



Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Física

**Creación de multicapas delgadas por ablación
láser, elaboración y caracterización de
microestructuras $\text{TiO}_2\text{-Cu}$: Propiedades ópticas**

Tesis que presenta
Eva Mayra Rojas Ruiz
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Asesor de tesis: **Dr. José Luis Hernández Pozos**

México D. F. Octubre 2012

Resumen

En este trabajo se buscan las condiciones óptimas de crecimiento y analizan algunas de las propiedades ópticas de microestructuras compuestas por películas delgadas del tipo: dieléctrico (TiO₂)-metal (Cu)-dieléctrico (TiO₂), crecidas por la técnica de deposición por ablación láser. En primer lugar estudiaremos como afectan las condiciones experimentales de crecimiento a las propiedades finales de cada película delgada. Para este propósito se ocuparon varias técnicas de caracterización: Perfilometría, para estudiar el espesor de las muestras; SEM (microscopia electrónica de barrido), que nos permite observar la superficie de las películas delgadas y determinar propiedades morfológicas; y espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-VIS), que nos ayuda a determinar propiedades ópticas de las mismas.

Para las películas delgadas dieléctricas (TiO₂), se desarrolló un método para monitorear el espesor de la capa *in-situ* y se encontró que el cambio en la presión del gas *buffer* (oxígeno) afecta al índice de refracción, donde modelamos este comportamiento con la aproximación clásica para mezclas de Maxwell-Garnett.

Con respecto a las películas metálicas (Cu) se observa que presentan un crecimiento dominado por islas, que al ir aumentando de tamaño, estas empiezan a coalescer y, finalmente, forman capas completas. Debemos señalar que la longitud de onda usada para ablacionar influye fuertemente la forma de crecimiento de las películas metálicas, modificando el espesor y tamaño de las islas que conforman estas.

También, se ha mostrado experimentalmente, cómo la cantidad de material metálico puede cambiar drásticamente las propiedades de reflexión-transmisión no solo de las películas delgadas compuestas únicamente de cobre, sino también en una estructura dieléctrico/metal/dieléctrico. De hecho, hemos encontrado que al crecer una capa de cobre cerca del límite de percolación (en donde no hay una capa completa pero muchas de las islas se tocan) y, al medir su absorción, esta disminuye con respecto a lo esperado. Es posible que esto se deba al fenómeno de transmisión óptica extraordinaria, que hasta ahora solo ha sido observada en capas delgadas metálicas que son crecidas con un arreglo periódico de orificios.

Debemos hacer notar que en términos de posibles aplicaciones, mencionaremos que con los métodos aquí desarrollados se pueden producir cristales fotónicos que se pueden aplicar, por ejemplo: espejos, filtros, guías de onda o sensores. Para construir estos dispositivos normalmente se usan materiales dieléctricos. Sin embargo, al añadir un metal, las propiedades de transmisión y reflexión de la luz pueden cambiar drásticamente; se puede, por ejemplo exaltar o suprimir la transmisión de luz de ciertas frecuencias.

Agradecimientos

Este trabajo, investigación y desarrollo personal fue extenuante y, por lo mismo, para terminarlo existieron muchas personas que otorgaron su apoyo moral y académico. Es difícil expresar mi agradecimiento total en solo unas cuantas palabras, ya que estas personas cambiaron mi manera de escribir, leer y percibir el mundo. Gracias.

Al Dr. José Luis Jiménez, que me dio las palabras de aliento tras una derrota, y me regalo libros de Física y de Redacción.

A los integrantes del LOC que se hicieron parte de mi familia, por el tiempo requerido en el laboratorio y la confianza que me brindaron.

Al Dr. José Luis Hernández Pozos, que me enseñó una manera diferente de estudiar.

Al Dr. Ciro Falcony (CINVESTAV), quien siempre tuvo las puertas abiertas de su laboratorio y donde se hicieron varias caracterizaciones.

Al Dr. Juan Carlos Alonso quien me enseñó mucho a cerca de la técnica de crecimiento usada y me permitió hacer diferentes caracterizaciones en su laboratorio.

Al Dr. Antonio Campero, quien nos presto su Espectrofotómetro.

Al Laboratorio de microscopía electrónica, que nos brindaron cordialmente sus servicios y donde encontré una gran amiga.

Al Dr. Manuel Fernández quien me tuvo la confianza para formar parte del equipo de ablación láser del LOC.

Al Dr. Emmanuel Haro por su rara amistad.

Por sobre todo las cosas, a mi familia, que no me ve por días por el trabajo y el estudio y sin embargo siempre procura mi bienestar.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) por haberme proporcionado apoyo económico.

Índice

Introducción

Antecedentes.....	3
Motivaciones.....	6
Objetivos y Metodología.....	8

Capítulo 1

Revisión Teórica.

1.1.-Películas delgadas y aplicaciones.....	15
1.2.-Principales procesos utilizados en las diferentes técnicas para deposición de películas delgadas.....	16
1.3.-Deposición por ablación láser.....	19
1.3.1.- Interacción radiación láser-materia.....	19
1.3.2.- La expansión de los productos por la remoción del material del blanco (pluma).....	22
1.3.3.- Interacción de la pluma con el sustrato, nucleación y crecimiento de la película delgada.....	23
1.3.4.-Efecto de Salpicado.....	24
1.4.-Propiedades ópticas de los materiales dieléctricos y metálicos.....	25
1.4.1.-Materiales dieléctricos.....	26
1.4.2.-Materiales metálicos.....	28
1.4.2.1-Plasmón superficial.....	31

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

2.1.-Dispositivo Experimental.....	39
2.1.1.- Cámara de ablación.....	39
2.1.2.- El sistema de vacío.....	40
2.1.3.- Láser.....	41
2.1.3.1.-Óptica no lineal.....	44
2.1.4.-Dispositivo experimental para la deposición por ablación láser.....	47
2.2.-Técnicas de caracterización.....	49
2.2.1.-Perfilometría.....	49
2.2.2.-SEM (microscopía electrónica de barrido).....	50
2.2.3.-Espectroscopía ultravioleta-visible.....	52
2.2.4.-Elipsometría.....	54

2.2.5.- Reflectancia <i>in situ</i>	59
---	----

Capítulo 3

Resultados.

3.1.- El crecimiento del material dieléctrico- TiO ₂	67
3.1.1 Resultados relacionados al cambio de la presión del gas <i>buffer</i> , en el crecimiento del material dieléctrico (TiO ₂)	69
3.1.2 Resultados relacionados al cambio de longitud de onda, en el crecimiento del material dieléctrico (TiO ₂).....	82
3.2 El crecimiento del material metálico- Cu.....	85
3.3.- Formación de las microestructuras (TiO ₂ /Cu/TiO ₂).....	95
3.3.1 Estudio de reflectividad en microestructuras TiO ₂ /Cu/TiO ₂	95
3.3.2 Estudio del SPR en microestructuras TiO ₂ /Cu/TiO ₂	101
Conclusiones y perspectivas	107
Apéndice A	111
Apéndice B	113

Introducción

Como introducción se hace un esbozo de la importancia que ha tenido la teoría electromagnética en el desarrollo de la humanidad; ya que, el conocimiento sobre estos fenómenos y el perfeccionamiento de la instrumentación óptica y optoelectrónica causaron un gran número de aplicaciones para las ondas electromagnéticas. Esto ha iniciado nuevas investigaciones, como es el caso de la instrumentación, donde actualmente se estudia el diseño y síntesis de materiales adecuados para los nuevos requerimientos tecnológicos.

Antecedentes.

Una de las causas que ha impulsado grandes avances en la ciencia y la tecnología ha sido la creación de nuevos materiales. Al modificarse la forma y composición de los materiales naturales, se han creado nuevas sustancias, aleaciones y recubrimientos para mejorar y potenciar las propiedades de los materiales originales. Además, los avances científicos en cuanto a la comprensión de la materia han dado lugar a un sinnúmero de aplicaciones para las ondas electromagnéticas. El estudio de la interacción de los campos electromagnéticos con materiales es notable por el hecho de que una vez llevados a cabo los descubrimientos científicos, éstos tuvieron inmediata aplicación práctica y viceversa, aplicaciones que fomentan investigaciones científicas para resolver diferentes problemas, lo cual a su vez abrió nuevos horizontes científicos [1].

Una vez que Hertz, en 1887 demuestra la existencia de las ondas electromagnéticas, se inicia una serie de estudios experimentales para encontrar sus propiedades y posibles aplicaciones. En las últimas décadas del siglo XIX se delimitaron diferentes campos en el desarrollo de la industria eléctrica, dos de las más importantes son:

- i) La industria eléctrica (construcción de generadores y motores eléctricos).
- ii) La industria de comunicaciones (telégrafo y teléfono).

En el caso de las comunicaciones, cuando fue posible utilizar las ondas electromagnéticas para transmitir señales telegráficas se intentó usarlas para transmitir la voz, es decir, se buscó crear la telefonía inalámbrica. Este tipo de comunicación fue posible por la invención del tubo de vacío, que funciona como detector de ondas electromagnéticas, la comprensión del funcionamiento de estos tubos ocasionó una irrupción de grandes novedades, como la radio que dominaría la vida humana durante varias décadas.

A finales de la década de 1940 se inventa y se aplica el transistor, dispositivo que sustituye a los voluminosos tubos de vacío, consolidando los avances en electrónica y comunicaciones electromagnéticas. Por otro lado, en esta misma década se generaron diversos desarrollos a causa de las necesidades militares como: el radar, la electrónica de microondas y la miniaturización de los circuitos electrónicos. Desarrollos que posteriormente se aplicaron a computadoras comerciales, reduciendo el tamaño de los procesadores y logrando dispositivos portátiles que han invadido casas, escuelas, oficinas, etc. Las diversas aplicaciones de los circuitos electrónicos causaron que a partir de 1950 se construyan dispositivos cada vez más pequeños, reduciendo en promedio un factor de 10 veces la escala cada cinco años.

En el año de 1951 bajo la dirección de Charles H. Townes, se construye una fuente coherente de microondas -MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation)- concepto que más tarde, con ideas de Arthur Schawlow, ayudan a construir el LÁSER, dispositivo que produce haces de luz coherente muy colimados y de alta intensidad, comparada con las fuentes de luz comunes.

Desde entonces la carrera por desarrollar nuevos láseres y estudiar nuevas aplicaciones para éstos ha continuado sin cesar. Son realmente pocos los descubrimientos científicos del siglo pasado que hayan tenido una repercusión tan profunda en nuestra vida y en la tecnología como la ocasionada por el láser.

Este instrumento ha permitido avances sin precedentes en muchas ramas de la ciencia que, sin él, no hubieran sido posibles. En la figura 1 se presenta un diagrama de los diferentes tipos de láser y la rama en que se aplican, éstas pueden ir desde la medicina al campo militar, y de la química al procesamiento de materiales.

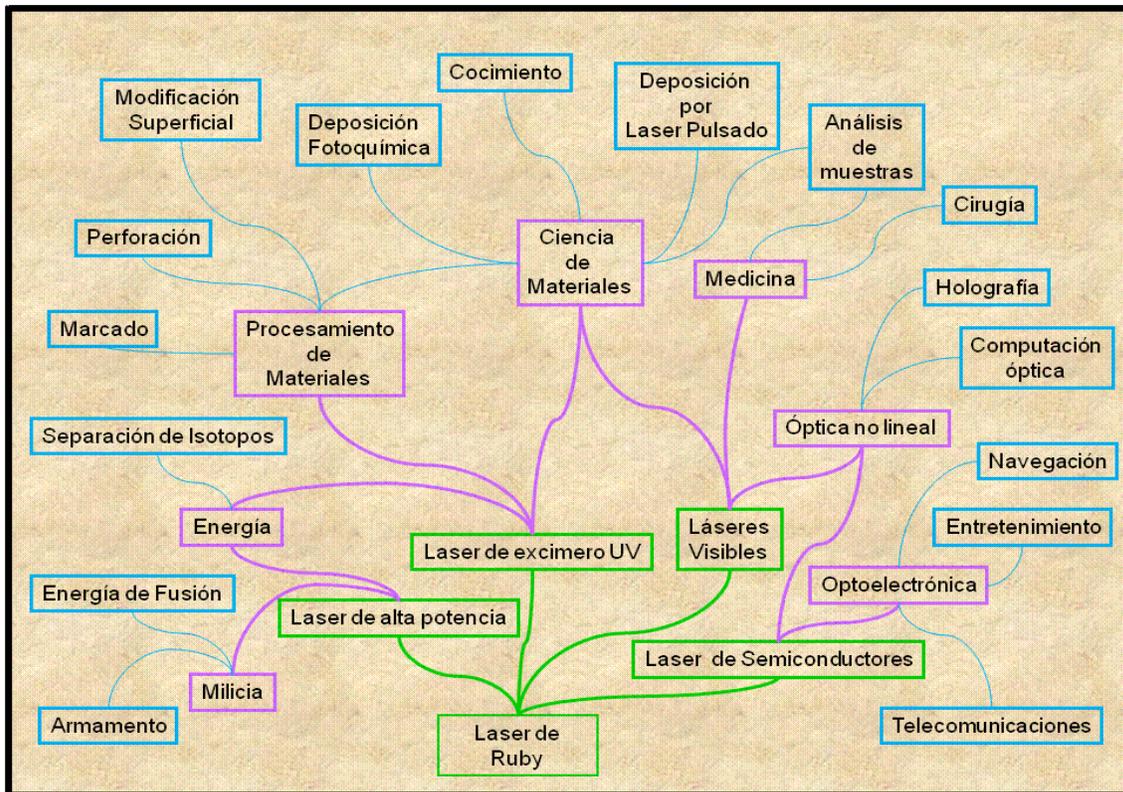


Fig.1. Evolución de la tecnología láser y sus aplicaciones. Ref. [2]

Pero donde tiene un gran impacto es en el área de comunicaciones, donde el cable de fibra óptica ha revolucionando la industria. Esto empieza en 1967, cuando la empresa Corning Glass de Estados Unidos, inicia una ardua investigación de la transmisión de luz dentro de pequeños tubos de vidrio; logrando que a principios de 1980 ya se use radiación electromagnética en el área de comunicaciones, la información es transmitida a través de fibras ópticas. Sin embargo es hasta 1983 cuando la empresa recibe su primer pedido, por la compañía telefónica MCI para el cableado de sus líneas con fibras ópticas.

Este desarrollo permite incrementar la capacidad de enviar señales simultáneas, ya que una fibra del grosor de un cabello puede transmitir 6,000 llamadas telefónicas dentro del mismo cable, lo que se haría con un lío de alambres de cobre de 10 cm de

grueso. De esta manera hemos empezado a comunicarnos usando luz como medio de transporte de la información.

En tan solo veinte años, el uso de señales luminosas transmitidas por fibras ópticas, ha conseguido sustituir casi por completo a las señales eléctricas para la transmisión de datos a larga distancia [3].

Este enorme impulso obedece al desarrollo de elementos destinados a producir, transmitir, acondicionar y reconvertir la onda electromagnética en señal eléctrica. Entre estos elementos se encuentran los láseres de estado sólido, fibras ópticas, dispositivos de modulación rápida, sistemas de amplificación de señal óptica, foto detectores, así como dispositivos de conmutación y direccionamiento.

Pero la conversión de la señal de óptica a eléctrica durante su transmisión presenta limitaciones: los dispositivos de conversión tienen una relativa lentitud, reduciendo la velocidad máxima de transferencia de datos. Es el caso de los sistemas actuales de conmutación y direccionamiento (los MEMS, *microelectromechanical systems*) que involucran efectos electro-ópticos, termo-ópticos o electro-mecánicos, los cuales poseen un tiempo de respuesta demasiado lento, comparado con los 100Gb/s (velocidad de datos transmitidos) que son alcanzables dentro de las fibras ópticas, estableciendo que uno de los retos importantes es implementar sistemas totalmente ópticos para la manipulación de las señales [4].

La creación de dispositivos ópticos para la conmutación y direccionamiento totalmente ópticos y ultrarrápidos, es un tema de gran importancia para las comunicaciones ópticas. Esto ha ocasionado que en los últimos años se hayan dedicado numerosas investigaciones a la síntesis y producción de materiales artificiales que presenten una respuesta óptica más rápida.

Si el siglo XX fue el de la electrónica, el siglo XXI será probablemente el de la fotónica. En laboratorios de varios países se lleva a cabo un notable esfuerzo de investigación para construir dispositivos que realicen con fotones, funciones que hasta ahora se han logrado con medios electrónicos. La fotónica ha empezado a suplantar a la electrónica en muchos campos, sin embargo es posible que ésta no logre remplazar completamente a la electrónica, pero realizará funciones que hasta ahora han estado fuera de la capacidad de aquélla.

Motivaciones.

Al referirnos a la tecnología de comunicaciones, específicamente en términos de la optoelectrónica, hoy, para un buen número de aplicaciones, se necesitan construir materiales que sólo respondan a ciertos intervalos de frecuencia, al mismo tiempo que se puede requerir que sean altamente reflectivos o antirreflejantes, y que propaguen la luz en una sola dirección o confinen ésta en un cierto volumen. Además es necesaria la creación de dispositivos ópticos para la conmutación y direccionamiento totalmente ópticos y ultrarrápidos.

