

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR**



**TESIS DOCTORAL**

**Síntesis, caracterización estructural y propiedades físicas de micro y nano estructuras de óxido de antimonio**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA  
PRESENTADA POR**

**Teresa Cebriano Ramírez**

Directores

Javier Piqueras de Noriega  
María Bianchi Méndez Martín

**Madrid, 2015**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES FÍSICAS  
DE MICRO Y NANO ESTRUCTURAS DE  
ÓXIDO DE ANTIMONIO**

---

Memoria que presenta:

**Teresa Cebriano Ramírez**

Para optar al título de:

**Doctor en Ciencias Físicas**

Bajo la dirección de los profesores:

**Javier Piqueras de Noriega**

**María Bianchi Méndez Martín**

Madrid, 2015



*a José Antonio y a Cristina*

*a Guillermo*



*“El viaje no termina jamás. Solo los viajeros terminan. Y también ellos pueden subsistir en memoria, en recuerdo, en narración... El objetivo de un viaje es solo el inicio de otro viaje.”*

*José Saramago*



# Agradecimientos

En primer lugar debo agradecer a los directores de esta tesis Javier Piqueras y Bianchi Méndez la gran oportunidad que me han ofrecido al permitirme la realización de este trabajo. Ha sido un verdadero privilegio para mí haber podido trabajar con investigadores de tan amplia experiencia y nivel de conocimiento. También quiero agradecerles a título personal su apoyo, disponibilidad y confianza que han permitido que la realización de este trabajo haya sido una grata experiencia.

También, quería agradecer al proyecto MEC Consolider por la financiación económica, que ha permitido mi contratación y la adquisición de nuevos dispositivos y equipos de medida que se han utilizado en este trabajo.

Gracias a todos y cada uno de los miembros del Departamento de Física de Materiales de la UCM, becarios y nuevos doctores, en especial, a mis compañeros de despacho. Dentro de mi grupo de investigación, me gustaría agradecer en especial a Cristian, a Iñaki y a Belén por sus conversaciones y todos los buenos momentos que he vivido con ellos en estos cuatro años, me siento muy afortunada por haber compartido este tiempo con vosotros. También quería agradecer a Jorge, a Nico y a Eva su amistad y compañía desde que comencé el Máster.

Dentro del laboratorio he tenido el placer de contar con los técnicos Carlos y

Esther, siempre dispuestos a ofrecer la mejor asistencia posible y los responsables de que todo funcione eficazmente, os doy las gracias por esto y por el trato excepcional que habéis tenido conmigo. A Pedro, Ana, David, Yanicet, Belén A. y Emilio les agradezco su disponibilidad inmediata para aconsejarme, ayudarme en las medidas y resolverme todo tipo de dudas, muchas gracias porque he aprendido muchísimo de vosotros.

Fuera del ámbito laboral, no voy a dejar de mencionar mis mejores amigos que de manera indirecta han influido positivamente en esta experiencia. Empiezo, por supuesto, con el bejarano: Dani tu amistad sin límites ha estado presente en todo momento, gracias por estar siempre ahí. A Santi, Kiko, Helena y Darío les agradezco su gran amistad, apoyo y lealtad desde que empecé mi carrera en Salamanca hasta el día de hoy. A Inma, Luisa, Andrés, Julia, Ángela y al resto de solaneros por tantísimos buenos ratos que hemos pasado juntos, y por los que nos quedan. También, gracias mis compañeros de peleas y cañas del gimnasio por su compañía y ánimos durante el proceso de escritura.

Por último GRACIAS a mi familia que comprende desde mis abuelos Conchi, Antonio, Blas y María Jesús hasta la pequeña Alicia, las personas que han estado siempre a mi lado, las que han mostrado su cariño incondicional y las que han hecho y hacen todo lo que está en sus manos por el bien de mi porvenir. En especial a mis padres y a mi hermano, este trabajo os lo dedico porque sois vosotros los que lo habéis hecho posible.

# Summary

This summary of the thesis “Synthesis, structural characterization and physical properties of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro and nanostructures” consists of five sections. The first section makes a brief introduction to the studied material and its relevance for potential applications in the field of nanotechnology. The second and third sections present the main objectives and the experimental procedures employed in this research work, respectively. Then, the fourth section is dedicated to show the most relevant results and its discussion. Finally, the conclusions extracted from this research work are briefly shown in the fifth section.

## 1. Introduction

Nanostructured materials have currently potential applications in many areas, such as gas sensing, optoelectronics or medical applications due to their high aspect ratio and their specific physical properties. This implies the fabrication and optimization of nanomaterials to be used as building blocks in nanodevices. Nanostructures have been synthesized in the past years with a wide range of morphologies, including nanoparticles, nanowires, nanoneedles, nanorods, or complex hierarchical

structures. Particular morphologies are suitable for specific applications, e.g., nanowires for field emitters, waveguides or lasing, while the hierarchical structures are of interest in view of the general bottom-up approach of nanotechnology. On the other hand, transparent conductive semiconductors (TCO's) are cataloged as functional materials due to their specific physical properties (electronic, magnetic, optic, and chemical) and to their related potential applications. These materials, as a matter of fact, present particular advantages as the control and tune ability of their physical properties due to their structural characteristics. Another point of interest of TCO's is the capability to synthesize them into micro and nanostructures in high quantities and with reproducible techniques. Therefore, nanostructured TCO's materials are considered excellent candidates to be incorporated into novel devices for both optoelectronics and electronics applications. The material subject of this work is antimony oxide, which belongs to the TCO family and it can be used as ultraviolet filter, flame retardant, catalyst, and in other applications [1].

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  is a wide band gap semiconductor with a rather high refractive index, which makes it of potential interest in optical and optoelectronic devices as it has been shown in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  films [2]. Antimony (III) oxide mainly exists as two crystalline polymorphs: senarmonite (cubic phase [3]) and valentinite (orthorhombic phase [4]). However, other metastable phases have also been reported as the cervantite phase (orthorhombic configuration of  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ). Cubic phase is the low temperature form and valentinite is the high temperature stable form. Most of the works of the reported synthesized nanostructures belong to the orthorhombic phase [5][6][7] while few works refer to cubic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro- or nanostructures [8][9]. One dimensional  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanostructures, such as nanorods or nanobelts, have been mainly grown by chemical methods [5] [10] [11] while nanoparticles were grown by vapor transport

and condensation [9] and hierarchical nanostructures have been reported to grow by carbothermal reduction [7].

The physical properties of nanostructured or bulk  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  have been scarcely investigated. In particular, there are few reports on luminescence properties, mechanical properties or electrical behavior of this material. This has motivated this PhD research work.

## 2. Objectives

The principal aim of this work is the study of the synthesis of micro and nanostructures of cubic and orthorhombic phases of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and the characterization of their physical properties. In order to achieve this goal, we have planned the work according to four objectives. The first objective is the definition of the growth parameters, such as the precursor composition, gas flow and temperature and substrate, to obtain the desired micro and nanostructures of cubic or orthorhombic phases. In particular the growth on Si, Sb and Sb mixed with  $\text{SnO}_2$  or  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  substrates and different temperatures have been examined.

The second point of interest is to get a deeper insight into the optical properties of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro and nanostructures of both structural phases. In particular, the luminescence behavior of the structures has been analyzed and also the possibility of these structures to act as optical resonant cavities.

The third objective is to study the stability of the material under measurement conditions as high electron energy beam or laser beam irradiation. In this way, structural phase transitions can be induced both by thermal annealing treatments

or alternatively by laser beam heating.

The fourth goal of this work is to determine the possibility of the micro and nanorods of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  as efficient mechanical resonators and to extract their elastic properties. To accomplish this objective, we propose a method of in-situ SEM measurement by inducing mechanical oscillations with an alternate electric field.

### 3. Experimental procedures

The synthesis route is based on a thermal evaporation process carried out in an open furnace. Powders of metallic Sb were used as Sb source material. The powders were placed in an alumina boat in the centre of a tubular furnace and were annealed at  $900^\circ\text{C}$ , for durations between 30 min and 3 h, under nitrogen or argon flow. Since the furnace was not sealed for vacuum conditions, slow oxidation took place during annealing. Substrates were located in the alumina tube at different distances from the boat, outside the region of the heating units of the furnace. Substrate temperatures in the selected positions ranged from  $550^\circ\text{C}$ , in the region closer to the source, to  $220^\circ\text{C}$  at the longer distance. These temperatures are below the senarmontite-valentinite phase transition ( $615^\circ\text{C}$ ) reported in literature [4]. The substrates used were either silicon or pellets of compacted Sb metallic powder.

XRD measurements were performed with an XPert Pro diffractometer. The morphology and crystallinity of the structures was characterized with a Leica 440 and a FEI Inspect SEM with the possibility of Electron Backscattered Diffraction with a Bruker e-Flash EBSD detector. EDS was performed with a Bruker AXS Quantax system in a Leica 440 SEM. For Raman and photoluminescence measurements a

Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 confocal microscope, with a 325 nm HeCd laser, was used. To complete the study on luminescence properties, CL measurements have been performed at liquid nitrogen temperatures with a Hamamatsu PMA-11 CCD for the UV and visible range.

The morphology of the structures was also studied with a Nanotech atomic force microscope (AFM) controlled by Dulcinea software.

The crystalline structure was assessed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) in a JEOL JEM 3000F TEM instrument. TEM samples were prepared by removing a bundle of nanostructures with tweezers from the pellet surface and dispersing them in high-purity 2-propanol. The nanostructures/propanol dispersion was ultrasonicated for 15–20 min. A few drops of the dispersion were then deposited on a TEM copper grid coated with a holey carbon film.

The elastic properties were investigated by means of an alternating electric field applied to the microrods in an FEI Inspect SEM with a homemade setup for in situ imaging of rod oscillations under the alternating electric field. To carry out the experiment, the ends of single rods were glued at the edge of a metallic plate in such a way that most of the length of the rods was freestanding. The metallic plate holding the rods acted as a back electrode; and a metallic disk of 6 mm radius,  $R$ , placed at a distance  $D$  from the rods inside the SEM chamber, was the front electrode. Distances between electrodes were such that  $D \ll R$ , typically in the range 0.5 mm or closer, in order to achieve cylindrical equipotential lines surrounding the rods. The alternating electric field was provided by a high frequency source (0–2 MHz) (Promax GF232), and the signal was monitored by a Tektronix TS 3100 oscilloscope. In order to compare the results, force-displacement curves have been measure in AFM.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Cubic phase $\text{Sb}_2\text{O}_3$ micro and nanostructures

We have determined the experimental conditions to get cubic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro and nanostructures. We have used Si substrates placed at different positions along the furnace tube, what means that the growth temperature ranged from  $210^\circ\text{C}$  to  $450^\circ\text{C}$ . In all cases, the duration of the thermal treatment has been one hour. The morphology was analyzed in the SEM. Samples grown at  $450^\circ\text{C}$  consist of micro- and nanopyramids with sizes from about 200 nm to 1.2 microns as well as nanorods with cross sections of few hundreds of nanometers.

At substrate temperatures in the range  $210^\circ\text{C}$  - $240^\circ\text{C}$ , the grown structures are  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro- and nanospheres. The diameter value of the microspheres is rather constant yielding an average value of  $3\ \mu\text{m}$ . However in other regions, spheres at different stages of growth are observed, as nanospheres of less than 100 nm that are probably precursors of the spheres. Nano- and microspheres with a narrow distribution of diameter size are considered of interest, for instance, in the fields of sensors and photonic crystals.

In all cases the crystalline structure of the grown samples were identified by Raman and XRD, as the cubic phase of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (JCPDS chart 00-005-0534), which was expected at this temperature range. No peaks related to other Sb oxides, as  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , were found.

Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements show that the Sb and O content in the structures matches with the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  stoichiometry. Such structures as well as octahedral shaped particles appeared to be the building blocks of

more complex structures. The presence of donut-like rings around these structures appears to be favorable nucleation sites. Local EDS measurements on the rings show the presence of Sb and O as well as Si from the substrate.

Pellets of compacted Sb powders were also used as alternative substrates in the same temperature range (210°C - 450°C). As in the case of Si substrates, the source was Sb powder in an alumina boat at 900 °C in the central part of the furnace, and the annealing was performed under nitrogen or argon flow. After annealing, the surface of the substrate at 450 °C appeared covered by domains consisting of ordered equilateral triangular features with sizes from about 100 nm to above 1 mm, with a fractal-like arrangement that can be compared with the Sierpinski fractals [12]. The same was performed with Sb substrates mixed with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on one hand, and with SnO<sub>2</sub> on the other, obtaining the same morphologies and sizes.

At lower temperatures, ranged between 210°C and 300°C, a dendritic growth takes place in substrates but also on the wall of the quartz tube of the furnace, with branched structures in which the main building blocks appear to be triangular and pyramidal crystallites.

Raman measurements on the aggregates of microcrystals and on the fractals and dendritic arrangements assign the main peaks in the spectra of our structures to the cubic Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, in agreement with the XRD and EDS results. EBSD measurements on the triangles show that the exposed faces are (111) planes and they belong to the senarmonite or cubic phase.

The compositional EDS analysis of the structures growth on Sb(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) or Sb(SnO<sub>2</sub>) with triangular and octahedral shapes gives an incorporation of Cr or Sn in the order of 3% at. as higher value.

## 4.2. Orthorhombic phase $\text{Sb}_2\text{O}_3$ micro and nanorods

For substrates placed at furnace positions where the temperature is in the interval  $450^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$ , the thermal treatment leads to the formation of a high density of microrods. XRD and Raman measurements have determined that the rods exhibit the orthorhombic phase or valentinite of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . The addition of  $\text{SnO}_2$  to the substrate favors the growth of a high amount of microrods, which were not produced on pure Sb substrates otherwise. The surface of the pellet substrate is almost fully covered with faceted crystals of octahedral shape and rods with thicknesses from the submicron range to several microns and lengths up to  $100\ \mu\text{m}$  or more.

On the other hand, the addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  into the substrate has been found to influence the nucleation process, favoring the growth of a high density of long  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  rectangular crossed sections and faceted nanorods. Cr was not found to be incorporated into the rods, as measured by energy dispersive spectroscopy, and its role was limited to assisting the growth of the rods, which arose from well-defined nucleation sites on the substrate, possibly by a catalytic effect leading to the appearance of rod bunches.

Both microrods and nanorods are composed by very thin plates stacked parallel to the growth axis. In some cases it is observed that the plates are stacked in different sets, all parallel to the axis but forming a complex structure. EBSD analysis in microrods shows that the faces of the larger rods correspond to (100), (010) or (001) planes in the orthorhombic phase. TEM, HRTEM images and selected area diffraction pattern (SAED) analysis reveal that the nanorods axis is parallel to the c axis of the valentinite. This phase consists of a double chain of slightly distorted  $\text{SbO}_4$  tetrahedral connected each other by van der Waals O-O bonds [4]. The weak

O-O bonds of (020) planes are easily exfoliation planes of the micro and nanorods.

### 4.3. Optical properties

Luminescence (PL and CL) measurements and wave-guiding experiments have been performed in the obtained cubic and orthorhombic structures. PL spectra of cubic fractal like structures show an asymmetric band peaked at 520 nm (2.40 eV) and a shoulder at 440 nm (2.8 eV). The CL spectra at low temperatures of the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  triangles shows a green-yellow band as well as another band centered at about 3.1 eV (labeled as UV band). The fact that this emission covers a broad region in the electromagnetic spectrum from ultraviolet to near infrared, could be of interest for applications in white light emission devices. The overall CL emission appears as white light visible with naked-eye. The origin of the visible–UV luminescence in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  is still unclear and tentatively attributed to oxygen-related defects [6]. On the other hand, PL spectra of the microrods show a band at about 387 nm (3.2 eV) corresponding to the near band edge emission of the orthorhombic phase [5][6] a shoulder at about 413 nm (3.0 eV) and a broad band at lower energies, 500 – 650 nm (1.9–2.5 eV), which have been suggested to be due to defect levels in the band gap associated with oxygen vacancies or surface defects [13]. Similar PL spectra were found for orthorhombic hierarchical  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  structures [7], while Naidu et al. [13] reported the effect of morphology of orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanorods on PL and Raman spectra.

The well-defined  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  triangles with flat and smooth surfaces may suggest the use of them as optical microcavities. The surface features are a key factor to minimize optical losses. The refractive index of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  is around 2.1 in the visible range, which

is high enough for waveguiding and optical confinement [14]. PL spectra recorded at points inside the microtriangles have revealed the presence of optical resonances overlapping the luminescence band. We have investigated the possible optical paths inside the micro-triangles that could be responsible for the optical resonances in the framework of both whispering gallery modes (WGM) and Fabry-Perot (FP) models. Our results show that the optical path is similar to that of WGM modes inside de triangular microstructures, but not in all cases. AFM measurements show very small triangles inside larger ones arranged in a self-similarity way, which could influence the optical path and resonance maxima.

Optical resonance peaks are observed as well in the PL spectra of the micro-rods. The possibility that these resonance peaks are related to Fabry-Perot (FP) cavity modes has been investigated by measuring the separation of the resonance peaks in rods with different lengths and widths and correlated them with the FP resonant condition. The measured  $\Delta\lambda$  separations correspond to optical cavity paths in the range from few microns up to about  $10\mu\text{m}$ , by considering a refractive index of 2.1 [14]. The results agree with the optical confinement of light travelling across the transversal faces of the rods and reflecting between parallel surfaces that leads to constructively interferences.

#### 4.4. Mechanical properties

Mechanical resonances were investigated in a number of nanorods with lengths of a few tens of microns and cross-sectional dimensions in the range 150–300 nm with either square or rectangular cross-sections. Resonances in some larger microrods with lengths in the millimeter range and cross-sections of tens of microns were also mea-

sured. The application of an alternating electric field with tunable frequency, as described in the experimental section, to a free-standing rod induces mechanical oscillations of the rods due to the electrostatic charge in the rod. The variation of the oscillation amplitude as a function of the frequency of the applied voltage was directly measured on the screen of the SEM, which made it possible to determine the resonance frequency corresponding to the maximum amplitude. The mechanical oscillations induced by the alternating field depend on the shape of the rods because vibrations along several directions are possible. From elasticity theory [15] the resonance frequencies in the two principal axes of vibration for a rod of length  $L$  and a rectangular cross-section with thickness  $T$  and width  $W$  have been studied. Following this procedure, Young's modulus of several rods was calculated from the measured resonance frequencies and the dimensions of the rods. The obtained  $E$  values were in the range from 16 to 48 GPa, these values of  $E$  modulus are comparable with those reported for small structures of other oxides [16]. In this work, the particular layered structure of the rods, formed by different slabs, could have influenced the mechanical response, leading to different  $E$  values for rods with similar  $W/T$  aspect ratios.

In addition, we have used forces versus displacement curves recorded in an AFM in order to determine the  $E$  modulus as an alternative method in several microrods. The deflection of a one-end fixed rod under a force application at a distance  $x$  from the fixing point with the aid of an AFM cantilever is a function of the Young's modulus and the  $x$  distance. Experiments done in several microrods lead to values of  $E$  in the range of tens of GPa.

To compare the  $E$  results obtained from the two techniques used, resonance

frequency and force-displacement curves, one rod was investigated by both methods. For this purpose, the microrod was transferred with its substrate from the SEM to the AFM. Measurements at two points along the rod yielded E values of  $27 + 3$  GPa and  $31 + 3$  GPa respectively, which are comparable within the experimental error. The mean value of 29 GPa is somewhat lower than the E value of 37 GPa obtained for the same rod by the electrical resonance technique.

#### 4.5. Structural phase transitions

We have studied in this work the structural phase transitions observed under specific conditions in cubic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  microtriangles and orthorhombic rods. Phase transition from cubic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  to orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  was induced by thermal annealing of the sample at  $600^\circ\text{C}$  and under air atmosphere. This phase transition has been reported in bulk material and occurs at  $531^\circ\text{C}$  temperatures [10].

On the other hand, we have carried out a study of the observed changes in both Raman and PL spectra as a function of irradiation time in orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro and nanorods. The analysis reveals the orthorhombic to cubic phase transition of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . This transition is supposed to occur at inert atmospheres but our results were measured in air conditions. This could be attributed to the nature of the induced heating of laser beam irradiation.

In the case of nanorods, Raman and PL spectra evolution with irradiation time shows a phase transition from orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  to orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  where oxidation takes place as in the case of thermal annealing in air conditions that leads the transition from cubic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  to orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

## 5. Conclusions

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro-and nanostructures with the cubic phase have been grown by a catalyst free evaporation-deposition method with powder of metallic Sb as precursor. Nanopyramids and octahedra appeared to be the building blocks of complex structures.

The aggregation process of single crystallites has been investigated and the formation of microspheres ( $210^\circ\text{C}$  -  $240^\circ\text{C}$ ), triangular fractal-like arrangements ( $300^\circ\text{C}$  -  $450^\circ\text{C}$ ), dendritic complexes ( $240^\circ\text{C}$  -  $300^\circ\text{C}$ ) and rods ( $450^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$ ) was found to depend on the nature and temperature of the substrate. The change from fractal to dendritic growth has been reported to be a function of the growth parameters, as temperature and gas flow. In our case, the transition from fractals to dendrites cannot be attributed to variations of gas flow. We propose that the transition from fractal to dendritic growth depends on the substrate temperature during the fractal growth.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  microrods of the orthorhombic phase have been grown by the same method with Sb powder as precursor at higher temperatures ( $450^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$ ) than the cubic structures growth below  $450^\circ\text{C}$ . The rods, of rectangular cross section, are composed of weakly bonded stacks of tiny plates of few hundreds of nanometers, which are self-assembled during the growth process parallel to the growth axis.

Luminescence of micro- and nanotriangles of cubic antimony oxide  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  has been investigated by CL in scanning electron microscope and by PL in a laser confocal microscope. PL excited by 325 nm laser shows a band at 2.4 eV with a shoulder at 2.75 eV, as well as resonance modes suggesting an optical cavity behavior of the

triangles. These results along with the optical images suggest that whispering gallery modes may occur inside the micro- and nanotriangles structures. Photoluminescence (PL) spectra of the rods show resonance peaks in the ultraviolet-blue region related to optical cavity modes across the cross sections of the rods. Resonance peaks in the PL spectra are related to Fabry–Perot cavity modes across the transversal dimension of the rods.

Local structural phase transformation in microrods from the orthorhombic to the cubic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  phase has been induced by prolonged irradiation with the 325 nm laser light, as confirmed by Raman spectroscopy and PL. However, nanorods transform from orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  into orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  under the same conditions. This can be attributed to the dimensions that favor the oxidation in nanorods while evaporation and deposition processes of cubic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  takes place on microrods surface.

Elastic measurements in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro and nanorods were performed *in situ* in SEM and the firsts values for the Young modulus in these structures were obtained.

# Índice general

Summary . . . . .	IX
1. Introduction . . . . .	IX
2. Objectives . . . . .	XI
3. Experimental procedures . . . . .	XII
4. Results and discussion . . . . .	XIV
4.1. Cubic phase $\text{Sb}_2\text{O}_3$ micro and nanostructures . . . . .	XIV
4.2. Orthorrombic phase $\text{Sb}_2\text{O}_3$ micro and nanorods . . . . .	XVI
4.3. Optical properties . . . . .	XVII
4.4. Mechanical properties . . . . .	XVIII
4.5. Structural phase transitions . . . . .	XX
5. Conclusions . . . . .	XXI
<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
1.1. El óxido de antimonio . . . . .	6
1.2. Micro y nano estructuras de óxido de antimonio . . . . .	11

1.3. Objetivos y organización de la tesis . . . . .	14
<b>2. Métodos experimentales</b>	<b>17</b>
2.1. Síntesis de las muestras. Método VS . . . . .	17
2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	20
2.2.1. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	21
2.2.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM) . . . . .	22
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	32
2.2.4. Microscopía confocal . . . . .	33
2.2.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM) . . . . .	37
<b>3. Micro y nano-estructuras de fase cúbica auto-ensambladas</b>	<b>43</b>
3.1. Condiciones de crecimiento . . . . .	44
3.2. Caracterización morfológica y estructural . . . . .	46
3.2.1. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre silicio a altas temperaturas (450°C- 300°C) . . . . .	46
3.2.2. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre silicio a bajas temperaturas (240°C- 210°C) . . . . .	53
3.2.3. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre Sb compactado a altas temperaturas (450°C- 300°C) . . . . .	59
3.2.4. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre distintos sustratos a temperaturas medias (300°C- 210°C) . . . . .	68

---

3.3. Conclusiones . . . . .	73
<b>4. Luminiscencia y resonancias ópticas de micro y nano-triángulos de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>79</b>
4.1. Catodoluminiscencia . . . . .	80
4.2. Fotoluminiscencia y resonancias ópticas . . . . .	93
4.3. Conclusiones . . . . .	105
<b>5. Estructuras de fase ortorrómbica: micro y nano-varillas</b>	<b>107</b>
5.1. Condiciones de crecimiento . . . . .	108
5.2. Caracterización morfológica y estructural . . . . .	111
5.2.1. Estructuras de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crecidas a partir de Sb-SnO <sub>2</sub> entre 450°C y 550°C . . . . .	111
5.2.2. Estructuras de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crecidas a partir de Sb-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> entre 450°C y 550°C . . . . .	116
5.3. Fotoluminiscencia y resonancias ópticas . . . . .	123
5.3.1. Fotoluminiscencia . . . . .	123
5.3.2. Resonancias ópticas . . . . .	126
5.4. Resonancias mecánicas . . . . .	131
5.5. Conclusiones . . . . .	142
<b>6. Estudio de las transiciones de fase de micro y nanoestructuras de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>147</b>

6.1. Transición de la fase cúbica del $\text{Sb}_2\text{O}_3$ a la fase ortorrómbica del $\text{Sb}_2\text{O}_4$ inducida térmicamente . . . . .	149
6.2. Transiciones de fase inducidas por radiación láser . . . . .	154
6.2.1. Transición de fase de ortorrómbica del $\text{Sb}_2\text{O}_3$ a cúbica del $\text{Sb}_2\text{O}_3$	155
6.2.2. Transición de fase de ortorrómbica del $\text{Sb}_2\text{O}_3$ a ortorrómbica del $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . . . . .	167
6.3. Conclusiones . . . . .	176
<b>7. Conclusiones</b>	<b>179</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>189</b>
Lista de publicaciones . . . . .	205

# Capítulo 1

## Introducción

Varios óxidos de elementos metálicos presentan un comportamiento semiconductor aunque tengan, generalmente, un intervalo ancho de energía prohibida. A diferencia de los semiconductores elementales (silicio o germanio) algunos óxidos semiconductores combinan transparencia a la luz visible y conductividad eléctrica, por eso, son denominados TCO (transparent conductive oxide). Pertenecen a la familia de los materiales funcionales con propiedades específicas como electrónicas, magnéticas, ópticas y químicas. Los TCO son denominados materiales *smart* puesto que estas propiedades además pueden variarse de manera controlada. Esta versatilidad, en particular en las propiedades ópticas y electrónicas, se debe a sus características estructurales ya que poseen cationes con estados de valencia diferentes y una deficiencia de oxígeno (vacantes) manipulable mediante recocidos y otras técnicas. Otro aspecto importante que caracteriza a los TCO es la capacidad de síntesis de estructuras en escalas micro y nanométricas donde muchas de las propiedades de los materiales masivos se ven modificadas o incluso aparecen nuevas

abriendo así, un amplio horizonte al estudio de sus futuras aplicaciones.

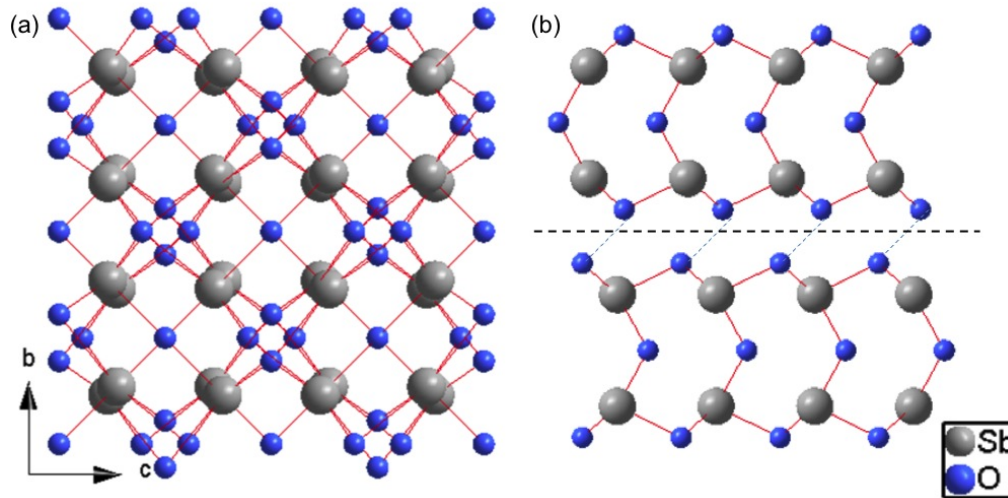
## 1.1. El óxido de antimonio

Los óxidos de antimonio forman parte de la familia de óxidos de metales del grupo V-VI. El antimonio tiene valencias 3, 4 y 5, lo que da como productos resultantes de su oxidación trióxido ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), tetróxido ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) y pentóxido ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) de antimonio, más otro óxido de composición  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  ( formado por componentes  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) del que se tiene menos información. Al ser un elemento con varias valencias el estudio termodinámico de la sublimación de sus formas de óxido resulta muy complejo. Sin embargo ya existen referencias sobre las entalpías de formación de cada uno de ellos [17] [18] así como diagramas de fase del sistema Sb-O [19].

### $\text{Sb}_2\text{O}_3$

El  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  tiene dos fases estables a temperatura ambiente: una cúbica denominada senarmonita y otra ortorrómbica denominada valentinita. La estructura senarmonita (fase  $\alpha$ ) es estable hasta  $570^\circ\text{C}$  mientras que la valentinita (fase  $\beta$  metaestable) tiene un rango de temperaturas de formación entre  $570^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$  durante el crecimiento. En ambas estructuras, cada átomo de antimonio está enlazado con tres átomos de oxígeno y cada oxígeno está enlazado con dos átomos de antimonio [20]. En la estructura cúbica o senarmonita, del grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (figura 1.1 (a)) con  $a = 11.152 \text{ \AA}$ , las unidades moleculares  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  forman un octaedro en cuyos vértices están situados los seis átomos de oxígeno. Los átomos de Sb se encuentran en posiciones tetraédricas sobre cuatro de las caras del octaedro cada uno enlazado

con tres átomos de O a distancia de 1,977 Å. Cada O es compartido por dos átomos de Sb dejando las posiciones tetraédricas con un par de electrones desapareados [3]. La unidad molecular  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  tiene simetría  $T_d$  y los electrones  $5s^2$  desapareados son los responsables del enlace entre las moléculas  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  ya que cada par es atraído por tres pares pertenecientes a tres cationes  $\text{Sb}^{3+}$  de moléculas adyacentes formando así un sólido covalente cúbico muy fuerte.



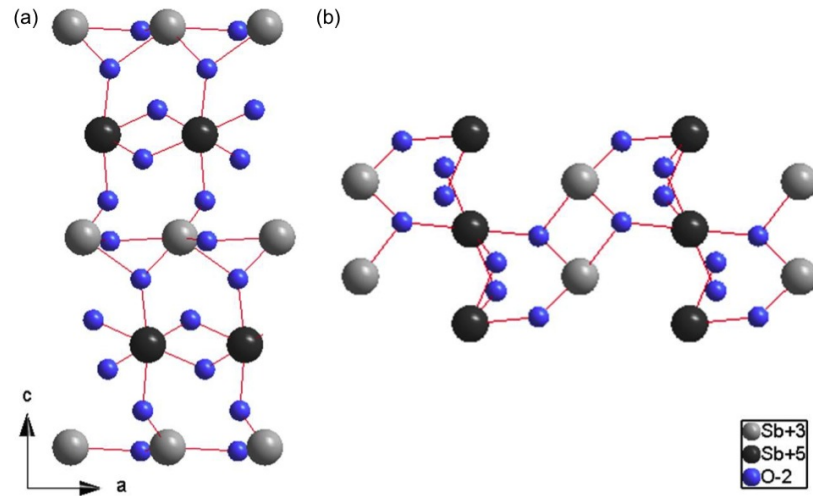
**Figura 1.1:** a) Estructura cúbica o sernamontita. b) estructura ortorrómbica o valentinita, las líneas azules representan los enlaces de Van der Waals O-O. La línea negra horizontal muestra el plano de exfoliación. Ambas fases están representadas en sus planos b-c.

La estructura ortorrómbica o valentinita, del grupo espacial  $Pccn$ , con parámetros  $a= 4.91$  Å,  $b= 12.46$  Å y  $c= 5.42$  Å, consiste también en grupos moleculares de composición  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  enlazados paralelos a su eje c. Tres átomos de oxígeno están coordinados en un mismo lado del átomo de antimonio formando una estructura tetraédrica con distancias Sb-O 2.023, 2.019 y 1.977 Å. Esta última pertenece a un enlace débil Sb-O, que se debe al par de electrones desapareados  $5s^2$  de la unidad molecular. Las cadenas formadas se mantienen compactas a lo largo de sus centros

de simetría mediante los enlaces de Van der Waals O-O (figura 1.1 b) ) de modo que cada átomo de Sb de una cadena está a una distancia de 2,54 Å de los oxígenos de la cadena vecina [4]. También hay evidencias de una fase  $\gamma$  ortorrómbica de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  catalogada en el grupo espacial  $P2_1 2_1 2_1$  obtenida a partir de la senarmonita tratada a temperaturas entre 300 y 500 ° C y a altas presiones (9-11 GPa) [21]. Por otra parte, se ha demostrado que se pueden inducir transiciones desde la fase ortorrómbica a cúbica mediante determinados tratamientos térmicos o mecánicos [22] [23] . Sin embargo, estas transiciones no se han descrito hasta ahora en micro o nanoestructuras.

### **$\text{Sb}_2\text{O}_4$**

El  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  es un compuesto que contiene cationes  $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$  en iguales proporciones en la red. Se puede presentar en dos fases (figura 1.2) la  $\alpha$  ortorrómbica o cervantita del grupo espacial  $Pna2$  con  $a= 5.434 \text{ \AA}$ ,  $b=4.809 \text{ \AA}$  y  $c= 5.383 \text{ \AA}$  y la  $\beta$  monoclinica del grupo  $C2/c$  con  $a= 12.061 \text{ \AA}$ ,  $b=4.836 \text{ \AA}$  y  $c= 11.779 \text{ \AA}$  [24]. Estas dos fases han sido denominadas cervantita y clinocervantita respectivamente (figura 2 ). En la fase  $\alpha$  los octaedros truncados  $\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$  comparten vértices con las pirámides tetragonales  $\text{Sb}^{3+}\text{O}_4\text{E}$  (siendo E un par de electrones desapareado) formando capas paralelas al plano a-b (figura 1.2 (a)). Las pirámides  $\text{Sb}^{3+}\text{O}_4$  están unidas entre sí compartiendo dos átomos de oxígeno. En la forma  $\beta$  los octaedros  $\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$  forman capas paralelas al plano b-c con columnas de pares de  $\text{Sb}^{3+}\text{O}_4\text{E}$  a lo largo del eje c. En las capas de las dos formas existe una intersticial de oxígeno para cada cuatro octaedros  $\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$ , el empaquetamiento de los átomos de oxígeno es más denso en este óxido que en el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .



**Figura 1.2:** Esquema de la estructura cristalina del  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . a) Estructura ortorrómbica o cervantita. b) estructura monoclinica o clinocervantita . Ambas representadas en sus planos a-c.

Las similitudes entre las estructuras ortorrómbicas valentinita y cervantita a lo largo de los ejes  $c$  y  $a$  respectivamente, favorecen la posibilidad de transiciones entre las dos fases [25]. En el capítulo 6 trataremos con una de estas transiciones en el caso de micro y nano estructuras sintetizadas en este trabajo.

### $\text{Sb}_2\text{O}_5$

La naturaleza del  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ha sido motivo de controversia debido a el poco conocimiento que se tiene con respecto a sus fases y el rango de homogeneidad de éstas. Sin embargo hay estudios[26] que describen su fase del grupo espacial  $C2/c$ , monoclinico, en la cual los cationes están coordinados de manera octaédrica y los números de coordinación del oxígeno con respecto al antimonio son 2 y 3. La estructura cristalina se puede describir como un conjunto de capas de estructura rutilo

unidas por los vértices de los octaedros.

En la tabla 1 se resumen algunas características de este óxido.

Compuesto	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\alpha$ (senarmonita)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\beta$ (valentinita)	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $\alpha$ (cervantita)
Estructura cristalina	cúbica	ortorrómbica	ortorrómbica
Aspecto	blanco	transparente	polvo blanco, cristal amarillento
Peso molecular (g/mol)	291.5		307.5
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	5.2	5.7	6.6
Punto de fusión (°)	656		–
Índice de refracción	2.09	2.35	2.00
Anchura de banda prohibida (eV)	3.7	3.2	–

**Tabla 1.1:** Tabla de propiedades físicas de los óxidos de antimonio

Los óxidos de antimonio tienen aplicaciones como retardantes de llamas. Los retardantes de llamas se pueden definir como agentes químicos que ayudan a disminuir la velocidad en la reacción de combustión de polímeros, cuando se combinan con compuestos halogenados como los basados en el cloro y el bromo. Por otra parte, el Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiene gran resistencia a la abrasión y un alto índice de refracción ( $n=2.1$ ), propiedades que junto con la transparencia óptica lo han convertido en un material apto para aplicaciones ópticas [27][8]. En cuanto al Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> existen en la literatura estudios sobre su actividad catalítica y sus aplicaciones ópticas y electrónicas [28]. El Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene aplicaciones potenciales en dispositivos ópticos y optoelectrónicos, es componente de cerámicas, agente retardante y catalizador. Tiene un índice de refracción bastante alto en ambas fases ( $n=2.1$   $\alpha$  y  $n=2.35$   $\beta$ ), bajo punto de fusión y posee una gran banda prohibida indirecta situada cerca de la región ultravioleta 3.7-3.9 eV ( $\alpha$ ) [14] y 3.2 eV ( $\beta$ ) [6]. Actúa como filtro UV [29] y como interferómetro en láminas delgadas [2]. Asimismo, el Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene propiedades sensoras de hume-

dad y gases debido a la alta conductividad protónica [30]. En particular, el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ha mostrado una disminución de la resistividad en presencia de metano [31], [32]. También se ha utilizado como agente aclarante y potenciador en el refinamiento en cristales ópticos y tubos de aparatos de televisión [33].

## 1.2. Micro y nano estructuras de óxido de antimonio

El interés en reducir las dimensiones de los dispositivos hasta la nanoescala se basa, además de en la rentabilidad económica y energética, predicha en 1965 por Gordon Moore, en el aprovechamiento de las propiedades derivadas de efectos sólo posibles en estructuras de estas dimensiones (comparables con las longitudes críticas de muchos procesos) y en determinadas morfologías. Dicho interés, ha promovido un estudio en profundidad de materiales con alguna de sus dimensiones en la nanoescala. Así, se han desarrollado sistemas como puntos cuánticos o nanopartículas de distintas geometrías, nanohilos, nanocintas o nanovarillas y estructuras formadas por láminas delgadas. En estos sistemas se han observado efectos como confinamiento en puntos y pozos cuánticos o mejora de la eficiencia en algunas de sus propiedades, como las sensoras, capacidades catalíticas o absorbentes. Por otra parte, la morfología peculiar de algunas de estas nanoestructuras permite numerosos diseños en los nanodispositivos. En el caso particular de los TCO, se ha demostrado que los tratamientos térmicos permiten su síntesis en escala micro o nanométrica con producción elevada. Por otra parte, las propiedades de los TCO como materiales funcionales, permiten llevar a cabo estudios para su directa aplicación en micro o

nanodispositivos ópticos o electrónicos.

Recientemente las micro y nano estructuras de óxidos de antimonio se han sintetizado por diversos métodos químicos y físicos. Generalmente se utilizan dos precursores principales  $\text{SbCl}_3$  y  $\text{Sb}$  puro. En el caso del  $\text{SbCl}_3$  como precursor la mayoría de los métodos de crecimiento son químicos como microemulsiones [34], reducción de solución de fase [11], hidrotérmico [35], [36], la oxidación del  $\text{SbCl}_3$  por radiación  $\gamma$  [37] y biosíntesis [38]. En cuanto a los métodos físicos, basados en evaporación térmica, utilizan  $\text{Sb}$  como precursor y se han obtenido estructuras micro y nanométricas con morfologías esféricas, octaédricas y triangulares en fase cúbica [9]. También, como describiremos en el capítulo 3 y se resume en nuestra referencia [39], se han sintetizado microvarillas de sección rectangular y nanohilos por este método que ha dado además, una buena respuesta con respecto al control de la morfología y reproducibilidad en el tratamiento.

Los óxidos de antimonio nanoestructurado poseen las propiedades del material masivo y algunas de ellas se pueden ver afectadas por la baja dimensionalidad resultando, por ejemplo, un incremento en el índice de refracción, mayores capacidades absorbentes, mayor resistencia a la abrasión y comportamiento superhidrofóbico, entre otras [29] [40] [41].

En relación a las propiedades de emisión de luz, en nanopartículas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase  $\beta$  se ha detectado un desplazamiento al rojo en la banda (de 3,3 a 2,32 eV) [35] con respecto al material masivo. También, los cristales basados en partículas de óxido de antimonio muestran una gran transmitancia en el rojo [40]. Las nanocintas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  tienen una buena respuesta fotoconductiva en el espectro visible [42]. Todo esto amplía la posibilidad de aplicación de sus propiedades ópticas.

Como sensor, el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanoestructurado posee una buena relación superficie-volumen, es decir, existe un gran número de estados superficiales por unidad de volumen que hace a las estructuras más sensibles a la detección aumentando su eficiencia además del aumento de la conductividad protónica [1].

Las propiedades del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  como retardantes de fuego incrementan su rendimiento en la escala nanométrica pudiendose implementar las estructuras más facilmente en plásticos, pinturas, resinas y adhesivos debido a la estabilidad calorífica y transparencia[43] [44]. La transparencia óptica de hecho, es otro efecto potenciado por la nanoestructuración de la senarmonita [45] y para éstas utilidades resulta muy práctica porque hace posible la coloración de los materiales con una gran variedad cromática. Las propiedades catalíticas de las nanopartículas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (senarmonita) [46] y  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (cervantita) [47] se potencian gracias a combinaciones con  $\text{MoO}_3$  o V y se utilizan para reacciones de reducción de hidrógeno y en la producción de materiales cerámicos [48].

En cuanto a las propiedades mecánicas, el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  es un material apenas estudiado en la micro y nanoescala. Sin embargo, hay estudios de elasticidad realizados en nanohilos de ZnO mediante métodos de resonancia en campos eléctricos alternos [49] o mediante nanoindentaciones [50] que han demostrado una dependencia del módulo de Young con su relación de aspecto. En este trabajo se estudiarán las propiedades elásticas y se aportarán valores del módulo de Young de microvarillas y nanohilos de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\beta$ . Este tipo de estructuras elongadas tienen aplicaciones directas como resonadores mecánicos y cantilevers.

### 1.3. Objetivos y organización de la tesis

El interés existente en la actualidad en el desarrollo de dispositivos que requieran dimensiones reducidas precisan tanto estudios que desarrollen e innoven los métodos de síntesis de materiales, como el análisis de sus propiedades mediante técnicas de caracterización capaces de alcanzar elevadas resoluciones como se exponen, para el caso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , en este trabajo.

El  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  es un semiconductor del que ya se han estudiado varias de sus propiedades relacionadas con sus principales aplicaciones potenciales. Sin embargo, bastantes aspectos de su comportamiento óptico y electrónico son todavía poco conocidos, especialmente en el caso de las micro y nanoestructuras.

El primer objetivo de este trabajo ha sido la puesta a punto de un método reproducible de crecimiento de nano-estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , basado en el proceso de evaporación-solidificación. En este sentido, el control de la forma y dimensiones de las estructuras a partir de los parámetros experimentales es importante. Uno de estos parámetros es la composición del material precursor que puede influir de manera determinante sobre las dimensiones de las estructuras. Otros parámetros a ajustar serán el flujo de gas y la temperatura.

Un segundo objetivo ha sido el estudio de las propiedades ópticas. En particular nos hemos centrado en la luminiscencia y en relación a ella, el posible comportamiento de las microestructuras como micro-cavidades ópticas que puedan actuar como resonadores ópticos.

Dado que varias de las técnicas de caracterización utilizadas, como la microscopía electrónica o la microscopía láser, implican una irradiación intensa del material,

nos hemos planteado el estudio de la estabilidad del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en distintas condiciones. En concreto, hemos estudiado algunos fenómenos de transiciones de fase inducidas por radiación o más exactamente, por calentamiento local del material.

Trabajos recientes muestran que varios óxidos semiconductores se comportan como resonadores mecánicos, sin que exista ninguna referencia sobre el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . En este campo, nuestro objetivo ha sido determinar si las microvarillas sintetizadas en este trabajo pueden actuar como resonadores mecánicos eficientes. Este estudio ha implicado la medidas de oscilación resonantes de las varillas en el interior de un microscopio electrónico de barrido.

En función del tipo de estructura y la propiedad descrita, este trabajo consta de las siguientes secciones:

En el segundo capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas tanto para el crecimiento como para la caracterización de microestructuras y nanohilos de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Estas últimas están basadas, en parte, en técnicas de microscopía: electrónica de barrido, electrónica de transmisión, fuerza atómica y confocal. Además se han complementado con técnicas de difracción de rayos X y espectrometría Raman.

En el tercer capítulo se describen las condiciones de crecimiento y la caracterización morfológica y estructural de micro y nanoestructuras triangulares, octaédricas, esféricas y dendríticas autoensambladas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica.

En el cuarto capítulo se estudiará la luminiscencia de las micro y nanoestructuras triangulares mediante catodoluminiscencia y fotoluminiscencia. También, se examinarán fenómenos de resonancias ópticas.

En el quinto capítulo se describen las condiciones de crecimiento y la carac-

terización morfológica, estructural y luminiscente de micro y nanovarillas de fase ortorrómbica. Además, se estudiarán fenómenos de resonancias ópticas y mecánicas de estas estructuras.

En el sexto capítulo se estudian las transiciones entre las fases cúbica y ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y la fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  inducidas térmicamente o por la irradiación de un haz láser.

Por último, en el séptimo capítulo, se exponen las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados experimentales.

# Capítulo 2

## Métodos experimentales

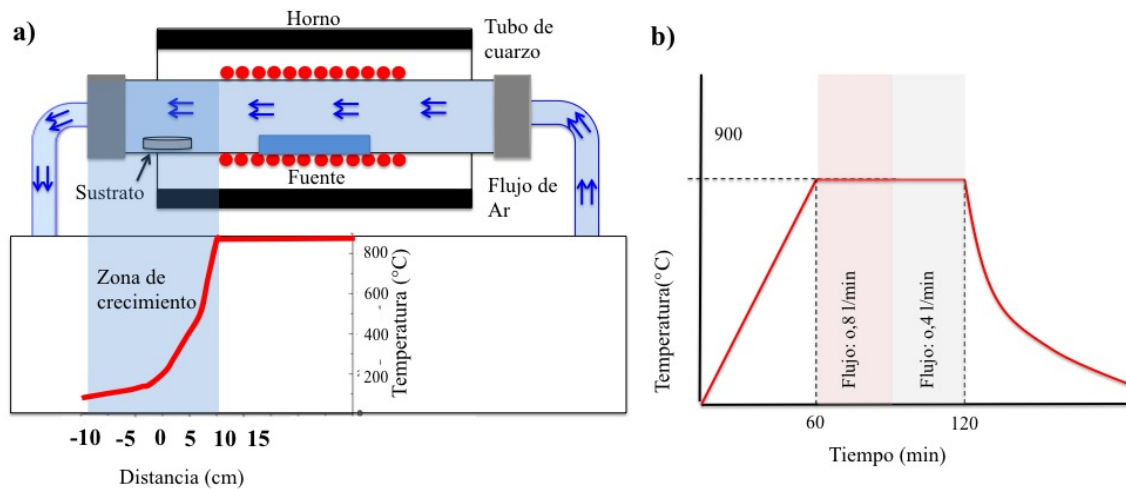
### 2.1. Síntesis de las muestras. Método VS

Durante las pasadas décadas se han sintetizado con éxito micro y nanoestructuras de óxidos semiconductores, tales como partículas tridimensionales con distintas formas, o estructuras alargadas en forma de hilos, tubos, y se han estudiado sus aplicaciones potenciales. Como consecuencia, surgió un gran interés en la optimización de los métodos de crecimiento con el objetivo de lograr mayor eficiencia y simplicidad en los mismos. En el caso específico de las dos fases del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se conocen diversos métodos de crecimiento de este tipo de estructuras dominados por procesos físicos o químicos (capítulo 1).

Las micro y nano estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas en este trabajo doctoral, se han obtenido mediante un tratamiento físico donde, en todos los casos, se ha utilizado como material precursor o de partida Sb puro en polvo. Se trata de un proceso de evaporación térmica seguido de solidificación (vapor-sólido o VS) en el que no

es necesario el uso de catalizadores. El crecimiento se lleva a cabo en un horno tubular que, por geometría, tiene un gradiente de temperatura que disminuye desde el centro hacia los extremos a lo largo de su eje (figura 2.1 (a)). Los tratamientos se han realizado en atmósfera dinámica, mediante un flujo de gas inerte (Ar o N<sub>2</sub>) que actúa como medio de transporte del material evaporado hacia el sustrato. La fuente de Sb se sitúa en el punto de mayor temperatura del horno y los sustratos en las zonas más externas de menor temperatura. En el tratamiento térmico simple que hemos utilizado se eleva la temperatura a una velocidad de 18°C/min hasta alcanzar 900 °C. Una vez conseguida esta temperatura, se mantiene constante durante una hora y después las resistencias se apagan dejando el sistema enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Durante este proceso el material fuente se evapora, es arrastrado por el gas y se deposita en el sustrato dando lugar al crecimiento de estructuras. La figura 2.1 (b) representa el perfil de temperatura en función del tiempo en minutos. El horno tubular no está perfectamente sellado, por lo que entra una pequeña parte de aire en el flujo que permite la oxidación del material de una manera lenta y controlada. Durante el tramo en el que se mantiene la temperatura constante en el tratamiento, se ha variado en flujo manteniendo los primeros 20 minutos un flujo elevado, de 0.8 l/min y los cuarenta minutos restantes con 0.4 l/min. Estas condiciones han resultado ser las óptimas para el crecimiento de micro y nano-estructuras autoensambladas (figura 2.1 (b)) y se han mantenido en todos los tratamientos variando así sólo la posición del sustrato a lo largo del eje del horno (temperatura de solidificación) y su composición, para obtener distintas fases y morfologías de las estructuras de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Hemos utilizado tres tipos de sustratos: el primero, una pastilla de Sb de polvo compactado en un troquel de acero a altas presiones, el segundo tipo ha sido Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 2.1:** Representación esquemática del método de crecimiento de evaporación térmica.

en fase cúbica compactado de la misma manera que el Sb y, por último, silicio monocristalino. En el caso particular de la pastilla de polvo de Sb compactado como sustrato, se ha evaluado el resultado para Sb puro y mezclado tanto con  $\text{SnO}_2$  como con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en proporciones de un 5% en peso. El material fuente (Sb en todos los casos) se ha colocado en el interior de una barquilla de alúmina en el centro del horno. En cuanto a la temperatura de crecimiento, los sustratos se han colocado en diferentes posiciones que corresponden a diferentes temperaturas pudiendo así cubrir un rango comprendido entre  $450^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  (figura 2.1). Sin embargo, también se han extraído del tubo de cuarzo estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas directamente en el tubo correspondientes a temperaturas mayores de  $450^\circ\text{C}$ .

A pesar de que el método de evaporación térmica se ha utilizado frecuentemente para el crecimiento de micro y nano estructuras, no se conoce bien su mecanismo fundamental. Los estudios teóricos indican que el proceso VS está dominado por la minimización de la energía libre superficial [51] [52]. Así, una vez empezada la condensación, las primeras moléculas forman puntos de nucleación que facilitan el

crecimiento direccional de las estructuras para minimizar su energía superficial. En los capítulos siguientes se describirá la determinación de los parámetros de crecimiento realizada en este trabajo para la obtención de estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

## 2.2. Técnicas de caracterización

Durante el desarrollo experimental del presente estudio se ha dispuesto de técnicas de Microscopía y Espectroscopía tanto para la caracterización morfológica, composicional y estructural como para el estudio de propiedades ópticas, mecánicas y de luminiscencia de las estructuras de óxido de antimonio crecidas por el método VS. Entre las técnicas de caracterización utilizadas, hay varias asociadas a microscopía electrónica de barrido como la detección de electrones secundarios, catodoluminiscencia (CL), dispersión de rayos X en energías (EDS) y difracción de electrones retrodispersados (EBSD). También se han utilizado técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM, HRTEM), microscopía óptica confocal (análisis de micro-Raman y fotoluminiscencia), además de difracción de rayos X. Las técnicas utilizadas permiten una amplia caracterización estructural, física y composicional.

La preparación de las muestras, al igual que las medidas SEM, AFM, espectroscopía Raman y de luminiscencia han sido llevadas a cabo en el laboratorio del grupo de investigación de Física de Nanomateriales Electrónicos de la Universidad Complutense de Madrid. Las medidas de TEM han sido realizadas en el centro de microscopía ICTS y las de XRD en el C.A.I de difracción, ambos de la Universidad Complutense de Madrid.

### 2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X o XRD (*X-ray diffraction*) es una técnica basada en la detección de las interferencias constructivas de las reflexiones de los rayos X incidentes en los planos de una red cristalina. Las direcciones de los haces difractados vienen dados por la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (2.1)$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $d$  es el espaciado de los planos que generan la difracción y  $2\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el difractado. Los espectros de difracción de rayos X proporcionan, por tanto información directa sobre la fase y estructura cristalina de los materiales.

La fuente de rayos X más común empleada para medidas de difracción de rayos X o XRD es un ánodo de metal de alto  $Z$  generalmente de cobre. Éste es bombardeado por un haz de electrones acelerados que arranca los electrones de las capas electrónicas interiores del cobre. La desexcitación de otros electrones de las capas superiores causa la emisión de fotones con longitudes de onda  $\lambda = 0.15406$  nm y  $\lambda = 0.15444$  nm (líneas  $\alpha$  del Cu). La combinación de estas dos emisiones,  $\lambda_{K\alpha} = 0.154183$  nm, es la incidente en la muestra. Los rayos difractados son registrados como función de  $2\theta$  por un detector que barre en arco alrededor de la muestra unos  $70^\circ$ . Un orden periódico en la muestra genera picos Bragg intensos y bien definidos en el espectro mientras las sustancias amorfas producirán un ensanchamiento y pérdida de intensidad de éstos. En este trabajo hemos utilizado un difractómetro *X'Pert PRO-MRD* que trabaja en incidencia rasante. El análisis espectral se ba-

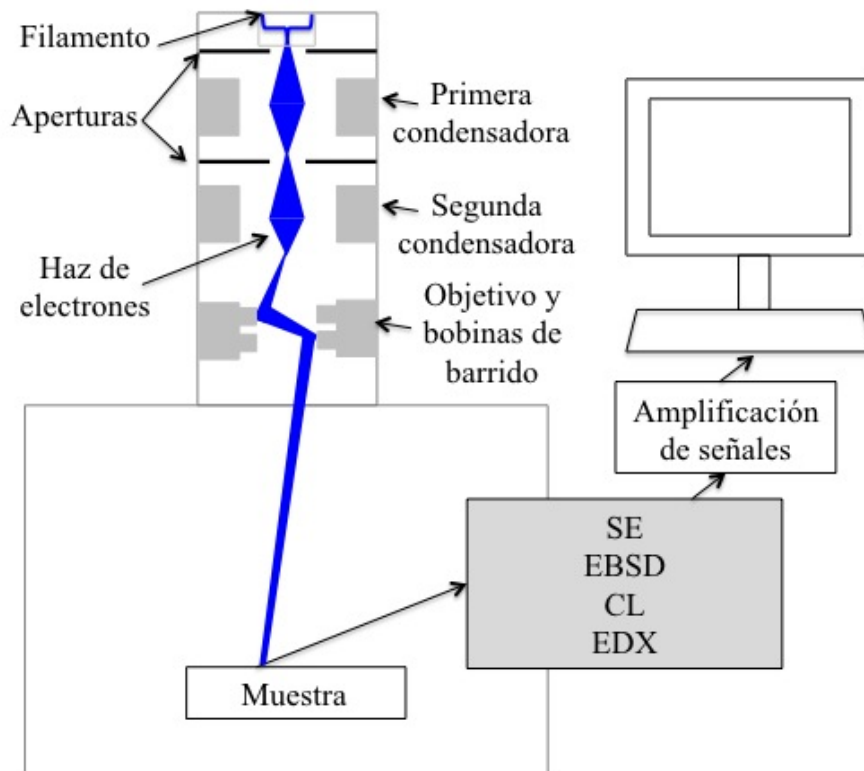
sa en la comparación y el ajuste con patrones estipulados (*JCPDS Charts*) así se identifican todas las fases presentes en la muestra.

