obtenidas teóricamente utilizando en el modelo el mecanismo de emisión termoiónica.	111
Figura 3.37: a) Curva I-V de la película MS5. Líneas continuas obtenidas utilizando efecto túnel en el modelo b) Dependencia de la corriente de saturación con la temperatura.	112
Figura 3.38: Curva I-V de la película MV5 líneas continuas corresponde al ajuste del modelo. Curva medidas a temperatura de 123K (círculos) y a temperatura de 203K (rombos).	113
Figura 4.1: Modelo de conducción en un sistema granular.	121
Figura 4.2: Modelo de conducción en un sistema granular.	123

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1: Frecuencias Raman de oscilación del MoO ₃	62
Tabla 3-2: Principales picos de difracción de rayos X de la fase α -MoO ₃ y de la fase dihidratada MoO ₃ (H ₂ O) ₂ [30].....	70
Tabla 3-3: Parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a partir de 5ml de solución.	73
Tabla 3-4: Parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a partir de 10ml de solución.	74
Tabla 3-5: Parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a partir de 20ml de solución.	75
Tabla 3-6: Parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a partir de 40ml de solución.	76

Introducción

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

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

Películas delgadas de MoO_3 de buena calidad se obtienen por técnicas como evaporación térmica PVD (por sus siglas en inglés)[17], pulverización catódica, evaporación asistida con láser. Aunque estas técnicas producen buena reproducibilidad en las características de las películas, también son costosas ya que requieren la utilización de alto vacío. Por el contrario los métodos químicos como el Chemical Vapor Deposition CVD, el sol-gel y los fotoquímicos [18], son de bajo costo y han mostrado su viabilidad para obtener películas de buena calidad.

Películas delgadas de MoO_3 obtenidas por evaporación reactiva se han utilizado para la detección de monóxido de Carbono (CO) en concentraciones del orden de 10 ppm. A temperaturas de 573K, la sensibilidad al gas resultó menor al 10% [19] y a temperatura ambiente la reduce a valores menores del 1%. Así mismo, varios autores han buscado mejorar la sensibilidad al monóxido mediante dopado con elementos metálicos [20]. Guidi et al., reportan que en películas crecidas por anodización reactiva con radio frecuencia y dopadas con Titanio, se presenta un incremento en dos órdenes de magnitud en la conductividad con respecto a las no dopadas [21]. Además de ser una técnica económica, la técnica de atomización pirolítica, ha sido ampliamente utilizada en el depósito de películas delgadas que presentan una gran área superficial, la cual es deseable para la detección de gases [22,23]. Este método de depósito se ha desarrollado continuamente para la detección de CO, de humedad [24] y de otros gases, buscando técnicas que permitan mejorar la sensibilidad, la selectividad y la velocidad de respuesta [25].

El objetivo de este trabajo consistió en:

- Construir y caracterizar un sistema para la producción de películas delgadas de MoO_3 por el método de atomización pirolítica, las películas se obtuvieron a partir de la solución precursora de Heptamolibdato de Amonio 4-hidratado.
- Depositar películas de MoO_3 bajo diferentes parámetros de temperatura de sustrato, concentración de la solución y volumen de solución asperjada
- Determinar la influencia de los parámetros de depósito sobre las características morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas de las muestras.
- Producir películas delgadas con características estructurales y morfológicas, básicamente con estructura $\alpha\text{-MoO}_3$, que permitan mejorar la sensibilidad al Monóxido de Carbono para potenciar su posible aplicación en dispositivos sensores del gas.

En este trabajo se diseñó y construyó un sistema para el crecimiento de películas delgadas de MoO_3 , por la técnica de atomización pirolítica, se variaron los parámetros de depósito para la obtención de diferentes películas, se llevó a cabo la caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica de las mismas. La exposición de las películas en ambiente de CO y de H_2O permitió identificar aquellas más sensitivas a dichos ambientes. Se propuso un modelo analítico para el transporte electrónico de este tipo de películas.

1 Marco Teórico

1.1 Propiedades físicas del MoO₃.

Películas delgadas de MoO₃ se han utilizado como ventana inteligente debido a sus interesantes propiedades ópticas [10,11]. En esta aplicación se busca que la ventana regule o controle el tipo y la intensidad de la radiación que ingresa a un recinto. El MoO₃ presenta en algunos casos vacancias de oxígeno conocidas como centros de color que inducen estados electrónicos permitidos en el interior de la brecha de energía del semiconductor. Estas vacancias actúan como centros de absorción de luz en una determinada región del espectro [9,12,23,24,26]. El efecto depende de la posición y de la cantidad de centros de color, los cuales pueden variar e inclusive controlarse en número y ubicación durante el proceso de fabricación del material. En película delgada se ha encontrado que el valor de la brecha de energía prohibida del MoO₃ puede variar entre 2,65 y 3,7 eV, dependiendo de la técnica y de los parámetros de depósito. Valores bajos del gap se asocian a la fase β y los valores altos del gap a la fase α [27,29].

La construcción de ventanas inteligentes implica no solamente la preparación de las películas con las características ópticas y eléctricas adecuadas sino también en la mayoría de los casos las películas deben cubrir áreas extensas. Estos requerimientos se pueden obtener utilizando la técnica de atomización pirolítica. Otra aplicación se fundamenta en el cambio de la conductividad eléctrica de la película ante la presencia de un gas, pero para implementarla es conveniente contar con una gran área específica. Este tipo de película puede ser obtenida de manera más efectiva mediante la técnica de atomización pirolítica.

El MoO₃ se presenta principalmente en las fases alfa y beta. La fase beta posee una estructura monoclinica del tipo perovskita (ReO₃) con dimensiones en sus parámetros de red: $a=7,4245 \text{ \AA}$, $b=7,4780 \text{ \AA}$ y $c=7,6898 \text{ \AA}$, con ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 90,0800^\circ$, de acuerdo con la carta JCPDS 01-084-1360 [30]. En esta estructura los poliedros de coordinación comparten únicamente sus aristas, formando túneles a través del cristal (figura 1.1). Estos túneles pueden servir como canales y sitios de intercalación de iones móviles por lo que el material se puede utilizar como batería eléctrica o sensor de gas [31].

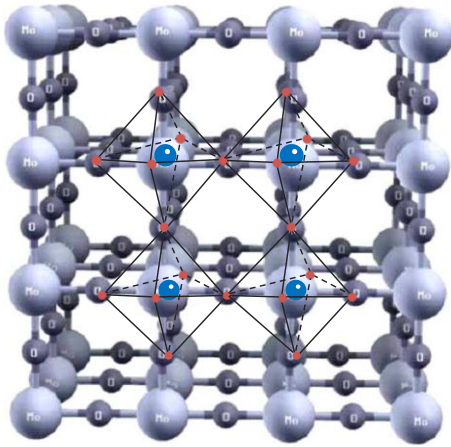


Figura 1.1: Estructura del MoO_3 en su fase beta [8].

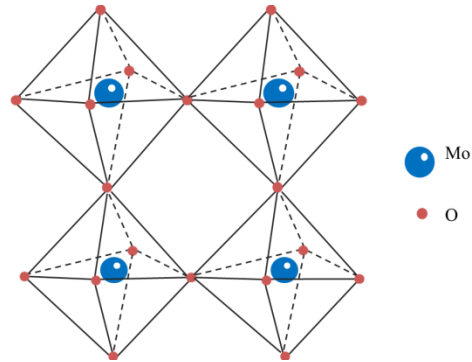


Figura 1.2: Poliedros de coordinación.

La fase alfa del Trióxido del Molibdeno ($\alpha\text{-MoO}_3$) es ortorrómbica [32]. Debido a esta estructura, el Mo comparte uno, dos o tres enlaces con el Oxígeno, $\text{O}=\text{Mo}$, OMo_2 , OMo_3 respectivamente, como se ilustra en la figura 1.3. Los átomos de Oxígeno que comparten un solo enlace con el Molibdeno lo hacen mediante fuerzas de tipo Van der Waals en la dirección $[010]$, razón por la cual la estructura de esta fase es de tipo laminar (figura 1.4). Este tipo de apilamiento de láminas y la debilidad del enlace de tipo Van der Waals facilitan el deslizamiento de una capa sobre la otra, fenómeno que permite utilizar el material en aplicaciones como reductor de fricción. La fase α tiene parámetros de red: $a = 3.963 \text{ \AA}$, $b = 13.855 \text{ \AA}$ y $c = 3.696 \text{ \AA}$, de acuerdo con la carta JCPDS 00-005-0058 [30].

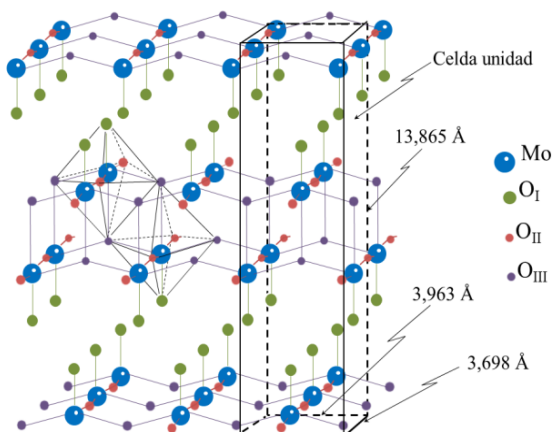


Figura 1.3: Estructura del $\alpha\text{-MoO}_3$ [33].

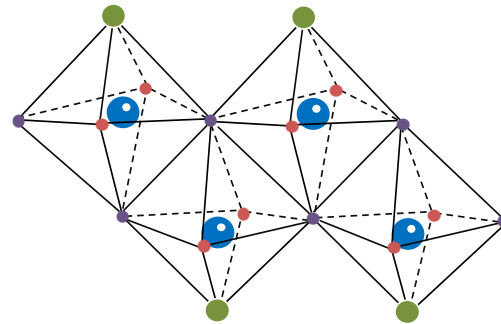


Figura 1.4: Poliedros de coordinación.

A continuación se describen las bases teóricas para el estudio de las características estructurales, morfológicas, propiedades ópticas y propiedades eléctricas de las películas.

1.2 Caracterización estructural y morfológica.

1.2.1 Caracterización por espectroscopía Raman

La técnica Raman es ampliamente utilizada en el estudio de materiales. La técnica se basa en la dispersión de la luz por el material, dispersión que está relacionada con los estados rotacionales y vibracionales de las moléculas constituyentes del material por lo que se utiliza en la identificación del material. En dicho proceso se pueden presentar interacciones de dos tipos: dispersión Rayleigh (dispersión elástica) o dispersión Raman (dispersión inelástica). La dispersión Raman a su vez se subdivide en: a) dispersión Stokes: en este caso la luz dispersada tiene menor energía que la de la luz incidente; b) dispersión Anti-Stokes, caso en el cual la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente. Las moléculas son activas en espectroscopía Raman si su polarizabilidad cambia durante la interacción con la onda electromagnética incidente. La longitud de onda utilizada en la caracterización Raman se encuentra en el rango comprendido entre 100 y 10000 cm^{-1} , correspondientes a energías entre centésimas de electrón voltio hasta un electrón voltio (0,01 - 1 eV).

Desde el punto de vista clásico, la dispersión Raman se estudia a partir de la interacción del campo eléctrico de la radiación incidente con el momento dipolar de la molécula. Durante la interacción el dipolo eléctrico de la molécula se orienta en la dirección del campo.

El campo eléctrico de una onda electromagnética viene expresado de la forma:

$$E(t) = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1.1)$$

donde E_0 es la amplitud y ν_0 la frecuencia.

El momento dipolar inducido en el átomo o en la molécula por efecto del campo eléctrico se expresa:

$$P = \alpha_{ij} E \quad (1.2)$$

Siendo α_{ij} el tensor polarizabilidad. Cuando una de las componentes del tensor de polarizabilidad cambia durante la interacción con el campo eléctrico, se dice que dicha componente del tensor es activa en Raman.

La polarizabilidad se puede escribir en función de los modos normales de oscilación del átomo o molécula, y expresarse en serie de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{d\alpha}{dQ_v} Q_v + \frac{1}{2} \frac{d^2\alpha}{dQ_v dQ_l} Q_v Q_l + \dots \quad (1.3)$$

donde los Q_v, Q_b, \dots corresponden a los modos normales de oscilación del átomo o molécula. En la aproximación de primer orden y considerando que el modo normal de vibración viene dado por:

$$Q_v = Q_0 \cos 2\pi\nu_v t \quad (1.4)$$

Con las consideraciones hechas y sustituyendo (1.3) y (1.4) en (1.2), α_0 la polarizabilidad de la molécula en equilibrio

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q_v} Q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_v t \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1.5)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \frac{\partial\alpha}{\partial Q_v} Q_0 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t \quad (1.6)$$

El primer término de la ecuación 1.6 corresponde al dipolo oscilante que emite a la misma frecuencia ν_0 del campo eléctrico de la radiación incidente, dispersión de Rayleigh. El segundo término corresponde a la dispersión Raman Stokes con frecuencia $\nu_0 - \nu_v$ y Antistokes con frecuencia $\nu_0 + \nu_v$. Si la polarizabilidad no cambia con respecto a los modos normales de oscilación la dispersión Raman no se observará.

1.2.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada en la determinación de las características estructurales de los materiales y tiene su base en la interferencia entre ondas de radiación X después de haber incidido sobre la superficie del cristal. De acuerdo con la

llamada condición de Bragg, los haces de rayos X se dispersan en los planos atómicos que se encuentran separados una distancia d , ver figura 1.5.

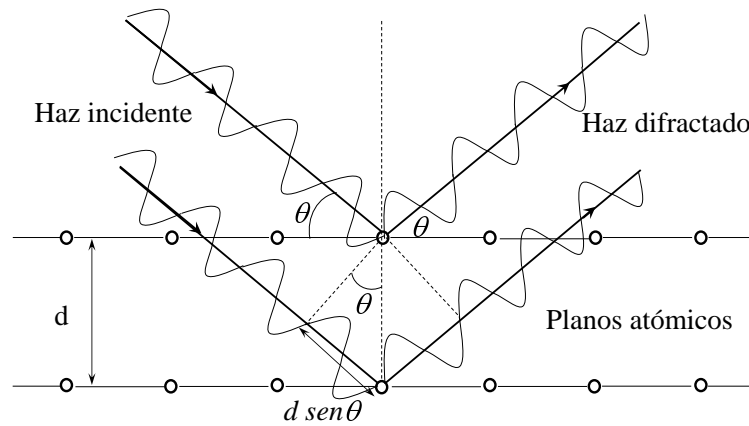


Figura 1.5: Difracción de rayos X.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.7)$$

Donde n es un número entero, d es la distancia entre planos, θ es el ángulo con respecto al eje normal a la superficie, y λ es la longitud de onda de la radiación.

El tamaño de cristalito T_c se determina a partir de la ecuación de Scherrer.

$$T_c = \frac{k\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (1.8)$$

donde, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer que en este caso se utilizó un valor medio de 0,9, y $FWHM$ es el ancho del pico a la altura media expresada en radianes.

1.2.3 Caracterización morfológica

1.2.3.1 Microscopía electrónica de barrido MEB

La técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de electrones en la muestra. La energía de este haz se encuentra comprendida desde los 50 hasta los 50000 eV. Cuando las películas no son conductoras, ellas son recubiertas con un metal, típicamente oro, para así

conseguir electrones secundarios que permitan obtener la imagen de la superficie de la muestra.

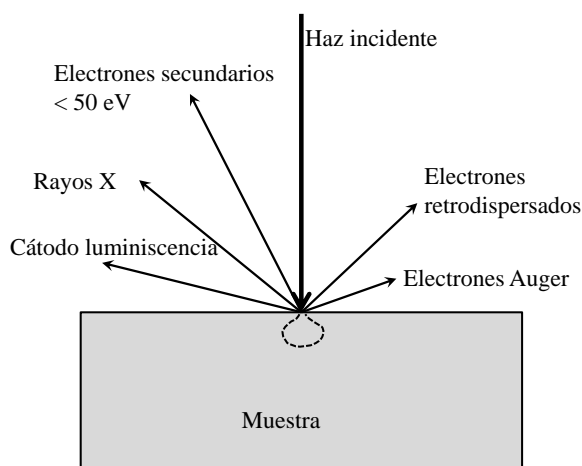


Figura 1.6: Tipos de radiación resultante producidos por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra.

El haz electrónico incidente pierde energía por los procesos de colisión inelástica con los átomos del material. Los procesos involucrados son varios. Entre estos se encuentran: producción de electrones secundarios, excitación de fonones y plasmones, emisión de electrones Auger, producción de rayos X, y producción de radiación electromagnética en el infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas. La energía de los electrones secundarios es menor que 50 eV y su rendimiento es alto, es decir, por cada electrón incidente se pueden obtener varios electrones secundarios. Estos son los electrones que se utilizan para la formación de imágenes, aunque estas últimas también se pueden formar con los otros tipos de productos de la interacción [34].

1.2.3.2 Perfilometría: medida del espesor de la película

La perfilometría de contacto es una técnica de análisis superficial bidimensional con la cual es posible medir espesores de películas, empleando un estilete o punta móvil de diamante. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La presión por unidad de área que ejerce la punta sobre la superficie de la muestra es el orden de 500 kPa/cm^2 (asumiendo una masa de la punta de tan solo 0,1 g). El sistema consta de una punta de diamante acoplada a un sensor de desplazamiento lineal o de igual forma llamado Transformador Diferencial de Variación

Lineal (LVDT por sus siglas en inglés). El LVDT convierte los desplazamientos verticales resultantes de las irregularidades de la superficie, en señales eléctricas analógicas que luego son transformadas en valores de alturas. De esta manera se pueden obtener perfiles de la superficie en cuestión. Al depositar una película sobre una parte de la superficie del sustrato, aparece un escalón abrupto sobre la superficie, que se puede utilizar para medir el espesor de la muestra.

1.3 Propiedades ópticas

1.3.1 Generalidades

La caracterización óptica de materiales es una herramienta efectiva para determinar sus propiedades, por ejemplo el índice de refracción, el coeficiente de absorción y el gap del material. Cuando un haz de luz incide sobre un material, en general ocurren los fenómenos de reflexión, transmisión, absorción, “scattering” (dispersión) y fotoluminiscencia.

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

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (1.9)$$

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

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (1.10)$$

La parte real se define como la relación de la velocidad de la luz en el vacío con respecto a su velocidad en el medio ($n=c/v$). La parte imaginaria κ se conoce como “coeficiente de extinción”. Existe una relación entre el coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción, la relación surge a partir de considerar la propagación de una onda plana por el

medio con índice de refracción complejo, si la onda se propaga en la dirección z , la dependencia espacial y temporal del campo electromagnético está dado por:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (1.11)$$

donde E_0 es la amplitud en $z = 0$, k es el vector de onda, ω la frecuencia angular y la relación entre el vector de onda y la frecuencia angular está dada por:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v} = \frac{n\omega}{c} \quad (1.12)$$

Como el medio es absorbente, el índice de refracción es complejo:

$$k = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c} \quad (1.13)$$

Sustituyendo, en la ecuación 1.11 se obtiene;

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{-\frac{\kappa\omega}{c}z} e^{i\left(\frac{n\omega}{c}z - \omega t\right)} \quad (1.14)$$

Lo anterior muestra que si existe un coeficiente de extinción aparece un decaimiento exponencial de la onda en el medio. También puede observarse que la parte real del índice de refracción sigue determinando la velocidad de fase de la onda. La intensidad óptica es proporcional al cuadrado de campo eléctrico y, en consecuencia la intensidad de la onda decrece exponencialmente con la distancia en el medio con una constante de decaimiento igual a $2(\kappa\omega/c)$, de tal manera que:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (1.15)$$

Adicionalmente, el índice de refracción del medio se puede relacionar con su constante dieléctrica relativa (ϵ_s) a partir de las ecuaciones de Maxwell, obteniendo:

$$n = \sqrt{\epsilon_s} \quad (1.16)$$

Como el índice de refracción es complejo, se concluye que la constante dieléctrica también es compleja:

$$\tilde{\epsilon}_s = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad (1.17)$$

Por lo tanto el índice de refracción complejo es:

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}_s \quad (1.18)$$

De las tres anteriores ecuaciones se puede apreciar que el índice de refracción y la constante dieléctrica no son variables independientes:

$$n = \frac{1}{2} (\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2})^{1/2}) \quad (1.19)$$

$$\kappa = \frac{1}{2} (-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2})^{1/2}) \quad (1.20)$$

La transmitancia y reflectancia de películas delgadas dependen de propiedades del medio a un nivel macroscópico, mientras que la absorción de luz en el material depende de las propiedades microscópicas. Aunque existen varios mecanismos de absorción de luz en el material, solo se desarrollarán los más relevantes para este trabajo como son la absorción entre bandas y por impurezas [35,36,37].

1.3.2 Absorción de luz por el material

En la figura 1.7 se muestra un esquema representativo simplificado en el cual se destacan dos bandas de energía y el gap o brecha de energía E_g que separa las dos bandas. Debido a la absorción del fotón, un electrón pasa de un estado ocupado en la banda inferior o de valencia a un estado vacío en la banda superior o de conducción. Aplicando la ley de conservación de la energía a la transición, se tiene que $E_f = E_i + h\nu$, donde E_f es la energía final del electrón, E_i la energía en su estado inicial, y $h\nu$ la energía del fotón. En

consecuencia, la transición se dará cuando la energía del fotón $h\nu > E_g$. La excitación de un electrón desde un sitio ocupado en la banda de valencia a un sitio desocupado en la banda de conducción, deja un hueco en la banda inferior por lo que se dice que se crea un par electrón hueco por la absorción del fotón. Estas transiciones ópticas son posibles si se cumplen las reglas de selección.

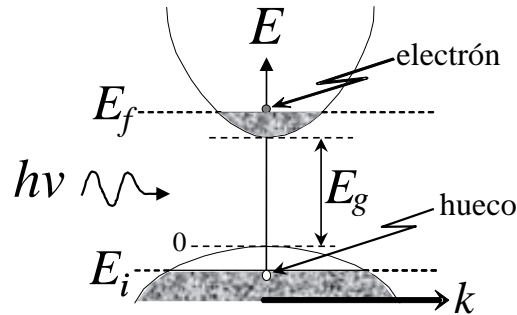


Figura 1.7: Creación de un par electrón hueco por absorción de un fotón.

Los materiales semiconductores se clasifican ópticamente de acuerdo a la forma de sus bandas de energía, en esta clasificación se tienen dos tipos de transiciones entre las bandas: una de gap directo y otra de gap indirecto.

En la figura 1.8 se presentan diagramas de bandas de energía E vs. k para los dos tipos de estructuras de bandas. La principal diferencia entre las dos se encuentra en la posición relativa del borde inferior de la banda de conducción y del borde superior de la banda de valencia. En los materiales directos, el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia en k , figura 1.8a. En los materiales de gap indirecto, figura 1.8b, estas posiciones no coinciden en k .

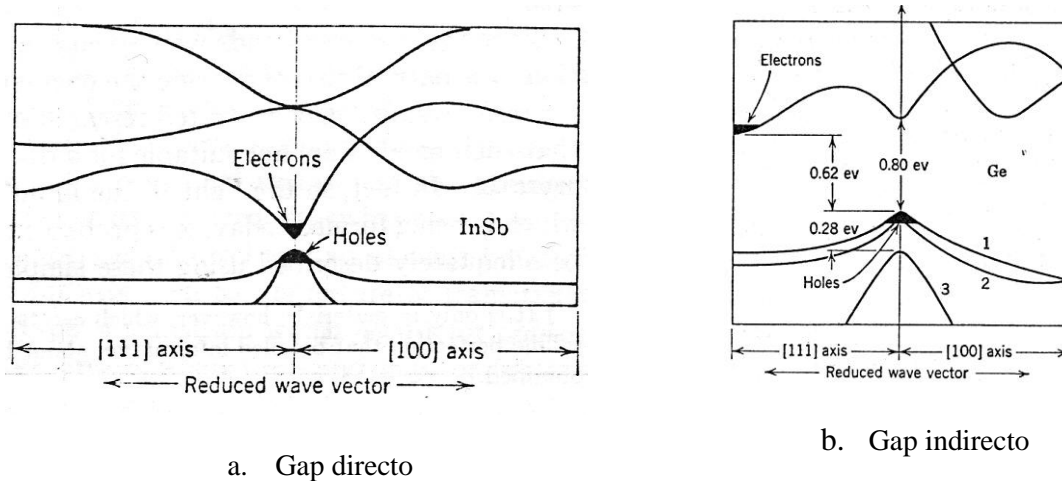


Figura 1.8: Estructura de bandas para material con gap directo a) y gap indirecto b) [37].
 En la transición entre bandas, la tasa de transición está dada por la regla de oro de Fermi:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(h\nu) \tag{1.21}$$

En la ecuación 1.21, la matriz M describe el efecto de la perturbación causada por la onda sobre el material y $g(h\nu)$ es la densidad de estados para la transición. Dado que el proceso de absorción es proporcional a la tasa de transición desde el estado inicial al estado final, si en el semiconductor n_i es la densidad de electrones en el estado inicial y n_f es la densidad de estados desocupados en la banda de conducción se tiene:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \tag{1.22}$$

Según las ecuaciones 1.21 y 1.22 el coeficiente de absorción es proporcional a la densidad de estados y a la matriz de perturbación. En lo que sigue se consideraran algunos tipos de transiciones y se explicará la obtención del coeficiente de absorción.

Transiciones directas

En las transiciones directas se debe conservar la energía y la cantidad de movimiento del electrón y el fotón, en la posición $k=0$. Para obtener una relación entre el coeficiente de absorción y el gap de energía se utilizan las leyes de conservación de la energía y de la

cantidad de movimiento. De acuerdo con estas leyes, el coeficiente de absorción viene dado por [35]:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.23)$$

donde:

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (1.24)$$

En (1.24) m_h^* y m_e^* son las masas efectivas de los huecos y los electrones respectivamente, q es la carga del electrón, n es el índice de refracción y c es la velocidad de la luz.

Cuando debido a las reglas de selección la transición es prohibida para $k=0$, pero es permitida para $k \neq 0$, el coeficiente de absorción variará con respecto a la energía como se muestra a continuación [35]:

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (1.25)$$

donde:

$$A' = \frac{4}{3} \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{5/2}}{nch^2 m_e^* m_h^* h\nu} \quad (1.26)$$

Transiciones indirectas

Además del fotón y el electrón, en este tipo de transición también está involucrado un fonón que puede ser absorbido o emitido durante el proceso. El coeficiente de absorción de la transición está dado por:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (1.27)$$

En (1.27) α_a es al coeficiente de absorción, y α_e es el coeficiente de emisión de fonón. Para que el proceso de absorción de fonón con energía E_p ocurra, la energía del fotón debe ser

mayor que $E_g - E_p$, y para que se dé la emisión de fonón, dicha energía debe ser mayor que $E_g + E_p$.

Absorción por impurezas

Otro tipo de absorción se produce por la presencia en el material de átomos de impurezas, ya sean donoras o aceptoras. En este proceso se pueden presentar transiciones entre la banda de valencia y los niveles aceptores o donores, desde los niveles aceptores o donores hacia la banda de conducción, o entre los niveles aceptores y donores. Dado que el coeficiente de absorción es proporcional a la densidad de estados, y que en las impurezas la densidad de estados es mucho menor que en las bandas, el coeficiente de absorción asociado a las impurezas será menor que aquel debido a las transiciones directas entre bandas. Cuando la diferencia de energía entre los niveles donores o aceptores respecto de la banda de conducción o de valencia respectivamente (dentro de la brecha de energía) es pequeña, solo es posible observar la absorción por estas impurezas a temperaturas bajas. Esto sucede porque cuando la temperatura es alta los niveles se ionizan por efectos de excitación térmica.

En la figura 1.9 la transición (a) puede darse entre niveles donores debido a la impureza y la banda de conducción, la transición (b) entre niveles en la banda de valencia y niveles aceptores asociados a impurezas aceptoras, se puede presentar la transición (c) entre la banda de valencia y los niveles donores, como también la transición (d) entre niveles aceptores y niveles en la banda de conducción. Finalmente se pueden presentar transiciones entre estados aceptores y estados donores (e).

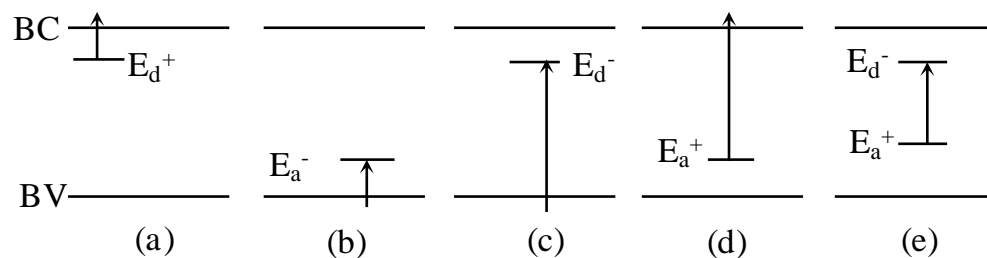


Figura 1.9: Transiciones entre bandas y estados donores o aceptores por absorción de luz.

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

1.4 Propiedades eléctricas

1.4.1 Energía de activación.

En este tipo de materiales, el proceso de conducción eléctrica es, en general, activado térmicamente. Se considera que la densidad de corriente \vec{j} en un material isotrópico está dada por:

$$J = \sigma E \quad (1.28)$$

En (1.28) σ es la conductividad y E el campo eléctrico. La conductividad del material se define como:

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \quad (1.29)$$

donde e es la carga del electrón, n_e y n_h son la densidad de electrones y huecos, μ_e y μ_h es la movilidad de electrones y huecos respectivamente.

La ecuación 1.29 muestra que la conductividad eléctrica puede cambiar por una variación de la concentración de portadores o por cambios en la movilidad. La conductividad está determinada por los portadores de carga provenientes de las bandas, y por aquellos provenientes de los estados aceptores o donores asociados a las impurezas en el semiconductor.

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_l, \quad (1.30)$$

donde σ_i es la conductividad asociada a los portadores provenientes de las bandas y σ_l es la debida a los estados aceptores.

En el semiconductor intrínseco la densidad de electrones es igual a la densidad de huecos, y la conductividad es:

$$\sigma_i = n_e e (\mu_p + \mu_n) \quad (1.31)$$

La densidad de electrones es:

$$n_e = N_c e^{-(E_c - E_{Fi})/kT} \quad (1.32)$$

En (1.32) N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción $N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$ y E_{Fi} es el nivel intrínseco de Fermi.

Las vibraciones de red afectan la movilidad del portador por lo que esta depende de la temperatura y se puede escribir de la forma

$$\mu = C_0 T^{-3/2} \quad (1.33)$$

$$C_0 = \frac{\sqrt{8\pi} e \hbar^4 c_l}{3(m_e^* k)^{3/2} \Xi} \quad [38]$$

donde c_l es la constante de elasticidad para expansión longitudinal y Ξ es la constante del potencial de deformación.

La conductividad intrínseca es entonces:

$$\sigma_i = C_0 \frac{2(2\pi m_e^* k)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} T^{-3/2} e^{-(E_c - E_{Fi})/kT} \quad (1.34)$$

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (1.35)$$

donde E_g es la brecha de energía prohibida del semiconductor [37].

En los semiconductores, la conductividad eléctrica está usualmente dominada por los llamados “saltos térmicamente activados” y está dada por [39]:

$$\sigma_l = Ae^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1.36)$$

Los electrones encargados de llevar la corriente a través del material encuentran barreras de potencial debido a las impurezas o defectos (trampas). Asumiendo que la trampa se encuentra a una profundidad E_a (energía de activación), el electrón térmicamente activado podrá escapar y moverse a través del medio hasta caer en la siguiente trampa. En tal situación la conductividad eléctrica es aproximadamente proporcional a la probabilidad de que los electrones escapen de las trampas, esta probabilidad es proporcional a $\exp(-E_a/kT)$, donde T es la temperatura.

Como se observa en la ecuación 1.36 la conductividad del material depende críticamente de la temperatura. Para temperaturas bajas, la energía del sistema solo alcanza para liberar la carga atrapada en los centros al interior de la brecha de energía del semiconductor. Esto ocasiona un leve incremento en la conductividad del material, con el aumento de la temperatura; los estados dentro de la brecha de energía se desocupan y cesa el flujo de carga a las bandas proveniente de estos sitios. Si se sigue incrementando la temperatura, para la energía apropiada comienza el flujo de carga a las bandas a través de transiciones banda-banda. Como resultado de la discusión anterior es posible determinar, a partir de la relación entre el logaritmo de la conductividad y el inverso de la temperatura la energía de activación para la conducción debida a los estados donores o aceptores [8].

1.4.2 Saltos de Rango Variable VRH.

Cuando el material posee un gran número de defectos en el interior del gap, es posible que a bajas temperaturas, los electrones atrapados en los niveles localizados se puedan mover en una determinada dirección pasando de un nivel localizado a otro vecino. Este movimiento se da en materiales semiconductores con alta densidad de estados localizados en el interior del gap del semiconductor. En este caso los electrones quedan confinados entre pozos de potencial y a bajas temperaturas pueden moverse a través de éstas por efecto túnel o por saltos cerca de la barrera. Este fenómeno es conocido como “*Variable Range Hopping VRH*” (por sus siglas en inglés) [39,40]. En este modelo los estados pueden considerarse

como puntos en el espacio de fase de posición y energía y la conductividad es asistida por fonones. Se asume igualmente que los estados electrónicos a 0 K están localizados. Dos estados localizados que estén centrados en R_i y R_j interactúan a través de funciones de onda que se superponen. Un electrón R_i podrá saltar a R_j si la superposición de las dos funciones es finita. La probabilidad P de esta transición estará dada por:

$$P \propto e^{-\frac{2R}{a}} \tag{1.37}$$

En (1.37) $R = |R_i - R_j|$ y a es el radio característico de la función de onda.