Una posible solución a los problemas de manipulación y control óptico se ha encontrado en los llamados cristales fotónicos. En analogía a los sólidos cristalinos donde las propiedades ópticas dependen en parte del arreglo periódico de sus átomos, en un cristal fotónico dependen del arreglo periódico y del índice de refracción de los materiales que lo componen. Por lo que, en un cristal fotónico se puede ajustar cuáles frecuencias de onda se desea transmitir o reflejar. Los arreglos de los cristales fotónicos se determinan por la orientación de la periodicidad, esta puede ser en una, en dos o en tres direcciones, además de que también influye el número de los distintos materiales que intervienen.

En la figura 2 se representan ejemplos de los tres sistemas básicos de periodicidad para cristales fotónicos formados por dos materiales. Nuestro interés se centra en el caso de la periodicidad en una dirección, ya que puede crearse con la superposición de películas delgadas de diferentes materiales.

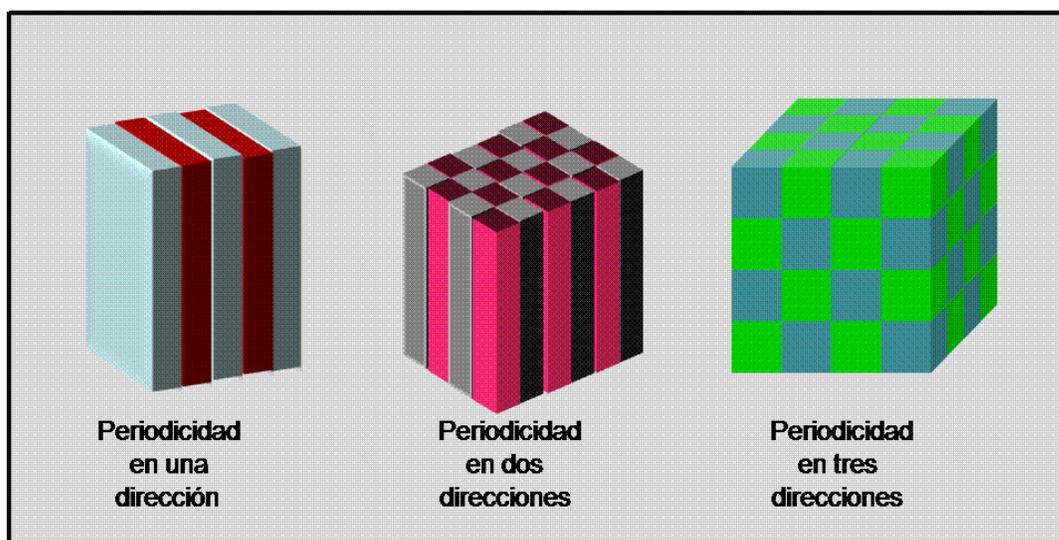


Fig.2 Ejemplos simples de periodicidad en cristales fotónicos, donde pueden tener uno o más ejes de periodicidad [5].

El estudio de la propagación de la luz dentro de los cristales se puede hacer de dos formas: el primero, calculando los coeficientes de Fresnel, que miden el cambio de la reflectividad y transmitancia en una interfase; el segundo, se basa en la teoría de bandas de estado sólido aplicado en cristales, teoría que establece que un cristal es un arreglo

repetitivo de átomos o moléculas que pueden modelarse por potenciales periódicos, los cuales generan bandas prohibidas de energía. Análogamente, en los cristales fotónicos se presentan arreglos periódicos de materiales que poseen distintas constantes dieléctricas, creando así el equivalente a los potenciales periódicos y teniendo en este caso bandas de frecuencias prohibidas en la transmisión de luz.

Las estructuras multicapas han tenido un gran éxito como espejos de alta reflectividad, -también conocidos como espejos de Bragg-, basados en la ley del mismo nombre, que establece que las reflexiones múltiples ocasionadas por el haz incidente en las diferentes capas, presentan interferencia constructiva, si obedecen la ecuación $n\lambda=2d\sin\theta$, donde n es un número entero, λ la longitud de onda del haz incidente, d la distancia de separación entre cada capa atómica y θ el ángulo del haz incidente. Pero también se pueden construir materiales que presenten la propiedad contraria, es decir que no dejan pasar luz de ciertas frecuencias, llamados filtros [5].

La caracterización y el desarrollo de este tipo de estructuras es cada vez más complejo y meticuloso a causa de la miniaturización de los elementos componentes, de tal manera que han nacido nuevas áreas científicas para su estudio. Por ejemplo: el área de la fotónica, que se encarga del estudio, creación y manipulación de la luz; área que nos ayuda a entender el comportamiento de los fotones dentro de los diversos materiales. Además, el área emergente conocida como Plasmónica, que estudia los efectos de introducir materiales metálicos en este tipo de estructuras.

El propósito de intercalar materiales metálicos en dichas estructuras, es para aprovechar el efecto plasmón. Efecto producido en materiales con exceso de electrones, que al interactuar con luz de ciertas frecuencias, induce la excitación de sus electrones libres, los cuales empiezan a oscilar colectivamente en una onda longitudinal. Dicho comportamiento promete ser muy útil para la transferencia de información, ya que en situaciones especiales la luz puede confinarse o viajar en la superficie de aquellos, dando un carácter bidimensional al almacenamiento de luz, efecto que puede ayudar a la creación de circuitos plasmónicos o de luz. Aparte de que, en la escala nanométrica, para ciertas longitudes de onda y arreglos específicos, hablando en términos de forma y tamaño, el material puede presentar una transmisión extraordinaria de luz que es visto como una resonancia óptica o resonancia plasmónica, efecto que puede aplicarse en sensores moleculares, brindando nuevas aplicaciones tecnológicas, que van desde detectores de mayor precisión en espectroscopía, identificación química, detección de biomoléculas o agentes biológicos, óptica de campo cercano, microscopía de barrido y propagación de guías de ondas [6, 7].

Las estructuras conformadas por capas alternadas de dieléctrico-metal, se producen a fin de cambiar las propiedades ópticas de las estructuras comparadas con las de los materiales en bulto y que presentan propiedades ópticas inusuales.

En este caso, sus propiedades ópticas quedan determinadas principalmente por los siguientes efectos:

- i) La diferencia de los índices de refracción entre los dos materiales.
- ii) El espesor de cada material.
- iii) La frecuencia plasmónica, que depende del tamaño y forma de las partículas metálicas que conforman al material [8,9].

A pesar de los importantes resultados alcanzados en los últimos años, la comprensión de los mecanismos que definen la respuesta óptica de los nano-compuestos dieléctrico-metal no es completa, pero pueden jugar un papel importante a largo plazo en aplicaciones orientadas a obtener una mayor integración entre técnicas ópticas y electrónicas para el procesamiento de la información.

Resumiendo, las aplicaciones en las que actualmente se aplica este fenómeno, se pueden dividir dos ramas:

- a) Sensores basados o vinculados con el índice de refracción dependiente de la resonancia del plasmón.
- b) La manipulación de luz, usando guías de onda plasmónicas.

Pero estas aplicaciones pueden ser más diversas, ya que es un campo emergente activo y es difícil saber dónde aparecerán las aplicaciones más interesantes. Además de que los avances obtenidos para la miniaturización de diferentes componentes eléctricos, nos permiten crear estructuras metálicas a escalas micrométricas o nanométricas con una gran precisión, abriendo la posibilidad de controlar a voluntad la frecuencia en donde se da el fenómeno del plasmón [11].

Objetivos y Metodología

Esta tesis se dedica al estudio y formación de estructuras periódicas en una dimensión, compuestas por la superposición de películas delgadas de un material dieléctrico (TiO_2) y uno metálico (Cu). En las que se estudiarán y caracterizarán algunas de sus propiedades ópticas, como reflectividad, transmitancia y caracterización posicional de la frecuencia del plasmón superficial. Este objetivo implica el establecimiento de una correlación detallada entre la influencia de los parámetros experimentales de crecimiento y las propiedades ópticas y morfológicas finales de las muestras.

Para este propósito se construirán dos series de microestructuras que superponen películas delgadas de un material dieléctrico y un metálico. La primera serie permite observar el cambio de sus propiedades ópticas por reflectividad *in situ* variando los parámetros de depósito, específicamente se varía la presión del gas *buffer* para el crecimiento del material dieléctrico; a fin de modificar los espesores y las propiedades ópticas de las películas dieléctricas. De esta manera se pretende cambiar las propiedades ópticas por interferencia y una mayor transmisión en el material metálico.

La segunda serie se crece con el fin de estudiar su respuesta óptica con respecto al plasmón superficial, para esto se varía el contenido del material metálico en las muestras cambiando el número de pulsos para cada crecimiento. Y se caracterizan por espectroscopia Ultravioleta-Visible [Uv-Vis] que nos permite encontrar la posición espectral de dicho efecto.

La técnica que emplearemos para la formación de las películas delgadas es la deposición por ablación láser, donde como primer paso se realiza un análisis de cómo afectan las condiciones experimentales para el crecimiento de cada material por separado para el dieléctrico y el metálico. Es decir, caracterizaremos la morfología y las propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas; con respecto a la variación de los diferentes parámetros experimentales, tales como la presión del gas *buffer*, el número de pulsos y la longitud de onda del láser que ablaciona.

En el caso del crecimiento del material dieléctrico se estudian la variación de dos parámetros experimentales: i) la variación de la presión del gas *buffer* y ii) la variación de la longitud de onda.

La variación de la presión del gas *buffer* puede cambiar las propiedades ópticas de la película delgada (índice de refracción), la morfología de la superficie (*splashing*) y el cambio de espesor, por lo que se tendrán que estudiar dichas propiedades con diferentes técnicas de caracterización y se usaran algunos modelos para la comprensión de dichos cambios.

En los cambios del índice de refracción se obtendrán los valores de cada muestra por la técnica de elipsometría y se modelaron con la teoría para mezclas de Maxwell-Garnett. Con respecto al espesor de la película delgada se efectúa un análisis *in situ* del cambio de la reflectancia; dicho análisis se compara con una simulación basada en el cálculo de los coeficientes de Fresnel y de esta manera se obtiene el valor del espesor de la muestra, el cual es comparado con el valor obtenido por la técnica de perfilometría.

En términos de la morfología encontraremos empíricamente cuál es la presión de gas *buffer* adecuada para obtener superficies lisas, es decir sin *splashing*. Al cambiar la longitud de onda con la que se va ablacionar, se estudia la morfología de las muestras obtenidas, ya que para materiales dieléctricos esperamos que sólo afecte esta propiedad.

En el crecimiento de las películas metálicas nos concentraremos en la caracterización posicional de la frecuencia del plasmón superficial y su variación con respecto al espesor de las mismas. Donde se tiene que estudiar la forma de crecimiento de estas con respecto al número de pulsos y la longitud de onda usados para ablacionar. Aquí es importante estudiar los espectros de absorción de la muestra, ya que dicha técnica nos permite decir cuál es la posición espectral del plasmón superficial y su variación con respecto a la concentración de material y morfología del material depositado, en donde se elaborarán estudios estadísticos del tamaño de las partículas depositadas (histogramas del tamaño de las partículas depositadas).

Estructura de la tesis.

La tesis se conforma de tres capítulos. En la misma se introducen los conceptos básicos de la teoría aplicada en la técnica de crecimiento y las propiedades ópticas de los materiales que intervienen. Además de realizar una descripción del dispositivo experimental y las técnicas de caracterización usadas, para entender con claridad los resultados obtenidos y las posibles perspectivas de investigación a seguir en el proyecto. El siguiente esquema representa las relaciones entre los diferentes capítulos.



-**El capítulo 1. Teoría aplicada.** Se presenta una revisión teórica de los conceptos básicos en la investigación. Se exponen de forma resumida los diferentes procesos para la obtención de películas delgadas, la técnica de ablación láser (técnica de deposición usada en esta investigación) y se describen los modelos teóricos existentes para la interacción de la radiación electromagnética con los materiales, en donde, para materiales metálicos aparece el fenómeno de plasmón y la dependencia de la posición espectral de éste debida a la geometría del material.

-**El capítulo 2. Técnicas experimentales.** Describe el dispositivo experimental usado para el crecimiento de las películas delgadas y cada una de las partes que lo conforman, así como la importancia de cada una de éstas, en términos de las propiedades finales de las muestras. También en este capítulo se describen las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

-**El capítulo 3. Resultados.** Se muestran los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización para cada material, y de estos se escogen los mejores resultados que se usarán en el crecimiento de las micro estructuras.

-Conclusiones y perspectivas. Resume los logros obtenidos, las conclusiones y las posibles perspectivas a seguir en la investigación.

REFERENCIAS

- [1] K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Application* (Noyes Publications/William Andrew Publishing, Nueva York 2001).
- [2] Chrisey and Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Wiley Interscience, Nueva York 1994).
- [3] Eliezer Braun, *Electromagnetismo: De la Ciencia a la Tecnología* (Fondo de Cultura Económica S.A de C.V, México 1992).
- [4] R. Coso, Ph.D, thesis, Instituto de Óptica "Daza Valdés" Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2004.
- [5] John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn and Robert D. Meade, *Photonic Crystals* (Princeton University Press, New Jersey 2008).
- [6] S. Lal, S. Link and N. J. Halas, *Nature Photonics* **1**, 641 - 648 (2007).
- [7] S. A. Maier and H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98**, 011101 (2005).
- [8] R. S. Bennink, Y. Yoon and R. W. Boyd, *Opt. Lett.* **24**, 1416-1418 (1999).
- [9] W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824-830 (2003).
- [10] F. J. García and L. M. Moreno, *Investigación y Ciencia, Octubre*, 66-76 (2008).
- [11] S. A. Maier, *Plasmonics Fundamentals and Applications* (Springer, New York, 2007).

Revisión Teórica.

En este capítulo se hace una revisión de la importancia de las películas delgadas en la tecnología actual, y se describen los diferentes procesos de crecimiento para aquéllas, haciendo énfasis en la técnica usada en este trabajo: deposición por ablación láser. Además, se presenta la revisión de los conceptos básicos y relevantes para la explicación de la interacción entre la radiación electromagnética y los materiales, relación que nos ayuda entender las propiedades ópticas del material.

1.1-Películas delgadas y aplicaciones.

Las películas delgadas juegan un papel prominente en aplicaciones ópticas modernas, ya que según su diseño y elaboración pueden presentar propiedades altamente reflectivas, o, en caso contrario anti reflejantes. Estas características permiten que se utilicen en recubrimientos para lentes, ventanas, espejos y filtros. Por estas razones, la industria de recubrimientos ópticos es una de las mayores beneficiarias de esta tecnología. Aunque no sólo tienen los usos citados, también se pueden aprovechar en la industria electrónica, en donde se les aplica como capas aislantes, conductores laminares, celdas solares y dispositivos electrónicos. Y continuamente se realizan nuevas investigaciones para encontrar otras aplicaciones, como es el caso del desarrollo de películas delgadas **ferromagnéticas** para su uso en memorias de computadoras, o el estudio de películas delgadas de materiales **cerámicos**, que por su relativa dureza y pasividad química se aplican en recubrimientos para la protección de sustratos contra la corrosión, la oxidación y el desgaste [1].

Cabe añadir que las películas delgadas siempre han existido en la vida diaria, desde las pompas de jabón hasta los recubrimientos para oscurecer la luz en ventanas. Una película delgada se puede definir como un sólido que tiene dos dimensiones, ya que la tercera dimensión es tan pequeña que sus efectos físicos no son relevantes. No obstante, esta definición incluye varias escalas, ya que se puede considerar como película delgada a una estructura rocosa de una área de miles de metros que tenga un espesor de sólo unos cuantos metros, o las películas anti reflejantes de los anteojos y parabrisas, películas delgadas que tienen un espesor de unas cuantas micras.

En cuanto a los objetivos del trabajo, las películas delgadas que nos interesan son las aplicadas a la optoelectrónica. Películas que interactúan con el espectro de radiación electromagnética visible, cuyo espesor debe ser del orden de la longitud de onda de la radiación involucrada o menor; es decir, las películas delgadas en componentes ópticos y electrónicos deben tener un espesor en un intervalo de nanómetros hasta decenas de micras. En el área de óptica las investigaciones sobre este tipo de películas aplicadas como recubrimientos ópticos, se estableció hasta la década de los treinta del siglo pasado, -gracias a la aparición de técnicas de alto vacío y controladores automatizados de alta precisión-, que han facilitado su fabricación. Sin embargo en el área de electrónica el auge fue en 1959, por la aplicación de películas delgadas metálicas como conexiones entre distintos elementos de circuitos integrados, estructuras de multicapas que revolucionaron esta industria, por su mayor eficiencia energética y su reducido tamaño. Estos sucesos generaron grupos de investigación en varios campos disciplinarios de la física y la química, a parte de motivar el perfeccionamiento de nuevas técnicas de crecimiento y de diferentes técnicas de caracterización.