### 2.2.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido o SEM (acrónimo de *Scanning Electron Microscope*) genera, condensa, focaliza y deflecta un haz de electrones acelerados sobre la muestra (figura 2.2) . El cañón de electrones genera y acelera los electrones con energías de 0.1-30 keV. El haz se condensa y focaliza mediante una serie de lentes electromagnéticas que reducen su diámetro. Unas bobinas deflectoras controlan el barrido del haz sobre la superficie la muestra, lo que permite obtener una señal en cada punto, lo que dará una imagen. Tanto la cámara SEM como la columna se encuentran en condiciones de alto vacío ( $10^{-6}$  torr). La interacción del haz de electrones con la muestra provoca, entre otros procesos, la emisión de electrones secundarios con los que se genera una imagen.

Los electrones secundarios resultantes de la interacción electrón-muestra son los que proporcionan información topográfica ya que emergen de un volumen de sección similar al área transversal del haz y de varios nanómetros de profundidad (dependiendo del material) proporcionando imágenes con gran resolución espacial y elevada profundidad de foco. La detección de electrones secundarios se produce en un centelleador que los capta y genera una señal de luz proporcional al número de éstos. Esta señal se propaga a través de una guía de ondas hacia un fotomultiplicador. En el monitor del SEM vienen representadas las intensidades de cada punto de manera sincronizada con el barrido del haz produciendo así una imagen topográfica fidedigna que puede alcanzar una resolución de varios nanómetros.

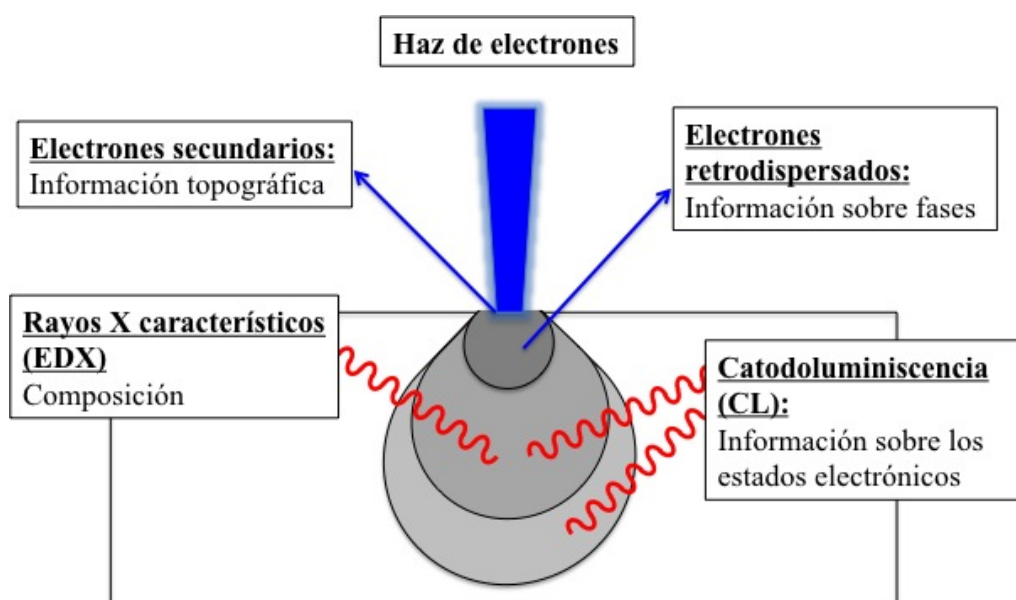
Otro mecanismo de emisión de electrones provocado por la irradiación del haz es la dispersión elástica de los electrones con los átomos de la muestra. La difracción de estos electrones reflejados por los planos cristalinos de la muestra es la base de la técnica EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*).



**Figura 2.2:** Esquema del microscopio SEM y técnicas de detección relacionadas, utilizadas en este trabajo.

Además de electrones secundarios y retrodispersados (o reflejados), el bombardeo del haz de electrones SEM puede provocar procesos de emisión de radiación electromagnética en distintas longitudes de onda. Por ejemplo, el haz de electrones produce en determinados materiales procesos de emisión de catodoluminiscencia de fotones en el ultravioleta, visible, e infrarrojo relativos a transiciones electrónicas banda a banda o entre niveles de defectos. También se produce la emisión de los

rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra que proporcionan información sobre su composición. En la figura 2.3 se esquematizan las señales generadas por irradiación de electrones en el SEM y que hemos estudiado en este trabajo. Se representa también el volumen activo de la muestra relacionado con cada uno. En los siguientes puntos, se describirán con más detalle estos procesos y las técnicas de detección de utilizadas.



**Figura 2.3:** Señales generadas por el bombardeo de electrones representados en profundidad de la muestra.

### Microanálisis de rayos X (EDX)

El microanálisis de rayos X o EDX (*Energy Dispersive X ray*) permite identificar los elementos que componen la muestra a partir de los rayos X generados en la misma por el haz de electrones [53]. En primer lugar, los electrones acelerados del haz pueden arrancar electrones de las capas internas atómicas de la muestra dejando así al material en estado ionizado. Los electrones de capas superiores pasan a ocupar el nivel electrónico vacío emitiendo la energía perdida en forma de rayos

X característicos de las transiciones electrónicas internas de cada elemento permitiendo así, su identificación y cuantificación. Debido a esto, el haz incidente debe superar la energía de ionización crítica necesaria para arrancar electrones de determinadas capas atómicas. Por otra parte, los electrones incidentes pueden interaccionar aleatoriamente con los núcleos desviando sus trayectorias. Estas desviaciones se ven traducidas en pérdidas de energía en forma de rayos X (*Bremsstrahlung* o radiación de frenado). A diferencia de los procesos de desexcitación, la energía emitida forma un fondo continuo pudiendo tener cualquier valor alcanzando como máximo la energía de los electrones incidentes. De este modo la radiación de frenado influye en el límite de detección de elementos de esta técnica. En nuestros experimentos estimamos que este límite está en el rango 0,5-1 % atómico aproximadamente.

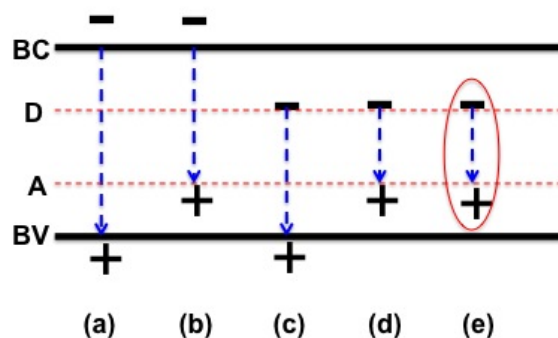
En cuanto a la resolución espacial de esta técnica depende principalmente del volumen de generación de rayos X. Éste se define como el volumen por debajo de la superficie de la muestra en el que tiene lugar la pérdida de energía de los electrones del haz. La dimensión vertical de este volumen o rango de penetración de Gruen  $R_e$  se define por la relación de Kanaya-Okayama [54]:

$$R_e = \frac{0,0276 \cdot A}{\rho \cdot Z^{0,889}} \cdot E_b^{1,67} \quad (2.2)$$

En donde  $A$  es la masa atómica en  $g/mol$ ,  $\rho$  es la densidad en  $g/cm^3$ ,  $Z$  es el número atómico y  $E_b$  es la energía del haz de electrones incidente, expresada en  $keV$ . Para materiales con  $Z$  menor de 15, la forma de este volumen se asemeja a la de una lágrima, para  $Z$  comprendido entre 15 y 40 tiene forma de esfera, mientras que para  $Z$  mayor de 40 forma una semiesfera.

### Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia es la emisión de luz producida en un material por la irradiación de electrones acelerados. El rango de potenciales de aceleración utilizado en nuestro caso, ha sido entre 5 kV y 30 kV. Debido a la alta energía adquirida por los electrones incidentes, la señal de CL generada en semiconductores es el resultado de todos los procesos radiativos relacionados con la estructura de bandas, impurezas, defectos, nuevas fases, etc. que puedan darse en el material. Se trata de una intensa excitación del material ya que la interacción de un sólo electrón con la muestra puede generar miles de pares electrón-hueco. Parte de estos, se recombinan de manera radiativa dando lugar a emisiones de rayos ultravioletas, visibles e infrarrojos. Según los niveles electrónicos del material, estas recombinaciones radiativas pueden ser debidas a transiciones banda a banda o estar asociadas a niveles de defectos, impurezas o ambas. En la figura 2.4 se muestra un esquema de las principales transiciones radiativas en las que están involucradas la banda de valencia (BV), la banda de conducción (BC), excitones, niveles donores (D) y niveles aceptores (A).



**Figura 2.4:** Esquema de los principales procesos de recombinación radiativos en un material semiconductor. (a) BC- BV, (b) BC-A, (c) D-BV, (d) D-A y (e) excitón ligado a un nivel donador.

La resolución espacial de las imágenes de CL y de la información espectral depende principalmente del diámetro del haz, de la longitud de difusión de los portadores minoritarios, de la absorción de la propia muestra, de los fotones generados y de las dimensiones del volumen de generación. En el caso de la CL, al igual que el EDX, el rango de penetración corresponde con el rango de Gruen [54], como se observa en la figura 2.3. Este aspecto permite, como ventaja sobre otras técnicas de luminiscencia, el análisis de CL en profundidad tan sólo variando la energía de los electrones incidentes.

El análisis espectral de la CL permite identificar y obtener información sobre la distribución y concentración relativa de los diversos centros luminiscentes presentes en el material y su comportamiento al variar las condiciones de observación como la densidad de excitación o la temperatura. La temperatura es un parámetro clave para algunos procesos radiativos de manera que cuando se disminuye, provoca el incremento en la intensidad de la señal, el estrechamiento de las líneas de emisión o el desplazamiento de las mismas.

El diseño del sistema de detección de CL utilizado, incluye una lente dentro de la cámara que focaliza las emisiones generadas sobre la ventana del microscopio donde, en su exterior, se encuentra el sistema de detección. Tanto la ventana del SEM, como la lente son de  $\text{CaF}_2$  para minimizar la absorción en el infrarrojo. Los fotones se transforman en señal eléctrica por medio del detector fotosensible en la región del espectro correspondiente. Esta señal está sincronizada con el barrido SEM de modo que además de espectros puntuales, se pueden obtener imágenes de CL pancromáticas o monocromáticas (mediante un monocromador a la salida de la señal) relativas a la distribución de los centros luminiscentes en el material.

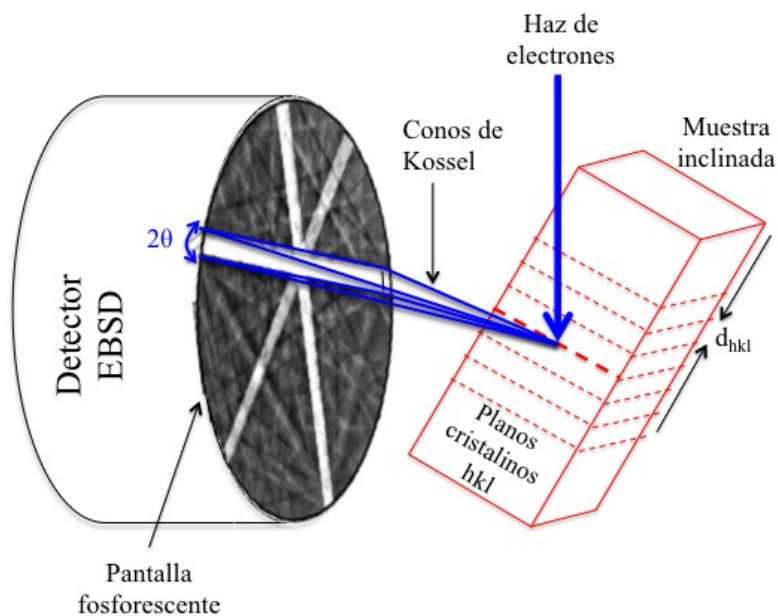
En este trabajo se ha dispuesto de dos microscopios de barrido (un Hitachi S-2500 y un Leica 440 Stereoscan) adaptados para la adquisición de espectros e imágenes de CL y equipados con un sistema de control de temperatura compuesto por una termo-resistencia, un termopar y un sistema de enfriamiento mediante un circuito de nitrógeno líquido permitiendo trabajar entre 80 y 300 K. El detector utilizado para la adquisición de espectros consiste en una CCD (*Charge Coupled Device*) Hamamatsu PMA-11 con rango sensible para longitudes de onda comprendidas entre 300 y 900 nm, a la que luz llega mediante una guía de ondas acoplada a la ventana. La señal eléctrica de salida de la CCD se amplifica mediante un amplificador de corriente Matelec ISM-5 o un Keithley 428. Después, se procesa mediante un programa de adquisición de datos que representa la intensidad de la señal de CL con respecto a la longitud de onda  $I_{CL}(\lambda)$  lo que permite estudiar las transiciones responsables de la luminiscencia.

Para la obtención de imágenes se utiliza un fotomultiplicador PTI 714 conectado a un amplificador Keithley 428 que amplifica y optimiza la señal del fotomultiplicador. De este modo se monitoriza la señal amplificada y sincronizada con el barrido de forma que el resultado es una imagen de la intensidad de la señal de CL punto a punto. Las imágenes de CL obtenidas con la señal de todas las  $\lambda$  se denominan pancromáticas. Por otro lado, se pueden obtener imágenes monocromáticas, a partir de la señal de una determinada  $\lambda$ , mediante filtros o un monocromador entre la ventana y el fotomultiplicador. Estas imágenes dan la posibilidad de análisis de la distribución espacial de los centros radiativos.

### **Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)**

Además de todos los procesos de emisión tanto de radiación como de electrones secundarios ya mencionados y como otra consecuencia de la interacción con el haz SEM con un material cristalino, tiene lugar la difracción de electrones. El EBSD (*Electron Backscattered Diffraction*) es una técnica asociada al SEM basada en este efecto, es decir, en la difracción de los electrones retrodispersados por la muestra. Éstos, dan información sobre la naturaleza cristalográfica de los materiales.

El sistema de detección de los patrones de difracción consta de una pantalla fosforescente de 2,5x2,5 cm en el extremo del detector situado a unos 20 mm de la muestra inclinada (figura 2.5). Éste, convierte la señal detectada en una señal de luz proporcional a la intensidad de los electrones incidentes, que se recoge en una cámara CCD. Los electrones BSE interfieren constructivamente según la ley de *Bragg* dando como resultado un patrón compuesto por distintas bandas que intersectan entre sí (como proyección de los conos de *Kossel*). Las intersecciones de los conos de *Kossel* aparecen en la pantalla como líneas rectas, llamadas líneas de *Kikuchi*. A partir de la geometría o las simetrías de las líneas de *Kikuchi*, se puede obtener información directa sobre: la estructura cristalina y simetría del cristal o la orientación cristalina de la superficie de la muestra.



**Figura 2.5:** Esquema del sistema de detección de electrones retrodispersados.

El sistema de detección, posee también un conjunto de cinco diodos FSD (*Fore-Scatter Detector*) dispuestos dos arriba y tres debajo de la pantalla. Los dos diodos de la parte superior dan contraste en número atómico (forman una imagen de fase) mientras que los tres situados en la base de la pantalla permiten detectar el contraste debido a variaciones en la orientación cristalográfica. Los diodos FSD detectan de manera sincronizada con el barrido, de modo que se pueden obtener imágenes con contraste en cambios de composición y/o de orientación cristalográfica superficial en las muestras investigadas.

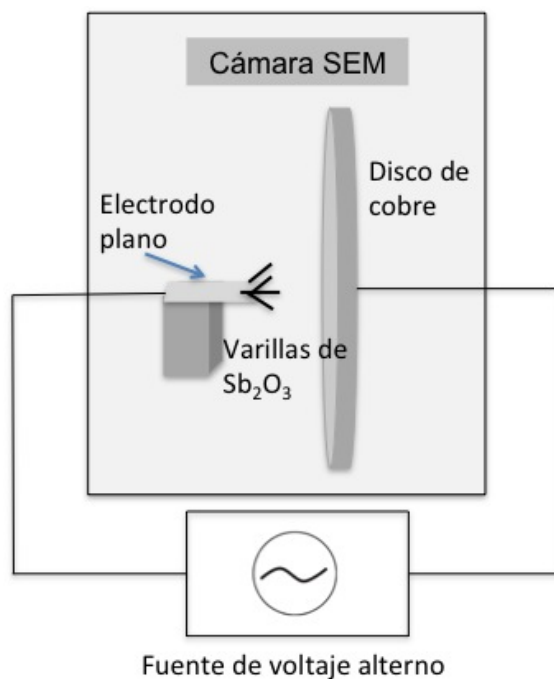
El método de identificación de fases y orientaciones cristalográficas se realiza vía software por comparación directa entre los patrones de difracción simulados de la base de datos y el obtenido utilizando como parámetros de ajuste las rotaciones de Euler de acuerdo con el convenio de Bunge. El convenio de Bunge [55] establece las rotaciones en el sistema de coordenadas de referencia definido por los índices

de Miller del cristal en un determinado sentido y orden con respecto a los ejes de rotación. De esta manera es posible transformar los ejes de referencia cristalográficos en los obtenidos en los patrones de difracción y poder así asignar las direcciones cristalográficas y determinar los ejes de zona de las micro y nano- estructuras.

### **Resonancias mecánicas**

En este trabajo hemos investigado las propiedades elásticas de micro y nano-varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Estas medidas se han realizado *in situ* en la cámara de un SEM FEI Inspect mediante la aplicación de un campo eléctrico alterno con una fuente de altas frecuencias Promax GF232 que hace oscilar mecánicamente a las estructuras a la frecuencia aplicada. Cuando se alcanzan las frecuencias de resonancia de las estructuras esta oscilación es más acusada. La señal de la fuente se ha monitorizado mediante un osciloscopio Tectronik TS 3100. Mediante el SEM, se han medido las dimensiones de las varillas así como se han identificado las frecuencias de resonancia de cada una observando los cambios en la amplitud en el movimiento oscilante en las mismas. El cálculo de las constantes elásticas está directamente relacionado tanto con las dimensiones de las varillas como con su frecuencia de resonancia, como se verá en el capítulo 5.

Para llevar a cabo el experimento las varillas se han adherido por uno de los extremos a un electrodo metálico plano. Este electrodo se encuentra enfrentado a otro con forma de disco y de unos 6 mm de radio (R) como muestra la figura 2.6. El disco metálico está separado del electrodo plano una distancia D de modo que  $D \ll R$  (en nuestro caso D es del orden de 0,5 mm o menor). Esta aproximación favorece la aparición de superficies equipotenciales cilíndricas en el extremo del electrodo plano que es donde están situadas las varillas.



**Figura 2.6:** Esquema del montaje experimental para las medidas *in situ* en el SEM de resonancias mecánicas de varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

### 2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión o TEM (*Transmission Electron Microscopy*) proporciona imágenes de alta resolución a partir de la detección de los electrones que atraviesan la muestra. Esta técnica es viable para muestras transparentes a los electrones incidentes por lo que requiere previamente, una reducción del espesor de la muestra. Ésta no deberá tener más de unos 100 nm de espesor. De este modo, la microscopía de transmisión, permite el análisis del espacio real mediante imágenes de electrones transmitidos a la vez que del espacio recíproco a partir de la difracción de electrones. En consecuencia, se puede obtener información en nuestras muestras sobre las fases cristalinas, direcciones de crecimiento de estructuras y defectos presentes en la red como faltas de apilamiento, dislocaciones, fronteras de

grano..., etc.

En este trabajo se han realizado estudios de nanohilos de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mediante TEM tanto en campo claro (BF: *Bright Field*) como en campo oscuro (DF: *Dark Field*) y se han obtenido patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED: *Selected Area Electron Diffraction*). También, se han obtenido y analizado medidas de imágenes de alta resolución (HRTEM: *High Resolution TEM*). Las medidas se han realizado el HRTEM JEOL JEM 3000F.

#### 2.2.4. Microscopía confocal

La microscopía láser confocal es una técnica de observación que además de aportar ventajas en cuanto a nitidez y contraste en comparación con la microscopía óptica tradicional, ofrece la posibilidad de obtener secciones ópticas en profundidad de la muestra, lo que permite además la adquisición de imágenes tridimensionales.

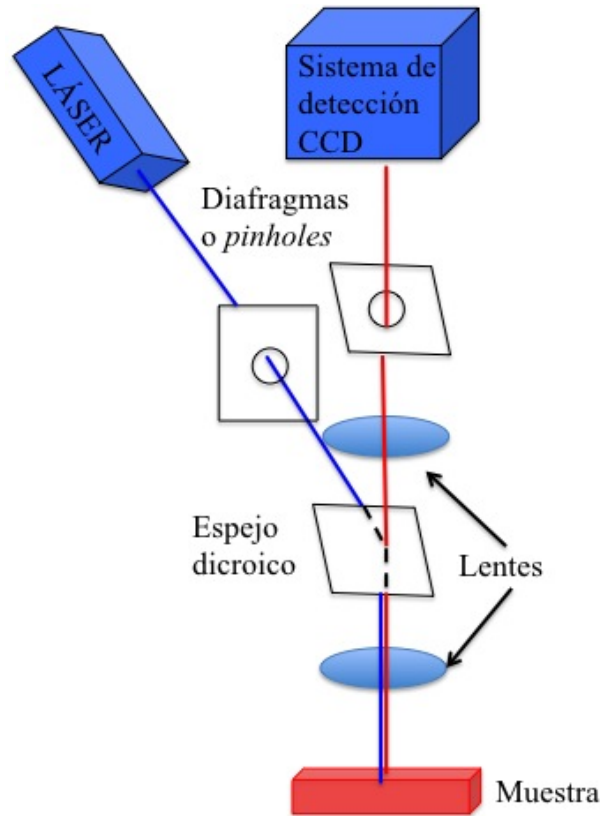
El principio de la microscopía confocal se basa en la eliminación de la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco [56]. El haz láser incidente atraviesa un primer diafragma o *pinhole*, se refleja en un espejo dicróico y se enfoca en un punto de la muestra mediante la lente objetivo (figura 2.7). La señal emitida por el punto iluminado vuelve por el mismo camino óptico, pasa a través del espejo dicróico y finalmente llega al detector. Hay un segundo diafragma colocado delante del detector cuya función es eliminar las señales procedentes de las zonas fuera de foco. El alineamiento de los dos diafragmas es el que permite que al detector le llegue señal perteneciente al plano focal.

Se ha utilizado un microscopio confocal Horiba Yobin-Ybon labRAM HR800,

preparado para obtener imágenes de emisión generadas por el barrido del haz láser de una manera localizada y en secciones en profundidad correspondientes a los planos focales del sistema óptico. En nuestro caso las señales detectadas son consecuencia de la irradiación de un láser de He-Cd de  $\lambda=325$  nm en la muestra, éstas son la dispersión Raman y a la emisión de fotoluminiscencia. Este láser se enfoca en el plano deseado mediante un objetivo de 40 aumentos Olympus BX logrando un diámetro mínimo de  $1\mu\text{m}$ . El rango de detección de los dos tipos de emisiones (Raman y fotoluminiscencia) es distinto, por esto, se cuenta con dos de redes de difracción una de 600 líneas/mm y otra de 2400 líneas/mm, intercambiables que dispersan la luz de cada señal que se detecta en una cámara CCD. La CCD es un sistema multicanal (1024 x 256 píxel) basado en silicio con rango de detección ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. La resolución espacial del microscopio está principalmente determinada por el diámetro del haz láser y ésta es del orden de  $1\mu\text{m}$ . La resolución espectral viene determinada por las redes de difracción siendo, para el caso de la red de 2400 líneas/mm, de  $3\text{ cm}^{-1}$  (medidas Raman) y de 0,1 nm para medidas de fotoluminiscencia en el visible con la red de 600 líneas/mm.

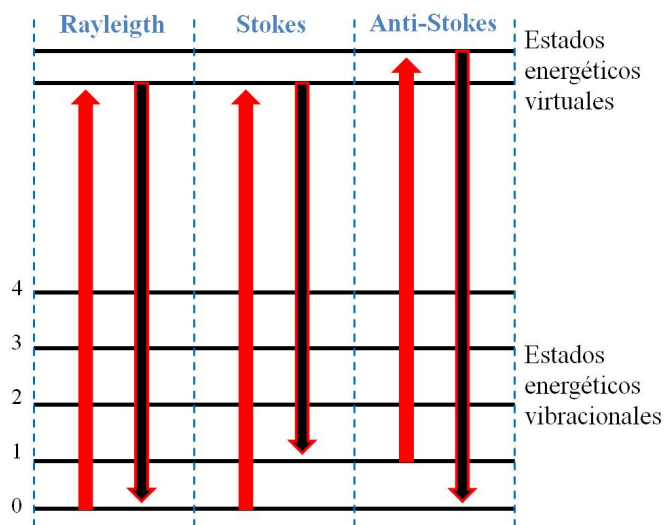
### **Espectroscopía Raman**

La Espectroscopía Raman explota el efecto descubierto por Raman y Krishnan [57]. Cuando una onda electromagnética incide sobre una superficie, la mayoría de la luz resultante del proceso de dispersión tendrá la misma longitud de onda que la incidente, sin embargo, la pequeña parte restante tendrá frecuencias tanto por encima como por debajo del haz inicial que es lo que en 1928 se denominó Efecto Raman.



**Figura 2.7:** Esquema básico y componentes de un microscopio confocal.

Todos estos procesos de dispersión están descritos en términos de la teoría cuántica, partiendo de que la radiación incidente de frecuencia  $\nu$  consta de fotones con energías discretas  $h\nu$  (siendo  $h$  la constante de Plank). Muchos de estos fotones impactan sobre las moléculas superficiales de manera elástica sin modificación de la frecuencia inicial (dispersión Rayleigh). Por otra parte, puede haber intercambio energético entre el fotón incidente y las moléculas del material. De este modo los átomos del material absorben la energía del fotón incidente alcanzando sus estados de excitación vibracionales. Al desexcitarse, se emite otro fotón con energía ligeramente mayor o menor que el incidente en una cantidad  $\delta E$ , estas diferencias energéticas fundamentan la espectroscopía Raman. El desplazamiento en la energía del fotón



**Figura 2.8:** Diagrama de estados y niveles de energía implicados en el efecto Raman.

resultante  $\delta E$  representa los cambios rotacionales o vibracionales de los átomos del material que perderán o ganarán energía y esto se traduce en la disminución o el aumento de la frecuencia del fotón inicial en una cantidad  $\delta\nu$ . Si la molécula pierde energía, el fotón resultante tendrá  $h\nu + \delta E$  y se denomina radiación anti-Stokes. Por el contrario, si la molécula gana energía el fotón tendrá  $h\nu - \delta E$  entonces se denomina radiación Stokes. De los dos tipos, el desplazamiento Stokes es el más común ya que el anti-Stokes requiere que la molécula esté excitada (figura 2.8). Como el efecto Raman es un proceso poco eficiente (aproximadamente 1 de cada  $10^7$  fotones incidentes sufrirá este tipo de dispersión) se necesita una fuente electromagnética con mucha potencia y monocromática como un láser que asegura que todos los fotones que interactúen con la superficie de la muestra tengan la misma energía.

Debido a la naturaleza localizada del análisis Raman en nuestro equipo experimental (limitada por el diámetro del láser menor que  $1\mu\text{m}$ ), un cambio local en la composición o grado de desorden implica cambios en el espectro Raman. Debido

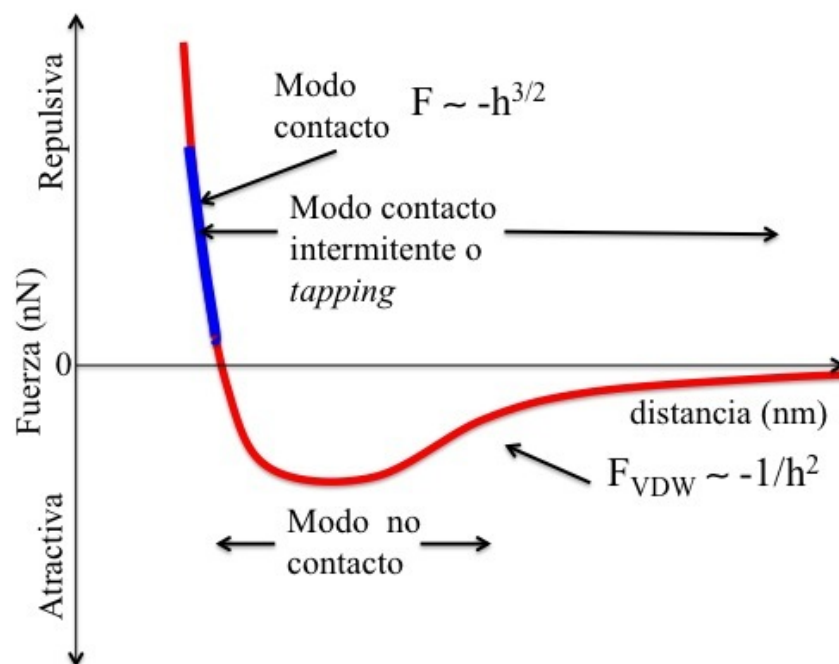
a esto ha sido posible tanto identificar la estructura cristalina del material, como realizar el seguimiento espectroscópico de una transición de fase  $\beta$  a fase  $\alpha$  del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  debido al calentamiento inducido por el haz láser.

### Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia o PL (*Photoluminescence*) es una técnica de caracterización óptica basada en los procesos de recombinación radiativos inducidos por una fuente de luz incidente sobre un material [58]. A diferencia de la CL la fuente de excitación son fotones, en nuestro caso el haz láser de He-Cd. De este modo se obtienen espectros de emisión que, en el caso particular de semiconductores, se pueden atribuir a recombinaciones de pares electrón-hueco dando así información sobre el intervalo de energía prohibida y sobre centros luminiscentes como niveles de impurezas o defectos presentes en el material. En nuestro caso, el análisis de PL ha permitido obtener información sobre la estructura electrónica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en ambas fases así como en las propiedades de las estructuras como cavidades resonantes ópticas.

### 2.2.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica o AFM (*Atomic Force Microscope*), perteneciente a la familia de microscopías de campo cercano, es la extensión más directa del microscopio de efecto túnel y es una herramienta utilizada para la investigación de superficies de distintos materiales por medio de las fuerzas de interacción que experimenta una punta muy afilada al acercarse a la superficie del material (aislante o conductor). El esquema del AFM es el siguiente: Una punta situada en el extremo de un cantilever o micropalanca se acerca a la superficie a estudiar, dependiendo de la distancia habrá fuerzas de interacción punta-muestra atractivas o repulsivas

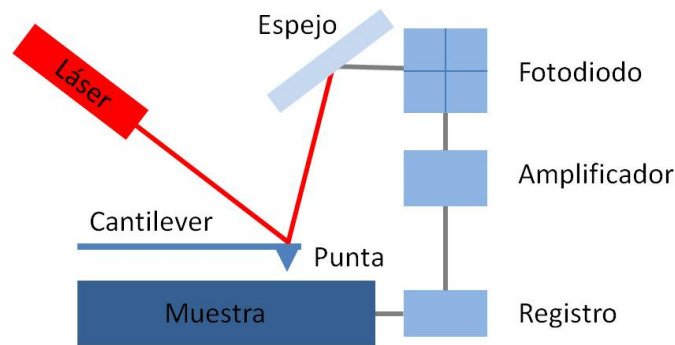


**Figura 2.9:** Curva de variación de fuerza frente a la distancia e interacciones punta-muestra.

como muestra la figura 2.9. Estas curvas se obtienen midiendo las deflexiones del cantilever que están relacionadas con la fuerza que experimenta la punta al acercarse a la superficie de la muestra.

La punta va barriendo la superficie de la muestra gracias a un sistema de piezoeléctricos, así se recoge la señal de fuerza y altura en cada punto. Un sistema de retroalimentación va ajustando la fuerza entre la punta y la superficie de modo que se pueden obtener imágenes tanto en el modo de altura constante como de fuerza constante. De esta manera se obtienen imágenes de la fuerza de interacción punta-muestra que, en el caso de las fuerzas de Van der Waals, representan la topografía de la superficie de la muestra con alta resolución.

La deflexión del cantilever se mide mediante un haz láser que incide sobre la



**Figura 2.10:** Esquema básico y componentes del AFM

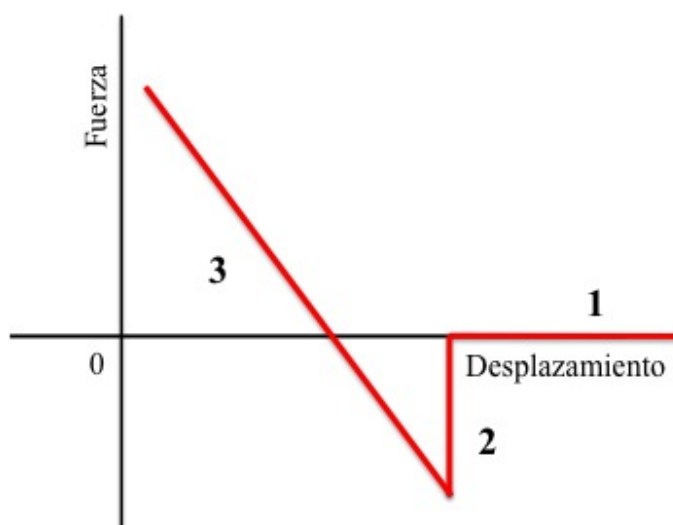
parte superior pulida del mismo y se refleja hacia la posición sensible de un fotodiodo. Así, una pequeña deflexión del cantilever inclinará el haz reflejado y cambiará la posición del haz sobre el fotodiodo (figura 2.10). Existen varios modos de operación en un AFM[59]. En el modo contacto, la distancia punta-muestra es nula y aparecen por tanto fuerzas de carácter repulsivo proporcionales al relieve de la muestra que provocan deflexiones verticales en el cantilever. Estas deflexiones combinadas con el barrido dan una imagen tridimensional que representa el perfil superficial de la muestra. Hemos usado este modo para el estudio de superficies de nanoestructuras triangulares de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

En el modo tapping o contacto intermitente (dinámico) la punta oscila sobre la muestra con una frecuencia muy próxima a la frecuencia de resonancia del cantilever (90 kHz aproximadamente para la punta de Si utilizada) y con una gran amplitud de oscilación que se utilizará como parámetro en el circuito de retroalimentación del microscopio. La mecánica de medida en este caso reside en detectar cambios de amplitud en la oscilación debido a las fuerzas superficiales, atractivas de Van der Waals (de carácter intramolecular) y repulsivas al entrar en contacto con la muestra en cada ciclo de oscilación. Así, si la punta toca un saliente en la superficie

la amplitud de oscilación disminuye, mientras que por otro lado la amplitud se incrementa si la muestra tiene un valle. Es un método rápido y poco destructivo para la muestra, sin embargo el modo contacto aporta una mayor resolución espacial.

En esta tesis doctoral se presentan imágenes de AFM en modo contacto y medidas de elasticidad de microvarillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  para las cuales, se ha utilizado el modo tapping. Las medidas de elasticidad son posibles presionando la superficie de los microvarillas con la punta obteniendo así curvas de fuerza-desplazamiento [60].

### Curvas de fuerza-desplazamiento



**Figura 2.11:** Curva de fuerza frente a la distancia punta-muestra obtenida con un AFM.

Estas curvas, tienen forma similar a la gráfica representada en la figura 2.11 y se utilizan para medir interacciones y determinar la magnitud del contacto o deflexión producida en la punta sobre una muestra de mayor grado de dureza. El tramo 1 de la figura, corresponde al descenso de la punta con deflexión constante (ascenso del piezo en  $z$ ), no hay interacción punta-muestra. El tramo 2 significa que hay una flexión brusca del cantilever debido a las fuerzas atractivas de la superficie

de la muestra, se puede decir que la punta está en contacto con la muestra. El tramo 3 comienza en el momento en el que las fuerzas de atracción superficiales se ven compensadas con las fuerzas de repulsión al descender la punta entonces, el cantilever empieza a flexionar hacia arriba. De este modo, la pendiente de la gráfica en este tramo está directamente relacionada con la constante elástica del sistema cantilever-muestra, que en nuestro caso son microvarillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como se verá en el capítulo 5.



## Capítulo 3

# Micro y nano-estructuras de fase cúbica auto-ensambladas

La mayoría de los estudios sobre síntesis de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro y nano-estructurado están centrados en la fase ortorrómbica (valentinita) y se dispone de menos información relativa al crecimiento de micro y nanoestructuras de la fase cúbica. Además, gran parte de estas referencias recurren a métodos de síntesis químicos [34] [11], a diferencia del utilizado en este trabajo (método VS).

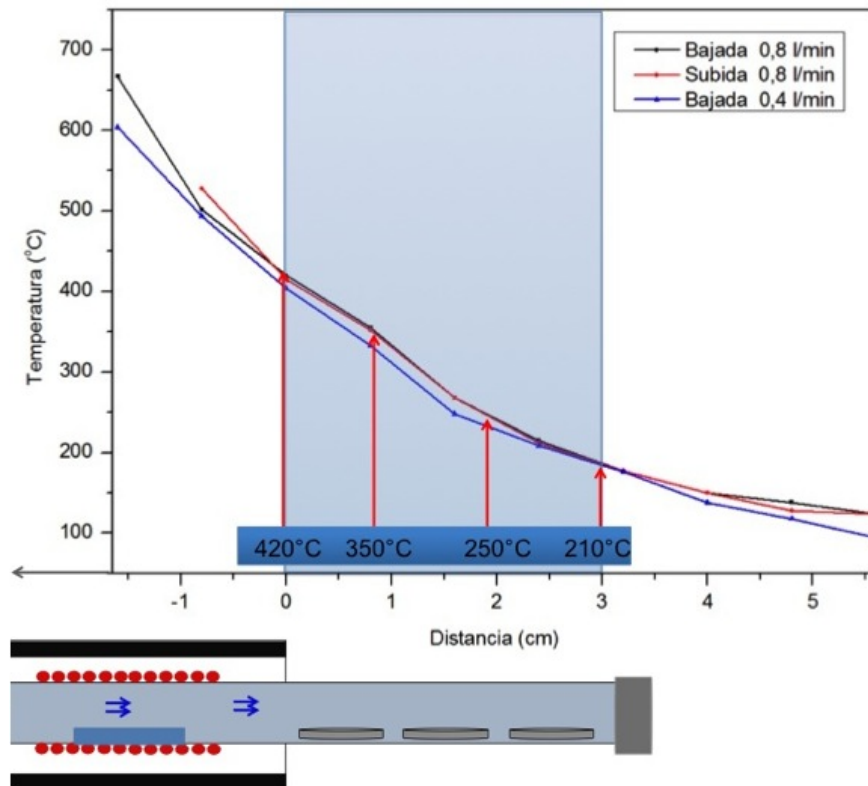
En este capítulo, se describe la síntesis y la caracterización microestructural de micro y nano-estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica, con diferentes grados de complejidad obtenidas a partir del método de evaporación térmica utilizando una fuente de Sb puro en polvo. Se estudia el efecto de los parámetros del tratamiento térmico y del tipo de sustrato utilizado sobre la morfología y tamaño de las estructuras así como su cristalografía. Para ello, hemos caracterizado estas estructuras mediante XRD, SEM, AFM, EDS y espectroscopía Raman.

### 3.1. Condiciones de crecimiento

Como material fuente, se ha utilizado Sb en polvo en una barquilla de alúmina colocada en el centro del horno tubular. El tratamiento térmico a 900 °C se ha llevado a cabo en atmósfera dinámica mediante un flujo de gas inerte, N<sub>2</sub> o Ar. El horno utilizado no está cerrado herméticamente; de este modo, se produce una oxidación lenta durante el tratamiento. Los sustratos se han colocado alineados, en una zona más fría del horno en un intervalo de temperaturas comprendido entre 450°C (región más próxima a la barquilla) y 210°C (en la región más alejada fuera del horno).

Estas temperaturas han sido seleccionadas por ser inferiores a la temperatura de transición de fase senarmonita-valentinita (650°C) [10]. Los sustratos utilizados han sido silicio monocristalino y pastillas de Sb compactado.

El perfil de temperaturas del horno CHESA utilizado se ha medido a lo largo del tubo con flujos similares a los utilizados. Dicho perfil se presenta en la figura 3.1. El origen en el eje de abscisas representa el final del horno hacia el exterior estando esa parte del tubo en contacto con la atmósfera en la zona fría del horno, como muestra la parte inferior de la figura. Las zonas seleccionadas para los sustratos cubren la parte sombreada y corresponden a un rango de temperaturas entre 450°C a 210°C. Las condiciones de atmósfera dinámica han sido 0,8 l/min durante el principio del tratamiento térmico, y de 0,4 l/min durante el final del mismo.



**Figura 3.1:** Perfil de temperatura experimental frente a la distancia de colocación de sustratos en la parte del tubo de cuarzo exterior al horno. El punto 0 representa el final del horno de manera creciente hacia el exterior. En la parte inferior de la imagen se encuentra una sección del esquema del horno representando las posiciones reales de los sustratos.

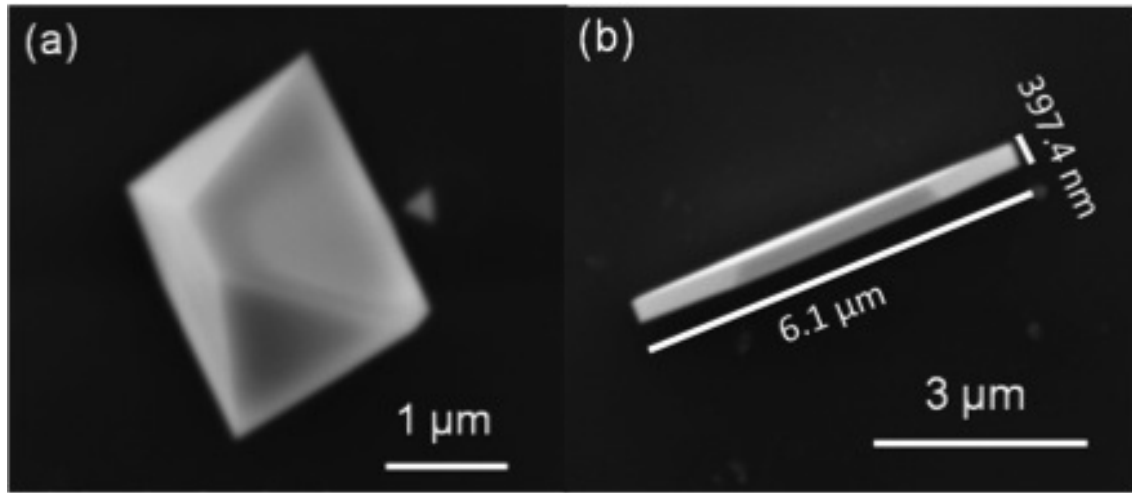
## 3.2. Caracterización morfológica y estructural

La morfología de las estructuras ha demostrado ser claramente dependiente de la temperatura de crecimiento o lo que es lo mismo, de la distancia entre el sustrato y la fuente en el horno. En lo sucesivo, se describirá la morfología de las estructuras en términos del tipo de sustrato y la temperatura de crecimiento. Los sustratos son bien, fragmentos de 10 x 5 mm<sup>2</sup> de oblea de silicio o bien, pastillas de Sb compactado de 8 mm de diámetro. La densidad de estructuras y el grado de complejidad obtenido en los diferentes casos estudiados no son del todo homogéneos, probablemente debido al gran gradiente de temperatura a lo largo del eje del horno.

### 3.2.1. Estructuras de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crecidas sobre silicio a altas temperaturas (450°C- 300°C)

En las muestras crecidas en sustratos de silicio en el rango de temperaturas 450°C- 300°C las estructuras más frecuentes encontradas son micro y nano-pirámides y octaedros de dimensiones comprendidas entre 200 nm y 1.2 μm (figura 3.2(a)). También se han observado nanovarillas de cientos de nanómetros de sección (figura 3.2(b)).

Tanto las estructuras piramidales como las octaédricas y las varillas se encuentran distribuidas de manera homogénea en las zonas de la muestra de menor temperatura dentro del intervalo 450°C- 300°C. Un ejemplo de esta distribución es la figura 3.3 (a). Sin embargo, existen zonas donde aparecen como unidades fundamentales de bloques más complejos con dimensiones de decenas de micras (figura 3.3 (b)), este efecto está generalizado en todos los sustratos que cubren el rango de



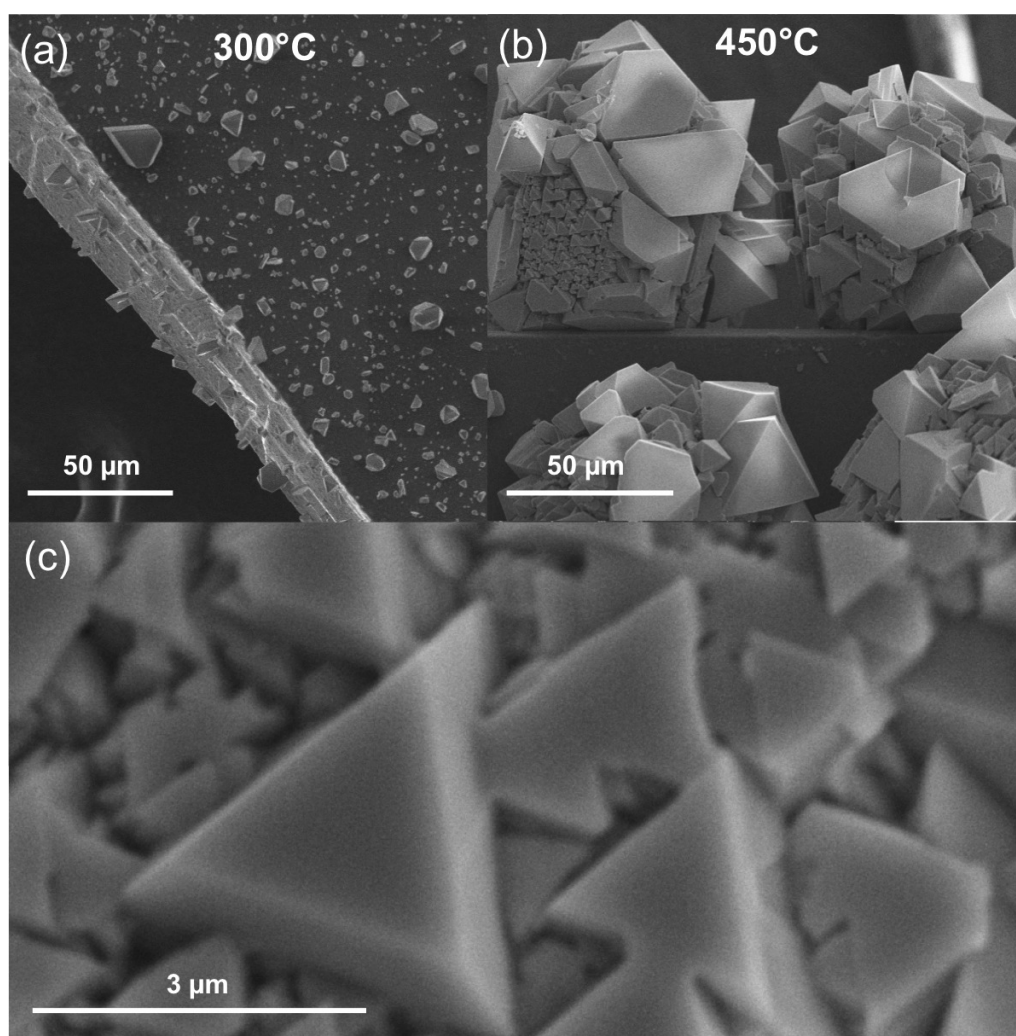
**Figura 3.2:** Imágenes SEM de microestructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas en silicio a temperatura de  $450^\circ\text{C}$ : (a) micro-pirámide de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y (b) nanovarilla de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

temperaturas comprendido entre  $450^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ .

A medida que aumenta la temperatura dentro del intervalo entre  $450^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ , las aglomeraciones de las estructuras unidad (octaedros o pirámides) se encuentran distribuidas de manera más dispersa formando bloques semiesféricos. Este efecto está generalizado en todos los sustratos que cubren el rango comprendido entre  $450^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ .

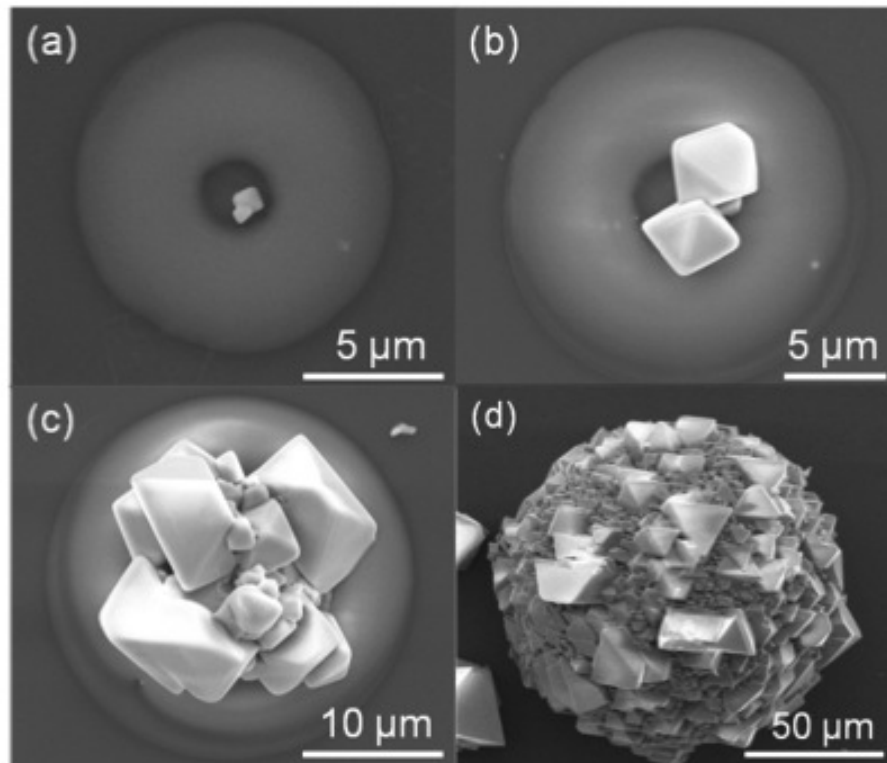
Por último, en las zonas próximas a  $450^\circ\text{C}$  y en su superficie aparecen estructuras planares con forma de triángulos equiláteros (figura 3.3 (c)).

La figura 3.4 consta de una serie de micrografías que muestran ejemplos de cristales octaédricos en diferentes fases de agregación, hasta una estructura compleja esférica. Los bloques finales, de unas decenas de micras de tamaño, constituidos por estas estructuras tienen tendencia a alcanzar forma esférica (figura 3.4 (d)). También se puede observar la presencia de un anillo de material segregado alrededor de las estructuras y en los primeros estadios de formación. Las imágenes indican que sus



**Figura 3.3:** Imágenes SEM de microestructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas en silicio en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $450^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ . (a) sustrato de silicio con estructuras individuales de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , (b) aglomeración de estas unidades formando bloques estructurales complejos y (c) detalle de una cara del bloque complejo.

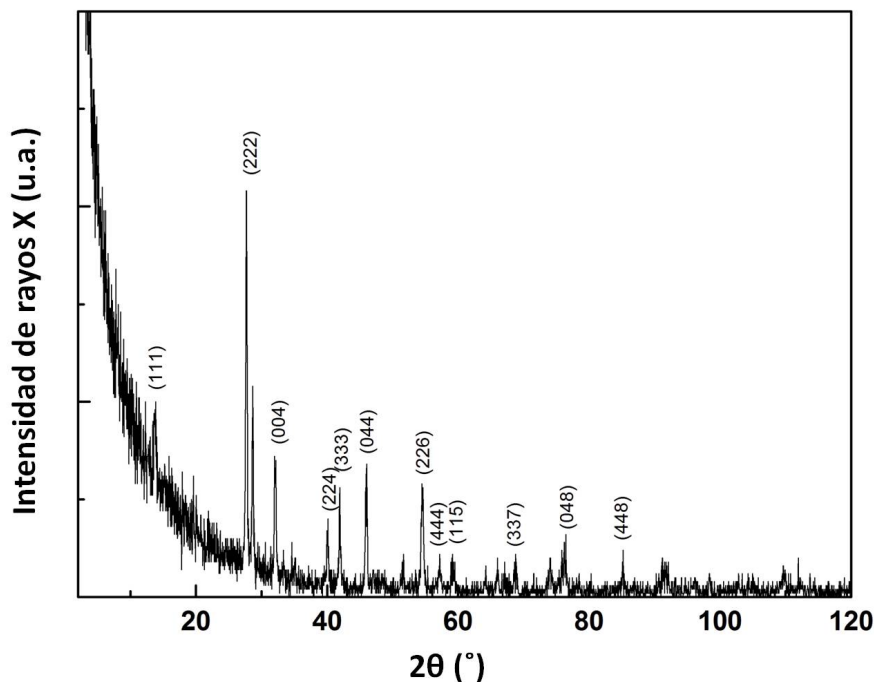
centros podrían ser puntos favorables para la nucleación. Además de la forma circular y la superficie suavizada libre de facetas, el aspecto en la imagen SEM de estos anillos sugiere tener una naturaleza no cristalina que podría servir de fuente de material durante el proceso de crecimiento de la estructura cristalina central.



**Figura 3.4:** (a), (b) y (c) Imágenes SEM de diferentes estadios de agregación de los cristales de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , las morfologías dominantes son piramidales y octaédricas. (d) Imagen SEM de una microesfera compuesta por octaedros.

Los resultados de difracción de rayos X de las muestras crecidas sobre silicio en este rango de temperaturas, muestran máximos correspondientes a la fase cúbica o senarmonita del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (JCPDS chart 00-005-0534) (figura 3.5 ). En la figura se indican los planos cristalinos que dan lugar a los máximos de difracción de la estructura cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Las medidas de difracción de rayos X implican la incidencia sobre la totalidad de la muestra dando una idea general sobre la estructura

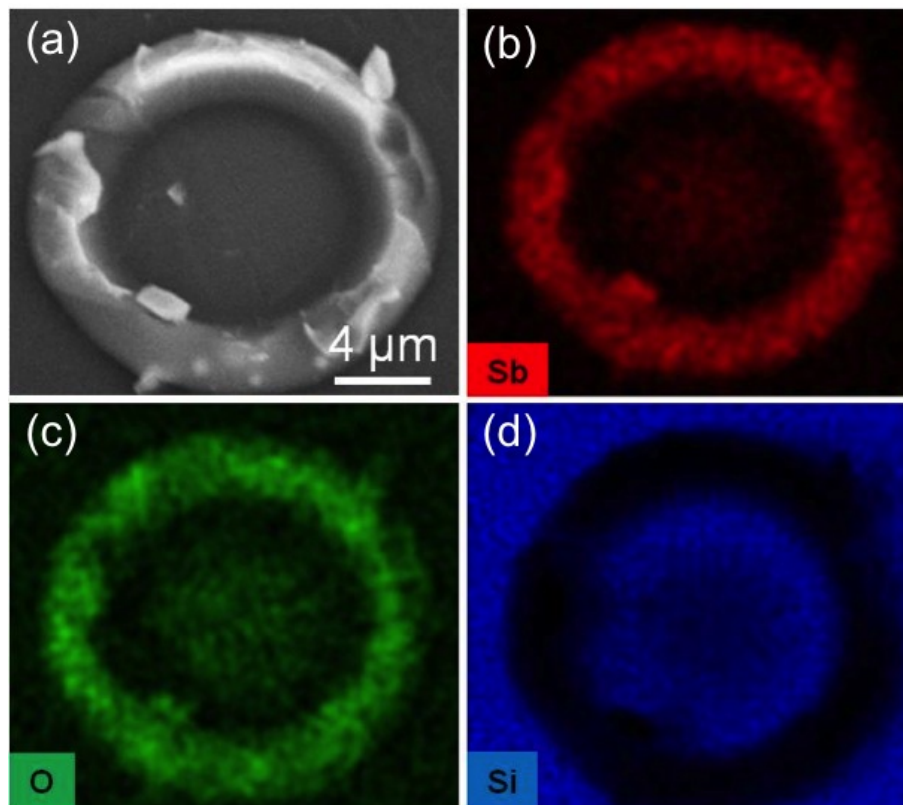
crystalina dominante, que en este caso es la cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.5:** Patrón de difracción XRD de las microestructuras finales crecidas en silicio. Los picos están indexados según la referencia (JCPDS chart 00-005-0534) y corresponden a la fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Hemos realizado un micro-análisis de rayos X con el objetivo de determinar la composición de estas estructuras. El micro análisis EDS permite realizar la cuantificación de los tantos por ciento atómicos de cada elemento mediante intensidades de las señales correspondientes al Sb y al O. Las medidas EDS en las estructuras octaédricas, piramidales y varillas muestran una relación de proporcionalidad Sb/O de 0,7 indicando que es trióxido de antimonio la estequiometría obtenida en el tratamiento, de acuerdo con las medidas de XRD. Por otra parte, las medidas locales de micro-EDS en los anillos primarios como los de la figura 3.4 muestran la presencia

de Sb y O, como se puede observar en el mapa de rayos X (figura 3.6) además de la señal de fondo propia del sustrato de silicio. En los anillos, se ha observado una relación estequiométrica Sb/O de 0,42. Este resultado es más cercano a otros óxidos de antimonio como el  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  o el  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ .



