



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

**“Propiedades ópticas de películas compósitos $\text{TiO}_2:\text{Co}^{2+}$,
 $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$ y $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ crecidas mediante Sol-Gel”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
PRESENTA

M. en C. Martín Rodolfo Palomino Merino

Asesor: Dr. Rogelio Rodríguez Talavera

México D. F. Enero de 2003

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo a mis dos mujeres:

Leticia López Chalini, mi esposa;

y a la señora Amparo Merino Cid, mi madre.

También a mi padre Rodolfo Palomino Esquivel (=).

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Rogelio Rodríguez Talavera, mi asesor; por dirigir todo el trabajo de investigación para la presente tesis doctoral.

Al Dr. Victor Manuel Castaño Meneses. Por sus ideas y aportaciones que siempre son originales.

A los doctores Emmanuel Haro, Oracio Barbosa, José Antonio de los Reyes y Antonio Muñoz por el tiempo dedicado para revisar la presente tesis.

Al Dr. Gerardo Martínez Montes (Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla). Por facilitarme el uso del laboratorio de Elipsometría y su disposición por enseñarme la técnica.

Al Dr. Arturo Mendoza Galván (CINVESTAV-Querétaro). Por tomarse la molestia de enseñarme la técnica de Elipsometría.

Al Dr. Agustín Conde Gallardo, Dr. Miguel García Rocha y Dr. Isaac Hernández Calderón (CINVESTAV-DF). Por ayudarme en la caracterización por Fotoluminiscencia.

Al Dr. Francisco Silva Andrade (Departamento de Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla). Por permitirme usar su laboratorio para el crecimiento de películas delgadas.

Al Dr. Miguel de Icaza Herrera (FATA-UNAM Querétaro). Por su amistad y sus enseñanzas de Física; pero principalmente por ayudarme a escuchar y comprender la música.

Al CONACyT por el apoyo brindado durante todos mis estudios de Doctorado.

Agradezco todo su apoyo a mi familia: Sra. Amparo, Leticia, Roberto, Lidia, Karen, Beto, Dani, Lilí, Rosario, Carlos, Brenda, David, Ana Lia, Alia, Amparo y Sergio.

ÍNDICE

Resumen

Aportaciones de artículos de investigación a la presente tesis doctoral.

Introducción

Capítulo 1

El Proceso Sol-Gel

Bosquejo histórico

Objetivos y Metodología

Introducción

1.1 El proceso Sol-Gel

1.2 Algunas aplicaciones

1.3 Dopamiento de materiales mediante Sol-Gel

1.4 Preparación del material: procedimiento experimental

1.5 Resultados respecto a la preparación de las películas

Capítulo 2

Crecimiento de Películas por el Método de inmersión: Introducción

2.1 Metodología para la elección de una técnica de crecimiento...

2.2 Técnica de inmersión

2.3 Diseño de interface para dispositivo de inmersión

2.4 Crecimiento de películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}^{2+}$

2.5 Crecimiento de películas de $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$

2.6 Crecimiento de películas de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

2.7 Algunos resultados importantes de las muestras obtenidas....

Capítulo 3

Caracterización de las películas: Introducción

3.1 Rayos X

3.2 Perfilometría

3.3 Conclusiones respecto a la medición del grosor

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido

3.5 Conclusiones importantes respecto a la técnica SEM

3.6 Elipsometría

3.7 Fotoluminiscencia

Capítulo 4

Caracterización Óptica

4.1 Elipsometría

4.2 Modelos teóricos para ajuste de datos experimentales

4.3 Ajuste de espectros elipsométricos

4.4 Resultados para películas dopadas con cobalto

4.5 Resultados para películas dopadas con erbio

4.6 Resultados para películas dopadas con europio

Conclusiones y Perspectivas

Apéndice 1. Dispositivo para el crecimiento de películas delgadas por la técnica de inmersión

Apéndice 2 Elipsometría

Apéndice 3 Acerca de la teoría de medios efectivos

Bibliografía

1

11

12

13

15

16

17

21

24

24

26

27

30

30

31

31

33

33

34

37

38

40

40

42

44

45

48

49

51

58

64

70

73

83

105

111

Artículos de investigación publicados.
Tablas JCPDS International Center for Diffraction Data

RESUMEN

Se presenta un trabajo de investigación experimental que tiene por objetivo la síntesis y caracterización de películas delgadas compósitos formadas con una matriz de titanio con la incorporación de iones de cobalto, erbio y europio usando el proceso Sol-Gel para su preparación y la técnica de inmersión, como método de depósito, sobre sustratos de vidrio y silicio; enmarcado en la línea de investigación de materiales ópticamente activados. El trabajo está orientado al estudio de los cambios en las propiedades ópticas del material bajo los efectos del dopamiento; los cuales son obtenidos mediante técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido, Elipsometría, Rayos X y Fotoluminiscencia. Mediante estas técnicas se estudiaron diferentes efectos del dopante inmerso en la misma matriz. En el caso del cobalto se determina, mediante Elipsometría, la función dieléctrica de la película para distintas concentraciones del dopante y, haciendo un ajuste de los datos experimentales a las expresiones de la teoría de medios efectivos: Maxwell-Garnett (M-G), Forohui-Bloomer (F-B) y Lorentz-Lorenz (L-L), se determinan parámetros de ajuste como el grosor y el ancho de banda prohibida. Se encuentran además, cambios significativos por efecto del dopante en la parte imaginaria de la función dieléctrica. En el caso del dopamiento con erbio se buscaron los mismos efectos dando como resultado sólo ajustes al modelo F-B y no encontrando evidencias de las transiciones electrónicas del lantano, en la región de 1.5 a 5.0 eV; aún haciendo una búsqueda de señal de fotoluminiscencia mediante la excitación de un láser de HeCd sintonizado en la línea de excitación de 325 nm. Motivados por no obtener respuesta del erbio se preparan muestras de la misma matriz dopadas con iones de europio respondiendo favorablemente a la misma excitación del láser y detectándose una señal de fotoluminiscencia correspondiente a las transiciones ${}^1D_j \rightarrow {}^1F_j$ del europio.

El trabajo realizado representa un esfuerzo por responder a los retos que presenta la Física y la Ciencia de Materiales en lo que respecta a la Síntesis, Caracterización y Aplicación de un material. De manera individual, cada una de las etapas mencionadas tiene logros importantes que justifican el esfuerzo realizado. En la Síntesis del material se logró la preparación de tres diferentes tipos de películas delgadas con diferentes grados de dopamiento, además de lograr el diseño y construcción de un dispositivo para el crecimiento de las películas mediante la técnica de inmersión. La caracterización de materiales se lleva a cabo en el marco del estudio de las propiedades ópticas y los cambios debido a los efectos del dopamiento, tales técnicas no respondieron adecuadamente para los tres tipos de dopantes, sin embargo los resultados son novedosos.

**APORTACIONES DE ARTICULOS DE INVESTIGACIÓN A LA PRESENTE
TESIS DOCTORAL**

ARTICULOS DE INVESTIGACION.

- 1.- Pacheco F., Palomino R., Martínez G., Mendoza-Galván A., Rodríguez Talavera R. and Castaño V. M., “*Optical Properties of Titania-Cobalt Nitrate Composite Thin Films*”, Advanced Composites Letters, Vol **5**, No. 6, pp 169-173, (1996).
- 2.- Pacheco F., Palomino R., Martínez G., Mendoza-Galván A., Rodríguez Talavera R. and Castaño V. M., “*Optical Characterization of Titania Thin Films Produced by the Sol-Gel Method and Doped with Co^{2+} at Different Concentrations*”, Applied Optics, Vol **37**, No. 10, pp 1867-872, 1 April (1998).
- 3.- R. Palomino-Merino, W. F. Guerrero-Sánchez, J. Torres-Kauffmann, A. Michua-Camarillo, E. Aguilar-Cid, G. Martínez-Tlalpa, V. M. Castaño and R. Rodríguez; “*Design and Construction of a Dipping Device to Produce Ceramic Coatings*”, Journal of Instrumentation and Development, Vol. **4**, No 3, pp 30-35 (2000).
- 4.- R. Palomino-Merino, A. Mendoza-Galván, G. Martínez, V. Castaño and R. Rodríguez; “*Spectroscopic ellipsometry Characterization of Er^{3+} Doped Titania Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method*”, Optik: International Journal for Light and Electrón Optics, **112**, No. 7 (2001).
- 5.- R. Palomino-Merino, A. Conde-Gallardo, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón, V. Castaño and R. Rodríguez, “*Photoluminescence of $TiO_2:Eu^{3+}$ Thin Films obtained by the Sol-Gel on Si and Corning Glass Substrates*”, Thin Solid Films, **401**, pp 118-123 (2001).

INTRODUCCION.

En fechas recientes han tenido mucho éxito una nueva generación de nuevos materiales como los Nanomateriales, Nanocompósitos, Compósitos y los materiales ópticamente activados. Hoy en día, entre las actividades de investigación más productivas están las interconectadas con las áreas de la Física del estado sólido, Química e Ingeniería, mismas que están ligadas a las tres fases fundamentales que atañe a la ciencia de materiales: síntesis, caracterización y aplicación. Dentro de estas áreas se encuentra la que concierne a la fabricación de nuevos materiales con fines de seguir disminuyendo la escala de fabricación para la disminución de costos e incrementar la velocidad de transmisión de la información y el aumento de la capacidad de almacenamiento o grabado. Esta situación tiene su origen desde el descubrimiento del átomo y del natural deseo de ser capaces de controlar la estructura de la materia átomo por átomo. Feynman [1] en el año de 1960 escribe en un artículo titulado *“There’s plenty of room at the bottom”* la ventaja que se tendría si se tuviera dicho control sobre los átomos. Feynman explica: Si un bit de información requiere solo de 100 átomos, entonces todos los libros escritos hasta ahora podrían ser grabados en un cubo cuyos lados sean de 0.02 pulgadas de largo. En años recientes los investigadores han sido capaces de escribir bits de información en dos dimensiones usando unos pocos cientos de átomos y usando un microscopio electrónico de barrido [2], aunque todavía permanece como un desafío [1-4] producir semejantes estructuras que resulten económicamente viables. El costo de producción de nuevos materiales es una de las razones por las cuales se orientaron los intereses hacia métodos como el Sol-Gel, su origen puede remontarse más de 100 años atrás, por el año de 1861 cuando el químico británico Thomas Graham introdujo el término coloide para describir una solución que contenía partículas de 1 a 100 nanómetros de diámetro en suspensión. A principios del siglo XX científicos de la talla

de Rayleigh, Maxwell y Einstein estudiaron los coloides. En el año de 1930 el método Langmuir-Blodgett fue desarrollado como una alternativa a la producción de monocapas. De las suspensiones coloidales usando como precursores a los alcóxidos es como se logra la producción de películas delgadas mediante diversas técnicas como Spin coating y Dip coating, esto permite la fabricación de nuevos materiales y el estudio de sus diversas propiedades. Cabe destacar que dicho método permite además el estudio de los cambios en las propiedades de los materiales debido a la incorporación de dopantes. Básicamente para el estudio de las propiedades de los materiales se debe utilizar en algún momento las técnicas de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, medición de grosores (para el caso de películas delgadas), Elipsometría y Fotoluminiscencia. El presente trabajo desarrolla dos de los aspectos que trata la ciencia de materiales como son la síntesis y caracterización de compósitos de Titania con dopamientos de cobalto, erbio y europio. Fundamentalmente se centra en el estudio de las propiedades ópticas de películas delgadas depositadas por la técnica de inmersión, para lo cual se diseñó y construyó un dispositivo que permite hacer el depósito de manera controlada mediante una interface a una computadora personal.

La incorporación de los iones mencionados se debe en primer lugar a el gran auge que tienen las tierras raras incorporadas en diversas matrices como elementos responsables de fenómenos como la amplificación óptica, además de que resulta novedoso la utilización de la técnica de elipsometría debido a su capacidad por ayudar a entender propiedades físicas vinculadas con la formación microestructural de los depósitos hechos sobre sustratos de vidrio y obleas de silicio. La incorporación del cobalto en la matriz de titania en forma de película delgada fue el primer éxito obtenido con el ajuste de los datos experimentales mediante los modelos de Maxwell-Garnett y Forouhi-

Bloomer y mostrando la versatilidad de la Elipsometría como herramienta fundamental en la caracterización óptica.

Cabe destacar que la medición de la señal de fotoluminiscencia en el material dopado con europio resultó una experiencia muy satisfactoria después de los intentos fallidos para el caso de las muestras dopadas con erbio debiéndose principalmente a la carencia de un detector para el infrarrojo.

En el Capítulo 1 se presenta la síntesis de material a partir del proceso de Sol-Gel para formar una matriz de titania a partir de su alcóxido permitiendo el dopamiento de sales de cobalto, erbio y europio en forma de iones y mediante la utilización de su presentación como nitratos aprovechando su solubilidad en agua.

En el capítulo 2 se presenta el crecimiento de películas delgadas a partir de la técnica de Dip Coating (Inmersión) para lo cual se hace la mención del diseño y construcción de un dispositivo controlado por una computadora a través del puerto paralelo y que permite crecer las películas manteniendo una velocidad constante.

En el capítulo 3 se presentan las diversas técnicas de caracterización utilizadas como lo son la Elipsometría, Microscopía Electrónica de Barrido, Rayos X, Fotoluminiscencia así como Perfilometría.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas mencionadas así como el ajuste de los datos experimentales.

Finalmente se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

[1] R. P. Feynman 1960 *Eng. Sci.* **23** 22; reprinted in 1992 *J. Micromech. Systems* **1** 60.

[2] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344** 524 (1990).

[3] K. E. Drexler, “*Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*”, Wiley New York (1992).

[4] M. Krummenacker and J. Lewis (ed), "*Prospects in Nanotechnology, Proc. 1st Gen. Conf. On Nanotechnology: Developments, Applications and Opportunities*", Wiley New York (1995).

Capítulo 1

El proceso Sol-Gel

Bosquejo histórico.

El origen del proceso Sol-Gel se ubica en el año de 1846 con la publicación de Ebelmen [1] quien reporta la síntesis del primer alcóxido metálico a partir de SiCl_4 y alcohol, encontrando que este compuesto presentaba gelación al exponerse al medio ambiente. Este hecho sólo mantuvo el interés para los químicos por alrededor de un siglo reportando Geffcken [2] en 1930 que los alcóxidos podían ser utilizados en la preparación de películas delgadas formadas de óxidos. Un nuevo proceso aparece para generar nuevos materiales, proceso que el profesor W. D. Kingery [3] del MIT llamó: "cerámicas en solución".

La evolución del proceso Sol-Gel se incrementa desde los años 60 al encontrarse la posibilidad de crear materiales cerámicos a partir de partículas muy finas. Alrededor de los años 70 el grupo de investigación de Mazdiyasi [4] preparó la primera cerámica ferroeléctrica densa a partir de alcóxidos. Roy [5] y Dislich [6] mostraron que los vidrios pueden ser preparados a partir de un gel, pero fabricando a temperaturas bajas, esto es, sin necesidad de utilizar gradientes de temperatura elevados. En el año de 1974 [7] se da el primer encuentro internacional relacionado con la transición gel-vidrio (gel-glass); tiempo después, el interés por el proceso Sol-Gel da lugar al primer congreso denominado "International Workshop on glasses from gels" [8]; incrementando aún más el interés por el proceso ya que este fue desarrollado no sólo en el ambiente académico sino también en el ámbito industrial.

Por los años 70 el proceso Sol-Gel cobra más adeptos debido a la capacidad para producir diferentes tipos de productos que podían ser comercializados, entre las que se encuentran las siguientes categorías de nuevos materiales:

- (1) Materiales en volumen (Bulk materials).
- (2) Películas delgadas.
- (3) Fibras y partículas.
- (4) Perspectivas para la creación de nuevos materiales.

(1) Materiales en Volumen.

Algunos de los avances más importantes para materiales en volumen se dan a continuación:

En el año de 1982 K. Sussa [9] desarrolla Silica para fibras ópticas.

En 1988 se reporta por Hamasaki [10] las primeras cerámicas moldeables.

En 1989 Shinohara [11] reporta la fabricación y aplicaciones de sustratos delgados de Alumina sintetizados a partir de Sol-Gel.

Un hecho muy importante es el reporte de Yamane [12] en el año de 1992 anunciando la creación de los llamados lentes de índice de gradiente (GRIN o gradient index lens).

(2) Películas delgadas.

Las películas delgadas sintetizadas a partir del proceso Sol-Gel se desarrollaron desde los años 60 en Alemania y tuvo un auge muy importante en los años 80 en las industrias de Japón, a continuación se mencionan algunos reportes importantes.

En 1982 Ogiwara y Kinugawa [13] prepararon una película conductora de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) depositadas sobre sustratos de vidrio a partir de soluciones conteniendo acetilacetato de Indio y Estaño; lo más importante es que mediante el proceso Sol-Gel se obtuvieron valores para la resistividad de este material de $5.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ya que los valores de resistividad para este tipo de conductores transparentes era de $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

En 1982 Tohge [14] reporta la fabricación de guías de onda a partir de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mecánicamente estampado sobre sustratos de vidrio.

Una de las aplicaciones de las películas sintetizadas a partir de Sol-Gel resultaron ser los HUD (Head up display), reportados por Makita [15] y que consiste en depositar una película reflejante en el parabrisas de los automóviles permitiendo al conductor ver la velocidad del vehículo sin desviar la vista al panel.

En el mismo rango de aplicaciones a la industria automotriz Yamasaki [16] y Gunji [17] desarrollan a partir de SiO_2 , con la incorporación de un compuesto de fluor repelente al agua, recubrimientos para espejos de los automóviles. Al año siguiente Tomonaga [18] desarrolla a partir de Sol-Gel un recubrimiento para rayos ultravioleta aplicado a espejos de automóviles.

En el año de 1980 Izumi [19] desarrolla un recubrimiento para la protección del acero.

Otra de las aplicaciones importantes se da en el año de 1990, Itoh [20] desarrolla para la compañía Toshiba a partir del proceso Sol-Gel un recubrimiento para las pantallas de televisión con propiedades de absorber selectivamente ciertas longitudes de onda como medida de protección al usuario.

(3) Fibras y Partículas

Una de las particularidades del proceso Sol-Gel es que posible preparar fibras debido a la viscosidad de los soles para temperaturas cercanas a la temperatura del medio ambiente. En 1974 Horikiri [21] reporta la fabricación de fibras de alumina, Taneda [22] reporta la fabricación de fibras de silica y Adachi [23] la fabricación de esferas de Silica.

(4) Perspectivas para la creación de nuevos materiales.

El proceso Sol-Gel ha generado en los últimos años diversas líneas de investigación para la síntesis y caracterización de nuevos materiales a este respecto sólo se mencionan algunas de las más importantes.

En 1988 Kokuza [24] reporta la fabricación de óxidos superconductores de alta temperatura crítica sintetizados a partir del proceso Sol-Gel.

Por el año de 1988 Hirano [25] reporta la fabricación de materiales ferroeléctricos a partir de alcóxidos metálicos.

A partir de los años 80 se da el auge de los materiales con propiedades ópticas no lineales, Nogami [26] reporta la incorporación de partículas semiconductoras de CdS en Silicio preparado por Sol-Gel.

El grupo de investigación de Nasu [27] prepara materiales con propiedades ópticas no lineales a partir de colorantes orgánicos como impurificante en SiO₂ preparado por Sol-Gel.

El presente trabajo se encuentra enmarcado dentro de la línea de investigación de los materiales ópticamente activados, más adelante se dará una justificación de la elección de la matriz de Titania así como para la incorporación de los iones de cobalto, erbio y europio.

Algunas definiciones.

A lo largo del presente texto se utilizarán conceptos que a continuación se definen:

Un *coloide* es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (~ 1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones dominantes son interacciones de corto alcance, como las fuerzas de atracción de Van der Waals.

Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas inmersas en un líquido.

Un *aerosol* es una suspensión coloidal de partículas en un gas.

Una suspensión coloidal puede ser del tipo *neblina (fog)* si las partículas son líquidas en un gas.

Una suspensión coloidal puede ser del tipo *humo (smoke)* si las partículas son sólidas en un gas.

Una suspensión coloidal puede ser del tipo *emulsión* si las partículas son líquidas inmersas en otro líquido.

Una suspensión coloidal puede ser del tipo *gel* cuando un líquido se encuentra inmerso en un sólido.

1.- Justificación de la elección de la matriz de titania:

La elección de la matriz estuvo motivada pensando en la aplicación de Elipsometría al análisis de películas delgadas depositadas mediante Sol-Gel.

La matriz de titania (TiO₂).

Se conoce desde hace mucho tiempo las propiedades de la titania estas varían, sobre todo, dependiendo de la forma de depósito para el caso de películas delgadas y también depende de su estado amorfo o de alguna de sus tres fases cristalinas: Anatasa, Rutilo y Brokita que pueden ser obtenidas mediante tratamiento térmico para temperaturas entre los 500 °C y los 900 °C [28] , dependiendo de la forma del depósito.

Entre sus propiedades se exhiben las de un comportamiento como dieléctrico así como de un semiconductor variando su ancho de banda prohibido desde 3.0 eV hasta 4.0 eV.

La titania tiene muchas aplicaciones. Hasta la fecha es suficiente con consultar la pagina de internet *The Sol-Gel Gateway* [29] para darse cuenta que existen muchos investigadores trabajando en proyectos para tesis de posgrado y la búsqueda de nuevas aplicaciones.

Una de las aplicaciones interesantes es su uso como sensor de oxígeno [30] usando la titania como matriz de iones de niobio.

Recientemente la titania se ha usadp como material semiconductor transparente para el diseño de dispositivos electrocrómicos [31,32] además, de que dicha matriz, siempre es candidata a sustituir el llamado ITO (indium tin oxide) [33], material depositado en forma de película delgada conductor y transparente.

Entre las aplicaciones más recientes, se tiene a la titania preparada a partir de Sol-Gel se encuentra los arreglos periódicos de nanopartículas de titania en su fase Anatasa [34] preparados por técnicas de litografía. Tal material presenta propiedades luminiscentes en la región azul del espectro electromagnético. En este mismo año Zheng Miao [35] reporta la fabricación de nanotubos de titania en su fase Anatasa, de igual forma la titania es sintetizada a partir del proceso Sol-Gel.

2.- Elección de parámetros químicos:

A este respecto se mantuvieron constante todos los parámetros químicos como las concentraciones molares de los reactivos, la utilización del mismo tipo de agua desionizada con una resistividad de 18 M Ω cm, la limpieza del material de vidrio, llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente y la elección de un medio ácido utilizando ácido acético.

Para el caso de las concentraciones molares es preciso mencionas que todas se hicieron de la misma forma así como el porcentaje de dopamiento para los tres tipos de iones.

Limpieza de material de vidrio.

La limpieza del material de vidrio se hizo a partir de mezcla cromica, solución piraña (ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno 50:50 porcentaje en volumen) y soluciones RCA [36].

Se eligió la temperatura ambiente como temperatura de depósito, aunque se hicieron alrededor de 15 intentos a diferentes temperaturas no obteniéndose resultados satisfactorios.

El proceso Sol-Gel permite controlar el tamaño de los soles obtenidos mediante la elección de un medio que controle el pH, en nuestro caso se utilizó ácido acético con el conocimiento de que éste medio, permite que el tamaño de los soles [37] varíe de 10 Å a 30 Å; esto se hizo teniendo en mente posibles aplicaciones como guías de onda planas.

3.- Elección de sustratos:

Limpieza de sustratos y activación de la superficie.

El proceso de limpieza de sustratos generalmente depende del tipo de vidrio que se utilizará para realizar el depósito, la página de internet del Dr. W. R. Birch [38] es una referencia importante para elegir el tipo de sustratos con el que se cuenta y como debe de limpiarse. A este respecto el procedimiento para la limpieza de los sustratos se realizó usando la llamada mezcla crómica: 20 gramos de dicromato de potasio disueltos en 90 gramos de agua y disueltos finalmente en 900 gramos de ácido sulfúrico concentrado. Los sustratos se depositaron en la mezcla crómica por un periodo de 20 minutos para después ser enjuagados con agua desionizada. El siguiente paso para la limpieza es el uso de la llamada solución piraña preparada a partir de mezclar ácido sulfúrico concentrado con peróxido de hidrógeno en proporción de 50 a 50 en volumen. Los sustratos son enjuagados con agua desionizada para sólo permitir secarse y ser utilizados inmediatamente.

La limpieza de los sustratos, siguiendo el procedimiento descrito, también genera la activación de la superficie del sustrato, esto quiere decir que el método garantiza que la superficie quede hidroxilizada [39], es decir que genere radicales hidroxil que permitan un tipo de enlace con el material a depositar.

La elección de los sustratos tuvo que ver con el tipo de técnica de caracterización que se utilizó, para el caso de Elipsometría se depositó en vidrio, vidrio esmerilado y obleas de silicio; todo esto debido a que es necesaria una reflexión especular, las mejores muestras resultaron ser las depositadas en obleas de silicio. Para el caso de la fotoluminiscencia se hicieron depósitos sobre vidrio y obleas dando como resultado que la intensidad de la señal obtenida es más grande para las películas depositadas sobre

oblas que sobre vidrio. Por experiencia en el presente trabajo se encontró que al hacer tratamientos térmicos de las muestras, las depositadas sobre vidrio no resistieron temperaturas de más de 500 °C en cambio las depositadas en obleas resistieron esta temperatura. Se experimentó con depósitos sobre cuarzo pero no se formó la película.

4.- Elección de técnica de depósito:

Elegir la técnica de depósito para formar una película delgada puede resultar complicado debido a la cantidad de técnicas de crecimiento, no es el caso del presente trabajo ya que desde un inicio se contaba con un equipo de crecimiento por inmersión y después fue diseñado y construido un dispositivo que permite depositar películas mediante inmersión con muchas ventajas para realizar el trabajo, los detalles a este respecto aparecen en el siguiente capítulo.

La técnica de inmersión se encuentra entre las llamadas por Schmidt [40] “técnicas para depositar por mojado” (wet coating), se describe como un proceso durante el cual sobre un sustrato es depositado un material mientras es inmerso en un líquido a una velocidad constante. El resultado es una película delgada cuyo grosor puede predecirse a partir de la llamada ley de Landau [41], tal predicción no es del todo cierta para líquidos que cambian sus propiedades al transcurrir el tiempo como es el caso de las soluciones preparadas mediante Sol-Gel, sin embargo, Strawbridge y James [42] reportaron una buena aproximación a la ley de Landau eligiendo una apropiada viscosidad que les ha llevado a garantizar grosores de películas desde 20 nm a 50 μm manteniendo la calidad óptica.