Los valores propios de cada estado localizado dependerán fundamentalmente del grado de superposición de las funciones de onda, y de otros centros que estarán distribuidos de forma aleatoria en un rango de energía W extendida entre $E_F - \delta$ y $E_F + \delta$, figura 1.10

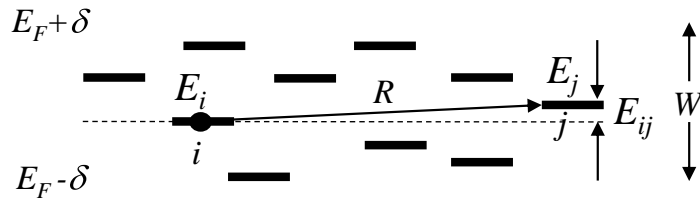


Figura 1.10: Modelo Variable-Range Hopping de un electrón en i con energía E_i puede saltar a j con energía E_j y separados una distancia R .

Cuando R es grande, el solapamiento entre las funciones de onda será pequeño. El salto podrá entonces ocurrir si la diferencia de energía es compensada con la absorción o emisión de un fonón, la probabilidad que esto ocurra puede ser expresada:

$$P = \nu_f e^{-\frac{E_{ij}}{kT}} e^{-\frac{2R}{a}} \tag{1.38}$$

donde:

$E_{ij} = E_i - E_j$ y ν_f es la frecuencia característica del fonón.

Adicionalmente, el número de electrones con energías en el rango E_{if} alrededor de E_F debe ser igual a uno, es decir

$$\frac{4\pi}{3} R^3 N(E_F) E_{ij} = 1 \quad (1.39)$$

En (1.39) $N(E_F)$ es la densidad de electrones por unidad de volumen con energía E_F . La probabilidad será:

$$P = v_f e^{-\frac{3}{4\pi R^3 k T N(E_F)}} e^{-\frac{2R}{a}} \quad (1.40)$$

En consecuencia, el salto más probable tiene lugar cuando se maximiza la ecuación $dP/dR=0$ y se obtiene el rango hopping R :

$$R = \frac{9a}{8\pi N(E_F) k} T^{-1/4} \quad (1.41)$$

La energía de activación hopping W se puede escribir:

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (1.42)$$

La conducción corresponde a saltos de los portadores que dependen de la separación espacial entre los sitios y de su diferencia de energía. La conductancia se puede describir de la forma:

$$\sigma_{VRH} \approx \sigma_0 \exp(D/T^{1/4}) \quad (1.43)$$

con

$$D = \frac{2.062}{k a^3 N(E_F)^{1/4}} \quad (1.44)$$

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2}} v_f \frac{N(E_F) a^{1/2}}{k} T^{-1/2} \quad (1.45)$$

Al graficar $\ln \sigma_{VHR}$ en función de $1/T^{1/4}$, σ_0 y D son cantidades que pueden obtenerse de la pendiente y del intercepto en $T^{1/4} = 0$, estas cantidades dependen de la densidad de estados

$N(E_F)$, del radio característico a , los cuales están relacionados con los parámetros hopping R y W .

1.4.3 Cambio de la resistencia eléctrica por efecto de la interacción de un gas con la superficie del semiconductor.

Toda superficie es propensa a interactuar con los átomos o moléculas del medio en que se encuentra. Esta interacción se debe principalmente a la discontinuidad del material en la superficie lo que ocasiona una gran cantidad de enlaces incompletos en la región (dangling bonds). Estos enlaces incompletos son eléctricamente activos por lo que el material puede interactuar con los átomos que lo rodean. Cuando se acercan átomos o moléculas extrañas a la superficie del semiconductor se presenta un reordenamiento electrónico a través de procesos que pueden ser de quimisorción o fisorción [41].

En la quimisorción, los estados electrónicos forman un enlace químico, debido a que se presenta un intercambio de carga, que se puede interpretar como la creación de niveles dentro de la brecha de energía. Si los átomos o moléculas del medio capturan electrones, será equivalente a la creación de niveles aceptores en el semiconductor; mientras que, si los átomos o moléculas del ambiente ceden electrones a la superficie del material, será equivalente a la creación de niveles donores. En este caso los estados electrónicos que actúan tienen su base en fuerzas de tipo covalente, debido al solapamiento de las funciones de onda entre el adsorbente y el adsorbato, y pueden tener energías del orden del electrón-voltio.

La fisorción está regida por fuerzas de Van der Waals, con energías de enlace que pueden estar entre centésimas hasta las décimas de los electrón-voltio. Por lo tanto no se obtiene una especie distinta del adsorbato.

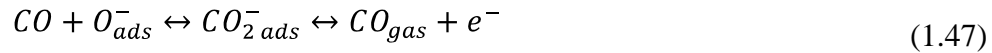
Tanto el proceso de quimisorción como el de fisorción producen cambios en la estructura electrónica del semiconductor y por tanto en sus propiedades eléctricas y ópticas. La detección del cambio en estas propiedades permite la utilización de la superficie semiconductor como un sensor de la especie extraña con que se produce la interacción. La sensibilidad de un detector a un gas que se comporte como agente reductor se define como [8,20]:

$$S \% = \frac{R_{aire} - R_{gas}}{R_{aire}} \times 100\% \quad (1.46)$$

Donde R es la resistencia del semiconductor en el medio.

Los materiales policristalinos y nanoestructurados tienen gran aplicación en los dispositivos sensores de gas. La combinación de estas características ofrece gran superficie y estabilidad de sus propiedades físico-químicas. El aumento del área superficial de la película tiene gran ventaja en el desarrollo de dispositivos con alta sensibilidad [41].

Un modelo útil en el estudio de la adsorción de gas por la película de MoO_3 es la adsorción de CO . En la adsorción en la superficie del MoO_3 de las moléculas de CO , éstas reaccionan con las moléculas de oxígeno y son desorbidas como moléculas de CO_2 , con transferencia de electrones a la película delgada MoO_3 . Como se muestra en la ecuación (1.47), hay un electrón transferido por molécula de CO adsorbido [42].



1.4.4 Modelo de conducción granular.

Debido a que la estructura de las películas de MoO_3 obtenidas por la técnica de atomización pirolítica presentan una marcada estructura granular, el estudio de la conducción eléctrica en este tipo de estructura está determinada por el transporte de carga a través de la frontera de grano, considerada como una barrera de potencial, la cual los portadores de carga deben vencer para que se presente la conducción figura 1.11.

Con base en este modelo se puede explicar la conducción a través de la barrera por el mecanismo de emisión termoiónica. Otro mecanismo que puede ocurrir cuando el ancho de la barrera de potencial es pequeño, es el efecto túnel mecánico cuántico a través de la barrera.

En el mecanismo de emisión termoiónica los electrones alcanzan a sobrepasar la barrera de potencial por efecto de la temperatura y bajo ciertas condiciones se obtiene una relación lineal entre la corriente y el voltaje aplicado. En lo que sigue se considera el cálculo de la densidad de corriente con base en la densidad de portadores y de una distribución Maxwelliana de velocidades en la frontera de grano.

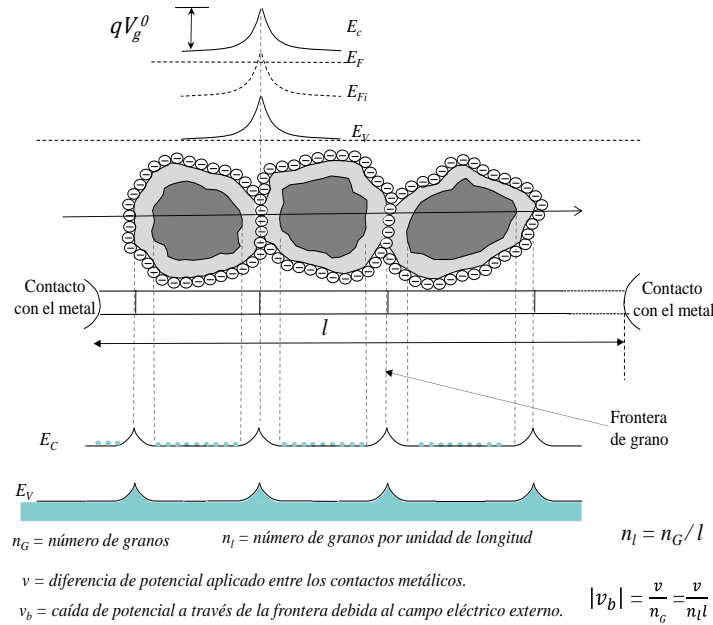


Figura 1.11: Modelo utilizado para la conducción eléctrica. Los portadores de carga deben vencer n_G fronteras de grano para recorrer la distancia l entre los electrodos.

En un semiconductor de óxido metálico las vacancias de oxígeno en la superficie pueden ser consideradas como estados donores y la densidad de electrones se puede escribir como:

$$n = N_c \exp - \frac{q V_g^0 - v_b}{kT} \tag{1.48}$$

donde V_g^0 es el potencial de la barrera a potencial cero aplicado, y v_b es el potencial en la frontera de grano debido al campo eléctrico externo.

Considerando una distribución Maxwelliana de velocidades para los electrones, el número de partículas que inciden en la barrera está dado por la teoría cinética y su valor es $nv/4$, siendo v la velocidad promedio de partículas [43]. Dado que la densidad de corriente viene definida por $j=qnv$, en la aproximación semiclásica se puede establecer que la densidad de corriente cuando se aplica una diferencia de potencial v entre los electrodos viene dada por: (ver Anexo A)

$$j = A^*T^2 \exp -qV_g^0/kT \frac{q}{kT \ln l} v \tag{1.49}$$

donde A^* se denomina la constante de Richardson, n_l el número de granos por unidad de longitud, v la diferencia de potencial entre los contactos metálicos, l la distancia entre contactos. De la ecuación (1.49) se establece una relación lineal entre la densidad de corriente y el voltaje aplicado a una temperatura dada.

$$I = \frac{1}{R} v \quad (1.50)$$

siendo R la resistencia eléctrica que a una temperatura determinada estará dada por

$$R = \frac{kT \ln_l \exp \frac{qV_g^0}{kT}}{A^* A T^2 q}$$

Se identifica que la resistencia eléctrica a una temperatura dada es una constante, que depende fuertemente de la altura de la barrera de potencial en la frontera de grano y de factores geométricos de la película tal como el área transversal (A) y el número de granos por unidad de longitud.

Densidad de corriente debida al arrastre y difusión de portadores

En el marco de la teoría de arrastre y difusión de portadores, la densidad de corriente (unidimensional) viene dada por

$$j = qD \frac{dn(x)}{dx} + qn(x)\mu E(x) \quad (1.51)$$

donde el coeficiente de difusión $D = \mu kT/q$, μ la movilidad, $n(x)$ densidad de portadores, E el campo eléctrico.

De otro lado, el campo eléctrico está relacionado con el potencial eléctrico (ϕ) de la forma

$E \ x \ dx = -\phi$. Para obtener la solución general de la ecuación diferencial de primer orden, inicialmente se calcula la densidad de portadores en la frontera de grano y luego se obtiene la densidad de corriente a través de la frontera. Con base en lo anterior, en el anexo A se hace el desarrollo para obtener la densidad de corriente a través de los electrodos, la cual es de la forma [44]:

$$j_t = j_e - \frac{v}{4V_g^o} q \frac{dN_d}{dt} + \varepsilon \frac{N_d}{N_g} \frac{dv}{dt} \quad (1.52)$$

En (1.52) j_e es la corriente de arrastre, ε la constante dieléctrica del material, $\frac{qdN_d}{dt}$ es el cambio en la concentración de carga de las impurezas donoras debido a los procesos de generación y recombinación en la frontera de grano, N_g la densidad de estados ocupados en la frontera de grano. El último término corresponde a la contribución de la corriente de desplazamiento y representa las características de un condensador, ya que la corriente depende del cambio del potencial en el tiempo. En algunos casos el último término predomina de manera que la característica corriente voltaje en el semiconductor es de tipo capacitivo.

Como se mencionó anteriormente, adicional al mecanismo de emisión termoiónica, el transporte por efecto túnel es el mecanismo por medio del cual los electrones pueden traspasar la barrera de potencial entre granos.

Transporte por efecto túnel

El transporte por efecto túnel a través de la barrera solo se puede estudiar a partir de la mecánica cuántica. En este caso, la energía del electrón es menor que la energía de la barrera de potencial y el electrón atravesará la barrera sin pasar por encima de ella. Si la barrera de potencial es lo suficientemente delgada electrones con energía en la banda de conducción (figura 1.12 a)) podrán atravesarla (a baja temperatura). Este proceso es conocido como “emisión de campo”

Puede darse el caso en que el electrón, por efecto de la temperatura obtenga energía cerca de la cima de la barrera de potencial, de tal manera que el electrón “ve” una barrera delgada y la puede atravesar. Este mecanismo es conocido como “tunelamiento por emisión de campo termoiónica” (figura 1.12 b).

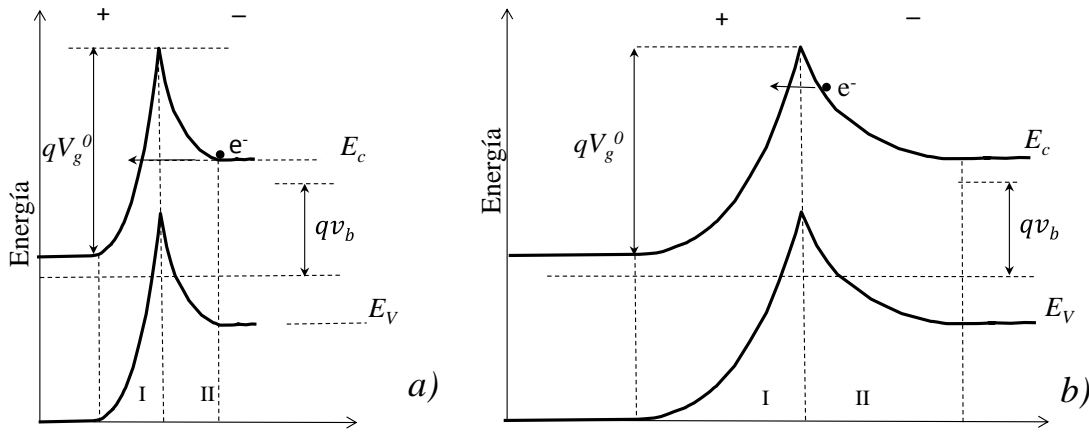


Figura 1.12: Transporte por efecto túnel a través de la barrera de potencial en la frontera de grano. *a)* emisión de campo (barrera muy delgada). *b)* emisión de campo termiónica, el electrón por efecto de la temperatura está cerca de la cima de potencial y “ve” una barrera delgada [45].

La solución de la ecuación de Schrödinger permite obtener que la probabilidad de encontrar un electrón en la posición x (dentro de la barrera de potencial) sea proporcional al cuadrado de la función de onda y viene dada por $P = \exp(-2 \int k(x) dx)$, probabilidad conocida como la aproximación de WKB. Con este resultado se puede calcular la probabilidad utilizando una barrera triangular que es penetrada por un electrón con energía ΔE por debajo de la cima de la barrera [45].

La probabilidad vendrá dada por:

$$P = \exp\left(-\frac{3}{4} \sqrt{2qm^*} \frac{\Delta E}{\hbar E}\right) \quad (1.53)$$

En (1.53) E es el campo eléctrico en la barrera y puede asociarse con un potencial de difusión V_d . Si ΔE es suficientemente pequeño, la forma de la barrera de potencial de altura V_d puede ser considerada como triangular. La probabilidad en la aproximación triangular con el campo eléctrico en la zona de agotamiento dado por $E_{\max} = \left(\frac{2qN_d V_d}{\epsilon_s}\right)^{1/2}$, es:

$$P = \exp\left(-\frac{2}{3} \Delta E \frac{3/2}{E_{oo} V_d^{1/2}}\right) \quad (1.54)$$

E_{oo} es el parámetro que juega un rol muy importante en la teoría de tunelamiento.

$$E_{oo} = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{N_d}{m^* \epsilon_s} \right)^{1/2} \quad (1.55)$$

En la ecuación (1.56) m^* es la masa efectiva del electrón, ϵ_s es la permitividad del medio y N_d la concentración de donores m^{-3} .

El estudio detallado de la teoría de tunelamiento a través de una barrera Schottky fue desarrollado por Padovani y Stratton en 1966 y Crowell and Rideout en 1969. Aquí se mencionan algunas de las características más relevantes del estudio [45].

- El significado físico de E_{oo} está asociado a un potencial de difusión. La razón de $\frac{kT}{qE_{oo}}$ es una medida de la importancia relativa de la emisión termoiónica o del tunelamiento. A manera de guía, se espera emisión de campo si $kT \ll qE_{oo}$, emisión termoiónica de campo si $kT \approx qE_{oo}$ y termoiónica si $kT \gg qE_{oo}$.
- La relación corriente voltaje es de la forma

$$J = J_s \exp \left(\frac{v_b}{E_0} \right) (1 - \exp -qv_b/kT) \quad (1.56)$$

donde:

$$E_0 = E_{oo} \coth(qE_{oo}/kT)$$

A temperaturas para las cuales $kT \ll qE_{oo}$ se obtiene $E_0 \approx E_{oo}$ se configura el caso de emisión de campo.

Cuando $kT \gg qE_{oo}$ y E_0 resulta levemente mayor que kT/q , la pendiente de la curva

$\ln J / 1 - \exp -qv_b/kT$ puede ser escrita como:

$$\eta = qE_0/kT \quad (1.57)$$

$$\eta = (qE_{oo}/kT) \coth(qE_{oo}/kT) \quad (1.58)$$

Remplazando 1.59 en 1.58 se obtiene una ecuación de la forma:

$$J = J_s \exp \left(\frac{qv_b}{\eta kT} \right) (1 - \exp -qv_b/kT) \quad (1.59)$$

Este resultado tiene la forma de la densidad de corriente que se obtiene cuando se considera el efecto de la fuerza de la imagen, donde η se denomina el factor de idealidad.

J_s es débilmente dependiente del voltaje aplicado, es una función compleja de la temperatura, del alto de la barrera y los parámetros del semiconductor descritos en el artículo original de Padovani y Stratton y el de Crowell y Rideout. Con el fin de obtener una expresión más simple la ecuación 1.61 se puede escribir de la forma:

$$J = J_s \left(\exp\left(\frac{qv_b}{\eta kT}\right) - \exp\left(\frac{qv_b}{kT} \left(\frac{1}{\eta} - 1\right)\right) \right) \quad (1.60)$$

El valor de η es mayor que uno. Cuando $qv_b \gg kT$, la expresión 1.62 se puede escribir:

$$J = J_s \left(\exp\left(\frac{qv_b}{\eta kT}\right) - 1 \right) \quad (1.61)$$

Las ecuaciones 1.60 y 1.61 tienen la misma forma funcional de la densidad de corriente cuando se considera el efecto de la fuerza de imagen en los cálculos de la densidad de corriente, caso en el que se tiene que:

$$J_s = A^{*'} T^2 \exp \frac{-qV_g^0}{kT} \quad (1.62)$$

Donde $A^{*'}$ corresponde a la constante de Richardson efectiva y V_g^0 a la altura de la barrera de potencial. De aquí que $\ln \frac{I_s}{wdT^2} = \ln A^{*' } - \frac{qv_g^0}{k} \frac{1}{T}$; esta última es una relación lineal que permite obtener los valores de $A^{*'}$ y de V_g^0 con w el espesor y d el ancho de la película respectivamente.[45].

2 Detalles experimentales

2.1 Solución precursora y obtención de las películas delgadas por atomización pirolítica.

Las películas de MoO₃ fueron preparadas por el método de atomización pirolítica a partir de una solución de Molibdato de Amonio 4-hidratado (NH₃)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. La solución se preparó a una concentración 0,1M en agua destilada des-ionizada y se atomizó sobre sustratos de vidrio del tipo “Corning Glass”. El proceso de pirólisis consiste en la descomposición de la solución precursora en MoO₃, vapor de agua y gases de amoníaco. La reacción pirolítica que se lleva a cabo se muestra en la ecuación (2.1) y se observa en la figura 2.1.

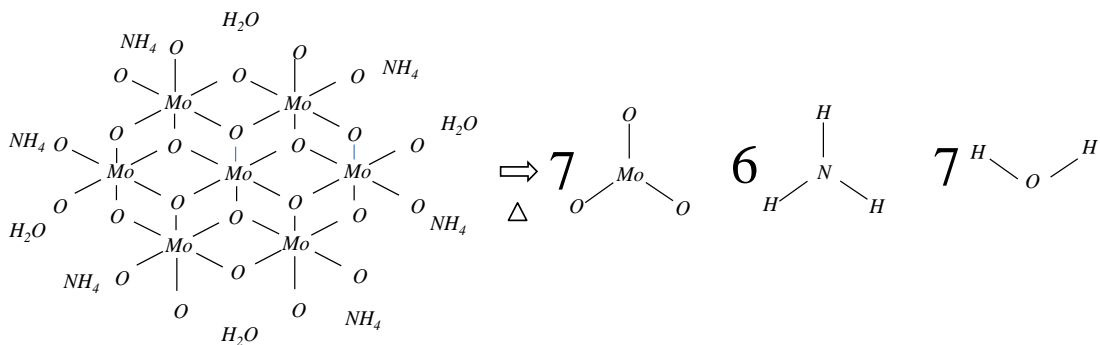
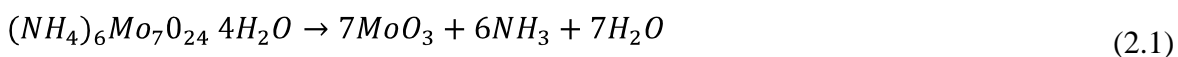


Figura 2.1: Esquema de la reacción de pirólisis para obtener la película de MoO₃.

Antes de realizar el depósito, los sustratos fueron sometidos al siguiente procedimiento de limpieza: lavado con jabón y agua destilada, enjuague con agua destilada des-ionizada, inmersión en solución sulfocrómica por 24 horas. Lavado con agua destilada des-ionizada en ultrasonido, lavado en alcohol y ultrasonido, luego enjuague con acetona y finalmente secado al ambiente.

Para el crecimiento de las películas se construyó una cámara en acrílico de 50x50x55 cm. En su interior se colocaron los elementos de aspersión de la solución, el sistema de barrido y el de calentamiento. Exteriormente se acondicionaron los sistemas de suministro de aire a presión, control del sistema de barrido, y control de temperatura del sustrato. El sistema diseñado e implementado se muestra en la figura 2.2.

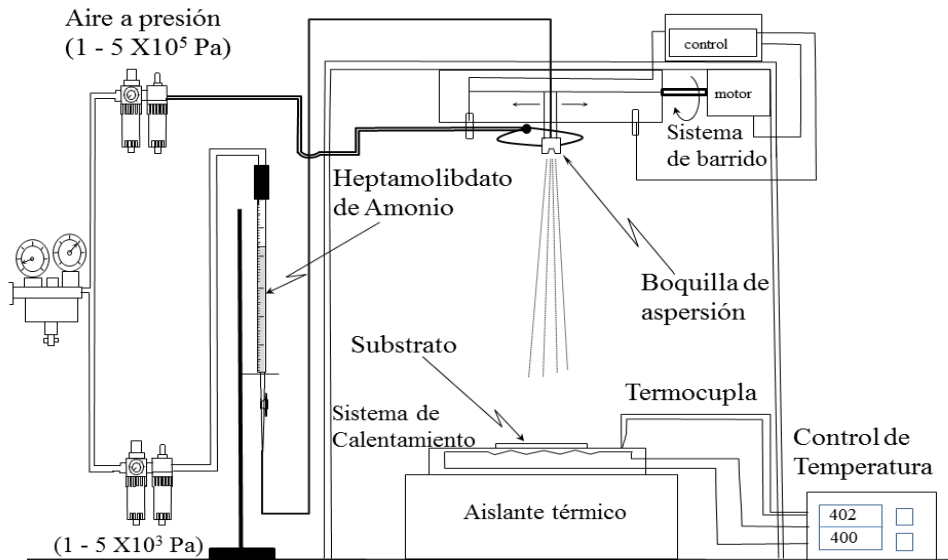


Figura 2.2: Esquema representativo del reactor para la producción de películas por el método de atomización pirolítica.

Sistema de calentamiento

El sistema de calentamiento consta de un disco de 18 cm de diámetro en acero inoxidable. Este disco tiene una hendidura en espiral de 2 mm de espesor circundando toda el área (figura 2.3 a), en la cual se incrusta un termocoax por el que pasa corriente eléctrica para calentar el disco de manera uniforme. El paso de corriente es regulado mediante un controlador proporcional integral-derivador (PID) que permite mantener la temperatura del sustrato en el valor deseado entre temperatura ambiente y 500 K. El sistema permite mantener el valor en una temperatura definida, con variaciones menores de ± 2 K.

Boquilla de aspersión

Luego de realizar varios ensayos utilizando diferentes diseños de boquillas se logró obtener una aspersión adecuada y reproducible con el diseño de boquilla que se

muestra en la figura 2.3 *b*). Esta tiene tres orificios; los dos primeros con un diámetro de 400 μm , están enfrentados y se utilizan para el suministro de aire, así las dos corrientes de aire chocan frontalmente; el otro, perpendicular a los anteriores suministra la solución precursora y tiene un diámetro interno de 50 μm , la solución es atomizada por el impacto de las dos corrientes de aire antes mencionadas. La boquilla se localiza a una distancia vertical de 30 cm del sustrato, y se desplaza lateralmente de manera controlada a una rapidez de 1,2 cm/min.

Sistema de aire a presión

El aire a presión proviene de la línea de aire del laboratorio, se hace pasar por un tanque y posteriormente se divide en dos líneas que se pueden controlar a diferente presión. La primera línea de aire a presión es para la aspersion de la solución y se utiliza una presión del de $4,96 \times 10^5$ Pa (72 psi, corrientes de aire que entran enfrentadas en la boquilla), la segunda, utilizada para el suministro de la solución se mantiene a una presión de aire menor que $2,06 \times 10^3$ Pa (3 psi). En estas condiciones de trabajo, la tasa de aspersion de la solución es aproximadamente de 1 ml/min. Con el fin de evitar la contaminación del heptamolibdato en su recorrido desde la bureta hasta su atomización, se utiliza una manguera de silicona, que puede cambiarse fácilmente cuando se requiera atomizar otros componentes.

Sistema de barrido

Con el fin de hacer un depósito homogéneo de las películas, se implementó un sistema de barrido que se basa en un tornillo al que se le acondicionó la boquilla de aspersion. El tornillo es manejado por un motor que al girar en un sentido desplaza lateralmente la boquilla, cuando la boquilla llega a un sensor, el motor cambia el sentido de giro moviendo la boquilla de aspersion en la dirección opuesta.

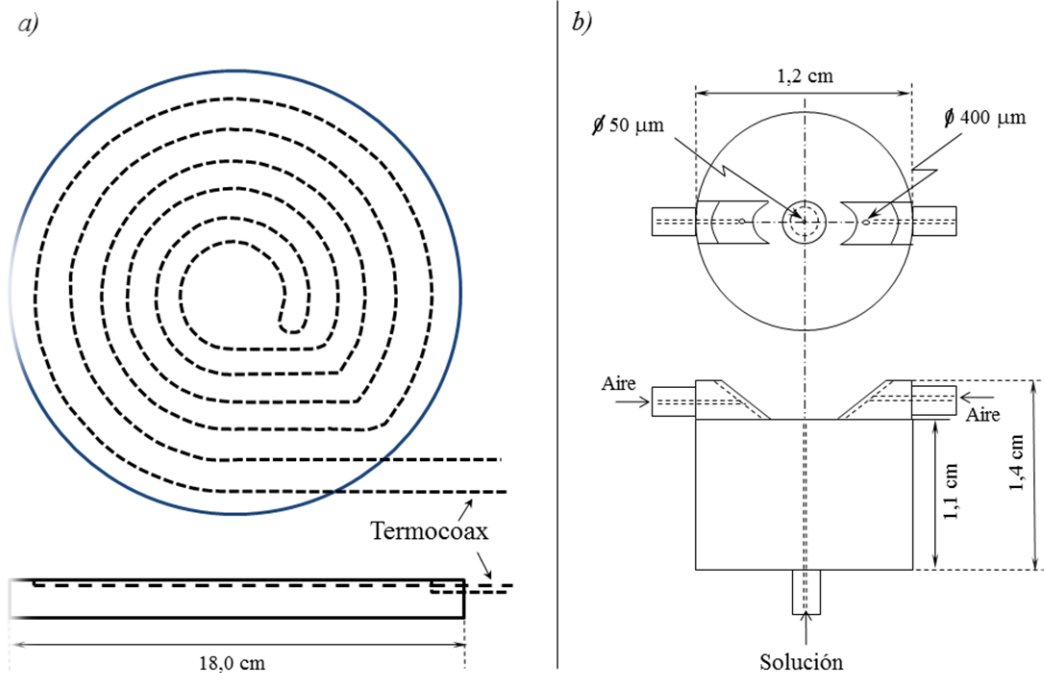


Figura 2.3: a) Platina para el calentamiento del sustrato. b) boquilla de aspersión

Depósito de las películas

Para el depósito de las películas se llevó a cabo el siguiente procedimiento: la cantidad de solución a depositar se vertió en la bureta (figura 2.2), los sustratos se colocaron sobre el disco calefactor de sustratos y se llevaron a la temperatura de sustrato previamente establecida. Una vez se alcanzó la temperatura del sustrato se inició el proceso de aspersión de la sustancia sobre el vidrio. El proceso se mantuvo a temperatura constante con una variación de ± 2 K hasta que se terminó el volumen de solución a depositar. Como se mencionó anteriormente durante el depósito la boquilla se desplazó lateralmente a una rapidez de 1,2 cm/min en un recorrido de ida y vuelta de 7 cm. Esto permitió obtener películas homogéneas durante el depósito. Después de varios ensayos preliminares orientados a obtener buena reproducibilidad de la película en cuanto a su morfología, espesor y estructura, el estudio se delimitó a las películas depositadas a temperatura de sustrato de 423, 473, 523, 573, 623 y 673 K, con volumen de solución depositada de 5, 10, 20 y 40 ml.

2.2 Caracterización estructural y morfológica

2.2.1 Caracterización por espectroscopía Raman

La espectroscopia se realizó con un equipo de dispersión Raman Bruker Senterra, el cual cuenta con un microscopio que permite ampliaciones X20 y X50. Se utilizó radiación laser de 785 nm con una potencia variable entre 50 y 100 mW. La resolución del equipo de 3-5 cm^{-1} . El espectro Raman se midió en 2 o 3 sitios distintos en la superficie de la muestra en el rango de frecuencia entre 100 y 1100 cm^{-1} . El sistema óptico utilizado por el equipo se muestra en la figura 2.3. La luz láser de 785 nm incide sobre la muestra produciendo dispersión Raleigh y Stokes (haz en amarillo). Por medio de un filtro de interferencia Noeth se bloquea la dispersión Raleigh y mediante un sistema óptico compuesto que involucra rejillas de difracción, se identifica el corrimiento Raman debido a la interacción del láser con la muestra.

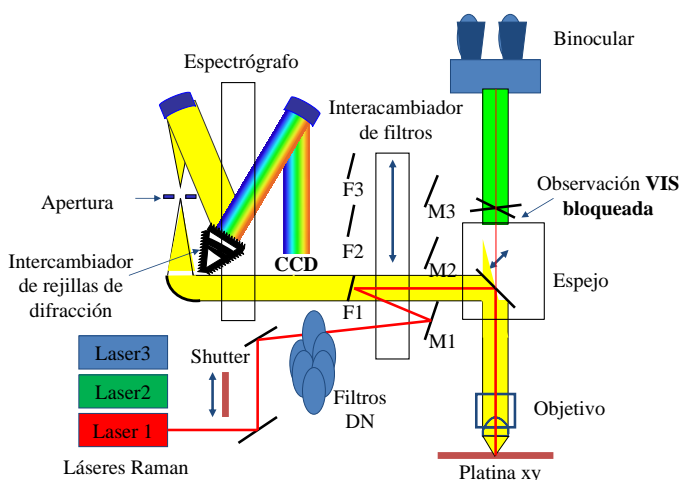


Figura 2.4: Trayectoria Óptica Microscopio Raman Senterra.

2.2.2 Caracterización por difracción de Rayos X

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

películas fue realizada por comparación con las cartas de la base de datos Inorganic Crystal Structure Data (ICSD) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.2.3 Caracterización morfológica.

2.2.3.1 Por microscopía electrónica de barrido

La medición de la morfología de la superficie de las películas se realizó con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL (HV-SEM JSM 5600LV). Dado que eléctricamente las muestras son semiconductoras, fue necesario realizar un recubrimiento con oro y fijarlas sobre una base de cobre con cinta de carbón. Las imágenes fueron obtenidas a partir de los electrones secundarios provenientes de la muestra, que son obtenidos por la interacción del haz de electrones primarios con la superficie, acelerados en una diferencia de potencial de 20 KeV. Se utilizaron magnificaciones desde X500 hasta X20000 aumentos.

2.2.3.2 Espesor de las películas

La medición del espesor de las películas se realizó con un perfilómetro mecánico Dektak 150 Veeco. Una punta de diámetro 12,5 μm permite aplicar una fuerza de 0,1 μN . El perfilómetro cuenta con un sistema de desplazamiento acoplado a un Transformador Diferencial de Variación Lineal, que convierte los desplazamientos verticales en señales eléctricas analógicas indicando el valor de la altura. Las medidas se realizaron en la configuración de escalón y el valor de la altura promedio en un recorrido de 1500 μm de la punta. La figura 2.5 muestra un perfil típico de una de las muestras caracterizadas.

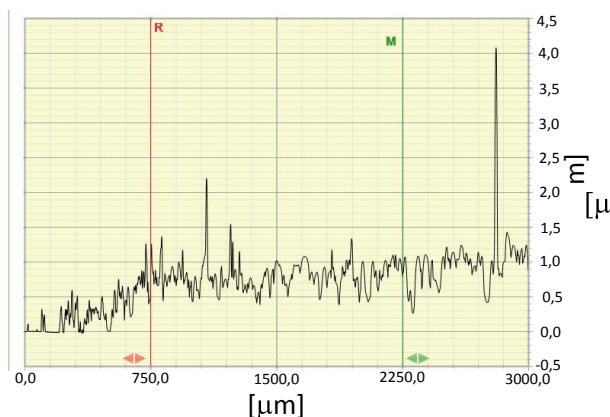


Figura 2.5: Perfil típico de una película de MoO_3 obtenida por atomización pirolítica.