1.2.- Principales procesos utilizados en las diferentes técnicas para deposición de películas delgadas.

Actualmente se cuenta con más de una decena de técnicas de crecimiento, en las que se controla electrónicamente y mecánicamente el proceso, dando como resultado películas de un espesor que va desde unos pocos nanómetros hasta unos cuantos micrómetros, además de obtenerse resultados reproducibles. Pero todavía existen dos retos principales para los grupos de investigación:

i) Crear la tecnología que sea capaz de construir materiales de tamaño nanométrico, en los que se requiere un estricto control de sus características físicas, ya sea espesor, estequiometría, densidad, etc. Así como tener la certeza de que los resultados pueden ser reproducibles.

ii) Establecer diferentes técnicas de caracterización capaces de determinar propiedades físicas de los materiales a esta escala, para ayudar a la comprensión y manipulación de los cambios en las propiedades ópticas y electrónicas.

Los procesos esenciales en que se pueden asociar cada una de las diferentes técnicas se dividen en cuatro:

I.-Métodos basados en la evaporación:

Es una de las técnicas más antiguas usadas para la formación de películas delgadas, pero que se sigue utilizando actualmente para materiales con un bajo punto de fusión; básicamente se divide en tres etapas:

- a) La evaporación del material por medio térmico (calentamiento con resistencias, hornos, etc.)
- b) El envío de vapor obtenido, desde la fuente, a un substrato donde se pretende adherir el material.
- c) La condensación del vapor, que forma una película delgada sólida en un substrato.

El proceso, en principio sencillo involucra una gran cantidad de factores, como la atmósfera en que se crecen las películas delgadas, la distancia entre la fuente y el substrato, la porosidad del blanco, las propiedades térmicas, la fuente de calor etc.

Es de señalarse que la fuente de calor es de suma importancia por la interacción entre ésta y el material que se requiere evaporar, ya que ello afecta directamente a la película crecida en su cambio de estequiometría, adherencia y densidad; de ahí que se trabajen con diferentes fuentes de calor: filamentos de resistencias, haz de electrones, láser, etc. Esta última fuente de luz se usa en la ablación láser, de la cual se hablará más adelante,

por ser la técnica que se aplica en esta investigación. Además de los diferentes arreglos que puede implicar este proceso por el sistema de vacío.

II.-Deposito asistido por Plasma (descarga luminiscente).

Este proceso abarca varias técnicas de deposición. La base principal es el trabajo con un plasma generado por fuertes descargas eléctricas entre dos electrodos, que provoca a la extracción de átomos sobre una superficie o a la ionización de gases y materiales en polvo que, dirigiendo la ruta del material obtenido por medio de efectos eléctricos, la variación de presiones de gases o campos magnéticos, forman una película delgada sobre un sustrato. Por consiguiente, las diferentes técnicas que entran en este proceso, se pueden dividir en dos grupos principalmente: pulverización catódica (*sputtering*) y procesos de plasma. Las variantes de las técnicas que pertenecen a cualquiera de los dos procesos se basan en la posibilidad de tener especies reactivas o no, según el gas que se use para la atmósfera entre los electrodos, que a su vez generan la creación del plasma.

Las técnicas de crecimiento por la pulverización catódica básicamente consisten en la extracción de átomos de un blanco, debido a iones que bombardean la superficie, iones formados en el plasma por las fuertes descargas del campo eléctrico y a su vez acelerados hacia el blanco mediante el mismo campo. Los átomos extraídos nos ayudan a formar la película delgada.

Con respecto a las técnicas de crecimiento por el proceso de plasma, el proceso involucrado consiste en generar entre dos electrodos que se encuentran a una alta temperatura un plasma, hecho que se aprovecha para fundir un cierto material que se introduce al plasma y se proyecta al exterior por efecto de presión, conduciéndolo así hacia un sustrato y generando la película delgada. Debe notarse que se genera el plasma por un intenso campo eléctrico, aunque también se puede usar una onda electromagnética sumamente energética, tal es el caso de las microondas o el láser.

III.- Procesos químicos en fase gaseosa:

Consisten en la reacción química de una mezcla de gases cerca o en la superficie de un sustrato para formar un producto sólido, que da lugar a la formación de una película delgada.

Las reacciones típicas o básicas que se pueden obtener en este proceso son oxidación, reducción, hidrólisis, formación de nitrídos y carburos. Aunque puede existir una secuencia o cadena de varios tipos de reacción implicados en un solo proceso. Sin embargo, en las reacciones no sólo se toman en cuenta las propiedades químicas sino también se abarcan otras propiedades que pertenecen a diferentes áreas, tales como: termodinámica, cinemática y mecanismos de transporte que, en conjunto, determinan varias de las características físicas de las películas crecidas, lo que introduce en la investigación un carácter multidisciplinario.

Las diferentes reacciones químicas mencionadas en el párrafo anterior se deben hacer dentro de una cámara de vacío en la cual los subproductos obtenidos se evacúan, asegurando la pureza de la composición de la película.

Generalmente, la versatilidad en la síntesis de compuestos simples y complejos ha generado técnicas muy parecidas que utilizan diferentes catalizadores, pero sus variables principales de deposición son: temperatura, presión, concentraciones de entrada (con respecto a los gases), la razón del flujo de gas y la geometría del reactor. El problema de este tipo de técnicas se encuentra en la obtención de los gases para las reacciones químicas, ya que no todos los materiales se pueden obtener de forma gaseosa; además de que hay diferentes reacciones que pueden condensar partículas muy grandes, que acumulan polvo en los depósitos y así producen películas de mala calidad.

IV.- Procesos químicos en fase líquida.

Las técnicas agrupadas en este proceso de crecimiento se caracterizan de modo principal porque los materiales a crecer se encuentran en forma líquida. Primordialmente hay dos procesos para la formación de películas:

- i) Procesos de electrodeposición.
- ii) Procesos mecánicos.

La electrodeposición se basa en procesos electroquímicos entre dos metales diferentes que se encuentran inmersos en un líquido conductor, en el que se les hace pasar una corriente eléctrica para reducir cationes y propiciar la precipitación de estos sobre uno de los electrodos, creando un fino recubrimiento.

Los procesos mecánicos provienen de hacer recubrimientos de un material líquido sobre un sustrato por un procedimiento mecánico, ya sea inmersión, goteo o rociado. Para este proceso se tienen que preparar previamente los blancos en forma de líquido o aerosol y a menudo se hace reaccionar la superficie por medio de polvos para formar la película.

En los párrafos anteriores sólo se hizo un pequeño compendio para tratar los principales procesos físicos que existen para crecer películas delgadas y darnos una idea general de las diferentes técnicas de crecimiento [2]. Solo se hablara con detalle sobre la técnica de deposición por ablación laser, técnica usada en esta investigación.

1.3.- Deposición por ablación láser.

Los láseres han actuado durante las tres décadas pasadas como una fuente de alta energía, que al focalizarla en cualquier superficie, ayuda al desprendimiento de material en un punto, ofreciendo una técnica para la formación de plasma de altas densidades, la evaporación de materiales para la formación de películas delgadas, taladrado de agujeros micrométricos, formación de estructuras micrométricas, etc.

La función que interesa en este trabajo es la formación de películas delgadas, llamada técnica de deposición por ablación láser; técnica que se basa principalmente en el proceso de evaporación, teniendo como fuente de energía un láser de alta potencia. Esta es una rama del desarrollo de materiales o crecimiento de películas delgadas, que actualmente ha ganado notoriedad gracias a la obtención de materiales con propiedades de superconducción y la creación de películas con alta adherencia y dureza.

Básicamente, la técnica consiste en la evaporación de un sólido expuesto a la irradiación de un láser de alta potencia. Esto se puede desarrollar en un ambiente apto con el que se pretende mejorar las características del material final, favoreciendo el manejo del crecimiento para materiales con un alto punto de fusión o con compuestos complejos, al mismo tiempo que no usa solventes o agentes químicos; y el calentamiento de los blancos es mínimo. La descripción teórica del mecanismo es muy complicada, multidisciplinaria e involucra procesos fuera de equilibrio. De manera general, puede considerarse que en el proceso de depósito se observan tres etapas:

- i) Interacción radiación láser-materia.
- ii) La expansión de los productos por la remoción del material del blanco (pluma).
- iii) Interacción de la pluma con el substrato, nucleación y crecimiento de la película delgada.

1.3.1.-Interacción láser-materia.

Las teorías de la dinámica entre la interacción del láser y el blanco son diversas, ya que el proceso es extremadamente complejo y muy difícil de modelar completamente. Los modelos existentes se basan en observaciones experimentales y no siempre son directamente aplicables a condiciones experimentales para la deposición láser. Algunos de los modelos teóricos existentes se presentan en la tabla 1.1, y ninguno de estos explica todos los procesos observados en la ablación.

AUTOR	AÑO	RESULTADOS
Ready	1964-1971	Material removido por evaporación [4,5,6]
Von Allmen	1976	Material removido por evaporación y expulsión de líquido [7]
Andrews and Attey	1975	Material removido por evaporación [8]
Afanasev y Krohkin	1967	Flujo de vapor, capa de Knudsen [9]
Anisimov	1968	Discontinuidad de temperatura y presión [10]
Hassanein, Kulcinski y Wolfer	1984	Material removido por evaporación en vacío [11]
Onstad y Olander	1975	Procesos superficiales de no equilibrio [12]
Kelly et al.	1985	Exfoliación inducida por onda de choque [13]
Geohegan	1992	Estudio fenomenológico [14]

Tabla 1. 1. Modelos teóricos de la interacción láser–materia [3].

La interacción entre la radiación láser y materia depende de varios factores, tanto del láser empleado como del material evaporado. Del láser es importante la potencia, duración del pulso y la longitud de onda en la que emite; mientras que del material tenemos que tomar en cuenta sus propiedades ópticas, termodinámicas y topológicas. Y es de señalarse que la ablación láser también se puede realizar con láseres continuos, pero la potencia en un láser pulsado es mucho mayor, lo que ha implicado un mayor uso en esta técnica, con este tipo de láseres.

Al hacer incidir el haz de láser en el material, la energía electromagnética se convierte en calor, energía química y mecánica. Ello causa desprendimiento del material: electrones, iones y átomos neutros. La densidad de potencia del láser establece la cantidad del material removido y la energía de las partículas evaporadas. En forma general, la descripción fenomenológica de la interacción láser-blanco, se puede dividir en tres niveles que dependen de la densidad de potencia del láser. Hablamos de densidades de potencia bajas, intermedias y altas, en las cuales los valores van a diferir según las propiedades de cada material.

Para densidades de potencia baja, la energía electromagnética se convierte en energía térmica; en consecuencia el material se calienta rápidamente, en escalas de tiempo de algunas décimas de picosegundos, de tal manera que la disipación de calor y la vaporización ocurren durante una fracción de la duración del pulso; por este motivo no hay fusión. Sin embargo, hay daños y evaporación del material, pero son insignificantes. Cabe apuntar que los procesos de dispersión electrón-fonón del material provocan que la estructura vibre y esta vibración es la que se detecta como calor (la interacción es predominantemente térmica).

Con densidades de potencia intermedia hay suficiente absorción de energía; entonces, las vibraciones se vuelven de gran amplitud y el enlace atómico o molecular es fuertemente perturbado e incluso destruido; al punto que sus propiedades mecánicas

cambian, y en general sufre una transición de fase en la superficie, formando una capa líquida llamada capa de *Knudsen*.

En este rango ocurren dos cambios importantes:

- i) Un frente del material fundido penetra la fase sólida. La presión de vapor del material fundido muestra un crecimiento exponencial, cerca del punto de ebullición; las propiedades ópticas y térmicas del material fundido cambian; la conductividad disminuye y la reflectividad se altera.
- ii) Se alcanza el punto de fusión, se forma una capa líquida frente a la superficie (capa de *Knudsen*), pero no es suficiente para formar el plasma o la eyección de material. Esto se ilustra en la Figura 1.1.

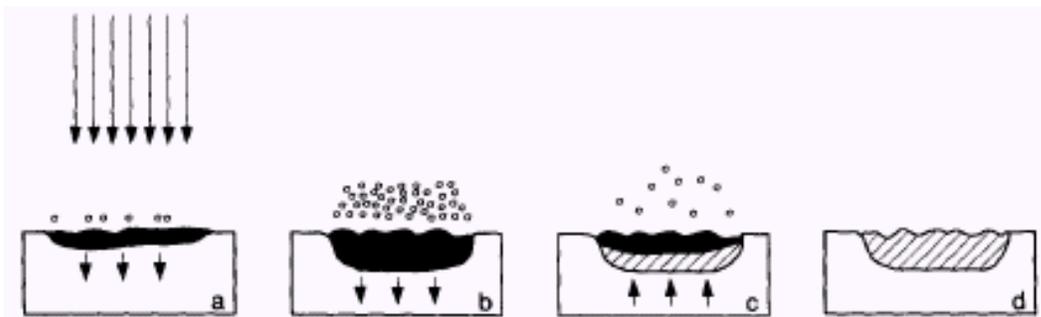


Fig.1. 1 El proceso de remoción de material a potencias medias, a) fusión de material, b) evaporación del material formando una pequeña capa al frente del mismo, c) empieza el enfriamiento del material, d) el material después de la radiación láser. Ref. [3].

Por último, con densidades de potencia alta, la energía electromagnética producirá una explosión a causa del calentamiento de una capa superficial fina del blanco. El blanco se calienta “instantáneamente” por encima de su temperatura de fusión, debido a los mecanismos de absorción lineal, absorción multifotónica y el rompimiento dieléctrico. La disipación de energía a través de la evaporización es relativamente lenta comparada con la duración del pulso, de tal manera que antes de que la capa superficial pueda evaporarse, la temperatura y la presión en capas subsuperficiales alcanzan sus valores críticos, lo que provoca que la superficie explote, proceso que se puede observar en la Figura 1.2. La pluma aparece y su densidad aumenta, comienzan a ser relevantes los efectos de expansión hidrodinámicos. Como resultado, la mayoría de la luz es absorbida por la pluma que en consecuencia se ioniza. Eventualmente, esto da como resultado una disminución en la temperatura superficial del blanco, que causa a su vez que la velocidad de vaporización disminuya. Como consecuencia, la densidad de la pluma llega hasta un punto donde el láser puede alcanzar a tocar otra vez el blanco; y así continuara teniéndose un proceso auto-sostenido [15].

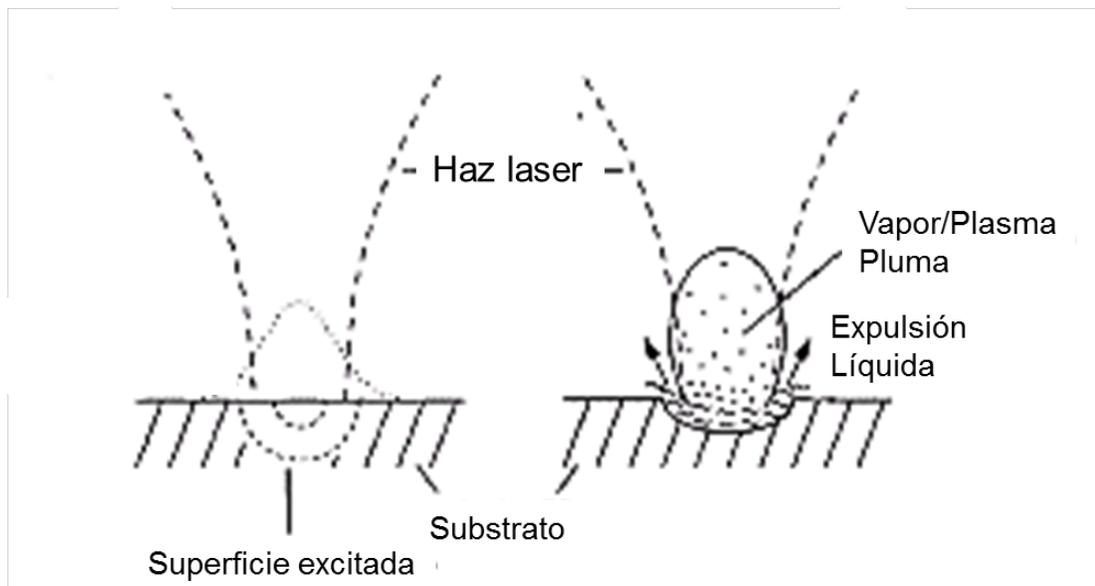


Fig.1. 2 Proceso de radiación a altas potencias [2]

1.3.2.-La expansión de los productos por la remoción del material del blanco (pluma).

En la segunda etapa del proceso, -que tiene lugar algún tiempo después de iniciado el proceso descrito en el párrafo anterior-, se evapora o eyecta material cerca de la superficie del blanco; este material a su vez absorbe la radiación, provocando que se ionice y se caliente, formando un plasma excitado, que al dejar este estado excitado, forma una pluma visible de colores brillantes que constituye una de las características de la ablación láser.