Es importante mencionar que siguiendo la línea de investigación experimental se intentaron depósitos mediante la técnica de spin coating usando una centrífuga para depositar fotoresist para circuitos electrónicos no obteniéndose resultados exitosos. En

el capítulo siguiente se presenta la preparación de las películas mediante la técnica de inmersión así como el diseño de un dispositivo para la obtención del material.

5.- Elección de iones dopantes:

Un aspecto fundamental para la elección del proceso Sol-Gel como método para la fabricación de materiales ópticamente activados tiene que ver con el hecho de que el proceso lleva consigo el uso de agua para llevar a cabo una reacción de hidrólisis, dicho mecanismo de reacción sugirió la idea de dopar la matriz de titania usando reactivos químicos solubles en agua; tal es el caso de la elección de los nitratos.

La elección de los tres dopantes estuvo encaminada desde el inicio a estudiar los cambios en las propiedades ópticas en la matriz de titania debido a la incorporación de diversos elementos químicos de la tabla periódica en forma de iones. La elección del cobalto estuvo encaminada debido a trabajos previos sobre este elemento incorporado en esta matriz [43] donde no se estudiaron completamente las propiedades ópticas como la determinación de la función dieléctrica usando Elipsometría; un punto importante para completar el trabajo.

Los materiales inorgánicos luminiscentes tienen una gran cantidad de aplicaciones para dispositivos convencionales como televisores y como materiales electroluminiscentes [44,45], para el caso del erbio, éste resulta muy importante en la generación de fibras ópticas [46] con impurificaciones de este ion, tal es el caso de buscar una aplicación encaminada en la dirección de guías de onda planas. El erbio se encuentra entre los elementos llamados tierras raras o lantánidos, todos tienen la misma estructura electrónica $5s^2 5p^6 6s^2$ con sus capas llenas y sus propiedades ópticas son fuertemente dependientes de los estados de energía de los electrones internos de las capas $4f$, ya que la absorción de fotones causa transiciones [47] precisamente dentro de la capa $4f$.

La elección del erbio estuvo encaminada a la aplicación de las películas delgadas como guías de onda planas pero el interés siempre estuvo encaminado a la modificación de las propiedades de la titania con la incorporación de este ion.

Los lantánidos presentan generalmente propiedades luminiscentes, tal es el caso del europio, dicho elemento se usa en aplicaciones biológicas como un marcador molecular [48], es importante su inclusión como ion para los lasers de estado sólido [49], además de sus propiedades como materiales electroluminiscentes [50-52] cuando el ion es introducido en diversas matrices.

La elección del europio fue una consecuencia de los resultados obtenidos con el erbio, ya que no fue posible encontrar la señal de fotoluminiscencia del erbio, se decidió probar con la incorporación del europio en la misma matriz.

Es importante mencionar que siguiendo esta metodología no se logró la aplicación de las muestras como guías de onda planas debido a no contar con el equipo adecuado.

6.- Elección de las técnicas de caracterización:

Hay ciertas técnicas de caracterización que siempre son importantes de aplicar cuando se tiene como objetivo estudiar las propiedades de un nuevo material. Generalmente dichas técnicas dan como resultado si el material obtenido es el que originalmente se propuso obtener. Tal es el caso de la técnica de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM) con las cuales se obtuvo el patrón de difracción que nos mostró la amorficidad de las muestras y la morfología de la superficie.

La elección de la técnica de Elipsometría se debió al interés por obtener la función dieléctrica de la película, lo cual representa, obtener parámetros como el grosor, el índice de refracción y los efectos del dopamiento sobre la matriz mediante el ajuste de los datos experimentales empleando la teoría de medios efectivos.

La elección de la técnica de Fotoluminiscencia estuvo encaminada a conocer los efectos de los iones lantánidos inmersos en la matriz de titania. Dichos iones, son importantes para la fabricación de fibras ópticas amplificadoras de luz y al menos la fotoluminiscencia representaba una técnica de caracterización que nos permitiría saber si son detectadas las transiciones electrónicas correspondientes a dichos iones.

Objetivos y Metodología:

Objetivo General: Sintetizar y caracterizar un nuevo material depositado en forma de película delgada crecido a partir del proceso Sol-Gel.

Objetivo Particular: Utilizando el proceso Sol-Gel depositar películas delgadas de una matriz de titania amorfa y dopadas con diferentes tipos de iones usando la técnica de inmersión como mecanismo de depósito.

Objetivo Particular: Analizar los cambios en las propiedades ópticas de películas delgadas de titania dopadas con iones de cobalto, erbio y europio.

Metodología: El procedimiento de síntesis y caracterización de un material lleva consigo diferentes etapas, para el presente trabajo simplemente se partió dando por hecho que se usaría el proceso Sol-Gel como método para sintetizar el material, y desde el inicio, se tenía conocimiento de que tal método genera en primera instancia materiales amorfos. Para la síntesis del material, sin embargo, es preciso establecer ciertos parámetros de crecimiento que vienen siendo las etapas que generan parte de la metodología del presente trabajo; las partes restantes se establecen en la elección de las técnicas de caracterización aplicadas a las muestras obtenidas.

Introducción

Se puede referir al proceso Sol-Gel como la preparación de una dispersión o sol a temperatura ambiente para la obtención de óxidos metálicos. Su origen está registrado por el año de 1846 [53] cuando se produjo el primer alcóxido metálico, En el año de 1950 Della y Rustum Roy [54] lograron preparar compuestos a partir de tetraóxido de silicio usando además sales de nitratos metálicos; sin embargo este logro sólo mantuvo el interés de los químicos hasta los años 30's cuando Geffcken [55] usó los alcoxidos para producir películas delgadas. Los alcoxidos hoy en día han sido plenamente estudiados [56], generalmente se utilizan como precursores los alcoxidos de silicio, aluminio, titanio y zirconio; y la formación de películas delgadas es solo una de las formas de crecimiento de materiales a partir de estos compuestos.

Una de las alternativas importantes radica en que el proceso de Sol-Gel permite el crecimiento lento de una matriz polimérica para la formación de un vidrio, mismo que hoy en día permite la incorporación de materiales dopantes para cambiar sus propiedades de manera controlada. Esta incorporación de dopantes ha sido estudiada ampliamente, Ikushima [57] describe el interés en la industria japonesa por el estudio de los materiales con la incorporación de dopantes puntualizando su aplicación en los materiales optoelectrónicos.

Entre los alcoxidos metálicos más estudiados está el isopropoxido de titanio y el tetraetóxido de silicio; generando mediante éste proceso dióxido de titanio (titania ó TiO_2) y el dióxido de silicio (sílice o SiO_2) respectivamente. Ambos precursores fueron estudiados originalmente por Schroeder [58,59] entre 1962 y 1969 y Dislich [60] en 1982. Finalmente viendo las perspectivas de posibles aplicaciones de tales precursores, Schroeder y Dislich [61,62], cada quien por su lado, generaran una serie de patentes relacionadas con el crecimiento en forma volumétrica a partir de éstos alcóxidos.

Los precursores más importantes que se utilizan en el proceso Sol-Gel se muestran en la siguiente **Tabla 1.1**.

Nombre	Fórmula
Tetraetil ortosilicato (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄
Trimetil borato	B(OCH ₃) ₃
Etoxido de aluminio	Al(OC ₂ H ₅) ₃
Isopropoxido de titanio	Ti(OC ₃ H ₇) ₄
Isopropoxido de zirconio	Zr(OC ₃ H ₇) ₄

Tabla 1.1: Principales alcóxidos usados en el proceso Sol-Gel.

1.1 El proceso Sol-Gel.

El proceso Sol-Gel se divide generalmente en dos etapas:

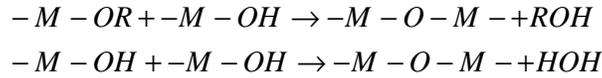
1) **Hidrólisis:** En esta etapa los reactivos se hidrolizan y condensan para formar un gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, es decir el alcohol con el mismo radical del alcóxido. En nuestro caso se utilizó isopropóxido de titanio por tal motivo se usó isopropanol como disolvente. La reacción general [63] se puede escribir como



donde M = Si, Al, Ti o Zr y R = radical.

2) **Condensación:** Durante la reacción de condensación se dice que reaccionan entre si los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis para generar redes

poliméricas del tipo $-M-O-M-$. Generalmente las dos alternativas para la formación de $-M-O-M-$ [64, 65] ocurre con las siguientes reacciones:



Estas reacciones conducen a la formación de un gel a partir de cadenas poliméricas cuyo monomero es un óxido, en nuestro caso el dióxido de titanio, que a su vez conducirá a la formación de un sólido. Este es el momento de la formación de un sol, mismo que puede prepararse en diferentes medios [37]: medio ácido (pH 3-6), medio básico (pH 8-12) o medio neutro (pH 7). En medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, agua, amoníaco) tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente, y cuando se forma un gel se obtienen materiales macroporosos (diámetro de poro grande). Si la reacción se lleva a cabo con un pH 7 el tamaño de las partículas iniciales es variable desde 25 a 200 Å, el resultado es un gel con poros grandes y pequeños. Si el medio es ácido el tamaño de partícula inicial así como del gel es uniforme y varía entre 10 y 30 Å.

En el presente trabajo se decidió por el uso de un medio ácido para la formación del sol, pensando en la caracterización óptica cuando se formaran películas delgadas teniendo en cuenta la homogeneidad y tamaño de los poros para posibles aplicaciones.

Durante el proceso de formación de un sólido ocurre la etapa de posgelación que lleva consigo la evaporación de agua, evaporación del disolvente y desaparición de residuos orgánicos que conducen a los cambios estructurales del material. Durante este proceso que podemos llamarlo de secado se presenta una contracción considerable de la red [37] hasta formar un sólido poroso llamado Xerogel.

De manera general podemos resumir el proceso Sol-Gel de tal manera que a partir de la preparación de la solución hasta la formación de un sólido se pueden enumerar las etapas de: Mezclado, Gelación, Secado y Densificación.

1.2 Algunas aplicaciones.

Desde el origen del proceso Sol-Gel se han sintetizado nuevos materiales, la intención de la presente sección es dar un bosquejo de las aplicaciones de ellos.

Los óxidos de silicio, titanio, aluminio y zirconio tienen propiedades especiales depositados en diversos sustratos, inclusive combinación de ellos presentan propiedades interesantes, la **Tabla 1.2** muestra algunos resultados relevantes:

Composición	Sustrato	Propiedad	Referencia
Oxido Simple:			
SiO ₂	Silicon	Barrera antioxidación	[66]
Al ₂ O ₃	Metal	Protección contra la erosión	[67]
TiO ₂	Vidrio	Reflección Selectiva	[68]
Oxido Doble:			
SiO ₂ -B ₂ O ₃	Vidrio	Recubrimiento antireflección	[69]
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	Vidrio	Microdureza	[70]
SiO ₂ -TiO ₂	Vidrio	Reflección selectiva	[71]
Oxido Triple :			
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂	Vidrio	Resistencia Alcalina	[72]

Tabla 1.2: Algunas propiedades de recubrimientos depositados por Sol-Gel.

Es importante mencionar que para la presente investigación no se realizó trabajo experimental encaminado a la mezcla con diversos tipos de alcoxidos, sólo se utilizó el isopropoxido de titanio con el fin de obtener TiO_2 y el dopamiento con diversos tipos de iones.

1.3 Dopamiento de materiales mediante Sol-Gel.

El proceso Sol-Gel exhibe una buena lista de cualidades para la preparación de materiales; entre las principales ventajas [37] se listan las siguientes:

- Los precursores (alcoxidos metálicos) pueden ser purificados fácilmente.
- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
- El material preparado puede ser dopado así como controlar este dopaje.
- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde el inicio.
- La preparación se hace a temperatura ambiente.
- Es relativamente fácil evitar la contaminación del medio ambiente.
- El equipo para la preparación de la solución es de bajo costo además de uso común.
- Para el caso de películas delgadas el costo de preparación resulta más económico.
- Para el caso de películas delgadas es muy importante mencionar la versatilidad que ofrece el proceso Sol-Gel para la formación de la película en diversos sustratos como vidrio, aluminio, cobre y silicio; ésta versatilidad se verá reflejada en la determinación de las propiedades ópticas por Elipsometría, como se tratará más adelante en el presente texto.

Las desventajas principales encontradas son las siguientes:

- Para la preparación de material en bulk el tiempo de formación es lento.

- Para el caso de películas delgadas preparadas por Spin Coating el fenómeno de evaporación es la principal dificultad para la formación de la película.

De las ventajas enumeradas anteriormente la del dopamiento es una motivación para la presente investigación. Dicho dopamiento ha sido estudiado para una matriz de silicio formada a partir de TEOS que incluye dopantes orgánicos e inorgánicos. Otra de las motivaciones es la formación de otra matriz a partir de isopropoxido de titanio con la inclusión de dopantes inorgánicos.

1.4 Preparación del Material: Procedimiento experimental para la preparación de titania dopada con iones de Cobalto, Erblio y europio.

Para los cálculos molares de todos los reactivos utilizados se tomó como base la cantidad de 4.65 ml de isopropoxido de titanio, y se muestran a continuación:

Los cálculos molares están basados en la combinación de las siguientes tres ecuaciones:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (ecuación para la densidad)}$$

$$m = Mv ,$$

donde m es la masa expresada en gramos e igual al peso molecular (M en gr/mol) multiplicado por v el número de moles.

Mediante la adecuada combinación de las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$V_i = \frac{M_i v_i}{\rho_i} ,$$

donde el subíndice hace referencia al volumen, densidad, numero de moles y peso moléculas de la sustancia i -esima.

Como se mencionó anteriormente se utilizaron 4.65 ml de TIPO (isopropóxido de titanio) que representa la cantidad de moles dada por:

$$v_{TIPO} = \frac{\rho_{TIPO} V_{TIPO}}{M_{TIPO}} = 0.01575 mol,$$

resultado que utilizaremos para el cálculo molar de los otros reactivos de la siguiente manera:

$$v_{agua} = 2v_{TIPO}$$

$$v_{alcohol} = 16v_{TIPO}$$

$$v_{Ac.Ac.} = 2v_{TIPO}$$

$$m_{Co,Er,Eu} = X_{\%Co,Er,Eu} M_{Co,Er,Eu} v_{TIPO},$$

donde $m_{Co,Er,Eu}$ es la masa del dopante, $X_{\%Co,Er,Eu}$ es el porcentaje de dopamiento, $M_{Co,Er,Eu}$ es el peso molecular de cada dopante y v_{TIPO} es el número de moles del precursor. Realizando los cálculos correspondientes el método de preparación es el siguiente:

En un recipiente se mezclaron 1 mol de (TIPO)(Aldrich Chem. CO.), 2 mol de ácido acético (Aldrich Chem. Co.) y 2 mol de isopropanol (Baker Co.) bajo agitación. Separadamente nitrato de cobalto (Aldrich Chem. Co.) fué disuelto en 2 mol de agua desionizada (18 MΩ cm), 2 mol de isopropanol y 2 mol de ácido acético.

Ambas soluciones fueron mezcladas bajo agitación. De acuerdo a este proceso se obtuvo una solución de titania dopada con Co^{2+} a diferentes concentraciones como se muestra en la **Tabla 1.3**.

Muestra	TIPO	Agua	Isopropanol	Co(NO ₃) ₂ (%)	Ac. Ac.
S0	1	2	16	0	2
S1	1	2	16	0.02	2
S2	1	2	16	0.04	2
S3	1	2	16	0.06	2
S4	1	2	16	0.08	2

Tabla 1.3: Concentraciones molares para el cobalto usado como dopante.

Las muestras etiquetadas como S0 a S4 representan las películas delgadas depositadas a partir de ésta solución cambiando la concentración de cobalto.

El proceso para la preparación usando Erblio fue similar a la descrita anteriormente, de hecho las ecuaciones son las mismas y sólo cambia el tipo de dopante. La **Tabla 1.4** presenta las concentraciones que se usaron para la preparación de titania dopada con iones de erbio a partir de nitrato de erbio.

Las muestras etiquetadas con la letra M fueron depositadas en sustratos de vidrio, y las etiquetadas con la letra N fueron depositadas en obleas de silicio.

Muestra	Muestra	TIPO	Agua	Isopropanol	Er(NO ₃) ₃ (%)	Ac. Ac.
M0	N0	1	2	16	0.0	2
M83		1	2	16	0.0083	2
M1	N1	1	2	16	0.01	2
M2	N2	1	2	16	0.02	2
M3	N3	1	2	16	0.03	2
M4	N4	1	2	16	0.04	2
M5	N5	1	2	16	0.05	2
M6	N6	1	2	16	0.06	2
M7	N7	1	2	16	0.07	2
M8		1	2	16	0.08	2
M9		1	2	16	0.09	2

Tabla 1.4: Concentraciones molares para el erbio.

Finalmente el mismo procedimiento fue utilizado para la preparación de las muestras dopadas con europio como se detalla en la **Tabla 1.5**.

Muestra	TIPO	Agua	Isopropanol	Eu(NO ₃) ₃ (%)	Ac. Ac.
S1	1	2	16	0.0	2
S2	1	2	16	0.0083	2
S3	1	2	16	0.01	2
S4	1	2	16	0.02	2
S5	1	2	16	0.03	2
S6	1	2	16	0.04	2

Tabla 1.5: Concentraciones molares para el europio.

1.5 Resultados respecto a la preparación de las películas.

El presente trabajo es totalmente experimental aun con toda la bibliografía recabada y que orienta respecto a la formación de las películas depositadas por Sol-Gel, es importante mencionar que se obtuvieron resultados satisfactorios como los que a continuación se mencionan:

- 1.- De acuerdo a los resultados de Rayos X y microanálisis, se obtuvo una matriz amorfa de dióxido de titanio con registros de los dopantes utilizados.
- 2.- Los dos tipos de sustratos utilizados sirvieron para hacer el depósito, y es importante mencionar que se probaron sin éxito depósitos sobre cuarzo.
- 3.- En todos los caso para dopamientos del 1 % la solución presentaba saturación en cuanto a la solubilidad de los nitratos utilizados; aún así, no importando el costo, se

intento la preparación de muestras para concentraciones de 1.5 %, no obteniéndose resultados satisfactorios.

4.- De la experiencia adquirida en la preparación de las muestras se encontró que la formación de la película era bastante obvia de comprobar: es perceptible a simple vista cuando el material se deposita sobre el sustrato y el sólo hecho de arrastrar un objeto sobre la película ésta se levanta cuando no se ha adherido al sustrato.

Cuando el depósito se realiza satisfactoriamente es difícil rayar mecánicamente la muestra, incluso con un cortador de vidrio, esta es otra forma de visualizar las posibles aplicaciones de los que podrían ser materiales utilizados como recubrimientos.

5.- Cuando las muestras fueron utilizadas por primera vez para ser caracterizadas por elipsometría se encontró que el depósito sobre vidrio transparente no presentaba suficiente contraste en la reflexión, el problema se resolvió haciendo los depósitos sobre vidrio esmerilado y sobre obleas de silicio.

6.- Se hicieron diferentes pruebas para otro tipo de sustratos obteniendo buenos resultados para placas de cobre y aluminio.

Durante el proceso de síntesis de las muestras se tuvieron dificultades como las siguientes:

1.- Las sales inorgánicas como los nitratos utilizados como dopantes generalmente son higroscópicos, y ello implicó un tiempo de secado de tales reactivos para evitar un exceso de agua en las reacciones químicas.

2.- El dopamiento con los nitratos no fue posible más del 1% de concentración molar, ya con éste porcentaje el agua utilizada se saturaba.

3.- Para muestras sin dopamiento se tuvieron dificultades ya que la gelación se presentó muy rápido y sólo se podrían fabricar hasta 3 muestras.

4.- El tratamiento térmico para eliminar los solventes empleados debe de ser lento para evitar que las películas tengan cuarteaduras (cracks), a este respecto en las muestras tratadas térmicamente para ver los efectos en Fotoluminiscencia fueron notables los cambios y se da una explicación debida a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de la titania y los dos tipos de sustratos donde se efectuó el deposito.

Capítulo 2

Crecimiento de películas por el método de inmersión.

Introducción.

El inicio de las investigaciones sobre las películas delgadas así como su comportamiento óptico fue desarrollado en el siglo XIX. Estos aparecen, junto con los resultados de una gran variedad de experimentos ópticos en el libro Opticks de Sir Isaac Newton. Aunque los mecanismos de propagación de la luz en los tiempos de Newton eran inciertos, las observaciones hechas en los colores de las películas delgadas, en relación a su grosor, han probado ser útiles por largo tiempo y han formado las bases de métodos para la medición de dicho grosor.

La cantidad de técnicas y materiales para la formación de películas delgadas es verdaderamente impresionante; podemos mencionar desde la sencilla deposición de gelatina dicromatada (DGC) en sustrato de vidrio mediante un rodillo y de manera mecánica, hasta la deposición de monocapas atómicas mediante MBE. Hay que mencionar también el costo de los materiales a depositar siendo los más baratos para la DGC y los más caros para el MBE. A continuación se presenta la **Tabla 2.1** con algunas de las técnicas más comúnmente usadas para depositar películas delgadas.

2.1 Metodología para la elección de una técnica de crecimiento de películas delgadas usando Sol-Gel.

La elección de una técnica para el crecimiento de películas mediante Sol-Gel se basó principalmente en las características de la solución que se obtiene, la experiencia demostró que el tiempo de gelación es más corto, del orden de 15 minutos para muestras sin dopar y de hasta 30 minutos para muestras dopadas; este factor hace imposible el depósito usando cualquier técnica que requiera más tiempo.

Técnica de Crecimiento	Referencia	Técnica de Crecimiento	Referencia
Thermal Evaporation	73-75	Powder Flame Spraying	104, 123, 124
Molecular Beam Epitaxy	78	Plasma Flame Spraying	104, 123, 125
Chemical Vapor Deposition for Epitaxy	79-83	Arc Plasma Spraying	126-129
Thermal Oxidation	84-89	Detonation Coating	130
Plasma Anodization	90-92	Diffusion Coating	104, 131, 132
Ion Implantation	93-96	Pack Cementation	131
Electrostatic Spraying	97-102	Cladding	104, 133
Printing	103	Explosive Cladding	134
Spraying	99, 100, 104	Fluidized-Bed Coating	99, 100, 135-142
Spin Coating	99, 100, 104, 105	Vacuum Impregnation	99, 100
Dip Coating	99, 100	Mechanical Plating	104
Electric Harmonic Spraying	106	Brush Coating	99, 100
Molten-metal Dip Coating	104	Roller Coating	99, 100
Liquid-Phase Epitaxy	107-11	Optical Lithography	143-148
Electrophoresis	113-116	X-Ray Lithography	143, 144, 148, 149
Screen Printing	117-121	Electron Beam Lithography	143, 144, 147, 148
Wire Flame Spraying	104, 122, 123		

Tabla 2.1: Técnicas de crecimiento de películas delgadas.

Todas las muestras preparadas se hicieron a temperatura ambiente sin embargo para pruebas que se hicieron a temperaturas entre los 40 y 90 °C se presentaba la gelación con mayor rapidez, en menos de tres minutos. Esta es una razón por la cuál la solución preparada no se puede introducir en otro sistema con temperatura mayor que la del medio ambiente para depositarla en forma de película delgada, con ello se excluyen casi todos los sistemas que aparecen en la **Tabla 2.1** y sólo nos quedamos con spin coating (centrífuga) e inmersión. Para las muestras reportadas en el presente trabajo solo se hicieron los depósitos con la técnica de inmersión, sin embargo, se hicieron intentos por la técnica de centrífuga no obteniéndose éxito ya que la película no se formó debido que

al girar a velocidades angulares entre 2000 y 4000 rpm la solución se secaba demasiado rápido no formándose el depósito.

2.2 Técnica de inmersión.

El origen de la técnica de inmersión data de los trabajos de Landau y Levich [41] para calcular el grosor de una película a partir de una solución líquida mediante la expresión:

$$d = 0.944 C_a^{1/6} \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2}$$

donde U es la velocidad de inmersión, g la aceleración gravitacional, C_a es el número de capilaridad dado por la expresión

$$C_a = \frac{\eta U}{\sigma},$$

y η , σ y ρ son la viscosidad, la tensión superficial y la densidad del líquido respectivamente. Desde la expresión anterior, deducida por Landau, ha habido considerables avances para el cálculo del grosor de una película delgada crecida a partir de una solución; los más importantes son: Groenveld [150] modificó la fórmula de Landau tomando en consideración los tipos de fluidos Newtonianos, Guglielmi *et al* [151, 152] aportó los primeros resultados para el caso de soluciones preparadas por Sol-Gel, Brinker [63] presentó algunas de las técnicas experimentales para medir el grosor y su dependencia con la velocidad de inmersión.

En lo que respecta a la experiencia adquirida en el presente trabajo no se intentó comprobar la expresión de Landau para las soluciones preparadas, para tal propósito es preciso conocer los valores experimentales de los parámetros involucrados como la densidad, viscosidad y tensión superficial; en el caso de Sol-Gel el proceso cambia al transcurrir el tiempo debido a la gelación de la solución lo cuál hace difícil la medición.

2.3 Diseño de Interface para dispositivo de inmersión.

Una de las cualidades de un dispositivo para el crecimiento de películas delgadas por la técnica de inmersión es que tenga la facilidad de poder elegir la velocidad de inmersión además de mantener constante ésta velocidad. Para el presente trabajo se diseñó y construyó un dispositivo para formar películas a partir de una solución preparada mediante el proceso Sol-Gel sobre diversos sustratos de Silicio. Utilizando el motor de pasos, engranes y polea de una impresora de matriz se construyó la parte mecánica que permite subir y bajar el sustrato para ser inmerso en la solución previamente preparada. El control de la velocidad se logró mediante el diseño y construcción de una interface acoplada a una computadora personal a través del puerto paralelo y usando un cable de impresora. El esquema general del diseño se muestra en la **Figura 2.2.1**, es preciso destacar que el presente diseño es un logro importante para el presente trabajo de investigación [153].

El dispositivo de inmersión fue construido usando un motor de pasos de cuatro fases con 7.5° por paso, 12 Volt y 75Ω /vuelta; además de que las piezas mecánicas que se utilizaron fueron deshechos de una impresora de matriz de puntos.

El **apéndice 1** del presente texto proporciona más detalles del diseño del dispositivo, inclusive se presenta el programa elaborado en Basic que controla todo el dispositivo.