2.2.4 Caracterización óptica.

La técnica por caracterización óptica se basa en obtener el espectro de transmitancia de la luz en el rango de longitud de onda comprendido entre 290 y 2500 nm. Conociendo el espectro de transmitancia y el espesor de la película, pueden calcularse las constantes ópticas del material.

Las medidas de transmitancia se hicieron utilizando el espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-VIS NIR, las trayectorias de los haces de referencia y del transmitido a través de la muestra se observan en la figura 2.6.

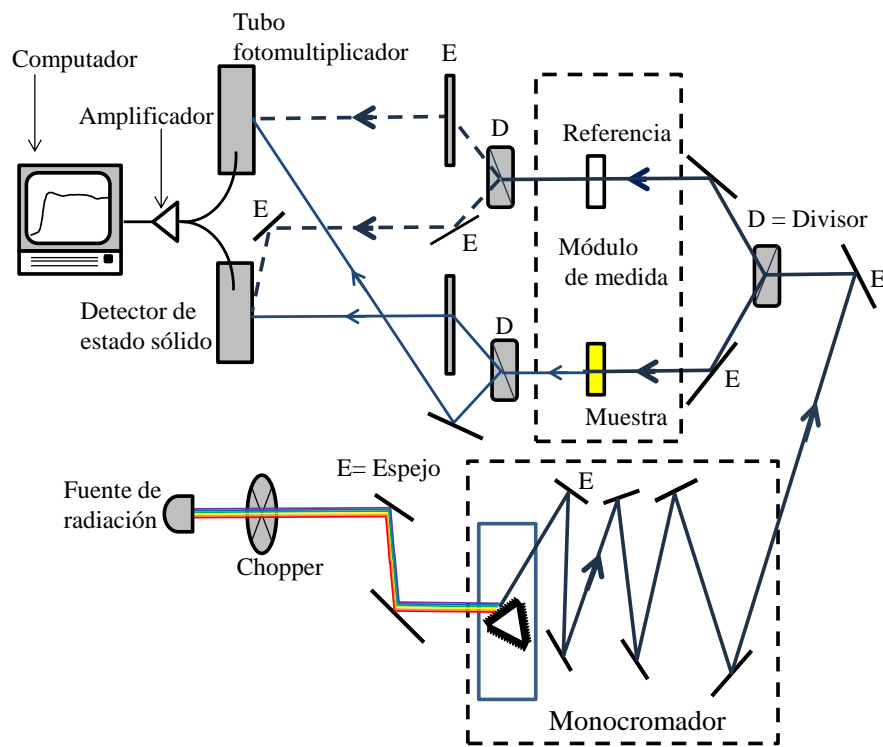


Figura 2.6: Diagrama de bloques del espectrofotómetro Varian UV-VIS-NIR de doble haz .

El esquema del sistema físico empleado para obtener las constantes ópticas se muestra en la figura 2.7. La película de MoO_3 es soportada sobre un sustrato semi-infinito y transparente en la región espectral evaluada.

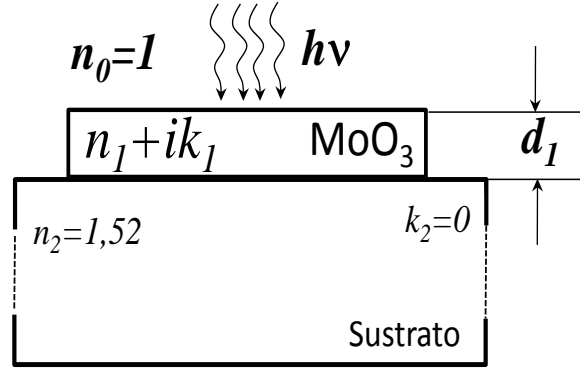


Figura 2.7: Sistema físico para el cálculo de las propiedades ópticas de las películas.

La transmitancia del sistema está dada por:

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{1 + g_1^2 + h_1^2 [1 + g_2^2 + h_2^2]}{e^{2\alpha_1} + g_1^2 + h_1^2 \frac{g_2^2 + h_2^2}{e^{-2\alpha_1} + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1}} \quad (2.2)$$

donde:

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (2.3)$$

$$h_1 = \frac{2n_0k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (2.4)$$

$$h_2 = \frac{2(n_1k_2 - n_2k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (2.5)$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (2.6)$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k_1 d_1}{\lambda} \quad (2.7)$$

$$\gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda} \quad (2.8)$$

$$C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2) \quad (2.9)$$

$$D = 2(g_1 h_2 + h_1 g_2) \quad (2.10)$$

$n_o=1$ es el índice de refracción del aire, n_1 y k_1 son la parte real e imaginaria del índice de refracción del MoO₃, respectivamente, y $n_2=1,52$ and $k_2=0$ son los valores asociados a la parte real e imaginaria del índice de refracción del vidrio [46]. En las anteriores ecuaciones, la parte real e imaginaria del índice de refracción del trióxido de molibdeno son desconocidas. El índice de refracción se ajusta mediante el modelo de oscilador simple propuesto por Wemple Didomenico (W-D)[47].

$$n_1^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 + (\hbar\omega)^2} \quad (2.11)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón, E_0 la energía del oscilador simple y E_d es la energía de dispersión. Estos valores son obtenidos haciendo la simulación teórica del espectro experimental de transmitancia, comparando para cada uno de los valores de longitud de onda utilizada:

$$T(n_1, k_1, d_1, \lambda) - T_{exp} = 0 \quad (2.12)$$

Cuando la diferencia entre curvas es menor que 1%, de la curva simulada es posible obtener los valores de las constantes ópticas (el índice de refracción n_1 , el coeficiente de absorción α y la energía de gap E_g) de la película.

2.2.5 Caracterización eléctrica.

La caracterización eléctrica de las películas se efectuó a través de medidas de corriente voltaje a diferentes temperaturas. De las curvas se obtuvo la conductancia de las muestras. Con base en las curvas de conductancia en función de la temperatura se determinaron posibles mecanismos de transporte eléctrico en el material. Adicionalmente estas curvas sirvieron de referencia para evaluar la sensibilidad cuando el material fue expuesto al monóxido de carbono y al vapor de agua, tema que será presentado en la siguiente sección. Previamente a la caracterización eléctrica se depositaron electrodos de aluminio sobre la superficie de la muestra, los electrodos tienen la forma de peinilla como se observa en la figura 2.8, lo que permite la conducción eléctrica en la dirección paralela a la superficie de la muestra. El aluminio utilizado para el depósito es de alta pureza (99.9%) y se realizó por la técnica de evaporación térmica a una presión base de 5.0×10^{-5} mbar. La distancia entre los electrodos es fue de 750 μm . Una vez depositados los electrodos de aluminio, fueron

adheridos alambres de cobre sobre el aluminio con tintura de plata *Leitsilver GA18573 BioChemika*, la configuración de los electrodos y los alambres de cobre adheridos se muestran en la figura 2.8.

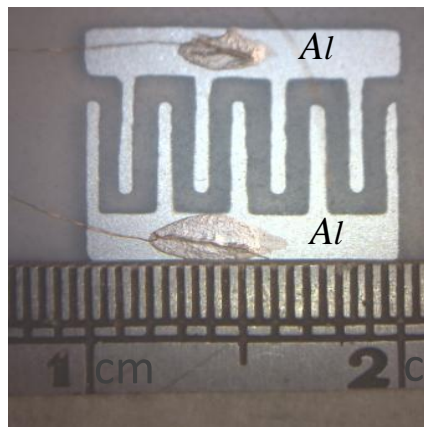


Figura 2.8: Configuración de los electrodos utilizados en las mediciones eléctricas.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo en un sistema independiente de alto vacío que opera a una presión base de $\sim 3 \times 10^{-6}$ mbar (figura 2.9). La temperatura de la muestra se puede variar de manera controlada entre 120K y 700K. Las mediciones eléctricas de las películas se realizaron con un electrómetro digital marca Keithley. Como fuente de voltaje se utilizó un generador marca PeakTech 4070 y la adquisición automática de datos de corriente y voltaje fue realizada a través de una tarjeta de interfase Cassy-lab LD. La medición de cada una de las curvas I-V a una temperatura dada se realizó variando el voltaje desde -10 V hasta 10 V por medio del generador se señales a una frecuencia de 0,05 Hz (tiempo en tomar una curva I-V de 20s). De cada una de las curvas I-V (35 curvas al variar la temperatura desde 123 a 473 K cada 10 K) se calcula el valor de la conductividad y de la resistencia eléctrica. En los casos donde no se obtiene respuesta lineal de la curva, se realiza una medida adicional, se mide la corriente a voltaje constante, colocando el generador en onda cuadrada para obtener el valor de la resistencia eléctrica a dos valores fijos de voltaje, -10V y 10V.

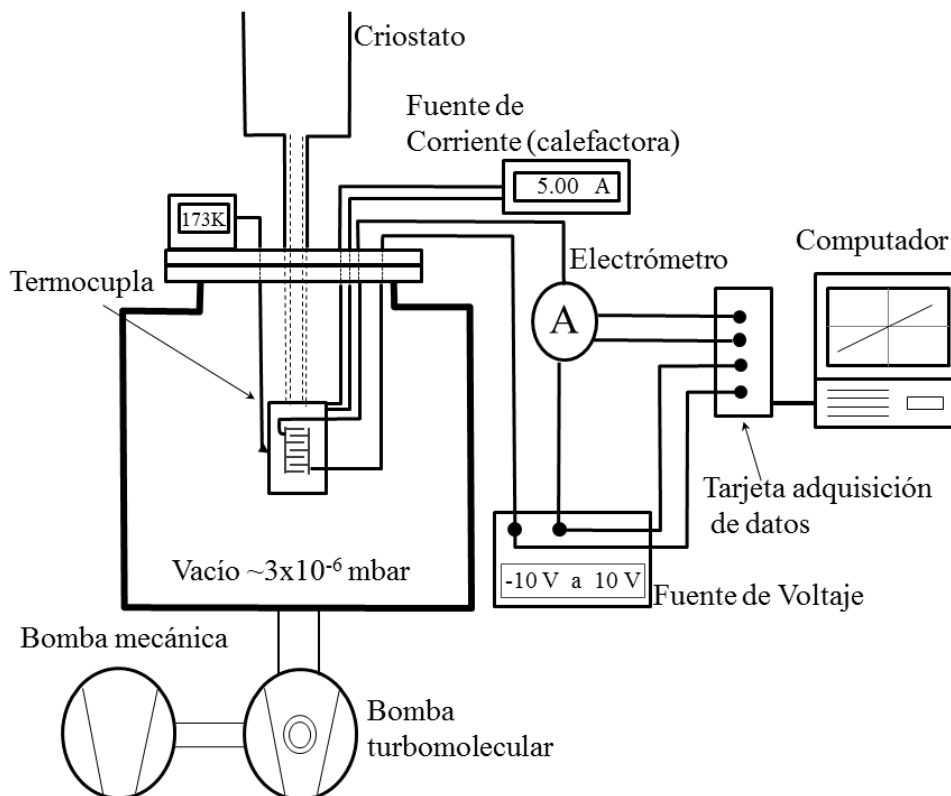


Figura 2.9: Diagrama de bloques del equipo utilizado en las mediciones eléctricas.

El procedimiento llevado a cabo fue el siguiente: medición de la curva I-V a temperatura ambiente y presión atmosférica, evacuación del sistema hasta una la presión base de 3×10^{-6} mbar, con el fin de eliminar las moléculas que se pueden estar adsorbidas en la superficie de la película durante el almacenamiento, se realiza un calentamiento de la muestra hasta una temperatura de 10 K menor de la temperatura de sustrato con la que se realiza el depósito, con el fin de evitar cambios estructurales en la película por efecto de la temperatura. Posteriormente, se reduce la temperatura de la muestra surtiendo nitrógeno líquido en el criostato hasta obtener una temperatura de 120 K. A esta temperatura se mide la característica corriente voltaje de la muestra, luego haciendo pasar una corriente eléctrica por el termocoax que se encuentra incrustado en el soporte (dedo frio) donde se encuentra la muestra, se calienta lentamente hasta que la temperatura llega a 130 K, se deja que la temperatura se estabilice en esta temperatura y se vuelve a tomar la medida. Se continúa el calentamiento y cada 10 K se mide la característica I-V de la muestra, hasta cuando se llegue a una temperatura de 473 K. De cada una de las 35 curvas I-V medidas a la presión base (en el aire residual, en adelante se denominará GR), se determina la conductancia y la

resistencia eléctrica. El procedimiento se repite con el fin de determinar la reproducibilidad de la medida.

Para determinar el efecto del CO sobre la conductividad eléctrica del material se realiza el siguiente procedimiento: Manteniendo la presión base en la cámara ($\sim 2 \times 10^{-6}$ mbar), se calienta la película a una temperatura cercana a la temperatura de sustrato utilizada durante el depósito de la película, esto con el fin de dejar la superficie limpia de impurezas que puedan quedar durante la toma de las curvas GR. Inmediatamente después, se inyecta el CO hasta que la presión en la cámara aumente hasta 1×10^{-3} mbar. Manteniendo la inyección de CO a esta presión en la cámara se inicia el proceso de enfriamiento hasta obtener una temperatura de 120 K, durante este proceso las moléculas de CO se adsorben en la película de trióxido de Molibdeno. En esta condición se suspende la inyección de CO y se deja estabilizar hasta la presión base. Con el fin de desorber las moléculas del CO presentes en la película, se inicia un proceso de calentamiento, al mismo tiempo que se realiza la medición de la curva I-V cada 10 K, durante la medición de cada curva I-V la variación de la temperatura es inferior a 2 K, hasta cuando la temperatura alcanza un valor de 473 K. A esta temperatura se han desorbido las moléculas del CO adsorbidas durante el enfriamiento.

Finalmente, para realizar el estudio del comportamiento de la película en atmósfera de H₂O se procede a volver a las condiciones iniciales del experimento: a la presión base, la muestra se calienta a una temperatura cercana a la temperatura de sustrato. Posteriormente se realiza el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior pero sometiendo la película al vapor de agua.

3 Resultados y análisis

3.1 Depósito de las películas

Mediante la técnica de atomización pirolítica se depositaron películas de MoO_3 a partir de una solución de heptamolibdato de amonio 0,01 M y 0,1 M. Las temperaturas de sustrato utilizadas en el depósito fueron de 423, 473, 523, 573, 623 y 673 K; a cada una de estas temperaturas se depositaron volúmenes de solución de 5, 10, 20 y 40 ml (M5, M10, M20, M40 respectivamente). En todos los casos, la tasa de aspersion de la solución precursora fue de 0,7 ml/min. Durante el depósito, la boquilla de aspersion realizó un recorrido lateral lento de 7 cm (ida y vuelta) a una rapidez de 1,2 cm/min. Las películas presentaron un aspecto uniforme con variación de color desde un blanco opaco, para las películas obtenidas a temperaturas de 423 K, hasta un color azul que aparecía en las películas obtenidas a alta temperatura de sustrato. Todas las películas mostraron una buena adherencia a los sustratos de vidrio, una vez se crece la película, esta no se desprende del sustrato.

3.2 Caracterización estructural y morfológica

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización estructural y morfológica. El estudio se realizó con base en la técnica de espectroscopía Raman con la cual se observaron algunos de los modos normales de oscilación del material. El estudio estructural se complementa con el análisis de los difractogramas de rayos X, con los que se calculan los parámetros de red y el tamaño de cristalito de las muestras. El espesor de las muestras se realiza con el perfilómetro en la función escalón, realizando un recorrido total de 3 mm, iniciando en la superficie del sustrato, el promedio del espesor se mide entre los 750 μm y los 2250 μm como se puede apreciar en la figura 2.5. Finalmente, la morfología de las películas se describe por medio del estudio de microscopía electrónica de barrido.

3.2.1 Caracterización por espectroscopía Raman.

En varios de los estudios sobre la caracterización de MoO_3 por espectroscopía Raman e infrarroja se identifican los modos normales de oscilación de MoO_3 en su fase α y en otras

fases. En la tabla 2.1 se indican los principales modos de oscilación de las fases α , β y la fase dihidratada del MoO_3 reportados en la literatura.

α - MoO_3 Haro [48]	α - MoO_3 Seguin [49]	Modo de oscilación	β - MoO_3 Haro [48]	$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Seguin [49]
Frecuencia (cm^{-1})	Frecuencia (cm^{-1})		Frecuencia (cm^{-1})	Frecuencia (cm^{-1})
82(s)	83		76(s)	65
98	99		91	95
115(m)	116	Otros modos de oscilación		119
129(w)	129		130(w)	
158(m)	158		176	168
198(w)	198	δOMo_2	194	184
217(w)	217	δOMo_2		216
245	246	δOMo_2	237(w)	247
283(m)	283	$\delta\text{O}=\text{Mo}$	283(w)	272
291	291	$\delta\text{O}=\text{Mo}$	310(w)	331
337(w)	337	δOMo_3	349(m)	337
365(w)	365	$\delta\text{O}=\text{Mo}$		353
379	379	$\delta\text{O}=\text{Mo}$	391(w)	386
471(w)	473	νOMo_3	414(w)	418
667(w)	666	νOMo_3	774(s)	627, 771, 729
819(vs)	819	νOMo_2	849(vs)	
995(s)	995	$\nu\text{O}=\text{Mo}$	904(m)	934, 952*

w=weak; m=medium; s=strong; vs=very strong; * Oyerinde [50]

Tabla 3-1: Frecuencias Raman de oscilación del MoO_3 .

Los principales modos de oscilación que identifican la fase α - MoO_3 están ubicados en: 819 cm^{-1} el de mayor intensidad, asociado con el modo asimétrico de vibración νOMo_2 (dos átomos de Mo unidos a uno de oxígeno). Así mismo, las bandas ubicadas en 666 y 995 cm^{-1} se asocian a los modos de vibración asimétricos νOMo_3 y $\nu\text{O}=\text{Mo}$, respectivamente. El principal modo de oscilación de la fase β se presenta en 850 cm^{-1} .

Con base en los espectros obtenidos y su comparación con los modos normales de oscilación reportados en la literatura se identifica que las películas crecidas a temperaturas superiores a 573 K corresponden a la fase α - MoO_3 y para las películas obtenidas a temperaturas de sustrato menores se obtiene la fase di-hidratada del trióxido.

La figura 3.1 muestra los espectros Raman característicos de las películas obtenidas a temperaturas de sustrato entre 423 y 673 K y utilizando un volumen de 5 ml de solución. Para mejorar el resultado de la medición, el estudio Raman se realizó en dos puntos diferentes de la superficie de la muestra. En la figura 3.1 se presentan estos resultados.

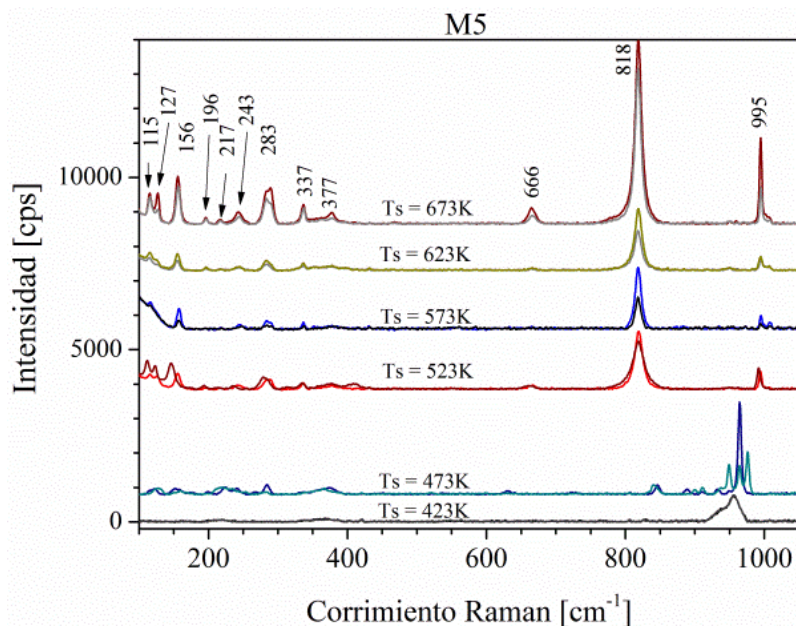


Figura 3.1: Espectros Raman de las películas depositadas a partir de un volumen de 5 ml.

Con el fin de identificar con mayor claridad el efecto de la temperatura de sustrato, la figura 3.2 muestra los espectros Raman de la misma serie, normalizados en dos regiones diferentes: la región de baja frecuencia desde 100 hasta 500 cm^{-1} y la de alta, desde los 500 hasta 1100 cm^{-1} . En la región de baja frecuencia, la figura 3.2 muestra que en los espectros de las películas obtenidas a temperatura igual o menor de 523 K, existe un desplazamiento relativo en la posición de los picos para las dos mediciones realizadas en la superficie de una misma muestra, esto se interpreta o es indicativo de distorsiones en la red cristalina de la muestra. En estas muestras, a frecuencias altas, los picos de mayor intensidad están ubicados en 952 y 964 cm^{-1} , y son indicativos de la presencia de moléculas de agua en la película. Estos picos se pueden asociar con la fase del trióxido dihidratada $\text{MoO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ [50].

En los espectros de las películas obtenidas a temperaturas superiores a 573 K, las posiciones de picos en 115, 127, 156, 196, 217, 243, 283, 337 y 377 cm^{-1} se identificaron

claramente y corresponden a las que se presentan en la fase α -MoO₃. Adicionalmente, en la región de altas frecuencias (500 a 1100 cm⁻¹) se identificaron tres bandas de energía ubicadas en 666, 818 y 996 cm⁻¹, las cuales corresponden a los modos de oscilación de estiramiento asimétrico $\nu(\text{OMo}_3)$, $\nu(\text{OMo}_2)$ y $\nu(\text{O=Mo})$ respectivamente, de la fase α -MoO₃ mencionadas en la tabla 3.1. [48,49], y también reportadas por otros autores [51,52,53].

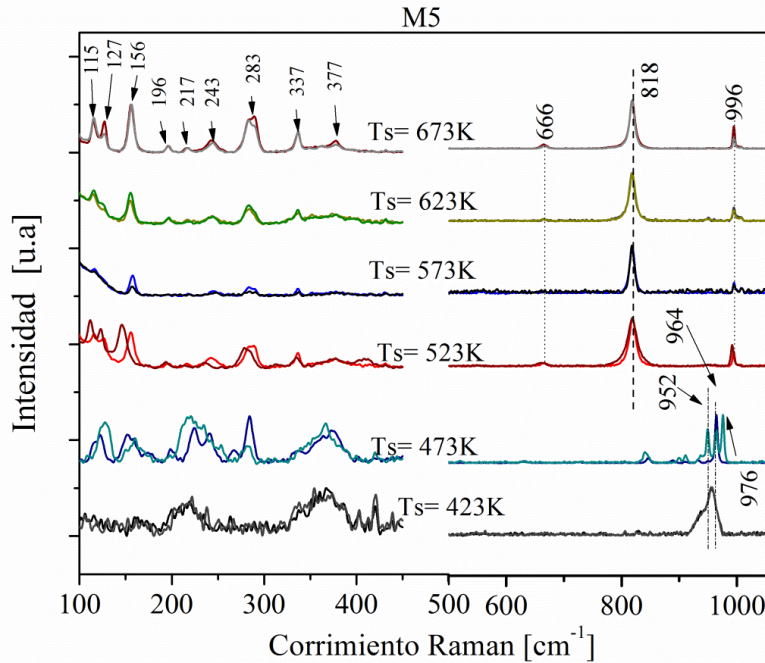


Figura 3.2: Espectros Raman normalizados en dos regiones de frecuencia. Películas serie M5.

La figura 3.3 muestra los espectros Raman de las películas depositadas con 10 ml de solución. En ella puede observarse que la fase dihidratada del MoO₃ se obtiene a los 423 K, mientras que a temperaturas superiores se obtiene la fase α -MoO₃. El ancho de los picos a la mitad de la altura FWHM, en 819 cm⁻¹ se hace menor con el aumento de la temperatura de sustrato. Esto indica una disminución de las distorsiones de la red y un mejoramiento de la estructura cristalina.

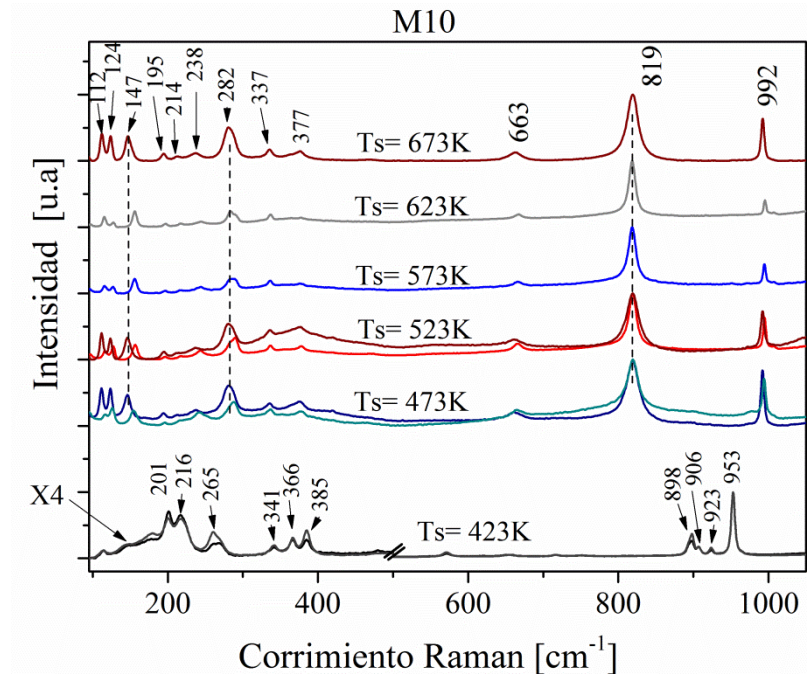


Figura 3.3: Espectros Raman normalizados de las películas de la serie M10.

La figura 3.4 muestra los espectros Raman de las películas obtenidas a partir de 20 ml de solución y preparadas a diferentes temperaturas de sustrato. En ella puede observarse que las películas crecidas a temperaturas de sustrato desde 423 y hasta 523 K, presentan la fase hidratada del molibdato. Algunas de las bandas se pueden asociar con los modos normales de oscilación de la fase hidratada del Molibdato $\text{MoO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. En particular se observa que la película obtenida a 523 K presenta bandas de oscilación correspondientes a la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ y a la fase monoclinica di-hidratada del óxido. Más adelante, mediante la caracterización por difracción de rayos X, esta coexistencia de fases en la película será ratificada.

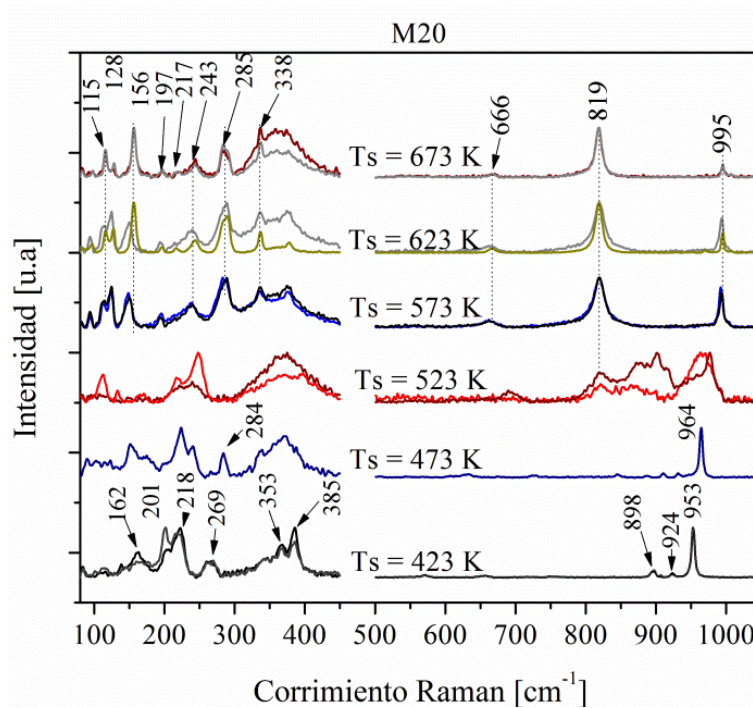


Figura 3.4: Espectros Raman normalizados de las películas de la serie M20.

Finalmente, la figura 3.5 muestra los espectros Raman de las muestras de la serie M40. Allí se observa que las películas crecidas a temperatura de sustrato de 423 y 473 K contienen óxido de Molibdeno hidratado. En particular se identifica la fase $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, que se reconoce plenamente por la banda ubicada en 953 cm^{-1} , correspondiente a oscilaciones asimétricas $\nu\text{Mo}=\text{O}$. Las bandas ubicadas en 218, 269, 353 y 385 cm^{-1} , son indicativo de la presencia de esta fase. La banda ubicada en 898 cm^{-1} puede asociarse a combinaciones de oscilaciones de los enlaces $\nu\text{MoO}+\delta\text{MoOH}$ [50].

En el espectro Raman de la película crecida a 523 K pueden distinguirse las bandas de dispersión acompañadas del “ruido” causado por distorsiones de la red, el cual influye en el ancho de las bandas y en el número de onda característico. Con el aumento de la temperatura de sustrato, el ancho del pico se hace menor. Las películas obtenidas a temperaturas superiores a 573 K presentan únicamente la fase $\alpha\text{-MoO}_3$, y la coincidencia en los picos en la región de baja energía evidencia disminución en la distorsión en la red.

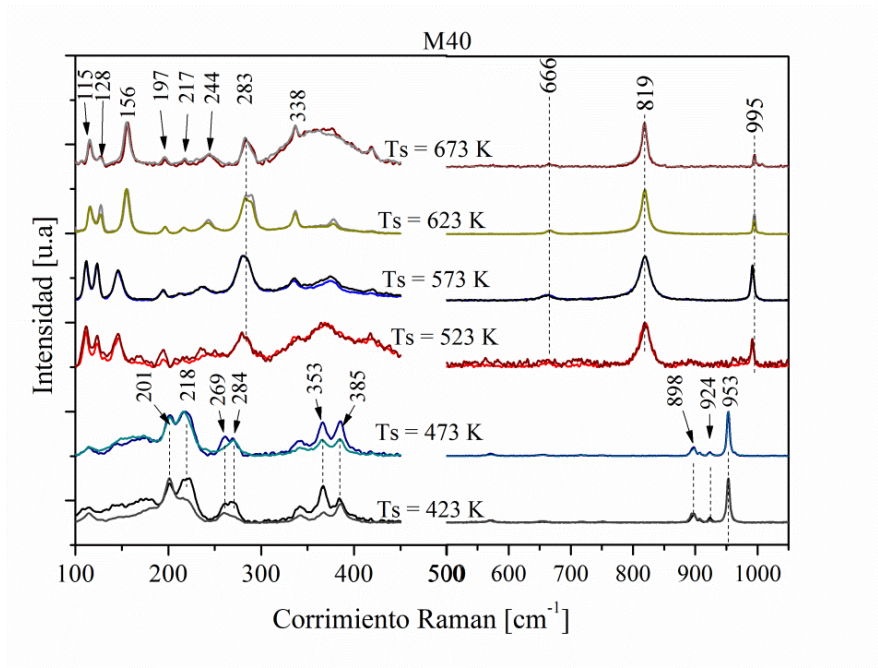


Figura 3.5: Espectros Raman normalizados de las películas de la serie M40.

Una manera de evaluar los cambios en la calidad cristalina a partir de los espectros Raman es determinando el valor del FWHM en el pico más intenso, la disminución de este valor es indicativo de una mejora de la calidad cristalina de la película. La figura 3.6 muestra el cambio del FWHM asociado al pico ubicado en 819 cm^{-1} con la temperatura de sustrato de las películas que presentaron la fase $\alpha\text{-MoO}_3$. En todos los casos, la disminución del FWHM fue del orden de 35%, lo cual es un indicativo que independiente del volumen asperjado durante el crecimiento de la película, el aumento en la temperatura de sustrato mejora la calidad cristalina de las películas.

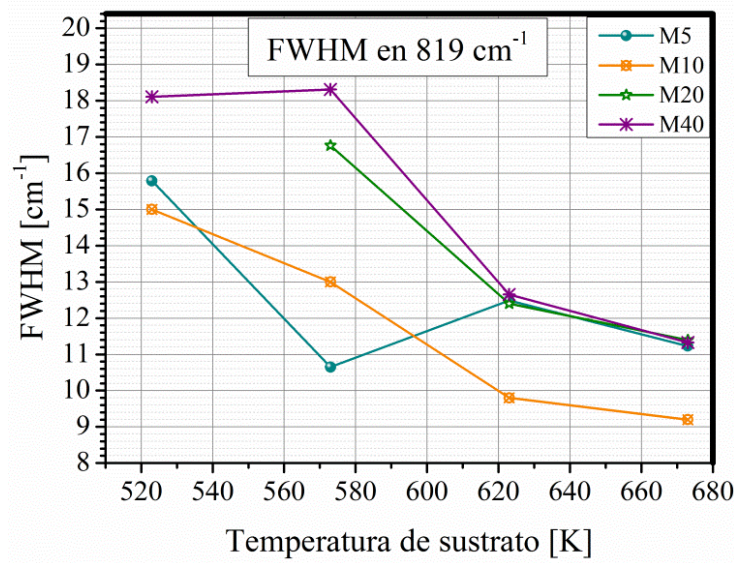


Figura 3.6: FWHM en 819 cm^{-1} con respecto a la temperatura de sustrato de todas las películas que presentaron la fase $\alpha\text{-MoO}_3$, obtenidas a partir de diferentes volúmenes de solución.

Con el fin de evaluar el efecto del volumen depositado sobre las características cristalinas de las muestras que presentaron la fase $\alpha\text{-MoO}_3$, la figura 3.7 muestra los espectros Raman en el rango espectral comprendido entre 500 y 1100 cm^{-1} de las películas depositadas a 623 K y a partir de diferentes volúmenes de solución asperjada. Se observa claramente que los picos asociados a la fase alfa del trióxido se ubican en las líneas características en todos los casos (667 , 819 y 995 cm^{-1}).