Dicho plasma contiene átomos neutros, moléculas, iones en el estado base, iones excitados, así como electrones energéticos; los átomos y los iones sufren colisiones en la región de alta densidad del plasma, cerca de la superficie del blanco; en condiciones de vacío crean una expansión que se orienta perpendicularmente a la superficie del blanco con velocidades iniciales mayores a 10^6 cm/s.

La evolución del plasma se muestra en la figura 1.3. En la superficie del sólido se forma un cráter a causa de la extracción del material, después de ésta, en la zona 1 se forma un plasma altamente denso; en la zona 2 predomina un plasma luminiscente de menor densidad, donde predominan los iones positivos. En la zona 3 se observa una superficie de potencial cero, en que predominan electrones. Este esquema sólo corresponde a un instante dado y el tiempo de vida típico del plasma es de aproximadamente 10^{-6} s. Las dimensiones máximas de toda la región descrita suelen ser de 1cm aproximadamente. La distribución angular de las especies en el plasma se ha medido experimentalmente, encontrándose una distribución del tipo $\cos^n\theta$ donde n depende de las propiedades del material y la intensidad del pulso láser [6].

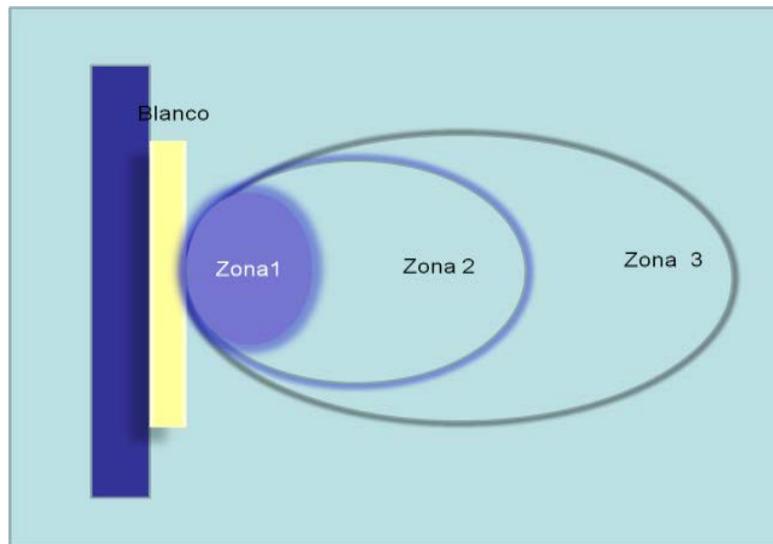


Fig.1. 1. Evolución del plasma inducido por la ablación.

1.3.3.-Interacción de la pluma con el sustrato, nucleación y crecimiento de la película delgada.

Los procesos de interacción de las partículas del plasma con la superficie del sustrato son de gran importancia para la síntesis de materiales en forma de películas delgadas.

Si la ablación láser se lleva a cabo en presencia de una atmósfera o *gas buffer*, se observa un confinamiento del plasma y una desaceleración de las especies presentes, adicionalmente pueden ocurrir reacciones químicas entre las especies eyectadas y el gas. Todos estos procesos alteran la naturaleza, distribución angular, y energía de la pluma. Además, la física de este proceso depende fuertemente de la energía de las especies en el plasma, especies con energías mayores de 10 eV pueden causar daños sobre la superficie del sustrato, como *sputtering* (desprendimiento de material por bombardeo de átomos energéticos), crear espacios vacíos y procesos de interdifusión en la interfase de las películas delgadas crecidas. Si el depósito se realiza en una atmósfera, provocará ensanchamiento de la distribución angular de las especies, en consecuencia, la homogeneidad y composición de la película pueden verse afectadas o puede producirse una incorporación de los compuestos de la atmósfera reactiva en la película.

La nucleación es el paso final en el crecimiento de la película delgada. El proceso de condensación de las partículas del plasma sobre la superficie del sustrato depende de muchos factores, tales como: la densidad del flujo de vapor y su temperatura, el grado de saturación de vapor y la energía de los iones, entre otros. Adicionalmente, estos factores dependen de los parámetros experimentales y de los parámetros del sustrato. En general, se consideran tres modelos convencionales de nucleación y crecimiento de capas delgadas:

- 1) El crecimiento tridimensional por islas (modelo de Volmer-Weber).
- 2) El crecimiento bidimensional por mono capas (modelo de Frank Van Der Merwe).
- 3) El crecimiento bidimensional por mono capas, seguidas por la nucleación y crecimiento de islas tridimensionales (modelo de Stranski-Krastinov) [16].

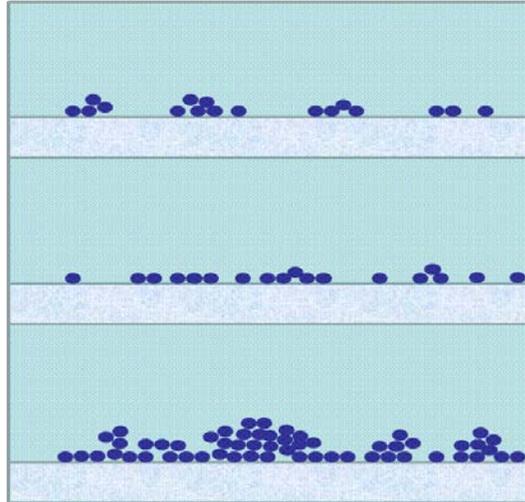


Fig.1.2. Tipos de crecimiento 1) El crecimiento tridimensional por islas (modelo de Volmer-Weber), 2) El crecimiento bidimensional por mono capas (modelo de Frank Van Der Merwe) y 3) El crecimiento bidimensional por mono capas seguidas por la nucleación y crecimiento de islas tridimensionales (modelo de Stranski-Krastinov) Ref. [16].

1.3.4.- Efecto de Salpicado (*Splashing*).

Un problema grave de este tipo de técnica es la aparición de partículas con diámetros de $0.1\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ (*splashing*), lo cual puede deberse a diferentes procesos físicos tales como:

- i) Esfuerzos mecánicos ocasionados por los gradientes térmicos.
- ii) La rápida expansión de burbujas atrapadas en el blanco, debido al aumento de temperatura.
- iii) Salpicaduras líquidas, derivadas de la ebullición explosiva.
- iv) La sobresaturación de vapores, que pueden ocasionar una condensación del material antes de llegar al sustrato.

En este aspecto, se han generado varias investigaciones para la eliminación de dichos inconvenientes, las cuales van desde utilizar blancos más duros con superficies regulares, la utilización de sistemas electro-mecánicos (obturadores), que no permitan la llegada de este tipo de protuberancias al sustrato, blancos sometidos a tratamientos térmicos y aplicación de fuertes campos magnéticos que desvían de sus trayectorias a las partículas [3].

1.4.-Propiedades ópticas de los materiales dieléctricos y metálicos.

En lo concerniente a entender las propiedades ópticas de las microestructuras, tenemos que hacer una breve descripción del comportamiento de la luz a través de los materiales.

La luz interactúa con la materia de diferentes formas y las amplias propiedades ópticas observadas en un material sólido pueden ser clasificadas dentro de tres fenómenos: reflexión, propagación y transmisión. Fenómenos que dependen del índice de refracción [n] y el coeficiente de absorción [α] del material. Estos parámetros pueden modelarse con la teoría clásica de la dispersión de la luz, en la cuál, la luz es tratada como una onda electromagnética y los átomos o moléculas son modelados como osciladores dipolares clásicos [17]. Cabe observar que el modelo describe bastante bien las propiedades ópticas, ya que la permitividad dieléctrica depende de la frecuencia de la radiación incidente, de modo que n y α también depende de esta, y así explica el fenómeno de dispersión.

El modelo clásico de dispersión de la luz fue desarrollado a finales del siglo XIX usando las ecuaciones de Maxwell para medios materiales,

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{lib} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \frac{\rho_{lib}}{\epsilon_0} \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.4)$$

donde \mathbf{E} es campo eléctrico, \mathbf{B} el campo magnético, \mathbf{J}_{lib} la densidad de corriente libre y ρ_{lib} la densidad de carga libre. Al mismo tiempo que los campos \mathbf{D} (desplazamiento eléctrico) y \mathbf{H} (intensidad del campo magnético), se definen

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.5)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} + \mathbf{M} \quad (1.6)$$

en los que se considera, la Polarización \mathbf{P} ocasionada por el desplazamiento del electrón de su posición de equilibrio y la Magnetización \mathbf{M} que se debe de los momentos

dipolares magnéticos. A condición de que trabajamos con materiales no magnéticos, solo se considera \mathbf{P} , que para las cargas q y N dipolos por unidad de volumen es

$$\mathbf{P} = Nq\mathbf{x}(t). \quad (1.7)$$

Además de que se considera la relación constitutiva (lineal) para materiales isotrópicos

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}. \quad (1.8)$$

El modelo asume que existen diferentes osciladores en el medio, cada uno con su frecuencia de resonancia característica, pues depende de la movilidad electrónica dentro del material. En este trabajo solo se estudiará las propiedades ópticas de materiales dieléctricos y metálicos (materiales que intervienen en la construcción de las micro estructuras).

1.4.1.-Materiales dieléctricos.

Los materiales dieléctricos tienen como característica principal una mala conducción. Debido a que sus electrones están fuertemente ligados a los núcleos y que por lo tanto requerirían de un gran suministro de energía externa para desplazar el electrón de un átomo a otro. Al suponer que la masa del núcleo es muy grande comparada con la del electrón, se puede ignorar el movimiento del núcleo. Por tanto los átomos que forman al material dieléctrico pueden ser modelados como un oscilador armónico amortiguado clásico. Considerando que los términos de la izquierda en la ecuación (1.9) representan la aceleración, amortiguamiento y la fuerza restauradora sobre el electrón. El amortiguamiento debido a la pérdida de energía por las colisiones entre dipolos. Y el término de la derecha representa la fuerza armónica ocasionada por el campo eléctrico de la luz incidente. El desplazamiento del electrón se rige por la ecuación de movimiento

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{qE_0}{m} \cos \omega t, \quad (1.9)$$

en donde β es el coeficiente de amortiguamiento, ω_0 la frecuencia natural y la fuerza impulsora para los electrones esta dada por

$$\mathbf{F} = \frac{q\mathbf{E}_0}{m} \cos \omega t, \quad (1.10)$$

donde q es la magnitud de la carga eléctrica del electrón, E_0 la amplitud del campo eléctrico, m la masa del electrón y ω la frecuencia de la onda electromagnética.

Al resolver la ecuación (1.9) obtenemos el desplazamiento de los electrones que forman un material dieléctrico

$$x(t) = \frac{qE_0 e^{-i\omega t}}{m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\beta\omega]}, \quad (1.11)$$

y al sustituir la ecuación (1.11) en (1.8) encontramos el momento dipolar por unidad de volumen o polarización eléctrica

$$\mathbf{P} = \frac{Nq^2 E_0}{m} \frac{1}{[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\beta\omega]} e^{-i\omega t}. \quad (1.12)$$

Por otro lado al relacionar la ecuación (1.5) con la ecuación constitutiva (1.7), se obtiene que la polarización es directamente proporcional al campo eléctrico $(\epsilon - \epsilon_0)\mathbf{E} = \mathbf{P}$ y utilizando el hecho de que el índice de refracción $(n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}})$, podemos llegar a una expresión para n como función de la ω , que se conoce como la ecuación de dispersión para materiales no magnéticos.

$$n^2 = 1 + \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\beta\omega]}, \quad (1.13)$$

que puede dividirse en parte real y parte imaginaria, la parte real describe la dispersión y la imaginaria la absorción del material,

$$n^2 = 1 + \frac{Nq^2}{2m\epsilon_0} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \beta^2\omega^2]} - i \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \frac{\beta\omega}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \beta^2\omega^2]}. \quad (1.14)$$

Un aspecto interesante de este resultado es que la parte real del índice de refracción afecta un gran intervalo de frecuencias a diferencia con la absorción, esta es pequeña a menos que la frecuencia de la radiación incidente se acerque a la frecuencia natural del material (ω_0), en este caso la absorción aumenta considerablemente. Como se puede observar al graficar la ecuación 1.14 (figura 1.5).

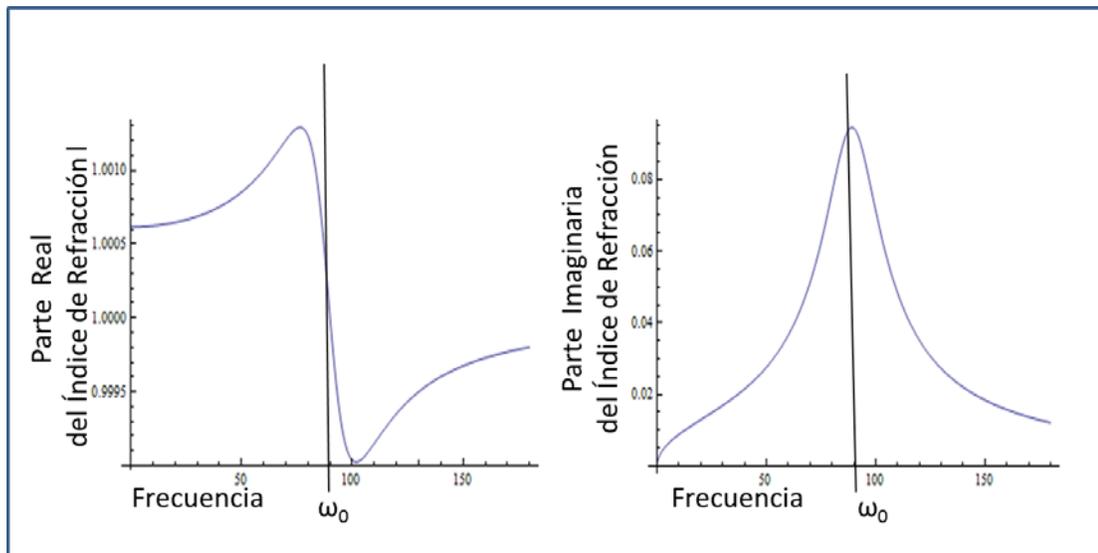


Fig.1. 3. Graficas del índice de refracción real e imaginario para un material dieléctrico.

Este modelo sirve para materiales compuestos por un solo elemento. En general, un material puede tener muchas frecuencias de resonancia, a causa de los diferentes elementos que lo componen.

1.4.2.-Materiales metálicos.

La característica óptica de los metales, a diferencia de los materiales dieléctricos, es que son materiales muy brillantes. En la región cercana al infrarrojo presentan una reflectividad de casi el 100% y se mantiene por encima del 80% a través de toda la región espectral visible; pero cae de forma abrupta en el ultravioleta. Este comportamiento general es causado por electrones libres que existen dentro del material, dado que hay un **empalme entre la banda de valencia y la banda de conducción en su estructura electrónica por el enlace metálico.**

Los cristales metálicos, finalmente, se dan cuando los átomos que los forman tienen electrones muy poco amarrados que con poca energía se liberan de su ión y prefieren deambular por todo el cristal. El origen de esta energía y en consecuencia la existencia del enlace metálico, se puede explicar con base en la mecánica cuántica y su principio de incertidumbre. Recordemos que este principio nos dice que no es posible definir al mismo tiempo la posición y la velocidad de una partícula. Entonces, mientras mayores sean las limitaciones espaciales a las cuales se restringe una partícula, también será más grande la incertidumbre en la velocidad, y por tanto la velocidad misma de la partícula. En otros términos, mientras menos intentemos localizar a un electrón, menor podrá ser su velocidad y, por lo tanto, su energía cinética. Esta disminución en energía que obtiene el electrón al moverse en todo el cristal y no dentro de un átomo, puede ser suficiente para compensar la energía de amarre al átomo. Esto sucede con los metales, en los cuales existe un gas de electrones, e inmersos en él los iones positivos. Estos últimos se atraen unos a los otros por medio del gas de electrones [18] **(como se muestra en la figura 1.6).**

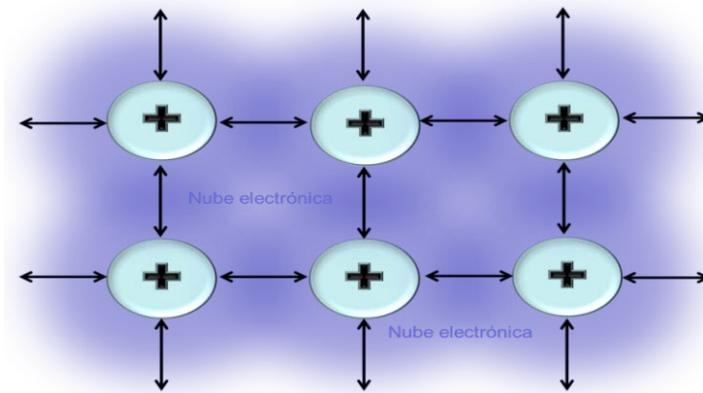


Fig.1. 4 Representación gráfica de los enlaces metálicos

Hacia 1900 Paul Drude propone su modelo teórico de gas de electrones libres, donde estudia a los metales como un plasma (un gas neutral de iones pesados y electrones ligeros). Este modelo supone que los electrones libres no interactúan entre sí, y la interacción entre el material y la onda electromagnética causa que los electrones empiecen a oscilar. Movimiento oscilatorio que se amortigua por las colisiones de los electrones con los iones positivos, donde se introduce una frecuencia $\gamma = \frac{1}{\tau}$, la cual está definida por el tiempo de relajación " τ " [19,20].