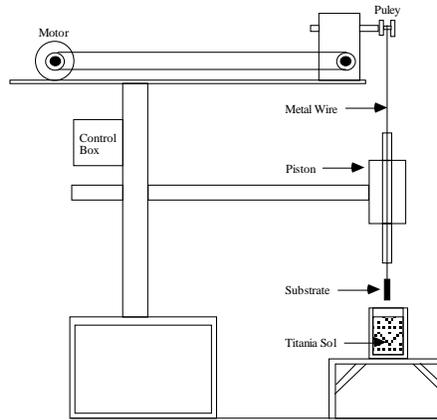


Figura 2.2.1. Esquema del diseño del dispositivo de inmersión para depositar películas delgadas mediante Sol-Gel

El movimiento horizontal normal de la impresora de matriz de puntos es cambiado a un movimiento vertical usando engranes para reducir la velocidad y una polea responsable de la inmersión del sustrato dentro del vaso que contiene la solución.

Una de las virtudes del dispositivo es que todo el dispositivo es controlado por software a través del puerto paralelo de la impresora de una computadora personal usando un cable para impresora y que opera en el intervalo de velocidades entre 24 y 73 mm/min.

El dispositivo final se muestra en una fotografía en la **Figura 2.2.2.**



Figura 2.2.2. Fotografía del dispositivo para crecimiento de películas mediante Inmersión

En resumen el dispositivo permite hacer las siguientes tareas controladas mediante el software:

- 1.- Permite elegir la velocidad de inmersión.
- 2.- Permite memorizar la distancia que el sustrato se va a sumergir en la solución y así poder depositar más películas sin necesidad de estar pendientes en cada una de ellas.
- 3.- Se puede elegir el número de veces que se quiera hacer la inmersión del mismo sustrato, para así lograr multicapas.

Las ventajas generales del dispositivo construido son las siguientes:

- 1.- Se construyo a partir de reciclar una impresora de matriz de puntos.
- 2.- El costo del material utilizado es bastante barato.
- 3.- El circuito electrónico de la interface es bastante sencillo.
- 4.- El software se puede lograr en un lenguaje de programación sencillo como el Basic.
- 5.- No se necesita una tarjeta especial para controlar el motor de pasos.
- 6.- El control se logra a través de un cable y del puerto de la impresora.

Elección de la velocidad de inmersión

Existen tanto en la literatura especializada, como la pagina de internet de Huignard [45], muchos detalles destinados a la velocidad de inmersión para películas depositadas mediante el proceso Sol-Gel; la elección de la velocidad de inmersión para las muestras utilizadas en el presente trabajo se eligió experimentalmente. Cuando el sustrato sale de la solución se puede detectar fácilmente a simple vista o con un microscopio óptico la superficie del depósito. Es notable cuando las películas no son adecuadas y una gran parte se debe a la velocidad de inmersión, el criterio para la elección de la velocidad de inmersión fue mediante múltiples pruebas concluyendo lo siguiente.

- 1.- Si a las muestras se les observan “rayas” generalmente se debe a una velocidad de inmersión muy lenta debido a que el dispositivo se detiene periódicamente ocasionando las rayas. En nuestro caso esto sucedió para velocidades menores a 10 mm/min.

2.- Para velocidades de inmersión muy rápidas, mayor de 35 mm/min, la película no se forma, el depósito se levanta fácilmente al frotarlo con cualquier objeto.

2.4 Crecimiento de películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}^{2+}$.

Para el crecimiento de películas delgadas se utilizaron sustratos de vidrio en la forma de portaobjetos esmerilados de 25 mm X 60 mm y 1 mm de espesor; los vidrios fueron químicamente tratados [154, 155] para su limpieza y para incrementar sustancialmente los grupos hydroxylo en su superficie. Todas las muestras mencionadas en la **Tabla 1.6** con las concentraciones indicadas de nitrato de cobalto fueron crecidas a la velocidad de inmersión de 10.4 mm/min. Las películas fueron tratadas térmicamente aumentando su temperatura a razón de 15 °C por día hasta alcanzar la temperatura de 230 °C, por debajo de la temperatura de transición a la fase cristalina Anatasa del TiO_2 [156]. Las muestras fueron tratadas térmicamente durante cuatro días para remover los solventes usados.

2.5 Crecimiento de películas de $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$.

Se procedió a preparar muestras con otro dopante soluble en agua. Se eligió el nitrato de erbio para formar $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$, la razón principal de dopar con erbio fue debido a las importantes propiedades ópticas que tiene este elemento y en particular su aplicación en fibras ópticas y las llamadas EDFA (Erbium Doped Fiber Amplification); a este respecto el reporte de Cotorogea [157] es muy completo acerca de las fibras ópticas amplificadoras dopadas con este lantánido.

Para este caso, las muestras dopadas con erbio se prepararon de acuerdo a las concentraciones molares que aparecen en la **Tabla 1.7**, fueron depositadas a una velocidad de inmersión de 22.4 mm/min sobre sustratos de vidrio esmerilado y en

oblas de silicio y se trataron térmicamente para eliminar solventes, a una temperatura por debajo de la temperatura de transición de la fase Anatasa del dióxido de titanio.

2.6 Crecimiento de películas de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$.

Las muestras dopadas con europio se prepararon de la misma forma, la **Tabla 1.8** presenta las características de estos depósitos. También estas muestras se hicieron para una velocidad de 22.4 mm/min sobre sustratos de silicio y vidrio. Es importante destacar que las dificultades que ofrecieron las muestras con erbio para medir la Fotoluminiscencia nos sugirió la idea de tratar con otra tierra rara como es el europio, mas adelante se mostraran los resultados para la fotoluminiscencia en estas muestras.

2.7 Algunos resultados importantes de las muestras obtenidas por la técnica de inmersión.

Es importante destacar los logros obtenidos al utilizar la técnica de inmersión como mecanismo de depósito para la formación de películas delgadas:

1.- De los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización se encontró que la elección de la técnica de inmersión fue una decisión atinada ya que las muestras obtenidas cumplieron con las expectativas en cuanto a la morfología observada mediante SEM y la determinación de cristalinidad (amorficidad); gracias a que se contó con un buen equipo para llevar a cabo la inmersión.

2.- Al elegir la técnica de inmersión se planteó la necesidad de diseñar y construir un mecanismo cuya finalidad fuera sumergir un sustrato en la solución preparada a una velocidad constante, éste es uno de los logros importantes del presente trabajo a tal grado que valió la publicación del diseño del dispositivo. Hasta la fecha se continúan preparando muestras y se trabaja en otro dispositivo que realice la misma tarea sin depender de una computadora PC, ya que con el rápido avance de éstas, las

instrucciones para el control del dispositivo mediante el puerto de la impresora es diferente y por lo tanto es necesario actualizar el software cada vez que se cambia de computadora.

3.- La caracterización de las muestras para el estudio de las propiedades ópticas mostró que la utilización de la técnica de inmersión mediante el dispositivo construido produce películas delgadas con buenas características físicas; de las dos técnicas empleadas, Fotoluminiscencia y Elipsometría, se obtuvieron resultados interesantes reportados en los siguientes capítulos.

Capítulo 3

Caracterización de las películas.

Introducción.

El proceso de caracterización de materiales ha cambiado en los últimos años y principalmente al avance de la tecnología, con ello basta decir que el número de técnicas de caracterización físicas y químicas del material ha aumentado considerablemente. Para el caso del presente trabajo las técnicas de caracterización utilizadas fueron: microscopía electrónica de barrido, rayos X, elipsometría y fotoluminiscencia; a continuación se describirá el equipo utilizado y los resultados para microscopía electrónica de barrido y rayos X.

La cantidad de técnicas de caracterización se ha ido desarrollando con el transcurso de los años, la referencia [158] presenta algunos de estos avances hasta el año de su publicación.

En el presente trabajo se utilizaron varias técnicas de caracterización con las que se podía contar u otras que estaban al alcance en diversos centros de investigación. A continuación se presenta la **Tabla 3.1** de dicho equipo.

Equipo	Centro de Investigación
Rayos X	Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
SEM	Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Fotoluminiscencia	Departamento de Física, Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados, D. F.
Elipsometría	Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Perfilometría	Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Tabla 3.1 Instituciones donde se realizaron medidas de Caracterización de las muestras.

3.1 Rayos X

Para la determinación de la existencia de estructura cristalina de titanio depositada en forma de película dopada con cobalto se procedió utilizando un difractómetro de rayos

X marca Phillips haciendo un barrido de 2 deg/min para el ángulo 2Θ , mismo que fue variado desde 5° hasta 60° . Las muestras fueron tratadas térmicamente variando su temperatura por 15°C por día hasta llegar a una temperatura final de 230°C . El análisis de rayos X indicó que las muestras de titanía dopada con cobalto antes y después del tratamiento térmico no mostraron indicios de presencia de alguna fase cristalina.

Para el caso de las películas de titanía dopadas con erbio se repitió el mismo procedimiento que en el caso anterior, para todas las muestras crecidas sobre vidrio o sobre oblea de silicio no hubo presencia de estructura cristalina.

El caso de las muestras con dopamiento de europio es diferente, se utilizó un difractómetro SIEMENS D-5000 en el rango de $2^\circ - 60^\circ$ con una variación de 0.025° por paso. Para el caso de la titanía con inclusiones de europio se tenía la motivación de buscar la señal de Fotoluminiscencia que no se dio en el caso del erbio, para tal propósito las muestras depositadas en vidrio y en silicio se sometieron a tratamiento térmico de 450°C y 600°C . La **Figura 3.1** muestra las gráficas con el patrón de difracción en cada uno de los casos observándose que en la muestra depositada sobre vidrio (S3) aparece un pico alrededor de los 25.7° , que pensamos esta relacionado con la superposición de dos picos de la fase cristalina del TiO_2 conocida como Brookita [159] y que se presentan alrededor de $2\theta = 25.4^\circ$ y $2\theta = 25.67^\circ$ correspondientes a los planos [120] y [111] respectivamente. Para el caso de la muestra depositada sobre obleas de silicio (S6) hay una evidencia de una mezcla de fases cristalinas, tal afirmación se hace observando el pico de difracción del plano [111] para el caso del silicio del sustrato, además de las señales para el TiO_2 ubicadas en $2\theta = 25.68^\circ$ y $2\theta = 36.25^\circ$ para los planos [111] y [012] respectivamente y para el mismo TiO_2 en $2\theta = 15.70^\circ$ para el plano [100]. Los datos de los planos cristalinos y ángulos correspondientes para la titanía así como sus fases cristalinas fueron tomados de las

tablas JCPDS [159] que aparecen al final del presente texto. De estos resultados se concluye que las películas depositadas en vidrio y obleas de silicio dan lugar a diferentes formas de cristalización haciéndose más notable en los depósitos sobre silicio y mejorando considerablemente con el tratamiento térmico. El caso de los depósitos sobre vidrio donde aparecen indicios de fase cristalina pero se mantiene una gran parte de la estructura amorfa y no se pudieron hacer tratamientos a mayores temperaturas debido a la deformación del sustrato.

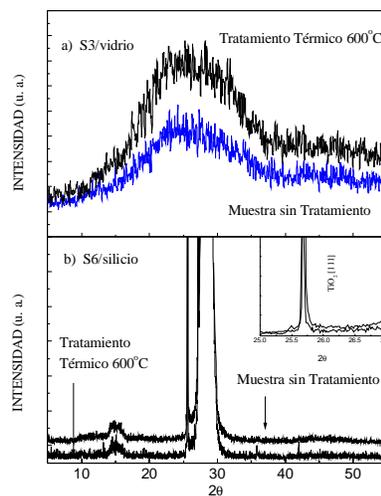


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X para las muestras S3 y S6 dopadas con europio antes y después del tratamiento térmico

3.2 Perfilometría.

La Perfilometría, como muchas otras, es una técnica de medición local; esto es, que la medición del grosor de las películas depende de la región donde se realiza la medición.

Para las muestras reportadas en el presente trabajo se procedió a medir el grosor mediante la técnica de Perfilometría y de manera óptica como un parámetro de ajuste usando Elipsometría.

Para las muestras dopadas con cobalto se midió el grosor usando un Perfilómetro Alpha Step 200, las **Figura 3.2** y **Figura 3.3** muestran los resultados del análisis de la muestra etiquetada como S4 donde es posible observar que la altura del escalón es ≈ 424.5 nm, mientras que el grosor de la muestra en la parte media de la película es de 39.5 nm.

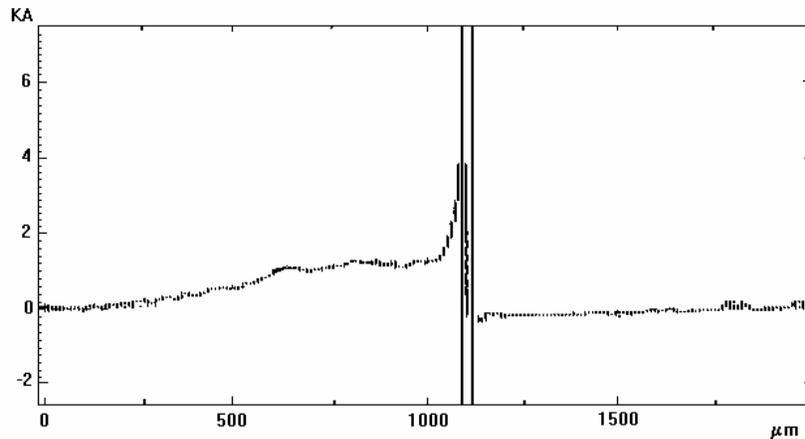


Figura 3.2 Medida del grosor de la muestra S4, hecha en dirección perpendicular con respecto al costado de la muestra.

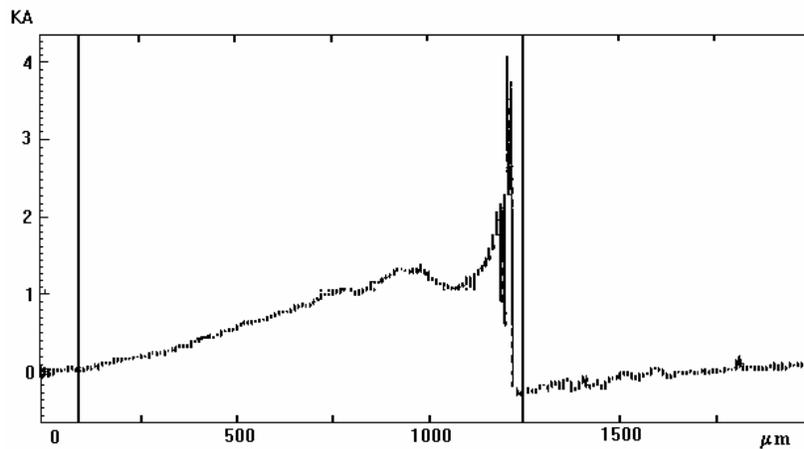


Figura 3.3 Medida del grosor de la misma muestra S4, la posición del cursor indica la región donde el grosor no es afectado por la tensión superficial del sol.

Para las muestras dopadas con erbio no fue posible hacer el escalón que permitiera medir el grosor de la película por esta técnica; incluso se trató de formar el escalón

retirando parte de la muestra mediante ataque químico usando ácido concentrado como sulfúrico o clorhídrico no obteniendo resultados favorables.

A las muestras dopadas con europio no se les midió el grosor con la técnica de Perfilometría.

3.3 Conclusiones respecto a la medición directa del grosor.

Para el presente trabajo se encontraron las siguientes desventajas para medir el grosor mediante Perfilometría:

- 1.- Es difícil tratar de formar un escalón durante el crecimiento de la muestra; se hicieron intentos con cintas adhesivas para bloquear en una región la formación de la películas dando como resultado que la cinta cediera al ponerse en contacto con el líquido.
- 2.- Se intentó la formación del escalón mediante el uso de resina fotosensible (fotore Resist) usada en litografía, pero los intentos fueron infructuosos ya que se notaba la contaminación de la solución.
- 3.- Se intentó la formación del escalón cuando la película ya estaba crecida sumergiendo una parte en ácidos para despegar la muestra. En el caso de las películas dopadas con erbio no logro desprenderse la película aún con el uso de los ácidos sulfúrico y clorhídrico concentrados, mezcla crómica y solución piraña.
- 4.- La conclusión principal respecto al uso de la técnica de Perfilometría para medir el grosor de la película es que el grosor depende de la región de donde se realice la medición y que en el caso de la titania no resultó hacer un escalón para usar el Perfilómetro en esa región.

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido.

El objetivo principal del uso del microscopio electrónico de barrido para películas delgadas, y en general para superficies, radica en conocer la morfología de la superficie de la muestra, permitiendo obtener una imagen de la homogeneidad del depósito.

Las muestras con incorporaciones de cobalto se midieron con un microscopio SEM Zeiss modelo DSM 949A en el modo de electrones secundarios (100%), usando un voltaje de aceleración de 30 kV y una amplificación de 10,000X. Colocando la muestra de costado fue posible medir el grosor de la película, siendo éste del 503 nm (**Figura 3.4**); medida que, por cierto, difiere de la obtenida por el Perfilómetro ya que en la región medida con el SEM el grosor aumenta debido a la tensión superficial [63] generada por la inmersión dentro del sol.. La **Figura 3.4** muestra que la morfología de la película es homogénea siendo esto importante dependiendo del tipo de aplicación que se requiera.

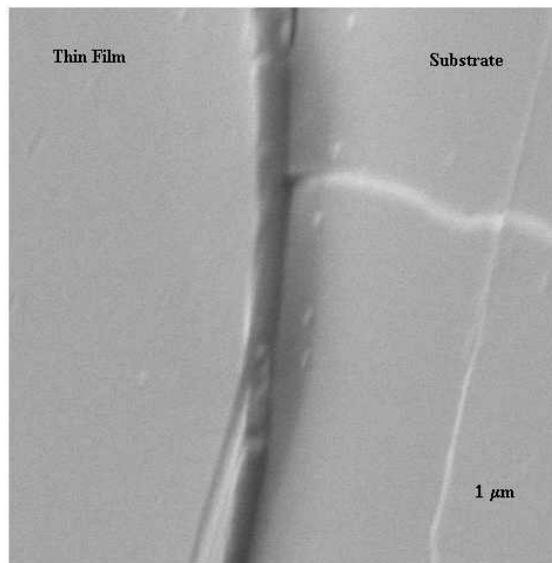


Figura 3.4 Microfotografía mediante SEM de muestra S4

Las muestras dopadas con erbio se analizaron en un SEM Phillips modelo XL30. La morfología de las películas también es homogénea aunque no fue posible medir el grosor por ésta técnica. El grosor es reportado mediante el ajuste de los datos experimentales obtenidos por elipsometría.

Finalmente las muestras dopadas con europio fueron analizadas con un SEM provisto de un microscopio JEOL 6300 cuyas fotografías aparecen en la **Figura 3.5**. La **Figura 3.5 a)** para la muestra S3 presenta una superficie con pequeñas grietas (cracks) y en la muestra S6 (**Figura 3.5 b)**) aparecen grietas más grandes; sin embargo en la muestra S6, sin tratamiento térmico, no se tiene la presencia de grietas. La aparición de

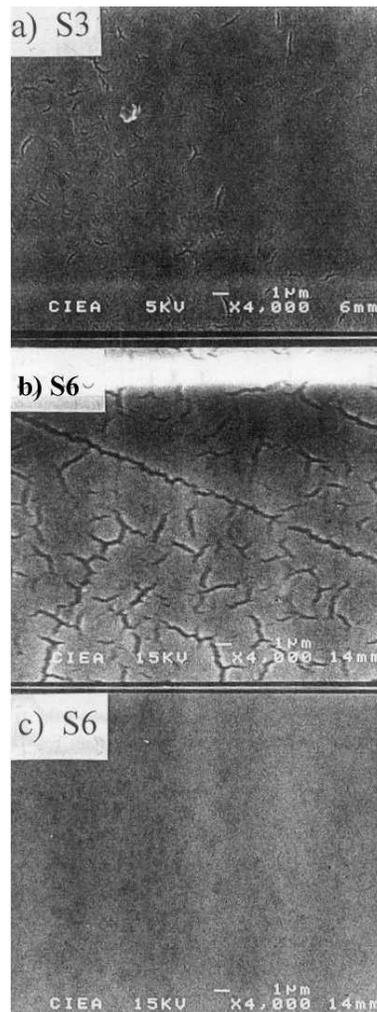


Figura 3.5 Fotografías de SEM para muestras de titanio con incorporación de europio.

las grietas pensamos que se debe al tratamiento térmico y a la gran diferencia que hay entre sus coeficientes de expansión térmico β entre TiO_2 -vidrio y TiO_2 -silicio reportándose los valores de $\beta = 25.7, 22.8$ y $9.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ para TiO_2 , vidrio corning y silicio respectivamente para una temperatura de 150°C .

3.5 Conclusiones importantes respecto a la técnica SEM.

Todas las muestras obtenidas para el presente trabajo fueron analizadas por medio de SEM, cada una de ellas presenta características adecuadas, al menos para la utilización de las técnicas empleadas. Respecto a la aplicación de las muestras hay que destacar que depende de la aplicación que se requiera; es probable que tratar de fabricar un dispositivo con múltiples depósitos no garantiza las adecuadas características de un equipo de Epitaxia por Haces Moleculares.

3.6 Elipsometría.

No se tiene con precisión el origen de la técnica espectroscópica llamada Elipsometría, pero para darse una idea, basta citar el artículo histórico de Hall [160] titulado “*A Century of Ellipsometry*” publicado en el año de 1969. La técnica es deducida a partir de las ecuaciones de Fresnel, de ahí el tiempo que tiene de conocerse. Uno de los primeros Elipsómetros aparece en el año de 1945 en el artículo de Rothen [161], orientado a medir el grosor de películas delgadas. Las referencias [162-167] son algunos de los trabajos clásicos, aunque difíciles de conseguir, que dan una idea de la evolución del Elipsómetro.

El Elipsómetro utilizado a lo largo del presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Física del Estado Sólido, hoy: Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Casi todos los Elipsómetros modernos, incluyendo éste último, están basados en el desarrollado por Aspnes [168]

denominado Elipsómetro de analizador rotante. La **Figura 3.6** muestra esquemáticamente el sistema utilizado. La parte óptica del sistema consiste de una lámpara de Xe-Hg, un monocromador Cary 14, el polarizador y analizador son prismas de Rochon de cuarzo y un fotomultiplicador.

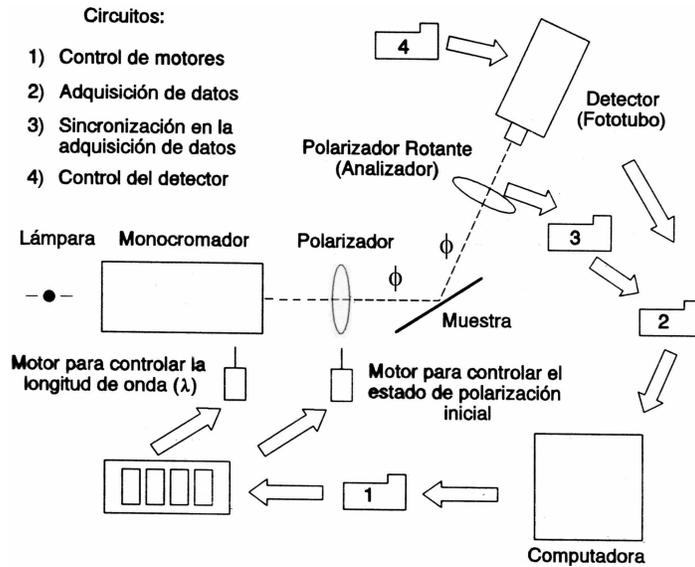


Figura 3.6 Esquema de un elipsómetro de analizador rotante.

La lámpara y el monocromador proporcionan un haz de luz cuasi-monocromático idealmente no polarizado. El estado de polarización de la luz incidente sobre la muestra, queda determinado por el polarizador situado entre la muestra y el monocromador. La sección analizante del estado de polarización emergente de la muestra, consiste de un segundo polarizador lineal rotante (analizador), un fotomultiplicador como detector y finalmente todo el sistema está totalmente automatizado y controlado por la computadora a través de motores [169-171]. En el elipsómetro el analizador rota alrededor del haz reflejado; ésta rotación proporciona una modulación temporal en el flujo incidente sobre el detector. Por medio de la automatización la computadora selecciona la longitud de onda de la onda incidente, el ángulo del eje de transmisión del polarizador, controla el motor del analizador rotante y se realiza la adquisición de los

coeficientes de Fourier. La información de las propiedades ópticas de la muestra está contenida en la intensidad del flujo incidente en el detector en términos de los parámetros de los elementos ópticos del sistema. El **apéndice 2** del presente texto proporciona más información respecto a la Elipsometría.

El número de elipsómetros que hay dentro del país es limitado, y la historia del que pertenece al Instituto de Física de la BUAP es interesante en cuanto a la evolución que ha tenido a lo largo de los años. Aún cuando hoy en día los elipsómetros tienen características que podrían superar al utilizado para el presente trabajo, éste sigue contando con la ventaja que representa el poder modificarlo cuantas veces se requiera. Las mediciones en este equipo requiere de cierta paciencia, ya que, cada muestra representa un tiempo mínimo de 25 minutos para obtener los datos correspondientes, además de que cada muestra requiere de una calibración.

3.7 Fotoluminiscencia.

Un buen porcentaje de los equipos de fotoluminiscencia también son construidos por separado, la ventaja radica en la elección por separado de las componentes utilizadas. El esquema general del equipo utilizado se muestra en la **Figura 3.7**, básicamente cuenta con un laser para excitación de la muestra, componentes ópticas para enfocar la señal, monocromador para separar en longitud de onda la señal obtenida, detector y equipo de computo para control del sistema así como captura de datos.

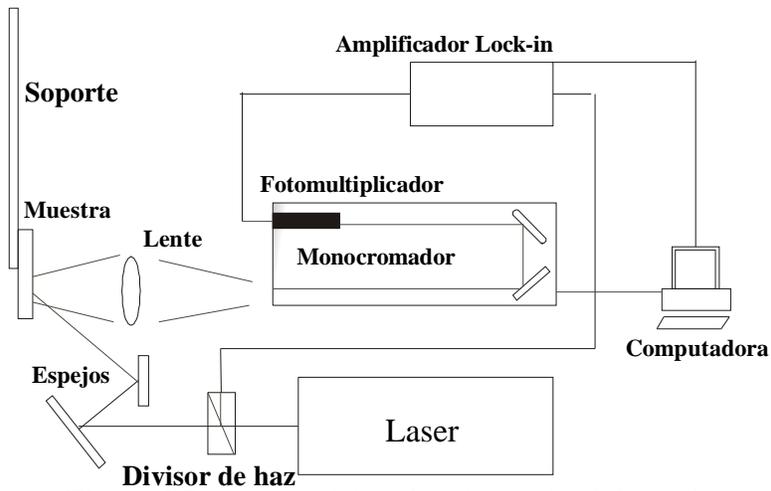


Figura 3.7 Esquema del equipo de Fotoluminiscencia

El equipo utilizado para el presente trabajo contaba con un láser Omnichrome de HeCd sintonizado para la línea de excitación de 325 nm, un monocromador SPEX con una longitud focal de 0.5 metros, detector y equipo de computo.