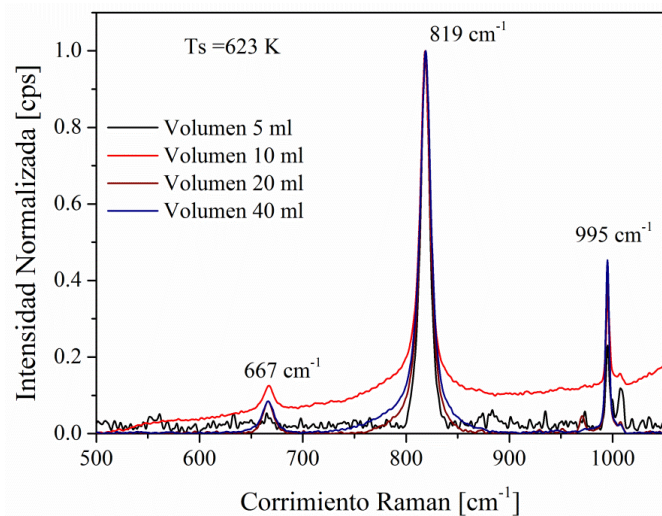


Figura 3.7: Espectros Raman de las películas depositadas con diferente volumen de solución precursora a temperatura de sustrato de 623 K .

La figura 3.8 muestra el valor del FWHM en el pico más intenso (819 cm^{-1}) en función del volumen de solución asperjada durante el depósito y para las diferentes temperaturas de sustrato. Se observa que con el cambio en el volumen no se presenta una variación significativa del FWHM, indicando que el volumen depositado no influye significativamente sobre la calidad cristalina de la película.

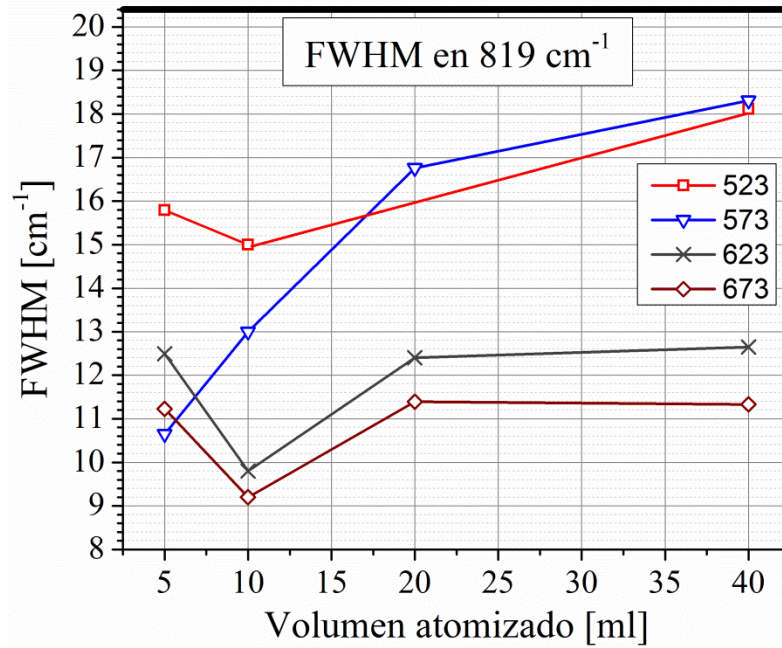


Figura 3.8: Ancho del pico a la mitad de la altura ubicado en 819 cm^{-1} con respecto al volumen depositado.

3.2.2 Caracterización por difracción de rayos X.

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) permite conocer estructuralmente el material, obtener información como parámetros de red, y en algunos casos, identificar direcciones preferenciales de crecimiento de las películas. Los patrones de difracción encontrados en las películas se indexaron por comparación con los que se indican en las cartas cristalográficas 00-005-0508 y 01-070-1513 (Tabla 3.2).

Carta ICSD 00-005-0508 $\alpha\text{-MoO}_3$						Carta ICSD 01-070-1513 $\alpha\text{-MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$					
h	k	l	d (Å)	2Θ (grados)	I%	h	k	l	d (Å)	2Θ (grados)	I%
0	2	0	6.93	12.764	34	-1	0	1	7.5578	11.7	6.9
1	1	0	3.81	23.329	82	1	0	1	7.34709	12.036	6.1
0	4	0	3.463	25.704	61	0	2	0	6.911	12.799	100

Carta ICSD 00-005-0508 α -MoO ₃						Carta ICSD 01-070-1513 α -MoO ₃ (H ₂ O) ₂					
h	k	l	d (Å)	2 Θ (grados)	I%	h	k	l	d (Å)	2 Θ (grados)	I%
0	2	1	3.26	27.335	100	-1	1	1	6.63122	13.341	15.7
1	3	0	3.006	29.696	13	1	1	1	6.48752	13.638	15
1	0	1	2.702	33.128	19	-1	2	1	5.10018	17.374	4.4
1	1	1	2.655	33.732	35	1	2	1	5.03393	17.604	4.3
1	4	0	2.607	34.372	6	2	1	0	4.89637	18.103	18.5
0	4	1	2.527	35.496	12	-1	3	1	3.93397	22.584	4
1	3	1	2.332	38.576	12	1	3	1	3.90333	22.763	3.9
0	6	0	2.309	38.976	31	-2	0	2	3.7789	23.523	5.8
1	5	0	2.271	39.655	18	2	0	2	3.67354	24.208	6.7
1	4	1	2.131	42.381	9	2	3	0	3.4555	25.761	25.6
1	6	0	1.996	45.402	4	-3	0	1	3.34372	26.638	4.8
2	0	0	1.982	45.741	13	-1	3	2	3.31561	26.868	9.1
2	1	0	1.96	46.284	17	-3	1	1	3.24376	27.475	9.9
0	0	2	1.849	49.241	21	-3	2	1	3.00993	29.656	6
2	3	0	1.821	50.049	11	0	0	4	2.65044	33.791	8.1
1	7	0	1.771	51.564	5	4	0	0	2.61795	34.224	5.7
1	6	1	1.756	52.038	5	3	0	3	2.44819	36.678	3.4
2	1	1	1.733	52.781	17	2	5	0	2.4446	36.734	3.6
2	2	1	1.693	54.129	8	2	1	4	2.30367	39.07	7.2
1	1	2	1.663	55.187	13	0	3	4	2.29742	39.18	4.5
0	4	2	1.631	56.366	13	4	4	0	2.08671	43.326	4.2
1	7	1	1.597	57.677	15	-4	0	4	1.88945	48.119	3.7
1	8	0	1.587	58.075	6	1	3	5	1.88579	48.218	3.2
0	8	1	1.569	58.806	16	4	0	4	1.83677	49.591	4.2
2	6	0	1.504	61.617	5	4	2	4	1.77515	51.435	4.8
2	5	1	1.477	62.87	10						
0	6	2	1.443	64.528	12						
1	9	0	1.435	64.931	12						
2	7	0	1.4	66.763	5						
0	10	0	1.386	67.528	5						
2	0	2	1.352	69.465	6						

Tabla 3-2: Principales picos de difracción de rayos X de la fase α -MoO₃ y de la fase dihidratada MoO₃(H₂O)₂ [30].

Estudios recientes muestran que películas delgadas de trióxido crecidas por la técnica de atomización pirolítica a temperatura del sustrato de 623 K presentan un crecimiento en dirección preferencial a lo largo de la dirección $(0k0)$ de la fase alfa del trióxido y con del tamaño del cristalito del orden de los 50 nm [54].

Los parámetros de red de la estructura alfa en las películas corresponden a la celda ortorrómbica. La distancia entre planos cristalográficos para la estructura ortorrómbica del α -MoO₃ se determina a partir de la relación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

donde h, k, l son los índices de Miller, a, b y c representan los parámetros de red. Para hallar los índices de Miller utiliza un método numérico descrito por Lipson, que se basa en la ecuación 3.2. Se inicia con el cálculo de uno de los parámetros de red (en este caso c) utilizando pares de reflexiones con el mismo k y h pero diferente l ,

$$\frac{1}{d^2(hkl_1)} - \frac{1}{d^2(hkl_2)} = \frac{l_1^2 - l_2^2}{c^2} = (1, 3, 4, 5, 8, \dots)1/c^2 \quad (3.2)$$

De manera similar se realiza el cálculo del parámetro a , con el mismo k y l pero diferente h se tiene $(h_1^2 - h_2^2)/a^2$, y para el parámetro b con el mismo l y h pero diferente k $(k_1^2 - k_2^2)/b^2$.

donde a, b, c , y h, k, l son los parámetros de red y los índices de Miller respectivamente [55]. Cuando no se presentan muchos picos en el patrón de difracción, como es el caso de las películas de α -MoO₃ crecidas por atomización pirolítica, el cálculo se puede realizar con algunos de los picos, en particular con valores de $h=0, l=0$ y $k=2, 4$ y 6 . El parámetro de red b se calcula con base en la ecuación (2.3) [56]. En seguida conocido b y con otro pico de difracción en el que uno de los índices de Miller, h o l , sea cero, se determina otro de los parámetros de red, sea a o c . Finalmente, con un último pico de difracción en el que ninguno de los parámetros sea cero se determina el parámetro de red restante.

La figura 3.9 presenta los patrones de difracción de las películas obtenidas a partir de un volumen de 5 ml a diferentes temperaturas de sustrato.

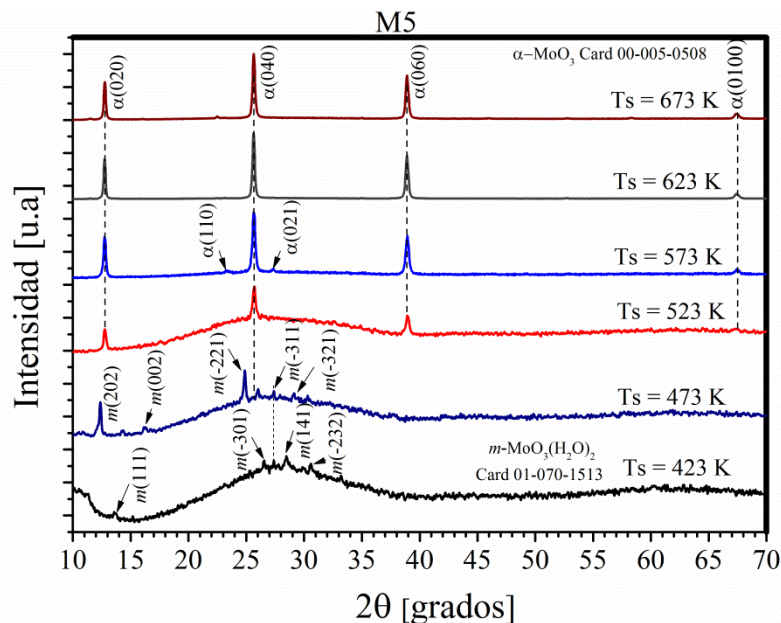


Figura 3.9: Patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de un volumen de 5ml de heptamolibdato de amonio 0,1 M.

Los patrones de difracción de rayos X de las películas obtenidas a temperatura de sustrato de 423 y 473 K muestran que las películas tienen una estructura amorfa combinada con una policristalina. El conjunto de picos o señales que pueden asociarse con una fase cristalina del óxido corresponden a la fase del óxido hidratado. Este resultado se obtiene al comparar los patrones de difracción con el reportado en la carta cristalográfica ICSD 01-088-1799 $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, que equivale a la carta ICSD 01-070-1513, la cual reporta una estructura monoclinica P21/n, que es denominada *Sidwillite*.

Con base en los patrones de difracción de las películas obtenidas a temperaturas de sustrato superiores a 523K y la carta ICSD 00-005-0508 se identificó la presencia de la fase $\alpha\text{-MoO}_3$, con un crecimiento preferencial a lo largo de los planos $(0k0)$, en la tabla 3-3 se muestran los parámetros de red calculados con base en la estructura ortorrómbica de la fase alfa del MoO_3 , y el tamaño de grano.

Temperatura sustrato [K]	Parámetros de red [\AA]			Volumen [\AA^3]	Tamaño de cristalito [nm]
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
523	3,72	13,86	3,98	204,98	29
573	3,96	13,88	3,70	203,42	30
623	4,00	13,88	3,61	200,47	37
673	3,99	13,87	3,63	200,77	35
	3.962	13.858	3.697	202.99	000-005-0508
573	3.973	13.902	3.692	203.92	Bouzidi [56]

Tabla 3-3: Parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a partir de 5ml de solución.

En la tabla 3-3 se observa que, con el aumento de la temperatura del sustrato, el volumen de la celda unidad se hace menor y una tendencia al aumento del tamaño de cristalito.

La figura 3.10 muestra los patrones de difracción de las películas depositadas con un volumen de solución precursora de 10 ml. Al igual que en la anterior serie, se observó que la película obtenida a 423K presentó la fase hidratada del trióxido ($\text{MoO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$), mientras que en este caso las películas obtenidas a mayor temperatura de sustrato presentaron la estructura $\alpha\text{-MoO}_3$. Asimismo, cuando la temperatura de sustrato fue igual o mayor de 573K, se observa que la película tiene un crecimiento preferencial a lo largo de los planos ($0k0$).

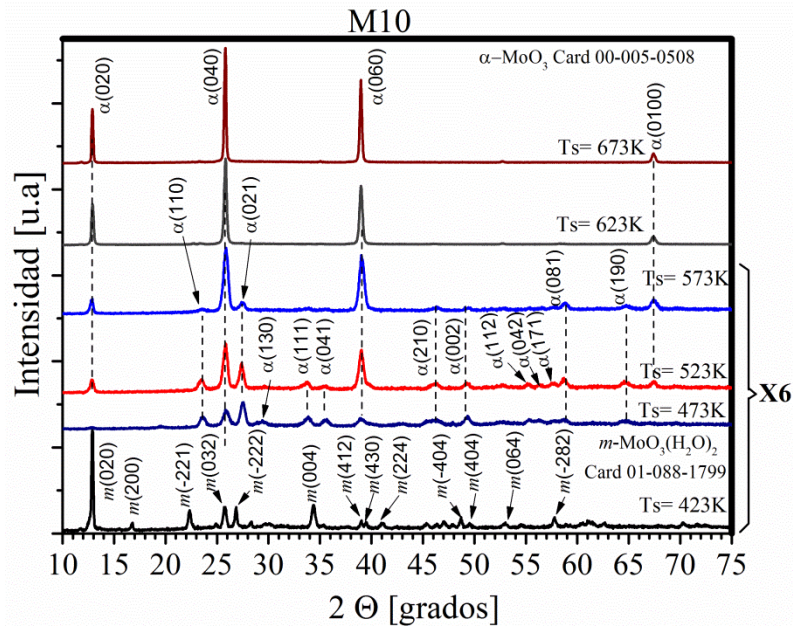


Figura 3.10: Patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de un volumen de 10ml de heptamolibdato de amonio 0,1 M y depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

En la tabla 3-4 se presentan los parámetros de red y el tamaño de grano para muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato, usando 10 ml de solución, se observa incremento en el tamaño del cristalito con el aumento de la temperatura de sustrato.

Temperatura sustrato [K]	Parámetros de red [\AA]			Volumen [\AA^3]	Tamaño de cristalito [nm]
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
523	3,94	13,78	3,78	205,52	18
573	3,94	13,81	3,78	205,37	17
623	3,95	13,72	3,74	203,37	31
673	3,98	13,77	3,67	201,28	44
	3.962	13.858	3.697	202.99	000-005-0508
573	3.973	13.902	3.692	203.92	Bouzidi [56]

Tabla 3-4: Parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a partir de 10 ml de solución.

En las películas preparadas a partir de un volumen de solución de 20 ml se encontró que la fase hidratada del trióxido se obtiene cuando la temperatura de sustrato alcanza valores hasta de 523 K. Para las películas crecidas a temperatura de sustrato igual o mayor a 573 K se presenta la fase α - MoO_3 policristalina, con crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [0k0] (figura 3.11.).

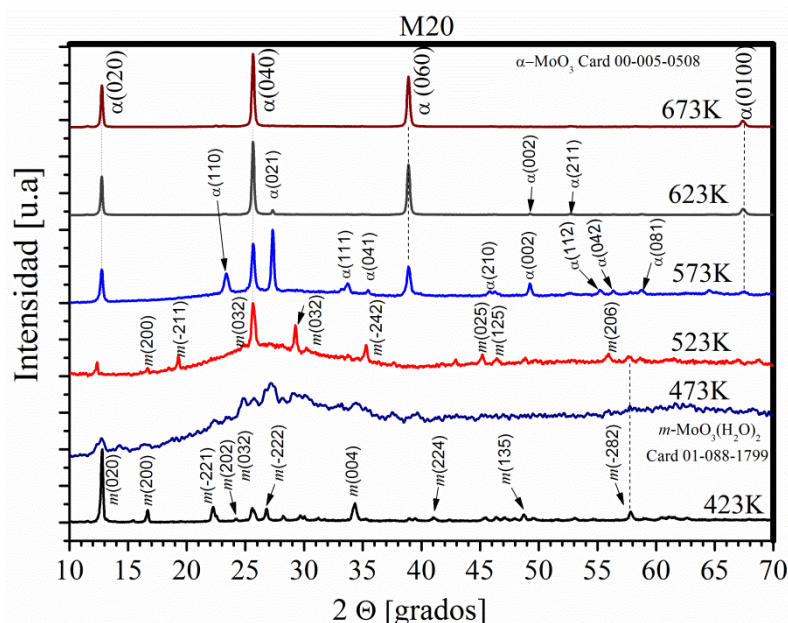


Figura 3.11: Patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de un volumen de 20 ml de heptamolibdato de amonio 0,1 M.

Los parámetros de red y el tamaño de cristalito de las películas de la serie obtenida a partir de un volumen de solución de 20 ml (M20) se encuentran reportados en la tabla 3-5.

Temperatura sustrato [K]	Parámetros de red [Å]			Volumen [Å ³]	Tamaño de cristalito [nm]
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
573	3,96	13,93	3,71	204,56	30
623	3,98	13,88	3,68	203,29	38
673	3,99	13,87	3,64	201,33	36
	3.962	13.858	3.697	202.99	000-005-0508
573	3.973	13.902	3.692	203.92	Bouzidi [56]

Tabla 3-5: Parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a partir de 20ml de solución.

Los patrones de difracción de las películas crecidas a diferente temperatura de sustrato y obtenidas a partir de un volumen de solución precursora de 40 ml se muestran en la figura 3.12. En el patrón de difracción de la película obtenida a 423 K se identifica la presencia de la fase dihidratada del trióxido *Sidwillite*. Con el aumento de la temperatura de sustrato a 473 K se presenta la combinación de la fase *Sidwillite* y la fase del trióxido deficiente en oxígeno Mo₉O₂₆ (carta ICSD 01-084-1466). Las películas obtenidas a temperatura de sustrato de 523 K presentan un crecimiento policristalino en la fase α-MoO₃ unido con la fase del trióxido deficiente en oxígeno Mo₉O₂₆. A temperaturas superiores de sustrato las películas presentan únicamente la fase α-MoO₃, con crecimiento preferencial a lo largo de los planos (*0k0*).

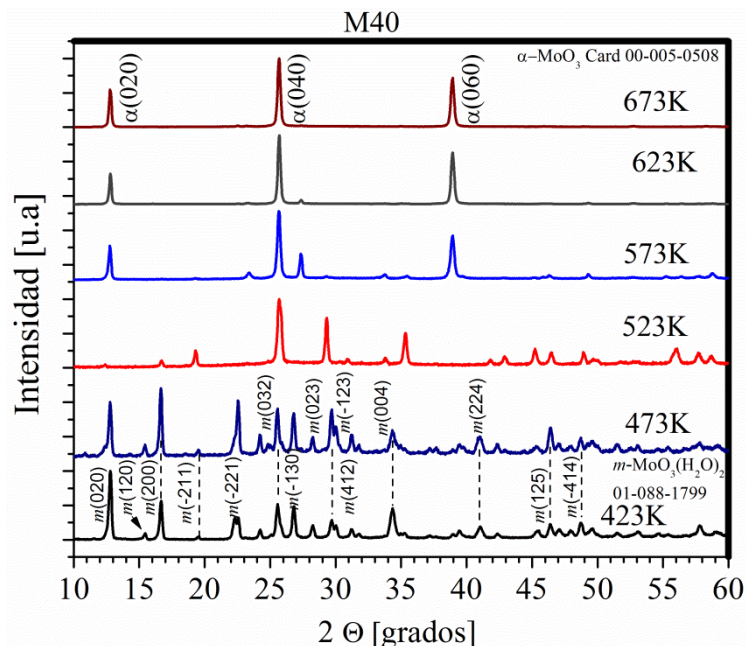


Figura 3.12: Patrones de difracción de rayos X de las películas de la serie M40.

De lo anterior se concluye en las películas crecidas con volumen de solución de 40 ml, la fase di-hidratada del trióxido se presenta en aquellas crecidas a temperatura de sustrato inferiores de 473 K. Con el aumento de la temperatura de sustrato se obtiene una combinación de la fase alfa con la fase deficiente en oxígeno. Finalmente, a temperaturas superiores de 523 K en el sustrato se obtiene la fase más estable del óxido con un crecimiento preferencial a lo largo de los planos $(0k0)$.

En la tabla 3-6 se presentan los parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas obtenidas a partir de un volumen de solución precursora de 40 ml y que presentaron la fase α - MoO_3 .

Temperatura sustrato [K]	Parámetros de red [Å]			Volumen [Å ³]	Tamaño de cristalito [nm]
	A	b	c		
573	3,95	13,87	3,77	206,64	22
623	3,97	13,83	3,69	202,54	29
673	3,99	13,84	3,64	200,97	35
	3.962	13.858	3.697	202.99	000-005-0508
573	3.973	13.902	3.692	203.92	Bouzidi [56]

Tabla 3-6: Parámetros de red y tamaño de cristalito de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a partir de 40ml de solución.

Con el aumento de la temperatura de sustrato se aumenta el tamaño de cristalito. También se aprecia una reducción en el tamaño de la celda unitaria, que puede estar relacionada con

una formación más ordenada de los átomos en el cristal y mejora en la cristalinidad, lo cual está de acuerdo con los resultados encontrados por espectroscopia Raman.

Puede concluirse que, utilizando la técnica de atomización pirolítica a temperaturas de sustrato superiores a 573 K, se garantiza el crecimiento de películas con la fase α -MoO₃, independiente del volumen de solución utilizado, lo cual era de esperarse. Estas películas están formadas por cristales de dimensión nanométrica, cuyo tamaño varía desde ~20 nm para las películas depositadas a 573 K, hasta valores cercanos a los 40 nm para las depositadas a 673 K. Este tamaño de cristal se encuentra en el orden del obtenido por Mahajan [54] por la técnica de atomización pirolítica, por Hsu [57] y Brezesinski [58] utilizando la técnica de sol-gel.

Las películas de las series M20 y M40 obtenidas a temperaturas inferiores de 573 K, poseen la fase del trióxido hidratada y la fase del trióxido deficiente en oxígeno, mientras que para las obtenidas a temperatura iguales o superiores a los 573 K se identifica únicamente la fase α .

En las series M5 y M10 se evidencia la fase α en las películas crecidas a temperatura de sustrato de 523 y 473 K respectivamente. Esto puede explicarse porque cantidades bajas de depósito producirán películas de un espesor que permite la evacuación del agua evaporada durante la pirolisis, sin que se presente el colapso que hace que el agua quede atrapada y se reorganice dentro de la estructura cristalina de la película.

Finalmente, la figura 3.13 presenta los patrones de difracción de las películas obtenidas a partir de una concentración en la solución precursora de 0,01 M, a los diferentes volúmenes de depósito y a las temperaturas de sustrato utilizadas.

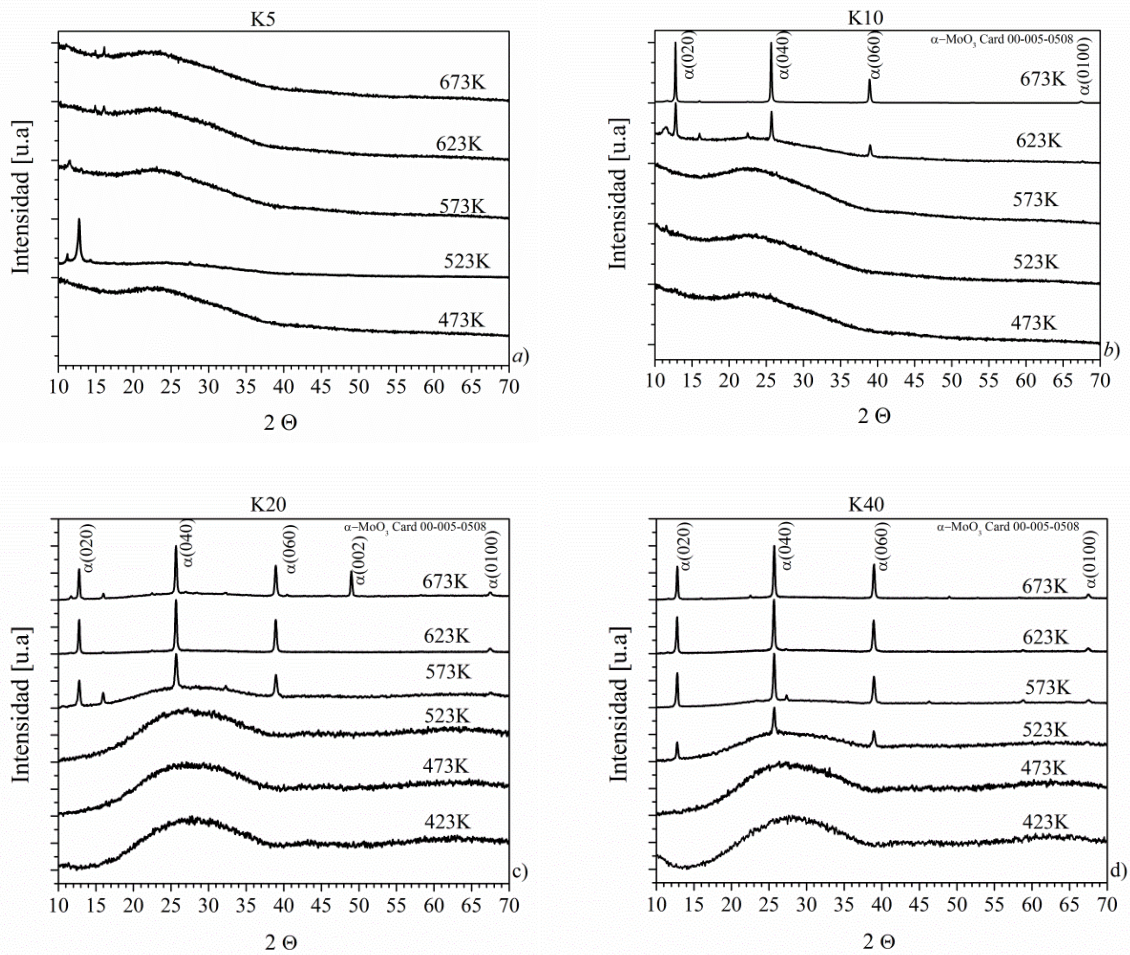


Figura 3.13: Patrones de difracción de rayos X de las películas depositadas a partir de volúmenes de 5, 10, 20, 40 ml de heptamolibdato de amonio 0,01 M.

A todas las temperaturas de sustrato y un volumen de solución asperjada de 5 ml (K5) no se identifica que la muestra presente una estructura cristalina bien definida (figura 3.14.a). Los patrones de difracción de la serie de películas depositadas con 10 ml (K10) de solución muestran que se puede identificar la fase alfa del trióxido para temperaturas de sustrato superior de 623 K. Cuando la cantidad de volumen asperjado es de 20 ml se empieza a identificar la estructura α -MoO₃ para las películas depositadas a temperatura superior a 573 K (K20). Finalmente, las películas crecidas a partir de un volumen de solución asperjada de 40 ml (K40) presentan la fase alfa del trióxido a temperatura de sustrato superior a 523 K. Por tal razón el estudio óptico y eléctrico de las películas se basó en las obtenidas a partir de la solución cuya concentración fue de 0,1 M.

3.2.3 Caracterización morfológica

3.2.3.1 Microscopía electrónica de barrido

Las películas de la serie M5 depositadas a 423 y 473 K presentan una morfología que indica que la gota al caer en la superficie caliente se alcanza a esparcir y se une con sus vecinas antes de que se presente el proceso de evaporación del agua. La unión de las gotas (figura 3.14 a y b) reduce el área por donde el agua, producto de la reacción pirolítica, puede ser evacuada y por tanto explica el hecho de que la película quede hidratada. Las películas obtenidas a temperatura superior dejan ver la gota esparcida sobre la superficie del sustrato con diámetros que alcanzan decenas de micra (figura 3.14 c a f). A una magnificación X1000 no es posible establecer una diferencia apreciable entre las superficies de las muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato. En las micrografías tomadas a mayor resolución, X20000 (figura 3.11 de g hasta l), se aprecia que en las películas obtenidas a temperatura de sustrato inferior de 573 K los granos son muy pequeños, por lo cual no es posible identificar con claridad la estructura granular que la conforma.

A temperaturas de sustrato superiores a 573 K se aprecia la formación granular de la película. Esta formación granular de la película se podría explicar por el hecho que el fenómeno de coalescencia es favorecido cuando la temperatura de sustrato es alta. En las películas crecidas a temperatura de sustrato superior a 573 K se identifica la formación de granos con tamaños del orden de las decenas hasta centenas de nanómetros.

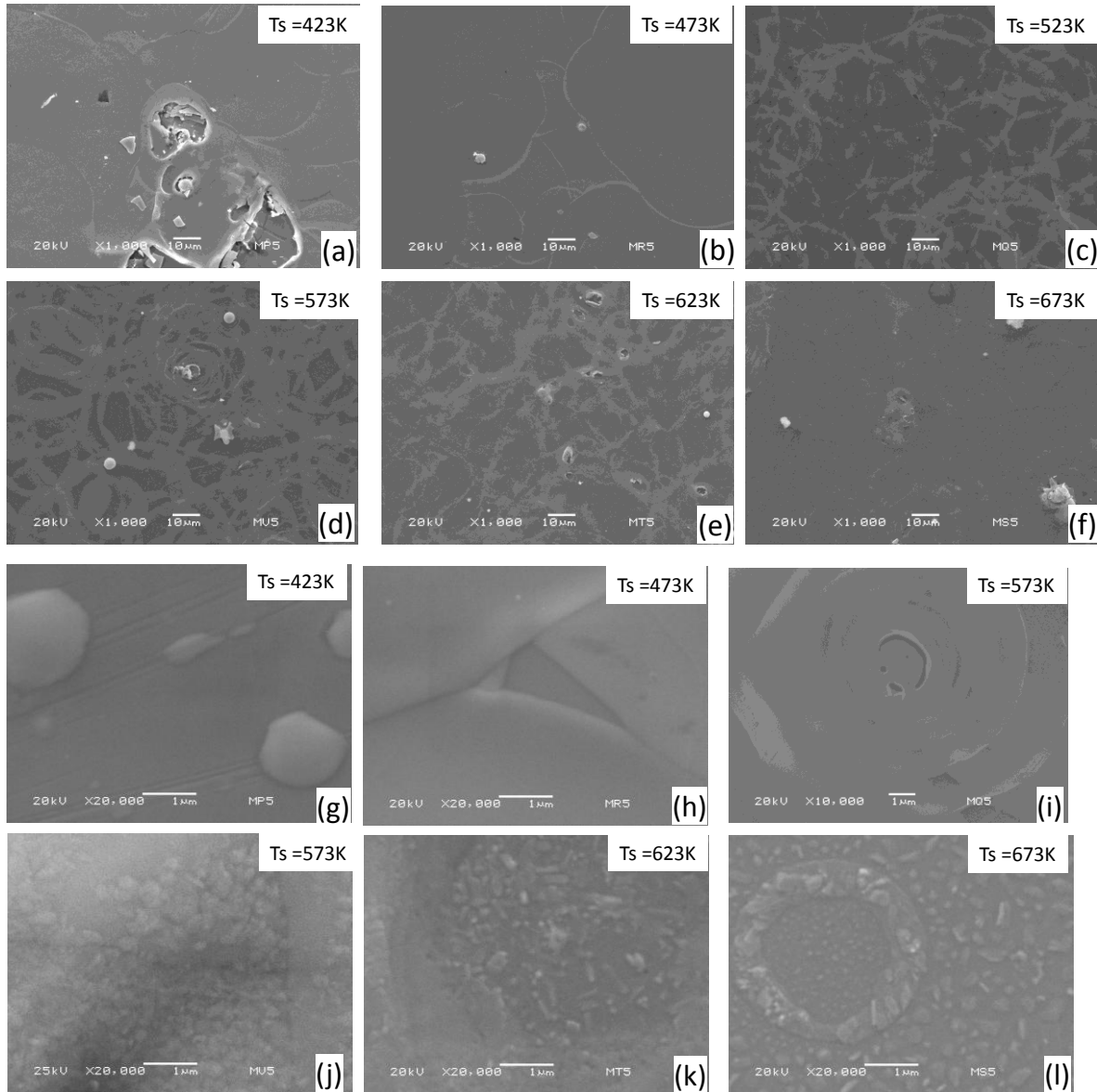


Figura 3.14: Micrografías de las películas obtenidas con 5 ml de solución a diferente temperatura de sustrato. Magnificación X1000 de (a) hasta a (f) y X20000 de (g) hasta (l).

En la figura 3.15 a,b,c,d,f, se muestra la superficie de las muestras con una magnificación del microscopio X500. Mientras que en la figura 3.15 g,h,i,j,k,l la magnificación de la micrografía es X20000. Para las películas obtenidas a temperatura de sustrato de 423 y 473 K se identifican capas, en la película preparada a temperatura de sustrato se observa el inicio de una morfología de relieves dejados por las gotas al explotar en la superficie del sustrato. En las películas preparadas a temperatura de sustrato de 523, 573 y 623 K los granos son de mayor tamaño y se hace más notorio el relieve de la superficie, en forma de cadenas entrecruzadas. Finalmente, la película obtenida a 673 K presenta la formación de

granos definidos y con presencia de algunos anillos aislados y está formada por granos con bordes más definidos (figura 3.35 l), y al parecer de mayor tamaño que los granos de las muestras obtenidas a menor temperatura de sustrato, coincidiendo con lo encontrado por DRX para esta serie de películas en cuanto al tamaño cristalito.