A diferencia del modelo anterior, los electrones dentro de un metal no presentan una fuerza restauradora. Entonces, la ecuación de movimiento para el desplazamiento de los electrones es

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = \frac{qE_0}{m} e^{-i\omega t}, \quad (1.15)$$

el primer término representa la aceleración del electrón, mientras que el segundo es la fuerza de amortiguamiento, el término del miembro derecho es la fuerza ocasionada sobre el electrón por la radiación incidente. De modo que el desplazamiento del electrón está dado por

$$x(t) = \frac{qE_0}{m(\omega^2 - i\gamma\omega)} e^{-i\omega t} = \frac{qE}{m(\omega^2 - i\gamma\omega)}. \quad (1.16)$$

A diferencia de los materiales dieléctrico, en este caso no hay fuerza restauradora causando que ω_0 (la frecuencia natural) sea igual a cero. Al sustituir la ecuación (1.16) en (1.8) encontramos el momento dipolar por unidad de volumen o polarización eléctrica y repitiendo los pasos en la sección anterior para encontrar el índice de refracción en los materiales dieléctricos, para los materiales metálicos el índice de refracción o también llamada relación de dispersión, es

$$n^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m(\omega^2 - i\gamma\omega)}. \quad (1.17)$$

Frecuentemente esta ecuación es escrita de manera más concisa, definiendo la frecuencia plasmónica como

$$\omega_p = \left(\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.18)$$

Entonces

$$n^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 - i\gamma\omega)}. \quad (1.19)$$

Cabe añadir, que cuando nos limitamos a estudiar frecuencias cercanas a la frecuencia plasmónica; donde se cumple que $\omega\tau \gg 1$ el amortiguamiento es insignificante ($\gamma \rightarrow 0$) y la ecuación anterior se puede escribir de manera más sencilla

$$n^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.20)$$

La frecuencia de plasma o plasmónica sirve como valor crítico. Para frecuencias por debajo de esta la permitividad dieléctrica es negativa, de tal manera que para $\omega < \omega_p$ el índice de refracción es imaginario. Mientras que a frecuencias por encima de la frecuencia plasmónica la permitividad dieléctrica es positiva, entonces para $\omega > \omega_p$ el índice de refracción es real. En la figura 1.8 se puede observar la grafica de la ecuación de dispersión y como cambia el valor de esta.

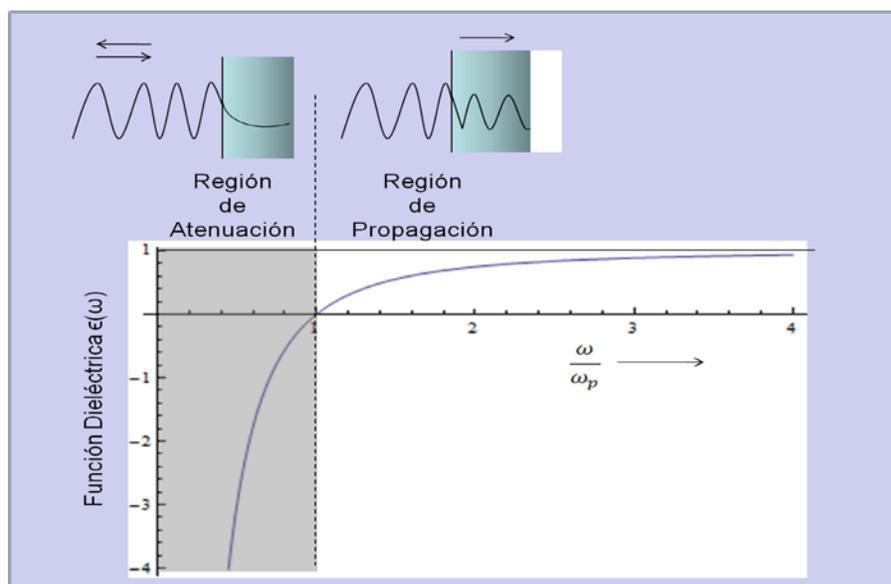


Fig.1.8. Grafica de la función dieléctrica de un gas de electrones versus la frecuencia en unidades de la frecuencia del plasmón. Ref. [13]

Hay que destacar que para $\omega = \omega_p$ el índice de refracción tiene un valor cero, lo que implica que la reflectividad sea total. Condición que proviene de la ecuación de Fresnel

$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 \quad (1.21)$$

Así pues la reflectividad de un gas de electrones libres es del 100% para frecuencias menores que la frecuencia plasmónica. Sin embargo, para frecuencias mayores a la plasmónica, la reflectividad es casi cero. Como se puede observar en la figura 1.9 [17].

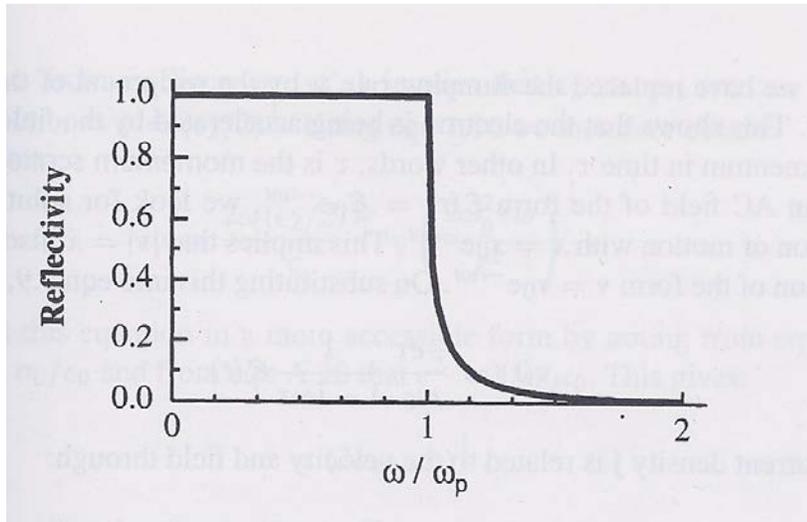


Fig.1. 9. Reflectividad de un gas de electrones libres no amortiguados en función de la frecuencia [17]

Este modelo **describe perfectamente a los metales para el intervalo de frecuencias visibles, pero también puede ser utilizado para estudiar semiconductores dopados o cualquier material que tenga electrones libres.** Uno de los mejores ejemplos de los efectos de la reflectividad de plasma es la reflexión de las ondas de radio de la atmósfera superior. Los átomos en la ionósfera son ionizados por la luz ultravioleta del sol para producir un plasma de iones y electrones libres. La frecuencia de plasma está en el rango de MHz, ocasionando que las ondas de baja frecuencia utilizadas para las transmisiones de radio AM se reflejan, pero no las ondas de frecuencia más altas usadas para la radio FM o la televisión.

1.4.2.1.-Plasmón superficial.

Los electrones que originan el fenómeno del plasmón (estudiado en la sección anterior), también inducen el fenómeno del plasmón superficial, -conocido como polariton plasmonico superficial-, un plasmón superficial se puede definir como ondas electromagnéticas confinadas a la interfaz entre un material dieléctrico y uno metálico, que se debe al acoplamiento entre el campo electromagnético y la oscilación plasma de los electrones del metal. Dicho de otra manera son excitaciones electromagnéticas

evanescentemente confinadas propagándose en una dirección perpendicular en la interfaz de un material dieléctrico y un metálico (figura 1.7).

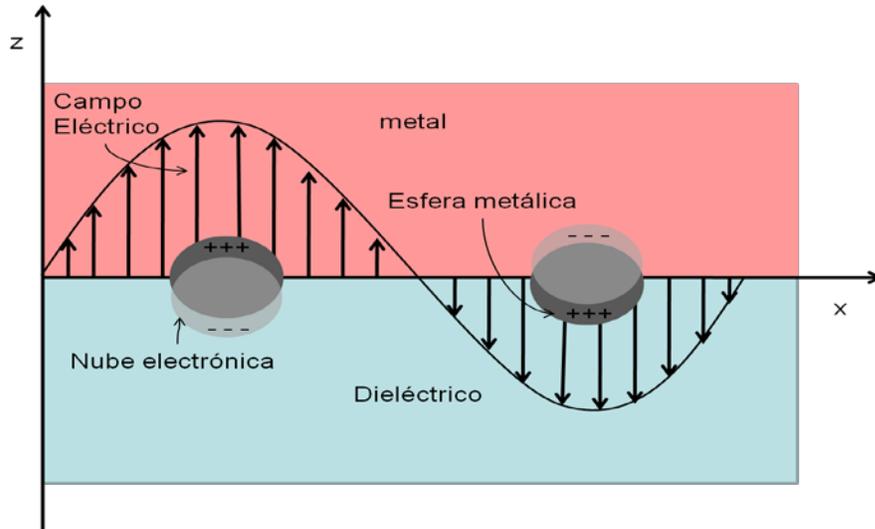


Fig.1. 7. Plasmón superficial localizado entre la superficie de un metal y un dieléctrico [29].

El modelo matemático que describe dicho fenómeno toma a la ecuación de onda como punto de partida

$$\nabla^2 E - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0, \quad (1.22)$$

que se obtiene de las ecuaciones de Maxwell, considerando que no existen densidades de corriente y cargas libres, y la variación de la permitividad dieléctrica con respecto a la posición se puede despreciar para distancias mayores que la longitud de onda.

Para la parte temporal, se considera que el campo electromagnético que incide es armónico con respecto al tiempo, es decir, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ y $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -i\omega \mathbf{E}$, por ende la ecuación de onda 1.22 se puede escribir como

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0, \quad (1.23)$$

donde $k_0 = \frac{\omega}{c}$ es el vector de onda propagándose en el vacío. La ecuación 1.23 es conocida como Ecuación de Helmholtz.

Para la parte espacial hay que especificar la geometría de propagación, por simplicidad en este caso se toma en una dimensión, específicamente las ondas se desplazan a lo largo del eje x y no hay variación la dirección perpendicular.

Además de considerar que el plano $z = 0$ coincide con la interfaz en donde se propaga la onda. Por tanto la permitividad dieléctrica es función de z ($\epsilon(z)$), para $z > 0$ (dentro del material metálico) es ϵ_{met} y para $z < 0$ (dentro del material dieléctrico) es

ϵ_{die} . Hay que destacar que los valores de las permitividades son constantes y solamente cambian en la interfaz (figura 1.8).

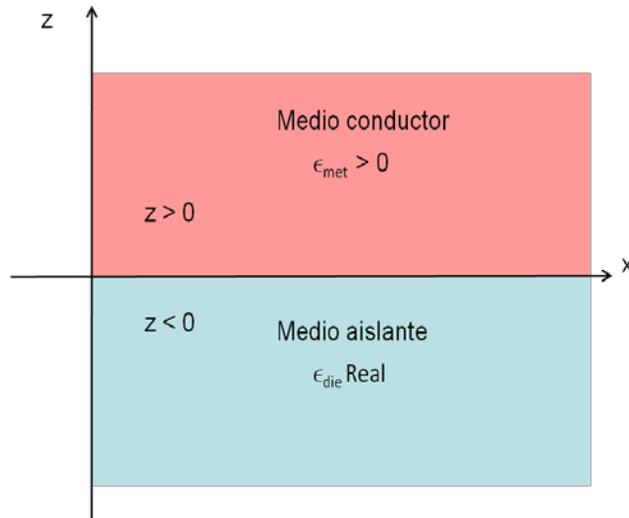


Fig.1. 8. Interfaz entre el medio dieléctrico y el conductor.

Así pues el campo eléctrico se puede considerar como

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{i\beta x}. \quad (1. 24)$$

El parámetro β es denominado: la constante de propagación de las ondas viajeras y corresponde a la componente del vector de onda en la dirección de propagación, sustituyendo este campo en la ecuación 1.23, se obtiene la ecuación

$$\frac{d^2 \mathbf{E}(z)}{dz^2} + (k_0^2 \epsilon - \beta^2) \mathbf{E}(z) = \mathbf{0}. \quad (1. 25)$$

Esta ecuación también aparece en el estudio de las guías de onda, fotónica y optoelectrónica, y determina un perfil espacial del campo eléctrico y la dispersión de la propagación de ondas [21]. Para el estudio del plasmón superficial se propone una solución donde el campo eléctrico es de la forma

$$\begin{aligned} E_x &= A e^{i\beta x} e^{-kz} & E_y &= 0 & E_z &= B e^{i\beta x} e^{-kz} & z &> 0 \\ E_x &= C e^{i\beta x} e^{k'z} & E_y &= 0 & E_z &= D e^{i\beta x} e^{k'z} & z &< 0, \end{aligned} \quad (1. 26)$$

donde β, k, k' son números reales para las ecuaciones anteriores; q representa el vector de onda o de propagación, k y k' representan los coeficientes que confinan la onda entre los dos materiales (números positivos). Coeficientes que quedan determinados por las condiciones de frontera.

Con el objetivo de encontrar la ecuación de dispersión o vector de onda, primero de $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ podemos determinar que

$$\begin{aligned}
i\beta A &= kB & z > 0 \\
i\beta C &= -k'D & z < 0,
\end{aligned}
\tag{1.27}$$

además que al sustituir el campo eléctrico en la ecuación de onda 1.25

$$\begin{aligned}
-\beta^2 + k^2 &= -\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{met} & z > 0 \\
-\beta + k'^2 &= -\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{die} & z < 0,
\end{aligned}
\tag{1.28}$$

y por la continuidad de los campos en la interfaz (E_{\parallel} continuo, ϵE_{\perp} continuo)

$$\frac{k}{k'} = -\frac{\epsilon_{met}}{\epsilon_{die}}
\tag{1.29}$$

sustituyendo la ecuación (1.25) en la (1.26), finalmente se obtiene la relación de dispersión para la propagación del plasmón superficial entre las dos superficies

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{met}\epsilon_{die}}{\epsilon_{met} + \epsilon_{die}}}
\tag{1.30}$$

Hay que destacar, que en el caso de que $\epsilon_{die} \cong 1$ (permitividad dieléctrica del aire) y usando la ecuación (1.20), se puede describir la relación de dispersión como

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}}.
\tag{1.31}$$

Ecuación que nos ayuda a describir el vector de onda con respecto a la frecuencia de la radiación incidente y ubicar la frecuencia resonante, ya que presenta una asíntota cuando $2\omega^2 = \omega_p^2$. Esta descripción puede ser extendida para esfera o elipses metálicas. La frecuencia en que se va a ubicar la resonancia es una propiedad que depende fuertemente de las constantes dieléctricas de los materiales que coinciden en la interfaz y de las condiciones de frontera, puesto que las asíntotas quedan determinadas por la geometría del material, condición que implica la existencia de diferentes modelos para la descripción de dicha propiedad.

En la tabla 1.2 se compilan los valores y las condiciones de la resonancia para diferentes geometrías.

Geometría	Condición de resonancia	Frecuencia de resonancia
Metal en bulto	$\epsilon_1(\omega) = 0$	$\omega_1 = \omega_p$
Superficies planas	$\epsilon_1(\omega) = -1$	$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$
Películas delgadas	$\frac{\epsilon(\omega) + 1}{\epsilon(\omega) - 1} = \pm e^{-k_x d}$	$\omega_1 = \frac{\omega_p \sqrt{1 \pm e^{-k_x d}}}{\sqrt{2}}$
Esferas	$\epsilon_1(\omega) = -2$	$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$
Elipsoidales	$\epsilon_1(\omega) = -\frac{1 - \tilde{L}_m}{\tilde{L}_m}$	$\omega_1 = \omega_2 \tilde{L}_m$

Tabla 1. 2 Posición de la resonancia del plasmón para muestras de diferentes geometrías en el vacío. \tilde{L}_m expresa el factor de depolarización, d el espesor de la película delgada y x es la dirección paralela a la película. Los resultados de la esfera y elipsoide representan los límites cuasi estáticos [22].

Podemos decir que los metales, además de reflejar luz, también tienen la posibilidad de confinarla en dos dimensiones. Sin embargo, los electrones al moverse disipan energía en forma de calor, por lo que no se les consideraba para dispositivos ópticos. Pero la continua miniaturización de los componentes electrónicos ha creado la necesidad de transportar información a escalas de unas pocas micras. Al mismo tiempo, las diferentes técnicas que han dado lugar a esa miniaturización, nos permiten crear estructuras metálicas de escalas micrométricas y nanométricas con gran precisión y control antes inaccesibles, abriendo la posibilidad de controlar las propiedades del plasmón en bulto y los plasmones superficiales, en circunstancias donde la pérdida de energía por disipación de calor es despreciable.

REFERENCIAS.