Las primeras muestras que fueron medidas mediante esta técnica fueron las de titania con impurificaciones de erbio y en ninguno de los casos fue posible detectar señal; las únicas muestras que dieron señal fueron las dopadas con europio.

Capítulo 4

Caracterización óptica.

Introducción

En el capítulo anterior se hace referencia al tiempo de existencia de la Elipsometría, sin embargo, al momento de realizar el presente trabajo de investigación, no se tenían muchas referencias para el caso de películas delgadas crecidas por Sol-Gel y depositadas por la técnica de inmersión. Como el proceso elegido es el experimental, se depositaron en primera instancia películas con dopamientos de cobalto, además de la muestra sin dopar, sobre vidrios portaobjetos usados como sustratos. La Elipsometría supone como primera instancia que la superficie refleje especularmente; pero las muestras obtenidas son transparente y el haz que llega a la superficie también se refleja en una segunda cara del mismo sustrato. La solución al problema se logró esmerilando los vidrios portaobjetos, ya que es difícil encontrar con los proveedores portaobjetos con esta característica. Todas las mediciones de Elipsometría, para el caso del dopamiento con cobalto, se hicieron en muestras depositadas sobre sustratos de vidrio esmerilado. Para el caso de las muestras dopadas con erbio y europio el depósito se realizó sobre sustratos de vidrio, vidrio esmerilado y obleas de silicio.

Metodología para la caracterización óptica:

El procedimiento para la medición en el elipsometro es complicado debido a las características del dispositivo, debe trabajarse totalmente a oscuras y el tiempo de medición es de alrededor de 25 minutos y de otros 15 para calibrar antes de la muestra. Superada ésta primera parte el dispositivo proporciona los archivos correspondientes para los ángulos elipsométricos y la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de la muestra. La parte más complicada de todo el procedimiento que consiste en utilizar

software de ajuste de los datos experimentales a los diversos modelos de la teoría de medios efectivos. Todo el software utilizado fue desarrollado en el laboratorio de Elipsometría del Instituto de Física de la BUAP, desarrollado en Fortran, y en fechas recientes se trabaja con un paquete de software comercial llamado Film Wizard que ayuda a modelar el ajuste de los datos experimentales; pero en ningún momento sustituye o acaba con ésta, que es la mayor dificultad de la Elipsometría. Las muestras dopadas con europio no fueron medidas por ésta técnica debido a dificultades técnicas con el elipsometro.

En el presente capítulo se hace una revisión general de las bases físicas de la Elipsometría, los modelos teóricos extraídos de la teoría de medios efectivos, los resultados experimentales, los ajustes de los datos experimentales, y las interpretaciones físicas de los resultados. En la última sección del capítulo se describen los resultados de las muestras dopadas con europio analizadas por Fotoluminiscencia.

4.1 Elipsometría

Cuando un haz de luz polarizada incide oblicuamente sobre una superficie reflejante su estado de polarización cambia, este efecto es el que estudia la Elipsometría. Podemos definir la Elipsometría como la Espectroscopía Óptica que trata de la medición e interpretación del cambio en el estado de polarización en términos de las propiedades físicas de la muestra en forma de película delgada. Un estado de polarización se especifica por dos parámetros: la fase relativa y la amplitud relativa de las componentes ortogonales del campo eléctrico de la onda de luz polarizada; esto se debe, a que en general ambas componentes ortogonales del campo eléctrico se modifican por la acción de la superficie [172], y una sola medición elipsométrica provee esos dos parámetros independientes. Estos cambios se pueden usar con la ayuda de modelos apropiados para

determinar algunas características físicas del sistema analizado, pero antes se presenta una reseña del tratamiento de la luz reflejada que conduce a los coeficientes de Fresnel y de ahí a la función elipsométrica. A continuación se presenta parte del origen de la Elipsometría, para mayores detalles se puede consultar el **apéndice 2** del presente trabajo.

Al incidir un haz de luz polarizada en una superficie reflejante, la información del cambio del estado de polarización está contenida en los coeficientes complejos de reflexión r_p y r_s , que corresponde a las componentes del campo paralela y perpendicular al plano de incidencia, los coeficientes son complejos debido a que contienen información del índice de refracción complejo, mismo que se refiere al índice de refracción y al coeficiente de extinción. En términos de las amplitudes complejas de los campos incidente E_{ip} , E_{is} y reflejado E_{rp} , E_{rs} , dichos coeficientes, conocidos como coeficientes de Fresnel [173], están dados por:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \tag{4.1-1}$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}, \tag{4.1-2}$$

donde la convención para el signo de las E_{ij} se muestra en la **Figura 4.1**.

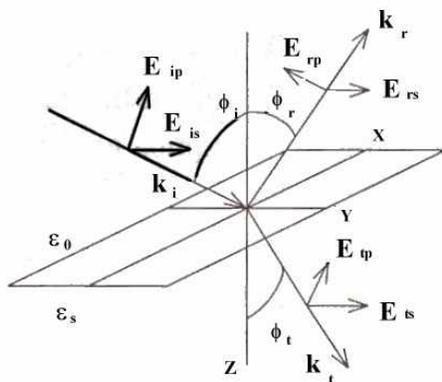


Figura 4.1: Convención en las direcciones del campo eléctrico usadas para calcular los coeficientes de reflexión complejos de una interfase plana entre dos medios: ambiente-sustrato. ϕ_i es el ángulo de incidencia.

La razón de éstos coeficientes define [172] la función elipsométrica ρ que es la cantidad medida por el elipsómetro. La definición de ρ se expresa como:

$$\rho = \tan\Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s},$$

(4.1-3)

donde Ψ y Δ se conocen como ángulos elipsométricos.

El sistema reflejante más simple en el que se basan los modelos de ajuste de las muestras del presente trabajo contiene, como fundamento, un modelo que consiste de un sustrato y un ambiente transparente con funciones dieléctricas isotrópicas ϵ_s y ϵ_a respectivamente. El objetivo es determinar a ϵ_s en términos de ρ y ϵ_a ; para ello, se supone que la onda incidente, reflejada y transmitida son ondas planas, y aplicando las condiciones de frontera para el campo electromagnético en la superficie del material, se determinan los coeficientes r_p y r_s dados por las expresiones [173]:

$$r_p = \frac{\epsilon_s n_a \cos\phi - \epsilon_a \sqrt{\epsilon_s - \epsilon_a \sin^2\phi}}{\epsilon_s n_a \cos\phi + \epsilon_a \sqrt{\epsilon_s - \epsilon_a \sin^2\phi}}$$

(4.1-4)

$$r_s = \frac{n_a \cos\phi - \sqrt{\epsilon_s - \epsilon_a \sin^2\phi}}{n_a \cos\phi + \sqrt{\epsilon_s - \epsilon_a \sin^2\phi}},$$

(4.1-5)

donde ϕ es el ángulo de incidencia.

Sustituyendo las ecuaciones (4.1.4) y (4.1.5) en la ecuación (4.1.3) e invirtiendo el resultado para obtener la ϵ_s en términos de ρ se encuentra la expresión:

$$\frac{\epsilon_s(E)}{\epsilon_a} = \sin^2\phi + \sin^2\phi \tan^2\phi \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2,$$

(4.1-6)

para detalles de la deducción de la ecuación puede consultarse el **apéndice 2** del presente texto.

Con la **ecuación (4.1-6)** se determina la función dieléctrica en términos de las mediciones realizadas por el Elipsómetro mediante la función elipsométrica y el ángulo de incidencia.

4.2 Modelos teóricos para ajuste de datos experimentales.

Para el análisis de los datos elipsométricos se considera un sistema con tres diferentes fases: aire, película y sustrato. Es complicado simular la función dieléctrica de un material a partir de modelos teóricos, sobre todo cuando se trata de películas delgadas con constituyentes formando una estructura heterogénea, además de ser un sólido amorfo. Uno de los modelos más aceptados en la actualidad fue desarrollado por Forouhi-Bloomer (FB) [174] en el contexto de los materiales semiconductores y dieléctricos amorfos. Como el modelo tiene su origen en semiconductores, éste se basa en la probabilidad de transición entre dos estados arbitrarios, y está generalizado a un

modelo simple de dos bandas con densidad de estados de tipo parabólica. Una explicación más detallada se presenta en el **apéndice 3** del presente texto.

Para la función dieléctrica ϵ sin dopante, la expresión del modelo FB para semiconductores y dieléctricos amorfos tiene la forma:

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad (4.2-1)$$

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}, \quad (4.2-2)$$

donde $E > E_g$ con $\epsilon = (n + ik)^2$ y además A, B, C, E_g son parámetros ajustables relacionados con las propiedades del sistema. B_0 y C_0 son cantidades que dependen de los mismos parámetros ajustables y $n(\infty)$ es el valor de n para cuando $E \rightarrow \infty$.

Para el tipo de películas heterogéneas, como en el caso de las dopadas, su estructura es complicada y la manera más apropiada de modelar la función dieléctrica es tratar a la película como una mezcla física de dos o más constituyentes. Por los años de 1904-1906 Maxwell y Garnett generan una de las primeras teorías llamadas “teoría del medio efectivo”; desarrollada para calcular la función dieléctrica de la película en términos de las funciones dieléctricas de los constituyentes y parámetros microestructurales, de ahí que aparece el concepto de función dieléctrica efectiva $\langle \epsilon \rangle$. La deducción de la aproximación de Maxwell-Garnett puede hacerse a partir de la ecuación de Clausius-Mossotti, tal proceso puede consultarse en el **apéndice 3** del presente texto.

La aproximación de Maxwell-Garnett (MG) [175] supone que uno de los constituyentes está interconectado en toda la película con constituyentes secundarios interdispuestos.

Para éste modelo de MG la función dieléctrica efectiva $\langle \epsilon \rangle$ tomando en consideración que las inclusiones sean esféricas, se calcula mediante la expresión:

$$\frac{\langle \epsilon \rangle - \epsilon_a}{\langle \epsilon \rangle + 2\epsilon_a} = f_m \frac{\epsilon_m - \epsilon_a}{\epsilon_m + 2\epsilon_a}, \quad (4.2-3)$$

donde las inclusiones esféricas tienen una función dieléctrica ϵ_m y están inmersas en una matriz continua caracterizada por una función dieléctrica ϵ_a y con f_m que es la fracción de volumen de las inclusiones esféricas. La deducción del modelo de Maxwell-Garnett lleva consigo el carácter geométrico debido a que las inclusiones sean esféricas con un cierto radio (consultar **apéndice 3**), pero en la ecuación no va explícito el radio de las inclusiones, sino la fracción de volumen que contiene a las inclusiones y hasta el momento de concluir el presente texto no se han encontrado restricciones respecto al tamaño de las inclusiones, simplemente se prueba el modelo variando los parámetros de ajuste para saber si funciona.

Para el caso de las muestras dopadas las inclusiones corresponden a partículas de cobalto y la matriz corresponde a un sólido amorfo con respuesta dieléctrica dada por la expresión del modelo FB, ecuaciones (4.2.1) y (4.2.2). Para el cobalto los datos utilizados corresponden a los reportados por Johnson y Christy [176] y para el sustrato (vidrio) los datos usados fueron los reportados por Palik [177].

4.3 Ajuste de espectros elipsométricos.

Para efectuar cualquier clase de ajuste de un modelo a datos experimentales se debe elegir un algoritmo que cuantifique que tan bien el espectro calculado se ajusta a los

datos experimentales con la siguiente característica: valores pequeños indican mejores ajustes. Un modelo con m parámetros y N datos experimentales además de un procedimiento de mínimos cuadrados es el utilizado para minimizar el error cuadrático medio σ^2 [178-179] con la siguiente expresión:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N - m - 1} \sum_1^N \left[\left(\tan \Psi_{\text{exp}} - \tan \Psi_{\text{teo}} \right)^2 + \left(\cos \Delta_{\text{exp}} - \cos \Delta_{\text{teo}} \right)^2 \right] \quad (4.3-1)$$

Para el análisis de los datos elipsométricos se consideró un sistema de tres fases: aire-película-sustrato, los parámetros a determinar son el grosor d de la película y su respuesta dieléctrica $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle + i \langle \epsilon_2 \rangle$. El primer modelo que se utilizó para la función dieléctrica $\epsilon = (n + ik)^2$ de la película fue la expresión de Forouhi-Bloomer ecuación (4.2.1) y (4.2.2). Inicialmente éste modelo resultó adecuado para las muestras S0, S1 y S2, pero la muestra con mayor dopamiento no fue posible obtener resultados satisfactorios, razón por la cuál se procedió a un ajuste con el modelo MG. Para la muestra S4 se procedió con el ajuste MG siguiendo la ecuación (4.2.3) reproduciendo satisfactoriamente todas las muestras con inclusiones de cobalto, la muestra sin dopar se ajustó satisfactoriamente con el modelo FB.

4.4 Resultados para películas dopadas con cobalto.

Todas las muestra se analizaron en el elipsómetro en el rango espectral de 1.5 a 5.0 eV (826 nm a 248 nm, es decir del infrarrojo cercano al ultravioleta) y para las muestras S0, S1 y S2 se realizaron la medición para un ángulo de incidencia $\phi = 70^\circ$ mientras que para la muestra S4 se midió para $\phi = 72^\circ$. No fue posible realizar mediciones a diferentes ángulos de incidencia, ya que en gran parte del intervalo espectral considerado el sistema es transparente y es sabido que el elipsómetro pierde sensibilidad

para este tipo de sistemas. Este último comentario es importante y es la razón principal por la cuál las muestras dopadas con erbio se realizaron los depósitos sobre vidrio y en obleas de silicio.

En la **Figura 4.2** se muestran los resultados experimentales (puntos) y los mejores ajuste (líneas continuas) de $\tan\Psi$ y $\cos\Delta$ para las cuatro muestras analizadas dopadas con cobalto. La muestra S3 no se reporta debido a que su respuesta al análisis de Elipsometría, prácticamente es idéntico a los resultados obtenidos para la muestra S2.

Las gráficas correspondientes a las muestras S1 y S2 son bastante similares habiendo una clara diferencia para las muestra S0 y S3. Los resultados de los parámetros [180,181] de ajuste aparecen en la **Tabla 4.1** en ella es posible notar que la fracción de volumen de cobalto para el modelo MG, las concentraciones molares de cobalto son de 0.0%, 0.02%, 0.04% y 0.08%; es de esperarse que no todo el cobalto quede en la película, pero el modelo de ajuste proporciona un aumento gradual en la cantidad del dopante además de estimar la cantidad de dopante que hay en cada muestra.

Parámetro	S0	S1	S2	S4
$d(\text{Å})$	729±39	613±4	598±3	444±3
A	0.143	0.215	0.207	1.252
B	9.106	9.024	9.072	8.181
C	21.123	20.011	21.036	17.714
$n(\infty)$	1.697	1.692	1.667	2.157
$E_g (eV)$	3.22	3.39	3.32	3.78
$f_m(\%)$	0.00	0.83	1.19	6.64
σ	0.027	0.029	0.022	0.036

Tabla 4.1: Valores de los parámetros obtenidos del procedimiento de ajuste.

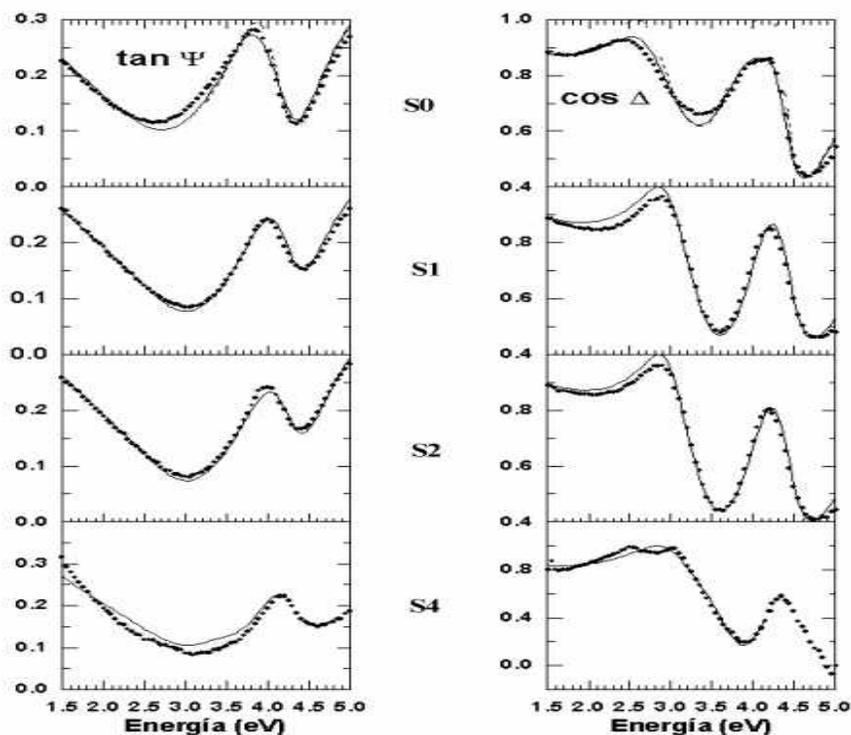


Figura 4.2: Graficas de $\tan\Psi$ y $\cos\Delta$ en función de la energía de la luz incidente para las muestras S0 ajustada por FB; y las muestras S1, S2 y S4 ajustadas con el modelo MG.

Los efectos estructurales que se encuentran al aumentar la concentración molar de cobalto en la solución inicial son: un aumento en la fracción de volumen de cobalto da lugar a una disminución en el espesor de la película, esto último debido a que la adición de nitrato de cobalto aumenta el tiempo de gelación, modificando la morfología de la película. Una vez que se han determinado los parámetros que dan la respuesta dieléctrica de la matriz amorfa se puede calcular los índices de refracción en función de la longitud de onda. Como caso particular aparecen en la **Tabla 4.2** los índices de refracción para la longitud de onda de $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, longitud de onda correspondiente a un laser de He-Ne.

Muestra	Índice de Refracción
S0	1.847
S1	1.834
S2	1.827
S4	1.858

Tabla 4.2: Índices de refracción para $\lambda = 6330 \text{ \AA}$ de todas las muestras.

Los valores encontrados para los índices de refracción resultan ser más grandes que los de la titania densa y no amorfa, como en el caso de éstas muestras; por tal motivo, se decidió determinar el grado de porosidad de las muestras usando la ecuación de Lorentz-Lorenz [175], dada por la expresión:

$$\frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} = f_{dens} \frac{\epsilon_{dens} - 1}{\epsilon_{dens} + 2}, \quad (4.4.1)$$

donde ϵ_a es la función dieléctrica de la matriz amorfa, ϵ_{dens} es la función dieléctrica de la fase completamente densificada 6.513 (anatasa pura) [182], y f_{dens} la fracción de volumen de dicha fase densificada. Tomando f_{dens} como la fracción de volumen de la fase densificada entonces la porosidad la podemos definir como $(1 - f_{dens})$ correspondiente a la matriz de titania amorfa. Usando los resultados de la **Tabla 4.2** para los índices de refracción calculamos ϵ_a obteniendo los valores 3.411, 3.363, 3.333 y 3.452. Con cada uno de los valores para ϵ_a , usando [182] $\epsilon_{dens} = 6.513$ y sustituyendo en la **ecuación (4.4.1)** obtenemos f_{dens} con los valores 0.687, 0.680, 0.671 y 0.693. Finalmente con estos valores calculamos la porosidad obteniendo: 0.312, 0.320, 0.324 y 0.306 para las muestras S0, S1, S2 y S4 respectivamente. Para más detalles acerca de la deducción del modelo de Lorentz-Lorenz se puede consultar el **apéndice 3** del presente texto.

Los datos experimentales para el índice de refracción y la porosidad se muestran en la **Figura 4.3** observándose una relación lineal entre ellos.

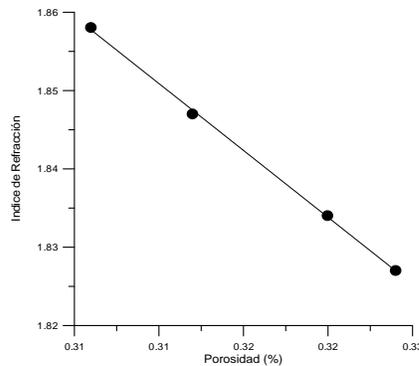


Figura 4.3: Gráfica de índice de refracción contra la porosidad obteniendo una relación lineal $n = -1.70p + 2.38$.

Es importante mencionar que el valor del índice de refracción reportado [183] para el caso del TiO_2 en su fase anatasa es de 2.554, resultado que es mucho mayor que el reportado en la **Tabla 4.2**, aún para la muestra sin dopar. Esto tiene una explicación en base a la gráfica que se muestra en la **Figura 4.3** donde el índice de refracción disminuye con el aumento de la porosidad siguiendo una relación lineal ya que la película se vuelve menos densa. Los resultados concuerdan con la bibliografía reportada en el presente trabajo [182] con muestras depositadas por spin coating y comparaciones con el número de depósitos sobre el sustrato; en este caso el autor Nagpal [182] justifica el aumento del índice de refracción con el aumento del espesor debido al aumento del número de depósitos. Nuestro caso es diferente pero con resultados totalmente justificables; el espesor de la película disminuye con el aumento de la concentración de dopante pero, el índice de refracción disminuye cuando la película se hace más porosa debido al incremento de la concentración de dopante.

El efecto de dopamiento lo podemos observar en la **Figura 4.4** donde aparece la función dieléctrica efectiva obtenida por procedimiento de ajuste. La parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ para las muestras S0, S1 y S2 se han graficado en la parte izquierda y la muestra S4 se ha

graficado con una escala diferente en la parte derecha. La parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ de todas las muestras se graficaron en la misma escala.

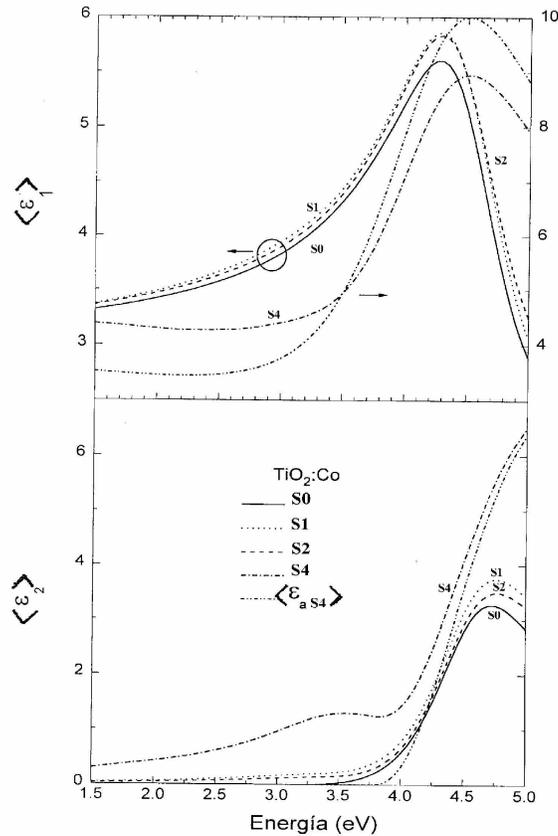


Figura 4.4: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica $\langle \epsilon \rangle$ como función de la energía de la luz incidente

De las gráficas de la **Figura 4.4** podemos notar los efectos del dopamiento con cobalto, tales efectos son más pronunciados para el caso de la muestra S4 la cuál contiene más cantidad de dopante. Todos éstos efectos son más notorios en la muestra S4, para hacer una comparación se graficó la función dieléctrica $\langle \epsilon_{aS4} \rangle$ de la matriz amorfa de la muestra S4, con esto se pretende hacer patente el efecto que tienen las inclusiones de cobalto. De acuerdo al grado de dopamiento $\langle \epsilon_1 \rangle$ se incrementa para bajas energías y se reduce para altas energías. La parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ se incrementa sobre todo el

intervalo espectral mostrando una característica interesante que consiste en una banda ancha alrededor de los 3.5 eV.

Marton y Lemon [184] y Marton [185] han reportado este tipo de efectos (resonancias) para el caso de agregados de dieléctricos y metales, bajo la aproximación de Maxwell-Garnett. Este tipo de *resonancia de conductividad óptica* existe sólo en el estado de agregación y depende de la naturaleza de los constituyentes y de los parámetros que miden ésta agregación (f_m para este caso). La resonancia observada en la muestra con mayor cantidad de dopante está relacionada con la formación de clusters y puede notarse en el cambio abrupto en la **Figura 4.5** donde se gráfica el parámetro f_m contra la concentración de cobalto. El cambio que ocurre alrededor de 0.04 moles de concentración de nitrato de cobalto sugiere que se está dando un proceso de agregación-precipitación equivalente a la solubilidad en un líquido pero en este caso de un sólido en otro sólido.

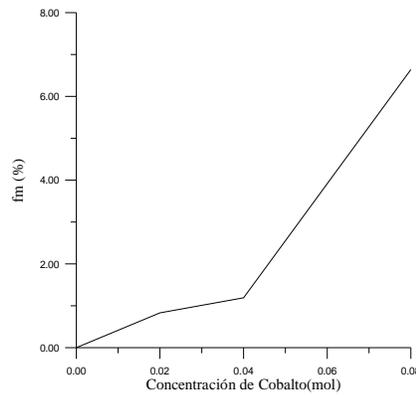


Figura 4.5: Gráfica de la fracción de volumen contra la concentración de cobalto.

El origen de la resonancia de conductividad óptica se puede explicar por el hecho de que cuando un haz de luz incide en el material, cada agregado metálico experimenta un campo eléctrico local y periódico en el cuál los electrones del agregado responden al campo oscilando dentro de su volumen, produciendo una polarización periódica

alrededor de él. Para una frecuencia específica, la fase de las corrientes de conducción en todos los agregados será prácticamente la misma, produciendo un fuerte campo de polarización que refuerza el campo local en el agregado. Cuando todas esas corrientes están en fase con el campo externo, la resonancia de conducción ocurre. Las características de ésta resonancia dependen de las propiedades dieléctricas de la matriz y de los agregados metálicos.