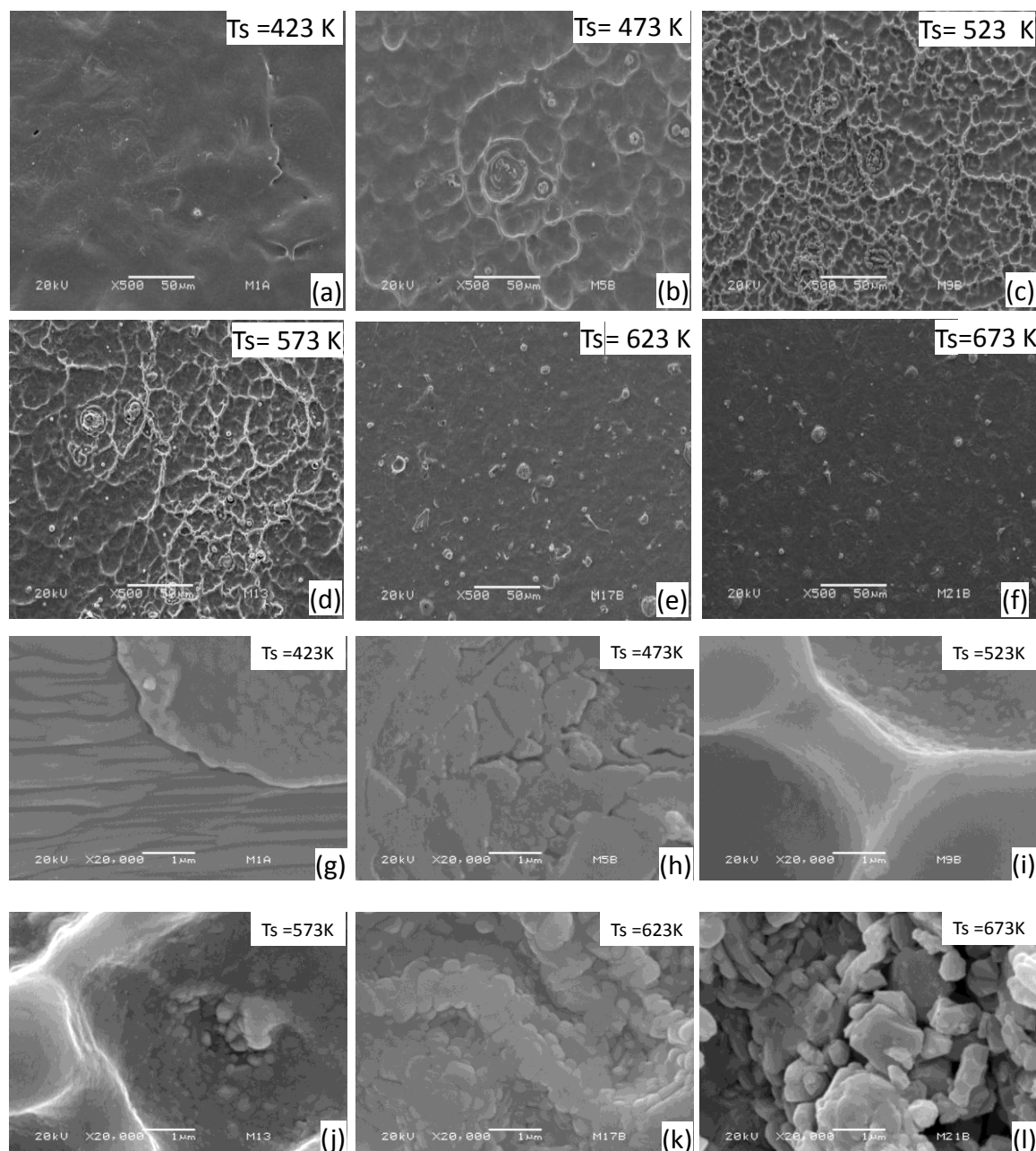


Figura 3.15: Micrografías de las películas obtenidas con 10ml de solución a diferentes temperaturas de sustrato X500 de (a) hasta (f), y X20000 de (g) hasta (l).

Las micrografías de las películas obtenidas con 20 ml de solución se muestran en la figura 3.16 a, b, c, d, e, y f con magnificación X1000. Se observa que, en las películas obtenidas a 423, las gotas de la solución precursora alcanzan a esparcirse sobre la superficie antes de su completo secamiento, la superficie se ve formada por anillos entrelazados y en algunos sectores se forman poros del orden de las micras. En las películas obtenidas a temperaturas de 523, 573 y 623 K se observa un relieve que se basa en las ondulaciones debidas al golpe de la gota contra el sustrato, y que se unen con las ondulaciones de las gotas vecinas creando una morfología compleja (micrografías c, d, e y f). Al interior de estas ondulaciones interconectadas se presenta el crecimiento de los granos, los cuales están en el orden de las decenas hasta las centenas de nanómetros (micrografías i, j, k y l).

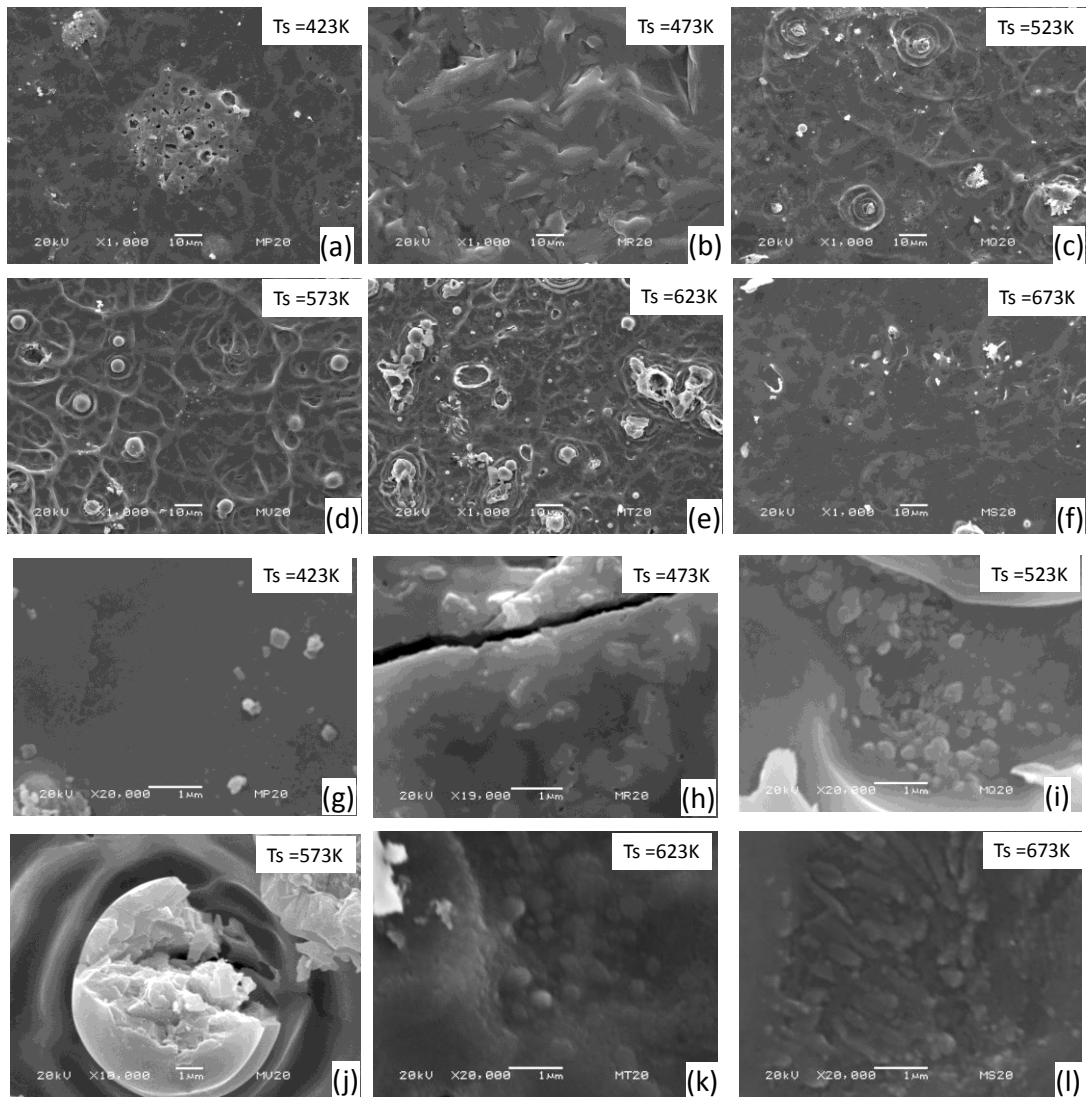


Figura 3.16: Micrografías de las películas obtenidas con 20ml de solución a diferentes temperaturas de sustrato, X1000 de (a) hasta (f) y X20000 de (g) hasta (l).

Las micrografías de la figura 3.17 muestran la superficie de las películas obtenidas con 40ml de solución precursora. En (a) y (b) las superficies son más uniformes que las del resto de películas y se alcanza a observar la presencia de pequeños granos. Con el aumento de la temperatura de sustrato, micrografías (c), (d) y (e), la superficie se hace mucho más irregular debido al secado de la gota en el momento de su estallido por efecto del contacto con el sustrato. En las micrografías a una magnificación de X20000 ((j), (k) y (l)), películas crecidas a temperaturas de sustrato de 573, 623 y 673 K respectivamente, se

observa la formación de granos con tamaño del orden de decenas hasta centenas de nanómetros.

Se concluye que las muestras preparadas a bajas temperaturas presentan superficies regulares y planas y que hay un crecimiento del material en forma de capas o terrazas. A la magnificación X1000 no se observan claramente fronteras de grano, lo que sugiere que el tamaño de grano es muy pequeño.

Las superficies de las muestras preparadas a temperaturas de sustrato de 523, 573 y 623 K presentan el inicio de la formación de cadenas de material que crecen sobre la superficie. Estas cadenas poseen forma circular y se cierran unas con otras. El ancho de las cadenas es del orden de media micra y el diámetro del círculo que forman las cadenas es del orden de 10 μm . Las cadenas se forman porque la solución del heptamolibdato de amonio empieza a hervir cuando llega a la superficie del sustrato.

A altas temperaturas, el proceso de evaporación es muy rápido y las gotas no alcanzan a desplazarse sobre la superficie del sustrato, la distancia que recorre la gota sobre la superficie de la muestra es menor y las cadenas de material empiezan a desaparecer. En algunos casos se alcanza a observar que algunas gotas explotan sobre la superficie del sustrato, generando morfologías complejas de tamaño reducido ($<10 \mu\text{m}$). A las temperaturas más altas se observa que los granos se forman con bordes más regulares. Esto está de acuerdo con los resultados hallados por espectroscopia Raman y DRX, donde se determinó que con el aumento de la temperatura se presenta una mejora en la cristalinidad de las películas y aumento en el tamaño de cristalito.

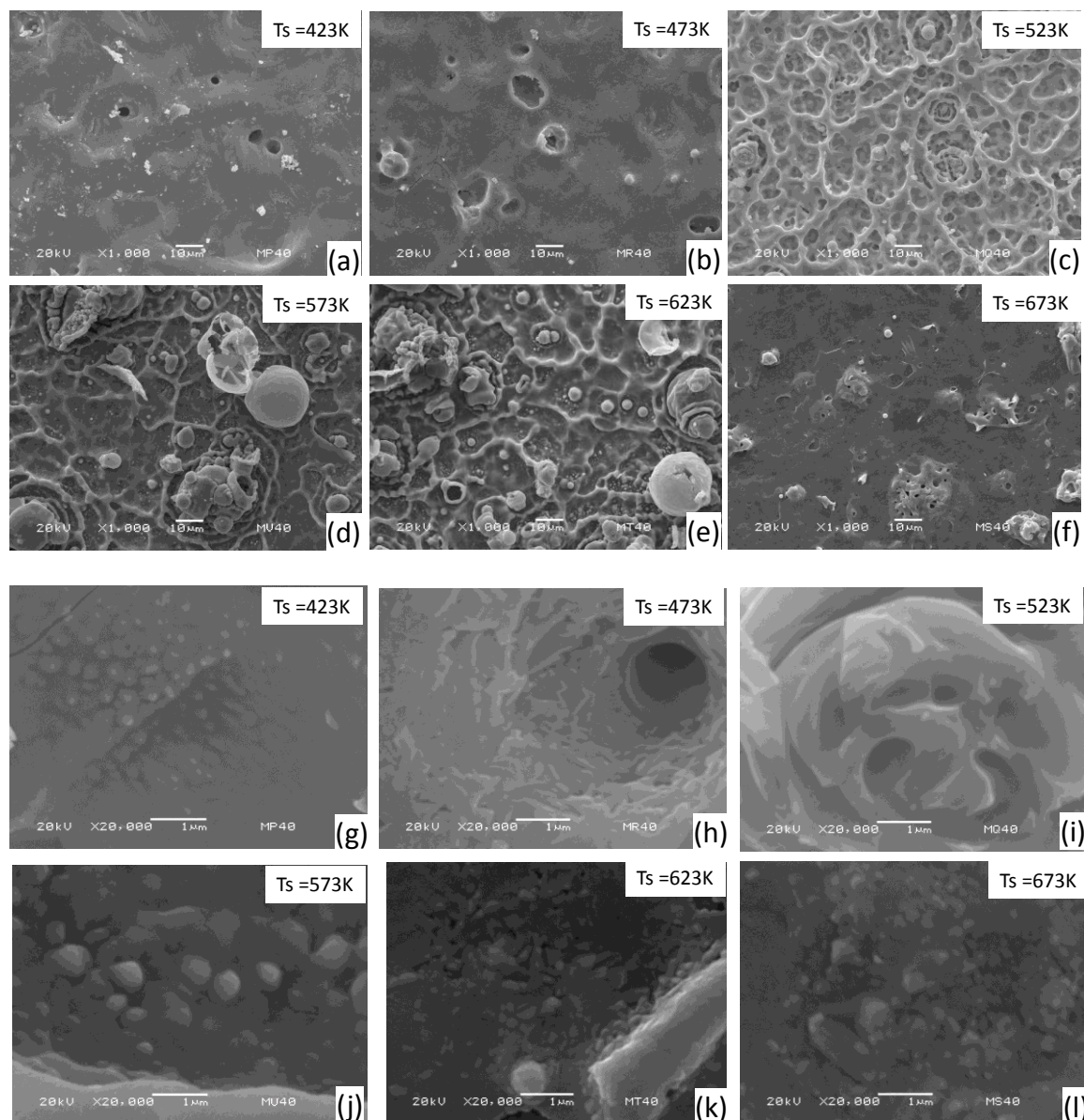


Figura 3.17: Micrografías de las películas obtenidas con 40ml de solución a diferentes temperaturas de sustrato, X1000 de (a) hasta (f) y X20000 de (g) hasta (i).

3.2.3.2 Perfilometría: Espesor de las películas

El comportamiento del espesor de las películas en función de la temperatura y del volumen depositado se muestra en la figura 3.18. Las películas de la serie M5 (con un espesor del orden de $1 \mu\text{m}$) no muestran cambios significativos en el espesor en función de la temperatura de sustrato, esto posiblemente se debe a que la poca cantidad de sustancia utilizada para el depósito no permite generar una diferencia notable en el espesor de la

película. Se observó que todas las películas crecidas a 673 K tuvieron un espesor inferior a 1,2 μm . En las otras series de muestras se identificó reducción en el espesor con el aumento de la temperatura de sustrato. La reducción del espesor a estas temperaturas altas pudo deberse a que la alta energía de vibración térmica no permitió que se formaran cantidad suficiente de centros de crecimiento de los granos que forman la película.

La formación de películas con un área específica grande es atractiva para la utilización en elementos que formen parte de dispositivos como detectores de gas. Desde el punto de vista morfológico las micrografías mostraron que las películas crecidas a temperaturas de sustrato entre 523 y 623 K son las que al parecer presentan una mayor superficie.

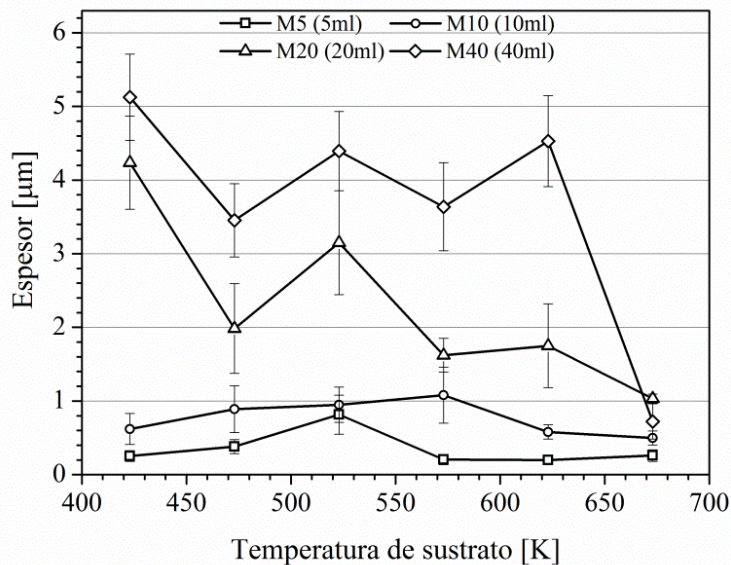


Figura 3.18: Espesor de las películas en función de la temperatura de sustrato y del volumen depositado.

3.2.4 Caracterización óptica

Las películas fueron caracterizadas con medidas de transmitancia en la región espectral, que comprende el ultravioleta cercano, el visible y el infrarrojo cercano (250-2500 nm). Con el fin de obtener las propiedades ópticas de la película (variación espectral del índice de refracción n y del coeficiente de absorción α), los espectros experimentales de transmitancia se simularon teóricamente con base en el modelo descrito en el numeral 2.2.4. El procedimiento fue el siguiente: conociendo el espectro de transmitancia T y espesor de la película d , se calcula en una primera aproximación el coeficiente de

absorción mediante la aplicación de la ley de Beer: $\alpha = -\frac{1}{d} \ln T$, posteriormente con variaciones simultáneas de los parámetros: índice de refracción (que depende de E_o y E_d en el modelo de W-D, ecuación 2.11), cambios en el espesor y el coeficiente de absorción, se ajusta la curva teórica (ecuación 2.2) a los resultados experimentales, hasta que la diferencia entre las dos curvas sea menor del 1%. Finalmente, se gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ con el fin de obtener el gap del material. La simulación de las curvas se realizó con el software Mathematica y programado por Yony Pastrana [59], integrante del grupo de investigación GMAT.

La figura 3.19 muestra los espectros de transmitancia de las películas delgadas obtenidas a partir de 5, 10, 20 y 40 ml (M5, M10, M20 y M40) de solución precursora, a diferentes temperaturas de sustrato. En cada una de las figuras también se presenta un espectro de transmitancia simulado con el procedimiento descrito en el párrafo anterior.

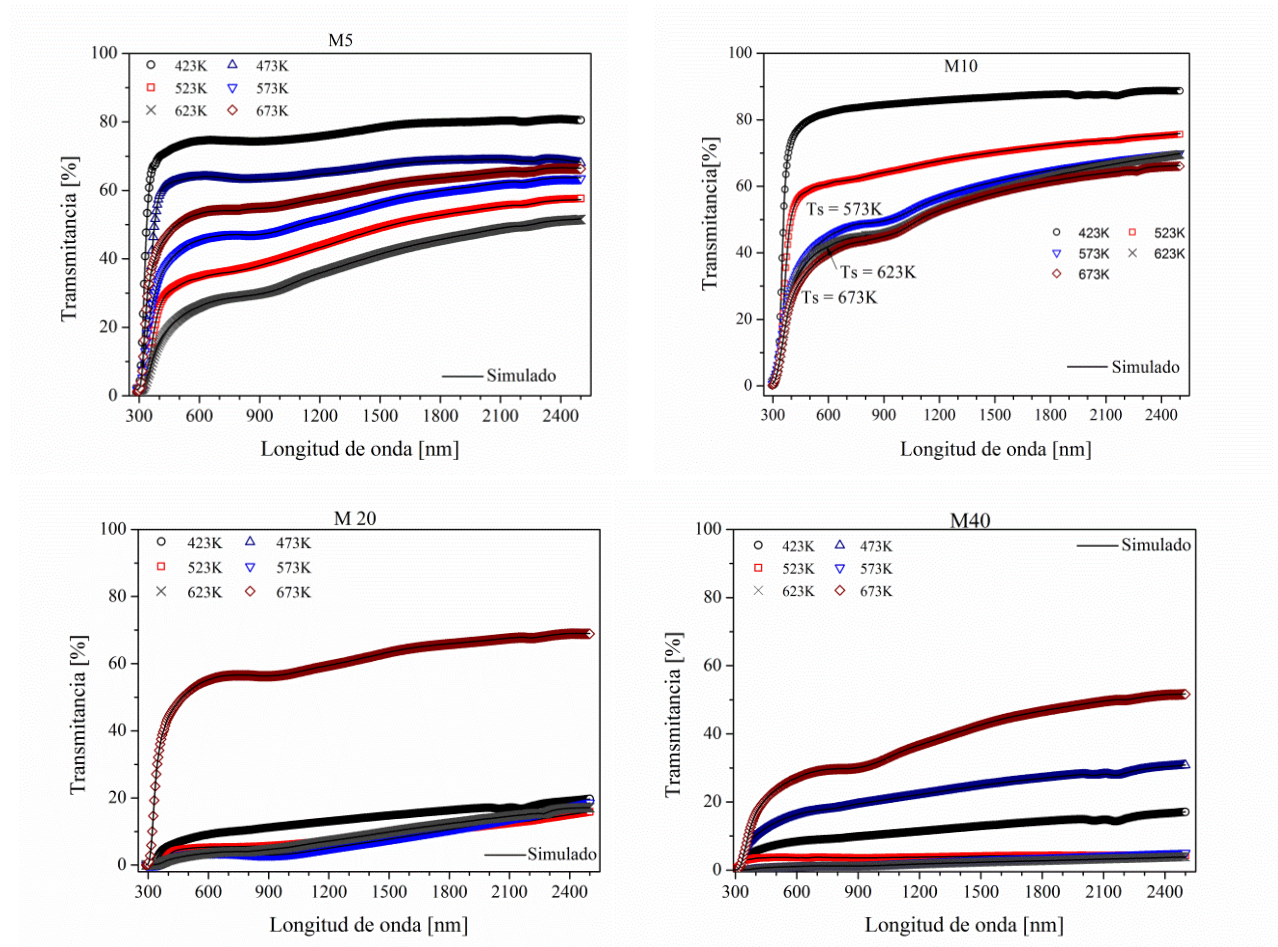


Figura 3.19: Espectros de transmitancia de las películas de las series M5, M10, M20 y M40.

En todos los casos, los espectros de transmitancia muestran que las películas presentan alta absorción a longitudes de onda menor de 400 nm. Esta intensa absorción se asocia a transiciones intrínsecas, banda-banda en el semiconductor. En la curva de transmitancia cerca del rango comprendido entre los 800 y 1100 nm se identifica un valle. Esta absorción se puede asociar a vacancias de oxígeno presentes en el material, hecho que concuerda con lo reportado para por varios autores [9,19,28,60]. El índice de refracción y el coeficiente de absorción de las películas estudiadas se obtuvieron a partir de la simulación de los espectros de transmitancia. La figura 3.20 muestra los índices de refracción obtenidos de las películas de las series M5 y M10. Los índices de refracción de las series M20 y M40 no presentaron diferencia significativa con respecto a los índices obtenidos de la serie M10. El índice de refracción está entre 1,51 y 1,61, para una longitud de onda de 630 nm.

En las películas que presentan la fase α - MoO_3 , el índice de refracción resultó entre 1,54 y 1,64, mientras que el índice de las películas con la fase di-hidratada del trióxido resultó menor, entre 1,50 y 1,60, la reducción puede estar asociada a la presencia del agua cuyo índice de refracción es 1,33. Los resultados en el índice de refracción de las películas que presentan la fase α - MoO_3 , son similares a los obtenidos por Mondragón et al. [61] en películas de MoO_3 obtenidas por evaporación térmica (índice entre 1,7 y 1,8).

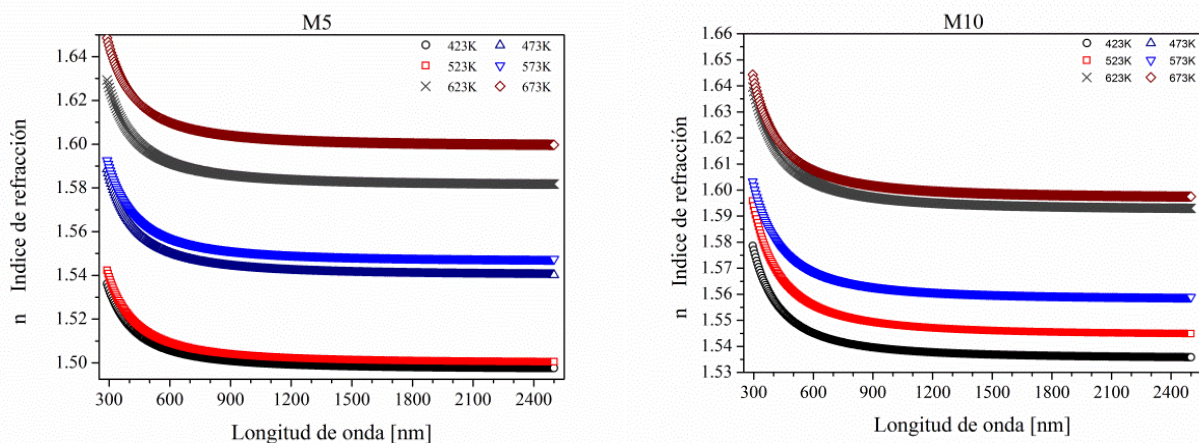
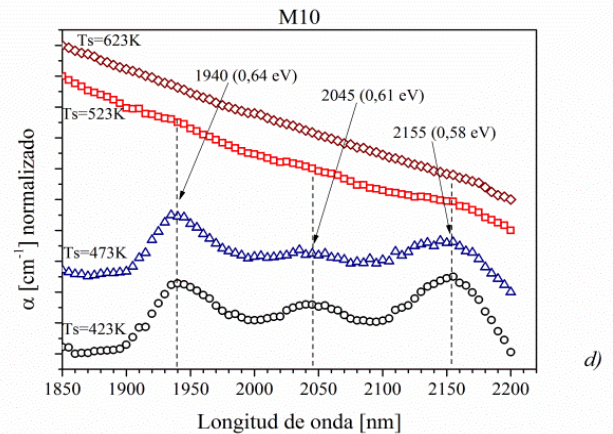
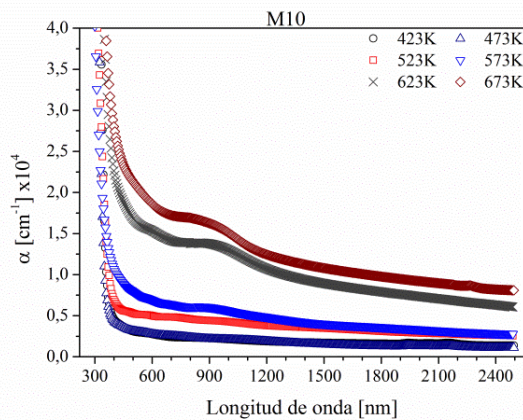
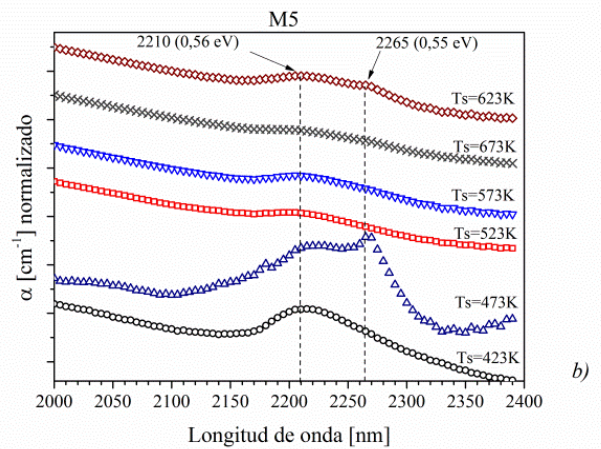
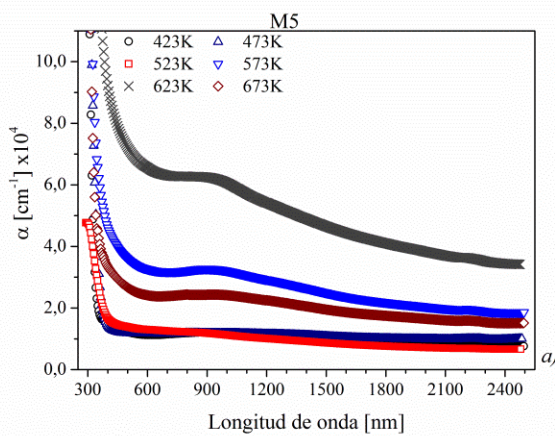


Figura 3.20: Índice de refracción de las películas de las series M5, M10.

La figura 3.21 muestra los valores obtenidos del coeficiente de absorción de las películas. En todas las muestras se identifica un aumento drástico en los valores del coeficiente para longitudes de onda menor a 400 nm. En esta región el coeficiente de absorción toma valores en el orden de 10^4 cm^{-1} . Este comportamiento que se presenta cerca de los 400 nm

es indicativo de absorción de luz debida a transiciones intrínsecas desde la banda de valencia a la banda de conducción. Para valores superiores a 400nm la absorción se reduce y aparece una banda de absorción que se inicia cerca de los 800nm y hasta cerca de los 110 nm, con el máximo de absorción en 905 nm (1,37 eV). Esta absorción puede estar asociada a vacancias de oxígeno en el material [59, 62]. Adicionalmente, como se puede apreciar de las curvas 3.21 b, d, f y h, en el infrarrojo cercano se presentan picos de absorción que pueden ser asociados con estados donores ubicados entre 0,56 y 0,64 eV por debajo de la banda de conducción.



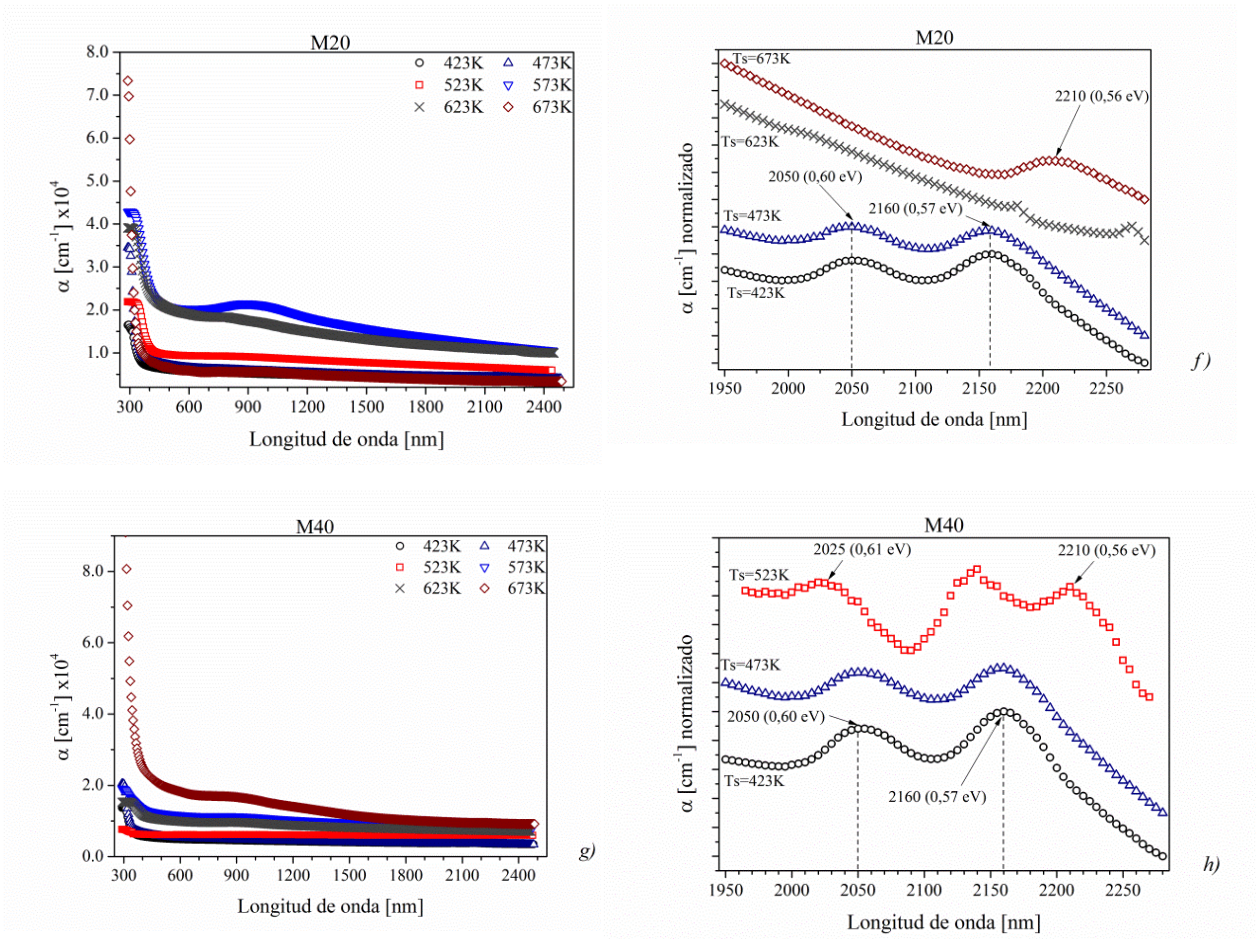


Figura 3.21: Coeficiente de absorción de las películas de las series M5, M10, M20 y M40.