**Figura 3.6:** (a) Imagen SEM de un anillo en fase avanzada de formación realizado después de la extracción de su estructura. (b), (c) y (d) son las imágenes de EDS relativas a la concentración de cada elemento seleccionado. El contraste en la imagen SEM se debe a los cristales residuales de la estructura.

Con el objetivo de complementar la información proporcionada por el XRD y el EDS hemos estudiado la calidad cristalina de estas estructuras mediante el microanálisis Raman, de este modo se puede determinar tanto el grado de cristalinidad como la fase de las estructuras complejas (figura 3.7) y de los anillos de formación (figura 3.8).

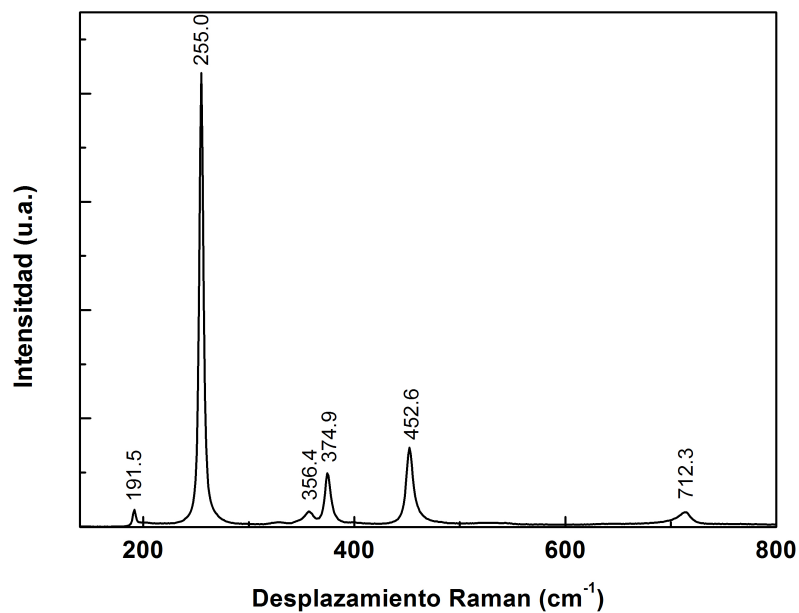


Figura 3.7: Espectro Raman de una estructura esférica compleja crecida en silicio.

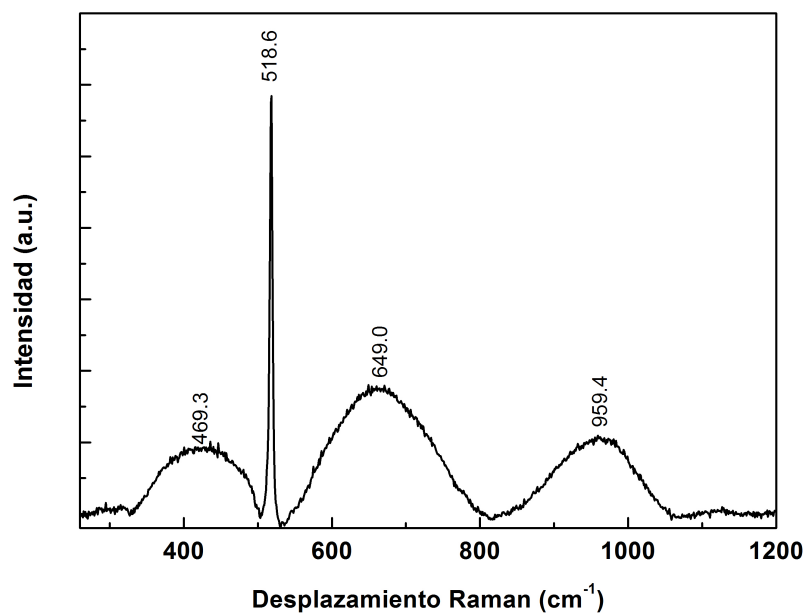


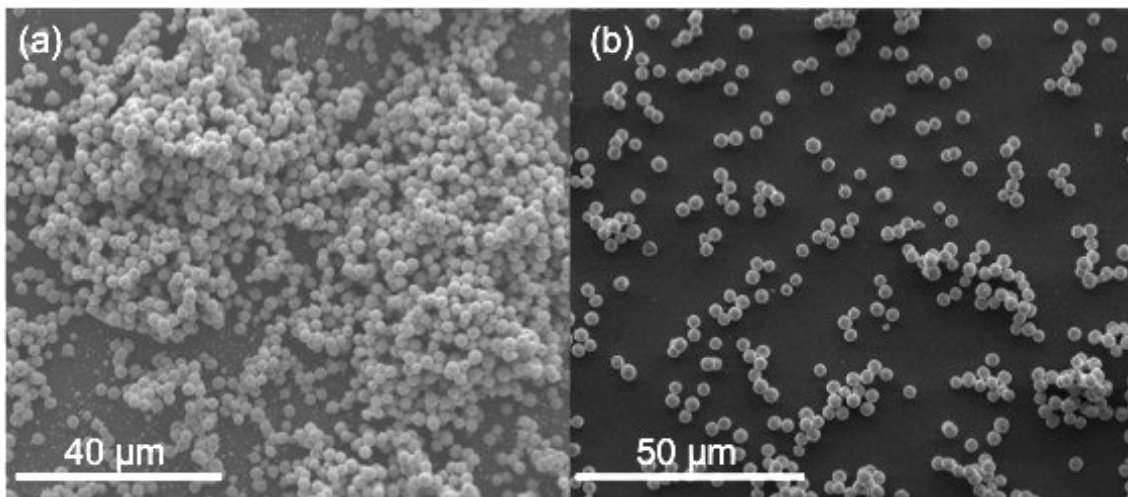
Figura 3.8: Espectro Raman de un anillo de formación.

El análisis micro-Raman de los cristales compactos de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidos en silicio muestra la presencia de picos bien definidos en el espectro en  $716\text{ cm}^{-1}$ ,  $453\text{ cm}^{-1}$ ,  $376\text{ cm}^{-1}$ ,  $358\text{ cm}^{-1}$ ,  $256\text{ cm}^{-1}$  y  $192\text{ cm}^{-1}$  (figura 3.7). La comparación directa de los modos obtenidos con investigaciones Raman teóricas y experimentales previas [61] [62] confirma la presencia de fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , de acuerdo con los resultados de XRD. Sin embargo en el espectro de la figura 3.8, obtenido sobre un anillo, sólo se observa una línea centrada en  $520\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al sustrato silicio además de tres bandas cuyos máximos están situados en  $466\text{ cm}^{-1}$ ,  $649\text{ cm}^{-1}$  y  $959\text{ cm}^{-1}$ . La anchura de las bandas confirma la naturaleza no cristalina de los anillos, a diferencia de las otras estructuras descritas. Así, los anillos de estructura desconocida podrían actuar como fuente de material que favorece el crecimiento debido al método VS.

### 3.2.2. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre silicio a bajas temperaturas ( $240^\circ\text{C}$ - $210^\circ\text{C}$ )

En este intervalo de temperaturas las estructuras características obtenidas en estos sustratos han sido micro y nano-esferas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , que crecen en mayor número en las zonas de la muestra más próximas a la fuente de flujo como muestran las figuras 3.9(a) y 3.9(b). Aunque su geometría sea esférica, como muestra la figura 3.11 (a), un análisis en detalle en el SEM muestra que contienen facetas planas en su superficie.

Hemos medido el tamaño (diámetro) de las esferas, y los resultados están representados en el histograma de la figura 3.10. En las zonas donde las estructuras esféricas están bien formadas se ha encontrado poca dispersión en su diámetro, resultando un valor medio en el caso de 225 muestras, de  $3\mu\text{m}$ .

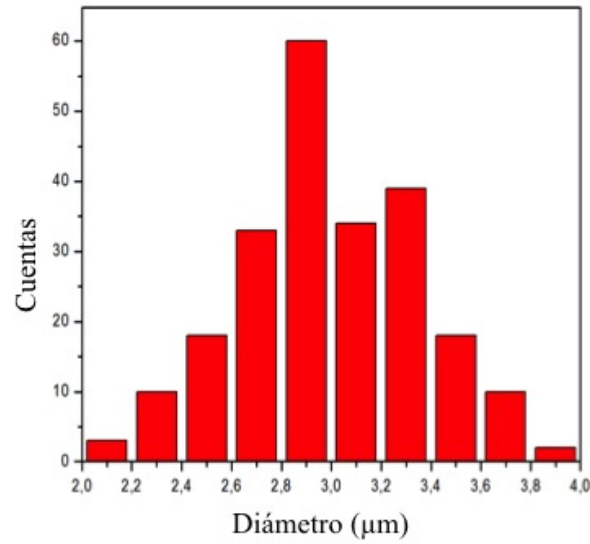


**Figura 3.9:** Imágenes SEM de microesferas crecidas sobre silicio a temperaturas en el rango de 240°C- 210°C.

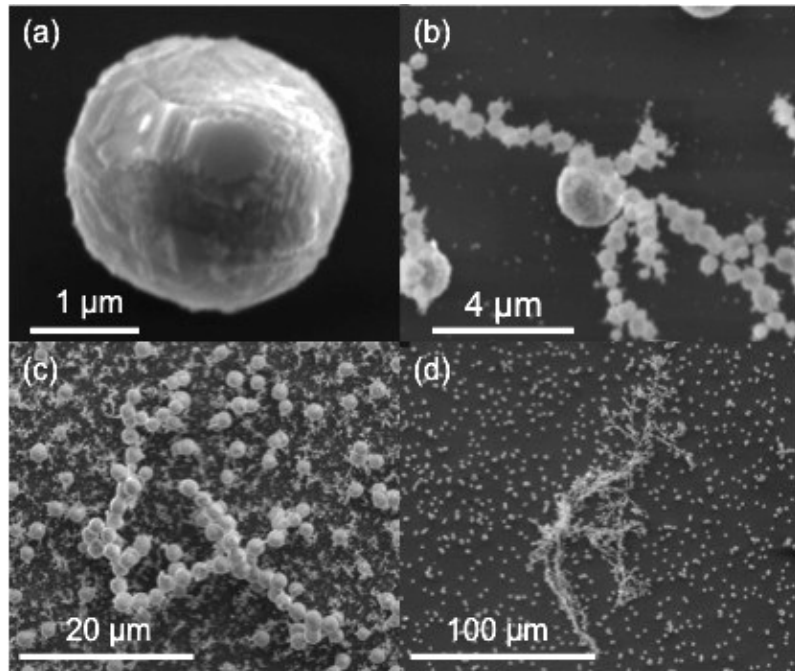
Sin embargo, en otras regiones, se han encontrado esferas de menor tamaño (figura 3.11 (a) y (b)) con diámetros comprendidos entre 200 y 600 nm mostrando una dispersión en su diámetro mayor con respecto a las esferas más grandes. Estas nano-esferas podrían ser las estructuras precursoras de las micro-esferas. Por lo general, las esferas aparecen distribuidas sobre la superficie de la muestra en cadenas o grupos ramificados entre restos de material segregado (figuras 3.11 (c) y (d)).

Las medidas de XRD en incidencia rasante indican la presencia de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica, de acuerdo con la temperatura de crecimiento en la que se encontraba el sustrato. En la figura 3.12 se representa el diagrama de XRD correspondiente, donde se indican los índices de los planos difractados.

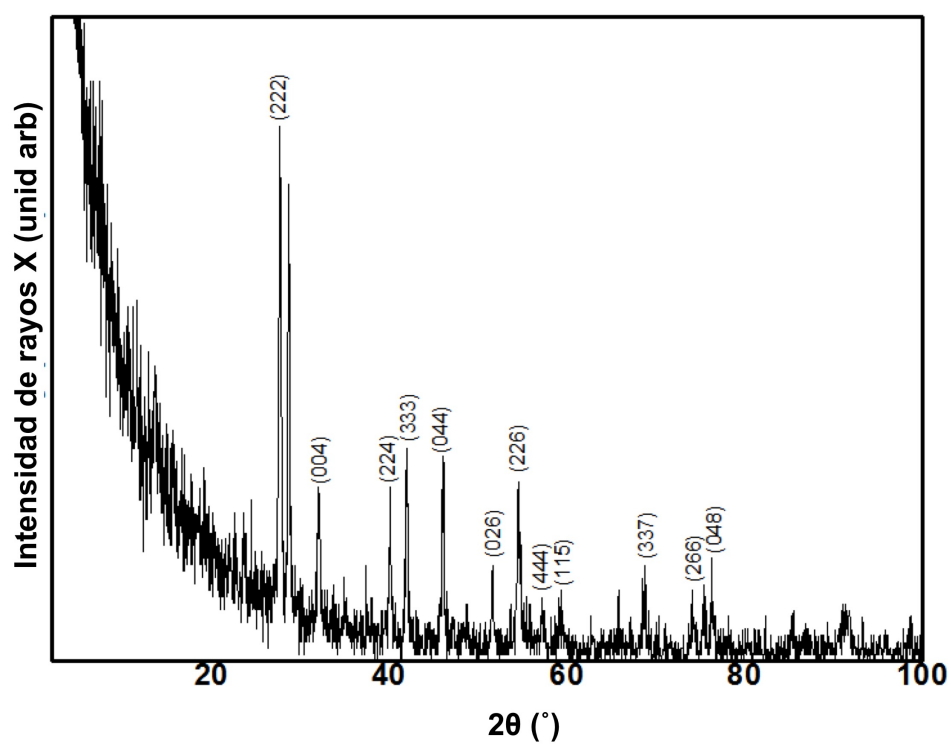
Con el objeto de conocer la microestructura interna de las nano-partículas esféricas de fase cúbica de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , se ha realizado un estudio de tomografía 3D en la Universidad de Cádiz por la Dra. Ana Hungría. El análisis de tomografía STEM HAADF (*Scanning Transmission Electron Microscopy High Angle Anular*



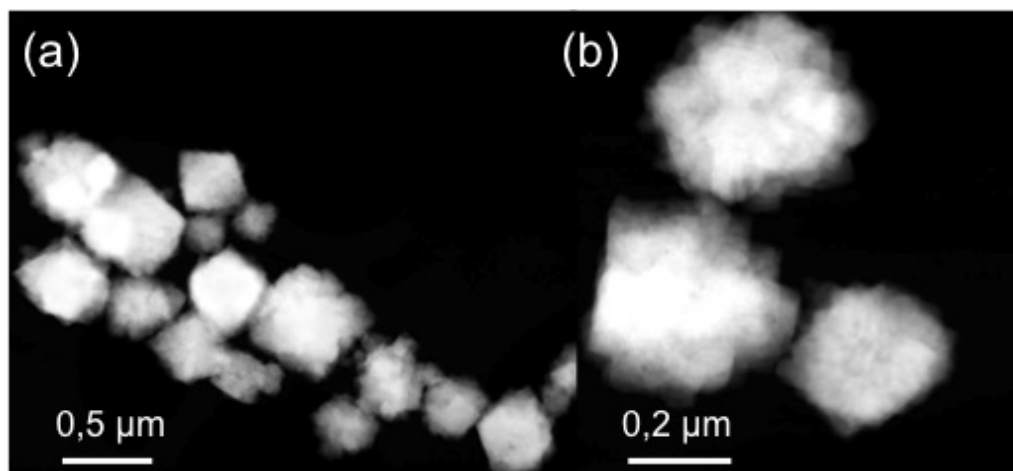
**Figura 3.10:** Histograma del diámetro de las esferas obtenido de 225 muestras.



**Figura 3.11:** (a) Detalle de una microesfera compacta, (b) área con esferas de diferente tamaño, (c) distribución dendrítica de microesferas y (d) distribución dendrítica de nanoesferas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.12:** Diagrama de XRD de las microesferas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas en silicio y en fase cúbica de acuerdo con la JCPDS chart 00-005-0534.

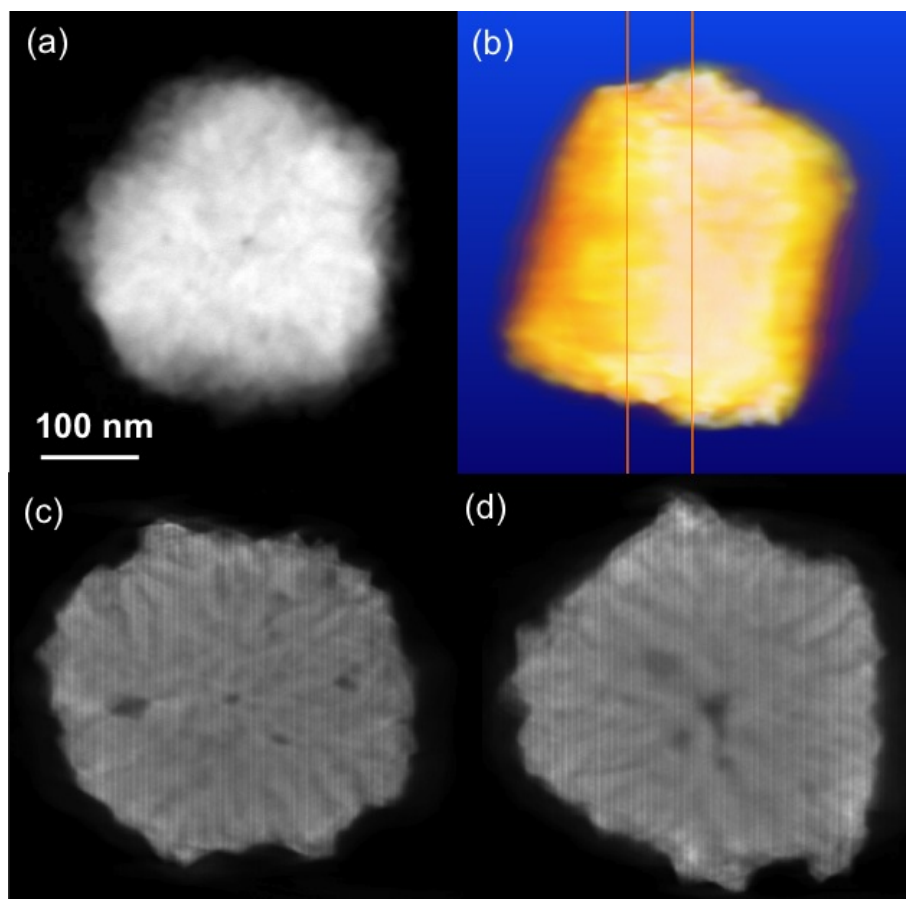


**Figura 3.13:** Imágenes STEM HAADF de las nanopartículas obtenidas en el intervalo de temperaturas 240°C- 210°C.

*Dark Field* ) es un método de reconstrucción tridimensional de alta resolución espacial, mediante imágenes de electrones dispersados con ángulos altos [63]. Se denominan imágenes de tomografía en campo oscuro, DF, y dan una idea de contraste en número atómico y cantidad de material presente en secciones de nanopartículas. Estas imágenes de DF de diferentes secciones transversales reconstruyen el volumen e interior de las nano-partículas.

Se demuestra que las nano-esferas, en estas dimensiones, resultan ser nanopartículas con morfología más próxima a la octaédrica que a la esférica como se observa en la imagen HAADF de la figura 3.13 (a). Las partículas presentan una superficie con aristas y vértices poliédricos en algunos casos y están formadas por aglomeraciones de cristales de menor tamaño como muestra el contraste de la figura 3.13 (b) de manera análoga a lo observado en otra escala para las esferas de la figura 3.4 (d).

Se ha realizado un análisis tomográfico de algunas de las nanopartículas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Mediante éste método han podido observar su morfología detalladamente y



**Figura 3.14:** (a) Reconstrucción tomográfica de una nano-partícula de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . (b) Reconstrucción tomográfica de la misma nano-partícula de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  rotada  $90^\circ$  donde se indican dos cortes transversales. (c) Imagen STEM de la sección transversal correspondiente al primer corte. (d) Imagen STEM de la sección transversal correspondiente al segundo corte.

las características interiores. Estas secciones han revelado tanto un alto grado de porosidad, como que sus facetas están distribuidas siguiendo una tendencia radial en su interior desde un poro central, como muestra el conjunto de imágenes de STEM resultado del análisis tomográfico de las figuras 3.14 (c) y (d) donde se muestran las secciones marcadas con líneas verticales 3.14 (b).

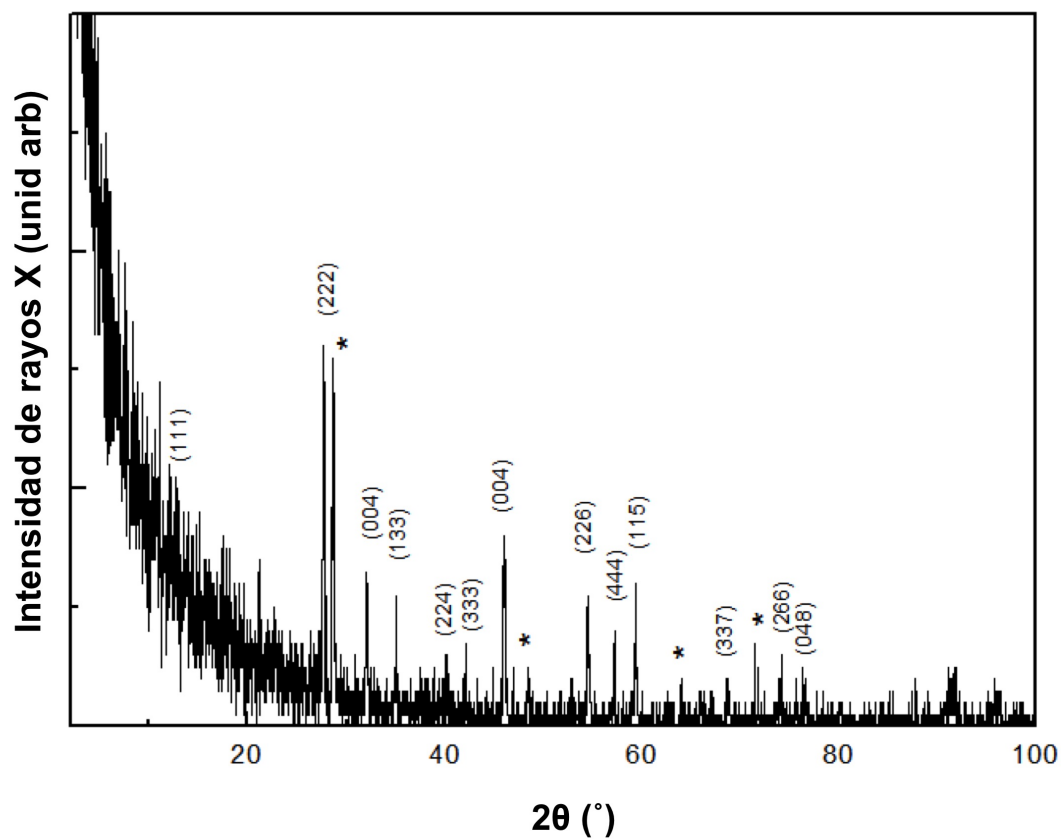
### 3.2.3. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre Sb compactado a altas temperaturas (450°C- 300°C)

Los otros sustratos utilizados en los tratamientos han sido discos formados por Sb en polvo compactado, sobre los que han crecido estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Estos sustratos se han situado en la zona del horno correspondiente a temperaturas comprendidas entre 450°C- 300°C. El tratamiento se ha realizado a 900°C durante una hora y bajo atmósfera dinámica de nitrógeno conservando las mismas condiciones de flujo de que en el caso de los sustratos de silicio. Después del tratamiento térmico, la superficie de la muestra aparece cubierta por distintas micro y nanoestructuras.

El análisis de XRD de la figura 3.15 indica la presencia de la fase cúbica o senarmonita del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Se han indexado los máximos de intensidad difractada según la JCPDS chart 00-005-0534, que corresponden con los planos cristalográficos de la fase cúbica. En el diagrama de XRD también hay picos pertenecientes a la señal de Sb romboédrico procedente del propio sustrato.

Las estructuras crecidas sobre los sustratos de Sb forman dominios con fronteras geométricas triangulares o aristas hexagonales, como muestra la figura 3.16 (a). Las caras de las estructuras están constituidas por nanotriángulos equiláteros de tamaños comprendidos entre 100 nm y 1  $\mu\text{m}$  (figuras 3.16 (c) y (d)). Al igual que en los sustratos de silicio monocristalino, se han formado bloques complejos en los bordes de la muestra constituidos por unidades triangulares y octaédricas (figura 3.16 (b)).

En las zonas más próximas a 300°C los triángulos equiláteros aumentan el tamaño y aparecen aislados o entre octaedros compactos de varios cientos de micras



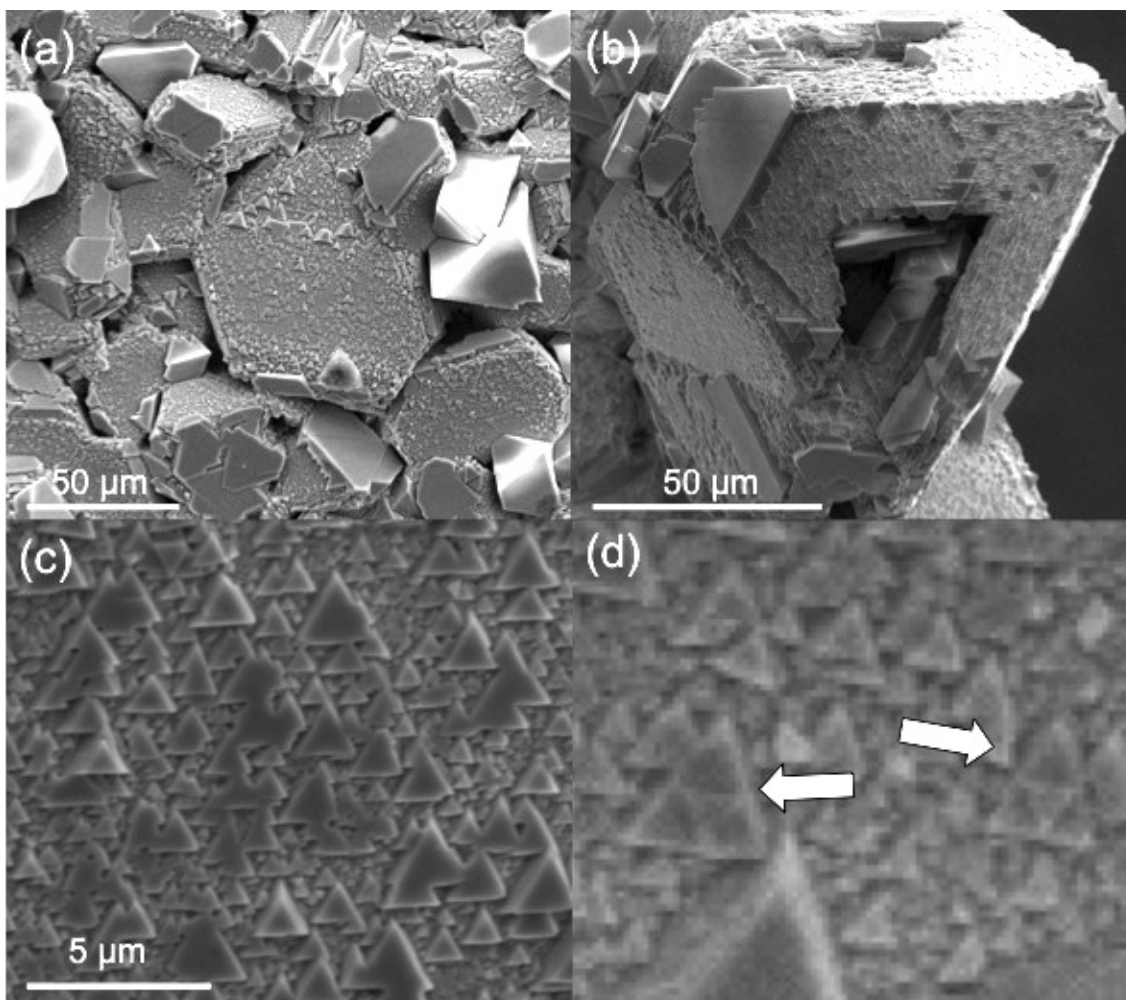
**Figura 3.15:** Diagrama de XRD en incidencia rasante de la muestra crecida sobre sustrato de Sb. Los picos señalados con asterisco pertenecen a la estructura romboédrica del Sb.

al igual que sucedía con las estructuras crecidas en silicio.

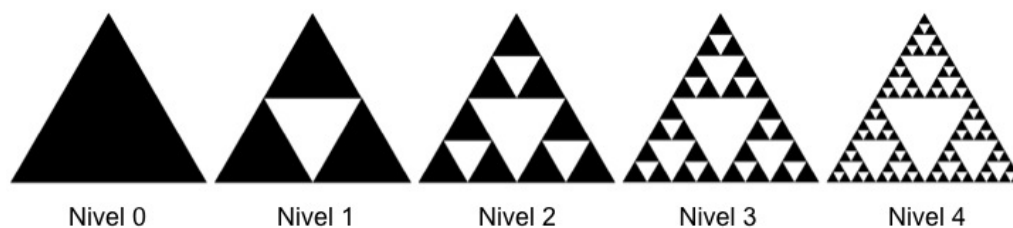
En un principio, la orientación común de todas estas estructuras planares y su disposición sugiere una autosemejanza entre los triángulos de distintas escalas. También hemos encontrado una estructura fractal del tipo Sierpinski [12], como se observa en la figura (figura 3.16 (d), donde se encuentran conjuntos triangulares que desarrollan y forman parte de triángulos más grandes. Un triángulo de Sierpinski se forma a partir de un triángulo equilátero dividido en 4 triángulos equiláteros menores, de los cuales, se extrae el central. El proceso se repite con todos los triángulos menores infinitamente como se observa en la figura 3.17 donde vienen indicados las fases o niveles de formación de este fractal bidimensional. Nuestras estructuras morfológicamente son comparables a los niveles 0 y 1 que conservan la dimensión fractal del triángulo de Sierpinski, sin embargo, no se han encontrado estructuras de niveles superiores que confirmen la dimensión fractal.

Para completar el estudio morfológico de la superficie a escala nanométrica, se han realizado medidas de topografía AFM en modo contacto en las que se confirman las similitudes entre las escalas nanométrica y micrométrica como muestra la serie de imágenes de la figura 3.18.

Se ha observado en el análisis AFM que la superficie de todas las estructuras está formada por capas de material que siguen un patrón triangular de hasta tamaños de centenas de nanómetros. Estos patrones están formados por triángulos equiláteros cuyas aristas son paralelas, dando una idea de orientación generalizada en las nanoestructuras dentro de las micrométricas ya descritas. Sin embargo, existen casos puntuales donde algunas de estas estructuras se encuentran invertidas en orientación e inscritas dentro de algún triángulo mayor como marca el contraste de la figura

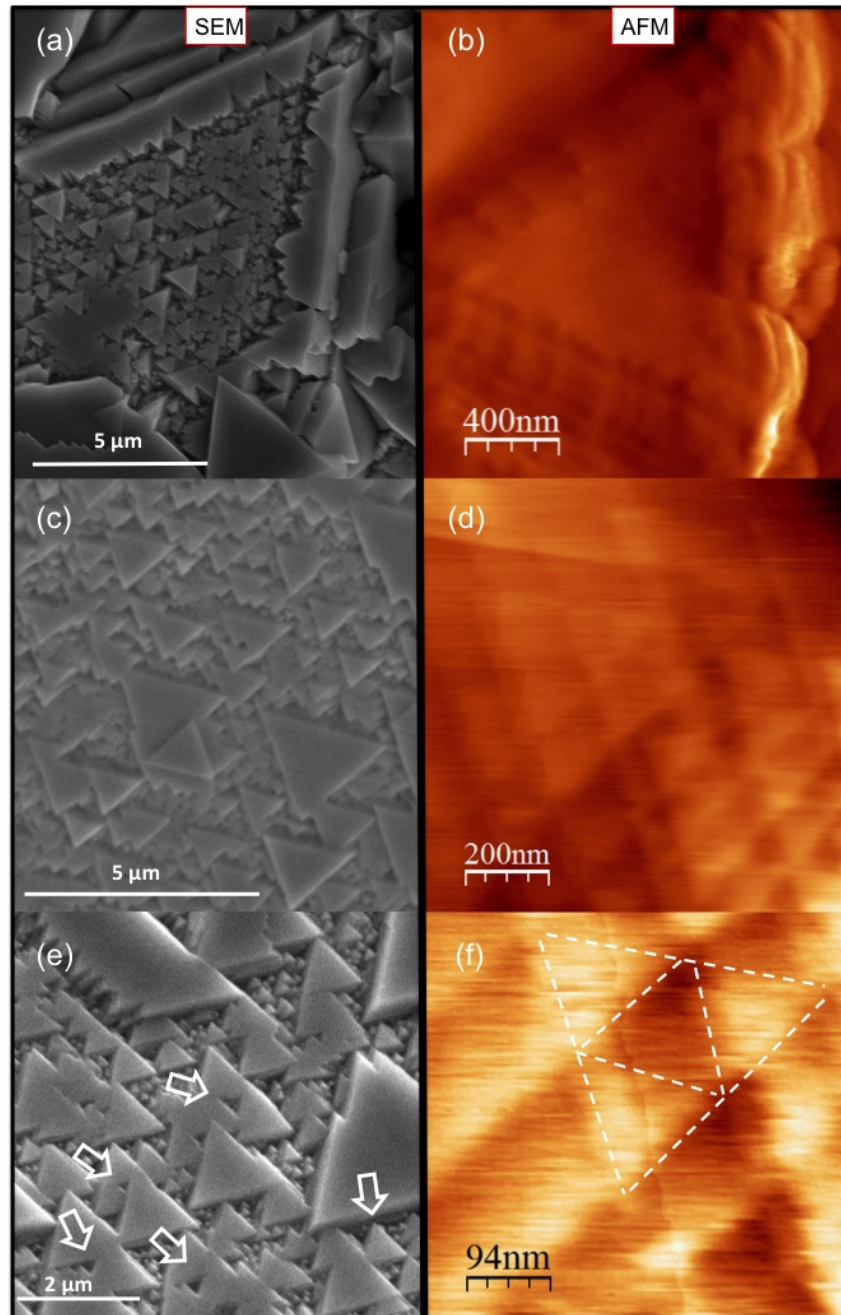


**Figura 3.16:** (a) Imagen SEM representativa de la superficie con estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas sobre Sb compactado. (b) Imagen SEM de una estructura compleja de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecida en borde de la muestra. (c) Imagen SEM de la superficie formada por micro y nano-estructuras triangulares. (d) Detalle de la imagen (d) mostrando estructuras fractales triangulares.



**Figura 3.17:** Niveles o fases de formación de un fractal triangular de Sierpinski.

3.18 (d). Este efecto se ha observado, además de en las estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de fase cúbica, en los triángulos de menor altura (figura 3.18 (f)).

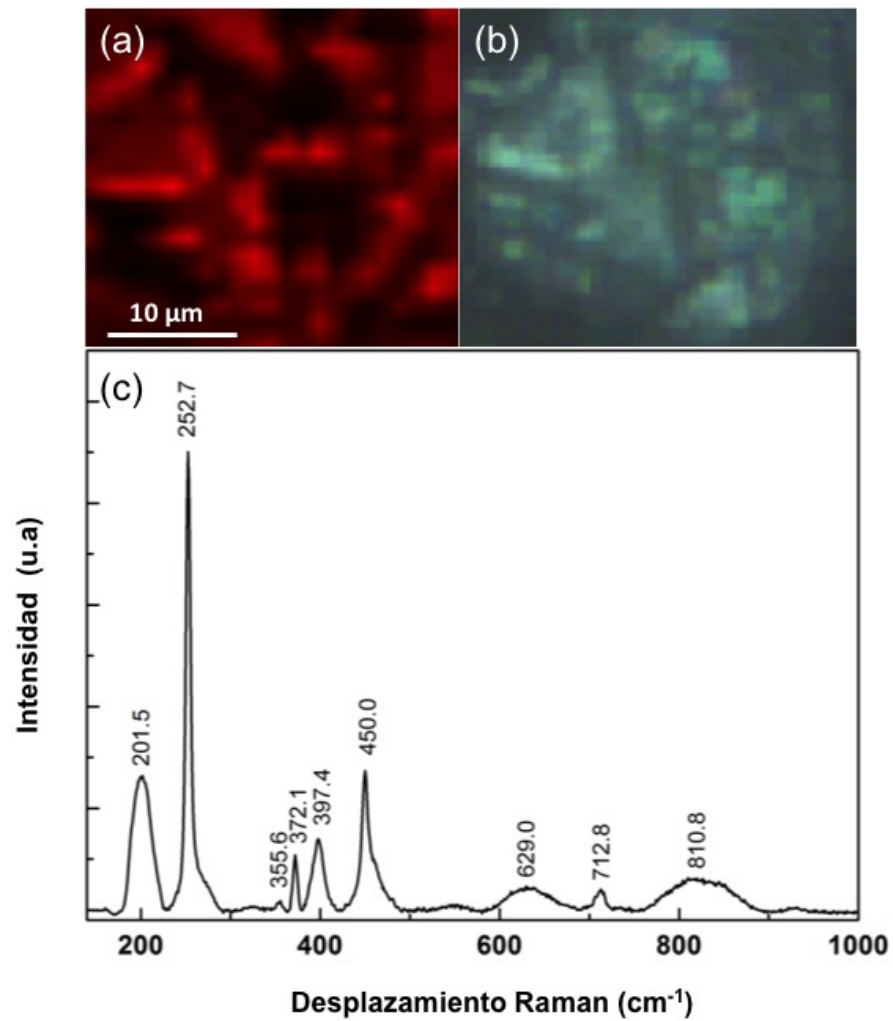


**Figura 3.18:** Serie de imágenes de SEM y de AFM de los triángulos de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en distintas escalas y con distintas técnicas.

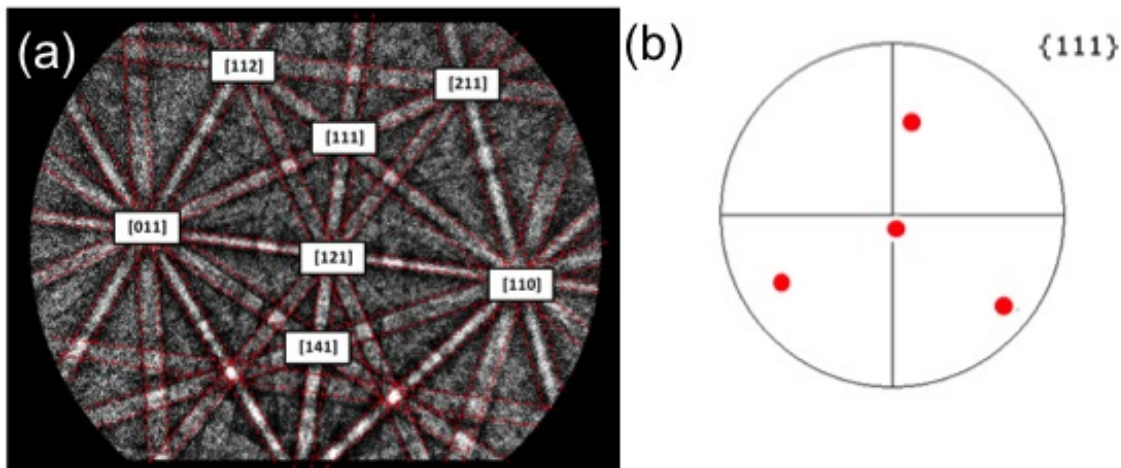
Después de la caracterización morfológica en ambas escalas, hemos analizado la calidad de la estructura cristalina mediante espectroscopía micro-Raman. La imagen de la figura 3.19 (a), obtenida de la señal de intensidad Raman del pico centrado en  $252,7 \text{ cm}^{-1}$  (de más intensidad), en el área mostrada en la imagen de la figura 3.19 (b), corrobora que las estructuras triangulares compactas pertenecen a la fase  $\alpha$  del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como se puede observar en los picos del espectro de la figura 3.19 (c). Este espectro pertenece a un punto de la imagen y sus picos coinciden con los obtenidos en las estructuras crecidas en silicio, salvo la aparición de dos centrados en  $454 \text{ cm}^{-1}$  y  $192 \text{ cm}^{-1}$  también propios de esta estructura [62].

Para identificar la orientación de los triángulos se ha utilizado la difracción de electrones retrodispersados. En las figuras 3.20 (a) y (b) se muestra el diagrama de bandas de Kikuchi y las proyecciones estereográficas de las distintas orientaciones, respectivamente de una estructura triangular de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Las bandas de Kikuchi muestran los planos cristalinos en los que ocurre la difracción y su intersección determina los ejes de zona, identificados en la figura 3.20 (c). De la proyección estereográfica según el plano (111), el corte en el origen en la correspondiente al plano (111) confirma que el eje de zona de la cara expuesta de la estructura triangular es el [111].

Después de la obtención de estos resultados en el crecimiento sobre sustrato de Sb, hemos realizado pruebas impurificando este metal con otros dos óxidos en pequeña proporción en peso. El interés en mezclar el sustrato de Sb compacto con otros óxidos no sólo se ha planteado como un método de dopado de las estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y así modificar las propiedades luminiscentes o electrónicas, sino que también se han analizado las posibles influencias de la presencia de impurezas en la morfología



**Figura 3.19:** (a) Imagen de la señal obtenida de la intensidad del pico Raman 252,7  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la imagen óptica (b). (c) Espectro Raman extraído del mapa.



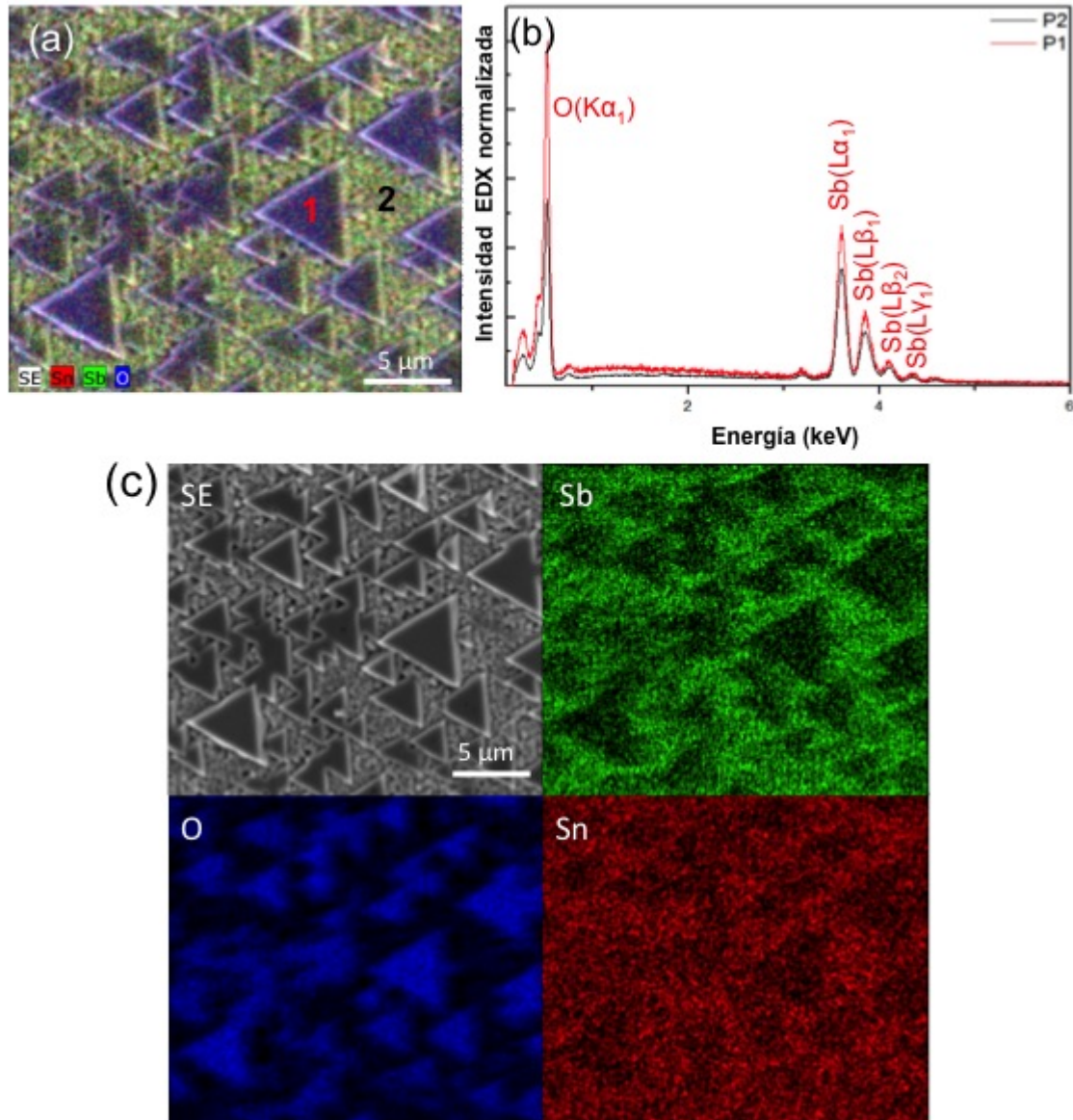
**Figura 3.20:** (a) Patrón de difracción donde se han identificado los planos difractados asociados a las líneas de Kikuchi de una estructura triangular de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . (b) Proyección estereográfica de la dirección cristalina  $\{111\}$ .

y en densidad de las estructuras obtenidas. Para ello, se ha añadido polvo de  $\text{SnO}_2$  y de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a los sustratos de Sb.

En el caso de la primera impureza, el  $\text{SnO}_2$ , se han mezclado los polvos de Sb y  $\text{SnO}_2$  en una proporción del 95 %-5 % en peso, antes del proceso de compactación del sustrato. Los sustratos se han colocado en el rango de temperaturas comprendido entre  $450^\circ\text{C}$ -  $300^\circ\text{C}$  y se ha procedido a aplicar el tratamiento térmico. Al igual que en el caso de puro Sb compactado, además de micro-estructuras octaédricas y piramidales, han crecido micro y nano-triángulos planares como revela la imagen de secundarios de la figura 3.21 (c).

El análisis EDX muestra que el Sn del sustrato se ha incorporado en las estructuras, con una concentración del 3% atómico (P1 en la figura 3.21 (a) y (b)). Además, la cuantificación muestra una proporción Sb/O de 0,71 correspondiente al  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en este punto de medida. Las medidas realizadas en las estructuras menores situadas entre los triángulos de mayor altura y tamaño (P2 en la figura 3.21 (a) y

(b)) han dado una cantidad de Sn de 1,7% atómico. Sin embargo, en la relación Sb/O, en este caso obtenemos 1 mostrando un exceso de Sb con respecto al  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

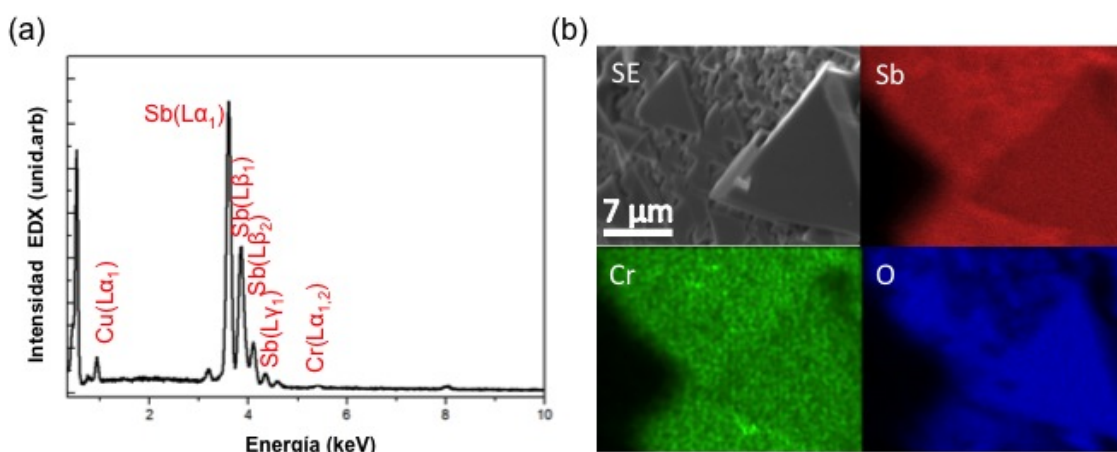


**Figura 3.21:** (a) Imagen con señales SEM y de rayos X característicos de cada elemento (Sb, O y Sn) superpuestas (b) Espectro de rayos X de los puntos 1 y 2, y (c) imagen SEM y mapas de los elementos Sb, O y Sn obtenidas a partir del microanálisis de rayos X.

El procedimiento con la segunda impureza utilizada, el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ha sido el mismo

en la preparación del sustrato y tratamiento térmico. La mezcla se ha realizado en una proporción de 95 % de Sb y 5 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en peso. No hay diferencia aparente entre las morfologías triangulares obtenidas con respecto a los sustratos de Sb y  $\text{Sb}(\text{SnO}_2)$ .

El análisis EDX este caso revela la incorporación de Cr como muestran el pico señalado en el espectro de la figura 3.22 (a) y la imagen correspondiente a la señal de rayos X del cromo 3.22 (b). La cuantización de estos resultados da una proporción de Cr del 4 % atómico.



**Figura 3.22:** (a) Espectro de rayos X de la estructura triangular de la imagen (SE), se encuentra señalado el pico correspondiente a la señal del Cr. (b) Imagen SEM y mapas de los elementos Sb, Cr y O obtenidas a partir del microanálisis de rayos X.

### 3.2.4. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre distintos sustratos a temperaturas medias ( $300^\circ\text{C}$ - $210^\circ\text{C}$ )

En esta subsección se van a tratar dos casos de crecimiento dentro del intervalo de temperaturas  $300^\circ\text{C}$ -  $210^\circ\text{C}$ , en dos tipos de sustrato debido a las similitudes entre las morfologías encontradas en ambos casos. En primer lugar, se examina el caso de

las estructuras crecidas sobre Sb compactado dentro de este rango de temperaturas y en segundo lugar el de las estructuras extraídas de la pared del tubo de cuarzo utilizado durante los tratamientos.

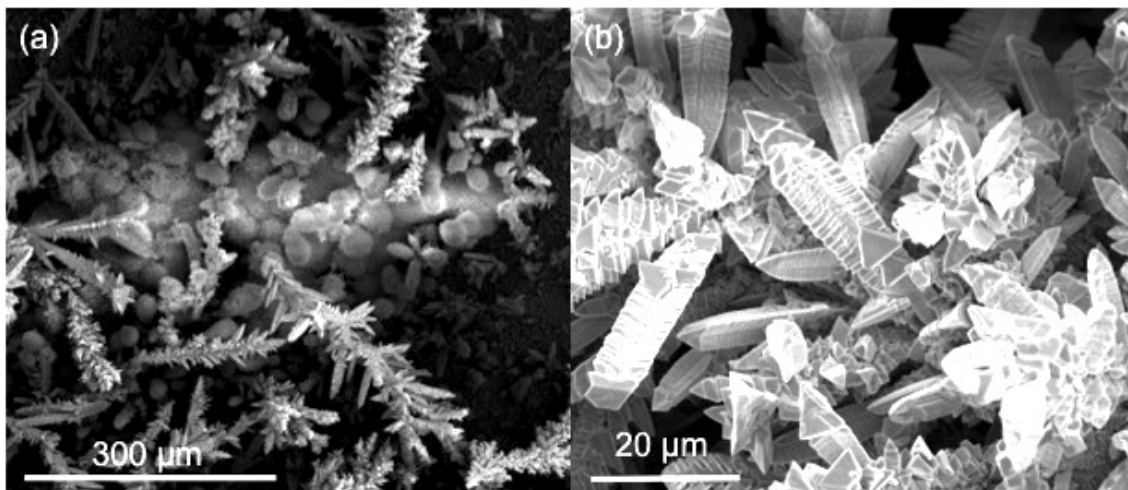
### **Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre Sb compactado**

En este intervalo de temperaturas las morfologías crecidas en Sb muestran un mayor grado de complejidad en comparación con los tratamientos realizados a mayor temperatura. El tamaño de las estructuras ramificadas de tipo dendrítico puede alcanzar centenas de micras como se observa en la figura 3.23 (a). Las ramas están constituidas por estructuras piramidales y triangulares, como se muestra en la figura 3.23 (b).

Estas aglomeraciones de microestructuras han resultado estar poco adheridas al sustrato que en este caso aparece cubierto por una capa de material aparentemente amorfo entre el sustrato y las estructuras (figura 3.23 (a)). Las estructuras parecen tener su inicio en este material lo que podría indicar que las partículas por las que está formado actúan como precursores o centros de nucleación de las estructuras obtenidas.