Durante el ajuste de los datos experimentales, aparentemente a bajas concentraciones de cobalto el modelo FB funcionaba bien, lo que no ocurría con la muestra con mayor dopamiento. Este hecho es importante ya que significa que para bajas concentraciones de $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, el cobalto está disperso en la matriz de titania formando una solución sólida. Para concentraciones mayores aparecen pequeños agregados producidos por efectos de sobresaturación del cobalto en la matriz de titania. Esta sobresaturación produce precipitados, por lo que ya no se tiene una solución sólida y el modelo FB ya no es aplicable. Niklasson [186-187] ha encontrado algo similar en películas de compósitos de $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ obtenidas por evaporación; para pequeñas fracciones de volumen f_{Co} , el cobalto está uniformemente disperso en la matriz y para $f_{\text{Co}} > 0.07$ aparecen agregados nanométricos de cobalto; además se encuentra que los efectos de tamaño [187] no son demasiado importantes en este caso.

Finalmente uno de los hechos más interesantes e importantes del presente trabajo radica en que ésta, es una técnica óptica para determinar el límite de solubilidad de un sólido en otro sólido.

4.5 Resultados para películas dopadas con erbio.

Las medidas por elipsometría de las muestras dopadas con erbio se hicieron en el mismo elipsómetro de analizador rotante en el rango entre 1.5 y 5.0 eV, para los ángulos de incidencia de $\phi = 60^\circ$ y 67° .

Ya que las muestras no presentaron patrón de difracción con fase cristalina se uso para modelar el mismo modelo de Forouhi-Bloomer usando las **ecuaciones (4.2.1) y (4.2.2)**. En la **Figura 4.6** se grafican los espectros elipsométricos de la $\tan\Psi$ y $\cos\Delta$; las líneas continuas son los datos experimentales y las líneas a trazos son los mejores ajustes obtenidos.

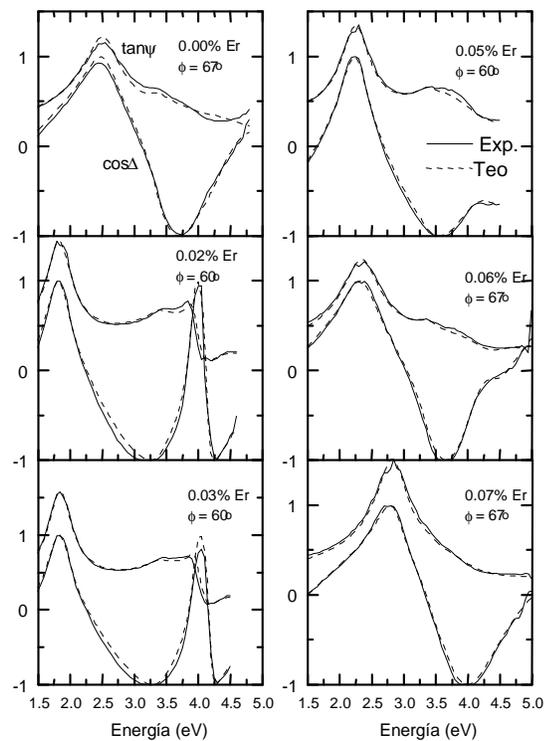


Figura 4.6 Graficas del $\cos\Delta$ y $\tan\Psi$ mostrando los datos experimentales y los ajustes teóricos.

Se puede destacar que la relación empleada para las constantes ópticas de las películas proporciona una buena descripción de los datos experimentales obtenidos. Los mismos espectros experimentales y calculados para la tangente y coseno de los ángulos elipsométricos muestran máximos valores en energías donde las películas no son

absorbentes. También puede observarse en los espectros de la misma **Figura 4.6**, las gráficas para el $\cos\Delta$ de las muestras con dopajes de 0.02% y 0.03% de Erblio muestran un máximo alrededor de los 4 eV, sin embargo tales máximos no aparecen en las gráficas correspondientes de la $\tan\Psi$, esto indica que una absorción está presente para tales energías. En la **Tabla 4.3** aparecen listados los parámetros de ajuste, grosores y coeficientes a partir de las ecuaciones del modelo de Forouhi-Bloomer, además de los límites de confiabilidad los cuales aparecen entre paréntesis.

Er(NO ₂) ₃	d (nm)	$n(\infty)$	E_g (eV)	A	B	C	σ
0.00 %	701(8)	1.95(8)	3.33(7)	0.42(5)	7.9(3)	16.8(1.6)	0.07
0.01	824(10)	1.91(4)	3.39(8)	0.29(4)	8.0(2)	16.8(9)	0.08
0.02	1030(9)	1.79(1)	3.52(4)	0.20(1)	8.5(1)	18.4(5)	0.09
0.03	1025(13)	1.78(2)	3.54(6)	0.22(2)	8.5(1)	18.6(7)	0.14
0.04	1049(9)	1.80(1)	3.52(4)	0.19(2)	8.4(1)	18.3(4)	0.08
0.05	792(4)	1.75(6)	3.0(2)	0.17(7)	8.7(5)	19.8(2.1)	0.04
0.06	770(7)	1.76(2)	2.8(1)	0.08(1)	8.9(9)	20.5(4)	0.06
0.07	615(4)	1.79(3)	3.27(8)	0.21(2)	8.5(1)	18.9(6)	0.05

Tabla 4.3: Parámetros de ajuste de las muestras dopadas con erblio.

En la **Figura 4.7** se muestra la gráfica de los espectros para n y k en función de la energía de la luz incidente obtenidos con el ajuste del modelo F-B para cada una de las muestras.

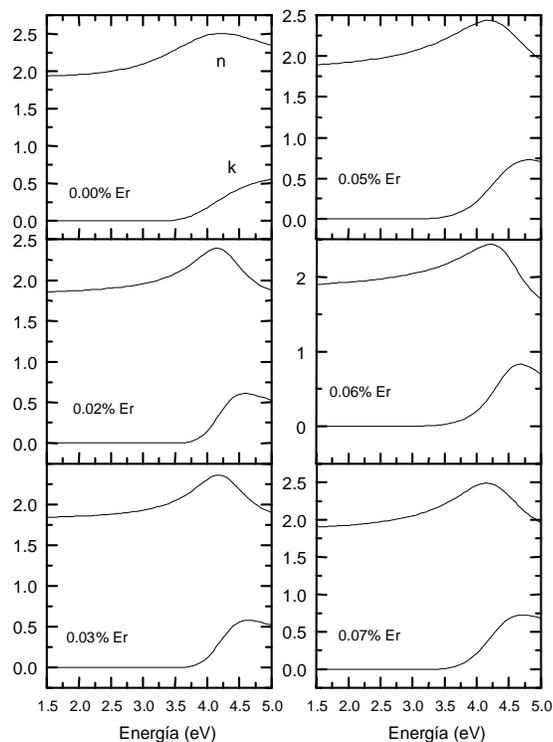


Figura 4.7 Graficas para n y k en función de la energía de la luz incidente.

Podemos concluir que las muestras amorfas dopadas con erbio pudieron ser ajustadas apropiadamente mediante un modelo que tiene su origen en las películas semiconductoras amorfas, y no se encontró evidencia de actividad óptica debida a la presencia de erbio, comprobado mediante luminiscencia, aunque la actividad óptica más característica de éste elemento se manifiesta en las EDFA [157] en la longitud de onda de 1.54 μm .

La **Tabla 4.3** se pueden extraer algunos resultados interesantes:

La **Figura 4.8** correspondiente a la gráfica del grosor de la película con respecto a la concentración molar de erbio podemos observar que el máximo grosor ocurre para 0.04 % de concentración molar del dopante, tal efecto es el mismo que ocurre en las películas

dopadas con cobalto y la segregación que ocurre provoca la reducción en el grosor de la película. La explicación de la gráfica sería que la variación de la concentración de erbio llega al límite de solubilidad para concentraciones entre 0.02% y 0.04% después de esos valores el grosor disminuye con menos incorporación efectiva del dopante.

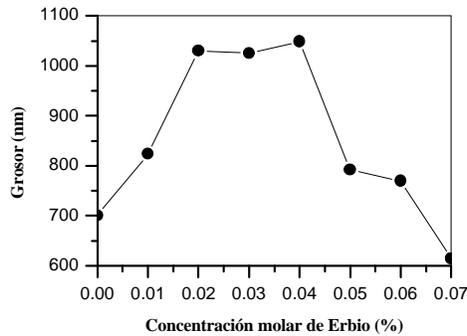


Figura 4.8 Gráfica de Grosor vs Concentración de erbio

La **Figura 4.9** muestra la gráfica del ancho de banda prohibida (E_g) en función de la concentración de dopante, en dicha figura se observa que el GAP no es sensible a la concentración de erbio por abajo del 0.04 % , para concentraciones mayores que ésta el GAP es drásticamente reducido, otra muestra del efecto de segregación, misma que produce regiones ricas en erbio produciendo superposición de estados electrónicos entre la banda de energía GAP. Un hecho importante es que el GAP reportado para la titania varía entre 3 eV y 4 eV dependiendo de la técnica utilizada para depositar, este es un hecho importante que hace a la titania trabaje como material semiconductor o como material dieléctrico. Sería interesante hacer mediciones de conductividad con los iones utilizados en el presente trabajo.

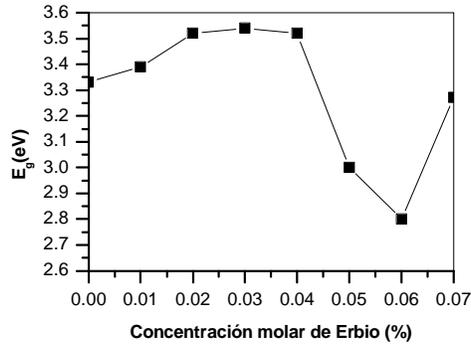


Figura 4.9 Gráfica de GAP vs Concentración de erbio

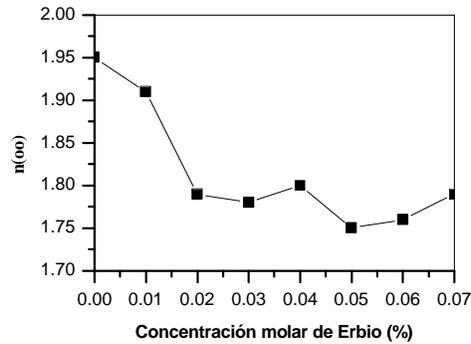


Figura 4.10 Gráfica de $n(\infty)$ vs Concentración de erbio

Finalmente es interesante notar en la **Figura 4.10** una relación inversa entre $n(\infty)$ y la concentración de dopante, para tal efecto sólo se puede mencionar que el límite de n para altas energías visto como una propiedad refractiva disminuye con la concentración de erbio.

Tanto para las muestras con la incorporación de iones de cobalto y erbio se utilizó el modelo de Forouhi-Bloomer, y es conveniente mencionar que los propios autores del modelo comprobaron su aplicación para muestras de titania en forma de películas depositadas por oxidación anódica de titanio, los resultados para n y k aparecen en la **Figura 11** comparando con las **Figuras 4.7** de titania sin dopar es notable la correspondencia.

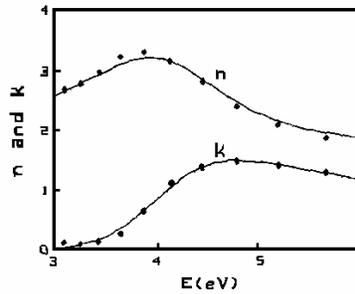


Figura 11. Índice de refracción y coeficiente de extinción para titania obtenido y ajustados por el modelo de Forohui-Bloomer realizado por los mismos autores

4.6 Resultados para películas dopadas con europio.

Los resultados para las películas de titania con dopamiento con erbio no fueron del todo satisfactorios al no encontrar resultados de luminiscencia, la posible explicación es que las transiciones importantes del ion Er^{3+} se encuentran en la región del infrarrojo medio, una de ellas en 1540 nm, y el fototubo del equipo de luminiscencia no detecta en esa región. Se procedió a cambiar de ion lantanido por europio y siguiendo el mismo procedimiento con variaciones para los tratamientos térmicos. Se utilizó un equipo de luminiscencia fabricado con un laser HeCd marca Omnicrome, y usando una línea de excitación de 3250 Å; un monocromador marca SPEX modelo 500M de longitud focal de 50 cm, fototubo, computadora y software desarrollado por los usuarios. Se ha observado en diversos trabajos [188-192] el comportamiento del Eu^{3+} en matrices de óxidos mostrando las transiciones de los diversos niveles de energía para la estructura de los multipletes ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$. Los resultados aparecen en la **Figura 4.12** mostrando la fotoluminiscencia para el rango de 5700 a 7300 Å.

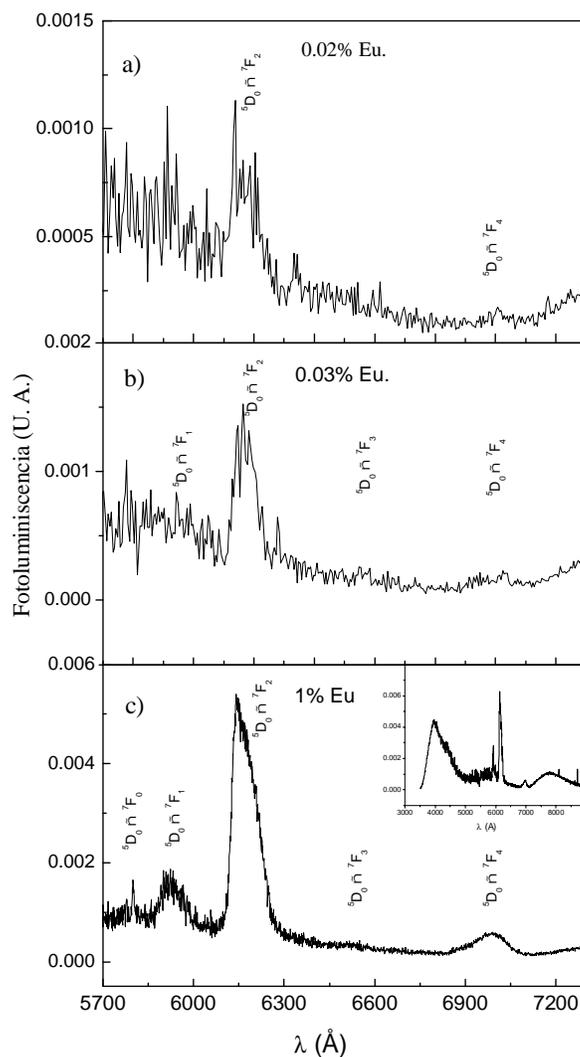


Figura 4.12 Luminiscencia para el rango de 5700-7200

Las principales señales que aparecen corresponden a las muestras depositadas sobre vidrio (S1, S2 y S3) identificadas como las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ y no aparece señal para las transiciones ${}^5D_{j>0} \rightarrow {}^7F_j$. La señal mas pronunciada es asociada a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ correspondiente al color rojo observado. En la **Tabla 4.4** [193] se reportan la posición de los picos de las transiciones observadas también como su ancho de pico medio para las muestras etiquetadas como S1, S2, S3, S4, S5 y S6.

Muestra	${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (FWHM)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
S1	--	5927.44	6158.8 (106.0)	--	7010.1
S2	--	--	6158.8 (105.0)	--	7029.1
S3	5803.3	5930.9	6146.2 (108.1)	--	6995.9
S4	5805.4	5935.0	6136.0 (98.0)	--	7010.0
S5	5805.7	5936.4	6144.3 (92.3)	6511.6	7014.5
S6	5804.8	5934.4	6147.8 (93.6)	6515.9	6996.43

Tabla 4.4 Posiciones de los picos de las transiciones ${}^5D_{j>0} \rightarrow {}^7F_j$ y su ancho de pico medio (full width at the half maximun FWHM).

Las bandas observadas correspondientes a los picos en las regiones de 3500-5000 y 7300-9000 Å (ver inciso c) de la **Figura 4.12**) están siempre presentes independientemente de la concentración de Eu y son debidas al sustrato de vidrio, estas bandas no aparecen para las películas depositadas en el sustrato de silicio como se observa en el inciso b) de la **Figura 4.13**.

Tanto en los depósitos sobre vidrio como en silicio la señal de luminiscencia es más débil cuando la concentración de Eu es menor, esto es observable en los inciso a) y b) de la **Figura 4.13**. Un hecho adicional importante es que, para muestras con igual concentración de europio, los picos de las transiciones aparecen mas definidos para las películas depositadas en silicio que en vidrio, solo basta comparar las graficas de las figuras **4.12 b)** con **4.13 a)** y las correspondientes **4.12 c)** con **4.13 b)**.

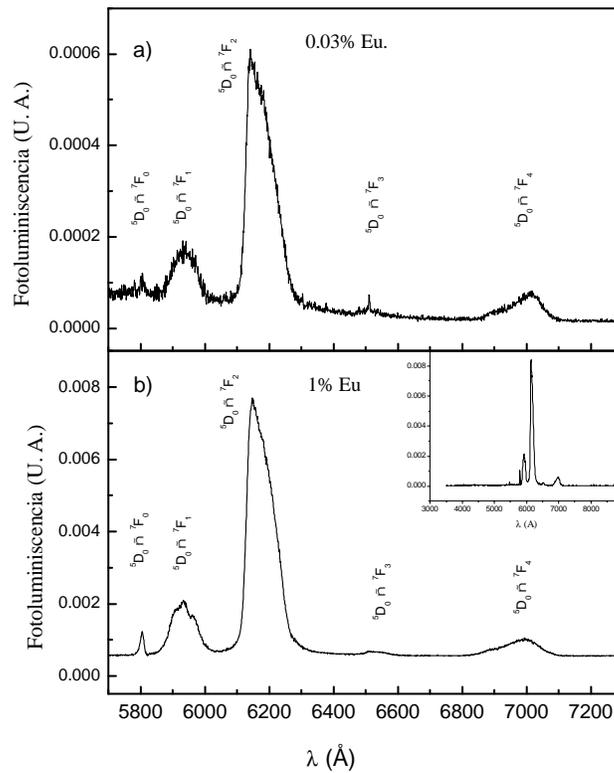


Figura 4.13 Fotoluminiscencia para el rango de 5800 a 7200 Å. La señal es más débil cuando la concentración de Eu es menor.

Es importante destacar de la **Tabla 4.4** que el ancho de pico medio, es más pequeño en las muestras depositadas sobre silicio que sobre vidrio; además se ha observado [19] que la posición de los picos generalmente es la misma, es decir, independiente de la matriz debido a que los niveles $4f$ característicos de estos cationes trivalentes están “escudados” por las capas exteriores $5s^25p^6$.

Finalmente otro efecto que se encontró es la disminución de la intensidad de la señal debido al tratamiento térmico.

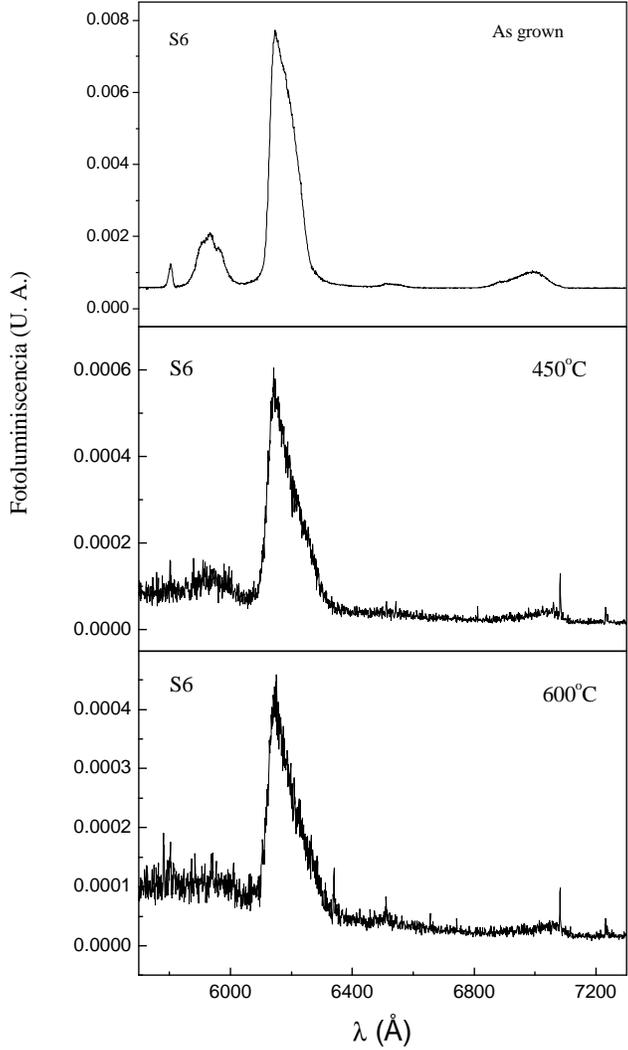


Figura 4.14 Graficas de Fotoluminiscencia para la muestra S6 tratada térmicamente.

La **Figura 4.14** muestra la señal de fotoluminiscencia para la misma muestra S6 pero tratada térmicamente a 450 y 600 °C; el efecto se nota en las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ mostrando una atenuación cuando la temperatura se incrementa y la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se vuelve asimétrica. Como esto también ocurre para el vidrio, o pensamos que tal efecto se debe, a que generalmente el grosor de la película disminuye con el tratamiento térmico. Este efecto se midió por método de reflectividad y los grosores

para las muestras S3 y S6 eran de 381.3 y 339.7 nm disminuyendo con el tratamiento térmico a 174.1 y 158.7 nm respectivamente.

Conclusiones y perspectivas.

A lo largo del presente trabajo pudo demostrarse que el proceso de Sol-Gel sumado a la técnica de inmersión produjo tres tipos de materiales cuyas propiedades pueden clasificarse dentro de la generación de materiales ópticamente activados con la incorporación de iones. Los resultados para el crecimiento del material dieron como resultado películas delgadas entre 400 Å y 700 Å, y todas ellas con una morfología adecuada a la luz del microscopio electrónico de barrido. Se comprobó que para tratamientos térmicos por arriba de los 100 °C las películas se cuarteaban, pero se tuvo el resultado de lograr el depósito en sustratos de vidrio y obleas de silicio. Para el propósito de utilizar la técnica de inmersión se logró el diseño y construcción de un dispositivo controlado por una computadora personal, que permitió realizar el depósito sobre diferentes sustratos. Es importante la aplicación de la Elipsometría y teoría de medios efectivos destacando los siguientes puntos: El modelo de Forouhi-Bloomer fue aplicado para muestras con concentraciones bajas de dopante permitiendo conocer parámetros como el grosor y el ancho de banda prohibida. El modelo de Maxwell-Garnett permitió modelar la muestra con mayor concentración de cobalto logrando determinar características importantes como la porosidad mediante el modelo de Lorent-Lorenz.

Los resultados para las películas con la incorporación de iones de erbio permitieron que todas las muestras fueran ajustadas mediante el modelo de Forouhi-Bloomer, mismo que permitió la determinación de parámetros como el grosor y el ancho de banda prohibida. A este respecto el ancho de banda prohibido resultante varía entre 3.0 eV y 3.78 eV para los casos de películas con incrustaciones de cobalto y erbio; dicho valor está dentro del rango del valor determinado para la titanía que varía entre 3.0 eV y 4.0 eV dependiendo de la técnica empleada para el depósito.

Hay que destacar, que la caracterización mediante Elipsometría permitió modelar la función dieléctrica compleja pudiendo determinar su parte real y su parte imaginaria conectadas directamente con el índice de refracción de la película y el coeficiente de extinción; éste último relacionado con el coeficiente de absorción, obteniéndose prácticamente con estas cantidades toda la óptica de la película.

La incorporación del ion europio en la misma matriz permitió obtener resultados exitosos para las mediciones de Fotoluminiscencia, con ésta técnica se encontraron las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ correspondientes al ion Eu^{3+} , resultado interesante ya que el ion erbio no mostró señal de luminiscencia debido posiblemente a que el intervalo de detección del fototubo no incluye el infrarrojo mediano. Con este mismo material se estudió el efecto que causa el tratamiento térmico de las muestras en la detección de la señal de luminiscencia. Los resultados mostraron que la señal mejora para sustratos cristalinos y que el tratamiento térmico deteriora la señal para temperaturas cercanas a los 600 °C.

Posibles aplicaciones.

1.- En el caso de las muestras con dopamientos de cobalto la superficie del sustrato presentó un aumento en la dureza debido al recubrimiento, tal efecto, no fue medido pero es fácilmente comprobable al tratar de cortar la muestra usando un cortador de vidrio; con esto se sugiere a la titania dopada con cobalto como un recubrimiento contra ralladuras mecánicas.

2.- Para las muestras dopadas con erbio siempre se tuvo en mente su aplicación como guías de onda planas pero el lantánido no generó alguna muestra mediante Fotoluminiscencia para ésta aplicación, es necesario medir para el intervalo del infrarrojo mediano.

3.- La búsqueda tecnológica de materiales para la fabricación de pantallas para desplegar imágenes, usadas para computadora, hacen de las muestras con dopamiento con europio un posible candidato para continuar estudiándose.

Perspectivas.

1.- Generar películas delgadas para probar sus propiedades como guías de ondas planas.

2.- Estudiar los efectos mediante fotoluminiscencia pero en la región del infrarrojo, tal es el caso del erbio con una importante transición electrónica en $1.54 \mu\text{m}$.

3.- Modificar la matriz de titanio mediante la incorporación de otro tipo de iones, a fin de buscar nuevas señales que complementen las del europio y así completar diversas bandas correspondientes a otros colores; esto llevará a completar el estudio del material como candidato a una aplicación como pantalla para desplegar imágenes.