A partir del coeficiente de absorción en la región de alta absorción se determinó el gap del material para cada una de las muestras. La brecha de energía del material para este tipo de semiconductor de gap directo se determinó por medio de la relación $(\alpha h\nu) = A_n (h\nu - E_g)^{1/2}$, siendo E_g el valor de la brecha de energía “gap” y $h\nu$ la energía del fotón incidente. El gap se obtiene de la extrapolación de la parte recta de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ Vs $h\nu$ con el eje de energías. Las figuras 3.22 y 3.23 presentan las curvas $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ para las película M5 (a temperatura de sustrato de 523 K) y las películas de la serie M10. El gap se encuentra entre 3,30 y 3,90 eV, con incertidumbre de 0,05 eV.

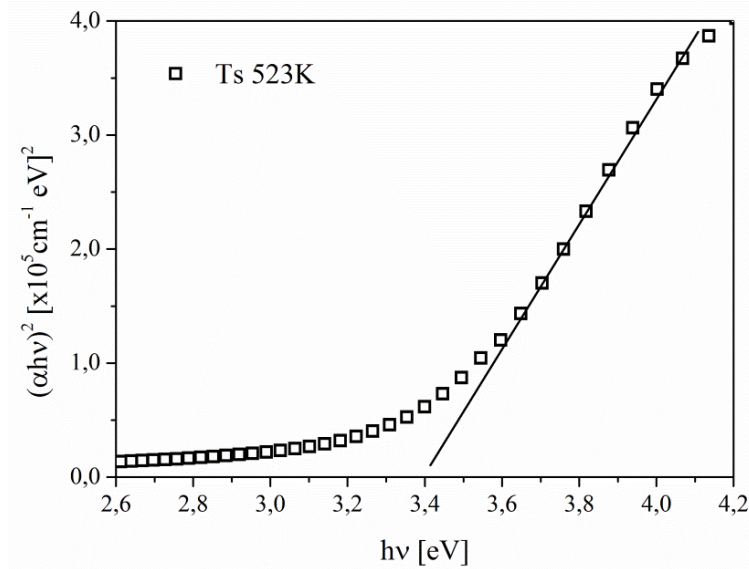


Figura 3.22: Variación de $(\alpha hv)^2$ Vs $h\nu$ utilizada para determinar la brecha de energía en la película preparada a 523K de temperatura de sustrato y 5ml de solución asperjada.

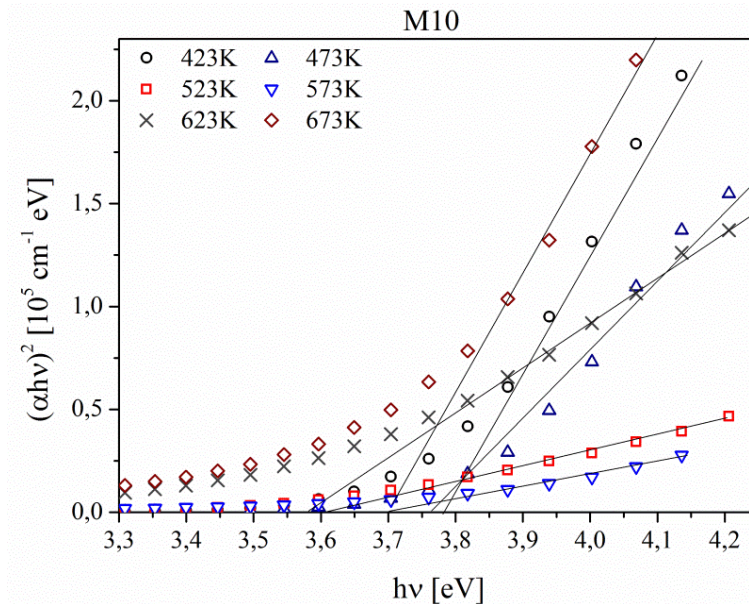


Figura 3.23: Curvas $(\alpha hv)^2$ Vs $h\nu$ utilizadas para determinar la brecha de energía de las películas de la serie M10.

Se observó una tendencia a la disminución del gap con el aumento de la temperatura de sustrato. En las películas crecidas con mayor cantidad de sustancia M20 y M40 se evidenció con mayor claridad esta tendencia, esto es, el gap de las películas obtenidas a temperatura de sustrato baja (fase del monóxido hidratada) está entre 3,5 y 3,83 eV, mientras que en las películas obtenidas a temperatura de sustrato igual o superior a 573 K

(fase α -MoO₃) el valor del gap se obtuvo entre 3,0 y 3,2 eV. La tendencia en la disminución del gap con el aumento de la temperatura de sustrato estuvo de acuerdo con los resultados encontrados por Bouzidi et al. [56] quienes reportan que en películas obtenidas por atomización pirolítica el gap se reduce desde 3,34 eV para películas obtenidas a 523 K hasta 3,14 eV para las obtenidas 573K. De manera similar Yahana et al. [27] en películas preparadas con la técnica de evaporación por haz de electrones reporta la tendencia en la disminución del gap con el aumento de la temperatura de sustrato, el gap se reduce desde 3,7 eV para las películas obtenidas a 473 K en temperatura de sustrato, hasta 3,0 eV para las que obtuvo a 523 K. Por esta misma técnica de obtención Lin et al. [63] reportan un valor alto para el gap de 3,93 eV en películas obtenidas a temperatura ambiente.

Recopilando los resultados se tiene que las películas preparadas a temperaturas bajas (<523 K) de sustrato presentan la fase hidratada del trióxido (MoO₃ (H₂O)₂) con valores en el gap del entre 3,6 y 3,9 eV. No se encuentra en la literatura un estudio que reporte el gap de esta fase. Mientras que las películas crecidas a temperaturas superiores a los 523 K se obtuvo la fase α -MoO₃, con valores en el gap desde 3,7 hasta 3,0 eV. La tendencia en la disminución en el gap con el aumento de la temperatura puede estar asociada con una gran densidad de estados localizados en el gap del semiconductor; esta alta densidad permite que los centros localizados interactúen unos con otros formando colas en las bandas. Estos estados localizados posiblemente estén asociados con vacancias de oxígeno ubicadas energéticamente cerca al piso de la banda de conducción [64].

3.2.5 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se inició con la medición de la variación de la resistencia y la conductancia eléctrica en función de la temperatura, en alto vacío. Se caracterizaron las series de películas M5 y M20, empleando el procedimiento experimental indicado en la sección 2.2.5.

Para realizar las medidas de conductancia, se depositaron electrodos de Al (99%) por evaporación térmica en alto vacío, sobre la superficie de las muestras. El estudio eléctrico

se hace en las series de muestras M5 y M20. Dado que el comportamiento eléctrico de las otras muestras M10 y M40 fue similar al de las muestras M5 y M20.

Conocido el comportamiento eléctrico de las películas a la presión base, en la siguiente sección se determinará el comportamiento eléctrico de las películas al ser expuestas al monóxido de carbono (CO) y al vapor de agua (H₂O) para establecer su potencial aplicación en la detección de estas sustancias. Esta determinación se realiza a través de las medidas de cambio en la resistencia del material cuando su superficie se expone a los gases (sensitividad).

Al final de esta sección se realiza la simulación de la curva experimental corriente voltaje con base en un modelo teórico propuesto, donde se sugieren posibles mecanismos de conducción que explican las curvas I-V.

Resistencia eléctrica

La variación de la resistencia de las películas con la temperatura obtenidas en las muestras M5 y M20 se muestran en la figura 3.24 y 3.25. Estas curvas se midieron en alto vacío a presión base de 2×10^{-6} mbar (se identifica con GR). Las muestras preparadas a temperatura de sustrato bajas (entre 423 y 523 K), mostraron valores de resistencia mayores que alcanzaron en algunos casos hasta cinco órdenes de magnitud mayor que el valor de la resistencia de las preparadas a temperatura de sustrato de 673 K. Estos valores altos en la resistencia de las muestras preparadas a temperaturas de sustrato baja se pueden asociar a la presencia de la fase hidratada del MoO₃(H₂O)₂, películas a las que se anteriormente se les identificó los mayores valores en el gap. De las gráficas se observa que la resistencia disminuye con el aumento de la temperatura.

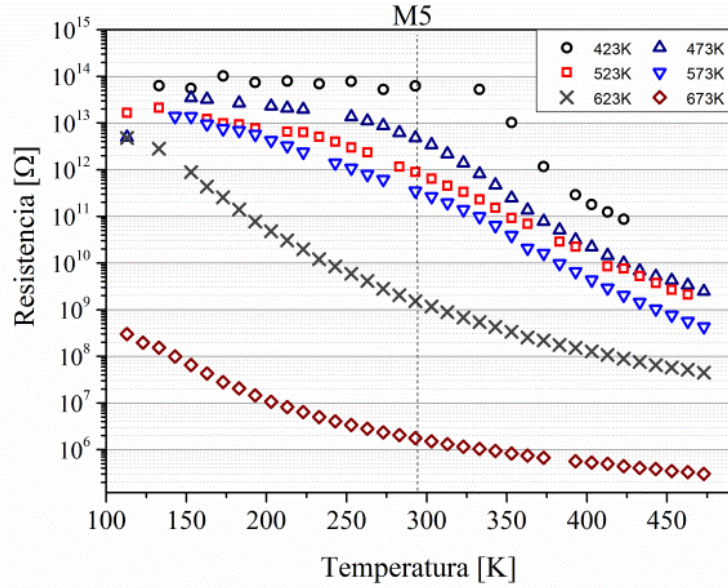


Figura 3.24: Resistencia eléctrica con respecto de la temperatura para las muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato de la serie M5. La línea punteada a 293 K deja ver la reducción de la resistencia con la temperatura de sustrato.

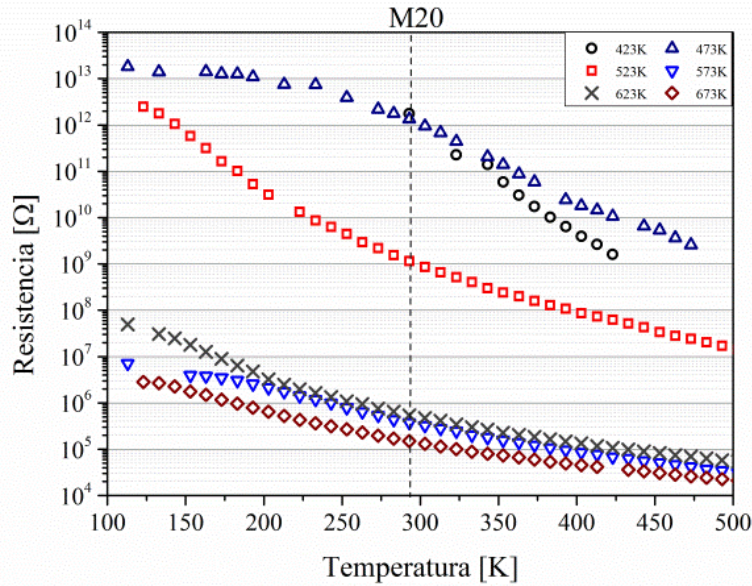


Figura 3.25: Resistencia eléctrica con respecto de la temperatura para las muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato de la serie M20. La línea punteada a 293 K deja ver la reducción de la resistencia con la temperatura de sustrato.

Este comportamiento se puede explicar a partir de tres aspectos: Al aumentar la temperatura de sustrato, la fase hidratada desaparece y aparece únicamente la fase alfa del

MoO₃, en esta fase, y de acuerdo al análisis óptico de las muestras, aparecen centros de absorción que están ubicados cerca de la banda de conducción del material, estos centros son conocidos como vacancias de oxígeno [19,28,65], que actúan como centros de atrapamiento de carga. La carga atrapada en las vacancias es enviada a las bandas por efectos térmicos, lo que aumentaría la conductividad del material en esa región de temperaturas. Un segundo aspecto se obtiene de los análisis de rayos X y fotografías por MEB, se observa que al aumentar la temperatura de sustrato la estructura cristalina del material se mejora y el material crece en forma de granos cuyo tamaño es mayor con el aumento de la temperatura de sustrato. Estos dos efectos producen una disminución de la dispersión que sufren los portadores de carga para alcanzar el electrodo. Al mejorarse la estructura cristalina, los portadores de carga se mueven con mayor facilidad dentro del material ordenado; de otro lado al aumentar el tamaño de grano, el portador de carga se mueve por una región estructuralmente mejor, lo que ocasiona un incremento en la conductividad. El tercer aspecto en el transporte eléctrico y que es muy influyente, consiste en que a medida que el tamaño de grano crece con la temperatura de sustrato, el portador ve en promedio menos fronteras de grano en el recorrido para llegar a los electrodos, lo que ocasionaría una reducción significativa en la resistencia del material.

De otra parte, el análisis de la conducción con respecto al proceso de activación térmica, se completa determinando la energía de activación del mecanismo de conducción en el material en ese rango de temperatura. El análisis de las curvas se divide en dos regiones: la primera comprendida entre 273 y 473 K y la segunda para temperaturas menores de 273 K.

En el rango de temperatura comprendido entre ~273 y 473 K la energía de activación térmica del proceso de conducción eléctrico se puede establecer mediante un análisis de tipo Arrhenius, ecuación 1.36 y se establece del análisis de la figura 3.26 y 3.27.

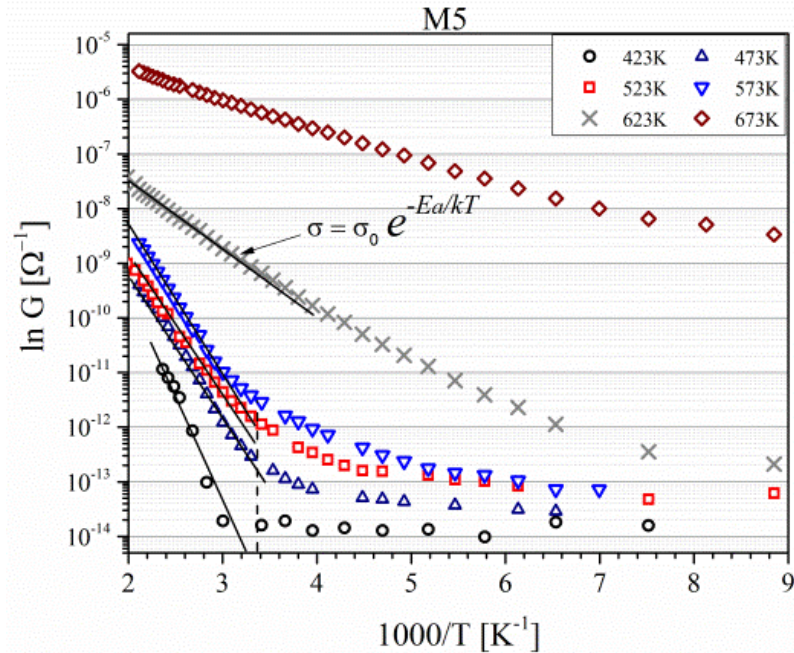


Figura 3.26: Curvas de $\ln G$ vs $1000/T$ obtenidas en las películas de MoO_3 crecidas a temperatura de sustrato desde 423 hasta 673 K, serie M5 en GR.

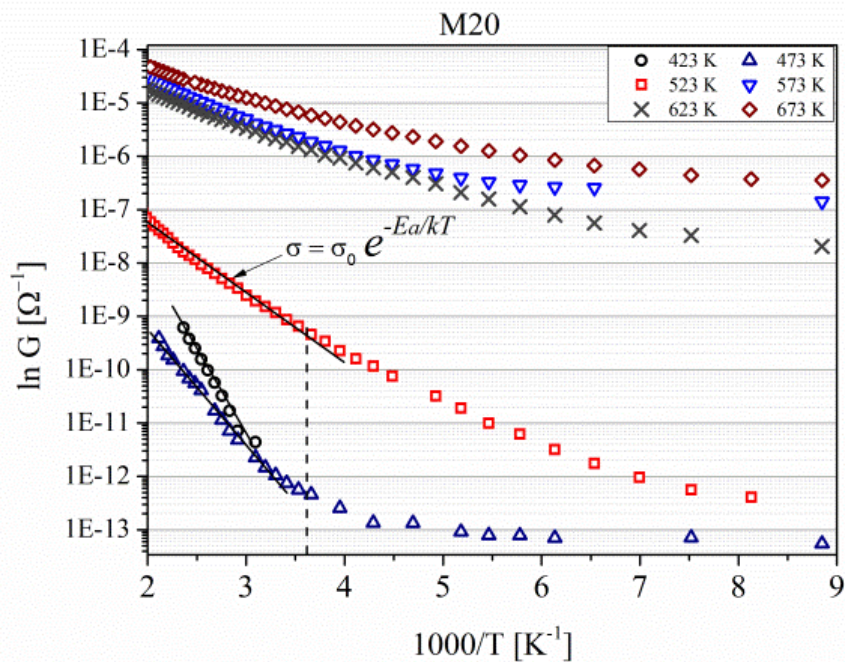


Figura 3.27: Curvas de $\ln G$ vs $1000/T$ obtenidas en las películas de MoO_3 crecidas a temperatura de sustrato desde 423 hasta 673 K, serie M20, en GR.

En este rango de temperaturas se encontraron energías de activación térmica comprendidas entre 0,1 y 0,9 eV (figura 3.28). La presencia de diferentes energías de activación indica que existe gran diversidad de centros de absorción ubicados en el gap del material y su ubicación depende de la temperatura de sustrato; en la conducción eléctrica estos centros

de absorción son activados térmicamente. Ahora bien, la tendencia en el aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura de sustrato en las películas de α - MoO_3 puede atribuirse al mejoramiento de la estructura cristalina junto con el aumento del tamaño de cristalito, que disminuyen la dispersión de la carga dentro del cristal y reducen el número de fronteras de grano, las cuales en gran medida son las responsables de la resistencia eléctrica en la película; otro factor que puede ser influyente en el incremento de la conductividad es el aumento de vacancias de oxígeno que sirven como centros de atrapamiento de carga. El aumento en la conductividad de las películas crecidas a temperaturas altas de sustrato está de acuerdo con lo encontrado por M. Yahaya.[27] y por Sabhapathi et al. [62]. De otra parte, se observa en la figura 3.25 que cuando la temperatura de la película está entre 273 y 473 K, la energía de activación es menor para las películas obtenidas a las mayores temperaturas de sustrato. Esto puede ser un indicativo de que los estados donores dentro del gap se acercan al piso de la banda de conducción con el aumento de la temperatura de sustrato. Lo anterior está en acuerdo con lo reportado por Sabhapathi et al. [62] quienes en películas de α - MoO_3 crecidas mediante la técnica de evaporación por haz de electrones, obtuvieron que la película crecida a 300 K mostró una energía de activación de 0,9 eV, mientras que para la película crecida a temperatura de sustrato de 523 K, la energía de activación fue de 0,5 eV.

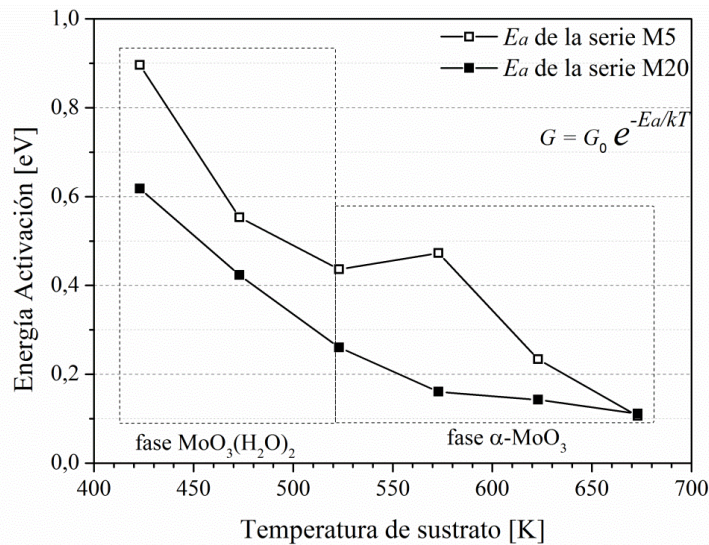


Figura 3.28: Energía de activación térmica para la conducción eléctrica Vs. temperatura de sustrato, en condiciones de Gas Residual (GR) y en el rango de temperatura comprendido entre ~273 y 473 K.

Para la región de temperaturas inferiores a 243 K, y para las películas preparadas a temperaturas de sustrato inferiores a 523 K, es posible que la conducción en el material se dé a través del mecanismo conocido como Saltos de rango variable VRH. En la figura 3.26 se muestra que en el rango de bajas temperaturas, inferior a 273 K ($1000/T > 3,6$), y para las muestras preparadas a bajas temperaturas de sustrato (< 523 K), la conductividad es débilmente dependiente de la temperatura, de manera que el comportamiento de la conductancia en función de la temperatura se ajustó a una expresión de la forma dada en la ecuación 1.43, figura 3.29:

$$G = G_0 T e^{-\frac{D}{T^{1/4}}}$$

donde $G_0(T)$ depende de la raíz cuadrada de la temperatura, ecuación 1.45.

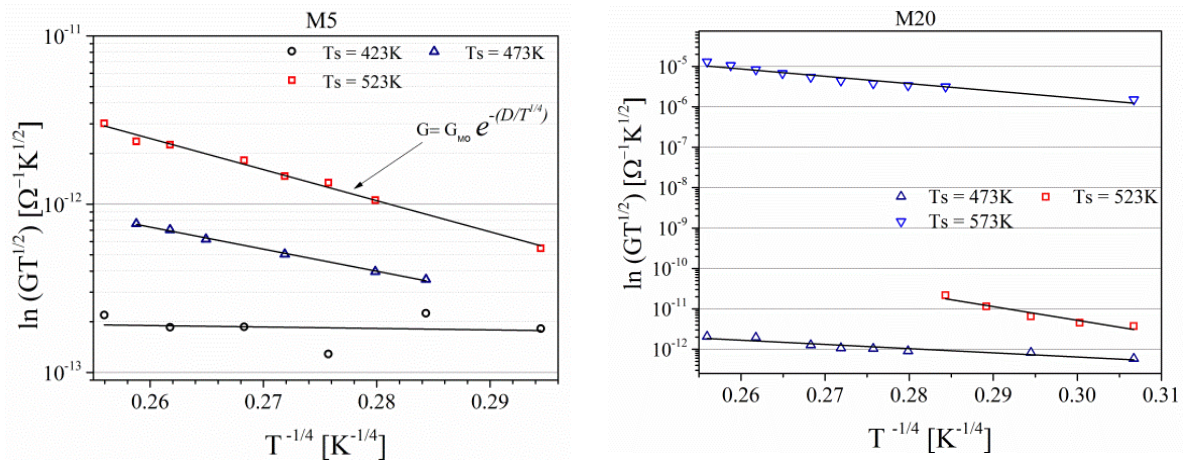


Figura 3.29: Curvas de $\ln(GT^{1/2})$ vs $T^{-1/4}$ en el rango de bajas temperaturas, en GR.

Este mecanismo de conducción se presenta en semiconductores desordenados o altamente dopados, debido a la falta de orden, el camino libre medio de los portadores de carga se ve afectado en su movimiento hacia los electrodos. De acuerdo al análisis de rayos X y espectrometría Raman, las películas de MoO_3 preparadas por debajo de 523 K presentan más distorsiones en la red que las hacen más desordenadas que las demás, y por tanto el mecanismo de conducción VRH podría ser el predominante.

Del análisis de la gráfica se puede establecer que la pendiente hopping y el intercepto hopping de la curva con el eje ($\ln GT^{1/2}$) aumentan con la temperatura de sustrato. Esto es indicativo que la temperatura de sustrato también tiene influencia sobre el rango hopping y

sobre la energía hopping de las muestras, resultados que están de acuerdo con los hallados por Sabhpathi [62].

En resumen, el análisis eléctrico muestra que la temperatura de sustrato tiene una influencia importante sobre la resistencia eléctrica de la película. La resistencia se reduce hasta en cinco órdenes con el aumento de la temperatura de sustrato de 423 a 623 K. De otra parte, en todas las películas el comportamiento eléctrico se ajusta al tipo Arrhenius cuando están a una temperatura comprendida entre ~273 y 473 K, presentando diferentes energías de activación según la temperatura de sustrato; mientras que en la región de bajas temperaturas y para las muestras preparadas a bajas temperaturas de sustrato el mecanismo de conducción podría darse por hopping. Finalmente, la existencia de diferentes energías de activación indica que existe una variedad de estados de diferente naturaleza en el gap del semiconductor y su naturaleza depende de la temperatura del sustrato con la que se prepara la muestra. También con el aumento de la temperatura de sustrato los estados dentro de la banda de conducción se sitúan más cerca del piso de la banda de conducción, lo cual podría estar asociado con el mejoramiento de la calidad cristalina que se identificó por DRX y espectroscopía Raman.

Una vez estudiado el efecto de la temperatura de sustrato sobre la resistencia y la conductancia eléctrica en alto vacío (GR) y la valoración de las energías de activación térmica de los procesos de conducción, a continuación se evaluará el efecto sobre la energías de activación al exponer las películas en ambiente de CO y de H₂O, posteriormente se evaluará el efecto sobre la resistencia eléctrica de las películas al ser expuestas a los mencionados gases, evaluación que se realizará mediante el estudio de la sensibilidad eléctrica.

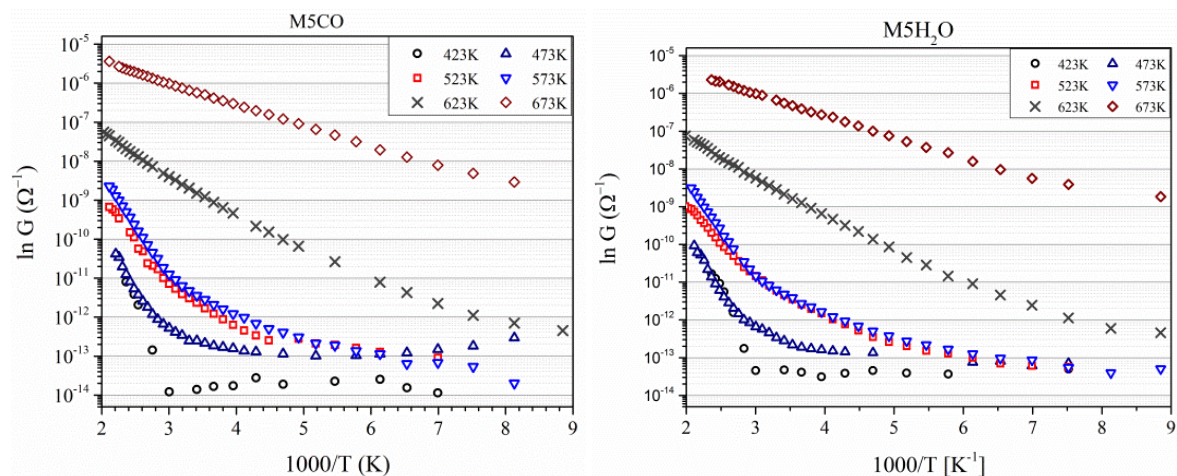
Energía de activación térmica del proceso de conducción eléctrica cuando la película está expuesta a CO y H₂O.

La detección de gas mediante la utilización de películas de óxidos semiconductores depende de sus características estructurales y morfológicas, las que a su vez dependen de la técnica de producción del material y de los parámetros de depósito. La temperatura de sustrato es un parámetro de depósito que juega un papel importante en la energía de

activación del proceso de conducción eléctrica, en la sensibilidad de la película a la detección del gas y en la selectividad a detectar determinada especie gaseosa [66].

Las curvas en la figura 3.30 muestran los resultados relacionados con la influencia sobre la conductancia en las películas de las series M5 y M20 al ser expuestas por separado a atmosferas de CO y de H₂O. En la figura 3.30 a) y c) se muestra la variación de la conductancia en función de la temperatura para las diferentes películas de las series M5 y M20 cuando cada una está expuesta al CO, y en b) y d) cuando se han expuesto al H₂O. Al comparar las curvas de la figura 3.30 con las curvas de las figuras 3.26 y 3.27 de las series M5 y M20 respectivamente, se observa que las muestras presentan la misma variación o comportamiento eléctrico con la temperatura cuando están en vacío y cuando son expuestas al CO y H₂O. Sin embargo se presentan cambios en los valores de la resistencia eléctrica medidos en cada temperatura cuando las muestras están en vacío y expuestas al gas. En la siguiente sección mediante el estudio de la sensibilidad se evaluarán estos cambios.

El análisis de las energías de activación térmica del proceso de conducción de las muestras expuestas a los gases se realiza en dos partes: para temperaturas comprendidas entre 243 y 473 K y la segunda para temperaturas inferiores 243 K. El estudio del comportamiento eléctrico en el rango de temperatura entre 243 y 473 K se efectuó mediante un análisis tipo Arrhenius.



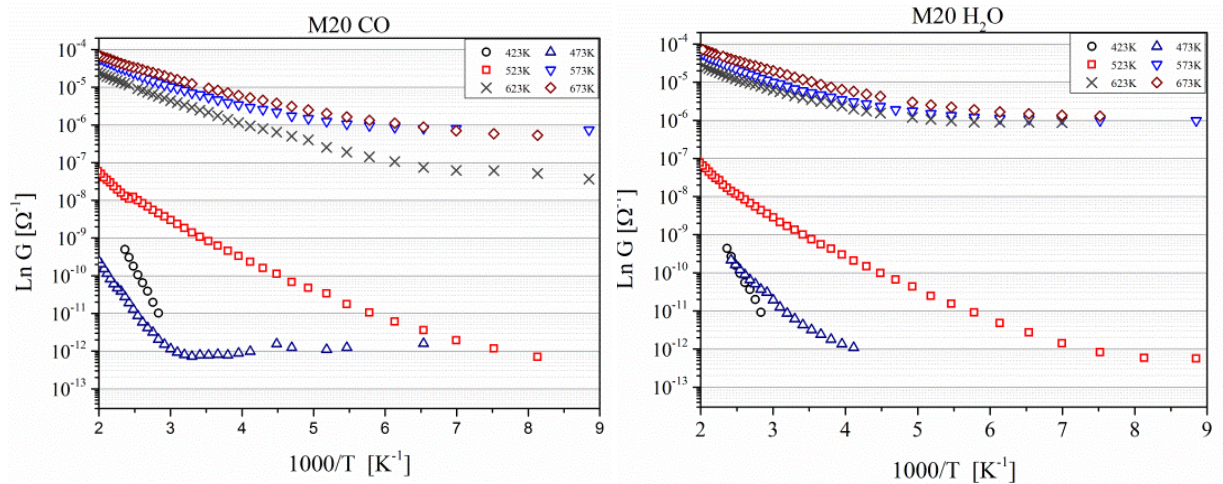


Figura 3.30: Curvas de $\ln G$ vs $1000/T$ en atmosfera de CO y de H_2O de la serie M20.

En la figura 3.31 se muestran las energías de activación obtenidas para las muestras M5 y M20 en función de la temperatura de sustrato, cuando las muestras se encuentran en condiciones GR y después de haber sido expuestas al CO y al H_2O . En todas las muestras se observa que la energía de activación no cambia de manera significativa por la presencia de gases en la superficie de la muestra. Esto sugiere que los sitios de donde provienen electrones que son térmicamente activados para la conducción térmica son los mismos en los tres casos, lo que sería indicativo de una baja selectividad de la película en la detección de gases.

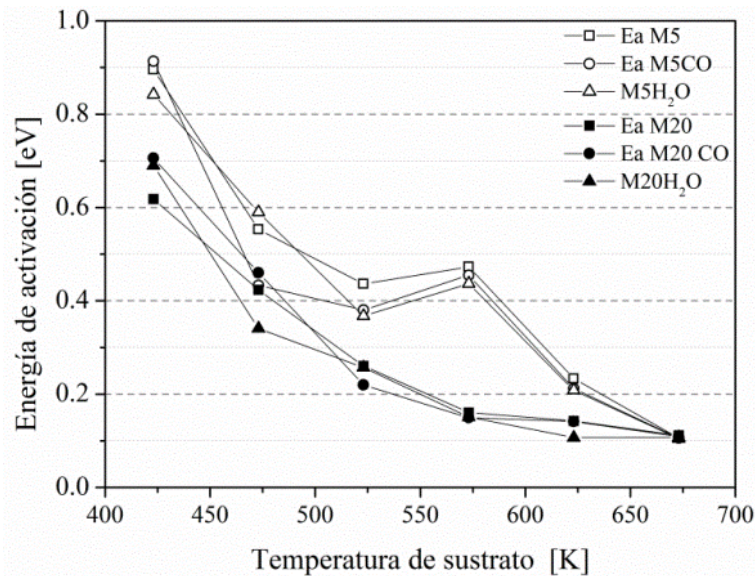


Figura 3.31: Energía de activación térmica para la conducción eléctrica Vs. temperatura de sustrato, en condiciones de Gas Residual (GR), CO y H_2O , y en el rango de temperatura comprendido entre ~ 273 y 473 K.

En el rango de baja temperatura (<243K), la pendiente y el intercepto no mostraron variaciones significativas cuando la película está expuesta al aire residual, al CO o al H₂O. Esto puede sugerir que los sitios desde los cuales se presentan los saltos del portador a la banda de conducción son los mismos en las tres condiciones (GR, CO, H₂O).

3.2.5.1 Comportamiento de la sensibilidad eléctrica de la película cuando ésta se expone a CO y a H₂O.

Experimentalmente se observa que cuando las películas se exponen al gas su resistencia se reduce, por lo tanto, haciendo medidas de los cambios en la resistencia cuando el material no está expuesto al gas y cuando está expuesto al gas, se podrá establecer si el material puede ser utilizado como elemento para un dispositivo sensor de gas. La sensibilidad al gas se define como se indicó en la ecuación 1.46 [20]:

$$S \% = \frac{R_{aire} - R_{gas}}{R_{aire}} \times 100\%$$

Donde R_{aire} es la resistencia de la película a la presión base, R_{gas} es la resistencia después de haber sido expuesta al gas, las dos mediciones se realizan a la misma temperatura.