En la subsección siguiente se discutirá la estructura cristalina de estas microestructuras similares a un tipo de las halladas adheridas al tubo de cuarzo del horno utilizado en el tratamiento térmico. Estas estructuras han crecido de manera simultánea a las crecidas en el sustrato de Sb formando un anillo de material depositado en el tubo de la misma naturaleza que la sustancia encontrada entre el sustrato de Sb y las estructuras dendríticas ramificadas. El hecho de que se desarrollen en las mismas temperaturas junto con la supuesta procedencia de agregados amorfos de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  posibilitaría la obtención de estas estructuras en cualquier tipo de superficie

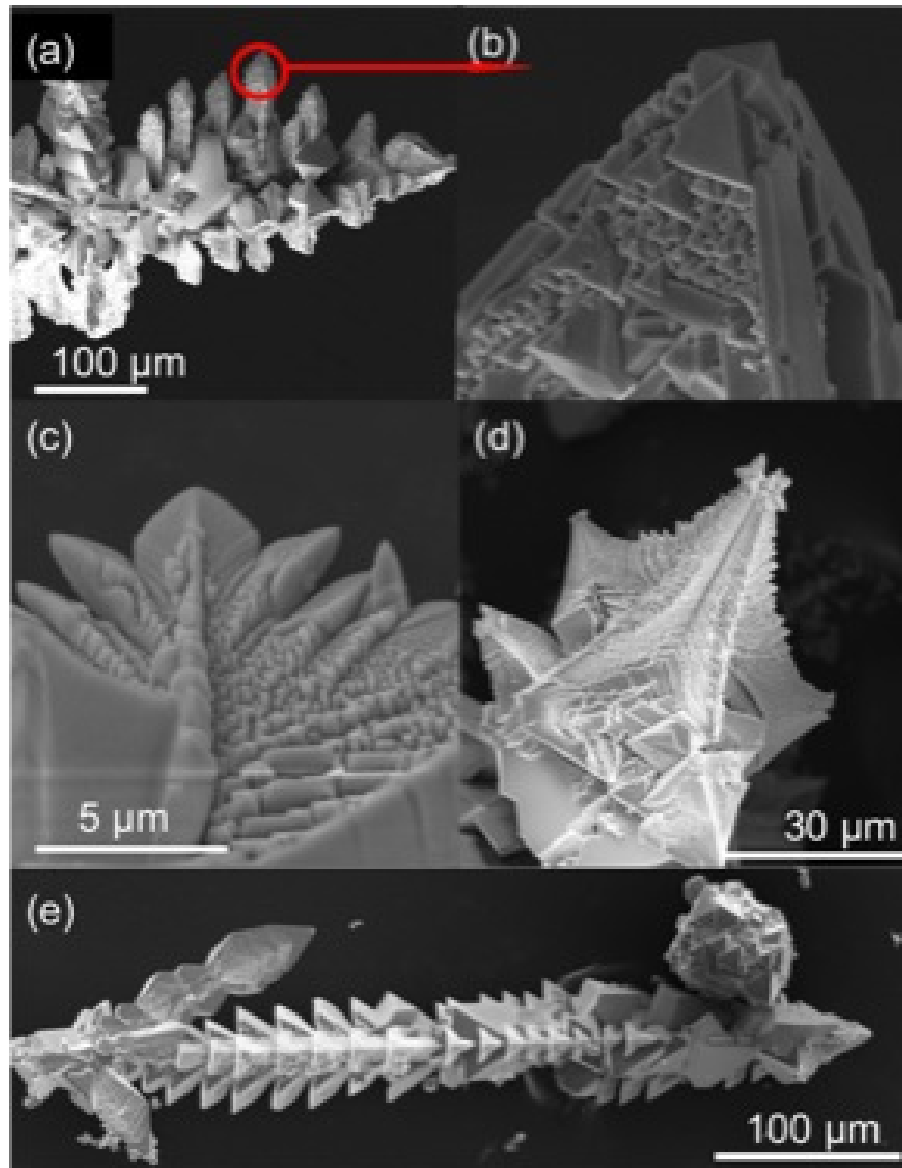
mediante el método VS.



**Figura 3.23:** Imágenes SEM de las micro-estructuras ramificadas crecidas a bajas temperaturas ( $210^{\circ}\text{C}$  - $240^{\circ}\text{C}$ ) en sustratos de antimonio compactado. (a) Imagen SEM de una visión global. (b) Detalle de las ramas mostrando cristales piramidales en bloque.

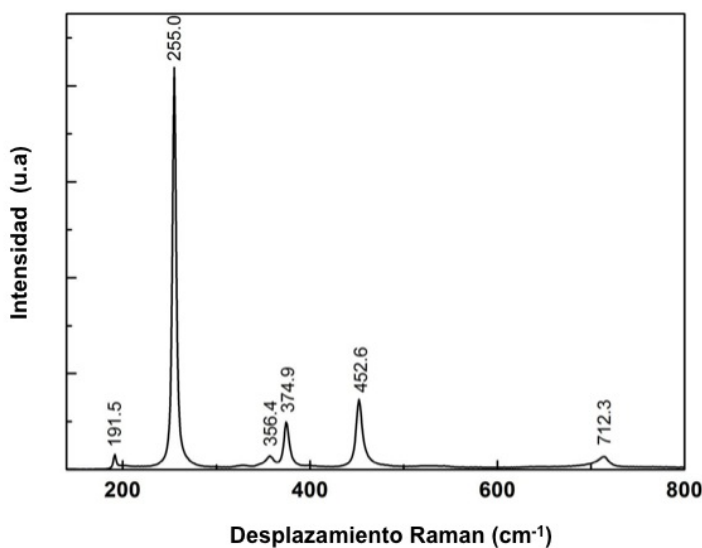
### Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas sobre el tubo del horno

Se han extraído estructuras crecidas en las paredes del tubo de cuarzo utilizado en los tratamientos bajo las mismas condiciones de temperatura en las que se sitúan los sustratos. El problema en este caso es la dificultad para determinar la temperatura de crecimiento de estas estructuras al generarse en las paredes interiores. Aún así se ha estimado que está aproximadamente dentro del rango de  $250^{\circ}\text{C}$  - $300^{\circ}\text{C}$  de acuerdo con lo obtenido en los sustratos en esas temperaturas. Muchas de estas estructuras muestran aspectos morfológicos tanto fractales como dendríticos como se puede observar en las figuras 3.24(a) y (b) que corresponden a estructuras obtenidas a temperaturas más altas dentro del intervalo (más próximas a  $300^{\circ}\text{C}$ ). También, se han formado estructuras de morfologías con mayor grado de complejidad como se muestra en las figuras 3.24 (c), (d) y (e) pertenecientes a extremos de diferentes ramas encontradas a lo largo del rango.



**Figura 3.24:** (a) Imagen SEM de una estructura dendrítica y fractal crecida en el tubo de cuarzo. (b) Detalle de la zona marcada. (c), (d) y (e) Ejemplos de estructuras complejas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  extraídas del tubo en una zona de baja temperatura.

Los resultados de micro-análisis Raman muestran la presencia de los mismos modos de vibración encontrados en las estructuras crecidas sobre silicio. Así, aparecen picos centrados en  $191.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $255.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $356.9\text{ cm}^{-1}$ ,  $374.9\text{ cm}^{-1}$ ,  $452.6\text{ cm}^{-1}$  y  $712.3\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . La definición de los picos Raman en el espectro muestra un alto grado de cristalinidad en estas estructuras.



**Figura 3.25:** Espectro Raman de las estructuras dendríticas ramificadas crecidas en el tubo de cuarzo.

En los sustratos de Sb compactado tratados en el rango de temperaturas comprendido entre  $300^{\circ}\text{C}$ -  $210^{\circ}\text{C}$  se da el crecimiento dendrítico de estructuras ramificadas formadas por bloques complejos de cristales cúbicos de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  triangulares y octaédricos, como se observa en la figura 3.23. Existen estudios que describen la transición de crecimiento fractal a dendrítico en función de los parámetros involucrados como pueden ser el flujo y la temperatura [64]. En concreto, H. Brune y colaboradores [65] han llevado a cabo el estudio mediante la agregación de plata

evaporada en atmósfera dinámica. Concluyeron que un incremento en el flujo, deriva en un incremento del material depositado y como consecuencia en un incremento de la velocidad de crecimiento del material causando una transición de fractal a dendrita en las estructuras. Afirman también, que pequeños cambios de temperatura no deberían afectar este proceso.

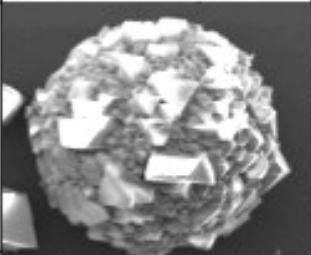
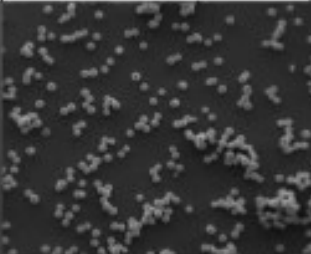
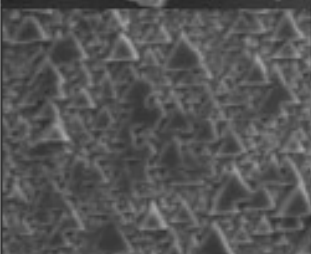

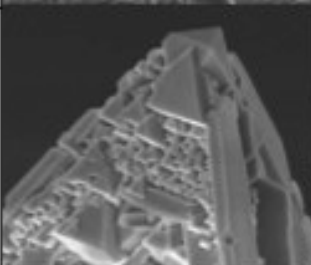
En nuestro caso, la transición de fractal a dendrita no puede atribuirse a cambios en el flujo ya que ambos tipos de estructura han crecido en un mismo tratamiento térmico escalonado en flujo. Se puede afirmar que las estructuras fractales y dendríticas han estado sometidas a las mismas condiciones de flujo, el único parámetro que las diferencia es la temperatura del sustrato que, en el caso de las estructuras fractales es 30°C superior a la temperatura donde se han dado las dendritas.

### 3.3. Conclusiones

Hemos conseguido la síntesis de micro y nano estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de fase cúbica con distintas morfologías mediante un método de evaporación de Sb, sin utilizar catalizadores. De este modo hemos obtenido aglomerados esféricos de nano pirámides y octaedros, microesferas y conjuntos dendríticos y fractales de la fase cúbica de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . La temperatura del sustrato ha resultado ser un parámetro clave en el desarrollo de las distintas morfologías de la fase cúbica, permitiendo así, la reproducibilidad de las mismas.

En la tabla de la figura 3.26 se muestran las morfologías representativas crecidas en los sustratos utilizados con sus respectivas temperaturas de crecimiento.

En los sustratos de silicio se ha hallado una influencia de la temperatura del

Temperatura del sustrato	→	
Tipo de sustrato	450°C-300°C	300°C-210°C
Silicio monocristalino		
Sb en polvo compactado		
Tubo de cuarzo		

**Figura 3.26:** Tabla esquema de los resultados de crecimiento, mediante el método VS, en morfología de estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de fase cúbica según el tipo de sustrato

sustrato sobre la morfología lo que permite un amplio rango de posibles aplicaciones para este tipo de estructuras. Las microesferas crecidas a 210 °C presentan tener poca dispersión con respecto al diámetro medio de 3  $\mu\text{m}$  y una distribución uniforme de las estructuras por lo que podrían tener interés en el campo de los cristales fotónicos. Además poseen la característica de ser estructuras porosas lo que favorece la difusión de gases en su interior para posibles aplicaciones como sensores [66].

En los casos de las estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas a mayor temperatura (450 °C), como son las aglomeraciones esféricas formadas por octaedros crecidas en silicio, se han encontrado micro-anillos de material depositado. El microanálisis Raman realizado sobre estos anillos ha revelado un bajo grado de cristalinidad. Por otra parte, mediante el microanálisis EDS se ha detectado un desajuste estequiométrico con respecto a las proporciones atómicas de Sb y O en el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  donde en este caso la relación Sb/O es más propia de estequiometrías como el  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  o el  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ . De hecho, hay estudios que afirman la coexistencia del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (en ambas fases) y el  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  [10]

Los triángulos planares crecidos sobre Sb de tamaños micro y nanométricos han mostrado tener en general alta simetría. En el caso de los nanotriángulos situados entre microtriángulos compactos, ocurre algo similar al caso de los microanillos de formación en las estructuras crecidas sobre silicio. Así se da una relación estequiométrica 1:1 para el Sb y el O, en este caso el exceso de antimonio puede venir del propio sustrato. Este exceso de Sb podría darse también si hubiera coexistencia de fases.

La morfología de las microestructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  es un factor decisivo en sus posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Por ejemplo, las formas regu-

lares como esferas o poliedros pueden actuar como microcavidades ópticas debido a su simetría, como ya se ha demostrado en otros óxidos microestructurados [67] [68] y como se ve en el capítulo 4 para el caso del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica. Además, otra característica de la morfología de estas estructuras es que su simetría persiste a medida que se reduce la escala, pudiendo ampliar el rango de operación de muchos procesos físicos delimitados por sus dimensiones críticas.

Otro factor de interés encontrado en la morfología de los micro y nano triángulos planares de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica ha sido su disposición dentro del marco del fractal de Sierpinski. El crecimiento de estas estructuras es un fenómeno autoinducido y su estudio detallado podría dar lugar a la síntesis de estructuras de fractales triangulares de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de niveles superiores.

Con respecto a las estructuras crecidas a menor temperatura en sustrato de Sb y en las paredes del tubo (dentro del intervalo  $300^\circ\text{C}$ - $210^\circ\text{C}$ ), se han encontrado estructuras de tipo fractal, dendrítico y mixtas, en las cuales, las condiciones de atmósfera dinámica no han influido. Por otra parte, el hecho de que hayan crecido en las paredes del tubo de cuarzo indica que el sustrato no es influyente en la transición dendrítico-fractal. Ambos hechos se pueden considerar como indicativos de que esta transición está dominada principalmente por la temperatura de crecimiento.

En cuanto a los sustratos de Sb mezclados con otros compuestos como el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o el  $\text{SnO}_2$ , según el microanálisis EDX, Tanto el Cr como el Sn se han incorporado en las estructuras compactas tratadas a altas temperaturas o al sustrato (mezcla) como triángulos y octaedros. Por ello resultaría interesante ampliar el análisis con el estudio de las propiedades luminiscentes de las estructuras. No se ha observado un cambio aparente en la morfología de las estructuras cúbicas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , obtenidas

en este trabajo debido a la incorporación de impurezas de Cr o Sn.



# Capítulo 4

## Luminiscencia y resonancias ópticas de micro y nano-triángulos de $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Hasta el momento, apenas se han realizado estudios sobre las propiedades ópticas del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  tanto nanoestructurado como en material masivo. Existe un número reducido de artículos referentes a las propiedades de fotoluminiscencia de este óxido en fase ortorrómbica [48] [6] [69], probablemente debido a su baja eficiencia en la emisión de luz (eficiencia cuántica), como se discutirá en el capítulo 5. Además, no se ha encontrado ningún estudio sobre catodoluminiscencia en la bibliografía del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

En este capítulo estudiamos las propiedades de luminiscencia de las estructuras triangulares de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica que hemos tratado en el capítulo 3. También, exploramos su potencial para ser usadas como cavidades ópticas en relación con la

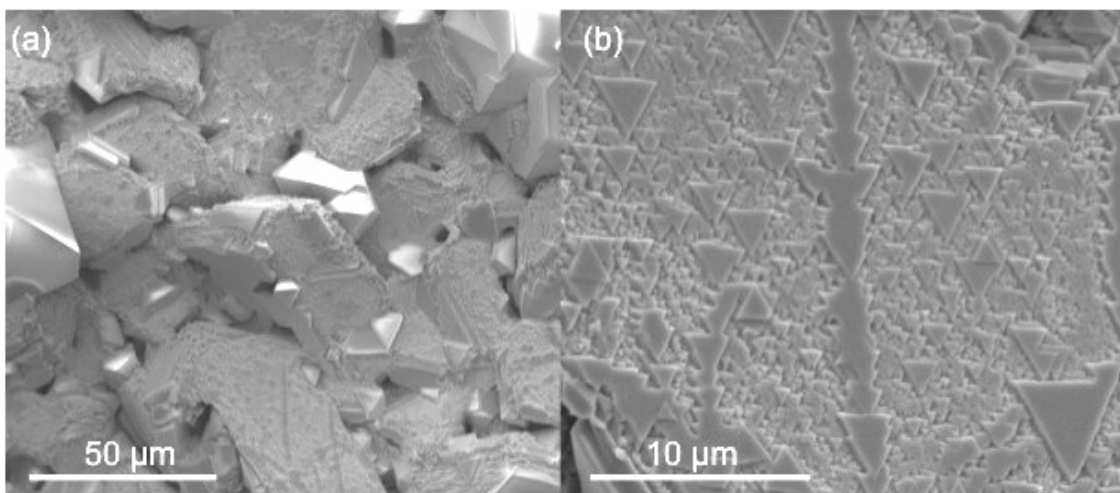
80

---

morfología y las dimensiones obtenidas a partir del método VS. Para ello, hemos utilizado las técnicas de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia tanto en modo imagen como en modo espectros.

## 4.1. Catodoluminiscencia

Las estructuras planas triangulares sintetizadas por el método VS descritas en el capítulo 3 (figura 4.1) pertenecen a la fase cúbica del  $Sb_2O_3$  según los resultados de micro-Raman, EBSD y XRD. En este apartado utilizamos la CL para ampliar información sobre esta fase y sus propiedades de luminiscencia relacionadas con sus estados electrónicos realizando un análisis de los espectros en el rango de temperaturas de 100 a 300 K. También estudiamos el comportamiento de esta fase y sus defectos relacionados mediante recocidos a distintas temperaturas.



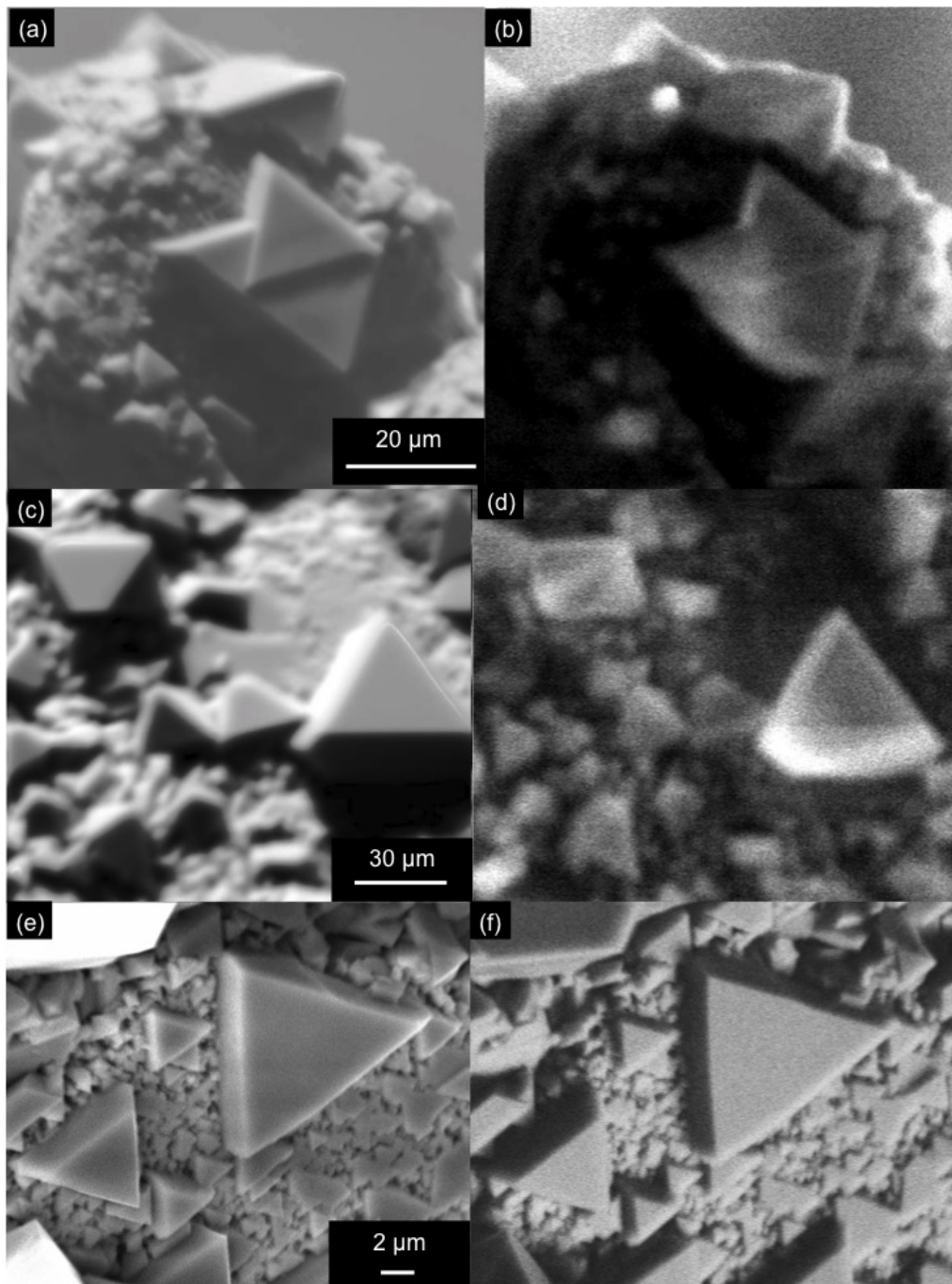
**Figura 4.1:** Imágenes SEM de las estructuras de  $Sb_2O_3$  más representativas en las que se ha realizado el análisis de luminiscencia.

Las condiciones de medida adecuadas en el SEM para realizar el análisis de CL son intensidades de corriente del haz de electrones del orden de microamperios

y un potencial de aceleración de 30 kV. Las medidas de CL se han llevado a cabo en el rango de temperaturas de 100 a 300 K. Para ello, se ha utilizado un circuito de refrigeración con nitrógeno gas, enfriado con nitrógeno líquido con un controlador de temperatura, que nos permite conocer la temperatura de las muestras durante la adquisición de espectros de CL. La luminiscencia, al igual que otras propiedades de los semiconductores, depende en gran medida de la temperatura. Variaciones de la temperatura provocan cambios en la interacción electrón-fonón, además de variaciones en las bandas de energía dependientes de la estructura de la red cristalina. Al bajar la temperatura de la muestra se favorece la eficiencia de los procesos de recombinación radiativa frente a los no radiativos, aumentando la intensidad y sensibilidad de la CL.

Se han obtenido imágenes de CL en las muestras crecidas sobre sustrato de Sb a 450°C con el fin de observar alguna posible distribución espacial de los centros luminiscentes. Las figuras 4.2 (a), (c) y (e) muestran las imágenes SEM de regiones que contienen micro y nano triángulos mientras que las imágenes de las figuras 4.2 (b), (d) y (f) corresponden a las imágenes de emisión de CL. Las imágenes de CL reflejan la topografía de la muestra en la que se puede apreciar que las caras de los triángulos presentan una emisión uniforme.

Los espectros de CL más representativos de las estructuras de  $Sb_2O_3$  crecidas sobre Sb, obtenidos bajo estas condiciones se pueden observar en la figura 4.3 donde se muestran los espectros desde 110 K hasta 175 K. A temperaturas mayores la intensidad de señal es débil y no permite obtener espectros fiables. La característica común en todos los espectros realizados a distintas temperaturas, es la existencia de dos bandas de emisión principales, una situada en la región violeta-ultravioleta

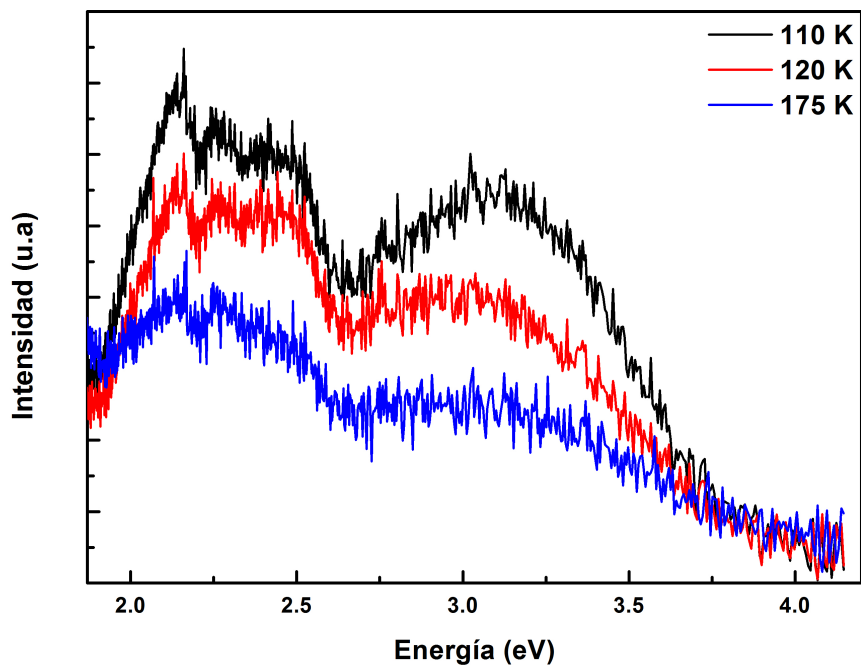


**Figura 4.2:** (a), (c) y (e) Imágenes de electrones secundarios de micro-estructuras triangulares de  $Sb_2O_3$ . (b), (d) y (f) Imágenes de CL de las mismas regiones realizadas a 110K.

(centrada en 3.1 eV) y la otra en la región visible del espectro entre 2.0 y 2.5 eV (banda verde-amarilla), de mayor intensidad y formada, a su vez, por tres componentes de emisión centradas en 2.11 eV, 2.27 eV y 2.46 eV. Se puede observar como aumenta la intensidad de emisión de ambas bandas a medida que la temperatura disminuye.

El óxido de antimonio es un semiconductor de intervalo de energías prohibidas indirecto, por lo que tiene poca eficiencia luminiscente en energías cerca del borde de banda [70] [71]. Tigau y colaboradores han llevado a cabo medidas de absorción óptica en láminas delgadas de  $Sb_2O_3$  cúbico obteniendo un intervalo de energías prohibido indirecto comprendido entre 3.71-3.98 eV [2]. Por otra parte, existen referencias que demuestran la baja eficiencia de emisión de borde de banda del  $Sb_2O_3$ . En nuestro caso, los resultados experimentales están de acuerdo con estos estudios ya que no se da este tipo de emisión banda a banda.

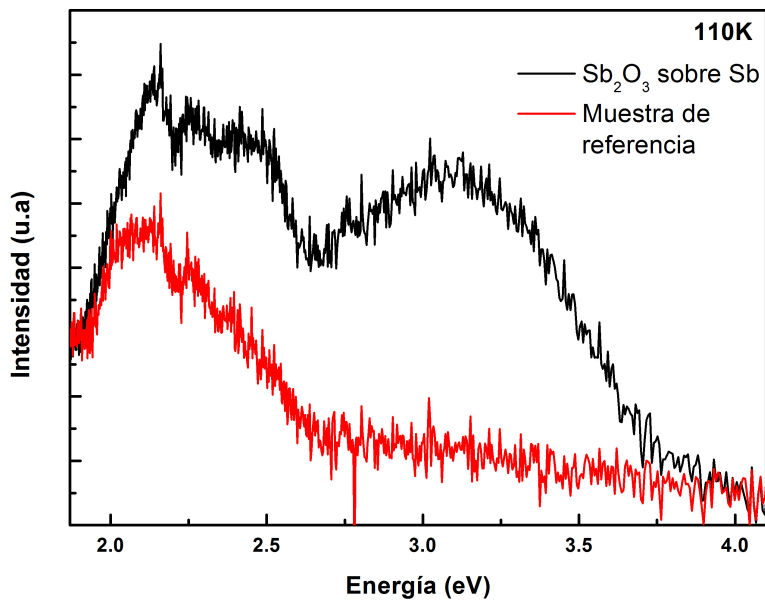
Con el fin de estudiar el origen de la emisión de las microestructuras de  $Sb_2O_3$ , se han realizado como referencia medidas de CL de polvos de  $Sb_2O_3$  con fase senarmonita compactados sin tratar térmicamente. La figura 4.4 presenta los espectros de CL a 100 K de las microestructuras de  $Sb_2O_3$  y de la muestra de referencia. El espectro de CL del  $Sb_2O_3$  de referencia posee una banda ancha verde-amarilla comprendida entre 2.0 y 2.5 eV, cuya forma está compuesta por tres componentes de emisión. En cuanto a la muestra crecida sobre sustrato de Sb, se observa la banda verde-amarilla, al igual que en la de referencia, además de otra banda centrada en 3.1 eV (banda UV). La emisión de CL de la muestra microestructurada, tiene un color blanco, vista con el ojo, debido a la superposición de las bandas mencionadas. Las diferencias entre la emisión de las micro y nano-estructuras crecidas sobre el



**Figura 4.3:** Espectros de CL de la superficie de estructuras de  $Sb_2O_3$  en fase cúbica crecida sobre Sb, adquiridos a 110 K, 120 K y 175 K.

sustrato de Sb y la de referencia pueden deberse, además de a los defectos estructurales, a la morfología y/o efectos de superficie, que han demostrado ser relevantes en los mecanismos luminiscentes del  $Sb_2O_3$  [13].

Las vacantes de oxígeno son defectos nativos usuales en los óxidos de metales y su presencia, puede ser causante de la aparición de niveles energéticos permitidos localizados dentro de la banda prohibida. Las transiciones radiativas que involucran estados electrónicos localizados son, típicamente los principales mecanismos luminiscentes dominantes en semiconductores de intervalo indirecto como por ejemplo el GaP [72], o el  $Sb_2O_3$ , por lo que, la luminiscencia detectada se puede atribuir, en un principio, a defectos nativos del  $Sb_2O_3$ . Los defectos nativos pueden aparecer como

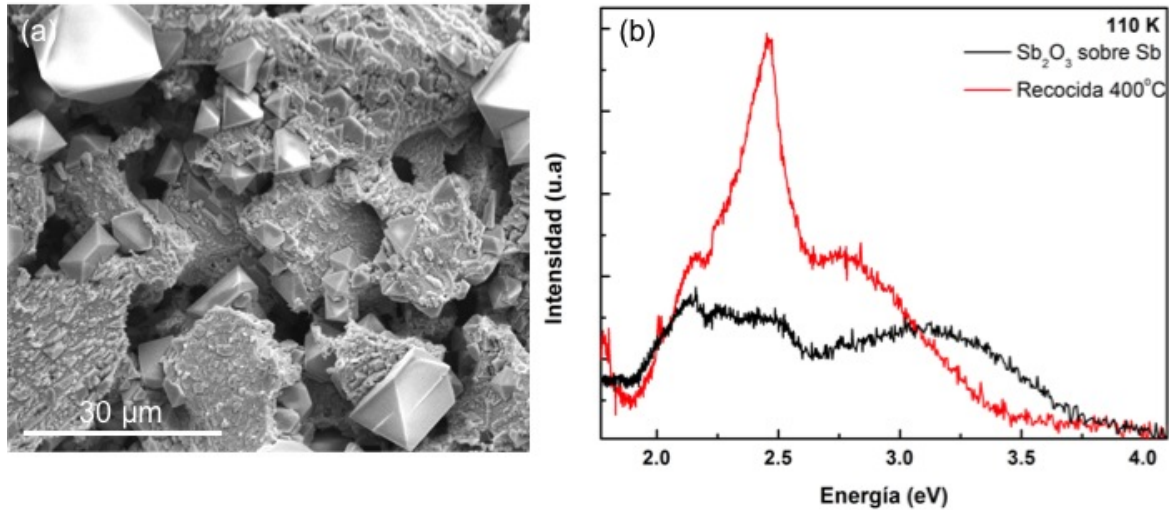


**Figura 4.4:** Espectros de CL de la muestra de referencia de  $Sb_2O_3$  (línea roja) y de las estructuras triangulares de  $Sb_2O_3$  (línea negra). Ambos realizados a 110 K.

defectos puntuales simples (vacantes, intersticiales) o complejos formados entre ellos y/o con las impurezas. De este modo, pueden existir diferentes niveles energéticos permitidos relacionados.

Para estudiar el posible papel de las vacantes de oxígeno en la luminiscencia se han llevado a cabo recocidos de las muestras en varias atmósferas y se han analizado los espectros de CL de las muestras tratadas térmicamente. El estudio de los defectos relacionados con las vacantes oxígeno se ha realizado mediante recocidos de las muestras crecidas a  $450^\circ\text{C}$  en sustrato de Sb bajo atmósferas de  $N_2$  y aire y a temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  durante una hora. No se han observado diferencias en los resultados obtenidos de los tratamientos térmicos en las distintas atmósferas, esto puede ser debido a la difusión de aire procedente de la atmósfera exterior ya que el horno no es hermético. Debido a esto, los tratamientos térmicos presentados a continuación, se consideran realizados en una atmósfera oxidante. Por otra parte los espectros correspondientes a las muestras recocidas han sido realizados en condiciones de baja temperatura (110 K).

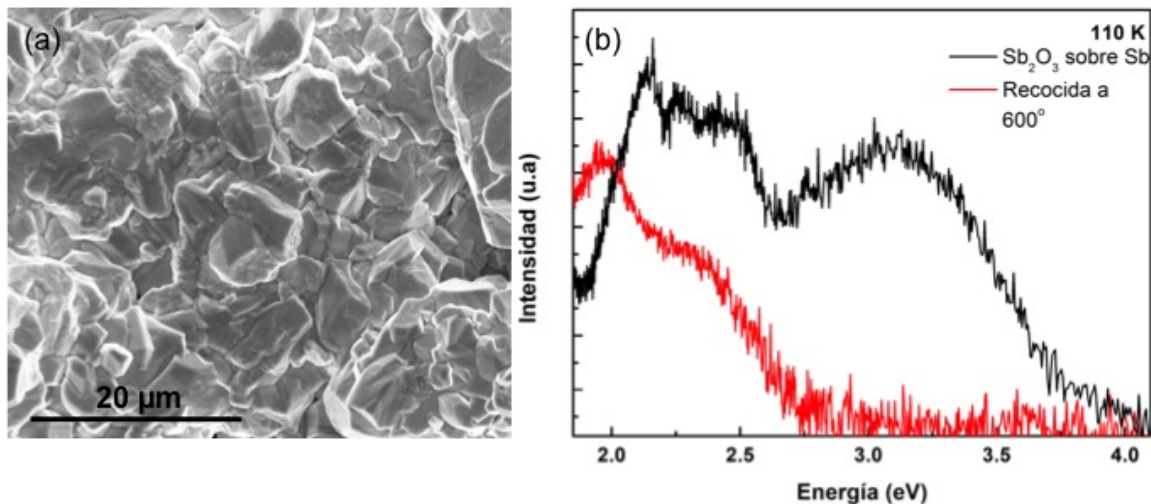
Después del recocido de  $400^\circ\text{C}$ , la mayoría de los triángulos han perdido su forma inicial quedando de forma irregular con los vértices suavizados (figura 4.5 (a)). En el espectro de CL de la figura 4.5 (b), una de las componentes que forman la banda verde-amarilla, centrada en 2.46 eV, incrementa considerablemente su intensidad, siendo la emisión dominante en este caso. No se observa la banda de emisión ultravioleta centrada en 3.1 eV, mientras que se aprecia un nuevo máximo de emisión en 2.75 eV.



**Figura 4.5:** (a) Imagen SEM de la muestra después del recocido a 400°C en atmósfera oxidante. (b) Espectro de CL de la misma área (línea roja). Para la comparación, el espectro de la muestra antes del recocido está representado con una línea negra.

Por otra parte, el tratamiento térmico a 600°C produce una sinterización de la superficie formada por granos compactos. No se encuentran formas triangulares ni poliédricas (figura 4.6 (a)). El espectro de CL en este caso muestra cómo la banda centrada en 2.75 eV ha desaparecido con el recocido además de diferencias en la intensidad relativa en las componentes de la banda verde-amarilla (figura 4.6 (b)). Una de estas diferencias la marca la componente centrada en 2.45 eV que presenta menos intensidad que en el caso del recocido a 400 °C. Estos resultados sugieren que no son sólo los cambios en la concentración vacantes de oxígeno los que influyen en el bloqueo de la banda UV en el espectro de emisión de CL al elevar la temperatura del recocido, sino que también podría tener relación con la morfología de las estructuras resultantes en los tratamientos o con un posible cambio de fase en la estructura del  $Sb_2O_3$  como se discutirá en la sección 4.3.

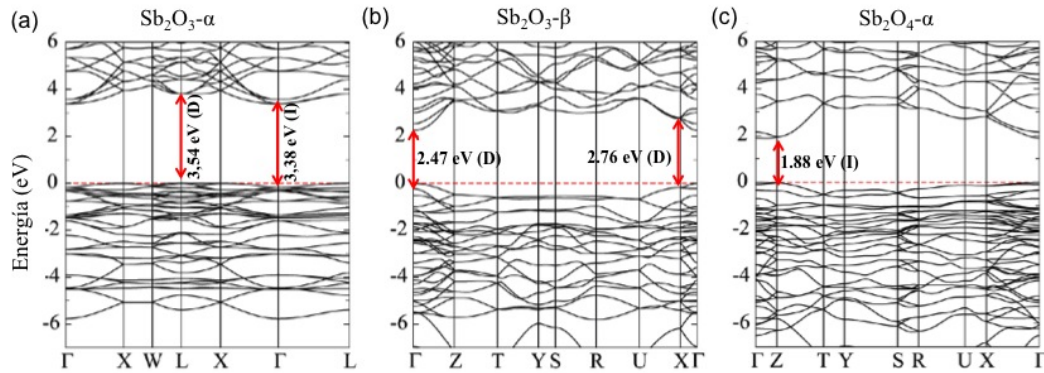
En trabajos previos se han caracterizado láminas delgadas de  $Sb_2O_3$  en fase



**Figura 4.6:** (a) Imagen SEM de la muestra después del recocido a  $600^{\circ}C$ . (b) Espectro de CL de la misma área (línea roja). Para la comparación, el espectro de la muestra antes del recocido está representado con una línea negra.

cúbica encontrando un intervalo óptico de energías prohibido comprendido entre 3.4-4.0 eV. También se ha demostrado que al incrementar la temperatura de crecimiento en estas láminas, las transiciones resultan tener naturaleza indirecta [14], [2]. Observando nuestros resultados, no se ha llegado a detectar mediante CL esta emisión banda a banda. Por otro lado el estudio teórico realizado por Allen y colaboradores, que describe la estructura electrónica de bandas de todos los óxidos de antimonio [73], concluye que para cada uno, exceptuando el caso de la valentinita (fase ortorrómbica), se produce absorción óptica en el menor intervalo de energías prohibido directo. Este parámetro para el  $Sb_2O_3$  en fase cúbica está calculado en 3.54 eV (figura 4.7 (a)), esta emisión no se observa en nuestro caso.

Por tanto, los resultados de CL en los microtriángulos de  $Sb_2O_3$  de fase cubica nos han permitido identificar dos tipo de bandas de emisión, una verde-amarilla formada por varias componentes (tres en total) y otra ultravioleta que se describen



**Figura 4.7:** Estructuras de bandas calculadas para (a)  $Sb_2O_3$  ( $\alpha$ ), (b)  $Sb_2O_3$  ( $\beta$ ) y (c)  $Sb_2O_4$  ( $\alpha$ ) ([73])

a continuación:

### Banda verde-amarilla

La primera componente de la banda está centrada en 2.1 eV y es característica de la mayoría de los espectros adquiridos. Esta emisión aparece en: las estructuras triangulares crecidas sobre Sb, la muestra de referencia comercial y en las muestras recocidas a 400°C. La excepción en este caso es el recocido realizado a 600°C donde esta banda no se detecta en el espectro de CL.

La segunda componente está centrada en 2.29 eV y al igual que la emisión centrada en 2.1 eV, aparece en todos los espectros adquiridos. Sin embargo, existen diferencias en la intensidad relativa de esta componente centrada en 2.29 eV con respecto al tipo de muestra. Mientras que en la muestra crecida sobre Sb, las componentes que forman la banda verde-amarilla tienen intensidades similares, en la muestra de referencia esta emisión disminuye ligeramente su intensidad. En el caso de la muestra recocida a 400°C la intensidad de esta componente aumenta, dando lugar a un hombro muy marcado en el espectro. En el recocido realizado a 600°C esta banda continúa presente en el espectro. Existen estudios de PL en nanovarillas

de  $Sb_2O_3$  en fase ortorrómbica que han mostrado esta emisión [13] y la asocian a efectos relacionados con la morfología de nano-varillas. Sin embargo, esta componente aparece en nuestras medidas de CL de la muestra de referencia lo que indica que no es consecuencia de la morfología de las estructuras.

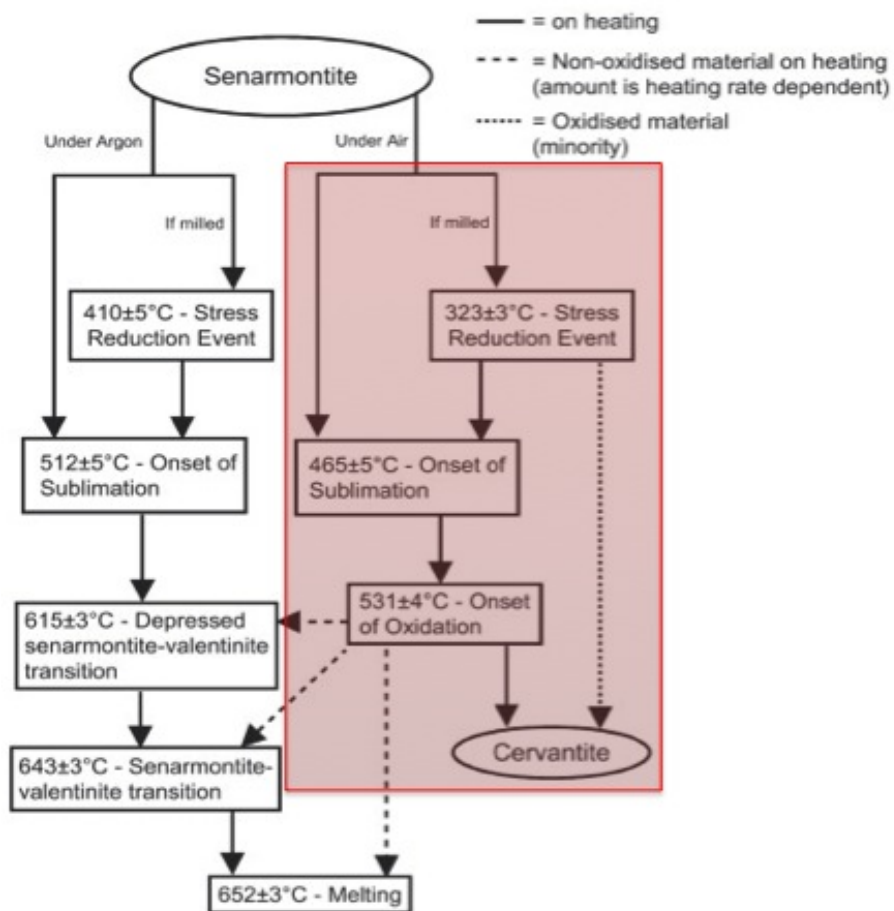
En cuanto a la última componente de las tres que forman la banda verde-amarilla situada en 2.47 eV, ésta experimenta variaciones considerables en la intensidad, en comparación con el espectro de la muestra de referencia donde aparece como un hombro. En el recocido realizado a 400°C se convierte en la emisión dominante en el espectro. Sin embargo, desaparece en el espectro correspondiente al recocido a 600°C.

Esta emisión podría estar relacionada con defectos como vacantes de oxígeno. Aunque hay estudios teóricos [73] que predicen que en la fase  $\beta$  (ortorrómbica) del  $Sb_2O_3$  hay un tercer intervalo de energías prohibido directo de 2.47 eV (figura 4.7 (b)), sin embargo indican también la baja eficiencia en absorción óptica que muestra el  $Sb_2O_3-\alpha$  (cúbica). Otra posibilidad que podría justificar esta variación con respecto a los recocidos sería la presencia de fenómenos de transiciones de fase. Existen referencias que muestran transiciones tanto de valentinita a senarmontita [22] como de senarmontita a cervantita [10] o de valentinita a cervantita [25]. En particular, Orman y colaboradores [10], han descrito fenómenos de transiciones de fase entre los óxidos de antimonio mediante recocidos realizados en aire y en  $N_2$  en un rango de temperaturas comprendido entre 323 °C y 652°C. En nuestro caso, al haber atmósfera oxidante es posible una transición de  $Sb_2O_3$  cúbica a  $Sb_2O_4$  ortorrómbica o cervantita, como muestra figura 4.8, donde se indican las fases y temperaturas de este fenómeno, la parte recuadrada es la que más se adapta a nuestras condicio-

nes. Esta transición la plantean en la referencia [10] como un fenómeno multi-fase en el que tienen que ver bastantes mecanismos complejos, entre ellos, procesos de oxidación hasta poder llegar a obtener cervantita. También demuestran cómo la disminución del tamaño de partícula influye considerablemente en las temperaturas, estableciendo una temperatura de transición  $Sb_2O_3$  cúbico a  $Sb_2O_4$  ortorrómbico de  $531^\circ C$  y una temperatura de sublimación de  $323^\circ C$  para la fase  $\alpha$  del  $Sb_2O_3$  lo que indica una transición orden-desorden en esta estructura (en la que se reducen las tensiones entre átomos y se producen pequeños desplazamientos que reordenan el sistema). Relacionan esta transición con la estequiometría del oxígeno en el sistema y parece ser bastante acusada en atmósfera de aire, como es nuestro caso. Por otra parte, estudios de emisión de PL relacionan en fase ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  esta emisión con vacantes de oxígeno en la estructura [74]. Todo esto podría relacionar la emisión con niveles energéticos relacionados con el oxígeno en la matriz desordenada del  $Sb_2O_3$  como consecuencia del tratamiento.

El último indicativo sobre este fenómeno en nuestros resultados, ha sido la aparición del pico situado en 1.9 eV a partir del recocido de  $600^\circ C$ . Si se observa la estructura de bandas de la figura 4.7 (c) de la cervantita, se encuentra un intervalo de energías prohibido directo de 1,89 eV [73]. Por otra parte en el espectro aparece la banda verde-amarilla, salvo la componente centrada en 2.47 eV. Al estar la temperatura de este tratamiento ligeramente por encima de la temperatura de oxidación, sería posible también la coexistencia de ambas fases, como han demostrado trabajos previos [10]. Esto explicaría las variaciones de intensidad de las componentes de la luminiscencia con respecto a los recocidos.

### **Banda ultravioleta**

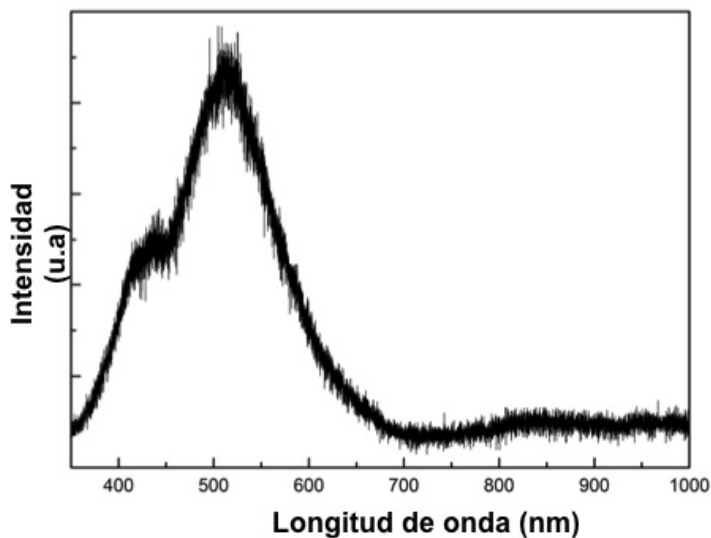


**Figura 4.8:** Diagrama de transición de fase extraído del trabajo de R.G. Orman y D. Holland [10], donde se resumen las transiciones de fase a partir de la fase  $\alpha$  del  $Sb_2O_3$ .

La banda de emisión ultravioleta centrada en 3.1 eV (390 nm) ha resultado ser característica de las estructuras triangulares ya que en la muestra de referencia no se observa y va desapareciendo con la temperatura de los recocidos. Las estructuras aparecen compactadas perdiendo la forma geométrica además, no se observa ninguna componente que pueda pertenecer a la transición banda a banda en el caso de que o la temperatura, o efectos de tamaño hayan podido inducir un comportamiento directo en el intervalo de energías prohibidas. Algunos autores sugieren el origen de esta banda como consecuencia de niveles energéticos relacionados con las vacantes de oxígeno en estructuras alargadas de  $Sb_2O_3$  en fase ortorrómbica [75]. Por otra parte, otros estudios indican que esta banda ultravioleta podría ser consecuencia de transiciones radiativas relacionadas con los desplazamientos atómicos del ión  $Sb^{3+}$  [13] [76]. En nuestro caso, este efecto podría estar relacionado con el proceso de crecimiento al no aparecer la banda UV en la muestra de referencia. Existen escasos estudios de transiciones de fase activados térmicamente en cristales masivos, en los que la estructura cúbica puede transitar a ortorrómbica como proceso reversible. Esto podría ocasionar en la muestra la aparición de dominios de  $Sb_2O_3$  en fase ortorrómbica e incluso entornos micro o nanométricos de  $Sb_2O_4$ .

## 4.2. Fotoluminiscencia y resonancias ópticas

En el caso de la CL, la excitación creada por el haz de electrones genera una gran cantidad de portadores de carga. Esto hace que se vean involucradas distintas trampas electrónicas que dan lugar a procesos de transferencia de energía [77]. Por el contrario, la fuente de excitación de PL, generalmente con longitud de onda definida, permite obtener espectros de luminiscencia de manera selectiva. De este



**Figura 4.9:** Espectro de fotoluminiscencia de las estructuras triangulares crecidas en sustrato de Sb, excitado con un Láser de He-Cd (325 nm).

modo, el estudio de la luminiscencia por ambas técnicas puede resultar de interés para entender la estructura de niveles electrónicos en un semiconductor. Así, hemos obtenido espectros de fotoluminiscencia en estructuras similares a las de la figura 4.1 y en condiciones de temperatura ambiente. La fuente de excitación utilizada es un láser UV de He-Cd de 3.8 eV ( $\lambda=325$  nm), energía próxima al borde de banda del  $Sb_2O_3$  en fase cúbica [14] .

El espectro de PL de la figura 4.9 muestra una banda asimétrica con máximos en 520 nm (2.4 eV) y en 440 nm (2.75 eV). La banda UV no se excita en este caso, pero la presencia de la banda verde-amarilla marca una posible relación con la emisión de la muestra recocida a 400 °C ya que puede que el láser haya inducido un calentamiento local en la muestra durante la adquisición de las medidas de PL.

En estudios de fotoluminiscencia [6] [5] de nanohilos de  $Sb_2O_3$  en fase or-

torrónica se han obtenido espectros con banda de emisión centrada en 3.3 eV correspondiente al gap óptico, excitando con un láser de 325 nm (3.8 eV). Además, se ha encontrado una banda de PL centrada en 2.92 eV (425 nm) excitando con una longitud de onda de 365 nm, que se ha atribuido a defectos relacionados con el oxígeno. También se han encontrado espectros, similares al de la figura 4.9 en estructuras jerarquizadas de  $Sb_2O_3$  en fase ortorrónica [7]. Sin embargo, estos resultados son poco comparables ya que en nuestro caso la fase es cúbica. Existen estudios de absorción óptica en láminas delgadas de  $Sb_2O_3$  en fase cúbica que han situado el intervalo de energías prohibido dentro del rango comprendido entre 3.98-3.71 eV [2]. Esto indica que el espectro obtenido podría estar relacionado con recombinaciones entre niveles permitidos sin incluir la emisión banda a banda.

En el capítulo 3 se muestran las superficies lisas propias de las estructuras triangulares de  $Sb_2O_3$  en fase cúbica obtenidas en este trabajo (figura 4.10 (a)). El índice de refracción del  $Sb_2O_3$  es de 2.1 para el rango visible, lo que permite a las estructuras formadas por este material actuar como guía de ondas o microcavidades ópticas [14]. Por otra parte, su morfología simétrica favorece la posibilidad de aplicación como microcavidades ópticas resonadoras, si presentan las dimensiones adecuadas. Bajo estas hipótesis, hemos utilizado el sistema de micro-PL con barrido confocal y longitud de onda de excitación de  $\lambda=325$  nm, para estudiar la distribución de centros luminiscentes y el posible confinamiento óptico de dicha luminiscencia. Los resultados se presentan en la figura 4.10 donde se han realizado espectros de PL punto por punto sobre el área de la imagen de la figura 4.10 (a), donde se encuentra un microtriángulo de  $Sb_2O_3$ , obteniendo como resultado la imagen de intensidad de señal de PL de la figura 4.10 (b). En esta imagen se aprecian claramente tres zonas en el interior del triángulo tangentes a los puntos medios de las aristas, con mayor

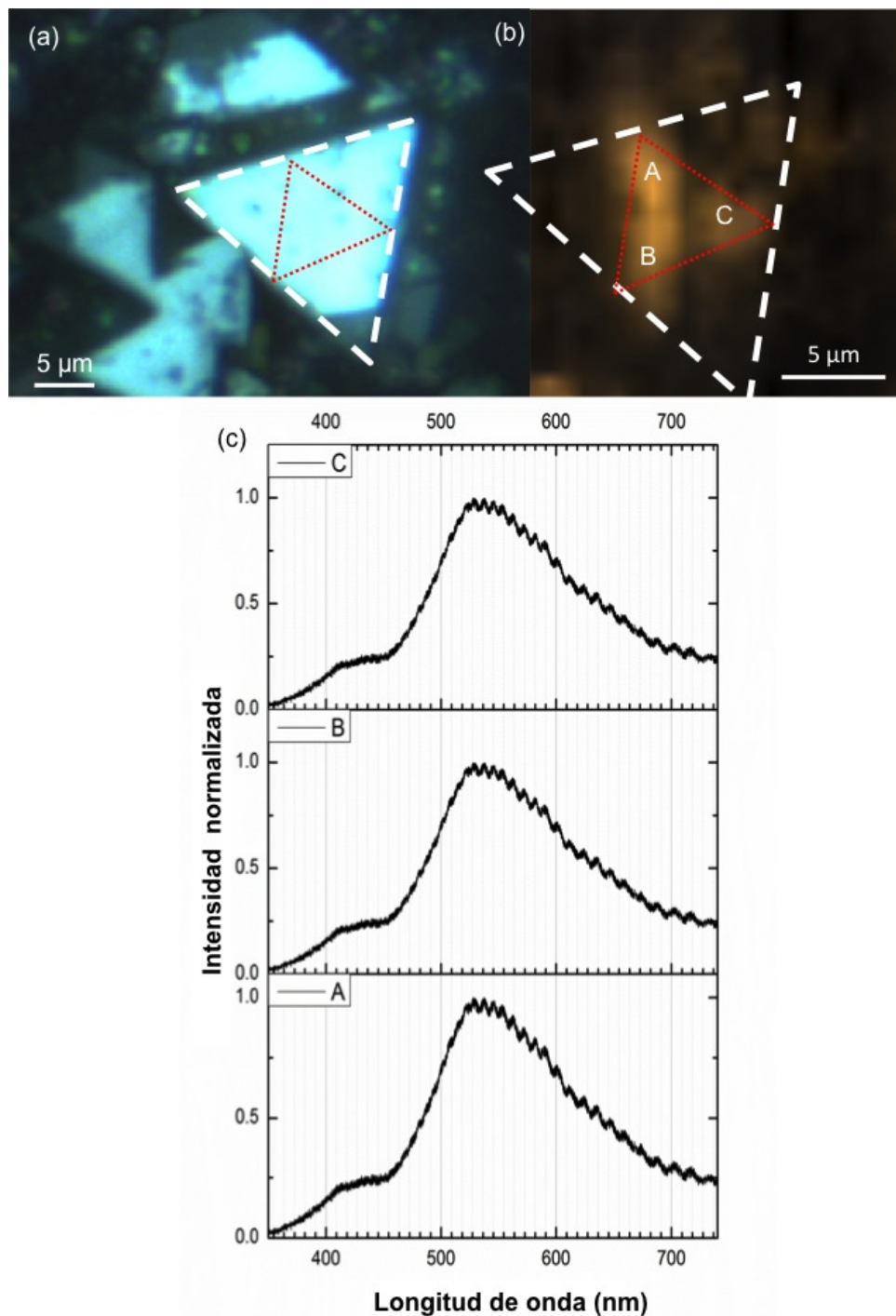
intensidad de señal de PL, que hemos llamado A, B y C. Este contraste podría indicar un confinamiento óptico que podría deberse al comportamiento del triángulo como cavidad resonante.

La figura 4.10 (c) muestra los espectros correspondientes a cada máximo de intensidad en la imagen de PL. Se puede observar cómo los espectros presentan una modulación superpuesta al espectro de PL. Esta modulación sugiere la existencia de resonancias ópticas de la luz emitida con longitudes de onda comprendidas en el rango de 470-700 nm. Por otra parte, no se observa diferencia entre las posiciones de los máximos de modulación de cada espectro perteneciente a cada punto. La semejanza entre los tres espectros indica que este fenómeno depende de las dimensiones de la estructura y se produce de manera homogénea dentro de ésta. Los microtriángulos tienen superficies lisas, lo que posibilitaría que la luz se reflejase en las caras.