- [1] F. B. Rointan, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Noyes Publications, New Jersey 1994).
- [2] K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Application* (Noyes Publications/William Andrew Publishing, Nueva York 2001).
- [3] Chrisey and Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Wiley Interscience, Nueva York 1994).
- [4] J. F. Ready, *Appl. Phys Lett.* **3**, 11-13 (1963).
- [5] J. F. Ready, *J. Appl. Phys.* **36**, 462-468 (1964).
- [6] J. F. Ready, *Effects of High Power Laser Radiation* (Academic Press, Miami 1971).
- [7] M. V. Allmen, *J. App. Phys.* **47**, 5460-5463 (1976).
- [8] J. G. Andrew and D.R Attey, *J. Inst. Math. Appl.* **15**, 59 (1975).
- [9] Y. V. Alfanashev and O.N. Kronkrhin, *Sov. Phys. JETP* **25**, 639 (1967).
- [10] S. I. Anisimov, *Sov. Phys. JETP* **27**, 182 (1968).
- [11] A.M. Hassanein, G.L. Kulcinski and W. G. Wolfer, *Nucl. Eng. Design /Fusion* **1**, 307 (1984).
- [12] R.D. Onstad and E.R. Olander, *J. Appl. Phys* **46**, 1499-1502 (1975).
- [13] R. Kelly, et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys.Res.* **B9**, 329-340 (1985).
- [14] D. Geohegan, *Laser Ablation of Electronic Materials* (Elsevier, The Netherlands 1992), pp.73-88.
- [15] L. Escobar, Ph.D, thesis, Universidad Autónoma del Estado de México.
- [16] J. E. Greene, *Multicomponent and Multilayered Thin Films Advanced Microtechnologies* (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands 1993), NATO/ASI Series E234.
- [17] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford, Gran Bretaña 2006)
- [18] G. A. Sahagún, S. C. Jiménez and J. Flores, *Una Ojeda a la Materia* (Fondo de Cultura Económica S.A de C.V, México 1997).
- [19] M. Born y E Wolf, *Principles of Optics*, (Pergamon Press, Londres 1980).
- [20] R. M. Christy, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética* (Pearson Adisson Wesley, México 1996).
- [21] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (Saunders College Publishing, California 1976).
- [22] S. Fujiwara and Y. Iguchi, *Journ. Of Opt. Soc. Am.* **58**, 361-366 (1968).
- [23] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, *Laser Photonics Rev.* **4**, 795–808 (2010).

Dispositivo experimental

En este capítulo se describe el dispositivo experimental usado para el crecimiento de películas delgadas y se explican los conceptos físicos de las técnicas de caracterización utilizadas.

2. 1.-Dispositivo experimental.

Para describir el dispositivo experimental empezaremos por la definición de los elementos que lo constituyen y su funcionamiento. El crecimiento de películas delgadas es similar a cualquier otra técnica en la que se empleó depósito en fase vapor. Los elementos básicos que intervienen en los parámetros experimentales son tres:

- 1) La cámara de ablación,
- 2) El sistema de vacío,
- 3) El láser.

2.1.1.-Cámara de ablación.

La función principal de esta cámara consiste en aislar los elementos usados para el crecimiento (blanco y sustrato) y permite controlar la atmósfera cuando ocurre el proceso de deposición por ablación láser. En esta cámara se deben de considerar dos aspectos cruciales:

- i) Debe existir una atmósfera adecuada, debido a que los gases que conforman la misma alteran la estequiometría de las películas obtenidas.
- ii) Es indispensable trabajar con presiones bajas, para no obstaculizar los diferentes productos desprendidos del blanco en su camino hacia el sustrato.

Nuestra cámara de ablación consiste en un cilindro hueco de acero inoxidable, cuyas dimensiones son: 30 cm de altura, 20 cm de diámetro y 1.5 cm de espesor (figura 2.1); posee seis ventanas de cuarzo de 6 pulgadas, usadas para la observación del proceso, la entrada del haz láser para la ablación y las caracterizaciones *in situ*. Más cuatro conexiones NW-16 y 6 conexiones NW-25, colocadas en las partes inferior y superior del cilindro, que nos permiten colocar diferentes válvulas para variar la presión, tener acceso al sistema de vacío, colocar dispositivos de medición y, de inyección de gases.

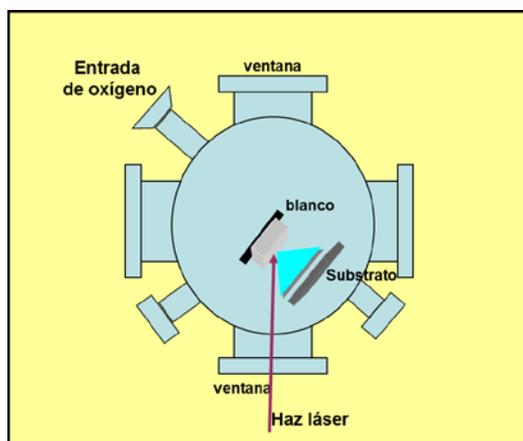


Fig.2. 1 Bosquejo de la cámara de ablación usada en el experimento.

Con esta cámara (figura 2.2), podemos trabajar con diferentes atmósferas controladas y presiones de hasta $\approx 10^{-7}$ Torr [1,2].

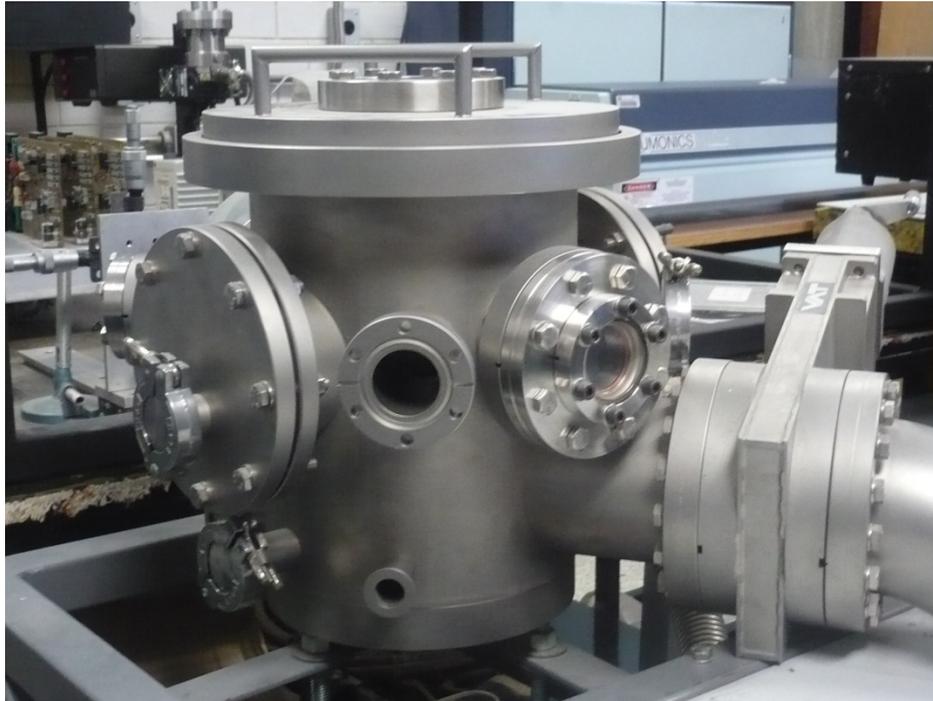


Fig.2. 2. Fotografía de la cámara de ablación utilizada en el desarrollo del trabajo.

2.1.2.- El sistema de vacío.

El sistema de vacío debe estar constituido por dispositivos que cumplan con dos funciones:

- 1) Extracción de los gases que existen dentro de la cámara de ablación.
- 2) Medición de la presión dentro de la cámara de ablación.

Para extraer los gases se ocupan dos bombas, una mecánica y otra turbo-molecular. La primera, bomba mecánica o de desplazamiento positivo, transporta el gas con ayuda de paletas y pistones, y alcanza presiones de hasta 10^{-3} Torr. Mientras que la bomba turbo-molecular (ALCATEL modelo ATP 150) trabaja con una turbina cuyos álabes rotan a 27000 RPM, y por medio de arrastre molecular establece el vacío, llegando a obtener presiones de hasta 10^{-6} Torr.

Las dos bombas van conectadas directamente a la cámara de ablación por medio de válvulas que permiten hacer vacío de forma independiente, para facilitar el funcionamiento de cada componente. Siempre se empieza a vaciar con la bomba mecánica, debido a que la turbina de la bomba turbo-molecular es ineficiente para presiones mayores de 10^{-3} Torr y podría dañarse.

Para medir la presión usamos dos tipos de sensores: pirani y cátodo frío. El primero, mide en forma indirecta, utilizando la propiedad que tienen los gases de enfriar, por convección, un objeto caliente. El sensor es una ampolla que contiene un fino filamento de platino por el cual se hace pasar corriente eléctrica; la temperatura del filamento es inversamente proporcional a la presión del gas en el interior de la ampolla, puesto que la temperatura de un alambre o resistencia inmersa en el gas, depende de la presión en la que se encuentra. Este tipo de sensor puede medir desde presiones ambientales hasta presiones de 10^{-3} Torr. El segundo, es un sensor que consiste de un cátodo, un ánodo y un imán intenso, que al aplicar un voltaje al cátodo, genera una descarga de alta tensión, en la que los electrones desprendidos del cátodo se mueven de forma espiral hacia el ánodo a causa del intenso campo magnético; los electrones en su trayectoria ionizan moléculas de gas, generando a su vez nuevos electrones y iones. Aquí, la medida de la corriente iónica es proporcional a la presión atmosférica de la cámara. Son sensores muy robustos, pero que pueden medir presiones muy bajas, es decir, su intervalo de medición es entre 10^{-3} a 10^{-6} Torr [3].

2.1.3.-Láser.

El láser (acrónimo de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) es el dispositivo electrónico que al amplificar un haz de luz, actúa como fuente de energía para la evaporación del material. La potencia y la longitud de onda en la que emite el láser influyen directamente en este proceso. Sus características dependen del medio activo del sistema y del modo en que opera: continuo o pulsado.

Un láser consiste básicamente en una cavidad cilíndrica con extremos reflejantes que contiene al medio activo, que funciona como resonador óptico; y un sistema de bombeo que excita a los electrones del medio activo, que al regresar a su estado base, emiten fotones coherentemente, generando el efecto láser.

Nosotros usamos un láser de Nd:YAG, marca LUMONICS y un medio activo $Y_3Al_5O_{12}$ llamado YAG "*Yttrium Aluminium Garnet*" (granate de itrio y aluminio dopado con neodimio). Es un láser de estado sólido, bombeado ópticamente, que emite en la región del espectro cercano al infrarrojo.

La cavidad óptica del láser es elíptica, las lámparas para el bombeo óptico son de Xenón y están colocadas en los focos del elipsoide. Y la barra del medio activo se encuentra en el centro, tal como se muestra en la figura 2.3. La parte interna de la cavidad está recubierta con un material reflectante (usualmente oro), de modo que toda la radiación emitida por las lámparas llegue por reflexión al medio activo.

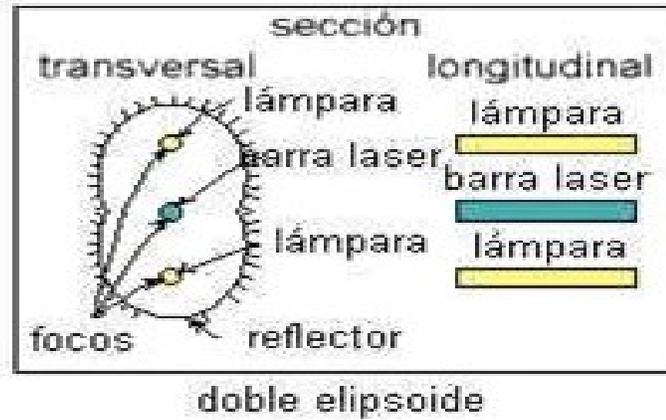


Fig. 2. 3. Diagrama del bombeo óptico usado en el láser.

El medio activo presenta tres transiciones energéticas. La primera, entre los niveles ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ que emite en 940nm; la segunda en ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ que emite en 1320nm y, la más importante, la línea fundamental de emisión, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ que emite en 1064nm, región cercana al infrarrojo con vida media de 230 μ s. Transiciones representadas en la Figura 2.4.

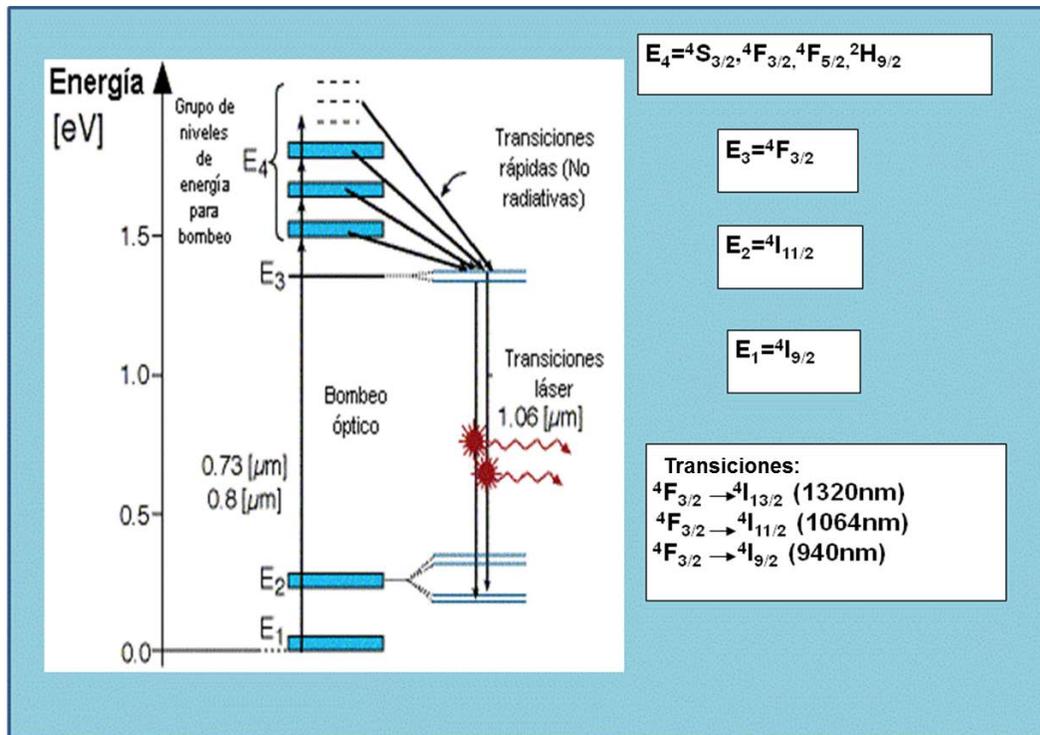


Fig. 2.4 Diagrama de los niveles de energía en los cuales ocurre la emisión láser.

Este tipo de láser opera de modo continuo, pero mediante un modulador electro-óptico (celdas *Pockels*), puede operar de modo pulsado; es decir, se almacena energía dentro de la cavidad láser y se producen pulsos altamente energéticos, con una

frecuencia determinada a voluntad. Estas celdas son capaces de cambiar su reflectividad mediante un voltaje eléctrico, provocando que la energía se almacene por el cambio de transmisión de la luz. Para el láser Nd:YAG se puede obtener una energía por pulso del orden de 1.2 joules, con frecuencias de repetición en un intervalo de 1Hz a 20Hz [4,5].

Un esquema general de todos los componentes de láser del Nd:YAG, se presenta en la figura (2.5). En esta figura se puede observar un sistema de cristales no lineales, que como su nombre lo indica presentan propiedades ópticas no lineales.

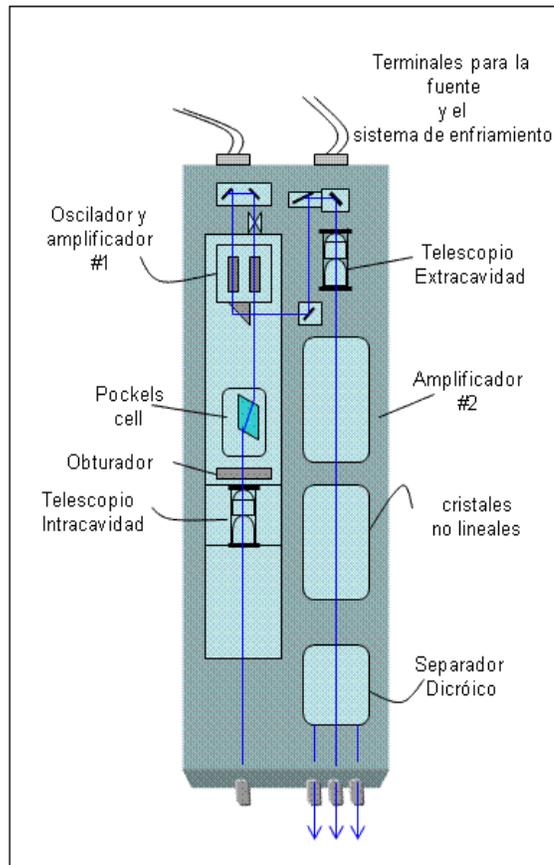


Fig. 2.5. Esquema general de la forma y los componentes del láser de Nd:YAG

Los cristales con propiedades ópticas no lineales duplican, triplican y hasta cuadruplican la frecuencia fundamental de la longitud de onda de 1064 nm; de modo que al ser la frecuencia inversamente proporcional a la longitud de onda, nos permite obtener longitudes de onda de 532, 355 y 266 nm, a una eficiencia de energía por pulso de hasta el ~45%, cuando hablamos de la conversión de 1064 nm a 532 nm y las otras conversiones en menor porcentaje.