La sensibilidad de las películas al CO y al H₂O se evaluó en el rango de temperatura comprendido entre ~263K y 473 K y en condiciones de alto vacío (2×10^{-6} mbar).

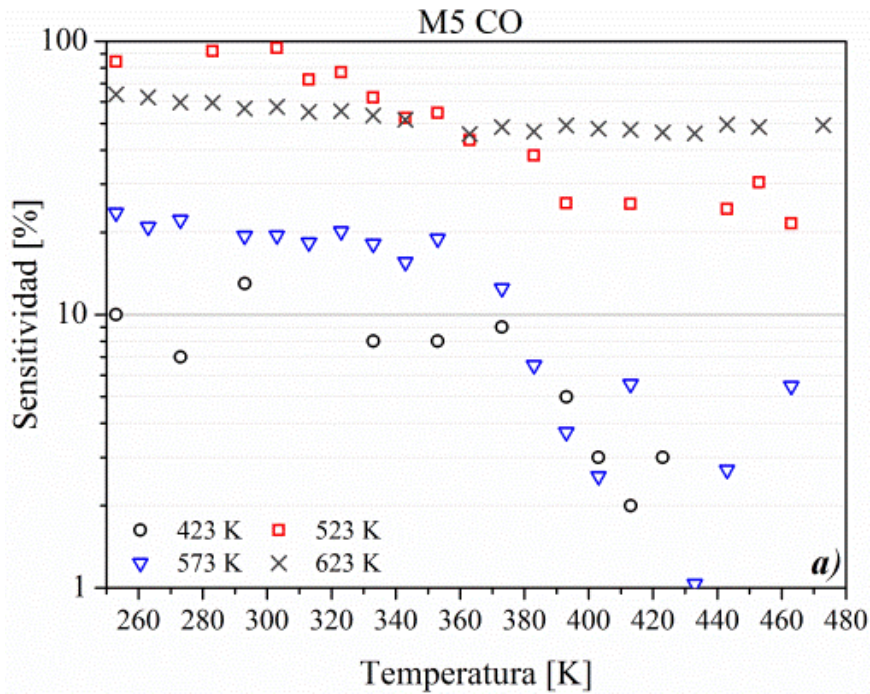
Inicialmente, se evaluó el comportamiento de la sensibilidad de las películas de las series M5 y M20 cuando están expuestas al CO. La figura 3.32 *a*) muestra los resultados de la sensibilidad de las muestras de la serie M5 de las cuales se obtuvo respuesta a la presencia del gas CO, se observa que en las muestras preparadas a temperaturas de sustrato de 423, 523 y 573 K la sensibilidad se reduce con la temperatura. En estas muestras aparece un descenso pronunciado en la sensibilidad cuando la temperatura alcanza valores cercanos a los 350 K. Esto indica que a esta temperatura el CO es desorbido de la película llevándose consigo electrones que aportaban a la conducción eléctrica. Adicionalmente, la baja sensibilidad al CO de la muestra crecida a temperatura de 423 K puede estar asociada a que la película tiene la fase di-hidratada y el CO tiene mayor dificultad para ser adsorbido en la superficie de la película. Mientras que para la película crecida a 573 K (fase α -

MoO₃), la sensibilidad obtuvo valores altos, lo que puede estar asociado con dos factores: el primero tiene que ver lo descrito en el análisis de MEB sobre la formación de un área específica alta debido al secamiento instantáneo de la gota al golpear la superficie del sustrato, las películas que presentan gran área específica generan un gran número de trampas debido a los enlaces incompletos en la superficie y el segundo, dado que la estructura de la fase α -MoO₃ es de tipo laminar y las fuerzas de interacción entre las capas son de tipo Van der Waals las moléculas de CO adsorbidas pueden ligarse a la película en esos sitios aportando electrones débilmente ligados que favorecen la conducción eléctrica. Las muestras que presentaron mejor respuesta eléctrica al CO fueron las que se prepararon a temperatura de sustrato de 623 K, con valores de sensibilidad comprendidos entre 60 y 70% en toda la región de temperaturas estudiada. Esto sugiere que la combinación de los efectos de una superficie específica alta, con un buen ordenamiento cristalino de la fase alfa de trióxido, permite una mayor permanencia de las moléculas del CO adsorbidas en la película. Por último, la sensibilidad al CO de las películas preparadas a temperatura de sustrato de 673K fue menor del 5% (valores no graficados). Este hecho posiblemente se debe a que la película presenta una superficie reducida para la interacción con el gas, como se explicó al final del numeral 3.2.3.1, que no permite distinguir con claridad los cambios en la resistencia por efecto del Monóxido.

Con relación a la respuesta eléctrica al CO de las películas de la serie M20, figura 3.32 b), se obtuvo que la sensibilidad de la película obtenida a 423 K se sitúa por debajo del 5%, mientras que las películas obtenidas a temperatura de sustrato de 473 y 523 K presentaron una reducción importante en la sensibilidad cuando alcanzaron una temperatura cercana a los 350 K. Esto podría explicarse por el hecho que estas películas tienen la fase hidratada del trióxido y probablemente tienen menos sitios en la superficie donde las moléculas del CO puedan ser adsorbidas. Las películas crecidas a temperatura de sustrato superior a 573 K mostraron un comportamiento constante de la sensibilidad con respecto a la temperatura. Los valores obtenidos estuvieron de entre 50 y 70% para la película obtenida a temperatura de sustrato de 573 K, mientras que la respuesta de la película obtenida a 623 K fue un poco menor. Este último efecto debido a la temperatura de sustrato puede deberse

a que a esta temperatura se reduce la superficie expuesta al monóxido en comparación con la superficie que presenta la película con temperatura de sustrato de 573 K.

Con base en los resultados anteriores se establece que las películas que presentan mejor respuesta al CO (más estable en el rango de temperaturas estudiado y con mayor sensibilidad) son: la crecida a 623 K, a partir de un volumen de solución de 5 ml y la crecida a 573 K y con un volumen de solución asperjada de 20 ml.



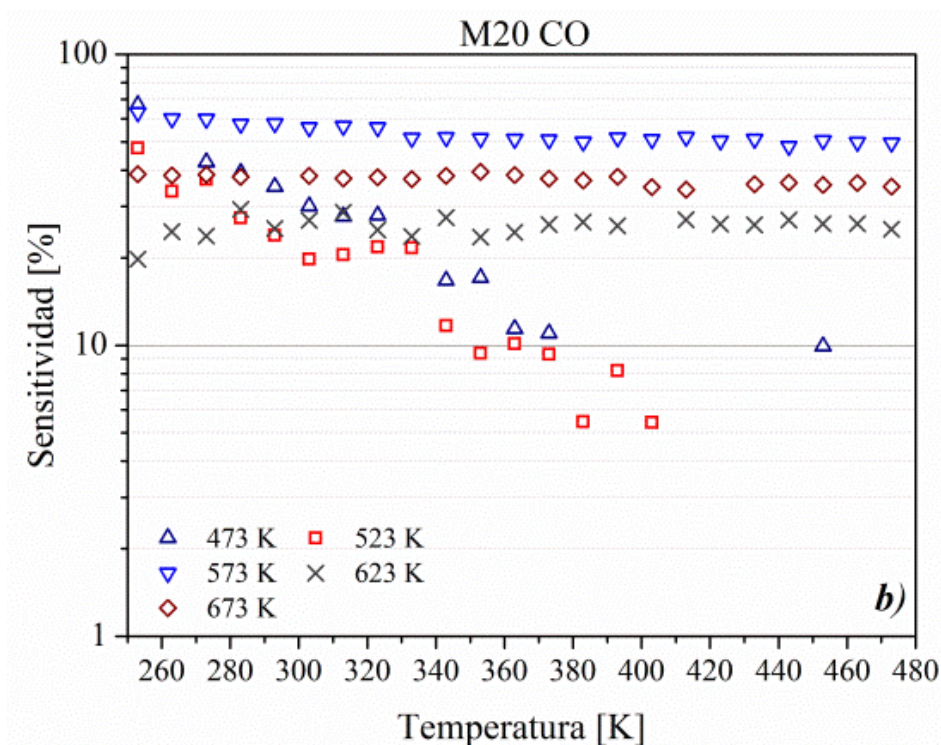


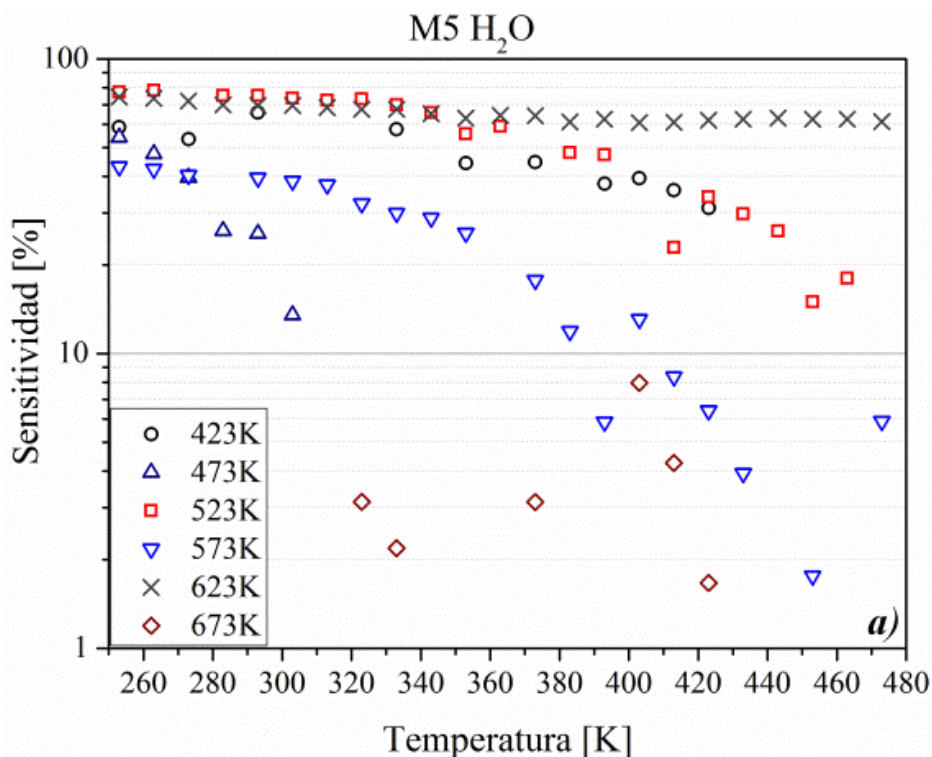
Figura 3.32: Sensibilidad de las películas de las series M5 *a)* y M20 *b)* al CO.

Con relación al comportamiento de las películas en presencia de H_2O , las muestras de la serie M5 mostraron un comportamiento de la sensibilidad similar al descrito con el CO. Es decir, en algunas de las pruebas ocurre una disminución significativa en la sensibilidad cuando la temperatura alcanza valores cercanos a los 350 K, figura 3.33 *a)*. Puede observarse que únicamente la película que se obtuvo a temperatura de sustrato de 623 K presentó una sensibilidad al H_2O aproximadamente constante en el rango de temperaturas estudiado, entre 62 y 74%, indicando que moléculas de H_2O permanecieron adsorbidas en la superficie de la película durante el proceso de calentamiento, aportando electrones a la conducción. Finalmente, la película obtenida a temperatura de sustrato de 673 K presentó una sensibilidad menor del 10% en el rango de temperaturas estudiado, hecho que puede darse por una disminución en la superficie de interacción de la película con las moléculas de H_2O .

Las películas de la serie M20 crecidas a una temperatura inferior a 573 K, figura 3.33 *b)* (en □ y Δ), presentaron baja sensibilidad a la presencia de agua. En un rango amplio de temperatura la sensibilidad fue menor del 10%. De otra parte, las películas crecidas a una temperatura de sustrato superior a 573 K mostraron sensibilidad mayor del 40%

permaneciendo aproximadamente constante en el rango de temperaturas estudiado. La película que se depositó a 623 K presentó la mejor respuesta a la atmosfera de H₂O, con valores entre el 42 y el 66%. Por último, la película crecida a 673 K presentó en todo el rango un valor estable del orden del 40%.

Como se mencionó anteriormente, el hecho de que las películas depositadas a altas temperaturas de sustrato tengan una mayor sensibilidad al H₂O se puede explicar a partir de dos aspectos principales: el primero tiene que ver con que las películas crecidas a temperaturas entre 573 y 623 K presentan una mayor área específica, la cual genera gran cantidad de trampas por los enlaces incompletos en la superficie, favoreciendo la interacción con el gas al cual se expone. El segundo aspecto tiene que ver con que las películas crecidas a alta temperatura presentan únicamente la fase alfa, que por su estructura laminar puede favorecer la adsorción de las moléculas en los sitios donde los enlaces son de tipo Van der Waals.



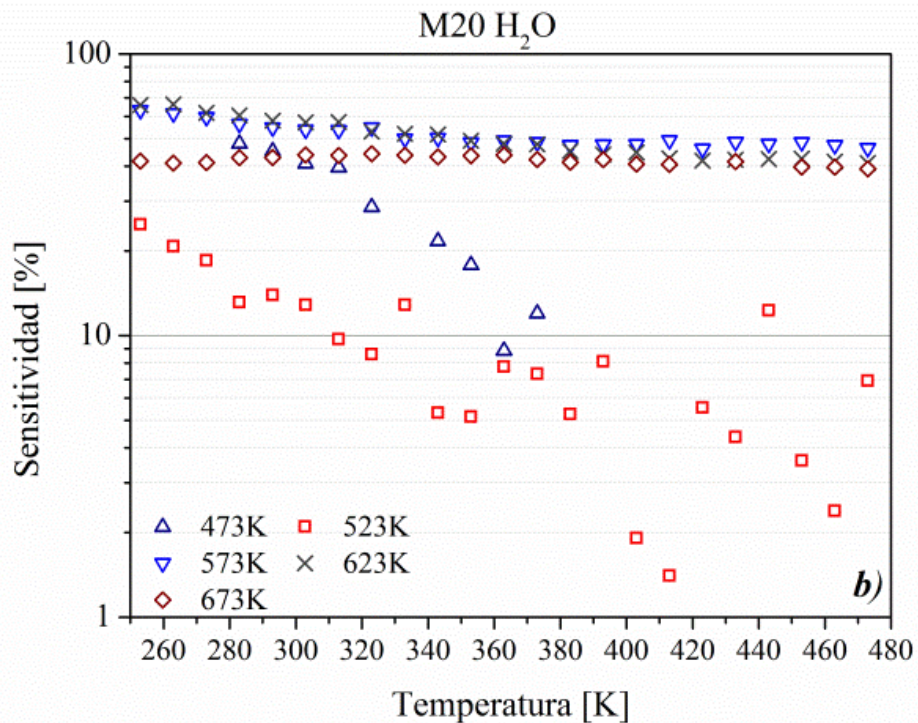


Figura 3.33: Sensibilidad de las películas de las series M5 *a)* y M20 *b)* al H₂O.

La película de la serie M5 que presentó mejor respuesta a la detección de CO y de H₂O fue la crecida a 623 K. Esta respuesta puede estar asociada con la formación de granos grandes dentro de una gran área superficial dejada por la gota que se seca al momento del contacto con la superficie del sustrato, como se identificó en el estudio morfológico. Adicionalmente, ópticamente en esta película se observan centros de absorción cerca de los 0,55 eV que pueden estar contribuyendo a la conducción eléctrica. De igual manera, la película de la serie M20, crecida a esta misma temperatura, exhibió la respuesta más estable tanto al CO como al H₂O. La mejor respuesta de estas películas a los gases estudiados puede deberse a los dos aspectos descritos en el párrafo anterior.

Finalmente, durante el estudio experimental se observó que en algunas de las películas la característica I-V presentó comportamiento no lineal. Con el fin de explicar este tipo de comportamiento y dado que morfológicamente se observó que las películas están formadas principalmente por granos de tamaño del orden de las decenas a centenas de nanómetros, en el siguiente numeral se muestran los resultados obtenidos de la simulación de las curvas I-V con base en el modelo de conducción granular.

3.2.5.2 Ajuste del comportamiento eléctrico de las películas con base en un modelo de conducción a través de la frontera de grano.

Las películas crecidas por la técnica de atomización pirolítica se caracterizan porque su superficie es de gran porosidad y en su interior se forman granos de tamaño nanométrico. Con el fin de estudiar el comportamiento eléctrico de este tipo de estructuras, varios autores han propuesto un modelo para la conducción, en el cual la frontera entre granos es la responsable de la resistencia eléctrica [67,68].

El modelo de conducción se aplicó a tres películas: MT20 (crecida con 20ml de solución precursora y 623 K de temperatura de sustrato), cuyo mecanismo predominante en la conducción eléctrica fue por emisión termoiónica; la película MS5 (crecida con 5 ml a 673 K), se simuló considerando el mecanismo predominante por tunelamiento y MV5 (crecida con 5ml y a 573 K) utilizando como mecanismo predominante el capacitivo. La simulación de las curvas de corriente voltaje se realizó con base en un modelo propuesto por el Grupo de Investigación de Materiales con Aplicaciones Tecnológica (GMAT), y desarrollado en el programa Mathematica por parte del estudiante de Maestría en Física Marcel Torres Luengo como parte de su trabajo de tesis [69,70].

En el modelo, el material está formado por granos cuadros oscuros figura 3.34 y las fronteras de grano cuadros claros. Adicionalmente se utiliza la teoría de segregación de carga en la cual el grano es libre de impurezas y defectos, y la frontera entre los granos está formada por densidades altas de estados de atrapamiento de carga y de impurezas. En las fronteras de grano los estados de atrapamiento de carga inmovilizan los portadores de carga creando en la región zonas cargadas negativamente lo que conduce a la creación de una barrera de potencial en la frontera del grano. Así que los posibles mecanismos de conducción entre grano y grano son: el paso del portador por encima de la barrera ecuación (1.50), transporte por medio de la generación y recombinación de carga en la frontera del grano ecuación (1.52) que da lugar a un comportamiento capacitivo, y por efecto túnel a través de la barrera ecuación (1.62).

Con base en la figura 1.10 se propone el modelo unidimensional de granos separados por fronteras de grano donde la resistencia a la conducción eléctrica depende básicamente de las barreras de potencial debidas a la acumulación de carga en la frontera de grano, como

se muestra en la figura 3.34. En la figura V_g^0 es la altura de la barrera de potencial debida a la frontera de grano que debe vencer el portador de carga, l_g la longitud del grano, l_b longitud de la frontera de grano o zona de caga espacial en la frontera de grano, l la distancia entre electrodos, n_G el número de granos, v_b la diferencia de potencial en la barrera debido al potencial v aplicado entre los electrodos. El desarrollo de los mecanismos de conducción considerados con base en este modelo se puede ver en el anexo A.

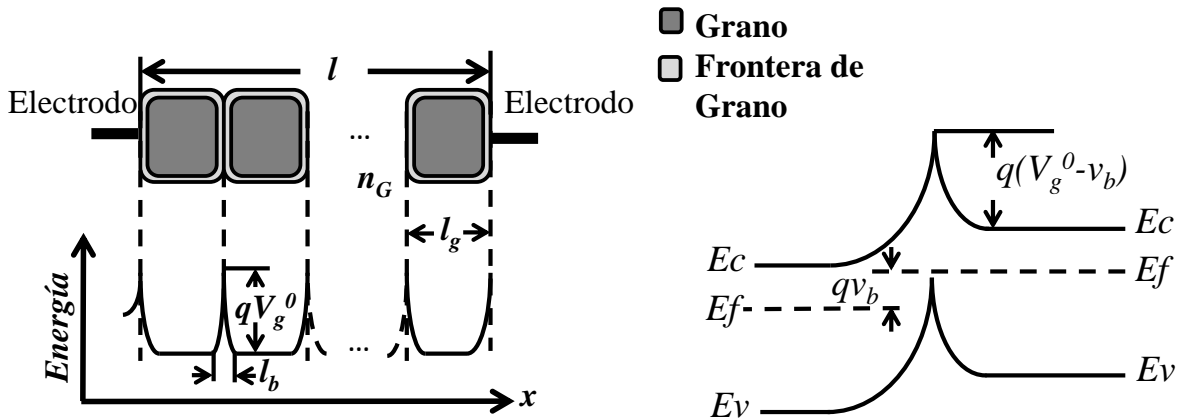


Figura 3.34: Esquema representativo del modelo de conducción granular unidimensional.

Para la simulación se utilizó el circuito en paralelo de la figura 3.35, según los comportamientos eléctricos observados en las películas. El lazo **a** representa el mecanismo de conducción cuando el mecanismo predominante en la frontera de grano es la emisión termoiónica (paso del portador por encima de la barrera), el lazo **b** cuando es el efecto túnel y el lazo **c** cuando el mecanismo predominante es la generación y recombinación de portadores (que generan una corriente de desplazamiento y el comportamiento eléctrico es capacitivo).

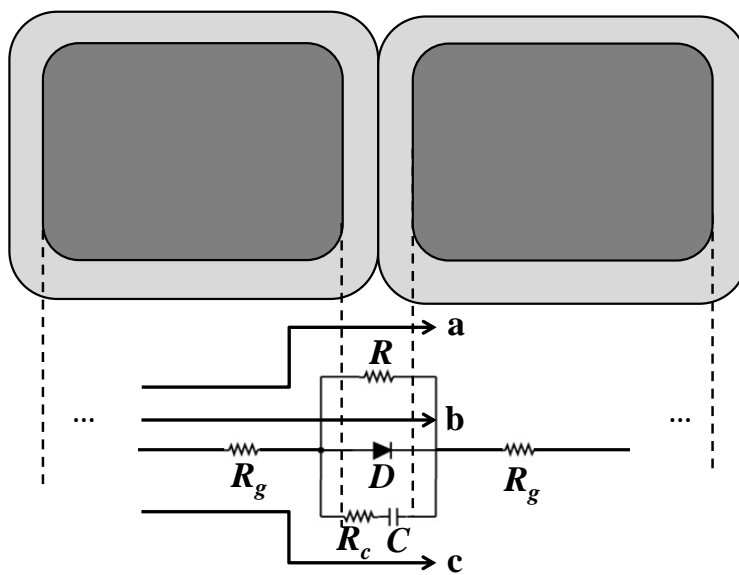


Figura 3.35: Circuito eléctrico equivalente utilizado en la simulación del modelo de conducción granular.

En la figura 3.36 se presenta la característica corriente voltaje para la película MT20, esta característica lineal se ajustó teóricamente utilizando el mecanismo de conducción de emisión termo-iónica, en el modelo en la figura se observa que la línea obtenida con el modelo se ajusta muy bien al resultado experimental que se gráfica en puntos. Teniendo en cuenta que el tamaño promedio de grano para la película MT20, fue de ~ 40 nm (tabla 3-3), la separación entre electrodos de $750 \mu\text{m}$ y la diferencia de potencial máxima entre electrodos de 10 V, la caída de potencial en cada una de las fronteras de grano resultó ser de $v_b \sim 5 \times 10^{-4}$ V, mientras que, para las dos temperaturas estudiadas el valor de kT varió entre $0,012$ y $0,038$ eV, cumpliendo la condición $0 < \frac{q v_b}{kT} < 1$. En este caso el proceso de conducción está dominado por la emisión termoiónica y la característica I-V es de la forma que se presenta en la figura 3.36.

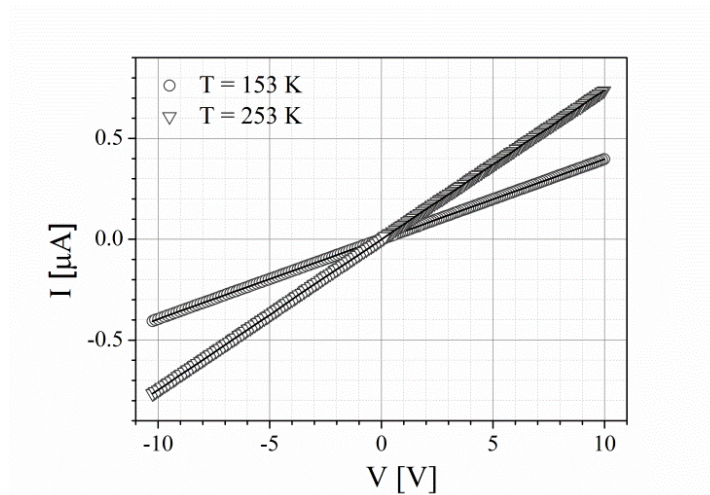


Figura 3.36: Curvas I-V obtenidas en la película MT20 a las temperaturas de 153 K (círculos) y 253 K (triángulos). Las líneas continuas son las curvas respectivas obtenidas teóricamente utilizando en el modelo el mecanismo de emisión termoiónica.

En la figura 3.37 se muestran las características corriente-voltaje para las muestras MS5. En esta curva se observa un comportamiento diferente al anterior. La curva se logró ajustar utilizando el mecanismo de transporte de efecto túnel en el modelo. La simulación se hizo con base en la ecuación 1.61 en la que se utilizó un factor de idealidad η de 47,1.

Con el fin de hallar la constante de Richardson efectiva (A^*) y el valor de la altura de la barrera de potencial (ecuación 1.84), se graficó la curva del \ln de la corriente de saturación sobre la temperatura al cuadrado con respecto al inverso de la temperatura, la figura 3.34 b. El análisis de la gráfica permitió establecer que: $A^*=3,36 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ y la altura de la barrera de potencial en $qV_g^0 = 7,96 \times 10^{-2} \text{ eV}$.

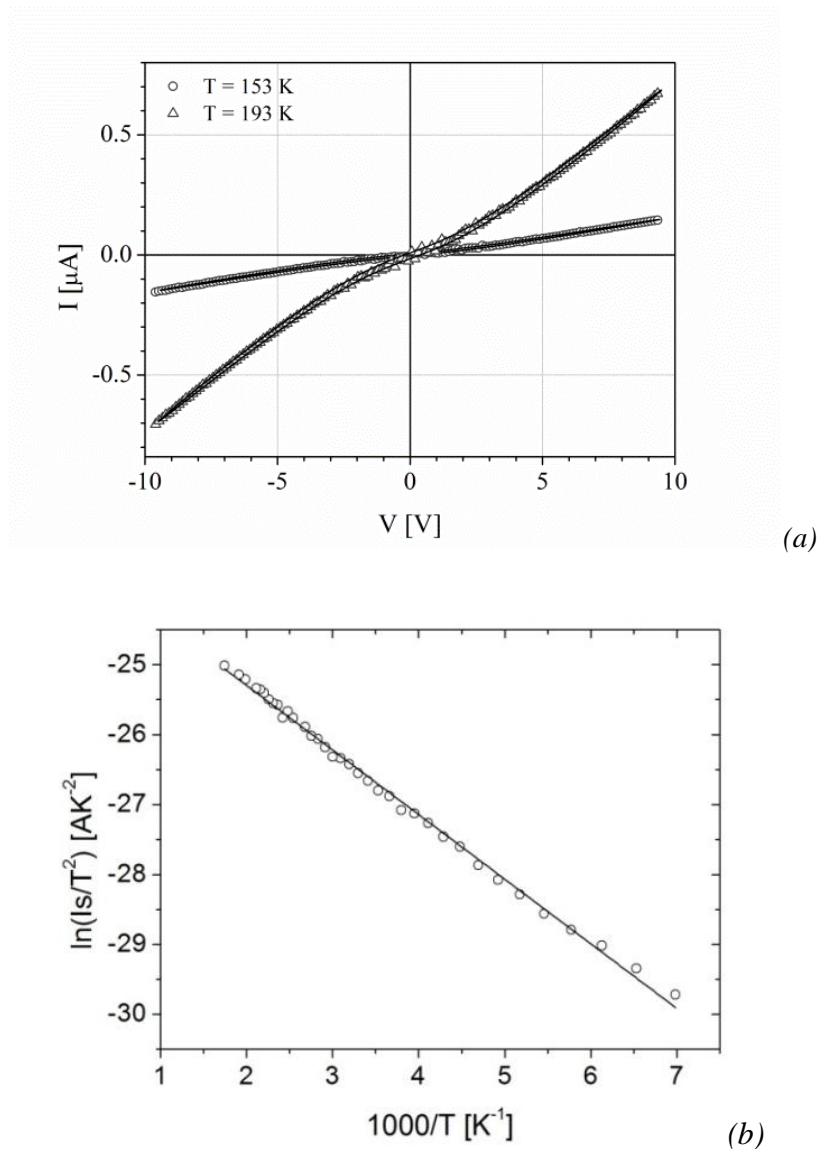


Figura 3.37: a) Curva I-V de la película MS5. Líneas continuas obtenidas utilizando efecto túnel en el modelo b) Dependencia de la corriente de saturación con la temperatura.

En la figura 3.38 se presentan las características corriente voltaje obtenidas en las muestras MV5 a las temperaturas de 123 y 203 K. Estas curvas se lograron simular teóricamente incluyendo en el modelo efectos capacitivos, lazo c en la figura 3.34. La ecuación que gobierna este comportamiento es de la forma:

$$I = \frac{v_b}{(R_{eq}^2 + (-\frac{1}{\omega c})^2)^{1/2}} \cos(\omega t - \tan^{-1}(\frac{-\frac{1}{\omega c}}{\frac{1}{\omega c} + R_{eq}})) \quad (3.3)$$

En la figura se presentan las curvas simuladas con valores de capacitancia de $1,3pF$ para la muestra a $123K$ y de $3,3 \mu F$ para la muestra a temperatura de $203 K$.

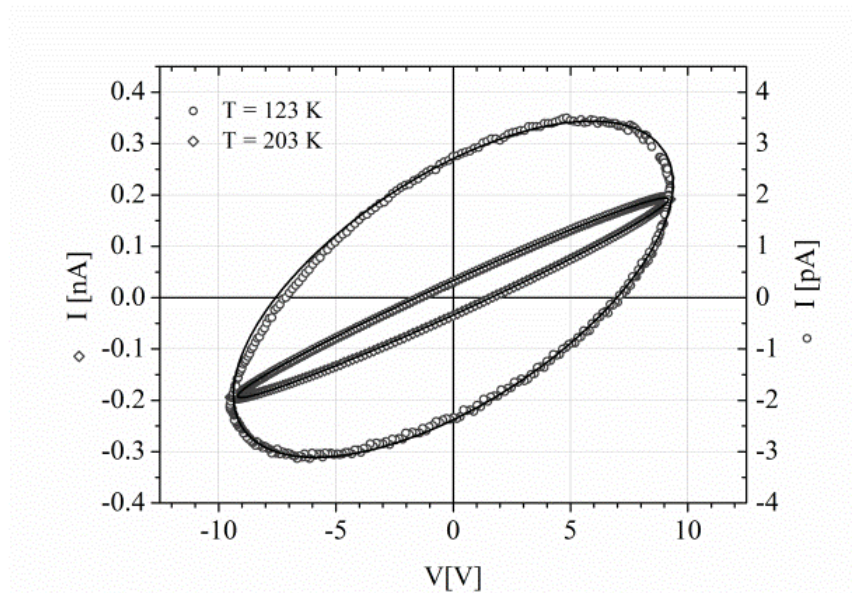


Figura 3.38: Curva I-V de la película MV5 líneas continuas corresponde al ajuste del modelo.

Curva medidas a temperatura de $123 K$ (círculos) y a temperatura de $203 K$ (rombos).

El modelo en cada uno de los casos permite explicar el comportamiento eléctrico de las películas que presentaron curvas I/V de forma capacitiva o una respuesta tipo diodo.

El modelo propuesto explica de manera satisfactoria las características I-V de algunas de las películas. El comportamiento puede depender de la combinación de los parámetros de depósito de las películas.

4 Conclusiones, recomendaciones y publicaciones.

4.1 Conclusiones

Se diseñó, construyó y caracterizó un sistema eficiente para la elaboración de películas delgadas de MoO_3 por la técnica de atomización pirolítica. El sistema permite crecer y reproducir películas manteniendo un control adecuado de los parámetros de depósito. Las películas de MoO_3 fueron caracterizadas estructural, morfológica, óptica y eléctricamente.

Con relación a la estructura y la morfología, los estudios de DRX y espectroscopía Raman mostraron que las películas crecidas a temperatura de sustrato inferior a 523 K presentan la fase di-hidratada del trióxido, producto de una reacción pirolítica incompleta, morfológicamente, estas películas presentaron superficies más lisas. Las películas depositadas a temperaturas de sustrato superiores a 573K presentan la fase policristalina $\alpha\text{-MoO}_3$, con el crecimiento en la dirección preferencial a lo largo de los planos $(0k0)$, mientras que morfológicamente se diferencian dos tipos de estructura: una micrométrica y una nanométrica inmersa en la primera. En general se identificó la tendencia al aumento en el tamaño de cristalito y mejoramiento de la estructura cristalina con el aumento de la temperatura de sustrato. Las películas crecidas a temperaturas de 523, 573 y 623 K, mostraron un área específica mayor debido al secamiento de la gota en el momento del impacto el sustrato. Este tipo de películas que presentan gran área específica son potencialmente buenas en la fabricación de dispositivos sensores de gas.

Caracterización óptica: Las películas que contienen la fase hidratada presentaron un gap entre 3,5 y 3,9 eV. Las muestras que crecieron en la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ únicamente, tienen un gap de energía entre 3,0 y 3,7 eV, que disminuye con el aumento de la temperatura de sustrato, mientras que el índice de refracción es mayor para las películas crecidas a temperaturas de sustrato altas. El incremento en el coeficiente de absorción para longitudes de onda entre 800 y 1100 nm, se puede asociar con el contenido de vacancias de oxígeno

que actúan como centros donores ubicados en estados energéticos entre 1,1 y 1,5 eV por debajo del piso de la banda de conducción. La absorción que presentaron las películas cerca 2220 nm, pueden asociarse con estados energéticos ~0,55 eV por debajo de la banda de conducción.