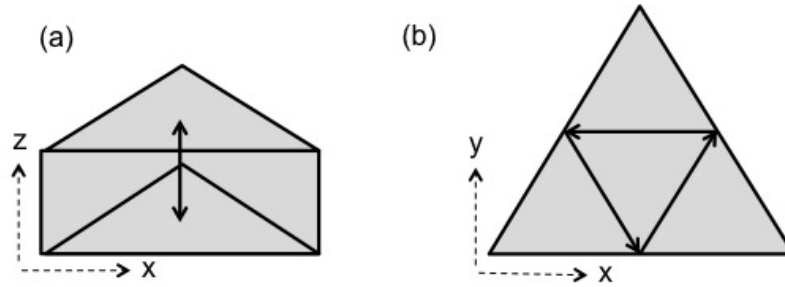
Existe la posibilidad de que en las estructuras tengan lugar resonancias del tipo Fabry Perot (FP) debidas a reflexiones internas totales entre superficies planas paralelas. De este modo, las longitudes de onda de los máximos de modulación y sus espaciados, estarían relacionados con la dimensión donde se produce la resonancia por la expresión de Fabry Perot:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nL} \quad (4.1)$$

Donde  $\Delta\lambda$  es el espaciado entre las longitudes de onda de dos máximos pertenecientes a dos órdenes de resonancia consecutivos,  $L$  es la distancia entre las superficies paralelas,  $\lambda$  es la longitud de onda del máximo de mayor orden y  $n$  es el índice de refracción. En los microtriángulos de  $Sb_2O_3$ , las resonancias FP se producirían como esquematiza la figura 4.11 (a).



**Figura 4.10:** (a) Imagen óptica de un micro-triángulo de  $Sb_2O_3$ . (b) Imagen de luminiscencia del mismo triángulo. Se observan tres máximos de intensidad centrados en la estructura. (c) Espectros de PL con modulación resonante correspondientes a los tres máximos A, B y C de la imagen de luminiscencia.



**Figura 4.11:** (a) Resonancia del tipo FP, (b) Resonancia del tipo WGM, posibles dentro de una estructura con sección triangular.

Por otro lado puede suceder que las resonancias se deban a reflexiones internas totales conocidas como *Whispering Gallery Modes* o WGM [78] (figura 4.11 (b)). En un principio se planteó con este resultado la presencia de resonancias ópticas WGM dentro de esta estructura debido a su forma regular. Zhang y colaboradores han descrito en un estudio sobre microvarillas de ZnO de sección triangular [79] los modos ópticos del tipo WGM resonantes que se obtienen en los espectros de PL. Estos modos corresponden a la siguiente expresión basada el modelo de ondas planas que relaciona las longitudes de onda resonantes con el camino óptico dentro de una cavidad triangular:

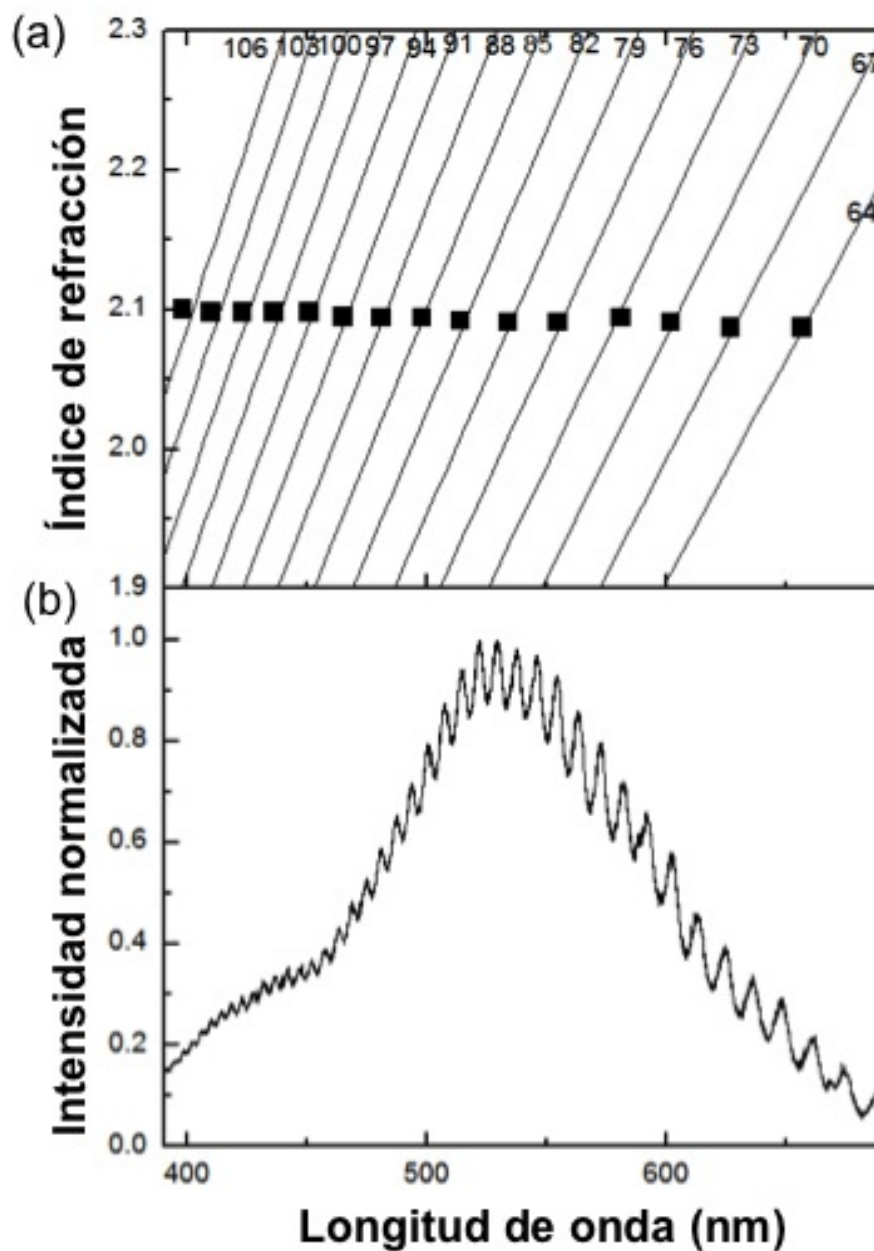
$$r \cdot n = \lambda \left( N + \frac{6}{\pi} \arctan \beta \sqrt{\frac{1}{3} \cdot n^2 - \frac{4}{3}} \right) \quad (4.2)$$

Donde  $r$  es el camino óptico,  $n$  es el índice de refracción,  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda resonante correspondiente al orden  $N$ , que es un número y  $\beta$  puede tomar dos valores dependiendo de la polarización del modo resonante. Para los modos TM (componente del campo eléctrico de la onda contenido en el plano de incidencia)  $\beta = 1/n$ , y para los TE (componente perpendicular al plano de incidencia)  $\beta = n$ . En nuestro caso serían modos TM debido a la geometría del sistema.

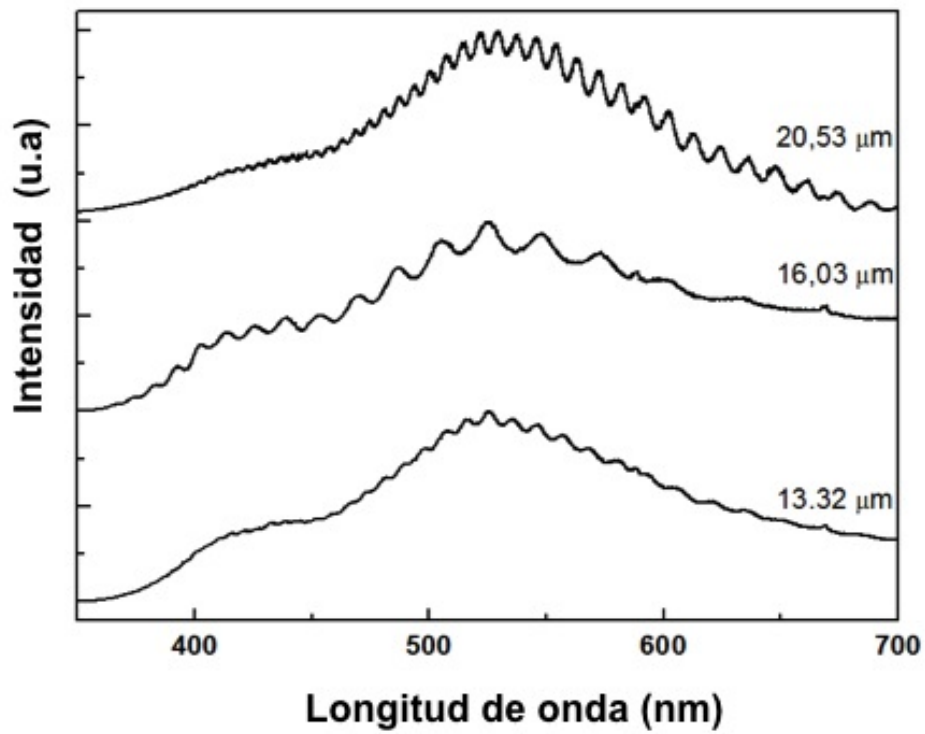
Según los resultados de las longitudes de onda resonantes de la figura 4.12 (b), el valor de la arista medido y el índice de refracción se han realizado los cálculos para obtener el camino óptico,  $r$ , en función de la arista del triángulo  $L$  ( $20,53 \mu\text{m}$ ) para dos máximos de longitudes de onda consecutivos. El camino óptico para esta estructura ha coincidido con la mitad de la arista ( $L/2$ ) mediante la expresión para los WGM's. De este modo, estableciendo este resultado y la condición de índice de refracción constante con  $\lambda$ , hemos asignado los órdenes de resonancia  $N$ -ésimos, correspondientes a cada  $\lambda$ . Estableciendo después la condición de dispersión lineal del índice de refracción con respecto a la longitud de onda, se han representado las rectas  $n(\lambda)$  para cada  $N$ . El valor de  $n$  para cada  $\lambda$  lo determinan los cortes de estas rectas con las  $\lambda$ 's de los máximos de modulación correspondientes para cada  $N$  ( figura 4.12 (a) y (b)). Se observa que el índice de refracción no muestra gran dispersión con respecto a la longitud de onda.

Este resultado, sin embargo, no resulta concluyente debido a que el camino óptico calculado,  $L/2$ , no corresponde a una resonancia WGM dentro de una cavidad triangular como se muestra en la figura 4.11. Por otra parte, la figura 4.13 muestra los espectros modulados de 3 triángulos de diferentes tamaños. El espectro de la figura 4.13 muestra menor  $\Delta\lambda$  en el triángulo más pequeño de  $13.32 \mu\text{m}$  de arista que el triángulo de  $16.03 \mu\text{m}$ . Según la expresión de los WGM (expresión 4.2) en una cavidad resonante triangular de arista  $L$  [79] esto no sería posible.

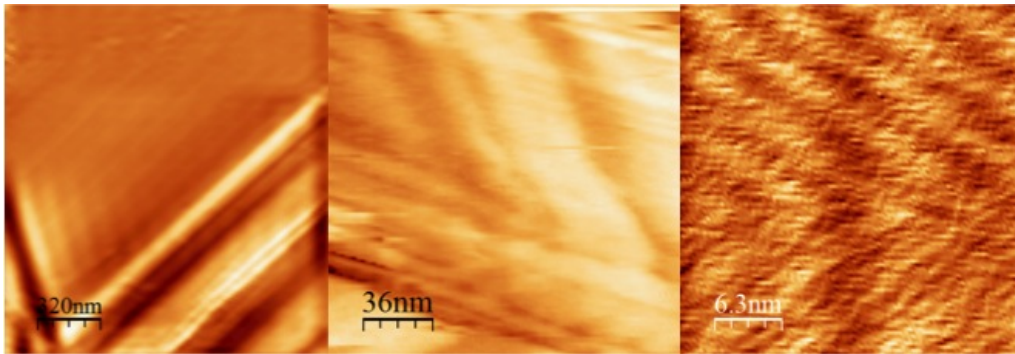
Debido a estos resultados, hemos utilizado como alternativa, el método analítico aplicando el comportamiento resonador de un Fabry-Perot en micro-triángulos de dimensiones comprendidas entre  $10$  y  $20 \mu\text{m}$  para encontrar la correlación entre las resonancias ópticas y el tamaño de los triángulos. Las imágenes de AFM, como



**Figura 4.12:** (a) Dispersión del índice de refracción con respecto a la longitud de onda. (b) Espectro de PL con modulación resonante de un triángulo de  $20.53 \mu\text{m}$  de arista.



**Figura 4.13:** Espectros de PL de micro-triángulos de diferentes dimensiones. La separación de los picos de resonancia depende de las dimensiones de los triángulos.



**Figura 4.14:** Imágenes de AFM donde se observan los escalones que forman el borde de las estructuras triangulares a distintos aumentos.

se describe en el capítulo 3, muestran tanto la presencia de escalones en las aristas, como subestructuras triangulares en la superficie. Como se muestra en las imágenes de AFM de la figura 4.14, estas subestructuras están distribuidas en la superficie de modo que sus aristas son paralelas lo que podría permitir la existencia de resonancias entre dos de ellas. Así, mediante resonancias FP sería posible determinar una relación entre el camino óptico y la arista de los triángulos.

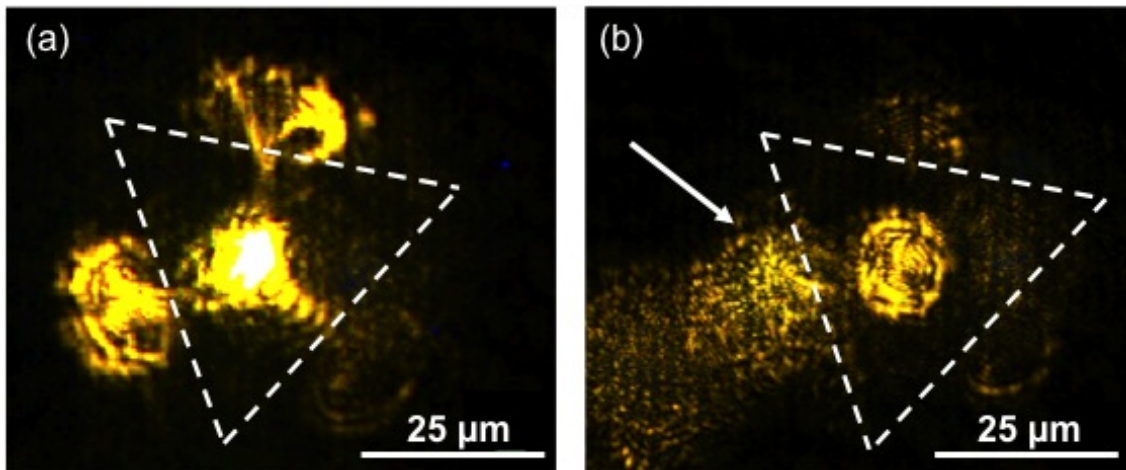
Para ello, hemos comprobado que el resultado es compatible con el triángulo de  $20.53 \mu\text{m}$ . En este caso hemos analizado el espaciado entre los máximos de la modulación, relacionado con el camino óptico recorrido en la posible cavidad resonante Fabry-Perot con camino óptico  $L/2$  mediante la expresión 4.1. Según esta expresión el espaciado  $\Delta \lambda$  debería ser mayor al disminuir la longitud del camino óptico.

Teniendo en cuenta nuestros resultados experimentales ( $L$  y  $\Delta \lambda$ ) en tres de los triángulos, el camino óptico  $r$ , coincide con  $L/2$  en el caso del triángulo de  $20,53 \mu\text{m}$  de arista mientras que en los casos de  $16,03 \mu\text{m}$  y  $13,23 \mu\text{m}$ , el camino óptico ha resultado ser  $L/3$  y  $L/5$  respectivamente. Esto sugiere otros posibles caminos ópticos debidos a reflexiones internas dentro del triángulo formados por trayectorias FP determinadas por fracciones de  $L$ .

Por otra parte, se han obtenido también imágenes del haz láser transmitido en una cavidad resonante triangular, como se observa en la figura 4.15 en dos puntos distintos de incidencia. Estas imágenes se han obtenido enfocando el haz en el centro (figura 4.15 (a)) y en la arista izquierda (figura 4.15 (b)) del micro-triángulo. Cuando se incide en el centro, además del máximo de incidencia, aparecen máximos de intensidad en los puntos medios de las tres aristas aunque en una de ellas, la señal es menos intensa. Esta imagen revela cómo se propaga la luz del láser a través de esta estructura y los máximos laterales observados son compatibles con la presencia de un WGM con camino óptico  $1.5L$  mostrado en la figura 4.10 (b).

Cuando se ilumina el triángulo en un punto medio de la arista aparece un máximo de interferencia en el centro de la estructura (figura 4.15 (b)) además de emisiones laterales menos intensas en los centros de las otras aristas. El haz se propaga según las simetrías encontradas dentro de esta forma luego, podrían aparecer distintos caminos ópticos relacionados con las dimensiones de la arista y determinantes en los resultados obtenidos en los espectros. Estas imágenes, junto con la distribución espacial de la luminiscencia de la imagen de PL (figura 4.10 (b)) refuerzan la presencia de WGM en la cavidad resonante triangular cuyo espaciado entre las resonancias requeriría un análisis más complejo o más información topográfica de estas estructuras que la proporcionada por el SEM.

Existen estudios que describen modos ópticos resonantes en nanohilos o nanovarillas de ZnO y GaN con secciones hexagonales o triangulares [67], [79], [80], [81]. Recientemente, se ha demostrado que las microestructuras de  $In_2O_3$  han funcionado como buenas cavidades ópticas confinando modos FP y WGM en estructuras de secciones poliédricas y hexagonales, [82], [68]. En general, todos estos estudios,



**Figura 4.15:** Imágenes ópticas de los máximos de luz cuando se incide con un láser: (a) en el centro de la estructura triangular y (b) en una arista.

determinan la naturaleza de la resonancia en base al camino óptico observado. En el caso de secciones triangulares, Lu y colaboradores [83] han encontrado una relación directa entre  $\Delta\lambda$  y  $L$  en triángulos equiláteros de InGaAsP basados en pozos cuánticos.

En nuestro caso, se plantea la presencia de WGM's dentro de los triángulos. En el capítulo 3 se describe mediante AFM cómo estos triángulos compactos están formados por la agrupación de otros triángulos más pequeños. El fenómeno de resonancia en este caso se convertiría en un problema complejo ya que la presencia de estas subestructuras podrían influir de manera determinante en el camino óptico que sigue la luz en el interior de los microtriángulos de  $Sb_2O_3$ . Por otro lado, el tamaño de los triángulos más pequeños es de centenas de nanómetros, que es precisamente el rango de  $\lambda$  que comprende la emisión de nuestras estructuras, esto hace difícil la aproximación para obtener la dispersión de la longitud de onda para resonancias mediante el modelo de ondas planas. Para concluir, la presencia de terrazas orientadas en las estructuras puede dar lugar a reflexiones internas en pequeña escala

(figura 4.14). Estas dos últimas características morfológicas podrían crear una superposición de modos resonantes, lo que dificulta el cálculo del camino óptico que da lugar a las resonancias.

### 4.3. Conclusiones

En las medidas de CL de las microestructuras triangulares de  $Sb_2O_3$  en fase cúbica descritas en el capítulo 3 se han diferenciado dos bandas de emisión, una verde-amarilla cuyas componentes modifican su perfil en función de la temperatura del recocido y otra ultravioleta. El origen de las componentes de la banda verde-amarilla resulta por tanto complejo. Sin embargo, se ha demostrado que las tres principales componentes de esta banda son características de la senarmontita o fase  $\alpha$  del  $Sb_2O_3$ . Las variaciones en intensidad de éstas al realizar los recocidos según nuestros resultados, pueden deberse a cambios en la concentración de vacantes, morfológicos debido a la deformación de las estructuras con la temperatura o estructurales debido a la aparición de nuevas fases. Por otro lado, la banda ultravioleta demuestra ser propia de las estructuras al no aparecer en el espectro de la muestra de referencia.

Con respecto al espectro de PL, cuya banda más intensa de emisión se encuentra centrada en 2.4 eV (520 nm) podría relacionarse con la emisión centrada en 2.29 eV que aparece en todos los espectros de CL. Este pequeño desplazamiento puede deberse a que las medidas de PL y CL se han realizado con una diferencia de temperatura superior a 200 K.

Por tanto, la luminiscencia de las micro-estructuras triangulares de fase cúbica

cubre una región amplia del espectro, comprendida desde la región UV al infrarrojo cercano lo que permitiría la implantación del  $Sb_2O_3$  en dispositivos emisores de luz blanca. Otra posibilidad sobre el origen de estas emisiones puede ser la aparición de micro o nano entornos de  $Sb_2O_3$  configurados en fase ortorrómbica e incluso micro dominios de  $Sb_2O_4$ . Sin embargo, la temperatura de esta transición es de  $643^\circ\text{C}$ , mayor que en nuestro tratamiento a  $600^\circ\text{C}$ . Por otra parte, la temperatura de oxidación senarmontita-cervantita es  $531^\circ\text{C}$  [10], dentro del rango de temperaturas utilizado, esto podría haber favorecido la aparición de esta fase en el recocido de  $600^\circ\text{C}$ . Durante estos procesos, no se descarta en ningún estudio la presencia de dominios de distintas fases durante el tratamiento térmico, hecho que podría explicar la presencia de diferentes tipos de emisiones en los espectros de luminiscencia, tanto de PL como de CL.

En cuanto a las resonancias ópticas en los espectros de PL, nuestros resultados muestran el comportamiento de micro-estructuras cristalinas de  $Sb_2O_3$  como cavidades ópticas y sugieren la existencia de modos WGM como los que se han observado en otros cristales con morfologías poliédricas. Las imágenes de la figura 4.15 indican que el camino óptico podría ser el propuesto por Zhang y colaboradores ([79]). Sin embargo, el hecho de que este camino óptico no coincida con el que se obtiene mediante la expresión 4.2 podría deberse a la estructura compleja de los triángulos mostrada en las imágenes de AFM. Las resonancias ópticas de los microtriángulos son un efecto que puede resultar de gran importancia en la aplicación de estas estructuras como microcavidades ópticas.

## Capítulo 5

# Estructuras de fase ortorrómbica: micro y nano-varillas

La fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , también conocida como valentinita es, por el momento, la más estudiada del conjunto de óxidos de antimonio en el ámbito de las nanoestructuras. Así, se pueden encontrar estudios sobre la caracterización de estructuras alargadas de baja dimensionalidad de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase ortorrómbica crecidas por diversos métodos químicos [13],[75],[5].

Existen también algunas referencias sobre sus propiedades de luminiscencia [69] [13], sin embargo no hay constancia de estudios que describan a las estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase ortorrómbica como resonadores ópticos al igual que los micro-triángulos en fase cúbica. Por otra parte, estructuras en esta fase han mostrado comportamiento fotoconductorivo [42] mientras que hay menos información sobre otras propiedades físicas. En concreto, las propiedades mecánicas de micro y nano-estructuras alargadas tienen interés para su implementación en nanodispositivos NEMS (*Nano*

*Electro Mechanical Systems*) o su utilización directa en resonadores o cantilevers.

En este capítulo, describimos el crecimiento de micro y nano-varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase ortorrómbica, mediante el método de evaporación-solidificación utilizando sustratos de distintos precursores que contienen Sb, como se detalla en el siguiente apartado. También, analizamos su estructura y composición mediante XRD, espectroscopía Raman, HRTEM y EDX. Se han estudiado las propiedades ópticas como la luminiscencia y la posibilidad de utilización de las varillas como resonadores ópticos mediante el sistema de PL del microscopio confocal. En el campo de las propiedades mecánicas, se ha estudiado el comportamiento como resonadores mediante el estudio de oscilaciones mecánicas *in situ* en un SEM lo que ha permitido también la determinación del módulo de Young de las varillas estudiadas.

## 5.1. Condiciones de crecimiento

En el capítulo 3, se describe el crecimiento de estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica por el método VS en un rango determinado de temperaturas, en concreto de 210-450°C de acuerdo con las temperaturas de formación de esta fase encontradas en la literatura. También se analizan los resultados obtenidos cuando se utilizan sustratos mezclados, en pequeña proporción, con los compuestos  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que en este rango de temperaturas dan como resultado estructuras de fase cúbica.

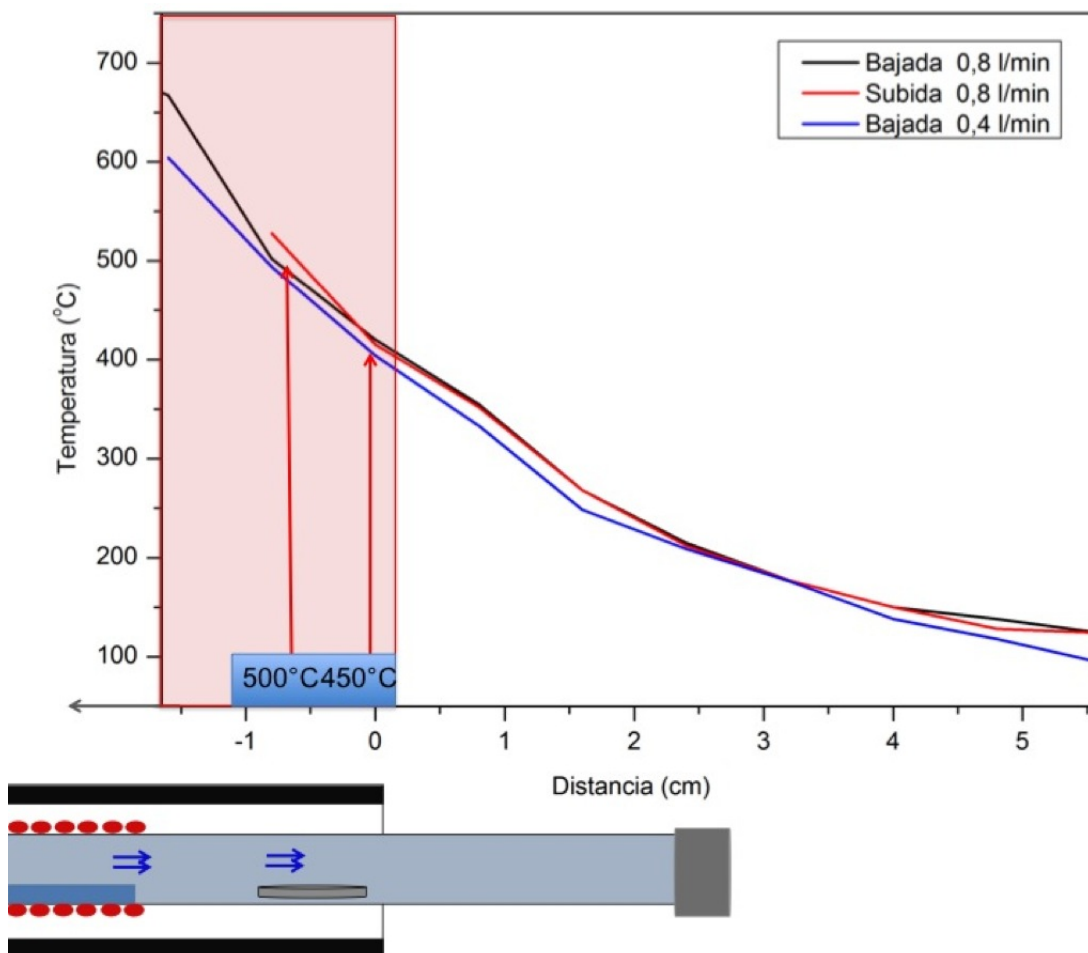
La fase ortorrómbica, sin embargo, es conocida por su obtención a mayores temperaturas siendo la fase metaestable de este óxido. Por este motivo, se han escogido temperaturas de sustrato más elevadas para poder estudiar la posibilidad de crecimiento de otras fases.

Al igual que en el caso de las estructuras en fase cúbica, hemos utilizado polvos de Sb como precursor situados dentro de la barquilla de alúmina a 900°C. El tratamiento térmico se ha realizado en atmosfera dinámica de nitrógeno o argón y al igual que en los casos anteriores ha tenido lugar un proceso de oxidación y transporte de material en el horno. En una zona más fría del horno, en el extremo opuesto a la fuente de flujo, se han situado discos de Sb prensado con dimensiones de 1 cm de diámetro y 1 mm de grosor. Las temperaturas correspondientes a los sustratos han sido de 450°C a 550°C obedeciendo el orden del esquema de la figura 5.1. En el crecimiento se obtuvo una baja densidad de micro-estructuras alargadas de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre sustratos de Sb puro, por ello, se planteó la incorporación de otros compuestos al sustrato en bajas proporciones como activadores de crecimiento.

En varios trabajos anteriores, se ha demostrado que la incorporación de SnO<sub>2</sub> al precursor en procesos vapor-sólido favorece el crecimiento de estructuras alargadas, jerarquizadas y complejas de baja dimensionalidad en óxidos como el ZnO [84], el GeO<sub>2</sub> [85] o el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [86]. Por otro lado, es sabido que el ión Cr<sup>3+</sup> presenta actividad óptica cuando se incorpora en determinados semiconductores o aislantes modificando las propiedades luminiscentes [87]. Estos motivos nos han llevado a la obtención de las estructuras de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> añadiendo una pequeña cantidad de SnO<sub>2</sub> o de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otro lado, es sabido que el ión Cr<sup>3+</sup> presenta actividad óptica cuando se incorpora en determinados semiconductores o aislantes modificando las propiedades luminiscentes [87].

De este modo, y siguiendo el esquema de crecimiento de la figura 5.1 se repitió el tratamiento térmico con sustratos formados por una mezcla de proporciones, en peso,



**Figura 5.1:** Perfil de temperatura frente a la distancia de colocación del sustrato en el interior del tubo de cuarzo del horno. El punto 0 representa el extremo del horno. En la parte inferior de la imagen se encuentra una sección del esquema del horno representando la posición real del sustrato.

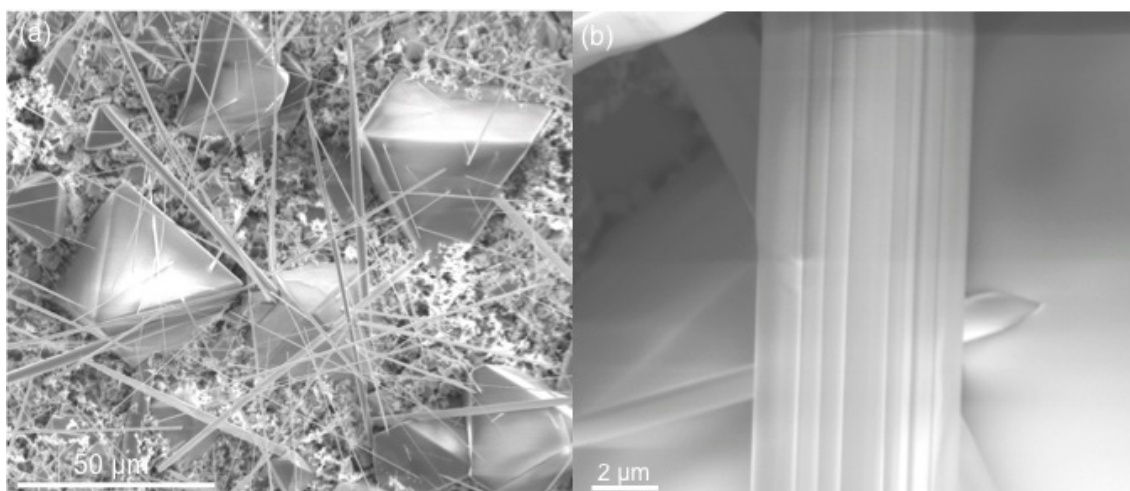
de un 5 % de  $\text{SnO}_2$  o de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y un 95 % de Sb. Ambas mezclas se han compactado en forma de pastilla.

## 5.2. Caracterización morfológica y estructural

En el capítulo 3 se describió que en el caso de las estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica crecidas en sustratos de polvos de Sb compactado y en silicio monocristalino la temperatura influye de manera decisiva en la morfología. En este apartado, se estudia el crecimiento en un rango de temperaturas más elevadas para favorecer la formación de estructuras de fase ortorrómbica, más estable a temperaturas altas, y se analiza también el efecto de la adición de los óxidos de Sn o Cr sobre la morfología de las estructuras obtenidas.

### 5.2.1. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas a partir de Sb- $\text{SnO}_2$ entre 450°C y 550°C

Las estructuras crecidas sobre sustratos de Sb con adición de  $\text{SnO}_2$  a temperaturas entre 450°C-300°C pertenecen, como se ha descrito en el capítulo 3, a la fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y son micro y nano-triángulos planos y microestructuras octaédricas. Sin embargo, en la zona del sustrato más próxima a la fuente de flujo, es decir a la parte alta de este intervalo de temperaturas, se ha observado el crecimiento de un gran número de micro-varillas de secciones comprendidas entre decenas de nanómetros hasta pocas micras y longitudes de centenas de micras. Estas estructuras emergen de las caras de los micro-octaedros y sus extremos acaban en punta, como se puede observar en la figura 5.2 (a). Una particularidad de estas varillas

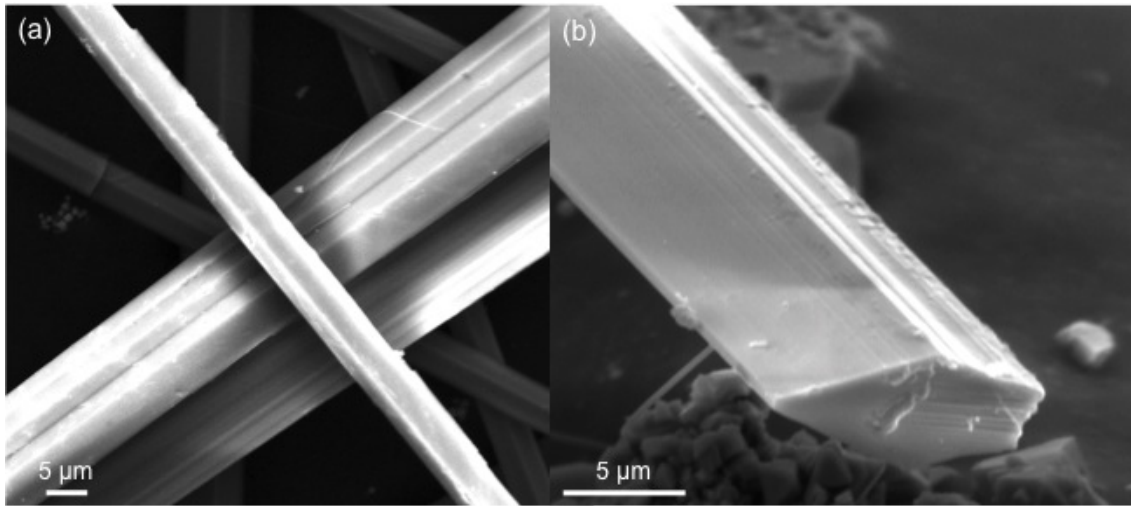


**Figura 5.2:** (a) Imagen SEM de las estructuras crecidas en sustrato de Sb-SnO<sub>2</sub> a 450°C. (b) Detalle de una varilla compuesta por láminas paralelas.

emergentes de las caras triangulares es que están formadas por conjuntos de varillas o láminas planas más delgadas pegadas paralelas al eje de crecimiento de la estructura, como muestra la figura 5.2 (b) lo que sugiere un proceso de autoensamblaje de estas láminas durante el crecimiento.

En zonas de temperaturas mayores (550°C), cerca de la zona de la resistencia de calentamiento del horno tubular (figura 5.1) crece una gran cantidad de estructuras directamente sobre las paredes del tubo de cuarzo apreciables a simple vista. En este caso, en lugar de las estructuras dendríticas o fractales que se obtenían en las paredes del tubo a temperaturas inferiores (sección 3.2.4) destaca la formación de un gran número de micro y nano-varillas de secciones rectangulares de hasta varias decenas de micras como se observa en la figura 5.3 (a), y con longitudes de hasta 1 cm.

La mayoría de estas estructuras tienen sección rectangular y, análogamente a las varillas que han crecido de las caras de los octaedros, están compuestas por



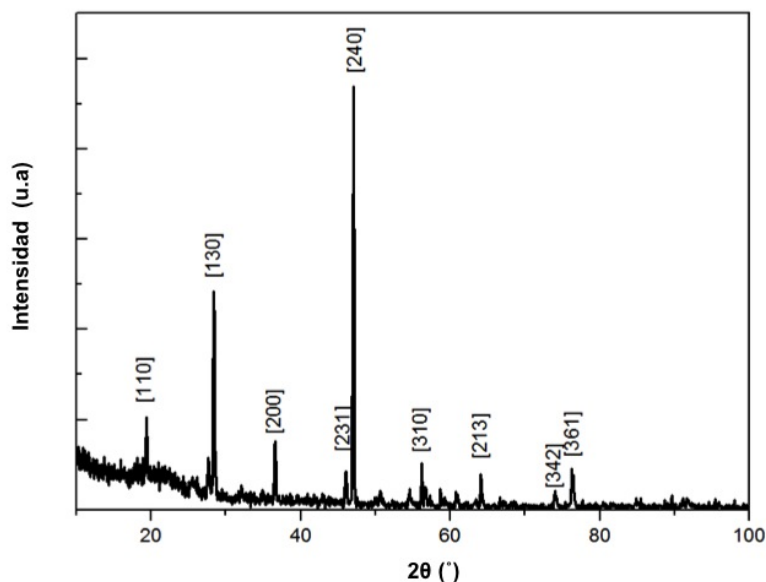
**Figura 5.3:** (a) Imagen SEM de las varillas crecidas en el tubo de cuarzo a 550°C. (b) Imagen SEM a mayores aumentos donde se observa su naturaleza laminar.

estructuras paralelas o láminas planas pegadas a lo largo del eje de crecimiento como se observa en las figuras 5.3 (a) y (b). La única diferencia entre las estructuras crecidas sobre el sustrato de Sb-SnO<sub>2</sub> y las formadas en el tubo son las dimensiones, siendo éstas últimas de mayor tamaño

Las medidas de XRD en incidencia rasante realizadas en las estructuras extraídas de la pared del tubo demuestran que se trata de la fase ortorrómbica del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o valentinita, como muestra el diagrama de difracción de la figura 5.4.

Asimismo, las medidas de espectroscopía Raman de la figura 5.5 muestran picos centrados en 150, 181, 210, 288, 492, 590, y 702 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la fase ortorrómbica del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6], [69] salvo pequeños desplazamientos provocados probablemente por el calentamiento inducido por la irradiación láser. Se observa también un pico centrado en 252 cm<sup>-1</sup> del que trataremos en el capítulo 6.

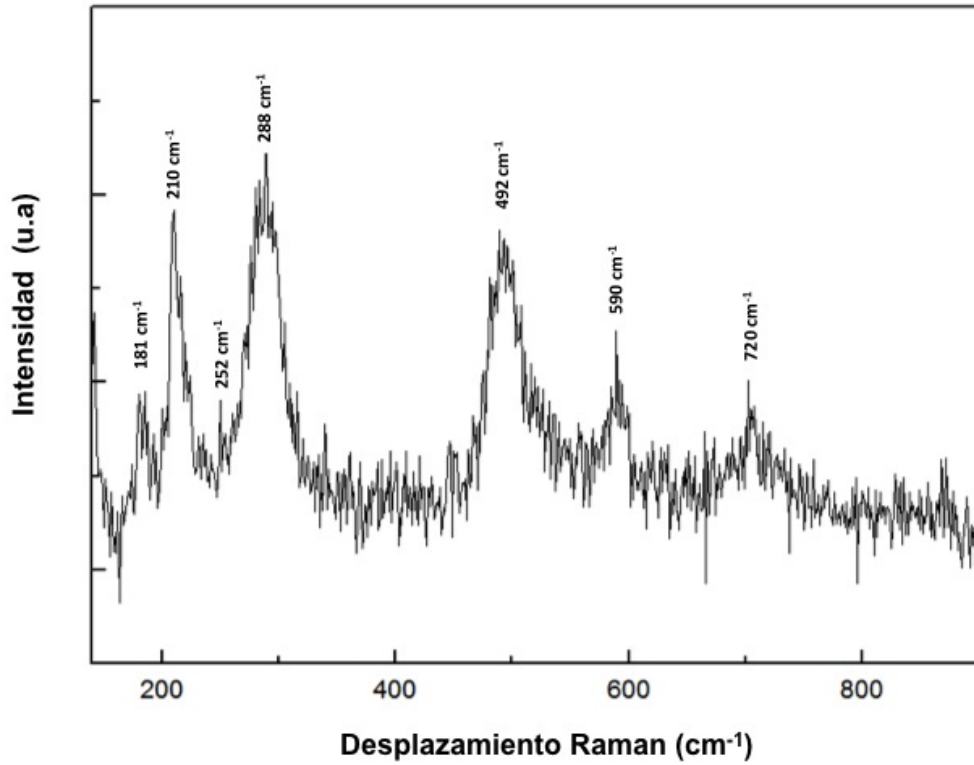
También, hemos realizado medidas de EBSD en una de las caras de una varilla como se muestra en la figura 5.6. En concordancia con los resultados de las medidas



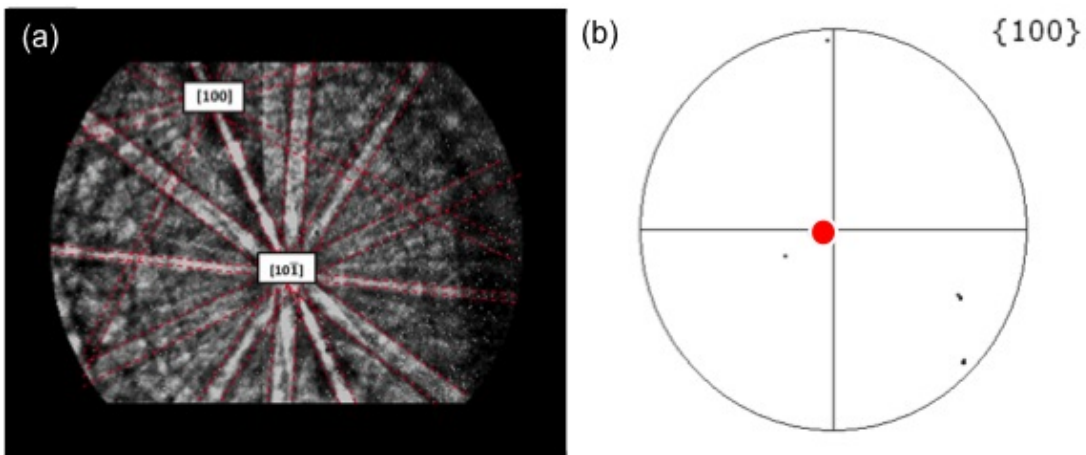
**Figura 5.4:** (a) Patrón de difracción donde se han identificado los rayos X difractados por los planos cristalinos del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase ortorrómbica, según la JCPDS chart 00-003-0530.

de XRD y Raman, estas medidas demuestran que la varilla pertenece a la fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y además el patrón de Kikuchi y la proyección estereográfica muestran que el eje de zona de la cara estudiada es el  $[100]$  (figuras 5.6 (a) y (b) respectivamente) pudiendo establecer así que la dirección de crecimiento de la microvarilla es la  $[010]$  o la  $[001]$ .

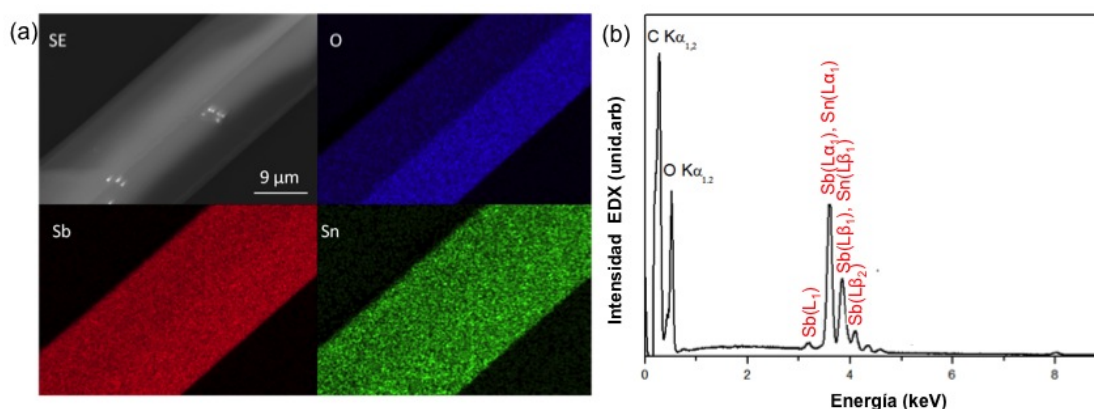
Como hemos indicado anteriormente, el objeto de añadir  $\text{SnO}_2$  al sustrato de Sb era principalmente favorecer el crecimiento de una mayor densidad de estructuras. En este caso de temperaturas altas, la mayor densidad de nano-y microvarillas se encuentran en las paredes del tubo y no sobre la propia pastilla de Sb- $\text{SnO}_2$ . Sin embargo esta pastilla parece actuar como fuente de material en todo el proceso, junto con la fuente de Sb situada en el centro del horno. Este hecho se pone de manifiesto en los resultados del microanálisis EDS de las varillas. En la figura 5.7



**Figura 5.5:** Espectro Raman de una varilla de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecida en el tubo de cuarzo a  $550^\circ\text{C}$ , la fuente de excitación es un láser de 325 nm.



**Figura 5.6:** (a) Patrón de EBSD donde se han identificado los planos asociados a las líneas de Kikuchi de una varilla de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . (b) Proyección estereográfica de la dirección cristalina [100].

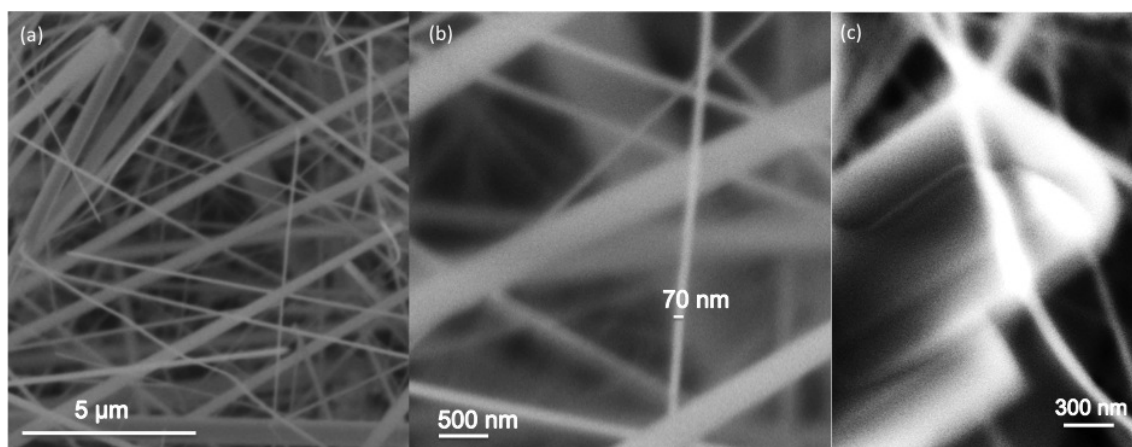


**Figura 5.7:** (a) Imágenes SEM y de rayos X característicos de cada elemento (Sb, O y Sn) (b) Espectro de rayos X de la zona.

que muestra los mapas de los distintos elementos, O, Sb y Sn, se observa que la microvarilla estudiada contiene Sn con una distribución bastante homogénea. Sin embargo, el espectro correspondiente a esa área (figura 5.7 (b)) no muestra ningún pico característico de Sn resuelto. Como el Sb y el Sn son elementos muy próximos en configuración electrónica, los rayos X característicos de cada uno se encuentran próximos en energías lo que complica la cuantificación del Sn en estas medidas. En el caso de las estructuras cúbicas sí se pudo cuantificar la incorporación de Sn, entre 1 y 2 % atómico, mientras que estas medidas indican que no hay una incorporación significativa de Sn en las microvarillas.

### 5.2.2. Estructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ crecidas a partir de $\text{Sb-Cr}_2\text{O}_3$ entre 450°C y 550°C

En el caso de las estructuras crecidas sobre sustratos de Sb con un 5% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  situados a mayor temperatura hemos obtenido una gran densidad de nanovarillas (figura 5.8 (a)) de sección rectangular desde decenas hasta cientos

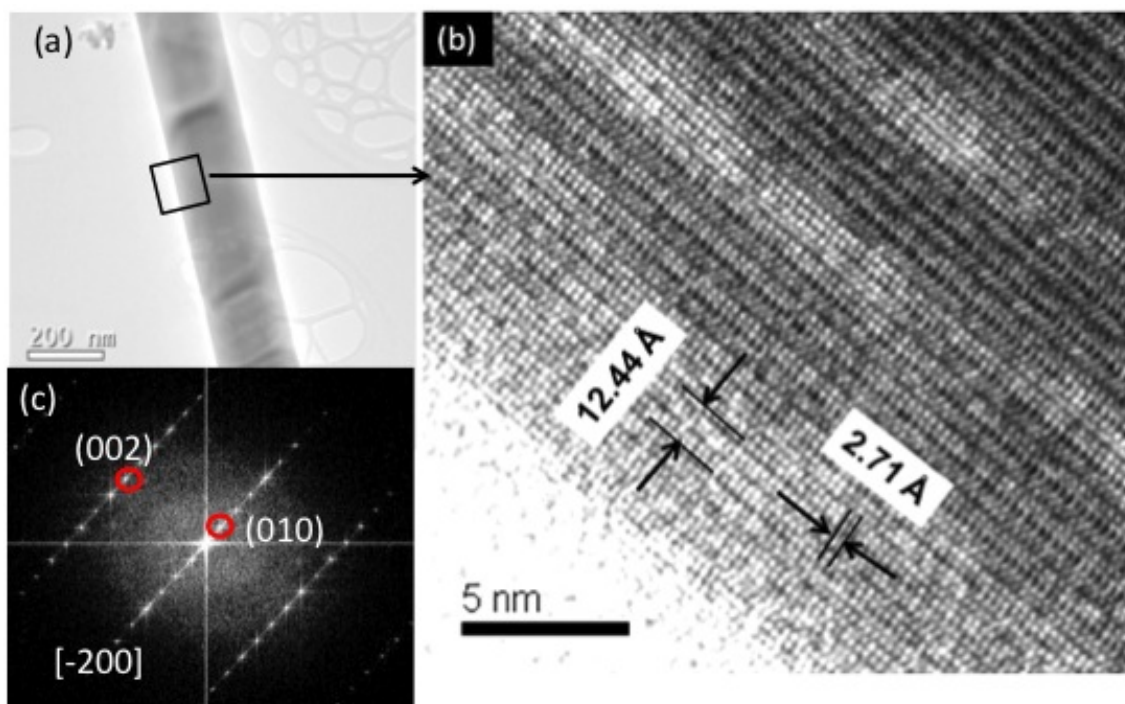


**Figura 5.8:** (a) Imagen SEM de las estructuras crecidas en sustratos de Sb-  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . (b) Detalle de las estructuras con secciones nanométricas. (c) Imagen SEM del extremo de una de las varillas donde se observa las láminas que la componen.

de nanómetros y longitudes de centenas de micras (figura 5.8 (b)). Análogamente a las varillas crecidas a partir de sustratos de Sb- $\text{SnO}_2$ , estas varillas también están formadas por un apilamiento de láminas muy delgadas (figura 5.8 (c)).

En este caso no se han observado estructuras crecidas sobre las paredes del tubo, mientras que en el sustrato se observa una densidad de varillas muy superior al caso del precursor formado por Sb y  $\text{SnO}_2$ .

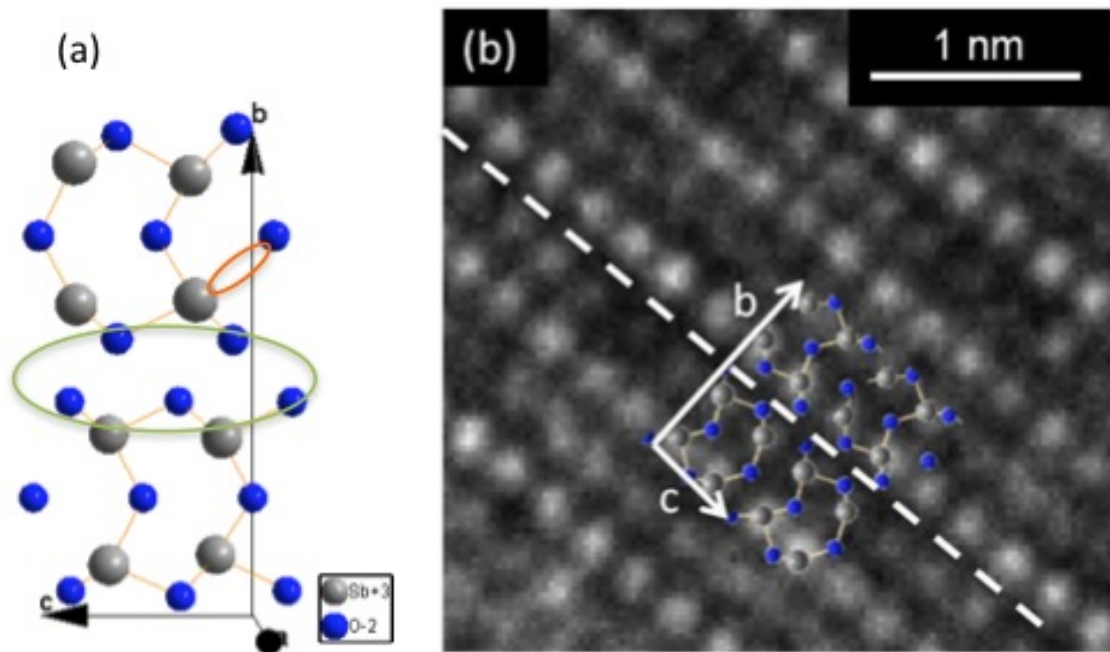
Debido a que las dimensiones transversales de una fracción de las varillas sintetizadas a partir de Sb- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  son suficientemente pequeñas se ha podido realizar directamente sobre ellas su estudio mediante TEM y HRTEM. Para ello se ha utilizado un JEOL JEM 3000F realizándose también un análisis composicional in situ con un EDS Oxford Inca system. Para la observación en el TEM se han separado las varillas del sustrato y se han dispersado en 2-propanol mediante un generador de ultrasonidos. Después se ha depositado una gota de esta solución en la rejilla de cobre del TEM cubierta por una capa fina de carbono. Las figuras 5.9 (a) y (b) muestran las imágenes de TEM y HRTEM respectivamente de una varilla con una



**Figura 5.9:** (a) Imagen TEM de una varilla de 200 nm de sección transversal. (b) Imagen HRTEM con distancias interplanares señaladas entre flechas. (c) Transformada de Fourier de la imagen HRTEM correspondiente a (b).

de sus dimensiones transversales de 200 nm. Las distancias indicadas en la imagen HRTEM (figura 5.9 (b)) son: 12.44 Å, correspondiente al parámetro de red del eje  $b$  y 2.71 Å, que corresponde a la mitad del parámetro de red del eje  $c$ , es decir, a la distancia entre dos átomos de Sb consecutivos a lo largo de este eje. El patrón indexado en la figura 5.9 (c) corresponde a la transformada de Fourier de la imagen HRTEM de la figura 5.9 (b), donde se observa que el eje de zona de la estructura es el  $[-200]$  y el eje de crecimiento del hilo coincide con el eje  $c$  de la estructura ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  o valentinita cuyos parámetros de red son  $a=4.91$  Å,  $b=12.46$  Å y  $c=5.41$  Å[4].

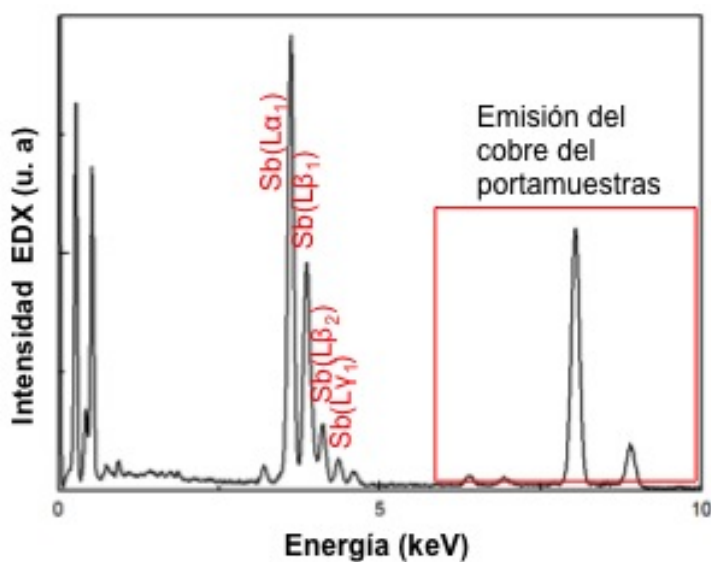
Como se ha descrito en el capítulo 2, esta fase consiste en una serie de cadenas dobles de tetraedros de  $\text{SbO}_4$  ligeramente distorsionados conectados mediante enla-



**Figura 5.10:** (a) Celda unidad del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase ortorrómbica. (b) Imagen HRTEM de una de las varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en la que se la superpuesto la disposición de los átomos en el plano (100). Los módulos de los vectores de red  $b$  y  $c$  coinciden con los correspondientes a la fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . La línea discontinua muestra los enlaces débiles O-O en los planos (020).

ces de van der Waals O-O [4]. La celda unidad de esta estructura se representa en la figura 5.10 (a) en la que están indicados los enlaces O-O de van der Waals dentro de la elipse de color verde. Estos enlaces son los responsables de la naturaleza laminar de estos cristales ortorrómbicos. La figura 5.10 (b) muestra una imagen de HRTEM de una varilla de 200 nm de sección, formada en el eje de zona [100]. La línea punteada corresponde al plano (020) en esta proyección, que podrían ser planos de fácil exfoliación.