APÉNDICE 1

DISPOSITIVO PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS POR LA TÉCNICA DE INMERSION

El motor de pasos utilizado para la construcción del dispositivo de inmersio es un motor de cuatro fases con 7.5° por paso, controlado con 12 Volts de corriente directa y 76Ω /vuelta. El motor se obtuvo de una impresora de matriz de puntos. En forma normal el motor es activado produciendo la rotación de 7.5° , sin embargo para cambiar el ángulo de rotación a 3.75° se procedió a cambiar las fases de la forma: ϕ_1 - ϕ_2 , ϕ_2 , ϕ_2 - ϕ_3 , ϕ_3 , ϕ_3 - ϕ_4 , ϕ_4 , ϕ_4 - ϕ_1 , ϕ_1 ; diagrama que se muestra en la **Figura A1.1**

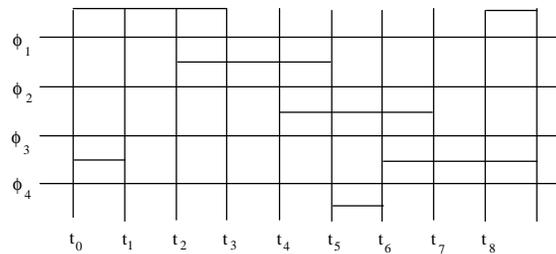


Figura A1.1 Diagrama de fases para el motor.

La interface entre la computadora y el dispositivo de inmersión se muestra en la **Figura A1.2**, en ella se detallan las componentes usadas.

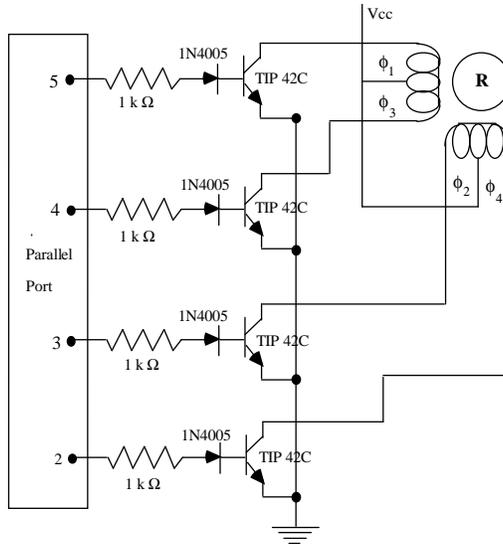


Figura A1.2 Diagrama de la interface entre la computadora y el dispositivo de inmersión

Programa que controla el dispositivo de inmersión mediante una computadora personal usando el puerto paralelo.

```

CLS
VEL = 300

MENU:
I = 1
COLOR 2, 0
*****cuadro*****

PRINT
CLS
*****CUADRO SUPERIOR*****
  PRINT STRING$(80, 205)
  LOCATE 23, 1: PRINT STRING$(80, 205)
  LOCATE 1, 1: PRINT CHR$(201)
  LOCATE 1, 80: PRINT CHR$(187)
  LOCATE 23, 1: PRINT STRING$(80, 205)
  LOCATE 23, 1: PRINT CHR$(200)
  LOCATE 23, 80: PRINT CHR$(188)
  FOR f = 2 TO 22
  LOCATE f, 1: PRINT CHR$(186)
  LOCATE f, 80: PRINT CHR$(186)
  NEXT f

```

```

*****OTROS***/
LOCATE 5, 2: PRINT STRING$(78, 205)
LOCATE 5, 35: PRINT CHR$(203)
LOCATE 23, 35: PRINT CHR$(202)
FOR f = 6 TO 22
LOCATE f, 35: PRINT CHR$(186)
NEXT f

```

*****MENU*****

```

'COLOR 3, 4
LOCATE 6, 50: PRINT "A Y U D A "
LOCATE 3, 32: PRINT "M E N U"
LOCATE 10, 11: PRINT " AJUSTAR DISTANCIA"
FOR C = 8 TO 20
LOCATE C, 45: PRINT "          "
NEXT C
LOCATE 10, 45: PRINT "PRESIONE LAS TECLAS"
LOCATE 11, 45: PRINT CHR$(24), CHR$(25)
LOCATE 12, 45: PRINT "PARA QUE LA MUESTRA"
LOCATE 14, 45: PRINT "SE AJUSTE A LA DISTANCIA"
LOCATE 16, 45: PRINT "DESEADA "; ""

LOCATE 12, 11: PRINT " MEMORIZANDO DATOS"

LOCATE 14, 11: PRINT " ESTANDAR"
LOCATE 16, 11: PRINT " CAMBIAR VELOCIDAD"
LOCATE 18, 11: PRINT " TERMINAR"
FOR x = 10 TO 18 STEP 2
LOCATE x, 10: PRINT " "
NEXT x
LOCATE 10, 10: PRINT CHR$(26)

```

*****TECLAS*****

```

ON KEY(14) GOSUB 10
ON KEY(11) GOSUB 20
KEY(14) ON
KEY(11) ON

WHILE INKEY$ <> CHR$(13)
WEND
KEY(14) OFF
KEY(11) OFF
OPCION = I

```

```
'VEL = 300
'COLOR 2, 1
AYU = 0
OP:
```

```
SELECT CASE OPCION
```

```
  CASE IS = 1
```

```
    CLS
```

```
    GOSUB CUADRO
```

```
    LOCATE 8, 12: PRINT "PRESIONE LAS TECLAS"
```

```
    LOCATE 9, 12: PRINT CHR$(24), CHR$(25)
```

```
    LOCATE 10, 12: PRINT "PARA QUE LA MUESTRA SUBA O BAJE"
```

```
    LOCATE 20, 12: PRINT "PRESIONE ESC PARA REGRESAR AL MENU"
```

```
      ON KEY(11) GOSUB 500
```

```
      ON KEY(14) GOSUB 600
```

```
    KEY(11) ON
```

```
    KEY(14) ON
```

```
    WHILE INKEY$ <> CHR$(27)
```

```
  WEND
```

```
    GOTO MENU
```

```
  CASE IS = 2
```

```
    CLS
```

```
      J = 0
```

```
      GOSUB CUADRO
```

```
      DO
```

```
      GOSUB 600
```

```
      J = J + 1
```

```
      LOCATE 16, 15
```

```
      PRINT "PRESIONE ESC PARA QUE EL MOTOR SE DETENGA"
```

```
      LOOP UNTIL INKEY$ = CHR$(27)
```

```
      LOCATE 20, 30: INPUT "CUANTO TIEMPO SE DETENDRA EL  
MOTOR(SEG) ", SGDO
```

```
      CLS
```

```
      GOSUB CUADRO
```

```
      FOR L = 1 TO J
```

```
      GOSUB 500
```

```
      LOCATE 20, 25
```

```
      NEXT L
```

```
GOSUB 400
```

```
CASE IS = 3
```

```
CLS
```

```
VEL = 9000
```

```
GOSUB CUADRO
```

```
LOCATE 15, 15: INPUT "CUANTAS VECES DEBE SUBIR Y BAJAR ",  
VEZ
```

```
FOR L = 1 TO VEZ
```

```
FOR k = 1 TO 67
```

```
GOSUB 600
```

```
NEXT k
```

```
FOR k = 1 TO 67
```

```
GOSUB 500
```

```
NEXT k
```

```
NEXT L
```

```
GOSUB 700
```

```
CASE IS = 4
```

```
CLS
```

```
GOSUB CUADRO
```

```
ve1 = 0
```

```
WHILE ve1 > 600 OR ve1 < 2.4
```

```
LOCATE 15, 15: INPUT "CAMBIAR VELOCIDAD (2.4 a 73 cm/Min) ", ve1
```

```
WEND
```

```
CONS = 73.11 / ve1
```

```
VEL = INT(CONS * 300)
```

```
LOCATE 17, 15
```

```
SLEEP 1
```

```
IF AYU = 1 THEN GOSUB 400
```

```
GOTO MENU
```

```
PRINT VEL
```

```
CASE IS = 5
```

```
CLS
```

```
GOSUB CUADRO
```

```
END SELECT
```

END

COLOR 25

10 I = I + 1

IF I >= 6 THEN I = 1

ON I GOSUB 50, 60, 70, 80, 90

RETURN

20

I = I - 1

IF I <= 0 THEN I = 5

ON I GOSUB 50, 60, 70, 80, 90

RETURN

50

FOR C = 8 TO 20

LOCATE C, 45: PRINT " "

NEXT C

LOCATE 10, 45: PRINT "PRESIONE LAS TECLAS"

LOCATE 11, 45: PRINT CHR\$(24), CHR\$(25)

LOCATE 12, 45: PRINT "PARA QUE LA MUESTRA"

LOCATE 14, 45: PRINT "SE AJUSTE A LA DISTANCIA"

LOCATE 16, 45: PRINT "DESEADA "; ""

LOCATE 18, 10: PRINT " "

LOCATE 10, 10: PRINT CHR\$(26)

LOCATE 12, 10: PRINT " "

RETURN

60

FOR C = 8 TO 20

LOCATE C, 45: PRINT " "

NEXT C

LOCATE 10, 45: PRINT "EL DISPOSITIVO BAJA Y"

LOCATE 11, 45: PRINT "PARA DETENERLO A LA"

LOCATE 12, 45: PRINT "DISTANCIA DESEADA "

LOCATE 14, 45: PRINT "PRESIONE ESC "

LOCATE 10, 10: PRINT " "

LOCATE 12, 10: PRINT CHR\$(26)

LOCATE 14, 10: PRINT " "

RETURN

```
70
FOR C = 8 TO 20
LOCATE C, 45: PRINT "          "
NEXT C
LOCATE 10, 45: PRINT "EL DISPOSITIVO BAJA "
LOCATE 11, 45: PRINT "CUATRO CENTIMETROS"
LOCATE 12, 45: PRINT "Y LUEGO SUBE    "
LOCATE 14, 45: PRINT "A 22.7MM/MIN  "
```

```
LOCATE 12, 10: PRINT " "
LOCATE 14, 10: PRINT CHR$(26)
LOCATE 16, 10: PRINT " "
```

```
RETURN
```

```
80
FOR C = 8 TO 20
LOCATE C, 45: PRINT "          "
NEXT C
LOCATE 10, 45: PRINT "SE PUEDE CAMBIAR LA "
LOCATE 11, 45: PRINT "VELOCIDAD QUE VA DESDE"
LOCATE 12, 45: PRINT "2.4cm/Min A 73cm/MIN"
LOCATE 14, 45: PRINT "A 22.7MM/MIN  "
```

```
LOCATE 14, 10: PRINT " "
LOCATE 16, 10: PRINT CHR$(26)
LOCATE 18, 10: PRINT " "
```

```
RETURN
```

```
90
FOR C = 8 TO 20
LOCATE C, 45: PRINT "          "
NEXT C
LOCATE 10, 45: PRINT "SI DESEA SALIR "
LOCATE 11, 45: PRINT "DE ESTE PROGRAMA"
LOCATE 12, 45: PRINT "PRESIONE ENTER"
LOCATE 14, 45: PRINT "A 22.7MM/MIN  "
```

```
LOCATE 10, 10: PRINT " "
LOCATE 16, 10: PRINT " "
LOCATE 18, 10: PRINT CHR$(26)
LOCATE 20, 10: PRINT " "
```

```
RETURN
```

```

400 CLS
    GOSUB CUADRO
    LOCATE 15, 15: INPUT "CUANTAS VECES DEBE SUBIR Y BAJAR ", VUEL
    FOR N = 1 TO VUEL
    LOCATE 20, 20: PRINT "NUMERO DE VUELTAS ["; N; "]"
        FOR L = 1 TO J
            GOSUB 600
        NEXT L

```

```

    FIJO = 0
    RETRASO = 0

```

```

    FIJO = TIMER
    WHILE RETRASO < SGDO
        RETRASO = TIMER - FIJO

```

```

        LOCATE 3, 7
        PRINT "TIEMPO", INT(RETRASO) + 1

```

```

    WEND

```

```

        FOR L = 1 TO J
            GOSUB 500
        NEXT L
        NEXT N
        GOSUB 700
    RETURN

```

```

500 '*****MOTOR BAJANDO*****

```

```

    LOCATE 3, 2: PRINT STRING$(78, 4)
    LOCATE 4, 30: PRINT "DISPOSITIVO SUBIENDO"
    LOCATE 5, 2: PRINT STRING$(78, 4)

```

```

        OUT 888, 25
        FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 24
        FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 28
        FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 20
        FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 22
        FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 18

```

```

FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 19
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 17
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 0
RETURN

```

600 *****MOTOR BAJANDO*****

```

LOCATE 3, 2: PRINT STRING$(78, 4)
LOCATE 4, 30: PRINT "DISPOSITIVO BAJANDO    "
LOCATE 5, 2: PRINT STRING$(78, 4)

```

```

OUT 888, 17
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 19
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 18
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 22
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 20
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 28
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 24
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 25
FOR I = 1 TO VEL: NEXT I: OUT 888, 0
RETURN

```

700

```

DO
CLS
LOCATE 18, 20: PRINT "CAMBIAR VELOCIDAD (C)"
LOCATE 20, 20: INPUT "CONTINUAR (S/N) ", DE$: PRINT
IF DE$ = "c" OR DE$ = "C" THEN OPCION = 4: AYU = 1: GOTO OP
IF DE$ = "N" OR DE$ = "n" THEN GOTO MENU
IF DE$ = "S" OR DE$ = "s" THEN GOTO 400
LOOP UNTIL DE$ = "S" OR DE$ = "s" OR DE$ = "N" OR DE$ = "n"
RETURN

```

CUADRO:

```

CLS
*****CUADRO SUPERIOR*****
PRINT STRING$(80, 205)
LOCATE 23, 1: PRINT STRING$(80, 205)
LOCATE 1, 1: PRINT CHR$(201)
LOCATE 1, 80: PRINT CHR$(187)
LOCATE 23, 1: PRINT STRING$(80, 205)

```

```
LOCATE 23, 1: PRINT CHR$(200)
LOCATE 23, 80: PRINT CHR$(188)
FOR f = 2 TO 22
LOCATE f, 1: PRINT CHR$(186)
LOCATE f, 80: PRINT CHR$(186)
NEXT f
RETURN
```

APÉNDICE 2

ELIPSOMETRIA

1.- Polarización de la luz.

La polarización es una propiedad que es común a todos los tipos de ondas electromagnéticas, el modelo matemático de la luz polarizada requiere de 4 vectores de campo básicos para la completa descripción del fenómeno: el campo eléctrico \mathbf{E} , la densidad de desplazamiento eléctrico \mathbf{D} , el campo magnético \mathbf{H} y la densidad de flujo magnético \mathbf{B} . De estos cuatro vectores, el del campo eléctrico \mathbf{E} se ha escogido para definir el estado de polarización de las ondas, debido a que, cuando ellas interactúan con la materia, la fuerza ejercida sobre los electrones por el campo eléctrico es mucho más grande que la fuerza ejercida por el campo magnético de la onda. En general una vez que la polarización \mathbf{E} sea determinada, la polarización de los otros tres vectores de campo \mathbf{D} , \mathbf{H} y \mathbf{B} pueden ser determinados usando las ecuaciones de Maxwell junto con las ecuaciones constitutivas. Las ecuaciones de Maxwell y las relaciones constitutivas son:

$$\nabla \cdot \ddot{\mathbf{E}} = 0$$

$$\nabla \cdot \ddot{\mathbf{B}} = 0$$

$$\nabla \times \ddot{\mathbf{E}} + \frac{\partial \ddot{\mathbf{B}}}{\partial t} = 0$$

$$\nabla \times \ddot{\mathbf{B}} + \frac{\partial \ddot{\mathbf{E}}}{c \partial t} = 0$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

para el caso de elipsometría $\mu=1$ debido a que el rango de frecuencias que se trabajan (1.5 a 6 eV) no se presentan efectos magnéticos apreciables.

2.- Polarización elíptica.

Una onda de luz cuyo vector eléctrico traza una elipse en forma repetitiva es descrita como una polarización elíptica. Para la completa descripción de la polarización elíptica necesitamos conocer:

- 1) La orientación en el espacio del plano de polarización de la elipse.
- 2) La orientación de la elipse en este plano, su forma y el sentido en el cual ella es descrita.
- 3) La magnitud de la elipse.
- 4) La fase temporal.

3.- Polarización lineal y circular.

Los estados de polarización lineal y circular son casos especiales del estado de polarización elíptica y son generados cuando la excentricidad e toma los valores ± 1 y cero respectivamente. El valor de $e = +1$ corresponde al estado de polarización circularmente derecha, mientras que $e = -1$ corresponde al estado de polarización circularmente izquierda. Concluimos que los estados de polarización lineal (cuando \mathbf{E} y \mathbf{H} están en fase) y el de polarización circular (cuando \mathbf{E} y \mathbf{H} presentan diferencia de fase de 90° y tienen el mismo módulo) se pueden tomar como casos particulares de la polarización elíptica.

4.- Descripción matemática de las ondas electromagnéticas polarizadas.

La descripción matemática de la luz polarizada tuvo sus orígenes en 1852 con el trabajo de G. G. Stokes el cual introdujo 4 cantidades observables de la onda electromagnética y conocidos ahora como parámetros de Stokes; estos parámetros son cuadráticos en la intensidad del campo y pueden determinarse mediante medidas de la intensidad con la ayuda de polarizadores. Los parámetros de Stokes son S_0 , S_1 , S_2 y S_3 , definidos como:

$$S_0 = |E_x|^2 + |E_y|^2$$

$$S_1 = |E_x|^2 - |E_y|^2$$

$$S_2 = 2|E_x||E_y|\cos(\theta_y - \theta_x)$$

$$S_3 = 2|E_x||E_y|\sin(\theta_y - \theta_x)$$

donde E_x y E_y son las componentes ortogonales del campo eléctrico, θ_x y θ_y son las fases asociadas. El parámetro S_0 mide la intensidad relativa de la onda, S_1 nos proporciona la preferencia de la polarización lineal en x o y , S_2 la preferencia de la polarización a 45° y S_3 la preferencia de la polarización circular hacia la izquierda o derecha. Sus medidas determinan completamente el estado de polarización de la onda. El conjunto de parámetros de Stokes se puede representar como un vector columna de la forma:

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix},$$

dependiendo del tipo de luz que se está tratando se tendrán diferentes valores en las componentes del vector columna, en la **Tabla A2.1** se presentan los vectores de Stokes y Jones para algunos estados de polarización. Otra representación de la luz polarizada que complementa los parámetros de Stokes fue la realizada por R. Clark Jones; la técnica que desarrolló es aplicable solamente a ondas polarizadas, a este respecto también genera un vector columna representado en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix},$$

donde E_x y E_y son las componentes complejas de \mathbf{E} ; además de que, conociendo el campo eléctrico se puede conocer todo acerca del estado de polarización.

Estado de polarización	Vector de Stokes	Vector de Jones
Estado P horizontal	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
Estado P vertical	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
Estado P a 45°	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$
Estado P a -45°	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$
Estado R	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$
Estado L	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$

Tabla A2.1 Vectores de Stokes y Jones para algunos estados de polarización.

Otra de las formulaciones para la luz polarizada se debe a Hans Mueller quien diseñó un método de matrices par trabajar con los vectores de Stokes y comparte la cualidad de trabajar con los vectores de Jones. Las matrices de Mueller son de 4 X 4 para los vectores de Stokes y de 2 X 2 para los vectores de Jones. En la Tabla A2.2 se presentan las matrices de Mueller para los vectores de Jones.

Polarizador	Matriz de Jones	Matriz de Mueller
Lineal horizontal	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Lineal vertical	$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Lineal a 45°	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Lineal a -45°	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Circular R	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Circular L	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Tabla A2.2 Matrices de Jones y Mueller

5.- Reflexión y Transmisión de la luz.

Toda la teoría anterior nos servirá de base para un mejor entendimiento de la técnica elipsométrica, la que podemos definir como la medida del estado de polarización de una onda polarizada. La información de una muestra la obtendremos a través de la interacción onda-muestra la cual generalmente cambia el estado de polarización de la onda incidente.

Las medidas de los estados inicial y final de la onda incidente nos permitirá la determinación de las leyes de transformación de sistemas polarizados descritos por las matrices de Jones y Mueller.

La reflexión y transmisión entre dos medios diferentes, **Figura A2.1**, puede ser descrita por la propagación de ondas planas en medios isotrópicos absorbentes descritos por el índice de refracción complejo:

$$N = n - ik$$

donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción del medio. En el caso de la **Figura A2.1** tenemos asociados los índices de refracción complejos N_0, N_1 del medio 0 y 1 respectivamente.

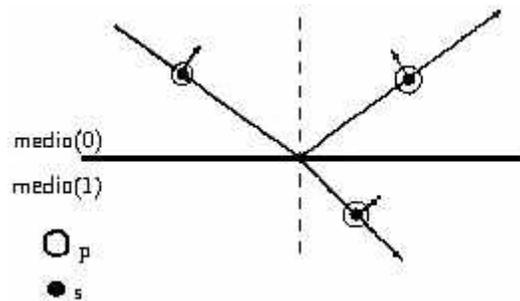


Figura A2.1. Reflexión y transmisión de una onda plana en la interface entre dos medios semi-infinitos.

En lo que sigue del presente apéndice vamos a denotar las cantidades asociadas al medio 0 con subíndice 0 y al medio 1 con el subíndice 1. Los ángulos ϕ_0 y ϕ_1 son los de incidencia y refracción, p y s son los ejes paralelos y perpendicular al plano de incidencia. La onda incidente del medio 0 origina una onda reflejada en el mismo medio y una transmitida en el medio 1. De un análisis de condiciones de frontera podemos hacer las siguientes observaciones: 1) Las ondas incidente y transmitidas se encuentran en un mismo plano llamado plano de incidencia (en este caso el plano de la hoja).

2) El ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. 3) Los ángulos de incidencia y refracción están relacionados por la ley de Snell:

$$N_0 \text{sen} \phi_0 = N_1 \text{sen} \phi_1$$

Para una amplitud y polarización dadas de la onda incidente, la amplitud y polarización de las ondas reflejada y transmitida pueden ser determinadas de la continuidad de las componentes tangenciales de los vectores de campo eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{H} a través de la interface. Es suficiente con determinar las amplitudes de las ondas reflejadas y transmitidas en términos de las polarizaciones p (paralela al plano de incidencia) y s (perpendicular al plano de incidencia) de la onda únicamente. Esto porque una onda polarizada arbitrariamente puede ser descompuesta en sus componentes p y s , y tratadas separadamente sin que los resultados finales sean afectados.

Si (E_{ip}, E_{is}) , (E_{rp}, E_{rs}) y (E_{tp}, E_{ts}) son las amplitudes complejas de las componentes de los vectores eléctricos de la onda incidente (i), reflejada (r) y transmitida (t) respectivamente en base a ellos podemos obtener las siguientes relaciones.

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1}$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1}$$

$$\frac{E_{ip}}{E_{is}} = t_p = \frac{2N_0 \cos\phi_0}{N_1 \cos\phi_0 + N_0 \cos\phi_1}$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = t_s = \frac{2N_0 \cos\phi_0}{N_0 \cos\phi_0 + N_1 \cos\phi_1}$$

Las ecuaciones anteriores son llamadas coeficientes de Fresnel para la reflexión y transmisión de las polarizaciones p y s , estas ecuaciones dependen de los índices de refracción de los medios y de los ángulos asociados a ellos. Sin embargo podemos hacer uso de la ley de Snell de forma que sólo necesitemos los ángulos de incidencia ϕ_0 y refracción ϕ_1 .

Cuando tenemos una onda incidente, la polarización de la onda reflejada y transmitida podría ser diferente de la onda incidente, este cambio de polarización toma lugar cuando el valor absoluto de los coeficientes de Fresnel de reflexión (r_p, r_s) o de refracción (t_p, t_s) son diferentes.

La reflexión elipsométrica es una técnica basada en las medidas de los estados de polarización de las ondas incidente y reflejada, conduciendo a la determinación de la razón entre los coeficientes de reflexión definida como:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}$$

donde r_p y r_s son las reflectancias complejas paralela y perpendicular respectivamente al plano de incidencia. La función ρ conviene definirla en la forma:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

donde Ψ y Δ son llamados ángulos elipsométricos y determinan los cambios diferenciales en la amplitud y fase de la onda reflejada. La razón de los coeficientes de Fresnel que definen la función elipsométrica ρ es la cantidad medida por el elipsometro. Es conveniente ahora hacer modificaciones a la ecuación para ρ para obtener una expresión que conduzca a la determinación de la función dieléctrica.

Si sustituimos la forma específica de los coeficientes de Fresnel en la expresión para la función elipsométrica obtenemos:

$$N_1 = N_0 \tan \phi_0 \left(1 - \frac{4\rho}{(1 + \rho)^2} \text{sen}^2 \phi_0 \right)$$

lo que nos muestra que el índice de refracción del medio 1 puede ser determinado si conocemos únicamente el índice de refracción del medio 0 y la razón ρ . Otras cantidades interesantes son las reflectancias R_p y R_s definidas como:

$$R_p = |r_p|^2$$

$$R_s = |r_s|^2$$

las cuales nos dan la fracción de la intensidad total de la onda plana incidente que aparece en la onda reflejada para las polarizaciones s y p .

6.- Descripción del modelo ambiente-película-sustrato.

El modelo para describir una película delgada esta representado en la **Figura A2.2**, se muestra un esquema donde aparecen 3 medios: ambiente(0)-película(1)-sustrato(2).

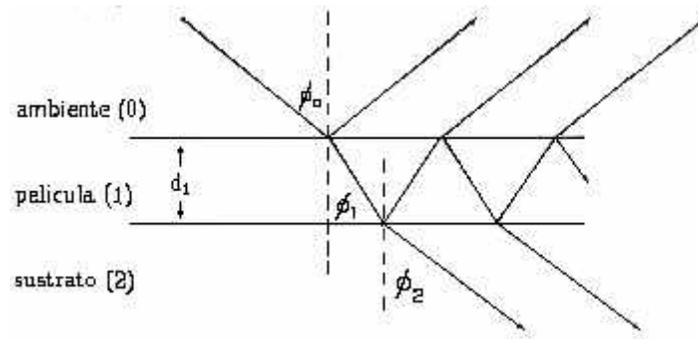


Figura A2.2. Reflexión y transmisión de una onda plana para un sistema ambiente(0)-película(1)-sustrato(2)

En la figura anterior d_1 representa el espesor de la película, ϕ_0 el ángulo de incidencia en el ambiente, ϕ_1 y ϕ_2 son los ángulos de refracción respectivos de la película y el sustrato.