En la caracterización eléctrica: las películas preparadas a las diferentes temperaturas de sustrato mostraron valores elevados de resistencia eléctrica. La resistencia de estas muestras disminuye en varios órdenes de magnitud con el incremento de la temperatura. A temperaturas entre 243 y 473 K, la energía de activación del mecanismo de conducción eléctrica predominante varió entre 0,1 y 0,9 eV dependiendo de la temperatura de crecimiento de la película. Se identificó que a temperaturas inferiores a 243 K y para las películas crecidas a temperatura de sustrato inferior a 523 K el mecanismo predominante de conducción es el descrito por VRH, mecanismo que típicamente se da en material altamente desordenado o con gran número de impurezas.

En la evaluación de la respuesta eléctrica de las muestras a la detección de CO, la película crecida a 623 K y a partir de un volumen de solución precursora de 20 ml, presenta la mejor respuesta sensitiva al CO y es la más estable en un rango amplio de temperatura. Esta película tiene la estructura α -MoO₃ con tamaño de grano del orden de ~40 nm y una morfología que muestra una gran área superficial, la cual favorece la respuesta eléctrica al ser expuesta al CO. Esta película podría utilizarse como elemento sensor a temperatura ambiente de una “nariz electrónica” de CO. La experiencia ganada abre paso en la investigación sobre la obtención de materiales con aplicación a la detección de gases.

Se simularon las curvas I/V de algunas de las muestras que no presentaron respuesta lineal durante el estudio eléctrico. La simulación se realizó con base el modelo granular propuesto para la conducción eléctrica los mecanismos de conducción: termoiónica, por efecto túnel (emisión de campo y/o emisión termoiónica de campo) y por generación y recombinación de portadores, y el comportamiento capacitivo.

Adicional a los objetivos del proyecto, con el equipo construido se crecieron películas de MoO₃ con inserción de Ce, se caracterizaron estructuralmente, morfológicamente y electroquímicamente. Esto permitió establecer que el Ce en la película de MoO₃ puede

influir en el incremento del coeficiente de difusión [71]. Se depositaron películas de MoO_3 dopadas con Pt y se estudiaron sus propiedades eléctricas.

4.2 Recomendaciones

- Estudiar la respuesta eléctrica a presión atmosférica de las películas que presentaron mejor sensibilidad al CO (M20 crecidas a temperatura de sustrato de 673 y 623, y M5 crecidas a temperatura de sustrato de 623 K). Dopar con metales (Pt, Li) estas películas para mejorar la respuesta eléctrica cuando se exponen al CO.
- Acondicionar al equipo un sistema de electro atomización con el fin de obtener menores tamaños de gota durante el depósito en búsqueda de mejorar las características superficiales de la película.
- Estudiar el efecto electroquímico y electrocrómico de dopantes en las películas obtenidas por el método de atomización pirolítica.
- En el equipo de caracterización eléctrica diseñar y construir un sistema para la medición de curvas de adsorción (contemplando la adquisición de un espectrómetro de masas) del monóxido de carbono en las películas de $\alpha\text{-MoO}_3$ (M20 y M5 crecidas a temperaturas de sustrato entre 623 y 673 K).

4.3 Publicaciones en revistas nacionales e internacionales.

Revistas Internacionales:

- 1. H.M. Martínez**, J. Torres, M.E. Rodríguez-García, L.D. López Carreño.
Gas sensing properties of nanostructured MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis.
Physica B: Condensed Matter, Volume 407, Issue 16, 15 August 2012, Pages 3199-3202.
DOI: 10.1016/j.hysb.2011.12.064.
- 2. H.M. Martínez**, J. Torres, L.D. López Carreño, M. E. Rodríguez.
Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of MoO₃. Nano-Crystals Prepared by Spray Pyrolysis. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.**, Volume 26, Issue 6, 2013, pages 2485-2488. doi 10.1007/s10948-012-1692-0.
- 3. H. M. Martínez**, J. Torres, L.D. López-Carreño, M. E. Rodríguez-García.
Effect of the substrate temperature on the physical properties of molybdenum tri-oxide thin films obtained by spray pyrolysis technique. **Materials Characterization.** 75, 2013. Pages 184-193. doi.org/10.1016/j.matchar.2012.11.002.
- 4. H. M. Martínez**, J. Torres, M. E. Rodríguez-García, L.D. López-Carreño.
Efecto de la inserción de Cerio en las propiedades estructurales, electroquímicas y ópticas de películas delgadas MoO₃. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.** 2014; 34 (1) pages 101-106. Artículo regular ASAP.
5. Y.A Pastrana, J. Torres, L.D. López Carreño, **H. M. Martínez**.
The influence of Oxygen on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared using the laser- assisted evaporation technique.
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. Volume 26, issue 6, 2013, pages 2475-2478. doi 10.1007/s10948-012-1721-z.
- 6. H. M. Martínez**, J. Torres, L.D. López-Carreño, A. del Real, B. Millán-Malo, M. A. Mondragón, P. Pineda-Gómez, M. E. Rodríguez-García.
Substrate temperature influence in the growth of α -MoO₃ film by spray pyrolysis.
Aceptado para publicar en Physica B: Condensed Matter. 2014.
7. M. Torres-Luengo, **H.M. Martínez**, J. Torres, L.D. López-Carreño. Effect of thermal treatment on the CO and H₂O sensing properties of MoO₃ thin films. Aceptado en **Journal Physics Conference Science (2014)**.
8. M. Torres-Luengo, J. Torres, **H.M. Martínez**, L.D. López-Carreño. Preparation and electrical characterization of Pt-doped MoO₃ thin films using the chemical **spray pyrolysis** technique. Aceptado en Physica B: Condensed Matter. 2014

Revistas Nacionales:

9. H.M. Martínez, J. Torres, A. Pardo, L.C. Moreno, J.E. Alfonso, L.D. López-Carreño. Películas delgadas de α -MoO₃ preparadas por atomización pirolítica. **Revista Ingeniería y Ciencia**. Volumen 7, número 14, (2011) páginas 96-112.

10. M. Torres-Luengo, **H.M. Martínez**, J. Torres, L.D. López-Carreño. Modelo analítico para el transporte electrónico en películas delgadas semiconductoras. **Revista Ingeniería y Ciencia**. Volumen 9, número 18, (2013). Páginas 155-172.

Participación en congresos:

- ICAM 2009 - 11th International Conference on Advanced Materials. Septiembre 20-25, 2009 Rio de Janeiro, Brazil.
- II Congreso Nacional de Ingeniería Física. 6-10 de septiembre de 2010. Pereira. Colombia.
- At the Frontiers of Condensed Matter V. Diciembre 6-10, 2010. Buenos Aires, Argentina.
- Slafes 2011. 20 Latin American Symposium on solid state physics. March 27 - 31, 2011. Maragogi, Brasil.
- Advanced Structural Material Symposiums at the XX Materials Research Congress held in Cancun Mexico from August 14th to 19th, 2011.
- III Congreso Nacional de Ingeniería Física. 10-14 de septiembre de 2010. Medellín. Colombia.
- Slafes 2013. 21 Latin American Symposium on solid state physics. Septiembre 30 a octubre 4. Villa de Leyva. Colombia.

A. Anexo: Modelo de conducción granular

Las películas delgadas semiconductoras del MoO_3 obtenidas por atomización pirolítica se comportan eléctricamente como un sistema granular interconectado, como se muestra en la figura 4.1. En este sistema se considera un semiconductor tipo n que acumula carga negativa en la frontera de grano produciéndose una barrera de potencial que deben vencer los portadores de carga para que se presente la conducción.

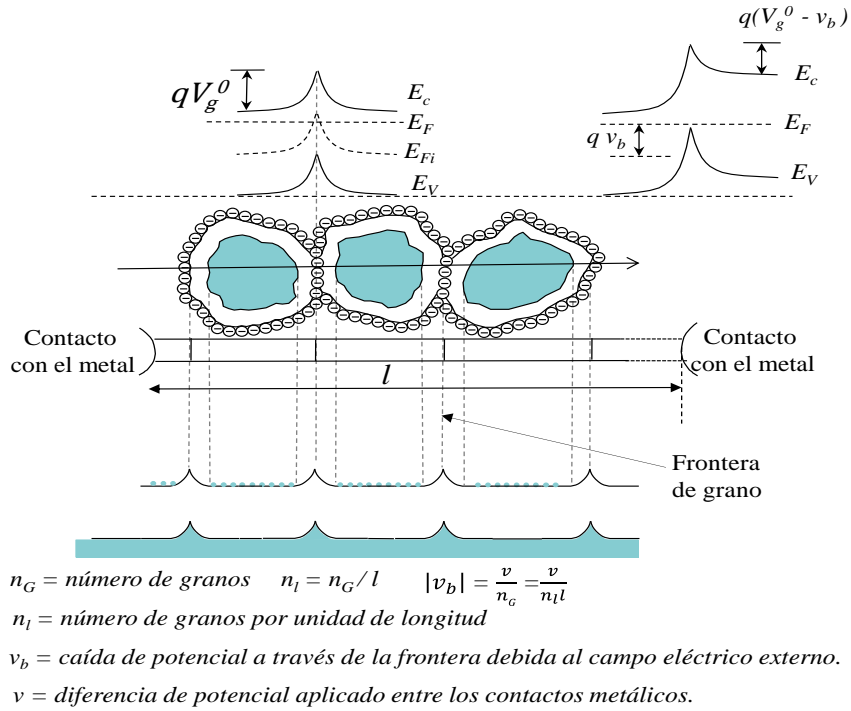


Figura 4.1: Modelo de conducción en un sistema granular.

El MoO_3 se puede considerar como un semiconductor tipo n debido a las vacancias de oxígeno que puede presentar en su superficie. La densidad de electrones se puede escribir como:

$$n = N_c \exp - \frac{q V_g^0 - v_b}{kT} \quad (4.1)$$

Considerando una distribución de velocidades de electrones Maxwelliana el número de partículas que inciden en la barrera viene dado por la teoría cinética y su valor es $nv/4$. La

densidad de corriente debida a los electrones que pasan a través de la barrera cuando se somete a una diferencia de potencial v_b es:

$$j_v = \frac{pqN_c v}{4} \exp -q(V_g^0 - v_b)/kT \quad (4.2)$$

donde p es la probabilidad de colisión. En ausencia de potencial, para que un electrón pase de un grano al otro, este debe vencer la barrera de potencial V_g^0

$$j_0 = \frac{pqN_c v}{4} \exp -qV_g^0/kT \quad (4.3)$$

De manera que la corriente total será:

$$j = j_v - j_0 \quad (4.4)$$

$$j = \frac{pqN_c v}{4} \exp -qV_g^0/kT \exp \frac{qv_b}{kT} - 1 \quad (4.5)$$

Remplazando $v = (8kT/\pi m^*)^{1/2}$ con m^* la masa efectiva de los electrones y la función densidad de estados efectiva en la banda de conducción $N_c = 2 \cdot 2\pi m^* kT/h^2$ ^{3/2}. Se obtiene la expresión para la característica corriente voltaje en la teoría de emisión termoiónica.

$$j = A^* T^2 \exp -qV_g^0/kT \exp \frac{qv_b}{kT} - 1 \quad (4.6)$$

Con $A^* = 4\pi m^* q k^2/h^3$.

Considerando que el material tiene n_g granos, que la distancia entre contactos es l , se establece que el número de barreras por unidad de longitud $n_l = n_g/l$, y que el potencial de caída entre los contactos será: $v = v_b n_g = v_b n_l l$; de manera que $v_b = v/n_l l$. El gran número de granos permite establecer que la caída de potencial en cada uno de las fronteras de grano a lo largo de la dirección de l sea pequeña.

$$0 < \frac{qv_b}{kT} < 1 \quad 0 < \exp qv_b/kT - 1 < 1$$

Se tiene de la expansión en serie de potencias de $e^x = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2!} + \dots$

En esta condición y con una aproximación de segundo orden para la serie exponencial, se puede aproximar $\exp qv_b/kT - 1 = qv_b/kT$. La expresión para la densidad de corriente se puede escribir

$$j = A^*T^2 \exp -qV_g^0/kT \frac{q}{kTn_l} v \tag{4.7}$$

De la anterior ecuación se establece una relación lineal entre la densidad de corriente y el voltaje aplicado a una temperatura dada.

De otra parte, en el marco de la teoría de arrastre y difusión de portadores se puede escribir que la densidad de corriente (unidimensional) viene dada por

$$j = qD \frac{dn(x)}{dx} + qn(x)\mu E \tag{4.8}$$

Donde el coeficiente de difusión D se relaciona con la movilidad de acuerdo con $D = \mu kT/q$, siendo μ la movilidad.

La ecuación (4.20) relaciona el campo eléctrico con el potencial de la forma $E \times dx = -\phi$ y la solución general de la ecuación diferencial de primer orden es de la forma:

$$n(x) = e^{\frac{q\phi(x)}{kT}} \int_0^x \exp \frac{-q\phi(x')}{kT} \frac{j(x')}{qD} dx' + C \tag{4.9}$$

Evaluando la anterior ecuación en la región I de la figura 1.8 $n(x)$ será:

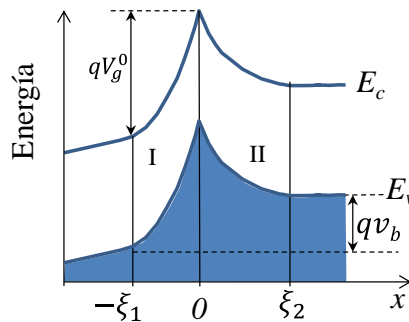


Figura 4.2: Barrera de potencial en la frontera de grano cuando se aplica un potencial externo v_b .

$$n(x) = e^{-\frac{qV(x)}{kT}} \frac{j_I}{qD} \int_{-\xi_1}^x \exp \frac{qV(x')}{kT} dx' + C_1 \quad (4.10)$$

Teniendo en cuenta que fuera de la zona de agotamiento la concentración de portadores es N_d y el voltaje es cero se tiene que $C_1 = n(-\xi_1) = N_d$ y $V(-\xi_1)=0$. Adicionalmente llamando $t_1 = \int_{-\xi_1}^0 \exp \frac{qV(x)}{kT} dx$. Con estas consideraciones se obtiene la densidad de portadores en la frontera de grano, esto es, $n(0) = n_g^0$

$$n_g^0 = e^{-\frac{qv_g}{kT}} \frac{j_I t_1}{qD} + N_d \quad (4.11)$$

En la región II, el voltaje en ξ_2 es v_b , de manera similar que en la región I, $n(\xi_2) = N_d$ y la densidad de portadores en esta región se puede expresar como:

$$n(x) = e^{-\frac{qV(x)}{kT}} - \frac{j_{II}}{qD} \int_x^{\xi_2} \exp \frac{qV(x')}{kT} dx' + C_2 \quad (4.12)$$

Con el fin de encontrar el valor de la constante C_2 , se evalúa la densidad de portadores en ξ_2

$$n(\xi_2) = e^{-\frac{qv_g}{kT}} - \frac{j_{II}}{qD} \int_{\xi_2}^{\xi_2} \exp \frac{qV(x')}{kT} dx' + C_2 \quad (4.13)$$

Así se obtiene

$$n(\xi_2) = C_2 e^{-\frac{qv_b}{kT}} \quad (4.14)$$

Con $n(\xi_2) = N_d$; se obtiene que $C_2 = N_d e^{\frac{qv_b}{kT}}$. La densidad de portadores en la frontera de grano será:

$$n_g^0 = e^{-\frac{qV(x)}{kT}} - \frac{j_{II}}{qD} \int_0^{\xi_2} \exp \frac{qV(x')}{kT} dx' + N_d \exp \frac{qv_b}{kT} \quad (4.15)$$

Llamando $t_2 = \int_0^{\xi_2} \exp \frac{qV(x)}{kT} dx$ y reemplazando a la anterior ecuación, se obtiene la densidad en la frontera de grano

$$n_g^o = e^{-\frac{qv_g}{kT}} N_d e^{\frac{qv_b}{kT}} - \frac{j_{II} t_2}{qD} \quad (4.16)$$

Igualando las ecuaciones 1.43 y 1.48

$$e^{-\frac{qv_g}{kT}} \frac{j_I t_1}{qD} + N_d = e^{-\frac{qv_g}{kT}} N_d e^{\frac{qv_b}{kT}} - \frac{j_{II} t_2}{qD} \quad (4.17)$$

Despejando

$$\frac{j_I t_1}{qD} + \frac{j_{II} t_2}{qD} = N_d e^{\frac{qv_b}{kT}} - 1 \quad (4.18)$$

se obtiene:

$$j_e = \frac{qDN_d}{t_1 + t_2} e^{\frac{qv_b}{kT}} - 1 \quad (4.19)$$

donde

$$t_1 + t_2 = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \exp \frac{qV(x)}{kT} dx \quad (4.20)$$

También se obtiene:

$$j_e = \frac{j_I t_1 + j_{II} t_2}{t_1 + t_2} \quad (4.21)$$

En el modelo dinámico en la frontera de grano la corriente no es constante, debido a la dependencia temporal de la densidad de carga en la frontera de grano por efectos de generación y recombinación de carga que tiene lugar en la región de agotamiento. Cuando se presentan estos procesos, en la frontera de grano se debe cumplir la ecuación de continuidad $\nabla \cdot J = \frac{\partial \rho}{\partial t}$. Con base en esta condición se obtiene una relación entre las densidades de corriente en las dos regiones

$$j_{II} - j_I = q \frac{dN_g}{dt} \quad (4.22)$$

Con base en las dos anteriores ecuaciones se puede obtener la densidad de corriente j_I

$$j_I = j_e - \frac{t_2}{t_1 + t_2} q \frac{dN_g}{dt} \quad (4.23)$$

La densidad de electrones en la frontera de grano tendrá una contribución dinámica $n_g = n_g^0 + n_d$. De las ecuaciones 1.40 y 1.52 se tiene:

$$n_g = e^{-\frac{qv_b}{kT}} N_d + e^{-\frac{qv_b}{kT}} \frac{t_1}{qD} j_e - \frac{t_2}{t_1 + t_2} q \frac{dN_g}{dt} \quad (4.24)$$

$$n_g = e^{-\frac{qv_b}{kT}} N_d + \frac{t_1 j_e}{t_1 + t_2} - \frac{1}{D} e^{-\frac{qv_b}{kT}} \frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2} \frac{dN_g}{dt} \quad (4.25)$$

$$n_g = n_g^0 + \frac{1}{D} e^{-\frac{qv_b}{kT}} \frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2} \frac{dN_g}{dt} \quad (4.26)$$

En el caso en el cual se considera un material isotrópico y bajo la consideración dinámica, se presenta una corriente de desplazamiento j_D que de acuerdo con la corriente de desplazamiento de Maxwell se puede escribir como $j_D = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}$. En consecuencia, la densidad de corriente total se puede escribir como:

$$j_t = j_I + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad (4.27)$$

y

$$j_t = j_e - \frac{t_2}{t_1 + t_2} q \frac{dN_g}{dt} + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad (4.28)$$

Tanto las integrales t_1 , t_2 como el campo eléctrico en la región dependen de la forma del potencial; de la aproximación de potencial lineal se desprende la ecuación para la corriente total de la forma

$$j_t = j_e - \frac{v_b}{4v_g^0} q \frac{dN_d}{dt} + \varepsilon \frac{N_d}{N_g} \frac{dv_b}{dt} \quad (4.29)$$

La densidad de corriente total tendrá diferentes contribuciones: la contribución de deriva, la debida a efectos de recombinación y generación de carga y la debida a la corriente de desplazamiento. Esta última presenta las características de un condensador, ya que la corriente depende del cambio en el potencial.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Q. Xia, H. Zhao, Z. Du, J. Wang, T. Zhang, J. Wang, and P. Lv, "Synthesis and electrochemical properties of MoO₃/C composite as anode material for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 226, no. 0, pp. 107–111, Mar. 2013.
- [2] X. Zhao, M. Cao, and C. Hu, "Thermal oxidation synthesis hollow MoO₃ microspheres and their applications in lithium storage and gas-sensing," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 6, pp. 2289–2295, Jun. 2013.
- [3] T. Ivanova, K. A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, and E. Tzvetkova, "Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO₃ and MoO₃-WO₃ films and their application in electrochromic devices," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 119, no. 3, pp. 232–239, Jun. 2005.
- [4] Z.A Ansari, S.G Ansari, T. Ko, and J.-H. Oh, "Effect of MoO₃ doping and grain size on SnO₂-enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H₂ gas sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, no. 1, pp. 105–114, Nov. 2002.
- [5] Y. Kanai, T. Matsushima, and H. Murata, "Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 2, pp. 537–525, Nov. 2009.
- [6] Tetsuro Hori, Takeshi Shibata, Varutt Kittichungchit, Hiroki Moritou, Jun Sakai, Hitoshi Kubo, and Akihiko Fujii, "MoO₃ buffer layer effect on photovoltaic properties of interpenetrating heterojunction type organic solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 2, pp. 522–525, Nov. 2009.
- [7] C. Imawan, H. Steffes, F. Solzbacher, and E. Obermeier, "A new preparation method for sputtered MoO₃ multilayers for the application in gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 78, no. 1–3, pp. 119–125, Aug. 2001.
- [8] S. . Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. . Gnanasekar, T. . Seshagiri, and T. Gnanasekaran, "Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 101, no. 1–2, pp. 161–174, Jun. 2004.
- [9] R. Cárdenas, J. Torres, and J. . Alfonso, "Optical characterization of MoO₃ thin films produced by continuous wave CO₂ laser-assisted evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1–2, pp. 146–151, May 2005.
- [10] P. . Patil and P. . Patil, "Preparation of mixed oxide MoO₃-WO₃ thin films by spray pyrolysis technique and their characterisation," *Thin Solid Films*, vol. 382, no. 1–2, pp. 13–22, Feb. 2001.
- [11] S. H. Mohamed and S. Venkataraj, "Thermal stability of amorphous molybdenum trioxide films prepared at different oxygen partial pressures by reactive DC magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 81, no. 5, pp. 636–643, Jan. 2007.

- [12] A. D. Sayede, T. Amriou, M. Pernisek, B. Khelifa, and C. Mathieu, "An ab initio LAPW study of the α and β phases of bulk molybdenum trioxide, MoO_3 ," *Chemical Physics*, vol. 316, no. 1–3, pp. 72–82, Sep. 2005.
- [13] A. K. Prasad, P. I. Gouma, D. J. Kubinski, J. H. Visser, R. E. Soltis, and P. J. Schmitz, "Reactively sputtered MoO_3 films for ammonia sensing," *Thin Solid Films*, vol. 436, no. 1, pp. 46–51, Jul. 2003.
- [14] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, P. Nelli, M. Sacerdoti, and G. Sberveglieri, "Characterization of a molybdenum oxide sputtered thin film as a gas sensor," *Thin Solid Films*, vol. 307, no. 1–2, pp. 148–151, Oct. 1997.
- [15] J. Kaur, V. D. Vankar, and M. C. Bhatnagar, "Effect of MoO_3 addition on the NO_2 sensing properties of SnO_2 thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 133, no. 2, pp. 650–655, agosto 2008.
- [16] C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes, and E. Obermeier, "Gas-sensing characteristics of modified- MoO_3 thin films using Ti-overlayers for NH_3 gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1–3, pp. 193–197, Jun. 2000.
- [17] K.-K. Wang, F.-X. Wang, Y.-D. Liu, and G.-B. Pan, "Vapor growth and photoconductive property of single-crystalline MoO_3 nanosheets," *Materials Letters*, vol. 102–103, no. 0, pp. 8–11, Jul. 2013.
- [18] H. Kim, M.-H. Hong, H. W. Jang, S.-J. Yoon, and H.-H. Park, "CO gas sensing properties of direct-patternable TiO_2 thin films containing multi-wall carbon nanotubes," *Thin Solid Films*, no. 0.
- [19] O.M Hussain and K. . Rao, "Characterization of activated reactive evaporated MoO_3 thin films for gas sensor applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 80, no. 3, pp. 638–646, Jun. 2003.
- [20] Z. . Ansari, S. . Ansari, T. Ko, and J.-H. Oh, "Effect of MoO_3 doping and grain size on SnO_2 -enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H_2 gas sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, no. 1, pp. 105–114, Nov. 2002.
- [21] V. Guidi, D. Boscarino, L. Casarotto, E. Comini, M. Ferroni, G. Martinelli, and G. Sberveglieri, "Nanosized Ti-doped MoO_3 thin films for gas-sensing application," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, no. 1–2, pp. 555–560, Jun. 2001.
- [22] G. Korotcenkov, M. DiBattista, J. Schwank, and V. Brinzari, "Structural characterization of SnO_2 gas sensing films deposited by spray pyrolysis," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 77, no. 1, pp. 33–39, agosto 2000.
- [23] Patil G.E., Kajale D. D., Shinde S. D., Bari R. H., Chavan D. N., Gaikwad V. B., and Jain G. H., "Effect of Annealing Temperature on Gas Sensing Performance of SnO_2 Thin films Prepared by Spray Pyrolysis," *Sensors & Transducers Journal*, vol. 9, no. Special issue, pp. 96–108, Dec. 2010.

- [24] A. Tischner, T. Maier, C. Stepper, and A. Köck, "Ultrathin SnO₂ gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 134, no. 2, pp. 796–802, Sep. 2008.
- [25] L. A. Patil, M. D. Shinde, A. R. Bari, and V. V. Deo, "Novel trapping system for size wise sorting of SnO₂ nanoparticles synthesized from pyrolysis of ultrasonically atomized spray for gas sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 143, no. 1, pp. 316–324, diciembre 2009.
- [26] L. Boudaoud, N. Benramdane, R. Desfeux, B. Khelifa, and C. Mathieu, "Structural and optical properties of MoO₃ and V₂O₅ thin films prepared by Spray Pyrolysis," *Catalysis Today*, vol. 113, no. 3–4, pp. 230–234, Apr. 2006.
- [27] M. Yahaya, M. . Salleh, and I. A. Talib, "Optical properties of MoO₃ thin films for electrochromic windows," *Solid State Ionics*, vol. 113–115, pp. 421–423, Dec. 1998.
- [28] Deb S.K and Chopoorian J.A, "Optical Properties and Color-Center Formation in thin Films of Molybdenum Trioxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 13, pp. 4818–4825, 1966.
- [29] W.-Q. Yang, Z.-R. Wei, X.-H. Zhu, and D.-Y. Yang, "Strong influence of substrate temperature on the growth of nanocrystalline MoO₃ thin films," *Physics Letters A*, vol. 373, no. 43, pp. 3965–3968, Oct. 2009.
- [30] Base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources), "Join Cristalographic Powder Diffraction," *ICDD (International Center for Diffraction Data). Cartas ICSD (International Cristalographic Structure Data)*.
- [31] James Novak, Prabhu Soundarajan, "Gated beta-Molybdenum Oxide sensor," US 7,950,271 B2.31-May-2011.
- [32] M. A. Py and K. Maschke, "Intra- and interlayer contributions to the lattice vibrations in MoO₃," *Physica B+C*, vol. 105, no. 1–3, pp. 370–374, May 1981.
- [33] Hiroshi Negishi, Saiko Negishi, Yoshihiro Kuroiwa, Nobufimi Sato, and Shinobu Aoyagi, "Anisotropic thermal expansion of layered MoO₃ crystals," *Physical Review B*, vol. 69, no. 064111, pp. 1–8, 2004.
- [34] Jose. M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos*. Madrid: Solana e Hijos A.G., S.A., 2003.
- [35] Pankove Jacques I., *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Dover Publications, Inc., 1971.
- [36] Fox, M., *Optical Properties of Solids*. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [37] Bube R.H., *Electronic Properties of Crystalline Solids: An Introduction to Fundamental*. New York: Academic Press, 1974.

- [38] McKelvey J.P, *Física del estado sólido y de semiconductores.*, Sexta reimpresión., 1 vols. Mexico D.F.: Limusa S.A., 1993.
- [39] John Singleton, *Band theory and electronic properties of solids.* New York: Oxford university press, 2001.
- [40] Uichiro Mizutani, "Variable-range hopping model," in *Introduction to the electron theory of metals*, Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2001, pp. 486–488.
- [41] G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, no. 1, pp. 1–23, Abril 2007.
- [42] S. . Hahn, N. Bârsan, U. Weimar, S. . Ejakov, J. . Visser, and R. . Soltis, "CO sensing with SnO₂ thick film sensors: role of oxygen and water vapour," *Thin Solid Films*, vol. 436, no. 1, pp. 17–24, Jul. 2003.
- [43] Leonard B. Loeb, "The Kinetic Theory of Gases," 1961. [Online]. Available: http://books.google.com.co/books/about/The_Kinetic_Theory_of_Gases.html?id=4geN21130YIC&redir_esc=y.
- [44] Aapo Varpula, "Modelling of electrical properties of granular semiconductors," Helsinki University of technology, Espoo Finland, 2009.
- [45] Rhoderick E.H. and Williams R.H., *Metal-Semiconductor Contacts*, Second edition. Oxford: Clarendon Press., 1988.
- [46] Heavens O.S., *Optical properties of Thin Solid Films*, 2nd ed. New York: Dover Publications Inc., 1991.
- [47] Wemple S. E and Didomenico Jr, "Behavior of the electronic Dielectric constant in covalent and ionic materials," *Physica B*, vol. B, no. 3, pp. 1338–1351, 1971.
- [48] E. Haro-Poniatowski, M. Jouanne, J. . Morhange, C. Julien, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, G. . Fuentes, and J. . Alonso, "Micro-Raman characterization of WO₃ and MoO₃ thin films obtained by pulsed laser irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 127–129, pp. 674–678, May 1998.
- [49] Seguin L., M. Figlarz, R. Cavagnat, and J.-C. Lassgues, "Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃ . xH₂O molybdenum trioxide hydrates," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 51, pp. 1323–1344, Nov. 1994.
- [50] O. F. Oyerinde, C. L. Weeks, A. D. Anbar, and T. G. Spiro, "Solution structure of molybdic acid from Raman spectroscopy and DFT analysis," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, no. 4, pp. 1000–1007, Mar. 2008.
- [51] M. A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, M. Picquart, R. Arroyo, G. Córdoba, and E. Haro-Poniatowski, "Micro-Raman study of the m-MoO₂ to α -MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation," *Optical Materials*, vol. 33, no. 3, pp. 480–484, Jan. 2011.

- [52] M. A. Camacho-López, E. Haro-Poniatowski, L. Lartundo-Rojas, J. Livage, and C. M. Julien, "Amorphous-crystalline transition studied in hydrated MoO₃," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 135, no. 2, pp. 88–94, Nov. 2006.
- [53] M.-L. Frauwallner, F. López-Linares, J. Lara-Romero, C. E. Scott, V. Ali, E. Hernández, and P. Pereira-Almao, "Toluene hydrogenation at low temperature using a molybdenum carbide catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, no. 1–2, pp. 62–70, Feb. 2011.
- [54] Mahajan, S.H. Mujawar, P.S. Shinde, A.I. Inamdar, and P.S. Patil, "Concentration Dependent Structural, Optical and Electrochromic Properties of MoO₃ Thin Films," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, pp. 953–960, Jun. 2008.
- [55] Waren B.E., *X-RAY DIFFRACTION*. Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
- [56] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, and R. Desfeux, "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 97, no. 1, pp. 5–8, Jan. 2003.
- [57] C.-S. Hsu, C.-C. Chan, H.-T. Huang, C.-H. Peng, and W.-C. Hsu, "Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 4839–4844, Jun. 2008.
- [58] Brezesinski T., JohnWang, Sarah H. Tolbert, and Bruce Dunn, "Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors," *Nature materials*, vol. 9, Feb. 2010.
- [59] Yony Alejandro Pastrana Caballero, "Propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de MoO₃ crecidas en atmósferas de O₂ por el método de evaporación asistida con láser de CO₂," Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos de Manufactura, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013.
- [60] C. Julien, A. Khelifa, O. M. Hussain, and G. A. Nazri, "Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO₃ thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 156, no. 3, pp. 235–244, Nov. 1995.
- [61] M. N. Mondragón, O. Zelaya-Angel, R. Ramírez-Bon, J. L. Herrera, and C. Reyes-Betanzo, "Refraction index and oscillator strength in MoO₃ photocolored films," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 271, no. 1–4, pp. 369–373, Nov. 1999.
- [62] V. K. Sabhpathi, O. M. Hussain, S. Uthanna, B. S. Naidu, P. J. Reddy, C. Julien, and M. Balkanski, "A.c. conductivity studies on Al/MoO₃/Al sandwich structures," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 32, no. 1–2, pp. 93–97, Jun. 1995.
- [63] S.-Y. Lin, Y.-C. Chen, C.-M. Wang, P.-T. Hsieh, and S.-C. Shih, "Post-annealing effect upon optical properties of electron beam evaporated molybdenum oxide thin films," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 6, pp. 3868–3874, Jan. 2009.

- [64] Anwar M and Hogarth C.A., "The correlation of various properties of thin films of MoO_3 and of the mixed oxide systems $\text{MoO}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$," *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 11, pp. 4918–4928, 1990.
- [65] T. He and J. Yao, "Photochromism of molybdenum oxide," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 125–143, Oct. 2003.
- [66] Z. M. Seeley, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, "Titanium dioxide thin films for high temperature gas sensors," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 1, pp. 434–438, Oct. 2010.
- [67] Marcel Torres Luengo, "Modelo Analítico para el transporte electrónico en películas delgadas semiconductoras," presented at the III Congreso Nacional de Ingeniería Física, Medellín, 10-Sep-2012.
- [68] Aapo Varpula, Juha Sinkkonen, and Sergey Novikov, "Small-signal analysis of granular semiconductors," *Physica Scripta*, vol. T141 014002, pp. 1–4, 2010.
- [69] Marcel Torres Luengo, "Preparación y caracterización de películas delgadas MoO_3 dopadas con Pt," Maestría en Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013.
- [70] M. Torres-Luengo, Martínez H.M., J. Torres, and L.D. López-Carreño, "Modelo Analítico para el transporte electrónico en películas delgadas semiconductoras," *Ingeniería y Ciencia*, vol. 9, no. 17, p. Aceptado con modificaciones menores.
- [71] H. M. Martinez, J. Torres, L. D. López Carreño, and Rodríguez-García, "Efecto de la inserción de Cerio en las propiedades estructurales, electroquímicas y ópticas de películas delgadas de MoO_3 ," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; Artículos Aceptados (ASAP)*, vol. 34, no. 1, pp. 100-106 2014.