La posible incorporación de Cr se ha estudiado mediante medidas de EDS en TEM. La figura 5.11 muestra el espectro de EDS de la varilla de 200 nm (figura 5.9 (a)) en el que no hay señal de Cr. La parte recuadrada del espectro de la figura 5.11

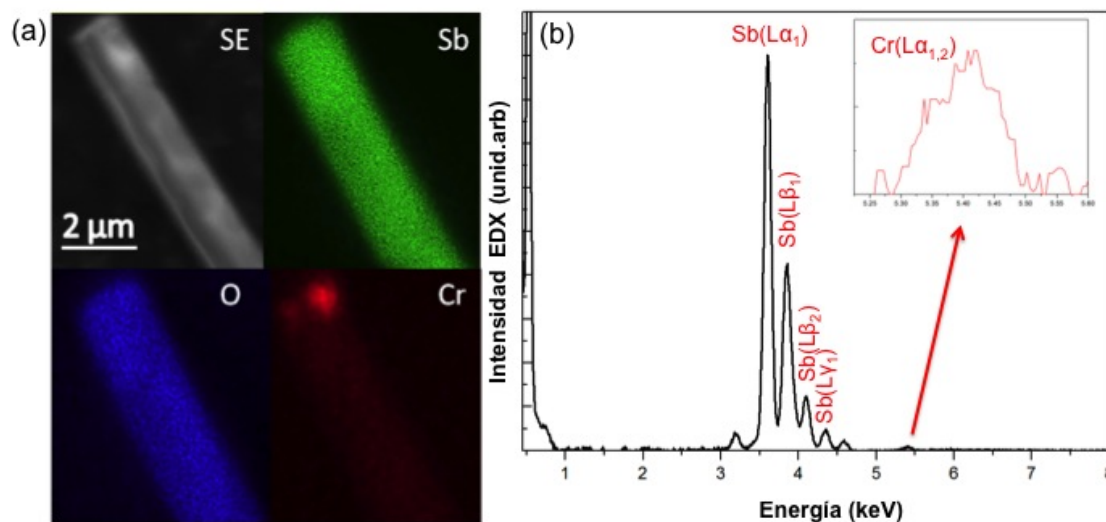


**Figura 5.11:** Espectro de rayos X de la estructura de la figura 5.10 (b). La emisión recuadrada corresponde al portamuestras del TEM

corresponde a la emisión de los elementos que forman el portamuestras.

El estudio sobre la composición de las varillas nanométricas se ha llevado a cabo también mediante EDS en el SEM. La figura 5.12 (a) muestra la imagen de electrones secundarios de una varilla junto con los mapas de distribución del Sb, Cr y O, y la figura 5.12 (b) muestra el espectro EDS correspondiente a esa área. En el espectro aparece una línea de emisión poco intensa propia del Cr. En la imagen de la señal de cromo, se observa una distribución localizada de este material en el extremo sobre un fondo muy débil, lo que indica que este elemento no se encuentra incorporado a la red ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

El estudio sobre la composición de las varillas nanométricas se ha llevado a cabo también mediante EDS en el SEM. La figura 5.12 (a) muestra la imagen de electrones secundarios de una varilla junto con los mapas de distribución del Sb, Cr y O, y la figura 5.12 (b) muestra el espectro EDS correspondiente a esa área. En

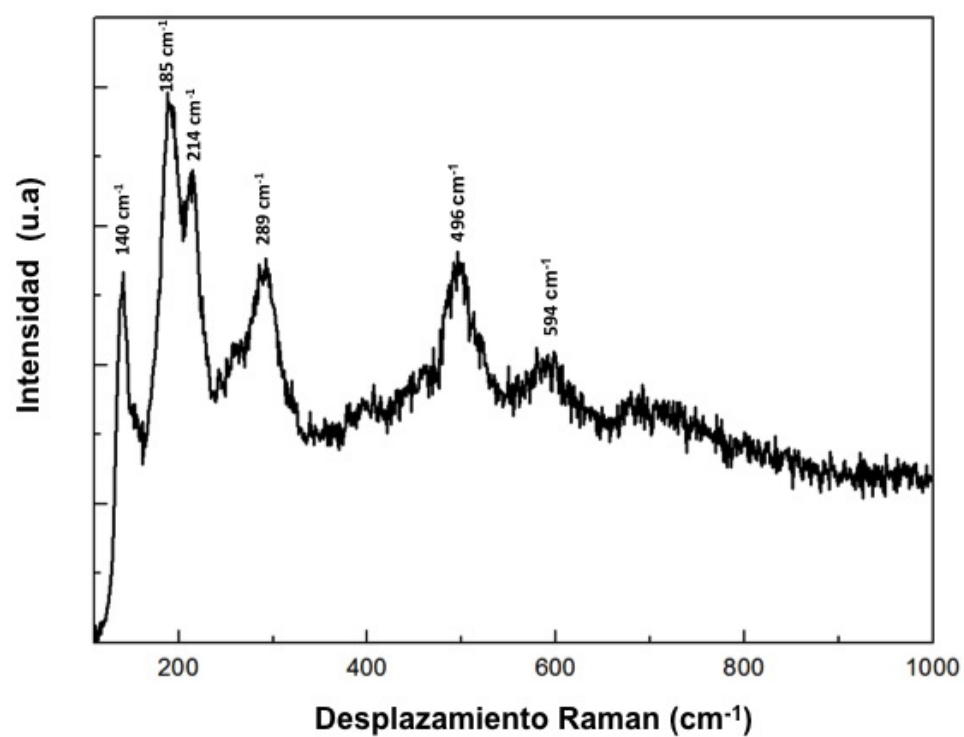


**Figura 5.12:** (a) Imágenes SEM y de rayos X característicos de cada elemento (Sb, O y Cr) (b) Espectro de rayos X de la zona.

el espectro aparece una línea de emisión poco intensa propia del Cr. En la imagen de la señal de cromo, se observa una distribución localizada de este material en el extremo sobre un fondo muy débil, lo que indica que este elemento no se encuentra incorporado a la red ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Se puede deducir de estos resultados que la incorporación del Cr en el precursor influye sobre el proceso de crecimiento dando lugar a una gran densidad de varillas de baja dimensión, lo que muestra un efecto catalizador por parte de este elemento sobre el crecimiento, pero no se incorpora de manera significativa en la estructura de las varillas, al menos no en proporción detectable mediante EDS.

Hemos obtenido información estructural complementaria mediante espectroscopía Raman donde se ha confirmado que la fase obtenida es la ortorrómbica con picos centrados en 140, 185, 214, 289, 496 y 594  $\text{cm}^{-1}$  como se puede observar en la figura 5.13. Estos picos aparecen desplazados unos 2  $\text{cm}^{-1}$  y muestran mayor anchura que lo obtenido en estudios previos sobre  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase ortorrómbica realizados



**Figura 5.13:** Espectro Raman representativo de las microvarillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas a partir del precursor  $\text{Sb-Cr}_2\text{O}_3$ . Los picos indexados corresponden a la fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

en el material masivo [88], pero comparables con los resultados obtenidos en otras nanoestructuras [69]. Esto es debido probablemente a efectos de calentamiento por el haz láser que dependen de las dimensiones de las estructuras, de hecho, existe un estudio donde se comprueban estos efectos de calentamiento para hilos de Si de distintos tamaños [89]. En el capítulo 6 se describirán con más detalle estos efectos.

## 5.3. Fotoluminiscencia y resonancias ópticas

### 5.3.1. Fotoluminiscencia

En el capítulo 4 se trató la luminiscencia de las micro y nanoestructuras de fase cúbica sintetizadas por el método VS encontrando dos contribuciones en los espectros de CL, una en el rango verde-amarillo formada por varias componentes y otra banda ancha situada en la región UV. En el caso de la fase ortorrómbica, los estudios existentes sobre PL en nanoestructuras sitúan el rango de emisión en la zona azul-UV [6][69][7], atribuido generalmente a la emisión del borde de banda (3.3 eV) y en algunos casos con contribuciones en el rango entre 500 y 600 nm [13][90].

Para el estudio de PL hemos utilizado el microscopio confocal Horiba Yobin-Ybon labRAM HR800 con longitud de onda de excitación de 325 nm a varias intensidades de radiación que se modulan mediante distintos filtros de absorción (figura 5.14 (a)). Estos filtros convierten la irradiancia inicial,  $I_0$  (1.1 mW/cm<sup>2</sup>), en:  $I_0^{-0,3}$ ,  $I_0^{-0,6}$  y  $I_0^{-1}$ .

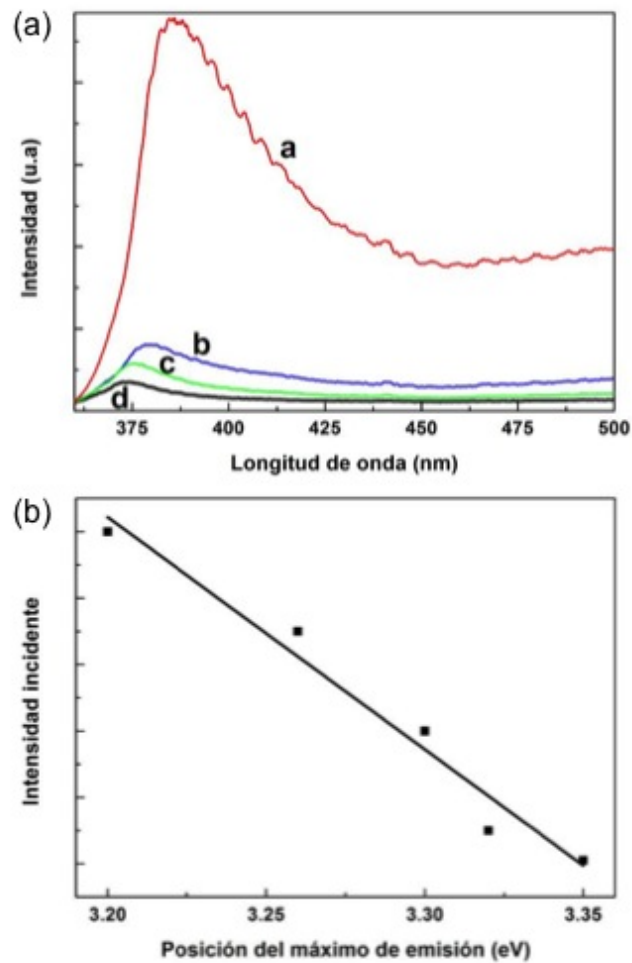
En el caso de las microestructuras, el espectro (a) de la figura 5.14 (a) obtenido sin atenuación del haz láser, muestra una banda de emisión centrada en 387 nm (3.2

eV) atribuida a una emisión cercana al borde de banda propia de la fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [6],[5] que también, se ha observado en CL en estructuras de fase cúbica (capítulo 4). Además, el espectro presenta un hombro centrado en 413 nm (3.0 eV) y una banda ancha comprendida entre 500 y 650 nm.

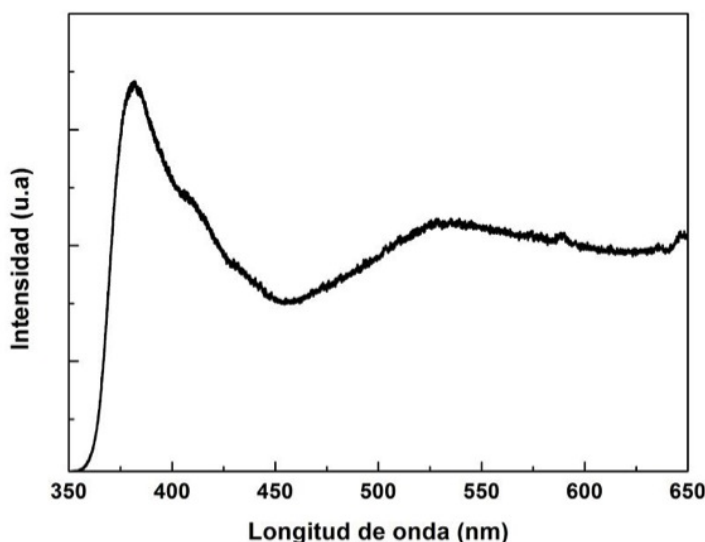
La banda comprendida entre 500 y 600 nm (1.9 y 2.5 eV) se ha atribuido en otras ocasiones a niveles de defectos en el intervalo de energías prohibido asociados a las vacantes de oxígeno o defectos superficiales [13]. En estos espectros no se observa que la presencia del Sn tenga influencia en la luminiscencia si se compara con los estudios existentes sobre luminiscencia en esta fase [6][69] ya que no existen componentes nuevas ni diferencias en las intensidades relativas.

Se observa en las figuras 5.14 (a) y (b) que al disminuir la densidad de excitación la banda centrada en 387 nm experimenta un desplazamiento hacia la región UV. Este efecto podría estar relacionado con la reducción del intervalo de energías prohibido debido al calentamiento inducido por el haz láser sobre la estructura. Cuando se irradia con la intensidad del láser atenuada un orden de magnitud, la banda centrada inicialmente en 3.2 eV se desplaza hasta alcanzar 3.35 eV, dato que coincide con el valor de intervalo de energías prohibido de 3.3 eV [6].

En el caso de las nanovarillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , el espectro de la figura 5.15 muestra la banda centrada en 387 nm, atribuido a la emisión del borde de banda, el hombro centrado en 413 nm y la banda comprendida entre 500-600 nm atribuida a los defectos al igual que los resultados obtenidos en las microvarillas. Sin embargo se observa menos diferencia de la intensidades relativas entre la banda centrada en 387 nm y la banda ancha comprendida entre 500-600 nm. Esta banda ha sido anteriormente asignada a vacantes de oxígeno o defectos superficiales [13]. En el último caso, la



**Figura 5.14:** (a) Espectros de PL realizados en una microvarilla bajo condiciones distintas de densidad de excitación. Las curvas a, b, c, y d corresponden a intensidades  $I_0$ ,  $I_0^{-0,3}$ ,  $I_0^{-0,6}$  y  $I_0^{-1}$ , respectivamente. (b) Dependencia de la posición del pico con máxima intensidad con respecto a la energía de excitación.



**Figura 5.15:** (a) Espectro de PL realizado sobre las nanovarillas crecidas sobre sustratos de  $\text{Sb-Cr}_2\text{O}_3$  excitado con un láser de 325 nm.

disminución del tamaño de las estructuras implica una mayor relación de aspecto de las nanovarillas con respecto a las microvarillas lo que podría provocar mayor eficiencia en los procesos de emisión debidos a defectos superficiales y causar un incremento en la intensidad de la banda comprendida entre 500-600 nm.

### 5.3.2. Resonancias ópticas

Las microvarillas de secciones comprendidas entre 5-10  $\mu\text{m}$  tienen las dimensiones adecuadas para que se produzca el confinamiento de la luz en el rango visible (350-500 nm), al igual que sucede en el caso de las estructuras triangulares planas como hemos descrito en el capítulo 4. Estas modulaciones se detectan en los espectros de PL realizadas en las varillas como el de la figura 5.14 (a) obtenido en condiciones de máxima excitación del láser. Hemos estudiado la posibilidad de que estas modulaciones correspondan a modos resonantes propios de una cavidad

Fabry-Perot (FP) de sección rectangular. Para ello, se ha medido la separación de máximos de modulación para varillas de distintas dimensiones transversales y longitudes, medidas en el SEM y se han comparado los datos obtenidos con la expresión correspondiente a este tipo de cavidad:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2Ln_g} \quad (5.1)$$

Donde  $\Delta\lambda$  es la separación de los picos resonantes,  $L$  es la dimensión de la cavidad donde se produce el fenómeno y  $n_g$  es el índice de refracción de grupo dependiente de  $\lambda$  convirtiendo la expresión 5.1 en:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2L(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda})} \quad (5.2)$$

Así se han medido  $\Delta\lambda$ s para varillas de secciones transversales mayores a 10  $\mu\text{m}$  considerando el índice de refracción de 2.1 [14] para las longitudes de onda mayores con el objetivo de determinar el camino óptico que originaría las resonancias observadas. Hay que tener en cuenta que la resonancia podría relacionarse tanto con las dimensiones transversales, como con la longitudinal.

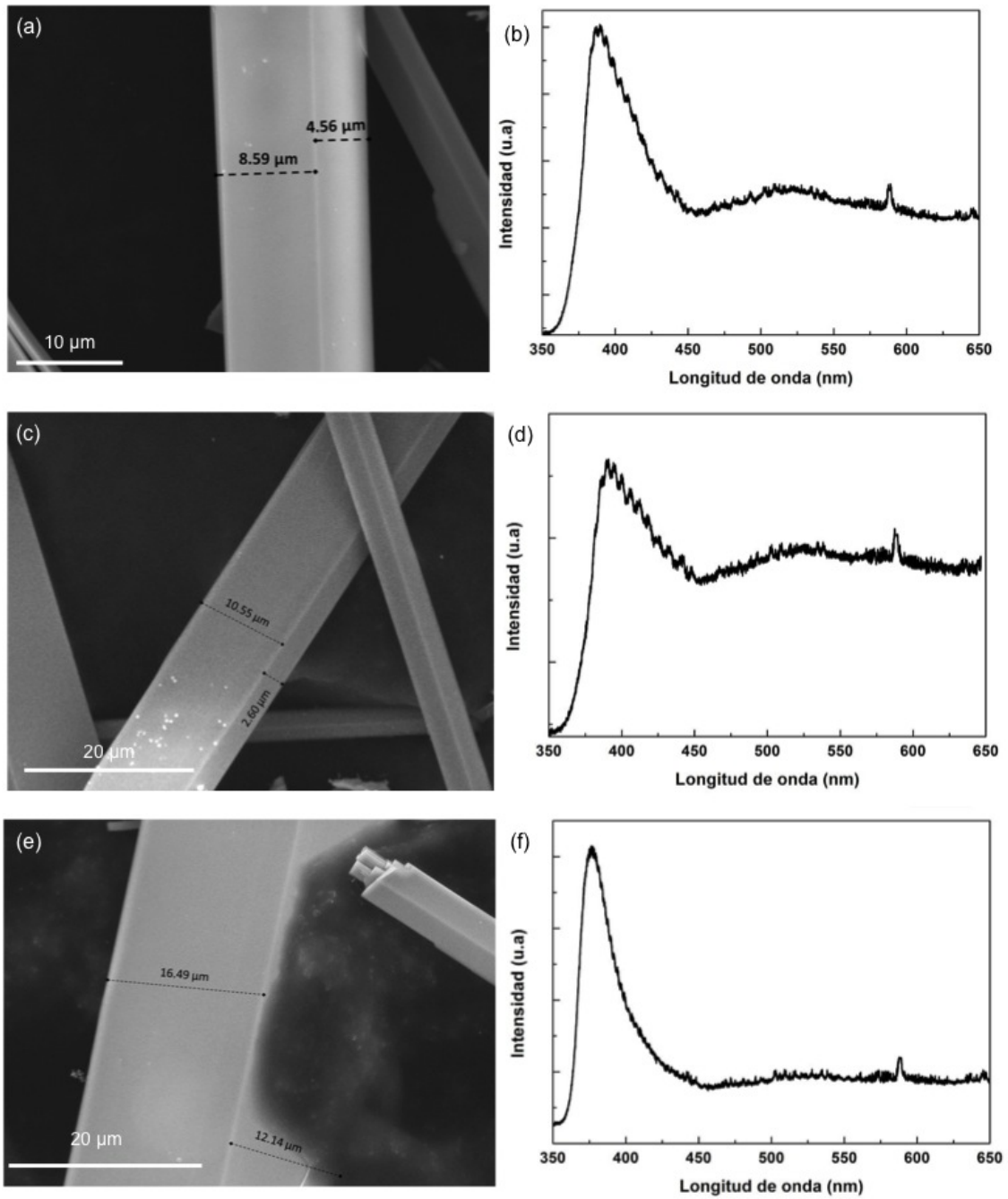
Las varillas tienen cientos de micras de longitud, esto produciría unas  $\Delta\lambda$  de 0.3 nm para  $\lambda = 380$  nm en el espectro de PL que no se corresponden con las observadas, además, no serían detectables con la resolución espectral del microscopio confocal. Por este motivo, se ha considerado la posible resonancia FP en las secciones transversales de las varillas. Se han medido las dimensiones transversales de las estructuras mediante imágenes SEM como las que se muestran en la figura 5.16 donde se observan tres varillas de distintas dimensiones con sus correspondientes

espectros de luminiscencia con picos de resonancia.

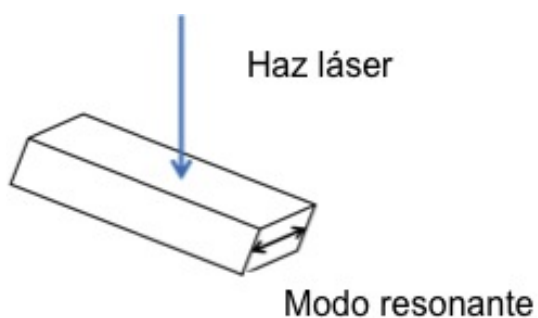
El procedimiento ha sido calcular el camino óptico en base a  $\Delta\lambda$  para cada  $\lambda$  y comparar directamente con las dimensiones transversales de la estructura. Las dimensiones de la varilla de la imagen SEM de la figura 5.16 (a) son  $4.5 \mu\text{m}$  y  $8.5 \mu\text{m}$ , aplicando la expresión FP para la  $\Delta\lambda$  del espectro de la 5.16 (b) resulta un camino óptico de  $8.1 \mu\text{m}$  que se ajusta más a la dimensión horizontal. Por otra parte, en los espectros de las figuras 5.16 (d) y (f) se observa cómo a medida que la anchura de las varillas aumenta el espaciado  $\Delta\lambda$  disminuye indicando que el camino óptico correspondiente a la resonancia observada está asociado a la dirección perpendicular a la de incidencia, como se ilustra en la figura 5.17.

Teniendo en cuenta la dispersión del índice de refracción, una vez conocido el camino óptico, si se representan las  $\Delta\lambda$  en función de la inversa del camino óptico ( $1/L$ ) para distintos hilos para una determinada longitud de onda, el resultado se puede aproximar a una función lineal cuya pendiente, según la expresión 5.1, es el índice de refracción de grupo para esas  $\lambda$ . Para el caso de  $\lambda=400\text{nm}$ , el índice de refracción obtenido es  $n=2.15$  ( figura 5.18 (a)). Para  $\lambda=382 \text{ nm}$ , el valor del índice ha aumentado considerablemente a  $2.7$  ( figura 5.18 (b)). Esto puede deberse a la dispersión del índice de refracción que presenta el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en el rango azul-UV y previamente estudiada por Tigau y colaboradores [2] y por Dimitrov [91]. En sus estudios relacionan estos efectos con la reducción del intervalo de energías prohibida, este efecto lo hemos observado debido al calentamiento del haz láser durante la adquisición de los espectros.

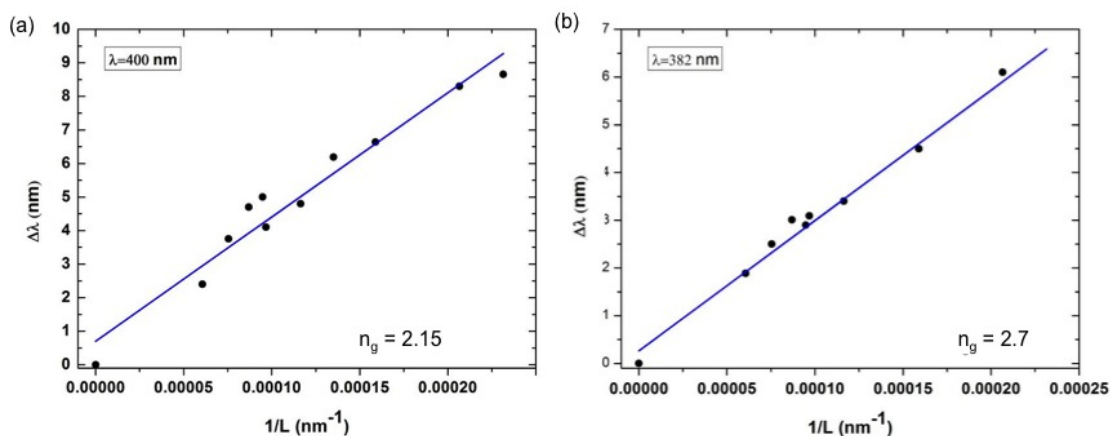
A pesar de la baja eficiencia en emisión que han mostrado estas estructuras imposibilitando medidas de CL, en PL se distingue la emisión del borde de banda



**Figura 5.16:** (a), (c) y (e) Imágenes SEM de micro-varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , con sus respectivos espectros de PL (b), (d) y (f).



**Figura 5.17:** Esquema del camino óptico que da lugar a las resonancias del tipo FP en las estructuras de sección rectangular estudiadas.



**Figura 5.18:** (a) Representación  $\Delta\lambda$  vs  $1/L$  de un conjunto de varillas para  $\lambda=400$  nm. (b) Representación  $\Delta\lambda$  vs  $1/L$  de un conjunto de varillas para  $\lambda=382$  nm.

centrado en 3.2 eV como dominante en el espectro y una banda ancha atribuida a los defectos de menor energía (1.9-2.5 eV) [6] e intensidad. Por lo tanto, estas estructuras podrían ser buenas candidatas para aplicaciones en el rango azul-UV.

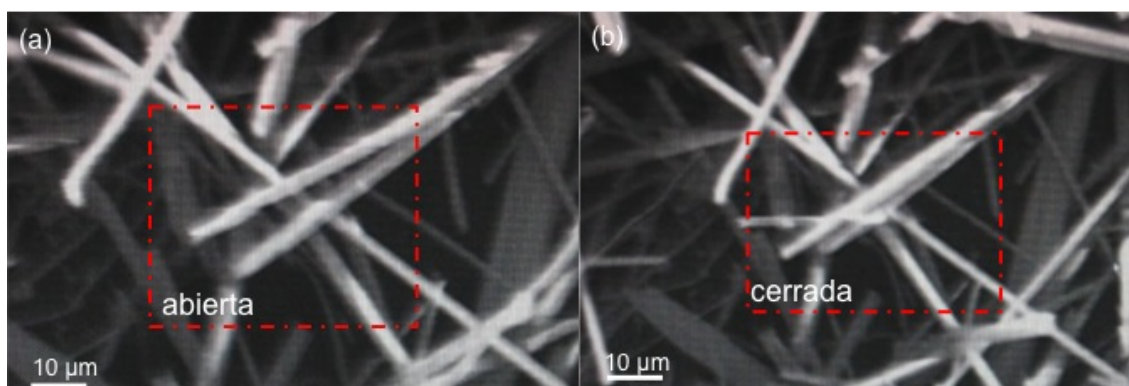
Por otra parte, los óxidos presentan un intervalo prohibido de energías ancho y un alto índice de refracción lo que les convierte en buenos candidatos para aplicaciones como resonadores ópticos en el rango visible como se ha demostrado en microestructuras de ZnO [92] o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [93] de secciones hexagonales, en las que se producen resonancias de tipo FP. En el caso particular de las microvarillas de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y a diferencia de los resultados obtenidos en los WGM de los microtriángulos de fase cúbica, estas estructuras muestran un comportamiento generalizado produciéndose el mismo tipo de resonancia FP (con el camino óptico contenido en la misma dimensión) en todos los casos. Esto puede deberse a que las estructuras poseen caras lisas y han demostrado tener un alto grado de cristalinidad lo que facilita el confinamiento óptico y la posibilidad de que ocurran las resonancias ópticas.

## 5.4. Resonancias mecánicas

Hasta el momento, hemos descrito las propiedades luminiscentes, morfológicas y estructurales de las micro y nanoestructuras de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la aplicabilidad como resonadores ópticos o materiales luminiscentes. De los distintos tipos de caracterización de micro y nanoestructuras existentes, la medida de propiedades mecánicas y electromecánicas es un tema de gran relevancia en muchas aplicaciones. Por ello, existen numerosas técnicas que se centran en este tipo de caracterización permitiendo establecer parámetros de operación de dispositivos que requieren movimientos

mecánicos para alcanzar la funcionalidad y lo que es más importante, se hace posible establecer las limitaciones y mecanismos asociados en nanoestructuras. Existen algunos estudios que detallan el sistema experimental diseñado para obtener resonancias electromecánicas *in situ* en un SEM [93] o un TEM [94] mediante la aplicación de un campo eléctrico de frecuencia alterna sobre nanohilos de algunos semiconductores. Por otro lado, también se han estudiado propiedades elásticas de micro y nanoestructuras mediante la obtención de curvas fuerza-desplazamiento en un AFM mediante indentaciones [50][95]. Estas dos técnicas caracterizan las propiedades mecánicas de las estructuras proporcionando el módulo de Young ( $E$ ) aunque esta última es más común. Sin embargo, no hemos encontrado datos previos para  $E$  de micro y nanoestructuras de  $Sb_2O_3$ , únicamente estudios sobre cerámicas basadas en este óxido en fase cúbica [96].

En nuestro caso, la estructura laminar de las varillas de  $Sb_2O_3$  da lugar a ciertos efectos en el SEM durante la observación. Cuando son irradiadas por el haz de electrones de alta intensidad de corriente (del orden de microamperios), las micro-varillas se separan en dos láminas del mismo grosor aproximadamente abriéndose y cerrándose a intervalos de tiempo constante con un movimiento parecido al de una micro-pinza. La frecuencia de estos movimientos se observó que está relacionada con la frecuencia de barrido del propio haz como demuestra un vídeo tomado durante el experimento. Un ejemplo de este efecto viene representado en la figura 5.19 (a), donde se ve la varilla abierta y en la figura 5.19 (b), donde se observa cómo las dos partes han atrapado otra varilla atraída de manera electrostática, ambas imágenes han sido extraídas de la grabación. Este efecto lo atribuimos a la acumulación de carga en la superficie de la varilla durante la observación bajo el haz de electrones que rompe el equilibrio electrostático entre las láminas que componen la varilla cau-



**Figura 5.19:** Imágenes extraídas de un vídeo realizado en el SEM donde se observa la fractura parcial de una de las varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  durante la irradiación con el haz de electrones.

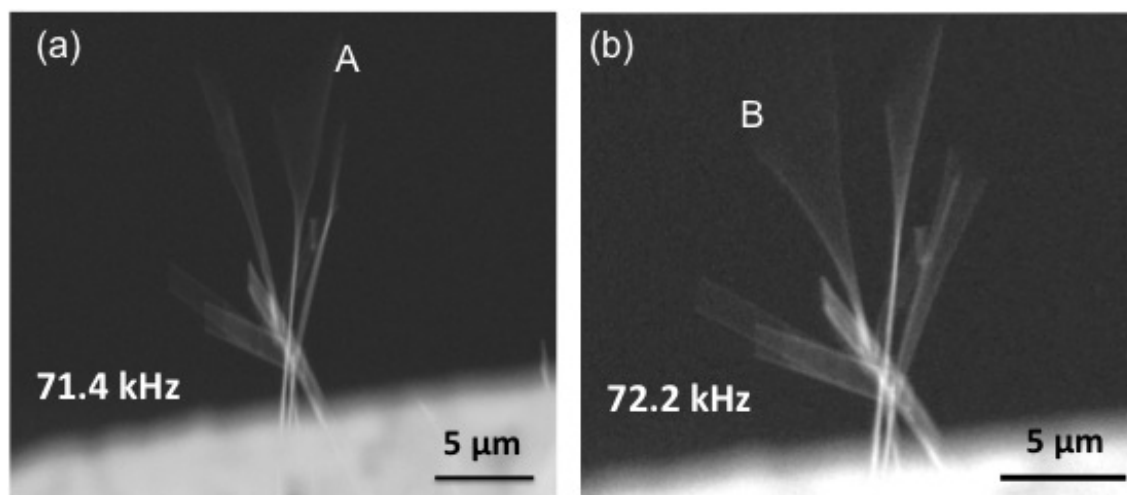
sando repulsión entre caras de láminas adyacentes, provocando su separación. Esto muestra que las láminas que componen la varilla están ligadas débilmente, probablemente las caras que se separan corresponden a los planos con enlace débil de van der Waals. A su vez, durante el barrido, la carga se disipa devolviendo a la varilla su estado inicial compacto. La separación provocada en estas observaciones es parcial, es decir, no se extiende longitudinalmente en toda la estructura. Esto puede deberse a la disipación de carga por el contacto con el portamuestras del SEM conectado a tierra.

No hemos encontrado estudios previos que describan este efecto dinámico en micro y nano-estructuras de composición laminar al interactuar con el haz de electrones. Se han encontrado evidencias de interacción electrostática entre nanohilos de ZnO en el SEM dando como resultado vibraciones mecánicas [80] de las estructuras. Sin embargo, en la referencia [80] no relacionan este efecto con el bombardeo de electrones causado por el haz, sino con el efecto del campo alterno aplicado en condición de resonancia. Por otra parte, se ha observado atracción entre nanohilos de Au/ZnO en SEM atribuida a la carga acumulada entre la unión metal-semiconductor [97]

consecuencia del método de crecimiento VLS (vapor-líquido-sólido) que se caracteriza por la acumulación del metal catalizador en el extremo de las estructuras. En nuestro caso el efecto observado se debe, además de la presencia del campo alterno creado por el barrido del haz, a la estructura laminar de las placas que forman las varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Además de las separaciones, las varillas experimentan vibraciones por efectos eléctricos debidos al haz de electrones, por ello se planteó estudiar las resonancias mecánicas inducidas por un campo eléctrico alterno controlado mediante el dispositivo descrito previamente en la figura 2.6 del capítulo 2. De este modo, se han estudiado las resonancias mecánicas en varias varillas, numeradas del 1 al 11, de decenas de micras de longitud y con secciones rectangulares de dimensiones comprendidas entre 150-300 nm. También se han medido en estructuras más grandes de longitudes milimétricas con secciones de decenas de micras.

La aplicación de un campo eléctrico DC genera una acumulación de carga en el extremo de la estructura opuesto al punto de fijación, mientras que la aplicación de un campo eléctrico alterno con frecuencia variable induce oscilaciones en las varillas debido a la fuerza sobre la carga electrostática concentrada en el extremo. Así, es posible captar mediante imágenes SEM las variaciones de amplitud de oscilación en función de la frecuencia del campo eléctrico alterno aplicado. La frecuencia de resonancia se determina cuando se alcanza la amplitud de oscilación máxima de las varillas. La figura 5.20 muestra un grupo de varillas vibrando con la aplicación de un campo eléctrico, a dos frecuencias distintas. Las frecuencias en las cuales se encuentran las máximas amplitudes de las vibraciones son 71.4 kHz para la varilla A y 72.2 kHz para la varilla B.



**Figura 5.20:** Imágenes SEM de un conjunto de varillas vibrando bajo un campo eléctrico alterno con: (a) 71.4 kHz y (b) 72.2 kHz. La estructura marcada como A se encuentra en resonancia en el primer caso, mientras que la B, en el segundo.

Las oscilaciones mecánicas inducidas por un campo alterno dependen de la morfología de las varillas, según la teoría de la elasticidad [15] [98], las frecuencias de resonancia en los dos ejes principales de vibración, de una varilla de longitud  $L$  y de sección rectangular con dimensiones  $T$  y  $W$  (figura 5.21 (a)) son:

$$\nu_{xi} = \frac{T\beta_i^2}{4\pi L^2} \sqrt{\frac{E_x}{3\rho}} \quad (5.3)$$

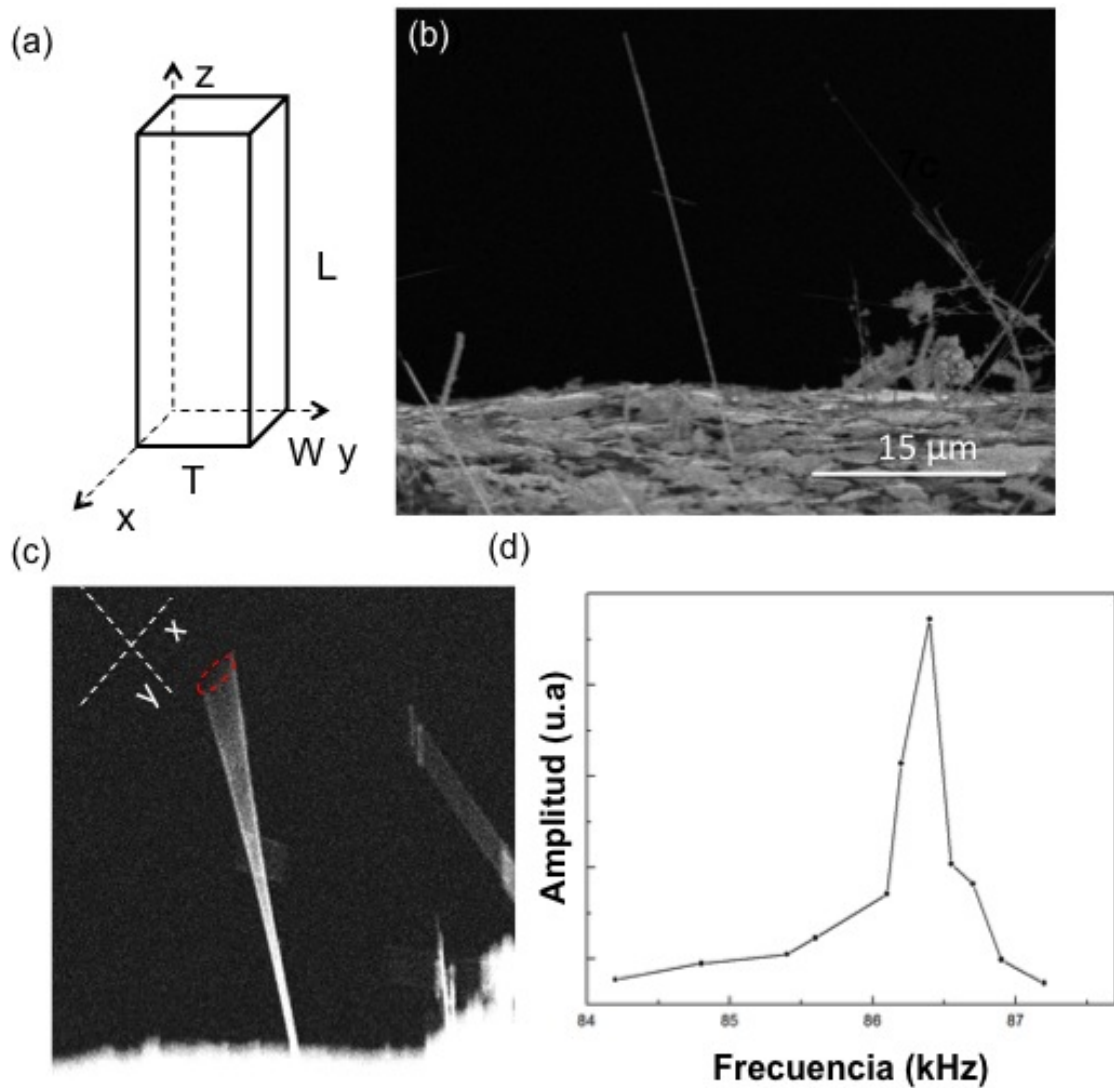
$$\nu_{yi} = \frac{W\beta_i^2}{4\pi L^2} \sqrt{\frac{E_y}{3\rho}} \quad (5.4)$$

Donde  $\beta_i^2$  es la constante del armónico  $i$ -ésimo,  $\rho$  es la densidad del material, y  $E_x$  y  $E_y$  son los módulos de Young para vibraciones en el eje  $x$  y en el eje  $y$  respectivamente. El valor de  $\beta_1$  es 1.875 y el de  $\rho$  es  $5.67 \text{ gcm}^{-3}$ . En la figura 5.21 (b) se observa una nanovarilla (varilla #2) con sección de 285 nm y longitud de  $38.5 \mu\text{m}$ , fijada en un extremo al electrodo. La figura 5.21 (c) muestra esa misma

estructura oscilando bajo condiciones de resonancia, en la que se puede observar en el SEM un movimiento elíptico de la punta (señalado en rojo en la imagen) debido probablemente a una pequeña diferencia entre  $W$  y  $T$ . Representando la amplitud de estas oscilaciones frente a la frecuencia de campo aplicado se obtiene la gráfica de la figura 5.21 (d) que muestra una frecuencia de resonancia de 86.3 kHz.

El caso particular de la varilla #2, muestra un movimiento elíptico descrito por el extremo libre con la aplicación de un campo con frecuencia de 86.3 kHz. Según las expresiones 5.3 y 5.4 este movimiento indica que las condiciones son ligeramente más adecuadas para la resonancia en la dimensión  $x$ , estando la dimensión  $y$  cercana a la resonancia. Este efecto sucede cuando la sección de las varillas es casi cuadrada. La figura 5.22, perteneciente a la varilla #7, muestra una gráfica con dos picos de resonancia claramente diferenciables y demasiado próximos como para pertenecer a dos armónicos consecutivos. En este caso, las frecuencias de resonancia en los ejes  $x$  e  $y$  están resueltas debido a la diferencia apreciable entre las dimensiones transversales, siendo  $W=29.4 \mu\text{m}$  y  $T=30.6 \mu\text{m}$  (sección rectangular). El cociente entre las dos frecuencias de resonancia es 0.95 es muy próximo al cociente entre las dimensiones transversales que es un factor 0.96, lo que está de acuerdo con las expresiones de resonancia 5.3 y 5.4. Esto demuestra la utilidad de la técnica SEM *in situ* para la difícil caracterización electromecánica en estructuras como micro y nanovarillas. Las estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , por otra parte, demuestran comportamientos electromecánicos dependientes de la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

Una vez determinadas las frecuencias de resonancia para varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de longitudes y secciones conocidas, hemos calculado el módulo de Young para cada una mediante las expresiones 5.3 y 5.4 que los relacionan. La técnica basada en la

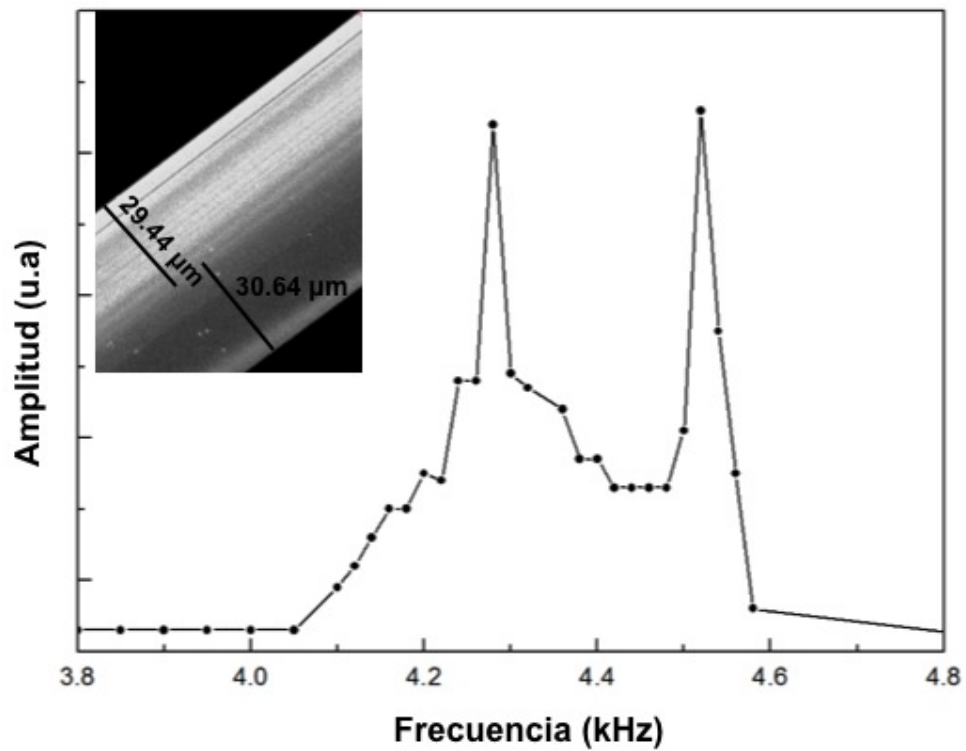


**Figura 5.21:** (a) Esquema representativo de la forma de las varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Imágenes SEM de la varilla #2: (b) en situación estática y, (c) bajo condiciones de resonancia cuando se aplica un campo eléctrico alterno. (d) Amplitud de las oscilaciones frente a la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

aplicación del campo eléctrico de frecuencia controlable ha resultado ser útil para el estudio del comportamiento mecánico de microestructuras de otros materiales *in situ* tanto en SEM [93], como en TEM [94] permitiendo así el cálculo de los módulos de Young de éstas.

Siguiendo este procedimiento, se han obtenido varios valores del módulo de Young midiendo las frecuencias de resonancia de cada varilla y si ha sido posible, en ambas direcciones perpendiculares al eje de crecimiento, previamente determinadas vía EBSD y HRTEM como  $\langle 001 \rangle$  y  $\langle 010 \rangle$ , como se ha visto en la sección 5.2. Entonces, si se tienen en cuenta los resultados obtenidos en dicha sección, donde se detectan planos de fácil exfoliación entre los planos (020) debido a los enlaces débiles de Van der Waals y se observa la imagen de la estructura de la figura 5.22, donde se observan las láminas que forman esa estructura, se podría asegurar en este caso que los valores del módulo de Young para las direcciones  $x$  e  $y$  son los correspondientes para las direcciones cristalográficas [010] y [001] respectivamente.

Los valores obtenidos para  $E$  se encuentran dentro del intervalo comprendido desde 16 hasta 48 GPa para las varillas estudiadas cuyas dimensiones se muestran en la tabla 5.1. Estos valores de  $E$  son comparables con los resultados obtenidos en estudios de elasticidad para otros óxidos semiconductores nanoestructurados [16] y muestran una dispersión moderada, sin embargo, no existe ninguna referencia sobre micro y nanoestructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Por otro lado y a diferencia de otros estudios de elasticidad [95] [99] no se ha encontrado dependencia entre el módulo de Young de las varillas con sus respectivas relaciones de aspecto,  $W/L$ . Esto se puede justificar debido a que la naturaleza laminar de las varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  podría influir en la distribución espacial de la carga, y como consecuencia, en la respuesta mecánica.



**Figura 5.22:** (a) Representación de la amplitud de oscilaciones frente a la frecuencia aplicada de una varilla con sección rectangular (varilla #7) donde los máximos están resueltos en la gráfica. *Inset:* Imagen SEM de la varilla #7.

A modo comparativo para esta nueva y poco frecuente técnica de SEM *in situ*, se ha utilizado también como técnica de determinación de E un AFM donde no es necesaria la aplicación de un campo eléctrico. El método se basa en la obtención de curvas fuerza-desplazamiento descrito en la sección experimental (capítulo 2). La deflexión de la estructura fijada en un extremo, cuando se aplica una fuerza vertical con el cantilever del AFM es función del módulo de Young y de la distancia comprendida entre el cantilever y el punto de anclaje. Basándonos en esta configuración, la relación entre la fuerza aplicada por el cantilever y la deflexión inducida en una varilla de sección constante a lo largo de un eje es [100] [101]:

$$\frac{dF}{dy} = \frac{3EI}{x^3} = \kappa(x) \quad (5.5)$$

Donde  $I$  es el segundo momento de inercia,  $\kappa(x)$ , es la constante elástica del sistema, y  $x$  es la distancia horizontal tomando como origen el punto de fijación. La figura 5.23 muestra la curva fuerza desplazamiento de la varilla #8. La pendiente  $\kappa$  obtenida de la recta depende de dos constantes elásticas asociadas en serie. Estas son, la de la varilla  $\kappa_r$  y la del cantiléver  $\kappa_c$  cuyo valor es conocido, de  $0.19 \text{ Nm}^{-1}$ , la relación entre las tres la proporcionan las expresiones:

$$\kappa = \frac{\kappa_r \kappa_c}{\kappa_r + \kappa_c} \quad (5.6)$$

luego;

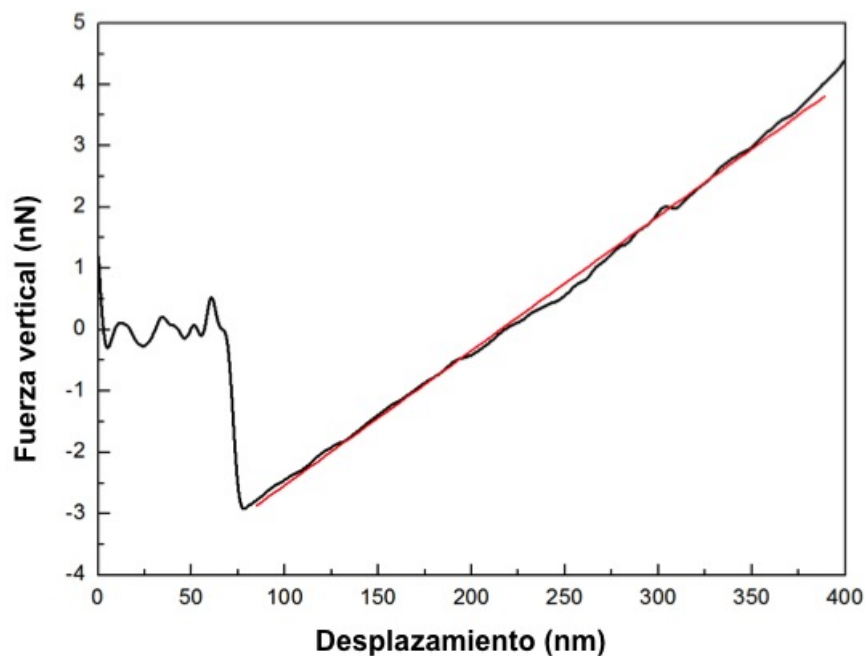
$$\kappa_r = \frac{\kappa \kappa_c}{\kappa_c - \kappa} \quad (5.7)$$

Varilla#	Anchura W(nm)	Altura T(nm) T(nm)	Longitud L( $\mu$ m)	Frecuencia (kHz)	Módulo de Young (GPa) en el SEM	Módulo de Young (GPa) en el AFM
1#	283	298	30.0	118	32	
2#	285	285	38.6	86.4	47	
3#	1810	3830	643.2	56.3/57.1	35(W)/39(T)	
4#	182	182	31.4	72.2	39	
5#	162	162	28.9	102.2	20	
6#	244	244	30.1	71.4	16	
7#	29400	30560	1760.0	4.3/4.5	47(W)/48(T)	
8#	7640	6589	939.5	3.5	37	29 (valor medio)
9#	25900	26820	1890			40
10#	11860	14750	1560			23
11#	7630	7370	769			45

**Tabla 5.1:** Tabla de resultados de las medidas elásticas de varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  realizadas por ambas técnicas.

Del valor de  $\kappa_r$  obtenido de esta ecuación obtenemos el módulo de Young a partir de la expresión 5.5. Debido a la proximidad de las constantes elásticas de la microvarilla y el cantilever, se han realizado las medidas en los puntos más alejados del punto de fijación con objeto de evitar la influencia del cantilever. A modo comparativo y con el fin de evaluar los resultados obtenidos mediante las dos técnicas, la varilla #8 ha sido investigada por ambos métodos. Para ello, la estructura fue transportada en el mismo sustrato empleado para medir las resonancias en el SEM. Los resultados obtenidos para E en dos puntos del extremo mediante AFM han sido respectivamente  $27+3$  y  $31+3$  GPa, comparables dentro del error experimental. El valor medio de estos dos resultados, incluido en la tabla 5.1, de cualquier modo es menor que el obtenido mediante resonancias mecánicas de 37 GPa.

La dispersión entre los resultados obtenidos para el módulo de Young con ambas técnicas puede ser consecuencia tanto de los efectos de carga almacenada en las varillas debido a la inyección de electrones, como de la separación en láminas debido a los enlaces débiles de los planos de exfoliación observados en el HRTEM. Esto podría causar un desplazamiento en la frecuencia de resonancia de nuestras estructuras imposibilitando la obtención de una relación entre los módulos de Young



**Figura 5.23:** Curva fuerza-desplazamiento de la varilla #8

y las dimensiones de las mismas. Sin embargo, la dispersión encontrada de decenas de GPa en los módulos de Young calculados es menor que la encontrada en estudios de otras micro o nano estructuras [93] [95].

Por otro lado, la rigidez del cantiléver ha podido influir en la medida disminuyendo el valor obtenido aunque en general los valores obtenidos en estos experimentos son coherentes con los resultados de cerámicas que contienen  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [96] [99].

## 5.5. Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado cómo la incorporación de los compuestos  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  al sustrato de Sb en proporciones del 5% en peso aumenta considerablemente la densidad de estructuras alargadas de fase ortorrómbica durante el

crecimiento a mayores temperaturas, a diferencia del crecimiento de fase cúbica obtenido a menores temperaturas. Es probable que la incorporación de los óxidos haya favorecido la estabilidad térmica del sustrato permitiendo temperaturas superiores a 450°C, rango donde se da el crecimiento de estructuras de fase ortorrómbica. En particular, la incorporación del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ha resultado dar la máxima densidad de estructuras además de reducir las dimensiones de las mismas. Por otro lado, el  $\text{SnO}_2$  favorece la aparición de estructuras de hasta 1 cm de longitud en las paredes del tubo de cuarzo donde se ha realizado el tratamiento.

La estructuras obtenidas en el rango comprendido entre 450°C y 550°C corresponden a la fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como hemos determinado por diversas técnicas. Las medidas de EBSD han permitido determinar los ejes de zona de las caras indexados como [100] y [010] lo que concuerda con los resultados de HRTEM y SAED. De este modo se puede asegurar que el eje de crecimiento de estas estructuras es el eje [001]. También, se han detectado en las estructuras planos de exfoliación unidos por enlaces débiles de van der Waals que pueden ser el origen de la laminación de las estructuras autoensambladas en el crecimiento. Además, el hecho de que las varillas se separen en placas paralelas a su eje de crecimiento debido a la inyección de electrones durante su observación en el SEM es consecuencia de la existencia de estos enlaces débiles.

La composición química de las varillas crecidas en el caso de  $\text{Sb-Cr}_2\text{O}_3$  ha resultado ser  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  puro según los resultados de EDX en TEM. Sin embargo, en las estructuras crecidas con  $\text{Sb-SnO}_2$  no se puede descartar la incorporación del Sn a la red. Por tanto el Sn y el Cr en el sustrato juegan el papel de favorecer el crecimiento de un mayor número de nano- y microvarillas aunque no se aprecie en ellas una

incorporación significativa de estos elementos.

Se ha estudiado la fotoluminiscencia en las micro y nanovarillas concluyendo que la presencia del Cr o el Sn en el crecimiento no influye en la luminiscencia del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mostrando espectros similares en ambos casos. Los espectros obtenidos muestran una emisión centrada en 3.2 eV que se desplaza hacia mayores energías a medida que disminuye la intensidad de excitación, esto podría indicar que se trata de una emisión del borde de banda. El hombro centrado en 413 nm y la banda comprendida entre 500-650 nm han sido atribuidas a vacantes de oxígeno, enlaces libres superficiales o defectos superficiales en otros estudios sobre luminiscencia en fase ortorrómbica [13].