Nuestro objetivo es relacionar la onda reflejada con la onda incidente, lo cual se realizará utilizando los coeficientes de Fresnel, para ello denotaremos a dichos coeficientes en las interfaces 0-1 y 1-2 como r_{01} y r_{12} respectivamente. Adaptando los coeficientes de Fresnel calculados en la sección 5 del presente apéndice al sistema ambiente-película-sustrato obtenemos:

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos\phi_0 - N_0 \cos\phi_1}{N_1 \cos\phi_0 + N_0 \cos\phi_1}$$

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos\phi_1 - N_1 \cos\phi_2}{N_2 \cos\phi_1 + N_1 \cos\phi_2}$$

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos\phi_0 - N_1 \cos\phi_1}{N_0 \cos\phi_0 + N_1 \cos\phi_1}$$

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos\phi_1 - N_2 \cos\phi_2}{N_1 \cos\phi_1 + N_2 \cos\phi_2}$$

donde los subíndices s y p se refieren nuevamente a una polarización paralela o perpendicular de la onda, mientras que el cambio de fase lo denotaremos como β y se define como:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) \left(N_1^2 - N_0^2 \text{sen}^2\phi_0 \right)^{1/2}.$$

Los tres ángulos ϕ_0 , ϕ_1 y ϕ_2 están relacionados por la ley de Snell:

$$N_0 \text{sen}\phi_0 = N_1 \text{sen}\phi_1 = N_2 \text{sen}\phi_2.$$

Usando la ley de Snell en las expresiones para r_{01p} , r_{12p} , r_{01s} y r_{12s} estas pueden ser reescritas en términos de los ángulos para ello usaremos:

$$\cos\phi_1 = \sqrt{1 - \frac{1}{\epsilon_1} \text{sen}^2\phi_0}$$

$$\cos\phi_2 = \sqrt{1 - \frac{1}{\epsilon_2} \text{sen}^2\phi_0},$$

además de la relación entre el índice de refracción y la función dieléctrica

$$N_1 = \sqrt{\epsilon_1}$$

$$N_2 = \sqrt{\epsilon_2}$$

obtenemos los coeficientes de reflexión (R) en términos de los coeficientes de reflexión de Fresnel cuya expresión es:

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-2i\beta}}$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-2i\beta}}$$

Estas ecuaciones son válidas cuando la onda incidente es linealmente polarizada paralela (p) o perpendicular (s) al plano de incidencia. Las ecuaciones anteriores son la base de la reflexión y transmitancia elipsométrica en un sistema ambiente-película-sustrato donde un cambio de polarización toma lugar en la reflexión y transmisión debido a la diferencia en la amplitud y cambio de fase experimentados por las componentes p y s . Para medidas de la polarización incidente y reflejada se utilizó la función elipsométrica definida como la razón

$\rho = R_p/R_s = \tan\Psi e^{i\Delta}$ la cual es una cantidad compleja, por esta razón se presenta una gráfica ilustrativa en la **Figura A2.3** donde se muestra la parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ en el rango de 1.5 eV a 6 eV de 3 ejemplos de Silicio depositado por diferentes técnicas cuyo resultado es C-Si (cristalino) y a-Si (amorfo) depositado a 600 C por vapor químico y por CVD.

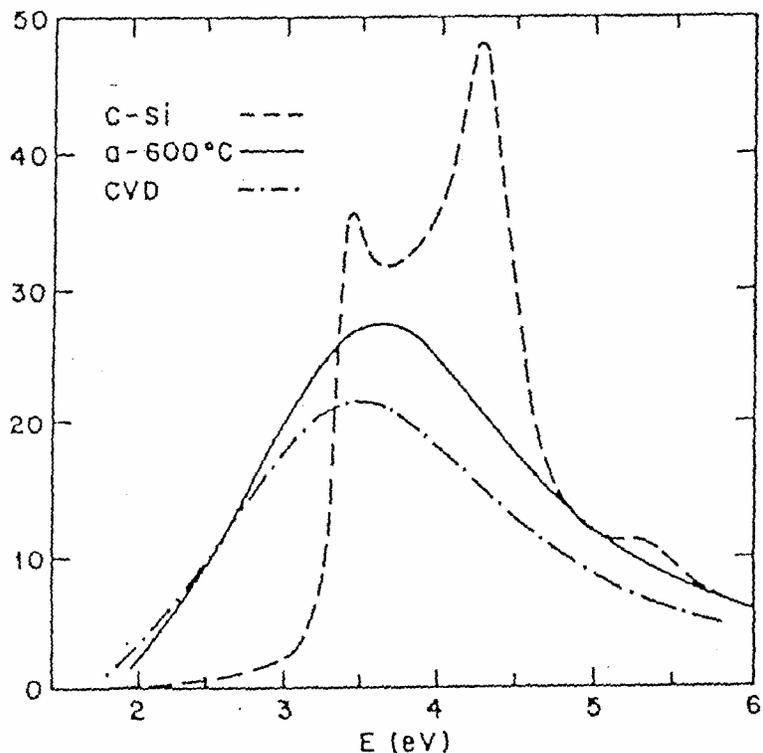


Figura A2.3 Gráfica de la función dieléctrica ϵ en función de la energía e la luz incidente para el Silicio amorfo y cristalino.

Los dos depósitos amorfos muestran únicamente un pico cerca de 3.5 eV, en cambio el Si cristalino muestra dos picos cerca de 3.4 eV y otro en 4.2 eV. Como la función dieléctrica ϵ es definida como el momento dipolar por unidad de volumen, sugiere que ambos materiales amorfos son básicamente los mismos pero difieren únicamente en la densidad de tipo de polarización. La determinación de la información microestructural de las propiedades ópticas llega a ser posible debido a que la respuesta dieléctrica individual de las diferentes

regiones del espectro electromagnético es conservada en la escala microestructural. En el rango espectral UV-VIS la contribución dominante de ϵ llega a ser la polarización, la cual es determinada por el tipo de átomos presentes en el material, sus condiciones de frontera y la densidad.

7.- Descripción de un sistema elipsométrico.

El sistema elipsométrico como el utilizado para el presente trabajo de investigación es como el que aparece en **la Figura A2.4**, a continuación se presenta una descripción de las partes que lo constituyen.

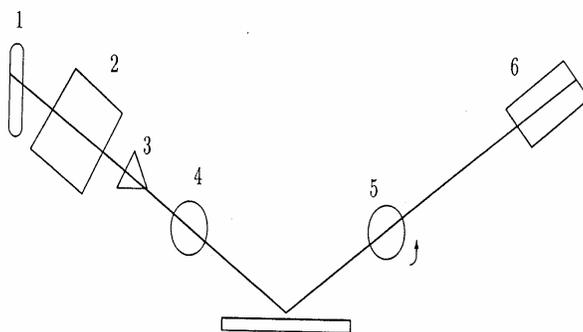


Figura A2.4. Sistema elipsométrico

La lámpara (1) es del tipo fuente compacta de arco. Consiste de un bulbo de cuarzo transparente de forma más o menos esférico, en algunos casos el bulbo de cuarzo es sellado dentro de un bulbo de vidrio largo el cual es llenado con un gas inerte, en nuestro caso con Xenón-Mercurio. Tiene un par de electrodos relativamente cercanos (desde 1 mm a alrededor de 1 cm), es por eso que algunas veces se refiere a esta lámpara con el término de “lámpara de arco-corto”. Utilizando el gas o vapor con el que es llenado, es como toma lugar la descarga del arco cargando eléctricamente un extremo de arco de lo cual resulta una alta luminosidad. Es necesario aplicar un pulso de ignición de alto voltaje, y un equipo

auxiliar para limitar la corriente durante la operación. La lámpara que se utilizó para hacer la mediciones fue de 75 W aunque esta varia dependiendo de la longitud de onda.

Un monocromador (2) consta básicamente de una rejilla de difracción cuya función es separar la luz en sus diferentes longitudes de onda.

Un colimador (3) consta de un juego de lentes cuya función desde el punto de vista geométrico, que los rayos de luz emerjan paralelos entre ellos.

El polarizador (4) y el analizador (5) son prismas de cuarzo, la función de ambos es la de polarizar la luz, el primero polarizar la luz a la salida del monocromador y el segundo polarizar la luz que refleja la muestra.

El detector (6) es un fotomultiplicador encargado de medir las intensidades de la luz a la salida del analizador.

8.- Análisis matricial del sistema elipsométrico.

Una forma en que podemos hacer un análisis de las medidas elipsométricas es utilizando las matrices de Mueller, esto se hace mediante la representación del haz por los vectores de Stokes, mientras que sus cambios en el estado de polarización se representan por las matrices de Mueller. En este caso el arreglo elipsométrico se encuentra representado en la **Figura A2.5** y haremos el análisis en forma matricial.

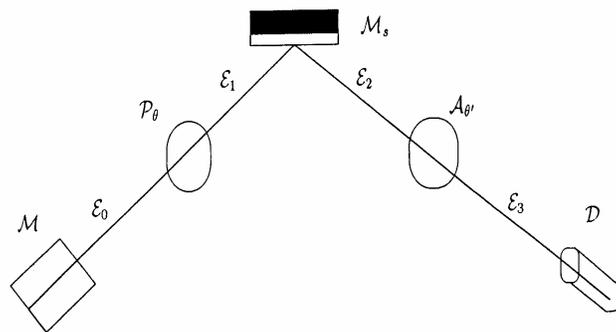


Figura A2.5. Representación de un sistema elipsométrico donde se muestran los cambios de polarización de la luz.

Cuando la luz sale de la lámpara el haz no está polarizado (\mathcal{E}_0), cuando pasa por el polarizador el haz cambia a un estado polarizado (\mathcal{E}_1), luego incide sobre la muestra y generalmente el haz es reflejado con una polarización diferente (\mathcal{E}_2), por última vez el haz es cambiado (\mathcal{E}_3) en el analizador, para dirigirse al detector el cual únicamente mide intensidades. En forma matricial el proceso se representa de la siguiente forma: Cuando el haz que sale del monocromador (\mathcal{E}_1) es transformado al pasar por el polarizador es un proceso que podemos expresar como:

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{P}_\theta \mathcal{E}_0$$

donde P_θ es una matriz de 4 X 4 que nos transforma el vector E_0 a E_1 y P_θ tiene la forma:

$$P_\theta = R(\theta)P_0R(-\theta)$$

donde $R(\theta)$ es la matriz de transformación dada por

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_{2\theta} & s_{2\theta} & 0 \\ 0 & -s_{2\theta} & c_{2\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

donde $c_{2\theta} = \cos(2\theta)$ y $s_{2\theta} = \sin(2\theta)$. Además en la ecuación para P_θ , P_0 es la matriz que nos representa el estado de polarización lineal horizontal de la onda dada por la matriz:

$$P_0 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

La transformación que sufre el haz E_1 al salir de la muestra lo representaremos usando la matriz M_s en la forma

$$E_2 = M_s E_1$$

donde M_s es la matriz que representa la muestra dada como

$$M_s = A(J_s \otimes J_s)A^{-1}$$

donde J_s es la matriz de Jones y representa la interacción de la onda con la superficie plana reflejante con reflectividad r_p y r_s que tiene la forma:

$$J_s = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix},$$

además r_p y r_s están dados por los coeficientes de Fresnel, y A es la matriz de transformación de vectores de Jones a vectores de Stokes dada por

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -i & -i & 0 \end{pmatrix}.$$

La última transformación del haz E_2 es cuando pasa por el analizador y se representa

$$E_3 = A_\theta E_2$$

donde A_θ es la matriz de 4 X 4 que representa la transformación del haz dada por

$$A_\theta = R(\theta) A_0 R(-\theta)$$

donde A_0 tiene la misma forma que P_0 . Si ahora sustituimos en la ecuación para E_3 obtenemos

$$E_3 = A_\theta M_s P_\theta E_1,$$

donde realizando las operaciones necesarias y simplificando obtenemos el vector de Stokes del haz que llega al detector dado por:

$$E_3 = \frac{I_0}{8} \begin{pmatrix} r_p r_p^* (1 + c_{2\theta}) + r_s r_s^* (1 - c_{2\theta}) + [r_p r_p^* (1 + c_{2\theta}) + r_s r_s^* (1 - c_{2\theta})] c_{2\theta} + \\ + (r_p r_s^* + r_s r_p^*) s_{2\theta} s_{2\theta} \\ [r_p r_p^* (1 + c_{2\theta}) + r_s r_s^* (1 - c_{2\theta})] c_{2\theta} + [r_p r_p^* (1 + c_{2\theta}) + r_s r_s^* (1 - c_{2\theta})] c_{2\theta}^2 + \\ + (r_p r_s^* + r_s r_p^*) s_{2\theta} s_{2\theta} c_{2\theta} \\ - [r_p r_p^* (1 + c_{2\theta}) + r_s r_s^* (1 - c_{2\theta})] s_{2\theta} + [r_p r_p^* (1 + c_{2\theta}) - r_s r_s^* (1 - c_{2\theta})] c_{2\theta} s_{2\theta} - \\ - (r_p r_s^* + r_s r_p^*) s_{2\theta} s_{2\theta}^2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Ahora recordemos que el detector solo mide intensidades y de acuerdo con el vector de Stokes lo que se está midiendo corresponde al primer elemento del vector, esto es S_0 , por lo tanto, la intensidad luminosa que llega al detector es

$$I = \frac{I_0}{8} r_p r_p^* (1 + c_{2\theta}) + r_s r_s^* (1 - c_{2\theta}) + [r_p r_p^* (1 + c_{2\theta}) + r_s r_s^* (1 - c_{2\theta})] c_{2\theta} + (r_p r_s^* + r_s r_p^*) s_{2\theta} s_{2\theta}'$$

si ahora simplificamos este elemento obtenemos:

$$I = \frac{I_0}{8} \left[2 \left(|r_p|^2 c_{2\theta}^2 + |r_s|^2 s_{2\theta}^2 \right) + 2 \left(|r_p|^2 c_{2\theta}^2 - |r_s|^2 s_{2\theta}^2 \right) c_{2\theta}' + 2 \operatorname{Re}(r_p r_s) s_{2\theta} c_{2\theta}' \right]$$

o bien reescribiendo la ecuación anterior como

$$I = \frac{I_0}{4} (\bar{I} + I_c c_{2\theta}' + I_s s_{2\theta}')$$

donde

$$\bar{I} = \frac{I_0}{4} \left(|r_p|^2 \cos^2 \theta + |r_s|^2 \operatorname{sen}^2 \theta \right)$$

$$I_c = \frac{I_0}{4} \left(|r_p|^2 \cos^2 \theta - |r_s|^2 \operatorname{sen}^2 \theta \right)$$

$$I_s = \frac{I_0}{4} \left(\operatorname{Re}(r_p \| r_s) \operatorname{sen} 2\theta \right)$$

donde \bar{I} es el flujo incidente promedio sobre el detector y los coeficientes I_c e I_s son funciones de los parámetros del sistema. El flujo incidente sobre el detector se convierte en una señal eléctrica que pasa por un analizador de espectros (analizador de frecuencias) con el cual se determinan experimentalmente los coeficientes de Fourier α y β y las componentes del flujo incidente sobre el detector I_0 , I_c e I_s , ambos están relacionados como:

$$\alpha = \frac{I_c}{\bar{I}}$$

$$\beta = \frac{I_s}{\bar{I}},$$

estas ecuaciones y la definición de la función elipsométrica $\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$ permiten expresar los ángulos elipsométricos Ψ y Δ en términos de los coeficientes de Fourier α y β en la forma:

$$\tan \Psi = |\tan \theta| \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}}$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}$$

Finalmente la reflectancia compleja y la función dieléctrica compleja ε de una superficie reflejante isotrópica uniforme en contacto con el medio ambiente cuya función dieléctrica es ε_a , están relacionadas por

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_a} = \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \sin^2 \phi_0 \tan^2 \phi_0 + \sin^2 \phi_0$$

donde ϕ_0 es el ángulo de incidencia y ε es la función dieléctrica desconocida de la película.

Finalmente una descripción de la tarea que realiza el elipsómetro es la siguiente:

La luz de la lámpara de Xe-Hg llega a un monocromador que separa la luz en sus longitudes de onda, a su vez el monocromador es controlado por la computadora que permite seleccionar la longitud de onda que sale del monocromador. Este haz pasa por un colimador y llega al polarizador, el cual también es controlado por la computadora, de tal forma que el ángulo de polarización del haz emergente es determinado con una precisión de 0.015° . El haz llega a la muestra donde es reflejada, aquí conocemos el ángulo con el que incide el haz, el cual cambia su estado de polarización de la luz después de ser reflejada por la muestra. Finalmente la señal llega al detector misma que es amplificada y llevada a un osciloscopio para apreciar la calidad de la señal que se está recibiendo; tal proceso es llevado a cabo mediante un amplificador sensitivo de fase (lock-in) y por un analizador de

espectros donde se filtra la luz además de realizarse el análisis de Fourier. Los datos obtenidos son llevados a la computadora.

APÉNDICE 3

ACERCA DE LA TEORIA DE MEDIOS EFECTIVOS

1.- La ecuación de Clausius-Mossotti.

La teoría de medios efectivos tiene como finalidad relacionar las cantidades macroscópicas y algunos de los parámetros microestructurales del medio, a continuación se hará una descripción estableciendo primero la ecuación de Clausius-Mossotti [194].

Consideraremos cantidades idénticas con polarizabilidad α situadas en las posiciones \mathbf{R}_i en una red cúbica simple. Para establecer una relación entre la polarizabilidad α y la constante dieléctrica macroscópica ϵ , es necesario conocer el campo microscópico $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ y la distribución dipolar $\mathbf{p}(\mathbf{r})$. Una vez conocidos éstos se obtienen los promedios espaciales de donde resultan el campo macroscópico \mathbf{E} y la polarización \mathbf{P} , de aquí la relación entre ϵ y α . Al aplicar un campo incidente \mathbf{E}_0 a la red se induce un momento dipolar $\mathbf{p}_i = \alpha \mathbf{e}(\mathbf{R}_i)$, en cada entidad. El campo total es la suma:

$$\ddot{e}(\vec{r}) = \ddot{E}_0 + \sum_i \ddot{E}_{dip}(\vec{r} - \vec{R}_i),$$

donde

$$E_{dip}(\vec{r}) = \frac{3(\ddot{p} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2 \ddot{p}}{r^5}; r = |\vec{r}|$$

es el campo producido por un dipolo.

La suma se extiende sobre todos los puntos \mathbf{R}_i de la red y la prima que aparece en la sumatoria excluye el caso $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$.

Como la expresión es válida para cualquier punto, sin pérdida de generalidad se puede considerar $\mathbf{r} = 0$ con lo que se obtiene:

$$\ddot{e}(0) = \ddot{E}_0 + \sum_i \ddot{E}_{dip}(-\vec{R}_i)$$

como el modelo es para una red cúbica simple, esta suma es cero y por lo tanto:

$$\ddot{e}(0) = \ddot{E}_0,$$

y la expresión para \mathbf{p} es

$$\ddot{p}(\vec{r}) = \sum_i \alpha \ddot{E}_0 \delta(\vec{r} - \vec{R}_i).$$

Para obtener los promedios macroscópicos para \mathbf{E} y \mathbf{P} se tiene:

$$\ddot{P} = \frac{1}{V} \int d^3 r \sum_i \alpha \ddot{E}_0 \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) = n \alpha \ddot{E}_0,$$

donde n es la densidad de dipolos.

$$\ddot{E} = \frac{1}{V} \int d^3 r \ddot{E}_0 + \frac{1}{V} \int d^3 r \sum_i \ddot{E}_{dip}(\vec{r} - \vec{R}_i),$$

la integral del campo dipolar es $(-4/3)\pi\mathbf{P}$ con lo cual obtenemos:

$$\ddot{E} = \ddot{E}_0 - \frac{4}{3}\pi\ddot{P} = \ddot{E}_0 - \frac{4}{3}\pi n \alpha \ddot{E}_0 = \ddot{E}_0 \left(1 - \frac{4}{3}\pi n \alpha\right).$$

La ecuación anterior puede ahora compararse con la relación constitutiva:

$$\ddot{D} = \epsilon \ddot{E} = \bar{E} + 4\pi\ddot{P}.$$

Para obtener:

$$\epsilon \left(1 - \frac{4}{3}\pi n \alpha\right) = \left(1 - \frac{4}{3}n \alpha\right) + 4\pi n \alpha,$$

haciendo los arreglos correspondientes a la ecuación anterior obtenemos:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3}\pi n \alpha,$$

la ecuación anterior es debida a Clausius-Mossotti, de ella nos valdremos para obtener una de las aproximaciones usadas en el presente trabajo.

2.- La aproximación de Maxwell-Garnett.

La aproximación de medio efectivo más simple se puede obtener del desarrollo de la ecuación de Clausius-Mossotti, suponiendo que la entidad polarizable es una esfera de función dieléctrica ϵ_a y radio r_a , la cual, de acuerdo con la electrostática, tiene una polarizabilidad α dada por:

$$\alpha = \frac{(\epsilon_a - 1)r_a^3}{(\epsilon_a + 2)},$$

con lo que la ecuación de Clausius-Mossotti queda como:

$$\frac{\langle \epsilon \rangle - 1}{\langle \epsilon \rangle + 2} = f_a \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2}$$

donde

$$f_a = \frac{4}{3V} \pi n r_a^3$$

es la fracción de volumen ocupado por el material de función dieléctrica ϵ_a y debido a la incorporación de dos diferentes tipos de materiales para que el modelo permita la medición de una función dieléctrica promedio $\langle \epsilon \rangle$. Si en lugar del vacío se tiene un medio de función dieléctrica ϵ_b se tiene la relación:

$$\frac{\langle \epsilon \rangle - \epsilon_b}{\langle \epsilon \rangle + 2\epsilon_b} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b},$$

ecuación debida a Maxwell-Garnett.

3.- La aproximación de Lorentz-Lorenz.

La aproximación de Lorentz-Lorenz es desarrollada originalmente para una mezcla de puntos dipolares en un material, se parte de la ecuación de Clausius-Mossotti, con una polarizabilidad promedio dada por la expresión:

$$\frac{4}{3}\pi\alpha = \frac{4}{3}\pi n_a \alpha_a + \frac{4}{3}\pi n_b \alpha_b + \dots = \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2}$$

por lo tanto la ecuación anterior queda como:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_a \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} + f_b \frac{\epsilon_b - 1}{\epsilon_b + 2} + \dots$$

En el presente texto la aproximación de Lorentz-Lorez es usada para calcular el porcentaje de la fase densa de la matriz de titania y después calcular la porosidad del material.

4.- La aproximación de Forouhi-Bloomer.

Originalmente la aproximación de Forouhi-Bloomer [174] es desarrollada para calcular la parte imaginaria k del índice de refracción complejo $N = n - ik$ en materiales semiconductores amorfos y dieléctricos amorfos. La aproximación de Forouhi-Bloomer tiene por objetivo describir simultáneamente el índice de refracción n y el coeficiente de extinción k mediante un modelo con cinco parámetros de ajustes. Los modelos anteriores a al Forouhi-Bloomer se inician con el modelo de Tauc [195] para describir mediante la expresión

$$w^2 \epsilon^2 = (y w - E_g)^2$$

que describe la absorción de un semiconductor amorfo donde $\hbar w$ denota la energía del fotón incidente, E_g es la energía del ancho de banda prohibido óptico y ϵ_2 la parte imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$, además de que $\epsilon = N^2$.

Por otra parte es conocido que el coeficiente de absorción α está relacionado por la expresión:

$$\alpha = \frac{2wk}{c},$$

mismo que puede ser dividido en dos partes [196-199], para $\alpha > \alpha_c$, existen diferentes variaciones para describir la absorción de semiconductores y dieléctricos amorfos, la expresión para ϵ_2 tiene la forma:

$$\epsilon_2 \propto \frac{(y\omega - E_g)^m}{(y\omega)^2},$$

con $m = 2$ ó 3 , expresión que también se puede expresar para k en la forma:

$$k = A_1 \frac{(y\omega - E_g)^m}{(y\omega)^2},$$

y además asumiendo que n es efectivamente una constante y que $\epsilon_2 = 2nk$.

Para el caso en que $\alpha < \alpha_c$ tenemos la expresión para k en la forma:

$$k = A_2 \frac{\exp[(y\omega - E_0)/\Gamma]}{y\omega}$$

donde E_0 es una constante comparable con E_g y Γ es la dependencia con la temperatura.

El siguiente modelo es que introduce Sellmeier [199-202] la dependencia espectral de n pero independiente de k dada por la ecuación:

$$n^2(\lambda) = c_1 + \frac{c_2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0},$$

donde c_1 , c_2 y λ_0 son constantes elegidas para ajustar los datos experimentales.

Elegir un modelo que trate todos los parámetros de ajuste desarrollados por los modelos descritos en la presente sección no existe, representa hacer ajustes con nueve cantidades que son: α_c , m , A_1 , E_g , E_0 , Γ , c_1 , c_2 y λ_0 . Tal proceso no ha sido desarrollado a la fecha pero el modelo de Forohui-Bloomer representa derivar las relaciones de dispersión para $n(E)$ y $k(E)$ con sólo cinco parámetros de ajuste. El modelo se deriva de las relaciones de Kramers-Kronig para obtener:

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}$$

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C}.$$

Donde los parámetros de ajuste son A , B y C relacionados con las propiedades del material, E_g es el ancho de banda prohibido, $n(\infty)$ es el límite superior de índice de refracción y B_0 y C_0 son cantidades que dependen de los parámetros de ajuste .

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. J. Ebelmen, Ann., **57**, 331 (1846).
- [2] W. Geffcken and E. Berger, Patente Alemana 736 411 (Mayo 1939).
- [3] S. Komarneni, S. Sakka, P. P. Pule and R. M. Laine Eds., "Sol-Gel Síntesis and Processing", Ceramic Transactions, Vol. 95, Teh american Ceramic Society (1998).
- [4] K. S. Mazdhyasni, R. T. Dollof and J. S. Smith, "Preparation of high-purity submicron barium titanate powders", Journal of the american Ceramic Society, **52**, 523-526 (1969).
- [5] R. Roy, "Gel route to homogeneous glass preparation", Journal of the American Ceramic Society, **52**, 344 (1969).
- [6] H. Dislich, "New routes to multicomponent oxide glasses", Angewandte CEIME, International Edition, **10**, 363-370 (1971).
- [7] S. Sakka, K. Kamiya and I. Yamanaka, "Non-crystalline solids of the TiO_2 - SiO_2 and Al_2O_3 - SiO_2 systems formed from Alcoxides", 44-48 in Proceedings of the tenth international congress on glass, Kyoto, Volume 13, (1974).
- [8] "Glasses and glass ceramics from geles", Proceedings of the International Workshop on glasses and glass ceramics of Non-Crystalline Solids, **48**, 1-230 (1982).
- [9] K. Sussa, I. Matsuyama, S. Sato and T. Suganuma, "New optical fiber fabrication method", Electronics Letters, **18**, 499-500 (1982).
- [10] T. Hamasaki, K. Eguchi, Y. Koyanagi, A. Matsumoto, T. Utsunomiya and K. Koba, "Preparation and characterization of machinable mica glass-ceramics by the Sol-Gel preces", Journal of the American Ceramic Society, **71**, 1120-1124 (1988).