El sistema de cristales con propiedades ópticas no lineales es muy útil para la técnica de ablación láser, debido a que genera diferentes longitudes de onda y en consecuencia aumenta el número de materiales que se pueden evaporar con el láser.

2.1.3.1.-Óptica no lineal.

Al hablar de óptica no lineal se tiene que pensar directamente en la interacción de un haz de luz intenso con un material. Cuando incide una onda electromagnética poco intensa en un material, éste responde con una polarización, que depende linealmente del campo eléctrico, donde la constante de proporcionalidad es la susceptibilidad lineal

$$\mathbf{P}(t) = \chi^{(1)} \mathbf{E}(t). \quad (2.1)$$

En cambio si la onda electromagnética que incide en el material es muy intensa, -el campo eléctrico es intenso-, la polarización tiene que ser descrita por series de potencias que dependen directamente de la intensidad del campo eléctrico, por las susceptibilidades de orden más alto, como se expone en la siguiente ecuación

$$\mathbf{P}(t) \equiv \chi^{(1)} \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(t) + \dots, \quad (2.2)$$

las cantidades $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ..., $\chi^{(n)}$ son tensores que representan las susceptibilidades no lineales de segundo, tercero y enésimo orden respectivamente.

En el caso de que la onda electromagnética viaje en medios sin cargas y corrientes libres se obtiene con las ecuaciones de maxwell, la ecuación

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu \left(\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \right), \quad (2.3)$$

en donde, al sustituir el desplazamiento eléctrico $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ resulta la ecuación de onda

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (2.4)$$

En ésta es conveniente describir a la polarización en términos lineales y no lineales

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL} \quad (2.5)$$

para obtener la ecuación de onda para medios no lineales

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}. \quad (2.6)$$

En la ecuación 2.6 se observa claramente la dependencia entre polarización no lineal y el campo eléctrico dentro del material. Según el orden de la susceptibilidad, la polarización no lineal dará como respuesta diferentes fenómenos.

Para la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ se encuentran dos fenómenos:

- Generación del segundo armónico (*Second-Harmonic Generation*)
- Generación de suma y diferencia de frecuencias (*Sum and Difference-Frequency Generation*).

La generación del segundo armónico descubierto por Franken en 1961, resulta de la respuesta atómica que depende cuadráticamente de la intensidad del campo eléctrico, fenómeno que presenta una polarización de segundo orden

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t), \tag{2.7}$$

si el campo eléctrico aplicado es de la forma

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \tag{2.8}$$

se obtiene una polarización

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E}^* + (\chi^{(2)} \mathbf{E}^2 e^{-i2\omega t} + c.c.) \tag{2.9}$$

en la cual existen dos contribuciones, una independiente de la frecuencia y otra que depende de 2ω . Esta última es la radiación del segundo armónico. El proceso de la generación del segundo armónico se puede ver como el intercambio o conversión de dos fotones con frecuencia ω por un fotón de frecuencia 2ω en el que se debe respetar la conservación de energía. Proceso representado gráficamente en la figura 2.6.

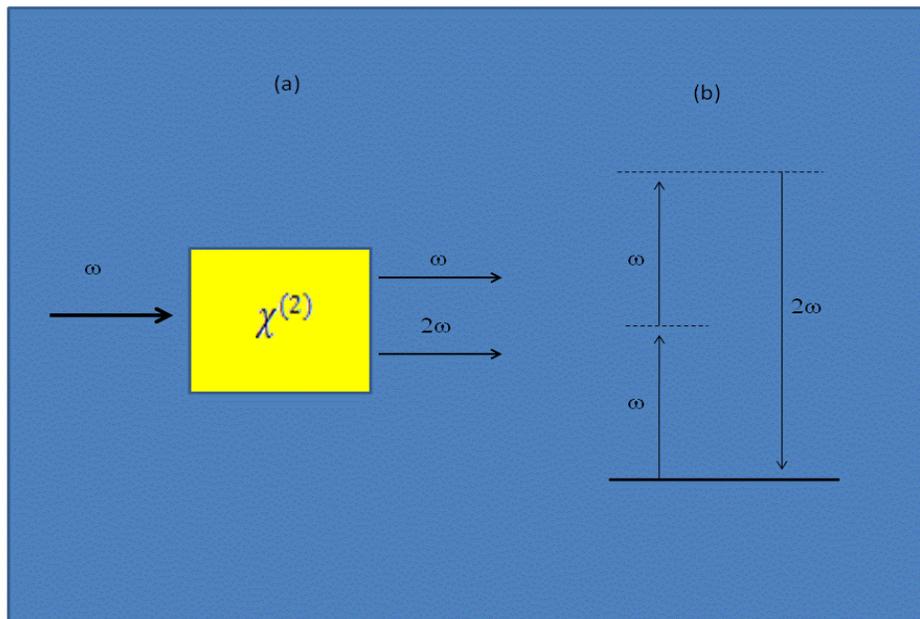


Fig. 2. 6 (a) Geometría física de la generación del segundo armónico. (b) Diagrama de los niveles de energía para el segundo armónico [6].

Para la generación de suma y diferencia de frecuencias tenemos dos campos que inciden en el material

$$\mathbf{E}(t) = (\mathbf{E}_1 e^{i\omega_1 t} + \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t}) + (\mathbf{E}_2 e^{i\omega_2 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t}), \quad (2.10)$$

los cuales generan una polarización

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} & (\mathbf{E}_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + \mathbf{E}_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} \\ & + \mathbf{E}_1^2 e^{i2\omega_1 t} + \mathbf{E}_2^2 e^{i2\omega_2 t} + 2\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2\mathbf{E}_1^2 + 2\mathbf{E}_2^2). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Aquí quedan varias contribuciones, tanto independientes de la frecuencia, dependientes a las frecuencias de $2\omega_1$, $2\omega_2$, y la suma-resta de las frecuencia $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$. La expresión describe procesos de segundo armónico, generación de suma de frecuencias, generación de diferencia de frecuencias y rectificación óptica [6]. Figura 2.7.

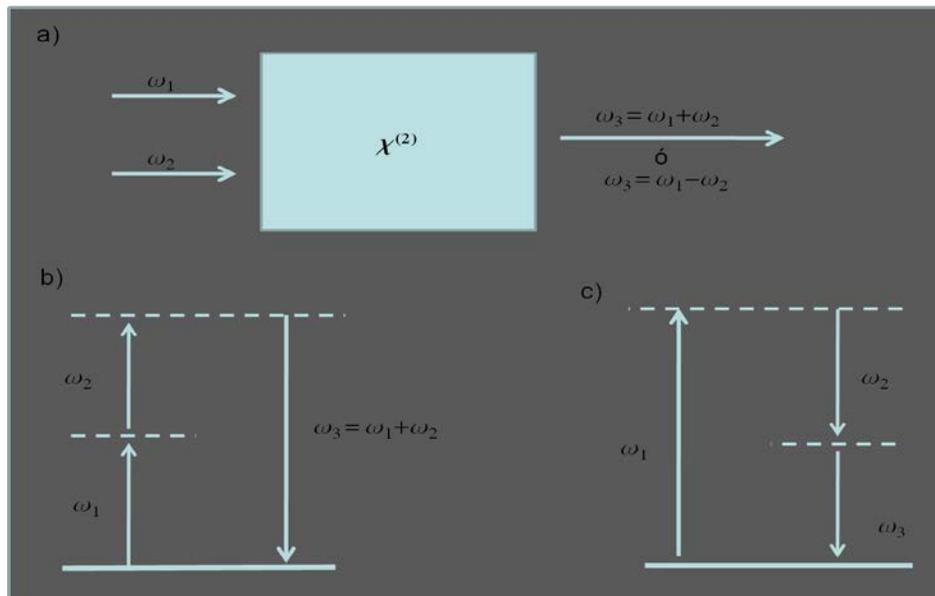


Fig. 2. 7 Geometría física de la generación de la suma o resta de frecuencias. (b)Diagrama de los niveles de energía para la suma de frecuencias. (c) Diagrama de los niveles de energía para la resta de frecuencias [6].

En el sistema de cristales no lineales para el láser Nd:YAG los cristales usados son Arsenato dihidrógeno de cesio deuterado (C*DA) y Fosfato dihidrógeno de potasio deuterado (K*DP). En estos se producen los dos procesos explicados anteriormente, al generar el segundo armónico, se obtiene radiación láser en el verde, 532 nm, reduciéndose la eficiencia en 50% aproximadamente. Además, al doblar el segundo armónico se produce radiación en el ultravioleta, 266 nm, donde la eficiencia se reduce a 15%. Conjuntamente, al generar la suma de frecuencias entre la línea fundamental y el segundo armónico, se obtiene radiación en el ultravioleta, 355 nm, donde se reduce la eficiencia a un 20% (procesos representados en la figura 2.8).

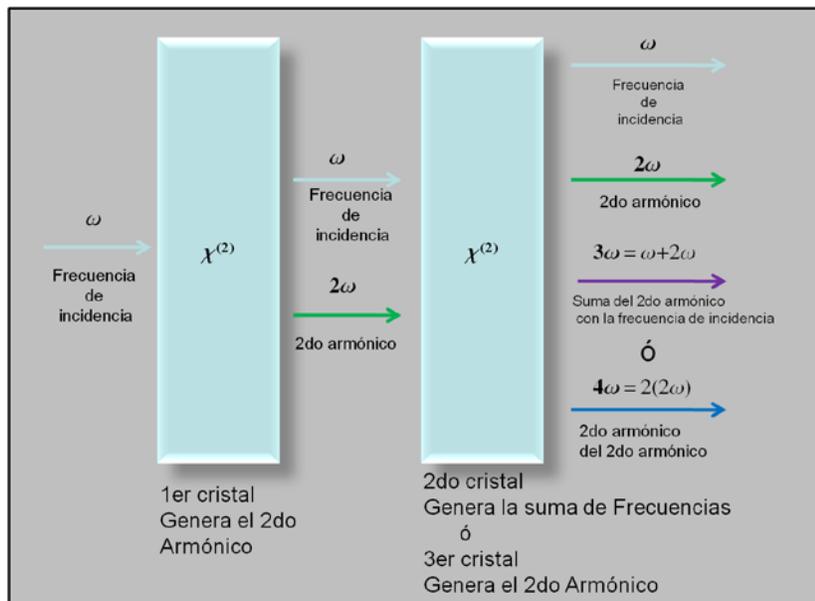


Fig.2. 8. Diagrama de los procesos no lineales del sistema de cristales para generar el segundo armónico o la suma de frecuencias.

2.1.4.-Dispositivo experimental para la deposición por ablación láser.

El dispositivo experimental es la combinación de los tres sistemas mencionados: láser, cámara de ablación y sistema de vacío. Aunque en tal combinación se encuentran varios componentes y sistemas secundarios que ayudan a guiar y enfocar el haz del láser (ver figura 2.9).

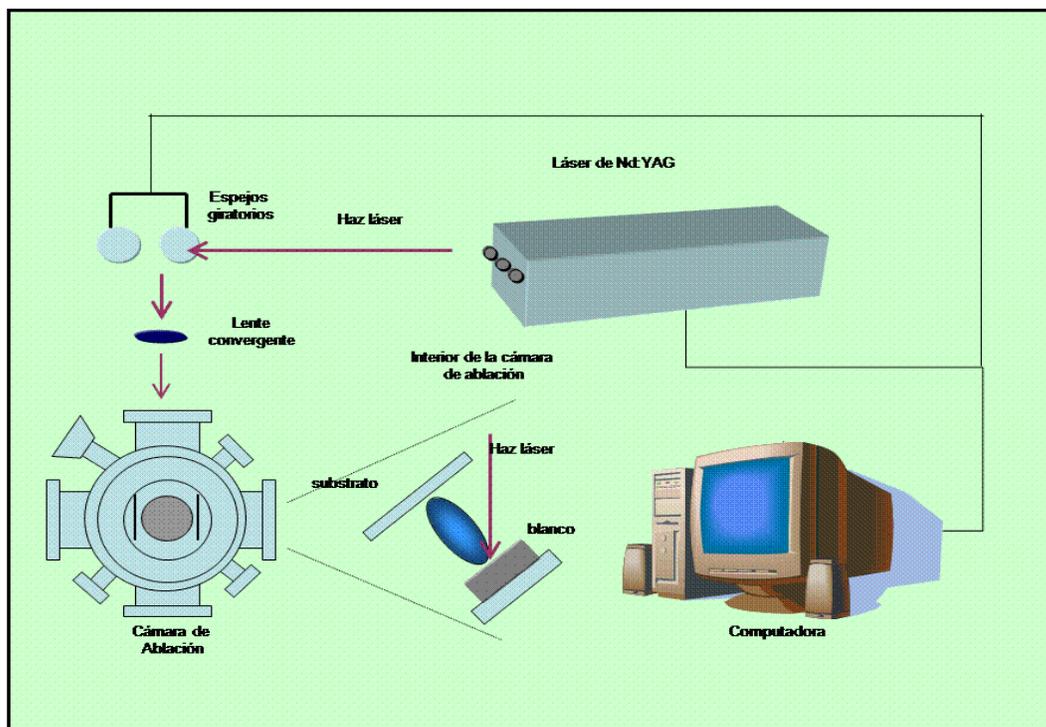


Fig. 2.9. Esquema del dispositivo experimental utilizado en el proyecto.

Con el dispositivo que guía el haz laser se tiene que evitar que el haz irradie un solo punto del blanco, ya que esta acción causa la formación de un cráter en la superficie de este, estimulando la aparición de *splashing* en las muestras crecidas. Dicho dispositivo está formado por un par de espejos giratorios controlados por la computadora con la plataforma Lab-VIEW, lenguaje de programación gráfico que controla la frecuencia, el número de pulsos a usar para la ablación y el área del blanco que se desea irradiar. Este entorno de programación gráfica es de gran importancia para los propósitos del laboratorio, ya que se piensa automatizar todos los procesos del sistema de ablación, al tiempo que se pretende crear un mecanismo para controlar el espesor de las películas delgadas.

Para enfocar el punto (spot) del haz incidente, aumentar la densidad energética en una menor área y alcanzar la energía de ablación, se usa una lente convergente. Sus características principales son la distancia focal y el material con que están construidas, el cual puede ser de vidrio óptico o cuarzo. En nuestro sistema, para evitar contaminación y desgastamiento dentro de la cámara de ablación, la lente se coloca fuera; su distancia focal tiene que encontrarse entre 30 y 50cm. Su posición es fija, el material de la lente es de cuarzo, para evitar absorción en longitudes de onda cercanas al ultravioleta.

Un punto que no se había tomado en cuenta, ya que no se encuentra formalmente en el dispositivo experimental, pero que es de gran importancia, es el sustrato. Las características del sustrato que se deben considerar son: estructura, morfología superficial y temperatura, a causa de que tienen una influencia importante en las propiedades de las películas depositadas.

En la literatura consultada se encontró que el uso de sustratos amorfos a baja temperatura dará como resultado películas amorfas, mientras que el uso de sustratos cristalinos y su calentamiento, favorece el crecimiento de películas cristalinas [7]. Adicionalmente, si los parámetros de la red del sustrato y del material son adecuados, crecerán películas epitaxialmente. Sin embargo, esta información se refiere a un hecho experimental, que depende de otros factores: ya sea la línea con que se ablacione, el material del blanco, etc. Durante este trabajo, las películas delgadas se depositaron sobre dos tipos de sustrato: amorfo (vidrio) y cristalino (obleas de silicio [1,0,0]). Previo al depósito, los sustratos requieren un proceso de limpieza desengrasante que consiste en la inmersión sucesiva de baños ultrasónicos en tricloroetileno, metanol y acetona, de 5 minutos cada uno y después secado con aire comprimido. Ello, en función de asegurar una mejor adherencia de la película al sustrato y evitar otro tipo de sustancias que alteren la estequiometría del material o la forma de crecimiento.

En esta parte no se discuten las condiciones experimentales usadas que son: longitud de onda, frecuencia, distancia blanco-sustrato, energía por pulso, presión del gas búfer y número de disparos que se manejan para el crecimiento. Estos se describen en el capítulo de resultados.

2.2.-Técnicas de caracterización.

Caracterizar las películas delgadas es algo fundamental, ya que muchas de sus propiedades ópticas y electrónicas dependen de sus propiedades físicas. Existen diversas formas de caracterización de materiales, las cuales se pueden dividir en dos: técnicas destructivas y no destructivas. En el primer caso, los materiales sufren un cambio permanente y en el segundo no se alteran.

Las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo son de tipo no destructivas y determinaran: superficie, espesor y propiedades ópticas.