Las varillas crecidas sobre las paredes del tubo de cuarzo utilizando como precursor  $\text{Sb-SnO}_2$  tienen secciones transversales del orden de decenas de micras y muestran comportamiento como cavidades ópticas resonantes, al igual que los triángulos de fase cúbica estudiados en el capítulo 4. La morfología de estas varillas de caras plano-paralelas da lugar a resonancias del tipo FP mediante las cuales ha sido posible estimar la dispersión del índice de refracción en función de dos valores de longitud de onda,  $n=2.7$  para 382 nm y  $n=2.15$ , para 400 nm. Basándonos en estos resultados podemos concluir que el índice de refracción de la fase ortorrómbica tiene mayor dispersión que el calculado en las estructuras triangulares de fase cúbica. Por otra parte estos resultados están de acuerdo con la literatura donde se describen efectos no lineales para el índice de refracción, que son más acusados a medida que el intervalo de energías prohibido disminuye por el calentamiento.

Se ha determinado la frecuencia de resonancia mecánica de micro y nano varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mediante medidas *in situ* en el SEM, induciendo vibraciones mecánicas

mediante la aplicación de un campo eléctrico alterno. Los movimientos inducidos en las estructuras siguen trayectorias elípticas y circulares debido a la configuración utilizada en el método experimental. Por ello, nos ha sido posible calcular los módulos de Young en las direcciones  $x$  e  $y$  de algunas de las estructuras. Los valores obtenidos se encuentran en el rango de 16-48 GPa y no se ha encontrado ninguna correlación entre estos valores y la relación de aspecto de las estructuras. Sin embargo los resultados sobre propiedades elásticas de cerámicas que contienen una cantidad significativa de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  reportan valores del módulo de Young comprendidos entre 30 y 70 GPa [96] [99] del mismo orden de los obtenidos en este trabajo de tesis doctoral. Estos resultados se han comparado con los del módulo de Young determinados en este trabajo mediante curvas fuerza-desplazamiento en un AFM. Los módulos de Young de una varilla medida por los dos métodos son comparables lo que indica que el método *in situ* en el SEM utilizado es adecuado para medir propiedades elásticas de micro y nanoestructuras. Estas medidas nos permiten sugerir que las estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bien micrométricas o nanométricas pueden ser candidatos potenciales como resonadores mecánicos para la implantación en dispositivos MEMS (*Micro Electrical Mechanical Systems*) o NEMS (*Nano Electrical Mechanical Systems*).



## Capítulo 6

# Estudio de las transiciones de fase de micro y nanoestructuras de $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Como se ha descrito en el capítulo 1, la estructura de la senarmontita o fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  consiste en grupos moleculares de  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  enlazados paralelos a su eje  $c$  [3], mientras que en fase ortorrómbica o valentinita consiste en una serie de cadenas de grupos  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  que se mantienen compactas por enlaces  $\text{Sb-O}$  y unidas entre sí por fuerzas de van der Waals [4]. Por otra parte, la cervantita, fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  presenta componentes mixtas de valencia  $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ , en las que los octaedros truncados  $\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$  comparten vértices con las pirámides tetragonales  $\text{Sb}^{3+}\text{O}_4$  y forman capas paralelas al plano  $a$ - $b$  [24]. La fase cúbica es estable hasta  $570^\circ\text{C}$ , mientras que la ortorrómbica es estable entre  $570^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$  [102] en materiales masivos. Sin embargo la valentinita puede existir a temperatura ambiente

como fase metaestable como es el caso de las varillas crecidas en este trabajo.

Estructuralmente, una transición de fase involucra la destrucción de un tipo molecular y la formación de otro y para ello, se requiere cierta energía de activación térmica. La termodinámica de las fases de los óxidos de antimonio ha sido y sigue siendo el tema principal de numerosos estudios, pero aún existe un desacuerdo significativo entre los valores experimentales de las temperaturas asociadas a las distintas transiciones de fase. Hay evidencias de transiciones de fase ortorrómbica a cúbica [20] [22] [10], y ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  a ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  o cervantita [10] [20] [25] [62] realizadas mediante recocidos tanto en muestras policristalinas, como en monocristales de  $Sb_2O_3$ .

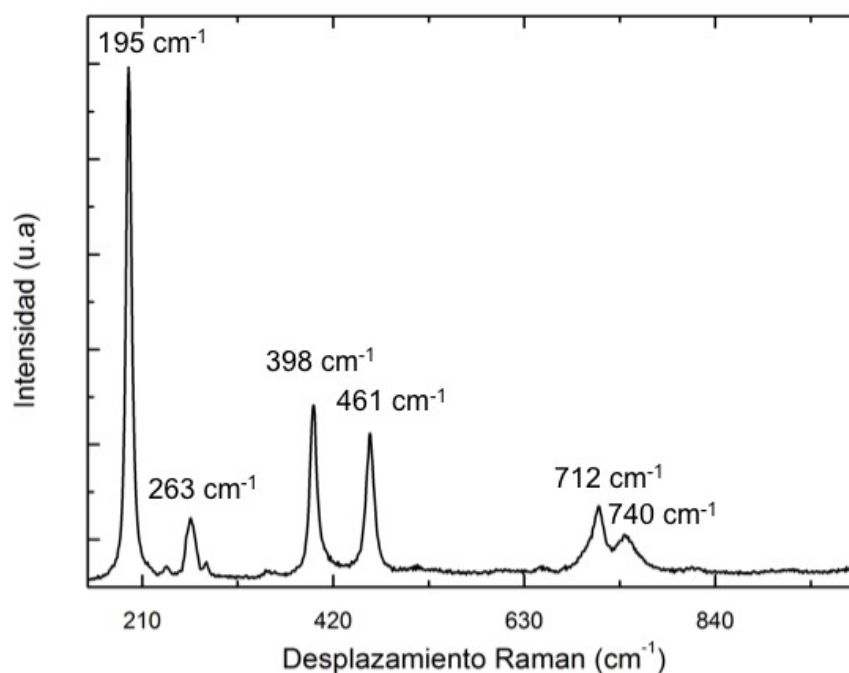
El crecimiento de las diferentes estructuras del  $Sb_2O_3$  de este trabajo, según los resultados experimentales, está condicionado por la temperatura del sustrato. Así hemos obtenido estructuras de fase cúbica con distintas geometrías (para temperaturas menores de  $450^\circ C$ ) y estructuras alargadas de sección rectangular de fase ortorrómbica (para temperaturas mayores de  $450^\circ C$ ) cuyo crecimiento se ha visto favorecido con la incorporación de otros compuestos en pequeña proporción al sustrato de Sb.

El objetivo de este capítulo es el estudio de los cambios estructurales que tienen lugar como consecuencia de tratamientos térmicos o del calentamiento local por la irradiación del láser de las diferentes microestructuras de  $Sb_2O_3$  obtenidas, tanto en fase cubica como ortorrómbica.

## 6.1. Transición de la fase cúbica del $Sb_2O_3$ a la fase ortorrómbica del $Sb_2O_4$ inducida térmicamente

En el capítulo 4 se ha descrito la evolución de la luminiscencia de las estructuras triangulares de fase cúbica crecidas en sustratos de Sb, con respecto a las temperaturas de recocidos a 400°C y a 600°C. En particular, el recocado a 600°C realizado en aire da lugar a un rango de emisión desplazado hacia el rojo comparado con el resto de los espectros de CL con la banda dominante centrada en 1.9 eV, como se puede observar en la figura 4.6 (b). En trabajos previos sobre tratamientos térmicos realizados en cristales de  $Sb_2O_3$  en este rango de temperaturas, se observan transiciones de estructura cúbica a ortorrómbica del  $Sb_2O_3$ , o a ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  [20]. Estos procesos resultan ser altamente dependientes tanto de la temperatura, como de la atmósfera del tratamiento. Así, se ha establecido la temperatura de la transición de fase cúbica del  $Sb_2O_3$ , a ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  en 531 °C [20], en atmósfera de aire (como es nuestro caso). Basándonos en estos resultados, la variación de los espectros de CL con respecto a la temperatura de los recocidos se podría atribuir, por tanto, a esta transición de fase.

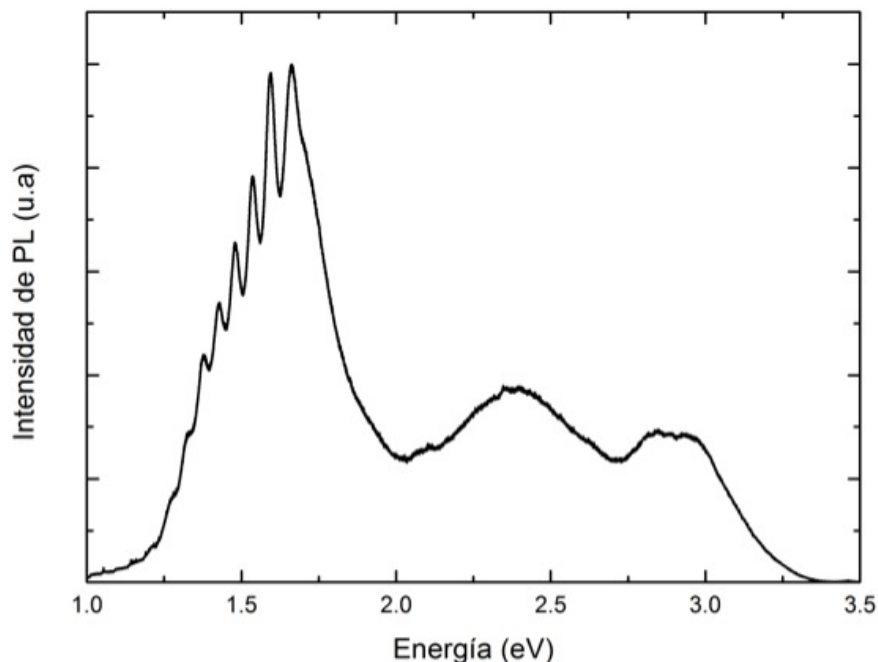
Con el objeto de corroborar si se ha producido una transición de fase, se ha optado por realizar un análisis estructural mediante espectroscopía Raman de las microestructuras cúbicas de  $Sb_2O_3$  recocidas a 600°C cuya superficie se observa en la figura 4.6 (b). El espectro de la figura 6.1 muestra picos de desplazamiento Raman centrados en 195, 263, 398, 461, 712 y 740  $cm^{-1}$ . Estos máximos son propios de la fase ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  [88] o cervantita confirmando la transición de fase



**Figura 6.1:** Espectro Raman de la muestra de  $Sb_2O_3$  después del recocido a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . El espectro muestra que el recocido produce la transición a la fase ortorrómbica cervantita del  $Sb_2O_4$ .

sugerida en el capítulo 4 mediante las medidas de CL.

Asimismo, se han realizado medidas de PL en las microestructuras de  $Sb_2O_3$  recocidas a  $600^\circ\text{C}$  dando como resultado el espectro de la figura 6.2, este espectro muestra una banda de emisión centrada en  $3.0\text{ eV}$  ( $415\text{ nm}$ ) donde aparece una componente en  $2.8\text{ eV}$  ( $445\text{ nm}$ ), seguida de otra banda centrada en  $2.36\text{ eV}$  ( $525\text{ nm}$ ) en la zona verde del espectro y una banda de emisión dominante en la parte roja- IR del espectro centrada en  $1.6\text{ eV}$  ( $770\text{ nm}$ ). La banda centrada en  $2.36\text{ eV}$  se puede relacionar con la emisión detectada en CL, centrada en  $2.29\text{ eV}$  como se observa en la figura 4.6 (b). También, en el mismo espectro de CL, realizado a  $110\text{ K}$ , aparece una nueva emisión dominante en el espectro centrada en  $1.9\text{ eV}$ , que



**Figura 6.2:** Espectro de PL de la muestra de  $Sb_2O_3$  después del recocido a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Los máximos de modulación a partir de  $750\text{ nm}$ , son un artefacto del sistema de medida.

podría estar relacionada con la detectada en PL en  $1.6\text{ eV}$ , realizada a temperatura ambiente. Las bandas centradas en  $2.8\text{ eV}$  y  $2.7\text{ eV}$  no aparecen cuando se incide con el haz de electrones SEM.

También, se han realizado medidas de PL en la muestra tratada térmicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . La figura 6.3 muestra una comparativa de espectros normalizados donde se incluye la emisión de la muestras recocidas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y la emisión de la muestra de fase cúbica estructurada con microtriángulos. Las modulaciones de la zona UV se deben a un artefacto del microscopio confocal en este rango.

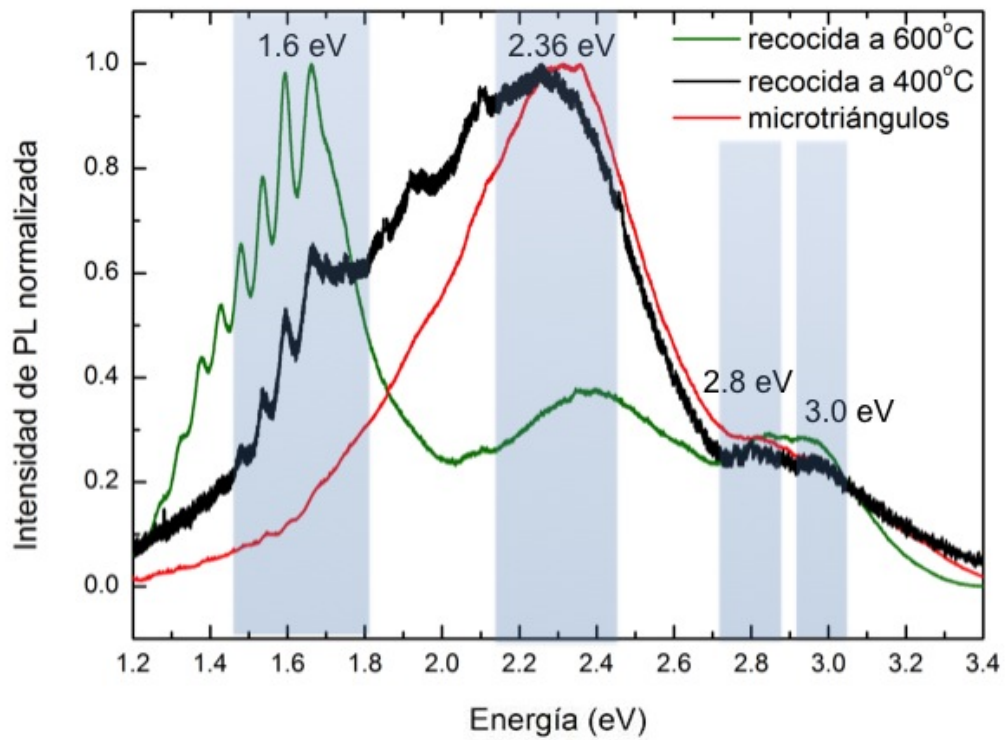
En los espectros correspondientes a las dos muestras recocidas, se observa una ampliación del rango de emisión en la zona IR debido a la aparición de una

banda centrada en 1.6 eV (770 nm) que aumenta en intensidad mostrando mayor definición e intensidad relativa con respecto a la banda centrada en 2.36 eV (525 nm), a medida que aumenta la temperatura del recocido. La banda de 2.25 eV (550 nm) en la muestra recocida a 400°C ha sufrido un pequeño desplazamiento hacia mayores energías terminando centrada en 2.36 eV (525 nm) en el recocido de 600°C.

De los resultados de PL, se puede comprobar cómo a medida que se varían las condiciones térmicas, la luminiscencia se ve afectada. Esto podría relacionarse con el cambio estructural demostrado mediante el análisis Raman. La luminiscencia de la muestra recocida a 400°C puede deberse, por tanto, a la coexistencia de dominios de fase cúbica del  $Sb_2O_3$  con dominios de fase ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  que en conjunto dan lugar al espectro de la figura 6.3.

La banda de PL centrada en 2.8 eV (437 nm) está próxima a la descrita en los estudios de luminiscencia de nanohilos con estructura de cervantita, realizados por Ji [103] y colaboradores y Kim [28] y colaboradores. Ambos estudios han detectado bandas de emisión centradas dentro el rango 3.0 eV y 2,8 eV (413 y 445 nm respectivamente), sin embargo, no especifican el origen de estas componentes de emisión. En comparación con las medidas de CL realizadas en esta muestra la banda centrada en 2.8 eV no se excita mediante el haz de electrones del SEM.

Por otra parte, la banda ancha centrada en 2.3 eV (525 nm) en la región verde del espectro también se ha observado en estudios previos [28]. En nuestras medidas de CL aparece también como una banda. Las vacantes de oxígeno son defectos muy importantes en varios óxidos, dan lugar a emisión en este rango y este podría ser también el origen de la emisión del  $Sb_2O_3$  en esta zona. En las estructuras de fase cúbica la emisión propia de estos defectos aparece centrada en 2.38 eV (520 nm).



**Figura 6.3:** Espectros de PL de las muestras de  $Sb_2O_3$ : recocida a 600 °C (línea verde), recocida a 400 °C (línea negra) y muestra de  $Sb_2O_3$  estructurada en fase cúbica (línea roja). Realizados con un láser de  $\lambda=325$  nm.

Esta banda, centrada en 2.25 eV (550 nm) dominante en la muestra recocida a 400°C podría relacionarse con la emisión de CL de más intensidad, centrada en 2.47 eV en el espectro de la figura 4.5 (b).

Por último, la banda de mayor intensidad en el espectro de PL centrada en 1.6 eV (770 nm), a temperatura ambiente, no se ha observado hasta ahora en otros estudios. Sin embargo, en las medidas de CL realizadas a 110 K aparece una componente centrada en 1.9 eV que hemos relacionado con uno de los intervalos de energías prohibido directo propio de la fase ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  [73]. La diferencia de temperatura de 200 K, superior en esta medida, puede haber ocasionado el desplazamiento de esta banda hacia menores energías. Por tanto, las medidas de PL y de Raman de las muestras microestructuradas y recocidas a 600°C confirman la hipótesis adelantada en el capítulo 4 de la transición de fase cúbica del  $Sb_2O_3$  a la fase ortorrómbica del  $Sb_2O_4$ , que explica la evolución de los espectros de CL con los recocidos.

## 6.2. Transiciones de fase inducidas por radiación láser

El calentamiento local inducido por un haz láser puede provocar un aumento de la temperatura significativo en la zona irradiada, especialmente cuando se trata de materiales con conductividades térmicas bajas, pudiéndose alcanzar la temperatura necesaria para que tenga lugar una transición de fase. Este aumento de la temperatura puede, por tanto, producir variaciones de gran interés en las propiedades ópticas como la luminiscencia o el índice de refracción debido al cambio en la

estructura cristalina.

En la sección 5.3 se observó que el efecto de la temperatura en las microvarillas de fase ortorrómbica del  $Sb_2O_3$ , al aumentar la irradiancia del láser, es la disminución del intervalo de prohibido de energías. En esta sección hemos estudiado *in situ* los efectos del calentamiento local provocados por la irradiación por un láser UV (325 nm) en microvarillas de fase ortorrómbica. Para ello, hemos utilizado un microscopio confocal donde el láser UV actúa como fuente de irradiación térmica de  $1.1 \text{ mWcm}^{-2}$  de potencia continua durante un tiempo prolongado y hemos realizado medidas tanto de PL como de Raman cada minuto durante el tiempo de irradiación con el objetivo de estudiar *in situ* los cambios estructurales debidos a las posibles transiciones de fase.

### 6.2.1. Transición de fase de ortorrómbica del $Sb_2O_3$ a cúbica del $Sb_2O_3$

En este apartado, mostramos los resultados de la irradiación láser en las microvarillas obtenidas mediante sustratos de  $Sb:SnO_2$ , descritas en el capítulo 5 durante un tiempo prolongado realizando espectros Raman cada minuto. Debido a que las dimensiones de estas estructuras son superiores al área de incidencia del láser, se han analizado de manera individual y localizada en su superficie.

La figura 6.4 muestra una serie de espectros Raman de una de las varillas correspondiente a la fase ortorrómbica del  $Sb_2O_3$ . En la primera adquisición, es decir, en el minuto 0 aparece un pico intenso centrado en  $290 \text{ cm}^{-1}$  y picos centrados en 150, 193, 223, 508 y  $600 \text{ cm}^{-1}$  (marcados con un asterisco negro) de la fase

ortorrómbica del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos picos Raman iniciales experimentan variaciones en intensidad graduales, a medida que aumenta el tiempo de irradiación del láser, que se pueden observar en los espectros intermedios de la figura 6.4, como es el caso de los centrados inicialmente en 150 y 223 cm<sup>-1</sup> y el inicialmente dominante centrado en 193 cm<sup>-1</sup>. Todos ellos experimentan ensanchamientos y disminuciones en intensidad lo que hace suponer un cambio local en la microestructura. A su vez, a partir del minuto 40 aparecen nuevos picos centrados en 252 y 459 cm<sup>-1</sup>. Finalmente, para tiempos superiores a 60 minutos se estabiliza el espectro con los picos centrados en 252, 380, 408 y 459 cm<sup>-1</sup> (marcados con un asterisco rojo). El estado después de 100 minutos de calentamiento muestra el pico dominante centrado en 252 cm<sup>-1</sup> que corresponde, según la bibliografía, a las vibraciones causadas por la extensión Sb-O-Sb (modo A<sub>1</sub>) de la molécula Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> en la estructura cúbica del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [104]. Los nuevos picos centrados en 380, 408, y 459 cm<sup>-1</sup> también corresponden a la fase cúbica del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [104] y se observa cómo el pico de 290 cm<sup>-1</sup>, perteneciente a la fase ortorrómbica del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha atenuado pasando a formar parte del fondo del espectro.

Se observa cómo el espectro final corresponde a la fase cúbica del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produciéndose así localmente una transición de fase valentinita-senarmonita que tiene lugar, según la literatura, a 625°C [105] [10] debido a la gran capacidad del láser para elevar la temperatura. El análisis Raman en este caso da una idea *in situ* del cambio estructural que experimenta el material debido al incremento de la temperatura desde una configuración molecular a otra. Por otra parte, esta medida a diferencia de las transiciones ortorrómbica a cúbica realizadas en otros estudios [20], se ha realizado en atmósfera de aire lo que sugiere que es la irradiación láser, lo que favorece este estado final. Por otra parte, existen referencias sobre transiciones de

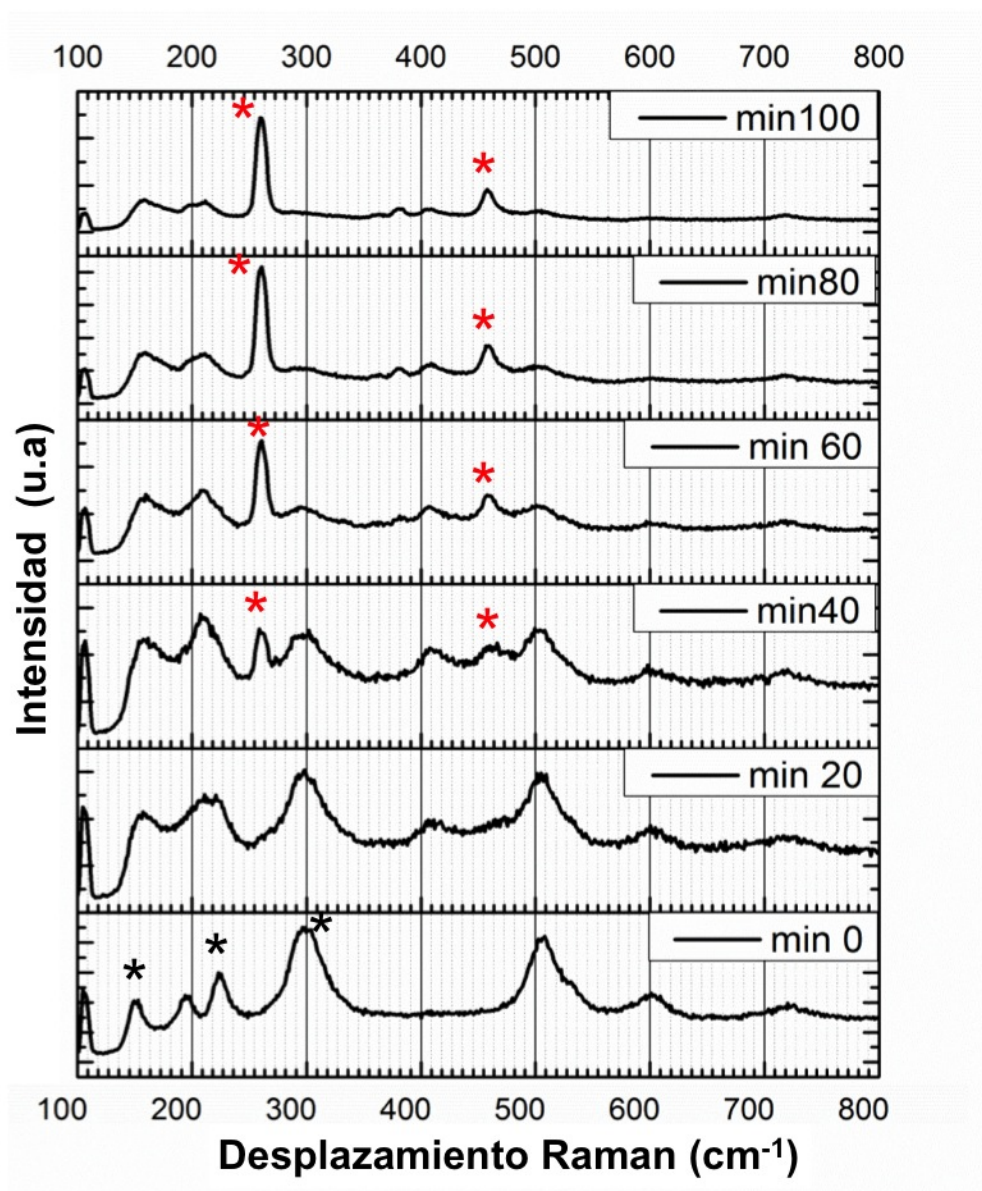
fase inducidas por haz láser en otros óxidos semiconductores, como el  $Bi_2O_3$  o el  $TiO_2$  [106] [107].

Con el objeto de estudiar la estabilidad del cambio estructural provocado por la irradiación del láser, una de las muestras se dejó enfriar durante 24 horas después de un periodo de irradiación de 100 minutos, para realizar la medida en la misma área, pero a temperatura ambiente. De este modo se realizaron medidas de Raman, cuyos resultados se muestran en la figura 6.5 donde se compara con el espectro de las condiciones iniciales. En los espectros Raman de la figura 6.5, se observa el correspondiente al minuto 0 de irradiación considerado en condiciones de temperatura ambiente del área de varilla expuesta y muestra picos centrados en 150, 193, 290, 223, 508, y  $600\text{ cm}^{-1}$  propios de la fase ortorrómbica, antes de que empezase la transición. El estado final del área irradiada durante 100 minutos en condiciones de temperatura ambiente, muestra picos Raman centrados en 252, 370, 395, and  $459\text{ cm}^{-1}$  propios de la estructura cúbica del  $Sb_2O_3$  lo que indica la presencia del dominio de fase cúbica provocado por la irradiación. Se observa un pequeño desplazamiento y mayor definición en algunos picos con respecto al espectro adquirido a los 100 minutos, sin enfriar (figura 6.4), probablemente debido a la temperatura.

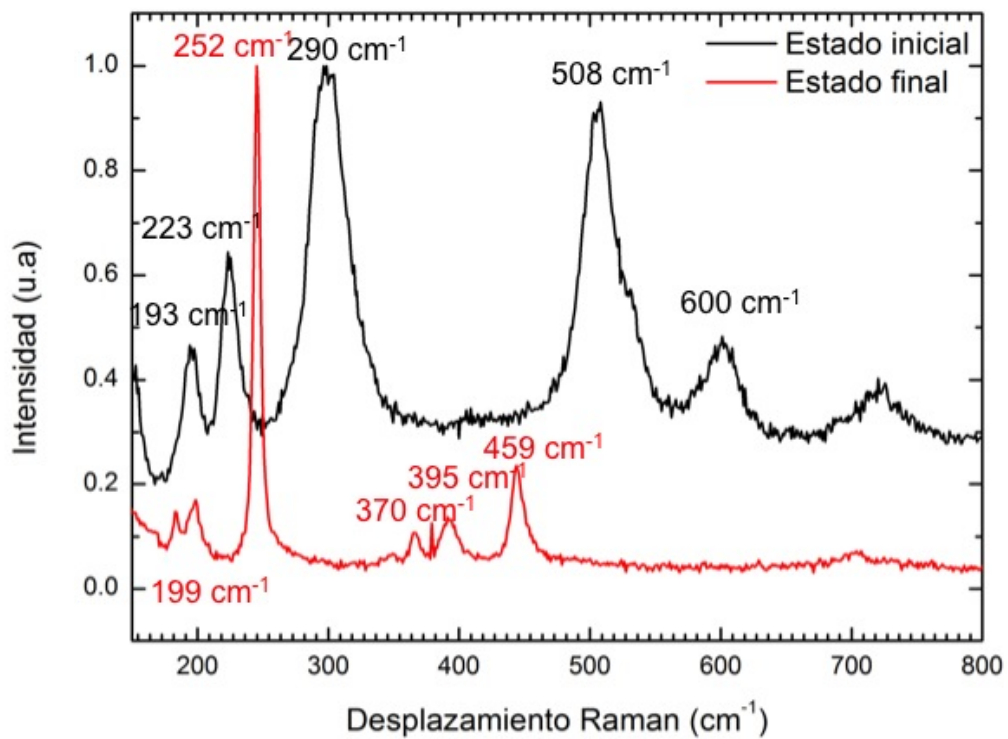
Se han llevado a cabo además de la adquisición de los espectros Raman, que revelan los cambios estructurales producidos por la radiación, medidas de PL para evaluar la respuesta luminiscente con respecto al tiempo de irradiación.

La figura 6.6 muestra el resultado de la evolución de los espectros de PL obtenidos bajo un tiempo de exposición indicado en cada uno de ellos.

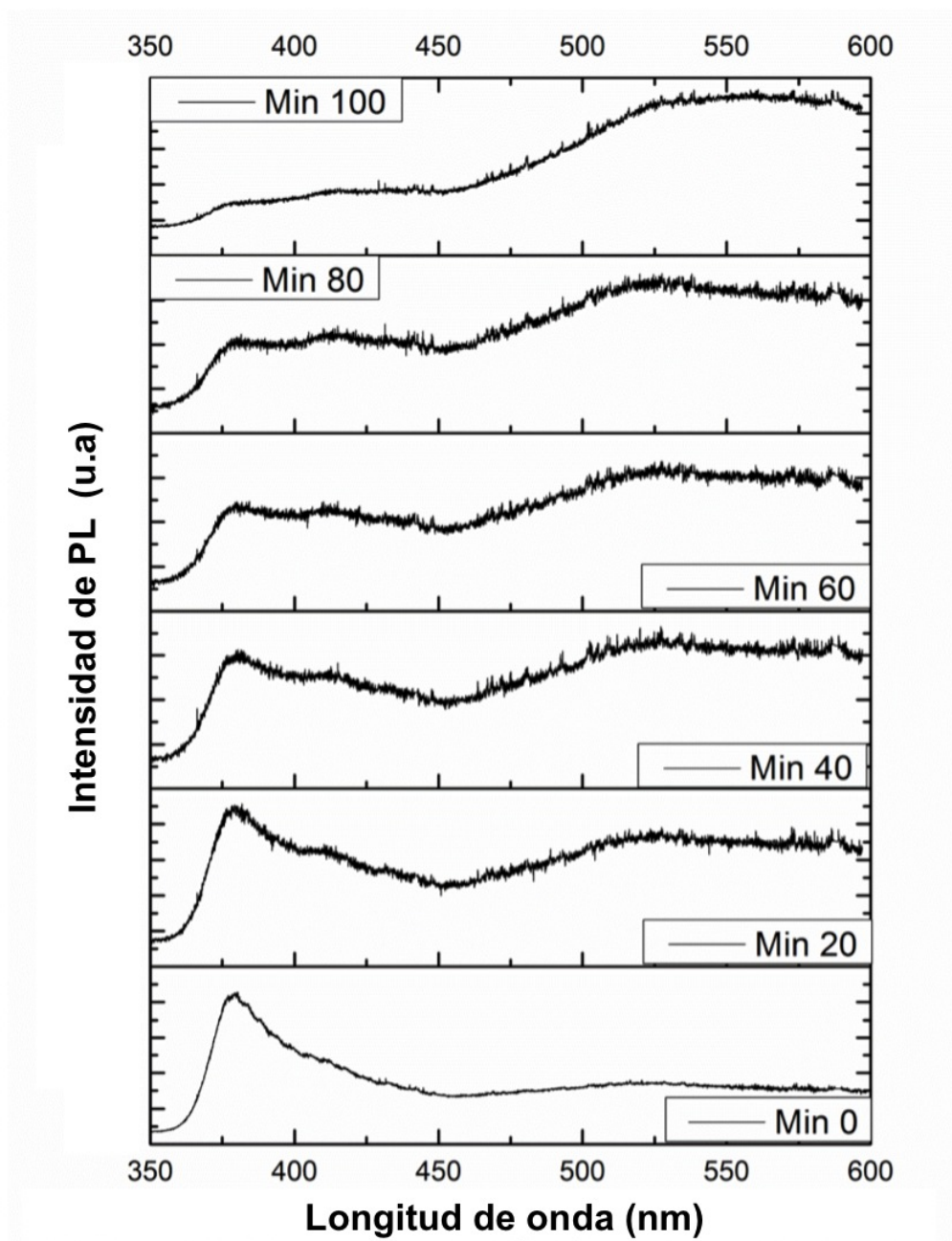
Se observa como la emisión del borde de banda de la fase ortorrómbica, centrado en 3.35 eV (370 nm), y el hombro situado en 3 eV (413 nm) se van atenuando



**Figura 6.4:** Evolución de los espectros Raman de las microvarillas ortorrómbicas de  $Sb_2O_3$  en función del tiempo de irradiación. Los picos correspondientes a la fase ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  inicial están marcados con un asterisco negro, los característicos de la fase cúbica del  $Sb_2O_3$  con un asterisco rojo.



**Figura 6.5:** Espectros Raman de: la estructura transitada a cúbica después de 100 minutos de irradiación y 24 horas a temperatura ambiente (línea roja) y el estado inicial ortorrómbico (negro) correspondiente al minuto 0 del mismo área en condiciones de temperatura ambiente.

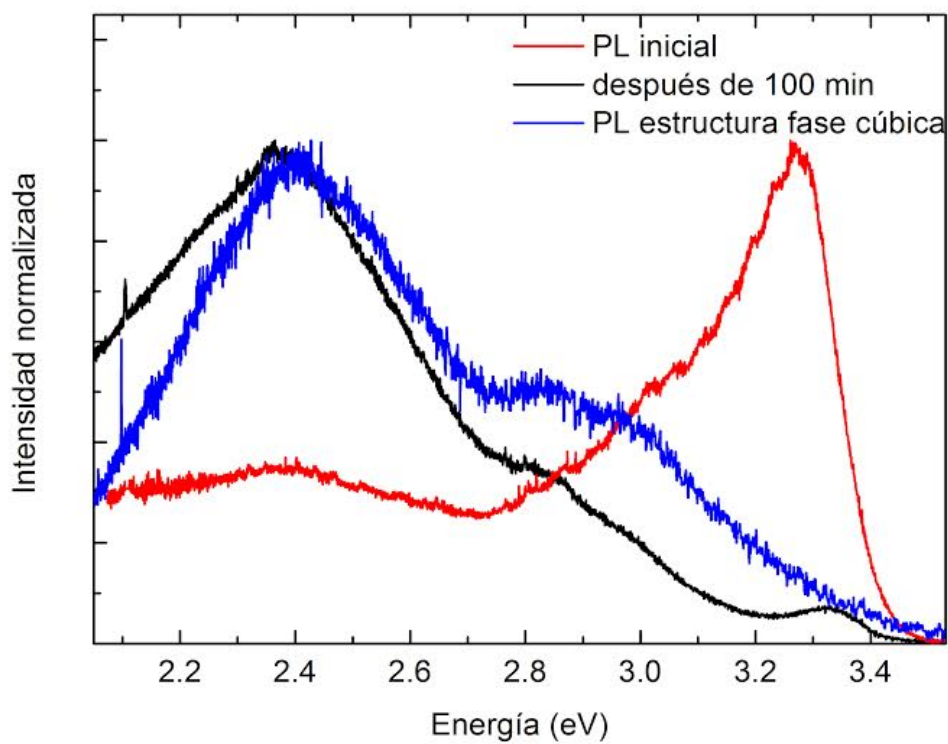


**Figura 6.6:** Evolución de los espectros de PL de las microvarillas ortorrómbicas en función del tiempo de irradiación.

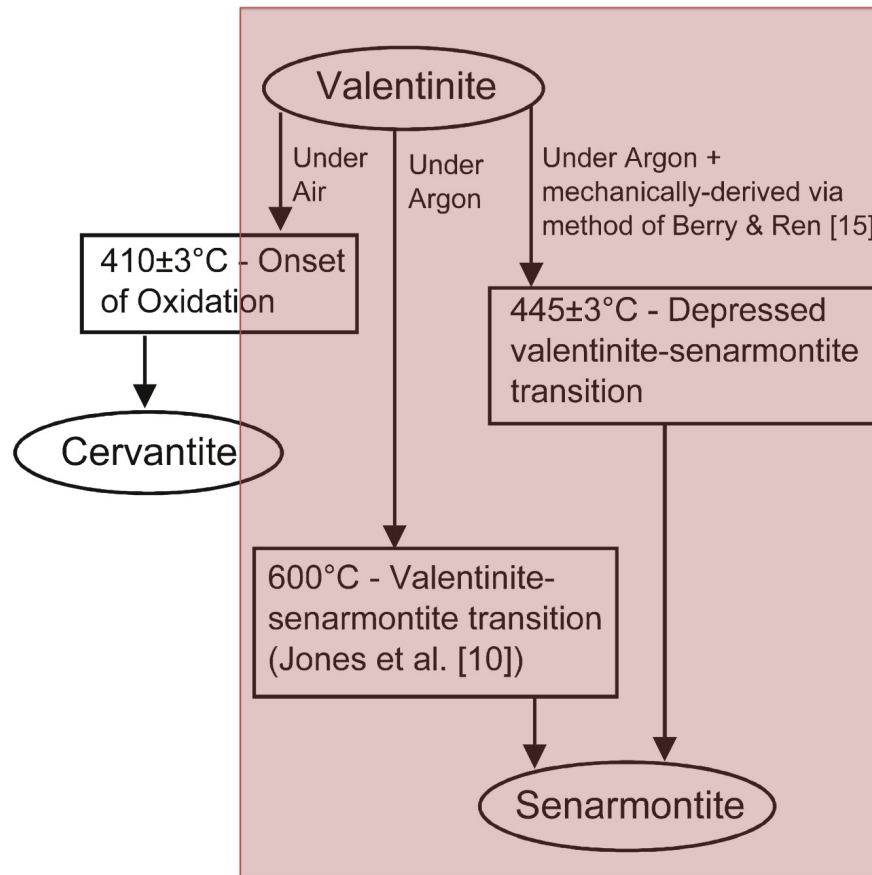
a medida que aumenta el tiempo de irradiación sin llegar a desaparecer. Por otra parte, la banda comprendida entre 1.9 y 2.47 eV (650 y 500 nm) atribuida a defectos superficiales o vacantes de oxígeno y observada en PL de estructuras de fase cúbica, como los microtriángulos de  $Sb_2O_3$ , va adquiriendo importancia en el espectro con el tiempo de irradiación hasta convertirse en la emisión dominante. Inicialmente esta banda se encuentra centrada en 2.36 eV (525 nm) pero al minuto 100 de irradiación se encuentra centrada en 2.25 eV (550 nm). Esto supone un desplazamiento con respecto a las medidas de PL y CL realizadas en estructuras cúbicas centrada en 2.38 eV (520 nm), que se puede atribuir a la temperatura. La evolución de los espectros Raman y de PL demuestran que se ha inducido una transición de la fase ortorrómbica a la fase cúbica del  $Sb_2O_3$ .

Del mismo modo, se ha realizado un espectro de PL de la zona irradiada una vez ha alcanzado el equilibrio térmico con la atmósfera, el resultado viene representado por la figura 6.7 donde se observan los estados iniciales y finales de luminiscencia, además del espectro de una estructura cúbica triangular. Los espectros del estado final y la estructura cúbica ocupan el mismo rango y sus componentes coinciden tanto en sus máximos de energía, como en intensidades relativas, lo que confirma que el desplazamiento a 2.25 eV (550 nm) del espectro a los 100 minutos de la figura 6.6 se debe a la transición de fase.

En trabajos anteriores, las transiciones de fase ortorrómbica a cúbica en el  $Sb_2O_3$  se han realizado en atmósferas inertes [22],[20], en concreto de  $N_2$ , a diferencia de los resultados presentados en esta sección. Orman y colaboradores [20] elaboraron un diagrama donde se observan los posibles estados finales cuando se trata térmicamente la fase valentinita del  $Sb_2O_3$ , como muestra la figura 6.8. Según



**Figura 6.7:** Espectros de PL de la estructura transitada a cúbica (línea negra) y del estado inicial ortorrómbico (línea roja) de la misma área, ambos a temperatura ambiente. El espectro de PL de una de las microestructuras triangulares lo representa la línea azul.



**Figura 6.8:** Diagrama de flujo que resume los procesos térmicos que relaciona las fases cúbica y ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  y la fase ortorrómbica del  $Sb_2O_4$ , extraído de la referencia [20].

este estudio, la estructura ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  (valentinita) debería haber transitado a cervantita, fase ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  al alcanzar la temperatura de 410°C en atmósfera de aire. En nuestro caso, la fase final obtenida es la senarmontita o fase cúbica, cuya transición requiere temperaturas más elevadas (de 445°C a 600°C como se observa en la figura 6.8) incluso cuando se reduce el tamaño de los cristales mediante métodos de tratamiento mecánicos [20].

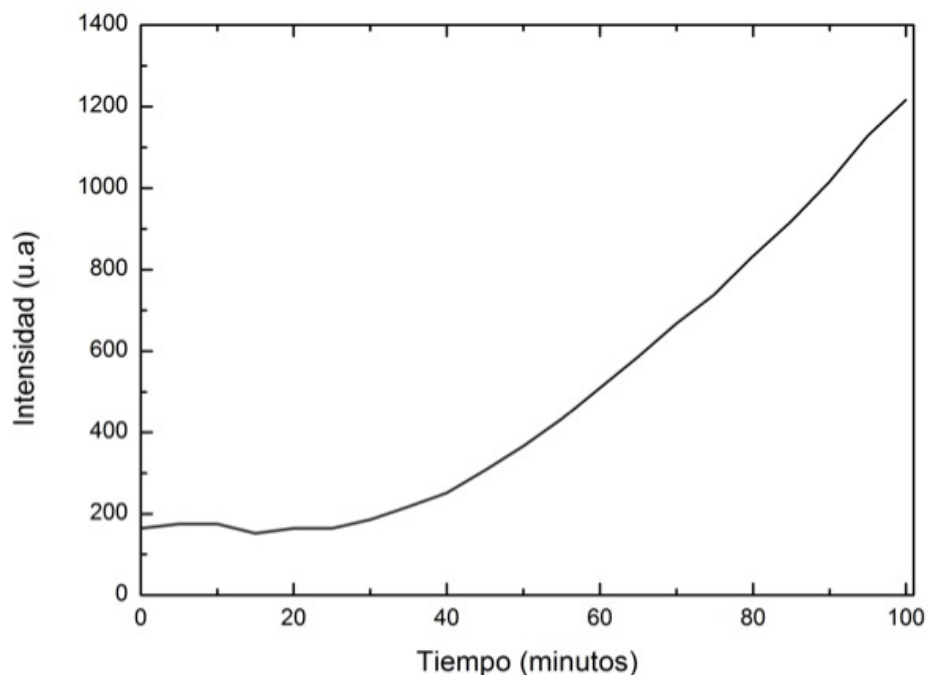
Por otra parte, Gopalakrishnan y Manohar [22] han descrito la transformación de fase realizada en cristales de valentinita a senarmontita en cristales micrométricos

similares en varios pasos: el primero es la vaporización de la valentinita, el segundo es la nucleación de la senarmontita debido a la condensación del vapor en la superficie. El tercero es el crecimiento de estos puntos de nucleación por difusión superficial de moléculas evaporadas y el cuarto y último paso se da cuando la presión del vapor iguala a la presión de equilibrio de vapor de la senarmontita y se completa la transición.

En la serie de espectros de la figura 6.4 se observa la aparición y el crecimiento en intensidad de los picos Raman relativos a la fase cúbica del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al tiempo. El análisis Raman proporciona información estructural sobre el área irradiada. Debido a esto, la intensidad de los nuevos picos se podría relacionar con la cantidad de material transitado, con respecto al tiempo de irradiación. En la figura 6.9 se representa la intensidad del pico Raman centrado en 252 cm<sup>-1</sup> de la senarmontita con respecto al tiempo de exposición al láser. Se puede observar que la tendencia es similar al modelo de Avrami que describe la fracción molar transformada con respecto al tiempo de tratamiento térmico y cuya expresión es la siguiente [22]:

$$\alpha = 1 - e^{-Kt^n} \tag{6.1}$$

donde  $\alpha$  es la fracción molar transformada en el tiempo  $t$ ,  $n$  es la tasa de nucleación o exponente cinético dependiente de la naturaleza del crecimiento y  $K$  es la constante de velocidad de reacción. Esta medida ha sido realizada previamente por Gopalakrishnan y Manohar [22] mediante espectroscopía infrarroja *in situ* en un horno a distintas temperaturas. Las curvas resultantes relacionan la fracción molar transitada con respecto al tiempo de tratamiento térmico siguiendo el modelo de

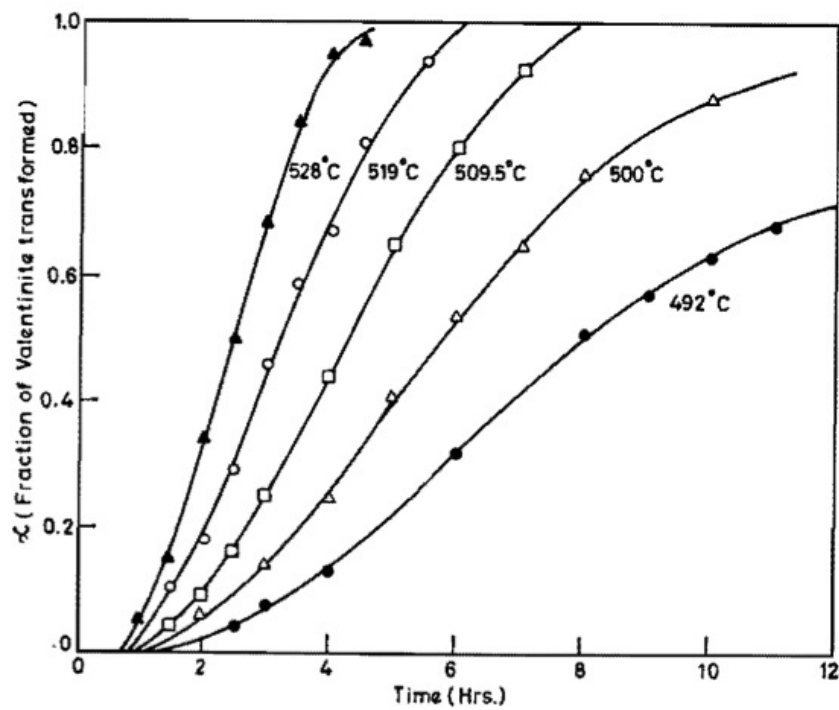


**Figura 6.9:** Representación de la intensidad del pico centrado en  $252\text{ cm}^{-1}$  con respecto al tiempo de exposición al láser.

Avrami, como se observa en la figura 6.10.

La variación de la intensidad del pico Raman centrado en  $252\text{ cm}^{-1}$  de la figura 6.9 sigue una tendencia similar a los resultados obtenidos por Gopalakrishnan y Manohar mediante tratamientos térmicos [22] que se observa en la figura 6.10. Por lo tanto la evolución de este pico se puede relacionar con la expresión de Avrami si se considera la señal de intensidad proporcional a la fracción molar del material transitado, representada con respecto al tiempo.

En nuestro caso, esta transición se ha producido en atmósfera de aire y como consecuencia de la irradiación de un láser. Esta diferencia con respecto a las referencias [22], [20], en las que la transición se produce en atmósfera inerte, podría atribuirse a la gran densidad de energía que proporciona esta fuente capaz de evapo-



**Figura 6.10:** Representación de la fracción de valentinita transformada con respecto al tiempo de recocido a distintas temperaturas, extraída de la referencia [22].

rar la superficie lisa de la varilla micrométrica bloqueando los posibles mecanismos de oxidación de la estructura en atmósfera de aire. El bloqueo de la oxidación se podría atribuir a la presencia de moléculas  $Sb_2O_6$  evaporadas por el láser en la atmósfera del microentorno irradiado de la varilla.

### 6.2.2. Transición de fase de ortorrómbica del $Sb_2O_3$ a ortorrómbica del $Sb_2O_4$

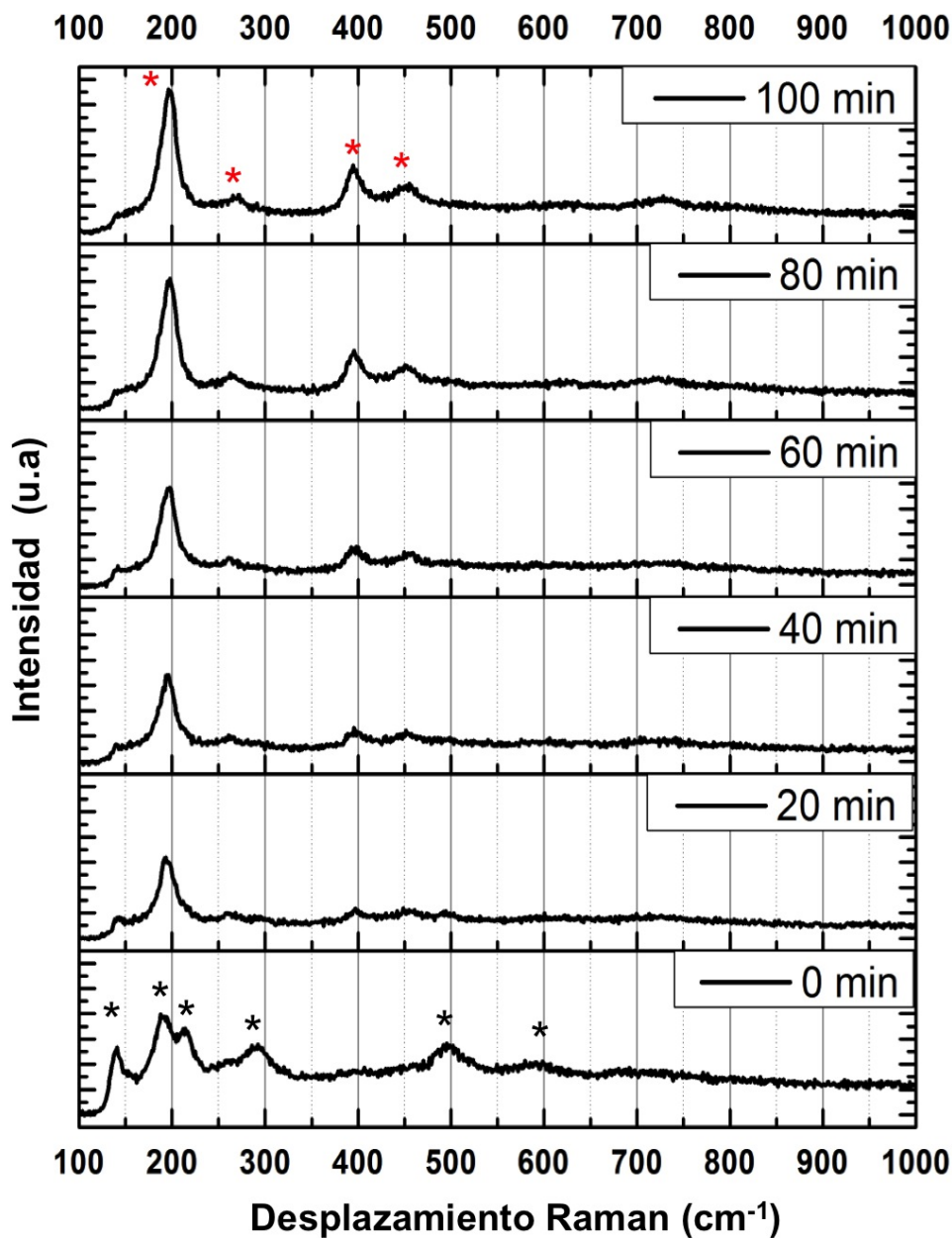
En el apartado anterior se ha descrito la respuesta de varillas con secciones micrométricas de  $Sb_2O_3$ , a la irradiación láser. El estudio de las transformaciones de fase de las varillas de  $Sb_2O_3$  se ha completado con el análisis de luminiscencia y espectroscopía Raman de varillas de  $Sb_2O_3$  de menores dimensiones, o nanovarillas sometidas al calentamiento local.

Los resultados de espectroscopía Raman están representados en la figura 6.11 donde está indicado el tiempo de exposición al láser. El espectro inicial, en el minuto 0 muestra picos centrados en 140, 185, 214, 289, 496, y 594  $cm^{-1}$  (marcados con un asterisco negro) propios de la valentinita [88],[6]. El espectro final, después de 100 minutos de irradiación muestra picos centrados en 197, 268, 393, 449, 724  $cm^{-1}$  (marcados con un asterisco rojo), propios del  $Sb_2O_4$  o cervantita[88]. Los picos centrados en 197 y 268  $cm^{-1}$  se atribuyen a la vibración de los átomos del conjunto O-Sb(III)-O mientras que el centrado en 393  $cm^{-1}$  se identifica con extensiones entre los átomos Sb(III)-O-Sb(V) [28]. Se puede observar que transcurridos 20 minutos se ha producido un cambio significativo en el espectro Raman, han disminuido en intensidad los picos centrados en 140, 214, 289, 496 y 590  $cm^{-1}$  y aparecen nuevos centrados en 197 y 393  $cm^{-1}$ .

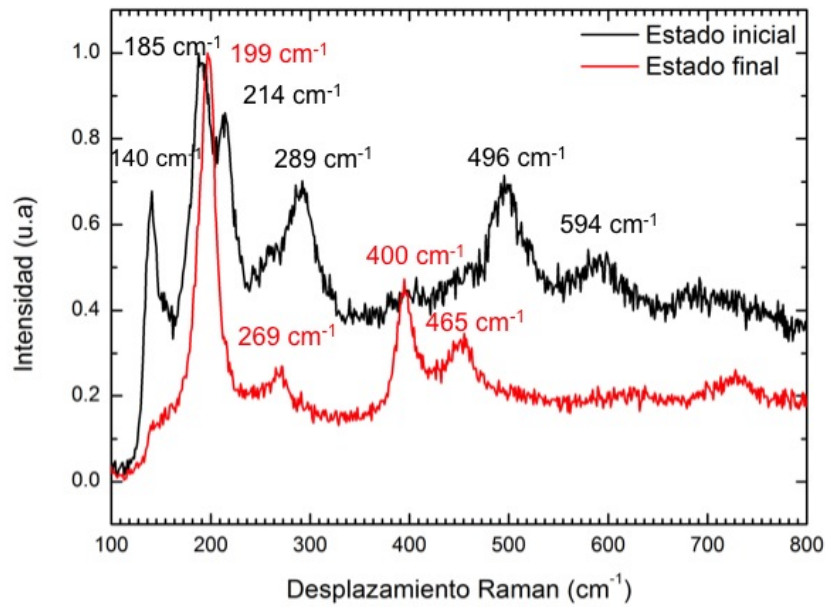
Los estados iniciales, al minuto 0 de irradiación de las microvarillas y las nanovarillas muestran ciertas diferencias en intensidades relativas además de pequeños desplazamientos en sus picos Raman. Esto puede deberse a la diferencia de tamaño entre las estructuras que incrementa la velocidad de la transición en las nanovarillas que ya muestran cambios durante la adquisición del primer espectro.

La gráfica de la figura 6.12 muestra los espectros Raman de las nanovarillas en el minuto 0 de irradiación (línea negra) y los picos correspondientes a la zona irradiada durante 100 minutos, después enfriar la muestra durante 24 horas a temperatura ambiente (línea roja) al igual que se realizó en las microvarillas. Se puede observar que la cervantita permanece estable al bajar la temperatura, al igual que en el caso de la transición valentinita-senarmontita.