- [11] Y. Shinohara, M. Hirai and M. Ono, “ Applications of Ultrathin alumina substrates”, 481-487, *Advanced in Ceramics*, Vol **26**, The American Ceramic Society (1989).
- [12] M. Yamane and M. Inami, “Variable Refractive Index Systems by Sol-Gel Process”, *Non-Crystalline Solids*, **147 & 148**, 606-613 (1992).
- [13] S. Ogiwara and K. Kinugawa, “Transparent In_2O_3 conducting coating films prepared by thermal decomposition of Indium Acetyl Acetate”, *Journal of Ceramic Society of Japan*, **90**, 157-163 (1982).
- [14] N. Thoge, A. Matsuda, T. Minami, Y. Matsuno, S. Katayama and Y. Ikeda, “ Fine-Patterning on glass substrates by the Sol-Gel method”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**, 501-505 (1988).
- [15] A. Hattori, K. Makita and S. Okabayashi, “development of HUD Combiner for automotive windshield application”, 272-282 in *SPIE Vol 1168*, *Current Developments in Optical Engineering of Commercial Optics* (1989).
- [16] S. Yamasaki, H. Inaba, H. Saki, M. Tatsumisago, N. Tohge and T. Minami, “ Water-repellent coatings on glass substrates by the Sol-Gel process”, 291-295 in *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31-C, Vol **7** (Proceedings of XVI International Congress on glass) (1982).
- [17] F. Ginji, T. Yoneda and T. Morimoto, “ Novel functioning of glass by wet coating process: Part (I) Water-Repellent glass”, *New Glass* **11** [4] 49-56 (1996).
- [18] H. Tomonaga and T. Morimoto, “ New functioning of glass by wet coating process: Part (II) Ultraviolet rays Shielding glass”, *New Glass* **12** [1] 61-67 (1997).

- [19] M. Murakami, K. Izumi, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge and T. Minami, "SiO₂ coating on stainless steel sheets from CH₃Si(OC₂H₅)₃", Journal of Ceramic Society of Japan, **97**, 91-94 (1989).
- [20] L. L. Hench and D. R. Ulrich, Eds. *Ultrastructure Processing of Ceramic, Glasses, and Composites*, John Wiley & Sons, Inc. (1984).
- [21] S. Horikiri, "Alumina fibers and their applications", *Ceramics*, **19** 194-200 (1984)
- [22] N. Taneda, K. Matsusaki, T. Arai, T. Mukaiyama and M. Ikemura, "Properties and applications of silica fiber by Sol-Gel Process", Reports of Research Laboratory of Asahi Glass Company, **38** 309-318 (1988).
- [23] K. Toda and T. Adachi, "Silica Spacers", *Electronics Materials*, June 1996, 54-58 (1996).
- [24] T. Umeda, H. Kukuza and S. Sakka, "Fabrication of YBa₂Cu₃O_{7-x} fibers by the Sol-Gel method", *Advanced Ceramic Materials*, **3**, 520-522 (1988).
- [25] S. Hirano and K. Kato, "Preparation of Crystalline LiNbO₃ films with preferred orientation by hydrolysis of metal alcoxide", *Advanced Ceramic Materials*, **3**, 503-506 (1988).
- [26] M. Nogami, K. Nagasaka and E. Kato, "Preparation of small particles size semiconducting CdS doped silica glasses by the Sol-Gel Process", *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, 2097-2099 (1990).
- [27] M. Nakamura, H. Nasu and K. Kamiya, "Preparation of organic dye doped SiO₂ gels by the Sol-Gel process and evaluation of their optical non linearity", *Journal of Non Crystalline Solids*, **135**, 1-7 (1991).

- [28] S. Vargas-Muñoz, “Modificación de las temperaturas de transición de fase y procesos de cristalización inducidos por laser en titania dopada con diferentes cationes”, Tesis de Maestría en Ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, (1996).
- [29] <http://www.solgel.com>
- [30] Yet-Ming Chiang, D. Birnie III and W. D. Kingery, “Physical Ceramics, principles for ceramic science and engineering”, The MIT series in materials science and engineering, John Wiley and Sons, Inc. (1997).
- [31] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, “Electrochromism: Fundamentals and Applications, VCH, Weinheim (1995).
- [32] <http://dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2/electr.html>
- [33] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, “Semiconducting transparent thin films”, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1995).
- [34] H. A. Bullen and S. J. Garrett, “TiO₂ Nanoparticle array prepared using a nonosphere lithography technique”, Nano Letters, Vol 2, No 7, 739-745 (2002).
- [35] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, x. Zhao and Y. Tang, “Electrochemically induced Sol-Gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires”, Nano Letters, Vol 2, No7, 717-720 (2002).
- [36] W. Kern, “Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology”, RCA Review (1970).
- [37] T. López y A. Romero, “El proceso sol-gel”, Contactos, Universidad Autónoma Metropolitana, No. 6, Mayo-Agosto (1992).
- [38] W. R. Birch, “Coatings: an introduction to the cleaning procedures”, <http://www.solgel.com/articles/June00/Birch/cleaning> .

- [39] A. Giseppi-Elie, "Cleaning and Surface activation of microfabricated interdigitated microsensors electrodes (IMEs), planar metal electrodes (PMEs), independently addressable microband electrodes (IAMEs), and E'Chem "Cell-On-A-Chip", An ABTECH Application note, <http://www.abtechsci.com> .
- [40] H. Schmidt and M. Mennig, "Wet coating technologies for glass", <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm> .
- [41] L. D. Landau and B. G. Levich, Acta Physiochim, U. R. S. S., 17, 42-54 (1942).on-Crystalline Solids, 82, 366-372 (1986).
- [42] I. Strawbridge and P. F. James, J. of Non Crystalline Solids, 82, 366-372 (1986).
- [43] E. Haro-Poniatowski, R. Rodríguez-Talavera, M. de la Cruz-Heredia, O. Cano-Corona and R. Arroyo-Murillo, *Crystalization of nanosized titania particles prepared by the Sol-Gel process*, *J. Mater. Res.*, **9**, No. 8, August (1994).
- [44] A. Huignard, T. Gacoin and J. P. Boilot, Chem. Of Materials, 12(4), 1090 (2000).
- [45] <http://www.solgel.com/articles/Sep00/Huignard.htm>.
- [46] M. Cotorogea, "Modeling and design of an EDFA operating in the tirad optical window for the application in a repeater station", 1st Partial Report, Communications Departament, Electrical Research Institute, Cuernavaca Morelos, June 1994.
- [47] C. R. Giles and E. Desurvire, "Modeling Erbium-Doped Fiber Amplifiers", *J. Of Lightware Technology*, 9, 271-283 (1991).
- [48] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, "Optical properties of colorants or luminescent species in sol-gel glasses, Structure and bonding", Springer-Verlag, 77, 207-256 (1992).
- [49] R. Reisfeld, "Smart optical materials by sol-gel method", http://www.solgel.com/articles/Sep01/ren_recompl.htm.

- [49] R. Reisfeld and G. Seybold, "Stable solid-state tunable lasers in the visible", *J. Luminescence*, 48 & 49, 898-900 (1991).
- [50] S. Bachir, C. Sandouly, J. Kossanyi and J. C. Ronfard-Haret, "Rare earth-doped polycrystalline zinc oxide electroluminescent ceramic", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol 57, No 12, 1869-1879 (1996).
- [51] S. Gutzov, M. Bredol and F. Wasgestian, "Cathodoluminescence study of europium-doped zirconia and cassiterite powders", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol 5, No 1, 69-74 (1998).
- [52] T. Sano, M. Fujita, T. Fuji, Y. Hamada, K. Shibata and K. Kuroki, "Novel europium complex for electroluminescent devices with sharp red emission", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 34, 1883-1887 (1995).
- [53] J. J. Ebelmen, *Ann.*, **57**, pp 331 (1846).
- [54]] D. M. Roy and R. Roy, *Am. Mineralogist*, **40**, pp 147 (1955).
- [55] W. Geffcken and E. Berger, German Patent 746 411 (May 1939).
- [56] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, *Metallic Alcoxides*. Academic Press, N. Y., (1978).
- [57] A. J. Ikushima, *Journal of Non-Crystalline. Solids*, **178**, pp 1-8, (1994).
- [58] H. Schroeder, *Opt. Acta*, **9**. Pp 249 (1962).
- [59] H. Schroeder, *Physics of Thin Films*, **5**, pp 87 (1969).
- [60] H. Dislich and P. Hinz, *J. Non Cryst. Solids*, **48**, pp 11 (1982).
- [61] H. Schroeder and G. Gliemeroth, U. S. Patent 3,597, 252; August 3, (1971).
- [62] H. Dislich, P. Hinz and R. Kaufmann, U. S. Patent 3,759,683; September 18 (1971).

- [63] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., (1990).
- [64] G. Carturan, V. Gottardi and M. Grazizni, *J. of Non Crystalline Solids*, 29, 41 (1978).
- [65] D. P. Partlow and B. E. Yoldas, *J. of Non Crystalline Solids*, 46, 153 (1984).
- [66] C. G. Pantano, R. K. Brow and L. A. Carman, in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes* (L. C. Klein, Ed.), Noyes, Park Ridge, NJ, pp110-138 (1998).
- [67] R. L. Nelson, J. D. Ramsay, J. L. Woodhead, J. A. Cairns and J. A. A. Crossley, *Thin Solid Films*, **81**, pp 329-337 (1981).
- [68] B. E. Yoldas, *Appl. Opt.*, **21**, pp 2960-2964 (1982).
- [69] S. P. Mukherjee and W. H. Lowdermilk, *Appl. Opt.*, **21**, pp 293-296 (1982).
- [70] J. C. Huling and G. L. Messing, *Am. Ceram. Soc.*, **74**, pp 2374-2381 (1991).
- [71] C. J. Brinker and M. S. Harrington, *Solar Energy Mater.*, **5**, pp 159-172 (1981).
- [72] K. Kamiya, S. Sakka and Y. Tatemichi, *J. Mater. Sci.*, **15**, pp 1765-1771 (1980).
- [73] R. Glang, *Handbook of Thin Films Technology*, (Maissel L. I. And Glang R., eds.), Ch. 1, McGraw-Hill, New York (1970)
- [74] K. W. Raine, *Natl. Phys. Lab. (UK)*, Rep. No. OP MET 13 (1972).
- [75] E. B. Draper, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, pp 333 (1971).
- [76] H. Schwartz and H. A. Tourtellotte, *J. Vac. Sci. Technol.* **6**, pp 373 (1969).
- [77] M. S. Hess and J. F. Milkosky, *J. Appl Phys.* **43**, pp 4680 (1972).
- [78] J. R. Arthur, *Critical Reviews of Solid State Science* (Schuele D. E. and Hoffman R. W. Eds) **6**, pp 413. CRC Press, Cleveland (1976).

- [79] G. W. Cullen and C. C. Wang, Eds., *Heteroepitaxial Semiconductors for Electronic Devices*, Springer-Verlag, Berlin and New York (1978).
- [80] J. H. Matthews, Ed., *Epitaxial Growth, Part A.*, Academic Press, New York (1975).
- [81] G. W. Cullen, E. Kaldis, R. L. Parker and J. M. Rooymans, Eds., *Vapor Growth and Epitaxy*, North-Holland Publ., Amsterdam, (1975).
- [82] H. G. Schneider and V. Ruth, Eds., *Advances in Epitaxy and Edotaxy*, Elsevier, Berlin and New York (1976).
- [83] A. Y. Cho and J. R. Arthur, *Prog. Solid State Chem.* **10**, pp 157 (1975).
- [84] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, Plenum, New York (1965).
- [85] P. Kofstad, *High-Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York (1966).
- [86] O. Kobaschewski, *Oxidation of Metals and Alloys*, 2nd Ed. Butterworth, London (1962).
- [87] E. H. Nicollian, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, pp 1112 (1977).
- [88] A. M. Goodman and J. M. Breece, *J. Electrochem. Soc.* **117**, pp 982 (1970).
- [89] C. W. Wilmsen, *Thin Solid Films*, **39**, pp 105 (1976).
- [90] C. J. Dell'Oca, D. L. Pulfrey and L. Young, *Phys. Thin Films*, **6**, pp 1 (1971).
- [91] J. F. O'Harlon, *J. Vac. Sci. Technol.*, **7**, pp 330 (1970).
- [92] J. F. O'Harlon, *Oxides and Oxide Films*, (Vijh A. K., ed), Vol. 5, pp 1, Dekker, New York (1977).
- [93] P. D. Townsend, J. C. Kelly and E. W. Hartley , *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications*, Academic Press, New York, (1976).
- [94] G. Carter and W. A. Grant, *Ion Implantation of Semiconductors*, Wiley, New York, (1976).

- [95] G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephan, *Ion Implantation*, North-Holland Publ, Amsterdam, (1973).
- [96] J. W. Mayer, L. Erikson and J. A. Davies, *Ion Implantation*, Academic Press, New York, (1970).
- [97] S. Kut, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, eds.), pp 43, Academic Press, New York (1974).
- [98] R. P. Corbett, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 52, Academic Press, New York (1974).
- [99] J. J. Licari, *Plastic Coating for Electronics*, McGraw-Hill, New York (1970).
- [100] J. J. Licari and E. R. Brands, *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, (C. A. Harper, Ed.), Ch. 5, McGraw-Hill, New York (1970).
- [101] M. C. Gourdine, E. L. Collier, G. P. Lewis, H. McCrae and D. H. Porter, U. S. Patent 3, 613, 993 (1971).
- [102] L. L. Bromley and J. B. Williams, U. S. Patent 3, 635, 401 (1972).
- [103] S. Karttunen and P. Oittinen, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 222, Academic Press, New York, (1974).
- [104] J. A. Murphy, *Surface Preparation and Finishes for Metals*, Ch. 6, McGraw-Hill, New York, (1971).
- [105] B. D. Washo, *IBM J. Res. Dev.* **21**, pp 190 (1977).
- [106] S. B. Samle, R. Bollini, D. A. Decker and J. W. Boarman, *Science and Technology of Surface Coating*, (Chapman B. N. and Anderson J. C., eds.), pp 322, Academic Press, New York (1974).
- [107] H. F. Lockwood and M. Ettenberg, *J. Cryst. Growth*, **15**, pp81 (1972).

- [108] J. T. Longo, J. S. Harris, E. R. Gertner and J. C. Chu, *J. Cryst Growth*, **15**, pp107 (1972).
- [109] J. W. Balch and W. W. Anderson, *J. Cryst. Growth*, **15**, pp 204 (1972).
- [110] I. Crossley and M. B. Small, *J. Cryst. Growth*, **15**, pp 168 (1972).
- [111] I. Crossley and M. B. Small, *J. Cryst. Growth*, **15**, pp 275 (1972).
- [112] C. J. Nuese, H. Kressel and I. Ladany, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, pp 772 (1973).
- [113] E. Matejevic, Ed., *Surface and Colloid Science*, Vol 7, Wiley, New York, (1974).
- [114] A. With, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 60, Academic Press, New York, (1974).
- [115] D. J. Shaw, *Electrophoresis*, Academic Press, New York)1969).
- [116] H. A. Pohl and W. F. Pickard, Eds.,*Simposium onDielectrophoretic and Electrophoretic Deposition*, *Electrochem. Soc.*, Princeton, New Jersey (1969).
- [117] D. W. Hamer and J. V. Biggers, *Thick Film Hybrid Microcircuit Technology*, Wiley, New York (1972).
- [118] C. A. Harper, Ed., *Handbook of Thick Film Hybrid Microelectronics*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [119] M. L. Topfer, *Thick Film Microelectronics*, Van Nostrand-Reinhold, New York (1971).
- [120] G. V. Planer and L. S. Phillips, *Thick Films Circuits*, Crane, Russak, New York (1972).
- [121] J. I. Biegeleisen and M. A. Cohn, *Silk Screen Techniques*, Dover, New York (1942).

- [122] H. S. Ingham and A. P. Shepard, *Flame Spray Handbook*, Vol. 1: Wire Flame Spraying. Metco, New York, (1965).
- [123] C. W. Smith, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 262, Academic Press, New York (1974).
- [124] H. S. Ingham and A. P. Shepard, *Flame Spray Handbook*, Vol. 2: Powder Flame Spraying. Metco, New York (1965).
- [125] H. S. Ingham and A. P. Shepard, *Flame Spray Handbook*, Vol. 3: Plasma Flame Process. Metco, New York (1965).
- [126] D. H. Harris and R. Janowiecki, *J., Electronics*, **43(3)**, pp 108 (1970).
- [127] J. D. Reardon, *Ind. Res.*, **19(4)**, pp 90 (1977).
- [128] A. R. Moss and W. J. Young, *Science and technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 287, Academic Press, New York (1974).
- [129] D. R. Marantz, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 308, Academic Press, New York (1974).
- [130] R. G. Smith, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 271, Academic Press, New York (1974).
- [131] R. L. Wachtell, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 105, Academic Press, New York (1974).
- [132] J. C. Gregory, *Science and Technology of Surface Coating*, (B. N. Chapman and J. C. Anderson, Eds.), pp 136, Academic Press, New York (1974).
- [133] D. R. Gabe, *Principles of Metal Surface Treatment and Protection*, Pergamon, Oxford (1972).
- [134] R. H. Wittman, *Battelle Tech. Rev.* **16(7)**, pp 17 (1967).

- [135] W. J. Davis, U. S. Patent 3,004,861 (1961).
- [136] C. J. Dettling, U. S. Patent 2,974,060 (1961).
- [137] C. J. Dettling and R. E. Hartline, U. S. Patent 2,987,413 (1961).
- [138] E. Gemmer, U. S. Patent 2,974,059 (1961).
- [139] E. Gemmer, U. S. Patent 3,090,696 (1963).
- [140] C. K. Pettigrew, *Mod. Plast.* **43(12)**, pp 111 (1966).
- [141] C. K. Pettigrew, *Mod. Plast.* **44(1)**, pp 150 (1966).
- [142] J. Gaynor, A. H. Robinson, M. Allen and E. E. Stone, *Mod. Plast.* **43(5)**, pp 133 (1966).
- [143] A. N. Broers, *Proc. Int. Vac. Congr., 7th, Int. Conf. Solid Surf., 3rd, Vienna*, pp 1521 (1977).
- [144] A. N. Broers, *Proc. Symp. Electron Ion Beam Sci. Technol., 7th, Electrochem. Soc. Princeton, N. J.*, pp 587 (1976).
- [145] R. J. Ryan, E. B. Davidson and H. O. Hook, *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, (C. Harper, Ed.), Ch. 14, McGraw-Hill, New York (1970).
- [146] F. H. Dill, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-22**, pp 440 (1975).
- [147] L. F. Thompson and R. E. Kerwin, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **6**, pp 267 (1976).
- [148] E. I. Gordon and D. R. Herriott, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-22**, pp 371 (1975).
- [149] H. I. Smith, *Proc. IEEE* **62**, pp 1361 (1974).
- [150] P. Groenveld, *Chem. Engng. Sci.* **25**, pp 33 (1970).
- [151] M. Guglielmi and S. Zenezini, *J. Non Cryst. Solids*, **121**, pp 303 (1990).

- [152] M. Guglielmi, P. Colombo, F. Peron, and L. Marcinelli, Chapman & Hall, pp 5052 (1992).
- [153] R. Palomino-Merino, W. F. Guerrero-Sánchez, J. Torres-Kauffman, A. Michua-Camarillo, E. Aguilar-Cid, G. Martínez-Tlalpa, V. M. Castaño and R. Rodríguez, “*Design and construction of a dipping device to produce ceramic coatings*”, *Instrumentation and Development*, Vol. 4, No. 3, pp 30-35 (2000).
- [154] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York (1979).
- [155] W. Kern and D. A. Puotinen, *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*, *RCA Rev.* Pp 187-205 (1970).
- [156] E. Haro-Poniatowski, R. Rodríguez-Talavera, M. de la Cruz-Heredia and O. Cano-Corona, *Crystallization of nanosized titania particles prepared by sol-gel process*, *J. Mater. Res.* **9**, pp 2102-2108 (1994).
- [157] M. Cotorogea, *Modeling and Design of an EDFA Operating in the Third Optical Window for the Application in Repeater Station*, 1st Partial Report, Communications Department, Electrical Research Institute, Cuernavaca, Morelos, México (1994).
- [158] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1992).
- [159] JCPDS International Centre for Diffraction Data (1997).
- [160] A. C. Hall, *A Century of Ellipsometry, Proceedings of the Symposium on Recent Developments in Ellipsometry*, International Conferences on Ellipsometry, N. M. Bashara, A. B. Buckman and A. C. Hall, Eds., pp 1, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1969).
- [161] A. Rothen, *The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films*, *Review of Scientific Instruments*, **16**, pp 26-30 (1945).

- [162] A. B. Winterbottom, *Optical Methods of Studying Films on Reflecting Bases Depending on Polarisation and Interference Phenomena*, *Transactions of the Faraday Society*, **42**, pp 487-495 (1946).
- [163] A. B. Winterbottom, *Optical Studies of Metal Surfaces. Especially on the use of the Reflected-Polarized-Light Method in investigating Surfaces Films*, Kgl. Norske Videnskab Selskabs Skrifter 1955, **1**, pp 1-149, (F. Bruns Bokhandel, Trondheim, 1956).
- [164] F. L. McCrackin, E. Passaglia, R. Stromberg and H. L. Steniberg, *Measurement of the Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry*, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **67A**, pp 363-377 (1963).
- [165] F. L. McCrackin and J. P. Colson, *A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements and Calculation of Reflection Coefficients from Thin Films*, *Nat. Bur. Stds Technical Note 242*, Washington D. C. (1964).
- [166] F. L. McCrackin, *A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements*, *Nat. Bur. Stds Technical Note 479*, Washington D. C. (1969).
- [167] R. H. Muller, *Definitions and Conventions in Ellipsometry*, *Surface Science*, **16**, pp 14-33 (1969).
- [168] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B*, **27**, pp 985 (1983).
- [169] R. Huerta, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias de la Computación, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (1996).
- [170] A. Mendoza Galván, *Mediciones Elipsométricas de películas de plata depositadas oblicuamente*, Tesis de Licenciatura (Realizada en el IF-BUAP), Escuela de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (1995).

- [171] A. Mendoza Galván, *Espectroelipsometría de Películas de Plata con Anisotropía de Forma*, Tesis de Maestría en Ciencias (Física), Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (1992).
- [172] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland (1977).
- [173] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2th Ed. John Wiley & Sons (1975).
- [174] A. R. Forouhi and I. Bloomer, *Phys. Rev. B* **34**, pp 7018-7026 (1986).
- [175] R. Landauer, in *Proceedings of the First International Conference on the Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, American Institute of Physics, New York pp 15 (1977).
- [176] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Optical Constants of Transition Metals: Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Pd*, *Phys. Rev. B* **9** pp 5056-5070 (1974).
- [177] E. D. Palik, ed., *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando FL, pp 739 (1985).
- [178] A. Mendoza-Galván, *Propiedades Ópticas y Dieléctricas de Medios Heterogéneos y Anisotrópicos*, Tesis de Doctorado en Ciencias (Física), Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (1996).
- [179] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1986).
- [180] F. Pacheco, R. Palomino, G. Martínez, A. Mendoza-Galván, Rogelio Rodríguez Talavera and V. M. Castaño, *Optical Characterization of Titania Thin Film produced by the solgel Method and Doped with Co^{2+} at different concentrations*, *Applied Optics* **37**, No. 10, pp 1867-1872 (1998).

- [181] F. Pacheco, R. Palomino, G. Martínez, A. Mendoza-Galván, Rogelio Rodríguez Talavera and V. M. Castaño, *Optical Properties of Titania-Cobalt Nitrate Composite Thin Films*, *Advanced Composites Letters*, **5**, No. 6, 169-173 (1996).
- [182] V. J. Nagpal, R. M. Davis and S. B. Desu, *Novel Thin Films of Titanium Dioxide particles synthesized by a sol-gel process*, *J. Mater. Res.* **10**, pp 3068-3078 (1995).
- [183] Handbook of Chemistry and Physics, 68th ed. CRC Press, Boca Raton FL (1987-88).
- [184] J. P. Marton and J. R. Lemon, *Optical Properties of aggregated metal system. I. Theory*, *Phys. Rev. B* **4**, pp 271-280 (1971).
- [185] J. P. Marton, *Proceedings of the First International Conference on the Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, J. C. Garland, Ed., Ohio State University, pp 317 (1977).
- [186] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **55**, pp 3382 (1985).
- [187] G. A. Niklasson and K. Brantervik, *Appl. Phys. Lett.* **50**, pp 937 (1987).
- [188] Y. Hayashi, N. Narahara, T. Uchida, T. Noguchi and S. Ibiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* Part I, **34** pp 1878 (1995).
- [189] S. Bachir, C. Sandouly, J. Kossanyi and J. C. Ronfard-Haret, *J. Phys. Chem. Solid* **57**, pp 1869 (1996).
- [190] S. Gutzov, M. Bredol and F. Wasgestian, *J. Phys. Chem. Solids*, **59** pp 69 (1998).
- [191] A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer-Verlag (1980).
- [192] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, John Wiley & Sons, New York (1968).

- [193] R. Palomino-Merino, A. Mendoza-Galván, G. Martínez, V. Castaño and R. Rodríguez, “*Spectroscopic ellipsometry characterization of Er³⁺-doped titania thin films prepared by the sol-gel method*”, *Optik* **112**, No. 7, pp 316-320 (2001).
- [194] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, **89**, 249 (1982).
- [195] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- [196] D. R. McKenzie, N. Savvides, R. C. McPhedran, L. C. Botten, and R. P. Netterfield, *J. Phys. C* **16**, 4933 (1983).
- [197] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non Crystalline Materials*, 2nd ed. Clarendon Oxford (1979).
- [198] J. Bauer, *Phys. Status Solidi, A* **39**, 411 (1977).
- [199] A. Rahim Forouhi, *Electrochem. Soc. Extended Abstrac No.* **60**, 85-1, 82 (1085).
- [200] T. S. Moss, G. J. Burell and B. Ellis, *Semiconductor Optoelectronics*, Wiley, New York (1973).
- [201] T. Bååk, *Appl. Opt.* **21**, 1069 (1982).
- [202] G. K. Hubler, C. N. Waddell, W. G. Spitzer, J. E. Fredrickson, S. Prussin and R. G. Wilson, *J. Appl. Phys.* **50**, 3294 (1979).