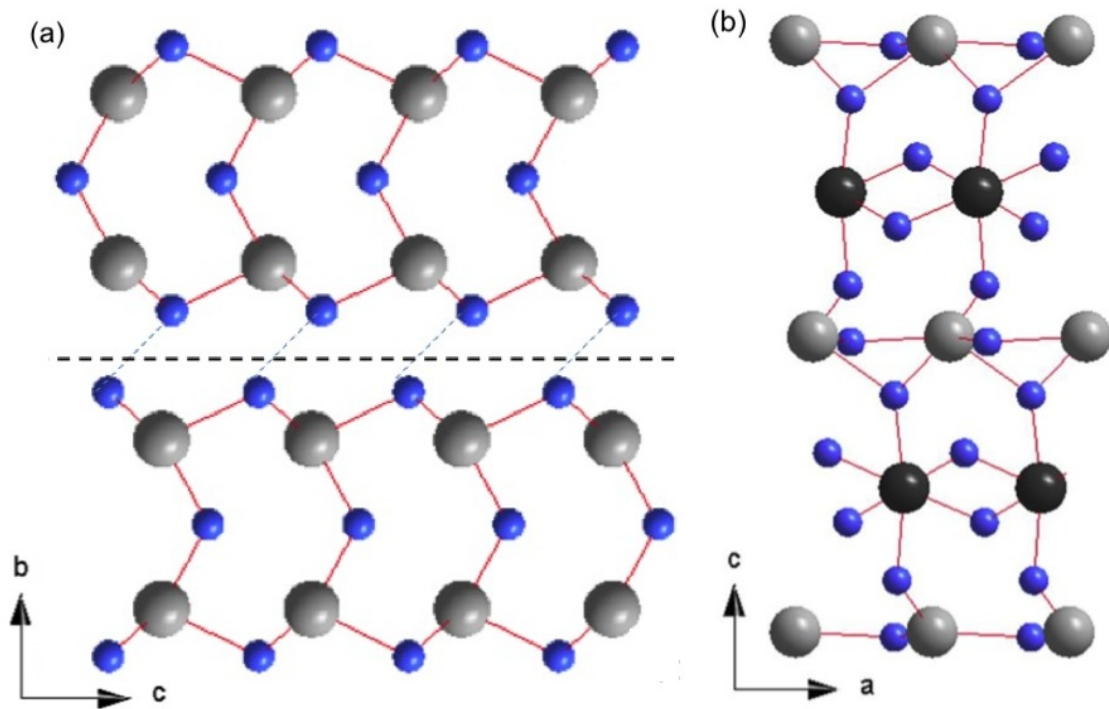
La estructura de la valentinita, como se describió en el capítulo 1, consta de una serie de moléculas  $Sb_4O_6$  en las cuales, cada Sb trivalente está unido a tres oxígenos, y cada oxígeno está enlazado con dos átomos de Sb. Estas moléculas están dispuestas en cadenas a lo largo del eje c de la estructura y el cristal se mantiene compacto gracias a los enlaces de van der Waals (línea discontinua en la figura 6.13 (a)). Las distancias Sb-O son de 2.0 Å. Además de los enlaces O-O las cadenas se mantienen unidas, también gracias al enlace existente entre el Sb de una cadena y el O de la cadena vecina, separados una distancia de 2.51 Å. Por otro lado, la estructura de la cervantita, de componentes mixtas de valencia, se puede describir como una red donde cada Sb pentavalente está enlazado con 6 átomos de O que están situados en los vértices de un octaedro distorsionado, como se observa en la figura 6.13 (b). Estos octaedros están unidos entre ellos formando capas paralelas al eje b de la estructura. Los átomos de oxígeno de las capas adyacentes se mantienen



**Figura 6.11:** Evolución de los espectros Raman de las nanovarillas ortorrómbicas de  $Sb_2O_3$  en función del tiempo de irradiación. Los picos correspondientes a la fase ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  inicial están marcados con un asterisco negro, los característicos de la fase ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  con un asterisco rojo.



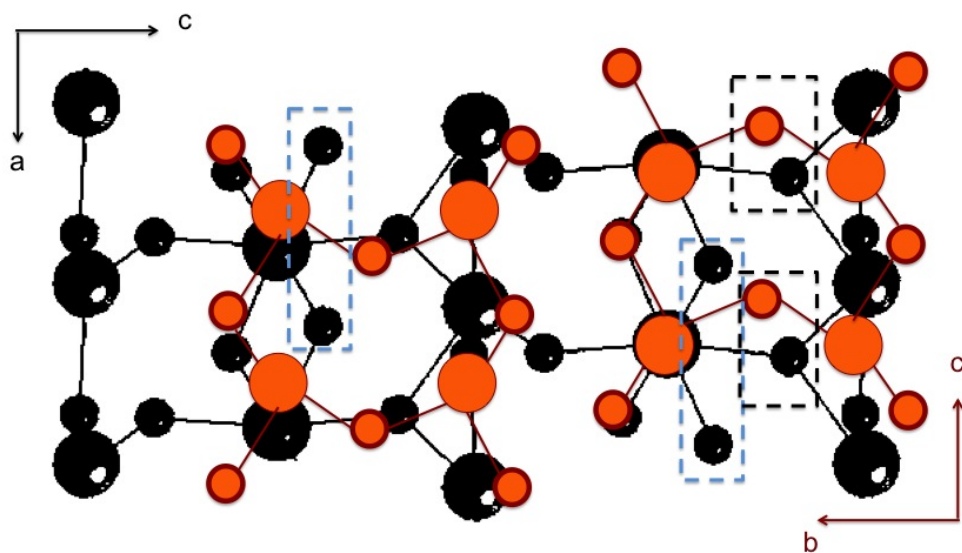
**Figura 6.12:** Espectros Raman de las nanovarillas antes (negro) y después (rojo) del cambio de fase del  $Sb_2O_3$  a  $Sb_2O_4$ .



**Figura 6.13:** (c) Estructura ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  o valentinita representada en el plano b-c. (b) Estructura ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  o cervantita representada en el plano a-c. Los átomos de O están representados en azul mientras que los de Sb están representados en negro para los Sb(V) y gris claro para los Sb(III).

unidos a través de los átomos trivalentes. De este modo las distancias interatómicas son 1.93 y 2.26 Å.

Las dos estructuras cristalinas muestran semejanzas si se comparan las proyecciones sobre los ejes [100] de la valentinita y [010] de la cervantita, como se observa con mayor claridad en la figura 6.14 donde se representa la superposición de ambas estructuras. Los átomos de la cervantita están representados de color negro y los de la valentinita en rojo. Se observa que algunas de las posiciones relativas de los átomos en ambas estructuras son idénticas con la diferencia de dos átomos de O adicionales



**Figura 6.14:** Superposición de las estructuras cristalinas ortorrómbicas de la valentinita del  $Sb_2O_3$  (átomos naranjas) y la cervantita del  $Sb_2O_4$  (átomos negros). Los átomos de mayor tamaño representan a los átomos de Sb y los de menor tamaño los de O en cada estructura.

(recuadrados en azul en la figura 6.14) en la cervantita situados como intersticiales con respecto a las cadenas  $Sb_4O_6$  de la valentinita a lo largo de su eje c (eje a en la estructura de la cervantita). También se observa un pequeño desplazamiento Sb-O relativo entre las dos estructuras, en los átomos de O cuando están enlazados con un Sb pentavalente en la estructura de la cervantita (átomos recuadrados en negro en la figura 6.14).

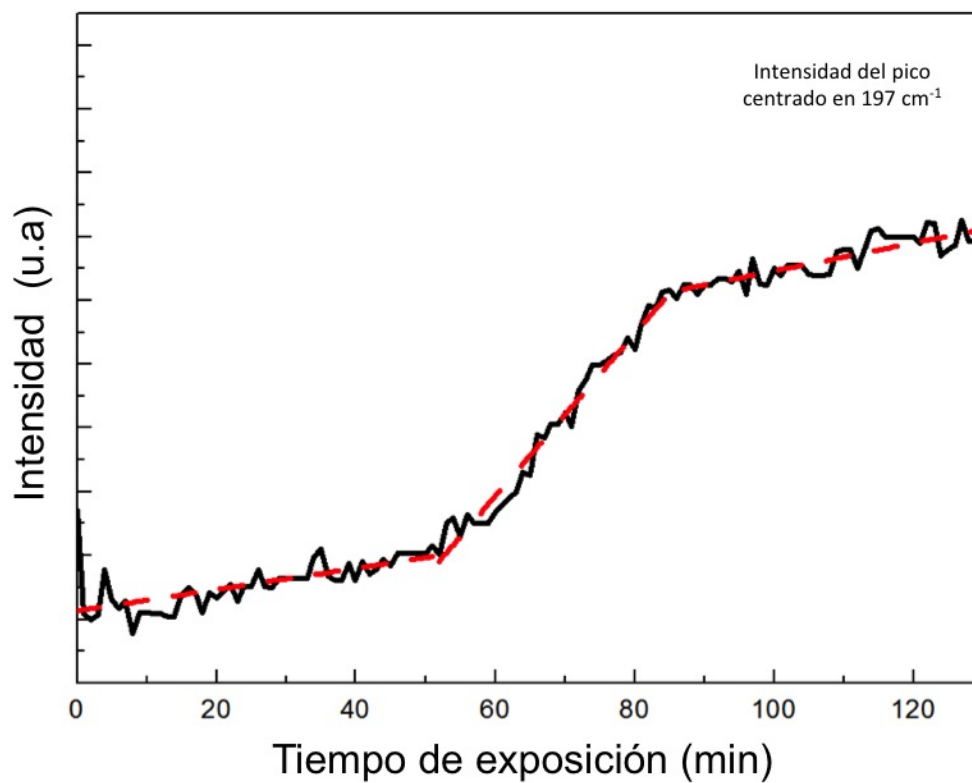
Debido a la similitud en la distribución atómica de estas dos fases, y la conservación de ciertas distancias interatómicas Sb(III)-O, muy próximas en ambos sistemas hemos intentado relacionar los resultados del análisis Raman con los cambios estructurales producidos en la transformación de fase.

En las gráficas de la figura 6.11 se observa cómo el pico centrado inicialmente en  $185\text{ cm}^{-1}$  no sufre atenuación con el tiempo de irradiación, sino un desplazamiento

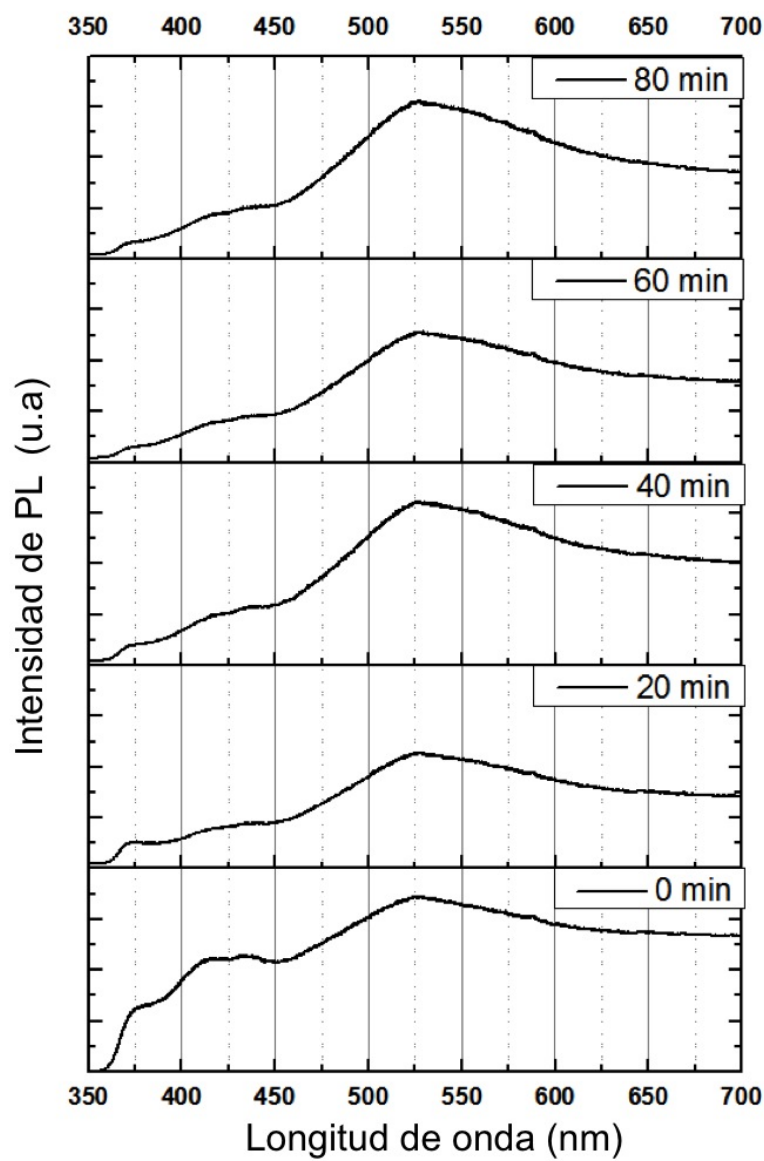
hasta  $197\text{ cm}^{-1}$  aumentando a la vez su intensidad. El pico centrado en  $185\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los modos de vibración de la configuración O-Sb-O en la estructura de la valentinita [108], donde el Sb es trivalente. Por otra parte, la referencia [28] indica que la emisión de  $199\text{ cm}^{-1}$  de la cervantita, como ya se ha mencionado, se debe a movimientos en el sistema O-Sb(III)-O. Estos modos de vibración, debido a la similitud de ambas fases y las distancias entre Sb-O similares en ambos sistemas son comparables, salvo los pequeños desplazamientos mencionados. Debido a esto, se ha representado su intensidad con respecto al tiempo de exposición al láser. El resultado viene representado en la figura 6.11 donde se observa un claro incremento de esta emisión a partir del minuto 50. A partir del minuto 80 la tendencia se suaviza, este lapso temporal de 30 minutos en el que la pendiente es mayor, se podría atribuir a la duración de la transición de fase valentinita-cervantita inducida por láser.

La diferencia fundamental entre los resultados de las transiciones de fase de las microvarillas y las nanovarillas reside en un principio, en el tamaño de las estructuras. La transición de la fase ortorrómbica a la cúbica del  $Sb_2O_3$  se realizó sobre una única estructura micrométrica mientras que la transición ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  a ortorrómbica del  $Sb_2O_4$ , se ha dado sobre un conjunto de nanovarillas. Hay estudios que indican que las temperaturas asociadas a procesos térmicos como la oxidación o sublimación se reducen a medida que disminuye el tamaño de cristal. Esto puede haber favorecido la oxidación de las nanoestructuras mientras que en el caso de las microvarillas se ha producido la evaporación o ablación de las moléculas superficiales de  $Sb_4O_6$  y su posterior condensación en fase cúbica. Este efecto entonces, lo atribuimos al tamaño de estructura.

Con respecto a los resultados de PL, representados en la figura 6.16 se observa



**Figura 6.15:** Intensidad del pico centrado en  $197\text{ cm}^{-1}$  frente al tiempo de irradiación del láser de  $325\text{ nm}$ .



**Figura 6.16:** Evolución de la PL con respecto al tiempo de irradiación del láser de 325 nm.

cómo la banda de emisión centrada en 3.5 eV (350 nm), propia de la valentinita, va decreciendo mientras se definen las bandas centradas en 2.83 eV y 2.75 eV (437 y 450 nm respectivamente) detectadas en la PL y CL de la muestra recocida a 600°C transitada a fase cervantita. También se observa la banda asignada a las vacantes en la cervantita [28], centrada en 525 nm a diferencia de la banda que aparece en el espectro de la transición de ortorrómbica a cúbica situada en 2.25 eV (550 nm) cuyo estado final se centra en 2.36 eV (525 nm) después de enfriarse la zona transitada. Las intensidades relativas en este caso, han variado siendo la banda en 525 nm la dominante en el espectro. Esto puede deberse a una concentración de vacantes mayor o una transformación incompleta que tiene como producto  $Sb_2O_{4-x}$ . Al dejar enfriar la zona irradiada, al igual que en el caso de la transición de ortorrómbica a cúbica del  $Sb_2O_3$ , el espectro de PL es análogo al espectro en el minuto 100 durante la irradiación, lo que indica que la transición es permanente.

### 6.3. Conclusiones

En este capítulo hemos descrito tres transiciones de fase, de fase ortorrómbica a cúbica del  $Sb_2O_3$ , de cúbica del  $Sb_2O_3$  a ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  y de ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  a ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  que hemos producido por dos métodos distintos, calentamiento térmico e irradiación por un haz láser. Mediante el método de irradiación se consiguen inducir transiciones de manera localizada en las estructuras, a diferencia de los tratamientos térmicos que afectan a la muestra en su totalidad.

Hemos utilizado espectroscopía Raman y PL para caracterizar los estados inicial y final de la transición de fase así como la evolución estructural a lo largo

del tiempo de medición en los casos del calentamiento por láser. La espectroscopía Raman ha demostrado ser una herramienta muy útil en el seguimiento de los cambios estructurales asociados a las transiciones de fase. También, los espectros de PL permiten el estudio de las transiciones a través de la evolución de las intensidades relativas de las distintas bandas que componen estos espectros. De este modo, tanto los espectros Raman como los de PL han demostrado que la transición de fase inducida localmente se mantiene cuando cesa la irradiación y cuando la estructura alcanza la condición de temperatura ambiente.

Según las referencias existentes sobre transiciones de fase de los óxidos de antimonio, los tratamientos realizados en aire hasta el momento, han dado lugar a transiciones de fase cuyo resultado final es la oxidación del  $Sb_2O_3$  y obtención de  $Sb_2O_4$  como hemos encontrado en los recocidos de las muestras de  $Sb_2O_3$  en fase cúbica y en las nanovarillas de fase ortorrómbica del  $Sb_2O_3$ . Sin embargo, las microvarillas transitadas por irradiación láser, también en atmósfera de aire, han dado como resultado la fase cúbica del  $Sb_2O_3$  a diferencia de lo esperado. Este resultado lo atribuimos, además de a la fuente láser, al tamaño de las estructuras que favorece la oxidación en las nanoestructuras, mientras que en las microestructuras domina la evaporación superficial y la posterior condensación de la fase cúbica.

Por otra parte, en el caso de la transición de fase ortorrómbica del  $Sb_2O_3$  a fase ortorrómbica del  $Sb_2O_4$  y debido a la similitud en las fases involucradas, el análisis de los espectros Raman puede proporcionar información sobre la dinámica atómica durante la transición de fase.

La posibilidad de inducir local o totalmente una transformación de fase en este tipo de estructuras puede tener aplicaciones en litografía o en síntesis de materiales.

Los tratamientos térmicos realizados en las estructuras triangulares de  $Sb_2O_3$  en fase cúbica descritos en el capítulo 4, sinterizaron el material deformando las estructuras en su totalidad. Sin embargo, el cambio de fase inducido por láser ha demostrado no alterar la forma de las estructuras permitiendo así un cambio estructural, que puede variar propiedades como por ejemplo la luminiscencia, sin alterar la morfología de las estructuras. Este es un aspecto importante desde el punto de vista de las aplicaciones, ya que permitiría controlar la fase o estructura cristalina y la morfología de modo independiente.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En los capítulos previos de esta memoria de tesis doctoral se describen y discuten los resultados obtenidos durante la investigación sobre la síntesis y la caracterización de micro y nanoestructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  así como las conclusiones derivadas de ellos. En este capítulo se recopilan las principales conclusiones obtenidas en base a nuestros resultados atendiendo a la fase, morfología, propiedades ópticas, mecánicas y estudio de las transiciones de fase. En particular, los apartados 1 y 2 están centrados en el crecimiento y la caracterización estructural de las fases cúbica y ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  respectivamente. El apartado 3 recoge las principales conclusiones sobre las propiedades ópticas de las micro y nano estructuras en ambas fases mientras que el apartado 4 trata sobre las propiedades mecánicas de varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de fase ortorrómbica. Por último, el apartado 5 expone las conclusiones más relevantes sobre las transiciones de fase del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

1. Se ha realizado la síntesis de micro y nanoestructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica mediante el método de crecimiento VS donde, en todos los casos, se ha utilizado

Sb como fuente variando la temperatura del sustrato utilizado. También se ha examinado la influencia del tipo de sustrato sobre las estructuras resultantes. Para ello hemos utilizado SEM, EBSD, EDS, espectroscopía Raman, y XRD. Las conclusiones que se obtienen en este apartado de síntesis de la fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  son:

- La morfología de las estructuras de fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  crecidas a temperaturas comprendidas entre 210 °C y 450 °C depende fuertemente de la temperatura. Debido a esto, hemos obtenido microesferas, octaedros, triángulos micro y nanométricos además de configuraciones más complejas como aglomerados o estructuras de tipo fractal y dendrítico, citadas en orden de menor a mayor temperatura de sustrato.
- Se han evaluado sustratos de Si monocristalino y de Sb puro o con la incorporación de óxidos de Sn o Cr. En el caso del crecimiento sobre Si monocristalino, en el rango de temperaturas comprendido entre 300°C y 450°C se han encontrado micro y nanopirámides además de octaedros de dimensiones comprendidas entre cientos de nanómetros y decenas de micras. Se ha observado que a medida que aumenta la temperatura dentro de este intervalo (en las zonas próximas a 450 °C), estas estructuras van formando aglomerados complejos que adoptan forma esférica mostrando una superficie formada por estructuras octaédricas y triangulares. En este último caso, hemos descrito el crecimiento de estos aglomerados a partir de un anillo de material de naturaleza no cristalina segregado en la superficie del sustrato de Si. En las zonas de menor temperatura, es decir, en el intervalo comprendido entre 210°C y 300°C se han encontrado

micro y nanoesferas facetadas. Las esferas micrométricas presentan un crecimiento uniforme con poca dispersión en el diámetro con valor medio de  $3\mu\text{m}$ . Sin embargo el análisis de tomografía en TEM en las nanoesferas, ha mostrado que su morfología es más bien poliédrica en concordancia con las facetas de las esferas de mayor tamaño. Además, estas nanoesferas tienen un alto grado de porosidad, según los resultados de tomografía en TEM.

- El crecimiento de las estructuras en sustratos de Sb compactado ha dado como resultado a altas temperaturas ( $300^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ ) la formación de dominios con fronteras geométricas triangulares o hexagonales y cuyos interiores están formados por estructuras triangulares planas. Los vértices de estos micro y nanotriángulos han resultado estar orientados, generalmente en las mismas direcciones y su disposición sugiere una autosemejanza entre estructuras de distintas escalas, confirmada mediante AFM. Por otra parte, se han llegado a encontrar este tipo de estructuras siguiendo un orden fractal de tipo Sierpinski de nivel 1. Los resultados de EBSD muestran que las caras planas de estos micro y nanotriángulos son planos (111) de la estructura cúbica.
- En términos de morfología, los sustratos con una pequeña proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{SnO}_2$ , en este intervalo de temperaturas (entre  $300^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ ) han dado como resultado estructuras de fase cúbica iguales a las obtenidas en el caso de sustratos de Sb puro. La diferencia reside en la composición, donde en estas últimas se ha encontrado una pequeña proporción (del orden del 2%) de Sn o Cr incorporada en las estructuras triangulares y octaédricas.

- En el intervalo comprendido entre 210°C y 300°C se han obtenido estructuras ramificadas de tipo dendrítico cuyas ramas están constituidas por estructuras piramidales y triangulares que parecen crecer a partir de segregados no cristalinos, al igual que las aglomeraciones esféricas. En este intervalo de temperaturas hay estructuras que emergen de las paredes del tubo de cuarzo utilizado en los tratamientos, y que poseen rasgos morfológicos tanto fractales (zona más próxima a 300 °C) o dendríticos (zona más próxima a 210 °C) como mixtos (en temperaturas intermedias) estableciendo así una transición de fractal a dendrita dependiente de la temperatura, en nuestro caso. Este resultado podría ser relevante en el estudio de los fractales y sus aspectos.
  - La morfología de las estructuras piramidales podría tener relevancia en el campo de las aplicaciones en energía fotovoltaica, como componente o sustrato de células solares texturizadas o células PESC (*Passivated emitter solar cell*) ya que la forma piramidal minimiza las pérdidas de absorción y la estructura cúbica posee un intervalo prohibido de energías de naturaleza indirecta. Por otra parte, las micro y nanoesferas porosas podrían tener aplicación además de en sensado de gases, en el campo de la medicina o en catálisis.
2. En el rango de temperaturas mayores (de 450° C a 550° C) con el mismo método de crecimiento y la misma fuente, se han obtenido micro y nano-varillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase ortorrómbica. Del mismo modo que con las estructuras de fase cúbica, se ha examinado la influencia de incorporación de otros compuestos en los sustratos de Sb sobre las estructuras. Para ello. se ha llevado a cabo un

análisis morfológico y estructural mediante SEM, EBSD, EDS, espectroscopía Raman, XRD y HRTEM.

- Se han obtenido estructuras alargadas con sección rectangular, emergentes de las caras de los octaedros en fase cúbica que en el caso de sustratos de Sb se dan en muy baja densidad. Sin embargo, en los casos de incorporación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{SnO}_2$  la densidad de estructuras ha sido considerablemente elevada. La diferencia entre la incorporación de estos dos compuestos reside en el tamaño de las varillas, resultando ser de secciones nanométricas cuando se incorpora  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y micrométricas en el caso de la incorporación del  $\text{SnO}_2$ .
- Todas estas varillas se caracterizan por tener una estructura laminar debida a los enlaces de Van der Waals entre O-O que mantienen compactas las cadenas de moléculas  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  en la estructura cristalina. En el caso del sustrato con  $\text{SnO}_2$  además han crecido microvarillas en las paredes del tubo de cuarzo, que llegan a alcanzar longitudes de centímetros. Los resultados de Raman y de XRD, muestran que la fase de estas estructuras es la ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , mientras que las medidas EBSD y HRTEM determinan que el eje de crecimiento de estas estructuras es el eje c de esta fase.

La conclusión general del crecimiento de micro y nano estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  es que tanto la fase como la morfología dependen fuertemente de la temperatura del sustrato. También se puede concluir que estabilidad térmica de los sustratos de Sb compactado se ve favorecida por la incorporación de óxidos con temperaturas de fusión elevadas permitiendo así la síntesis de las estruc-

turas alargadas de fase ortorrómbica en gran densidad. Todo esto convierte al método VS en una técnica controlada y reproducible en el crecimiento de una gran variedad de estructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

3. El estudio de la luminiscencia de las estructuras triangulares de fase cúbica crecidas en sustratos de Sb se ha llevado mediante el análisis espectral de catodoluminiscencia, CL técnica asociada al SEM, y fotoluminiscencia, PL en un microscopio confocal. De este modo se presentan los primeros resultados de CL del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica realizados en condiciones de baja temperatura mostrando un rango de emisión que comprende gran parte del espectro visible y con contribuciones en el ultravioleta.

- En cuanto a la PL de las estructuras de fase cúbica, se han encontrado dos contribuciones principales de emisión centradas en 2.4 eV y 2.75 eV (esta última de mayor intensidad) en las zonas azul y verde del espectro electromagnético, respectivamente. El origen de estas emisiones se atribuye a defectos, en concreto a las vacantes de oxígeno.
- La forma regular, el alto grado de cristalinidad, el alto índice de refracción y las superficies lisas de las estructuras triangulares han resultado ser características que favorecen la aparición de fenómenos ópticos como resonancias WGM lo que nos ha permitido estimar el índice de refracción y su dispersión con respecto a  $\lambda$ . Debido a esto, una posible aplicación del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en fase cúbica microestructurado sería como componente de dispositivos ópticos operando en este rango, como por ejemplo emisores de luz o microresonadores ópticos. Sin embargo, la naturaleza escalonada de estas estructuras además de la presencia de estructuras menores auto-

semejantes en la superficie o en el interior indican que este fenómeno de resonancia no está completamente controlado por ni por las dimensiones ni por la morfología exterior sino que existen otros mecanismos dentro de estas estructuras que provocan caminos ópticos más complejos para la luz. Por este motivo, sería interesante la profundización en el estudio del crecimiento de estos micro y nanotriángulos para poder así establecer un criterio unificado para las trayectorias ópticas dentro de estas estructuras.

- Las micro y nanovarillas de la fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  han mostrado en PL una componente intensa de emisión centrada en 3.2 eV (zona UV), dependiente de la temperatura. También aparece una banda ancha centrada en 2.75 eV asignada a los defectos tanto superficiales, como vacantes de oxígeno. Al igual que los microtriángulos, las microvarillas presentan una sección regular donde se dan resonancias ópticas, en este caso del tipo Fabry-Perot entre caras planoparalelas. Se ha calculado la dispersión del índice de refracción de esta fase con respecto a la longitud de onda donde además, se han observado efectos no lineales.

La conclusión general sobre la luminiscencia de este óxido que es que ambas fases presentan un rango de emisión en el visible, en concreto en las zonas verde-azul (fase cúbica) y ultravioleta (fase ortorrómbica). Por otra parte, las microestructuras obtenidas con secciones o formas regulares como microtriángulos y microvarillas han mostrado comportamientos ópticos resonantes lo que permite su aplicación como resonadores ópticos en el visible o microantenas. Teniendo en cuenta estos resultados y la autosemejanza entre escalas, las estructuras de dimensiones menores obtenidas como las nanovarillas o los

nanotriángulos podrían mostrar también comportamientos como resonadores en otro rango del espectro de menores longitudes de onda.

4. Hemos obtenido información sobre las propiedades mecánicas de las varillas utilizando dos métodos experimentales.

- Se ha utilizado un método *in situ* en el SEM, mediante la aplicación de un campo eléctrico alterno para la determinación de las frecuencias de resonancia de varillas de fase ortorrómbica suspendidas por un extremo conectado a un electrodo, y enfrentadas a otro electrodo conductor. A partir de las frecuencias de resonancia se han obtenido los valores del módulo de Young de estas micro y nanoestructuras.
- Se han contrastado los valores del módulo de Young obtenidos mediante el método de las resonancias con los obtenidos a partir de curvas fuerza-desplazamiento en un AFM concluyendo la validez de la nueva técnica *in situ* en el SEM para la realización de este tipo de medidas. Se han obtenido los primeros resultados de medidas elásticas en micro y nanovarillas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de fase ortorrómbica. Las oscilaciones mostradas por estas estructuras bajo la acción del campo alterno aplicado, las convierte en buenas candidatas como cantilevers, micromanipuladores o componentes de sistemas NEMS o MEMS.

5. Por último, hemos estudiado tres transformaciones de fase que involucran al  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y al  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Estas son: de fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , de ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y de ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

- La técnica de espectroscopía Raman y el análisis de PL en función del tiempo de irradiación con un láser, han demostrado ser una vías útiles para el estudio de transformaciones de fase en microentornos, es decir, de manera localizada e incluso permite el seguimiento *in situ* de los cambios estructurales que suceden en las mismas. Los tratamientos de recocido en atmósferas adecuadas también pueden dar lugar a transformaciones de fase, aunque es posible que las estructuras se deformen o sintericen. En concreto, hemos inducido la transformación de fase de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  cúbico a  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  mediante recocidos.
- La irradiación láser ha provocado una transición de fase en microvarillas de fase ortorrómbica a fase cúbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sin que tenga lugar la oxidación de la fase a  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  en atmósfera de aire, lo que constituye un nuevo resultado experimental. A su vez, la irradiación láser ha inducido una transición de fase ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a ortorrómbica del  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  en las nanovarillas. También mediante irradiación o recocidos hemos analizado variaciones en las bandas de luminiscencia de CL y PL que se corresponden con los cambios estructurales detectados en los espectros Raman. Un estudio más detallado de este fenómeno podría derivar en el control de la luminiscencia de este material mediante tratamientos térmicos en función del rango de emisión deseado. Se ha concluido que en los procesos de transformaciones de fase inducidas por irradiación dependen de la naturaleza de la fuente de irradiación y del tamaño de la estructura.



# Bibliografía

- [1] Kiyoshi Ozawa, Yoshio Sakka, and Muneyuki Amano. Preparation and electrical conductivity of three types of antimonite acid films. *Journal of materials research*, 13(04):830–833, 1998.
- [2] N Tigau, V Ciupina, and G Prodan. Structural, optical and electrical properties of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  thin films with different thickness. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(1):37, 2006.
- [3] C. Svensson. Refinement of the crystal structure of cubic antimony trioxide,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . *Acta Crystallographica Section B*, 31(8):2016–2018, 1975.
- [4] C. Svensson. The crystal structure of orthorhombic antimony trioxide,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . *Acta Crystallographica Section B*, 30(2):458–461, 1974.
- [5] Yunxia Zhang, Guanghai Li, Jun Zhang, and Lide Zhang. Shape-controlled growth of one-dimensional  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanomaterials. *Nanotechnology*, 15(7):762, 2004.
- [6] Zhengtao Deng, Fangqiong Tang, Dong Chen, Xianwei Meng, Li Cao, and Bingsuo Zou. A simple solution route to single-crystalline  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanowires.

- res with rectangular cross sections. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(37):18225–18230, 2006.
- [7] Gaochao Fan, Zaiyin Huang, Chunfang Chai, and Dankui Liao. Synthesis of micro-sized  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  hierarchical structures by carbothermal reduction method. *Materials Letters*, 65(8):1141 – 1144, 2011.
- [8] Tirtha Som and Basudeb Karmakar. Structure and properties of low-phonon antimony glasses and nano glass-ceramics in  $\text{K}_{2i}/\text{O}-\text{B}_{2j}/\text{O}_{3i}-\text{Sb}_{2j}/\text{O}_{3i}$  system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(20):987–999, 2010.
- [9] C.H. Xu, S.Q. Shi, C. Surya, and C.H. Woo. Synthesis of antimony oxide nanoparticles by vapor transport and condensation. *Journal of Materials Science*, 42(23):9855–9858, 2007.
- [10] RG Orman and D Holland. Thermal phase transitions in antimony (III) oxides. *Journal of solid state chemistry*, 180(9):2587–2596, 2007.
- [11] Debao Wang, Yanhong Zhou, Caixia Song, and Mingqi Shao. Phase and morphology controllable synthesis of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  microcrystals. *Journal of Crystal Growth*, 311(15):3948 – 3953, 2009.
- [12] M. Sierpinski. Sur une courbe dont tout point est un point de ramification. *Compte Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences de Paris*, 160:302–305, 1915.
- [13] BS Naidu, M Pandey, V Sudarsan, RK Vatsa, and R Tewari. Photoluminescence and Raman spectroscopic investigations of morphology assisted effects in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . *Chemical Physics Letters*, 474(1):180–184, 2009.

- 
- [14] N. Tigau, V. Ciupina, and G. Prodan. The effect of substrate temperature on the optical properties of polycrystalline  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  thin films. *Journal of Crystal Growth*, 277(1–4):529 – 535, 2005.
- [15] S. Timoshenko. *Vibration Problems in Engineering*. Read Books, 2008.
- [16] Xiaodong Li, Xinnan Wang, Qihua Xiong, and Peter C. Eklund. Mechanical Properties of ZnS Nanobelts. *Nano Letters*, 5(10):1982–1986, 2005.
- [17] L. Eyring. *Advances in High Temperature Chemistry*. Number v. 3. Elsevier Science, 2012.
- [18] D. Chatterjia and J. V. Smith. Free Energy of Formation of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TeO}_2$  from EMF Measurements. *Journal of Electrochemical Society*, 120(7):889–893, 1973.
- [19] N.A. Asryan, A.S. Alikhanyan, and G.D. Nipan. Specifics of Sublimation of Antimony Oxides. *Doklady Physical Chemistry*, 392(1-3), 2003.
- [20] Robin George Orman. *Characterisation of novel antimony (III) oxide-containing glasses*. Doctoral Thesis. Unpublished. University of Warwick. 2010.
- [21] Denis Orosel, Robert E. Dinnebier, Vladislav A. Blatov, and Martin Jansen. Structure of a new high-pressure–high-temperature modification of antimony(III) oxide,  $\gamma\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , from high-resolution synchrotron powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section B*, 68(1):1–7, 2012.

- [22] P.S. Gopalakrishnan and H. Manohar. Kinetics and mechanism of the transformation in antimony trioxide from orthorhombic valentinite to cubic senarmonite. *Journal of Solid State Chemistry*, 15(1):61 – 67, 1975.
- [23] C.Y. Wang. *Antimony: Its History, Chemistry, Mineralogy, Geology, Metallurgy, Uses, Preparations, Analysis, Production, and Valuations; with Complete Bibliographies; for Students, Manufacturers, and Users of Antimony*. Griffin, 1919.
- [24] J. Amador, E. Gutierrez Puebla, M. A. Monge, I. Rasines, and C. Ruiz Valero. Diantimony tetraoxides revisited. *Inorganic Chemistry*, 27(8):1367–1370, 1988.
- [25] P.S. Gopalakrishnan and H. Manohar. Topotactic oxidation of valentinite  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  to cervantite  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ : Kinetics and mechanism. *Journal of Solid State Chemistry*, 16(3–4):301 – 306, 1976.
- [26] Martin Jansen. Crystal Structure of  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . *Angewandte Chemie International Edition in English*, 17(2):137–137, 1978.
- [27] Huan-Ming Xiong, Jie-Sheng Chen, and Dong-Mei Li. Controlled growth of  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  nanoparticles and their use as polymer electrolyte fillers. *J. Mater. Chem.*, 13:1994–1998, 2003.
- [28] Hyoun Woo Kim, Han Gil Na, Joonho Bae, Ju Chan Yang, Sung Soo Kim, Hyeonsik Cheong, and Doo Young Kim. Synthesis and Characterization of Orthorhombic  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  Nanowire Prepared by Heating  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Powder. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(6):K49–K52, 2012.

- 
- [29] HuiShun Chin, KuanYew Cheong, and KhairunisakAbdul Razak. Review on oxides of antimony nanoparticles: synthesis, properties, and applications. *Journal of Materials Science*, 45(22):5993–6008, 2010.
- [30] D.J. Dzimitrowicz, J.B. Goodenough, and P.J. Wiseman. A.C. proton conduction in hydrous oxides. *Materials Research Bulletin*, 17(8):971 – 979, 1982.
- [31] W.A. Badawy and E.A. El-Taher. Preparation and electrochemical behaviour of some metal oxide films. *Thin Solid Films*, 158(2):277 – 284, 1988.
- [32] J.S Bae, D.H Yun, C.O Park, and J.S Hwang. Improved selectivity of oxide semiconductor type gas sensor using compensating element. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 75(3):160 – 165, 2001.
- [33] Messaoud Legouera, Petr Kostka, and Marcel Poulain. Glass formation in the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ – $\text{ZnBr}_2$  binary system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(5):901 – 906, 2004.
- [34] Zaoli Zhang, Lin Guo, and Wendong Wang. Synthesis and characterization of antimony oxide nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 16:803–805, 2001.
- [35] Xiang Ying Chen, Hyun Sue Huh, and Soon W. Lee. Hydrothermal synthesis of antimony oxychloride and oxide nanocrystals:  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ , and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 181(9):2127 – 2132, 2008.
- [36] Xiangying Chen, Xiong Wang, Changhua An, Jianwei Liu, and Yitai Qian. Synthesis of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanorods under hydrothermal conditions. *Materials Research Bulletin*, 40(3):469 – 474, 2005.

- [37] Yunping Liu, Yitai Qian, Manwei Zhang, Zuyao Chen, and Changsui Wang. Preparation of nanocrystalline indium powders by use of  $\gamma$ -ray radiation. *Materials Letters*, 26(1–2):81 – 83, 1996.
- [38] Anal K. Jha, Kamlesh Prasad, and K. Prasad. A green low-cost biosynthesis of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Biochemical Engineering Journal*, 43(3):303 – 306, 2009.
- [39] Teresa Cebriano, Bianchi Méndez, and Javier Piqueras.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  microrods: self-assembly phenomena, luminescence and phase transition. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(5):1–8, 2013.
- [40] Y Messaddeq, SJ Ribeiro, M Nalin, M Poulani, and V Briois. *Photosensitivity in Antimony Based Glasses*, PARIS UNIV (FRANCE). 2001.
- [41] Kesong Liu, Jin Zhai, and Lei Jiang. Fabrication and characterization of superhydrophobic  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  films. *Nanotechnology*, 19(16):165604, 2008.
- [42] L Li, YX Zhang, XS Fang, TY Zhai, MY Liao, HQ Wang, GH Li, Y Koide, Y Bando, and D Golberg.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanobelt networks for excellent visible-light-range photodetectors. *Nanotechnology*, 22(16):165704, 2011.
- [43] S.M. Mostashari and S. Baie. Thermogravimetry studies of cotton fabric’s flame-retardancy by means of synergism of lithium bromide and antimony trioxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(1):97–101, 2008.
- [44] R.D. Bennett, A. Mitchell, and T.C. Brown. Hydronium ion formation during the hydrometallurgical formation of valentinite ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). *Journal of Materials Science*, 39(3):1075–1076, 2004.

- [45] Jianling Zhao, Xixin Wang, Chao Liu, Xuewen Xu, and Yangxian Li. Synthesis of nearly monodisperse ultrafine antimony pentoxide. *Powder Technology*, 183(2):220 – 223, 2008.
- [46] J. Spengler, F. Anderle, E. Bosch, R. K. Grasselli, B. Pillep, P. Behrens, O. B. Lapina, A. A. Shubin, H.-J. Eberle, and H. Knözinger. Antimony Oxide-Modified Vanadia-Based Catalysts Physical Characterization and Catalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(44):10772–10783, 2001.
- [47] Hiroyuki Matsumura, Kimito Okumura, Takahiro Shimamura, Naoki Ikenaga, Takanori Miyake, and Toshimitsu Suzuki. Selective oxidation of methane to formaldehyde over antimony oxide-loaded catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250(1–2):122 – 130, 2006.
- [48] Yunxia Zhang, Guanghai Li, Jun Zhang, and Lide Zhang. Shape-controlled growth of one-dimensional  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanomaterials. *Nanotechnology*, 15(7):762, 2004.
- [49] XD Bai, PX Gao, Zhong Lin Wang, and EG Wang. Dual-mode mechanical resonance of individual ZnO nanobelts. *Applied Physics Letters*, 82(26):4806–4808, 2003.
- [50] Hai Ni and Xiaodong Li. Young’s modulus of ZnO nanobelts measured using atomic force microscopy and nanoindentation techniques. *Nanotechnology*, 17(14):3591, 2006.
- [51] N Cabrera and WK Burton. Crystal growth and surface structure. Part II. *Discussions of the Faraday Society*, 5:40–48, 1949.

- [52] JM Blakely and KA Jackson. Growth of crystal whiskers. *The Journal of Chemical Physics*, 37(2):428–430, 2004.
- [53] Joseph Goldstein, Dale E Newbury, David C Joy, Charles E Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph R Michael. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2003.
- [54] K Kanaya and S Okayama. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5(1):43, 1972.
- [55] H.J. Bunge. *Texture analysis in materials science: mathematical methods*. Butterworths, 1982.
- [56] Alan Boyde. Stereoscopic images in confocal (tandem scanning) microscopy. *Science*, 230(4731):1270–1272, 1985.
- [57] CV Raman and KS Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048):501–502, 1928.
- [58] Timothy H Gfroerer. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000.
- [59] Peter Eaton and Paul West. *Atomic Force Microscopy*. OUP Oxford, 2010.
- [60] Brunero Cappella and Giovanni Dietler. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface science reports*, 34(1):1–104, 1999.
- [61] EI Voit, AE Panasenko, and LA Zemnukhova. Vibrational spectroscopic and quantum chemical study of antimony (III) oxide. *Journal of Structural Chemistry*, 50(1):60–66, 2009.

- [62] G Mestl, P Ruiz, B Delmon, and H Knozinger.  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_4$  in reducing/oxidizing environments: An in situ Raman spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(44):11276–11282, 1994.
- [63] M Weyland, JM Thomas, RE Dunin-Borkowski, and PA Midgley. *High spatial resolution tomographic reconstruction from STEM high angle annular dark field (HAADF) images*. Unpublished. University of Cambridge. 2004.
- [64] Yasuji Sawada, A. Dougherty, and J. P. Gollub. Dendritic and Fractal Patterns in Electrolytic Metal Deposits. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1260–1263, 1986.
- [65] Harald Brune, Christoph Romainczyk, Holger Röder, and Klaus Kern. Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates. *Nature*, 369(6480):469–471, 1994.
- [66] Xinglong Gou, Guoxiu Wang, Jinsoo Park, Hao Liu, and Juan Yang. Monodisperse hematite porous nanospheres: synthesis, characterization, and applications for gas sensors. *Nanotechnology*, 19(12):125606, 2008.
- [67] Christian Czekalla, Thomas Nobis, Andreas Rahm, Bingqiang Cao, Jesús Zúñiga-Pérez, Chris Sturm, Rüdiger Schmidt-Grund, Michael Lorenz, and Marius Grundmann. Whispering gallery modes in zinc oxide micro- and nanowires. *Physica Status Solidi (b)*, 247(6):1282–1293, 2010.
- [68] Hongxing Dong, Shulin Sun, Liaoxin Sun, Wei Xie, Lei Zhou, Xuechu Shen, and Zhanghai Chen. Single-crystalline polyhedral  $\text{In}_2\text{O}_3$  vertical Fabry–Pérot resonators. *Applied Physics Letters*, 98(1), 2011.

- [69] Zhengtao Deng, Dong Chen, Fangqiong Tang, Jun Ren, and Anthony J Muscat. Synthesis and purple-blue emission of antimony trioxide single-crystalline nanobelts with elliptical cross section. *Nano Research*, 2(2):151–160, 2009.
- [70] Akifumi Matsumoto, Yukinori Koyama, Atsushi Togo, Minseok Choi, and Isao Tanaka. Electronic structures of dynamically stable  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  crystal polymorphs. *Physical Review B*, 83(21):214110, 2011.
- [71] C Wood, B Van Pelt, and A Dwight. The optical properties of amorphous and crystalline  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . *Physica Status Solidi (b)*, 54(2):701–706, 1972.
- [72] F Domínguez-Adame and J Piqueras. Characterization of defects at grain boundaries of GaP and InP by infrared cathodoluminescence. *Journal of applied physics*, 69(1):502–504, 1991.
- [73] Jeremy P Allen, John J Carey, Aron Walsh, David O Scanlon, and Graeme W Watson. Electronic structures of antimony oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(28):14759–14769, 2013.
- [74] Limin Song, Shujuan Zhang, and Qingwu Wei. Antimony trioxide microstructures: 3D grass-like architectures and optical properties. *Chemical Engineering Journal*, 179:404–411, 2012.
- [75] Zhengtao Deng, Dong Chen, Fangqiong Tang, Xianwei Meng, Jun Ren, and Lin Zhang. Orientated attachment assisted self-assembly of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nanorods and nanowires: End-to-end versus side-by-side. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(14):5325–5330, 2007.

- 
- [76] EWJL Oomen, WMA Smit, and G Blasse. Jahn-Teller effect in the emission and excitation spectra of the Sb 3+ ion in L PO<sub>4</sub> (L= Sc, Lu, Y). *Physical Review B*, 37(1):18, 1988.
- [77] B.G. Yacobi and D.B. Holt. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Springer, 1990.
- [78] Kerry J Vahala. Optical microcavities. *Nature*, 424(6950):839–846, 2003.
- [79] Xinzheng Zhang, Xuejin Zhang, Jiabin Xu, Xudong Shan, Jun Xu, and Dapeng Yu. Whispering gallery modes in single triangular ZnO nanorods. *Optics letters*, 34(16):2533–2535, 2009.
- [80] Jinzhang Liu, Soonil Lee, YeongHwan Ahn, Ji-Yong Park, Ken Ha Koh, and Kyung Ho Park. Identification of dispersion-dependent hexagonal cavity modes of an individual ZnO nanonail. *Applied Physics Letters*, 92(26):263102, 2008.
- [81] JP Long, RA Flynn, I Vurgaftman, BS Simpkins, AJ Mäkinen, MA Mastro, and PE Pehrsson. Transverse-microcavity modulation of photoluminescence from GaN nanowires. *Applied Physics Letters*, 97(10):103105, 2010.
- [82] Hongxing Dong, Zhanghai Chen, Liaoxin Sun, Jian Lu, Wei Xie, H Hoe Tan, Chennupati Jagadish, and Xuechu Shen. Whispering gallery modes in indium oxide hexagonal microcavities. *Applied Physics Letters*, 94(17):173115, 2009.
- [83] Qiao-Yin Lu, Xiao-Hong Chen, Wei-Hua Guo, Li-Juan Yu, Yong-Zhen Huang, Jian Wang, and Yi Luo. Mode characteristics of semiconductor equilateral triangle microcavities with side length of 5-20  $\mu\text{m}$ . *Photonics Technology Letters, IEEE*, 16(2):359–361, 2004.

- [84] Y Ortega, P Fernández, and J Piqueras. Self-assembled tin-doped ZnO nanowire and nanoplate structures grown by thermal treatment of ZnS powder. *Journal of Crystal Growth*, 311(11):3231–3234, 2009.
- [85] P Hidalgo, B Méndez, and J Piqueras. Sn doped GeO<sub>2</sub> nanowires with waveguiding behavior. *Nanotechnology*, 19(45):455705, 2008.
- [86] Iñaki López, Emilio Nogales, Bianchi Méndez, and Javier Piqueras. Resonant cavity modes in gallium oxide microwires. *Applied Physics Letters*, 100(26):261910, 2012.
- [87] Iñaki López, Emilio Nogales, Méndez, Javier Piqueras, Andrea Peche, Julio Ramírez Castellanos, and Jose M González Calbet. Influence of Sn and Cr doping on morphology and luminescence of thermally grown Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(6):3036–3045, 2013.
- [88] C. A. Cody, L. DiCarlo, and R. K. Darlington. Vibrational and thermal study of antimony oxides. *Inorganic Chemistry*, 18(6):1572–1576, 1979.
- [89] A Torres, A Martín-Martín, O Martínez, AC Prieto, V Hortelano, J Jiménez, A Rodríguez, J Sangrador, and T Rodríguez. Micro-Raman spectroscopy of Si nanowires: Influence of diameter and temperature. *Applied Physics Letters*, 96(1):011904, 2010.
- [90] BS Naidu, M Pandey, V Sudarsan, R Tewari, and RK Vatsa. Interaction of Sb<sup>3+</sup> ions with Eu<sup>3+</sup> ions during the room temperature synthesis of luminescent Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods: Probed through Eu<sup>3+</sup> luminescence. *Journal of luminescence*, 131(2):177–183, 2011.

- 
- [91] Vesselin Dimitrov and Sumio Sakka. Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. II. *Journal of applied physics*, 79(3):1741–1745, 1996.
- [92] Hongxing Dong, Shulin Sun, Liaoxin Sun, Weihang Zhou, Lei Zhou, Xuechu Shen, Zhanghai Chen, Jun Wang, and Long Zhang. Thermodynamic-effect-induced growth, optical modulation and UV lasing of hierarchical ZnO Fabry-Perot resonators. *J. Mater. Chem.*, 22:3069–3074, 2012.
- [93] Javier Bartolomé, Pedro Hidalgo, David Maestre, Ana Cremades, and Javier Piqueras. In-situ scanning electron microscopy and atomic force microscopy Young’s modulus determination of indium oxide microrods for micromechanical resonator applications. *Applied Physics Letters*, 104(16):161909, 2014.
- [94] Abhijit P. Suryavanshi, Min-Feng Yu, Jianguo Wen, Chengchun Tang, and Yoshio Bando. Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, 84(14):2527–2529, 2004.
- [95] Marcel Lucas, Wenjie Mai, Rusen Yang, Zhong Lin Wang, and Elisa Riedo. Aspect Ratio Dependence of the Elastic Properties of ZnO Nanobelts. *Nano Letters*, 7(5):1314–1317, 2007.
- [96] D Souri. DSC and elastic moduli studies on tellurite-vanadate glasses containing antimony oxide. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 84(1):47–51, 2011.
- [97] Xudong Wang, Christopher J Summers, and Zhong Lin Wang. Self-attraction among aligned Au/ZnO nanorods under electron beam. *Applied Physics Letters*, 86(1):013111, 2005.

- [98] L. Meirovitch. *Elements of Vibration Analysis*. Electronic and electrical engineering series. McGraw-Hill, 1986.
- [99] T. Y. Chen, S. X. Huang, C. L. Chien, and M. D. Stiles. Enhanced Magnetoresistance Induced by Spin Transfer Torque in Granular Films with a Magnetic Field. *Phys. Rev. Lett.*, 96:207203, 2006.
- [100] Eric W Wong, Paul E Sheehan, and Charles M Lieber. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277(5334):1971–1975, 1997.
- [101] F.P. Beer, E.R. Johnston, and J.T. DeWolf. *Mechanics of materials*. Number v. 1. McGraw-Hill, 1992.
- [102] E. J. Roberts and F. Fenwick. The antimony-antimony trioxide electrode and its use as a measure of acidity<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, 50(8):2125–2147, 1928.
- [103] Tianhao Ji, Maoyu Tang, Lin Guo, Xingyi Qi, Qinglin Yang, and Huibin Xu. Scalable synthesis of Sb(III)Sb(V)O<sub>4</sub> nanorods from Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder via solvothermal processing. *Solid state communications*, 133(12):765–769, 2005.
- [104] D.W. Zeng, B.L. Zhu, C.S. Xie, W.L. Song, and A.H. Wang. Oxygen partial pressure effect on synthesis and characteristics of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 366(2):332 – 337, 2004.
- [105] SA Jones, J Fenerty, and J Pearce. The enantiotropic phase transition of antimony (III) oxide. *Thermochimica Acta*, 114(1):61–66, 1987.

- 
- [106] M Vila, C Díaz-Guerra, and J Piqueras.  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  microcrystals and microrods: Thermal synthesis, structural and luminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 548:188–193, 2013.
- [107] G Cristian Vásquez, M Andrea Peche-Herrero, David Maestre, Belén Alemán, Julio Ramírez-Castellanos, Ana Cremades, José M González-Calbet, and Javier Piqueras. Influence of Fe and Al doping on the stabilization of the anatase phase in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(48):10377–10385, 2014.
- [108] Ray L Frost and Silmarilly Bahfenne. Vibrational spectroscopic study of the antimonate mineral stibiconite  $\text{Sb}(3+)\text{Sb}(5+)_2\text{O}_6(\text{OH})$ . *Spectroscopy Letters—An International Journal for Rapid Communication*, 43(6):486–490, 2010.



# Lista de publicaciones

## Publicaciones

1. **Micro- and nanostructures of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  grown by evaporation-deposition. Self assembly phenomena fractal and dendritic growth.** T.Cebriano, B.Méndez and J. Piqueras *Materials Chemistry and Physics* (2012) **135**:1096-1103
2. **Study of luminescence and optical resonances in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro- and nanotriangles.** T.Cebriano, B.Méndez and J. Piqueras *Journal of Nanoparticle Research* (2012) **14**:1215
3.  **$\text{Sb}_2\text{O}_3$  microrods: self-assembly phenomena, luminescence and phase transition.** T.Cebriano, B.Méndez and J. Piqueras *Journal of Nanoparticle Research* (2013) **15**:1667
4. **Waveguiding and confinement of light in semiconductor oxide microstructures.** B.Méndez,T.Cebriano, I.López, E.Nogales and J. Piqueras *Proceeding of SPIE* (2013) **8626**:86260T
5. **Study of mechanical resonances of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  micro and nanorods.** T.Cebriano,

Y. Ortega, P.Hidalgo, B.Méndez and J. Piqueras *Nanotechnology* (2014) **25**:235701

## Congresos

1. **Micro- and nanostructures of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  grown by evaporation-deposition. Self assembly phenomena** T.Cebriano, B.Méndez and J. Piqueras Póster *MCM 2011-10th Multinational Congress on Microscopy. Urbino, Italy* (2011)
2. **Crecimiento de Micro- y nanoestructuras de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mediante el método de evaporación-deposición** T.Cebriano, B.Méndez and J. Piqueras Póster *Vigesimoprimer reunión Bienal de la Real Sociedad Española de la Física. Santander, España* (2011)
3. **Synthesis and Luminescence of Self Assembled  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  Triangular Micro- and Nanostructures** T.Cebriano, B.Méndez and J. Piqueras Oral invitada *MRS. Boston, Massachusetts* (2012)
4. **Waveguiding and confinement of light in semiconductor oxide microstructures** B.Méndez, T.Cebriano, I López E.Nogales and J. Piqueras Oral *SPIE. San Francisco, California* (2013)
5. **S Study of antimony oxide microrods formed by self-assembled nanoplates** T.Cebriano, B.Méndez and J. Piqueras Oral invitada *EMRS. Strasburgo, Francia* (2013)