2.2.1.- Perfilometría.

Con la técnica de perfilometría mecánica o de contacto, es posible medir espesores, crear mapas bidimensionales y tridimensionales de la superficie, por una punta móvil que se pone en contacto con la muestra; la punta recorre la superficie de la muestra haciendo barridos sucesivos y paralelos, aplicando sobre ella una fuerza constante, que registra rugosidades superficiales y puede explorar una distancia sobre una superficie de 2 mm^2 , con una resolución de 0.5 nm . La longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variar en función de las características de la muestra; principalmente debido a la dureza y la adherencia de la superficie, propia de las fuerzas intermoleculares o de Van der Waals que existen entre la muestra y la punta. Esta última está conectada a un microsensado integrado a un sistema de medición muy sensible, que graba los desplazamientos verticales sufridos en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra y de esta forma, los cambios en las alturas o espesores se convierten en señales eléctricas que se registran.

Para medir espesores de películas delgadas se tiene que preparar previamente un peldaño o escalón en esta, y elaborar gráficas bidimensionales que definen el espesor de la muestra. Aunque, para espesores muy pequeños, debajo de los 10 nm , es muy difícil definir un escalón y los valores resueltos resultan inciertos.

Un esquema muy general de la técnica se muestra en la figura (2.10), sin indicar las escalas o el material de la punta del perfilómetro, ya que éstas dependerán directamente de qué material se quiere medir, así como del tamaño de las muestras. En este aspecto, ahora los grupos de trabajo estudian el tema de la construcción de puntas de tamaño nanométrico y la interacción de las mismas con diferentes materiales [8].

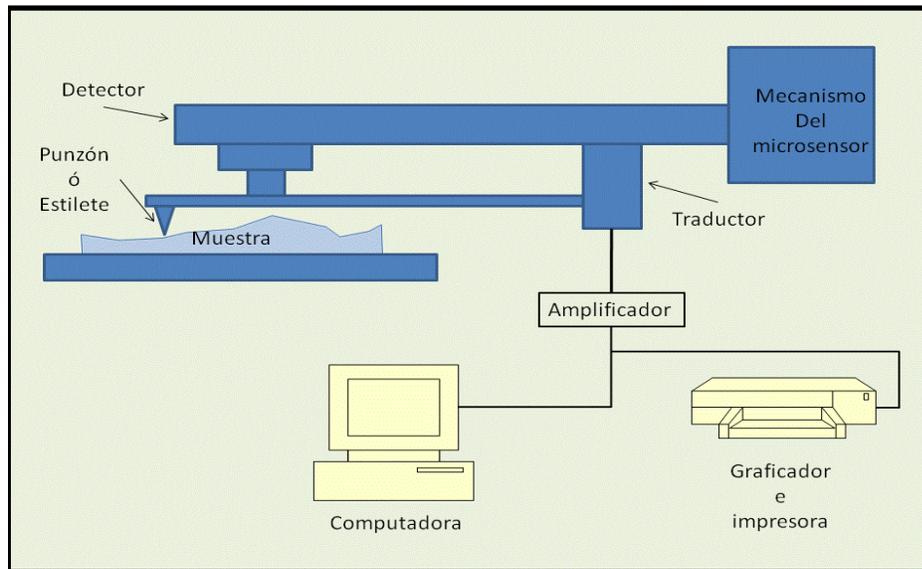


Fig. 2.10. Esquema general del dispositivo experimental para perfilometría

2.2.2.- SEM (Microscopía electrónica de barrido).

Anteriormente, para la observación de objetos muy pequeños que se encuentran fuera del alcance de la vista, se tenía un conjunto de diferentes lentes ópticas, el llamado microscopio óptico. Sin embargo, el instrumento está limitado por la longitud de onda que presenta el espectro visible, a causa de que la observación depende directamente de la fuente con la que es iluminada la muestra.

De ahí la importancia de encontrar fuentes con una longitud de onda más pequeñas, en las cuales se consideran los haces de partículas; en especial el haz de electrones, que tiene una longitud de onda de $3.7 \times 10^{-12} \text{m}$. Hablamos de un orden de 9.25×10^{-6} menor, comparada con las diferentes fuentes luz, para conseguir así un aumento de la imagen de hasta 200,000 veces.

En cualquier microscopio se cuenta con una fuente. En este caso, para el microscopio electrónico, se trata de un haz de electrones acelerados por alto voltaje y focalizados por lentes magnéticas, que al chocar con la muestra se transforma en varias formas de radiación electrónica: fundamentalmente en *electrones secundarios* y *electrones retrodispersados*. Figura 2.11.

Aunque, existe otro tipo de radiaciones electrónicas, aplicadas en diferentes técnicas de caracterización. De aquí que los microscopios electrónicos se dividan fundamentalmente en dos: SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión). Su gran diferencia es la radiación captada para el estudio de caracterización.

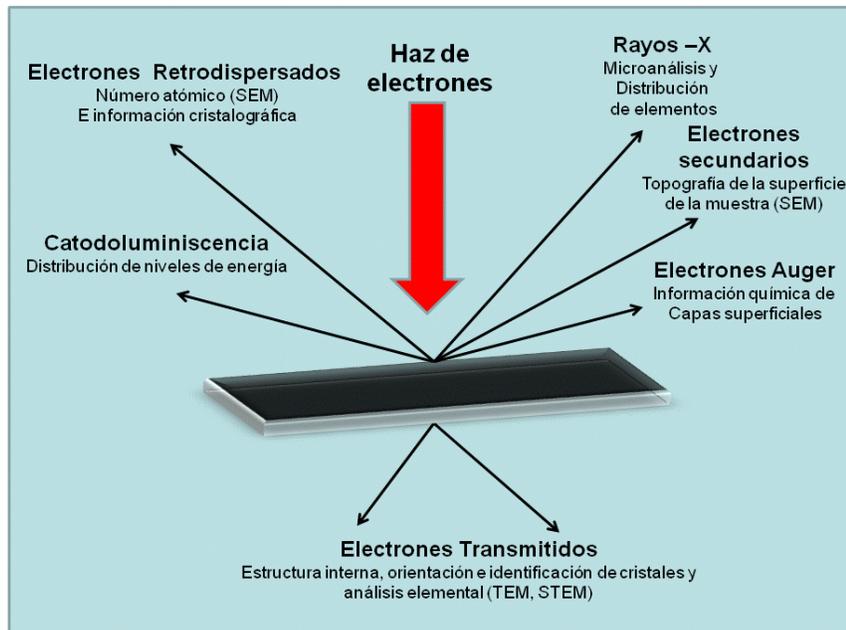


Fig. 2.11. Un esquema general de las diferentes radiaciones electrónicas que se generan al incidir un haz de electrones en un material.

Los electrones retrodispersados derivan del haz incidente que colisionan con los átomos de la muestra y son reflejados. La intensidad de emisión de este tipo de radiación depende del número atómico medio de los átomos de la muestra. Los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. La intensidad las emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra.

Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) y resultan de la emisión de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie). Esto es debido a la colisión con el haz incidente. Entonces, la señal emitida por los electrones secundarios resultantes del impacto, se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. Existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. En consecuencia, se crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto

Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto, además no se necesitan cortes muy delgados de la muestra para su observación. El esquema general se muestra en la figura 2.12.

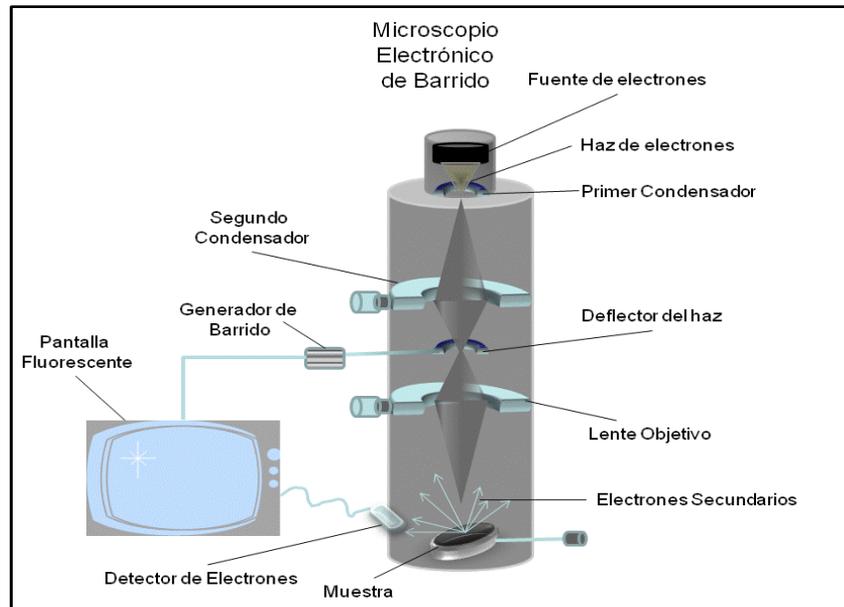


Fig. 2.12. Esquema de un dispositivo general para un microscopio electrónico de barrido.

Una de las desventajas más grandes del microscopio electrónico es que la resolución para materiales no conductores es nula y el daño de estos por la potencia puede ser destructivo. Para evitar este efecto, a las muestras se les aplica sobre la superficie una capa delgada de oro o algún material conductor. Además, los materiales o muestras a estudiar deben de tener cierta dureza o firmeza, ya que todas las mediciones se tienen que hacer al alto vacío, de por lo menos a 10^{-3} Torr, ya que el aire absorbe electrones, y para materiales menores a las unidades nanométricas, el haz de electrones es sumamente destructivo y casi no ofrece resolución, por lo que no se pueden formar imágenes [9].

2.2.3.-Espectroscopía ultravioleta-visible.

La espectroscopía ultravioleta-visible conocida como Uv-Vis, es una técnica de caracterización muy usada en la investigación, ya que permite describir las propiedades ópticas de nuevos materiales, así como su composición. Esta técnica analítica no destructiva se basa en la interacción de la radiación electromagnética con un material, donde se utiliza radiación electromagnética en las regiones visible, ultravioleta cercano (UV) e infrarrojo cercano (NIR), del espectro electromagnético. Hay que tener en cuenta que la radiación electromagnética interactúa de diferentes formas con el material, por ejemplo: los metales son brillantes pero el agua es transparente, así como las piedras preciosas transmiten algunos colores pero absorben otros, y existen materiales como la leche que dispersa la luz de entrada en todas direcciones.

Estos fenómenos ópticos pueden cuantificarse por un pequeño grupo de parámetros como reflectividad, transmitancia y coeficiente de absorción. En la espectroscopía Uv-Vis se mide la absorción del material con respecto a la longitud de onda de la luz incidente.

Hecho que se puede estudiar gracias a la teoría electromagnética clásica, por medio de la irradiancia, que es la energía promedio por unidad de área y unidad de tiempo. Ya que los dispositivos como fotodiodos o tubos fotomultiplicadores no tienen la capacidad de efectuar mediciones de manera instantánea, entonces, dicha irradiancia se relaciona con el promedio del vector de Poynting por la expresión

$$I = \langle S \rangle_T = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} S(t) dt. \quad (2.16)$$

Por otra parte, se cuantifica la absorción de luz en un medio óptico por el coeficiente de absorción α , el cual se define como la fracción de la irradiancia absorbida por unidad de longitud del medio (Figura 2.14). Es decir, si el haz se propaga en la dirección z ; la irradiancia decrece por unidad de longitud como

$$dI = -\alpha dz \times I(z), \quad (2.17)$$

al integrar la ecuación (2.17) se obtiene la ley de Beer-Lambert

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}. \quad (2.18)$$

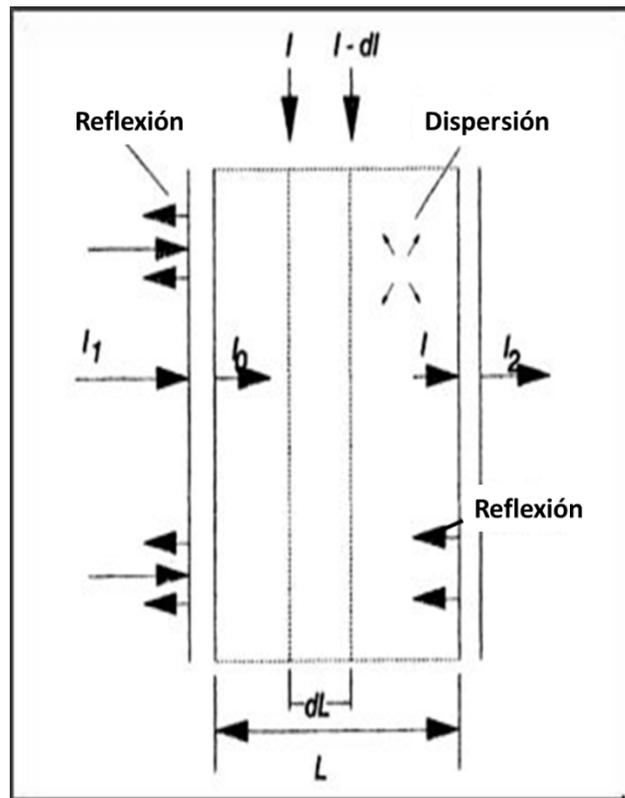


Fig.2. 14 Transmisión, reflexión y dispersión de la radiación incidente sobre una capa de longitud L .

Las tres partes principales que componen un espectrómetro UV-Vis son:

- i) Una o varias fuentes de luz que deben abarcar o emitir un intervalo muy ancho de frecuencias, en términos del espectro electromagnético.
- ii) Un monocromador, cuya función principal es separar la luz en sus diferentes longitudes de onda.
- iii) Un fotodetector que mide la luz transmitida.

Las fuentes de luz que se utilizan para este tipo de caracterización son de baja potencia, que evitan así los efectos de óptica no-lineal, además de impedir dañar las muestras por ablación. En la figura 2.15 se muestra un esquema general de un espectroscopio.

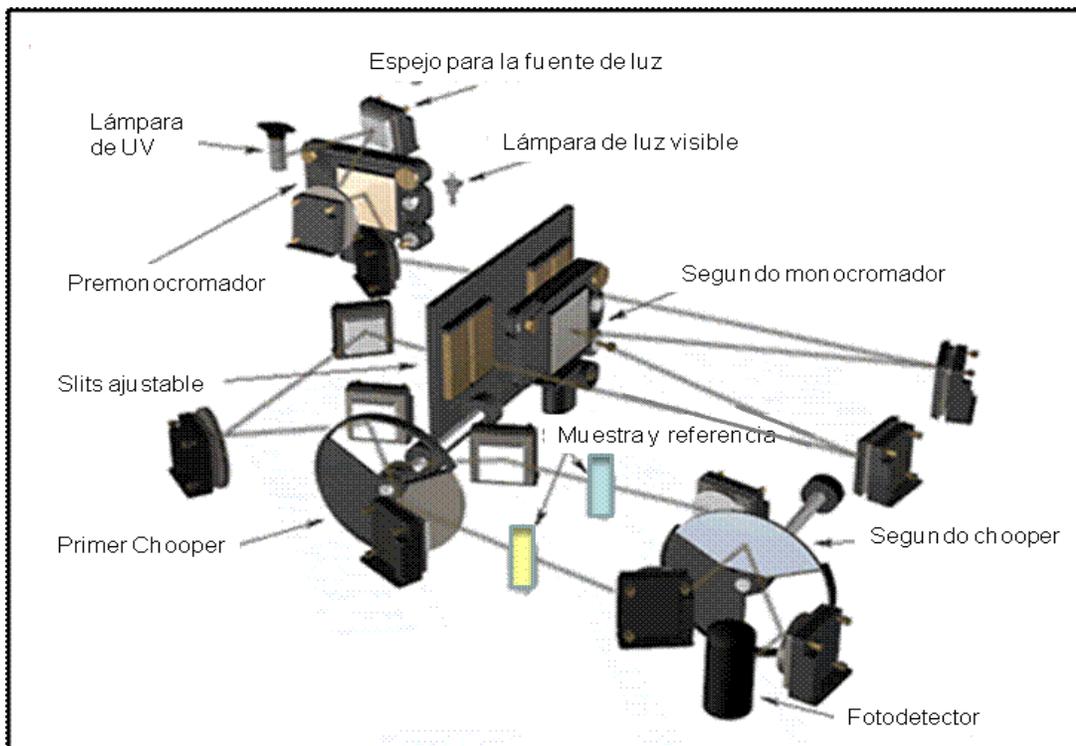


Fig.2.15 Esquema general de un espectroscopio Uv-Vis.

La técnica de espectroscopia Uv-Vis estudia la irradiancia del haz incidente en un material dado, con respecto al haz reflejado para diferentes longitudes de onda, formando un espectro de absorción o emisión que identifica al material como si fuera una huella digital [10].

2.2.4. Elipsometría.

La elipsometría es una técnica de caracterización que permite determinar el espesor de películas delgadas y propiedades ópticas (el índice de refracción y el coeficiente de extinción) de nuevos materiales. En forma muy general, es una técnica de análisis óptico

que se basa en la interpretación del estado de polarización de la luz, tras su reflexión en la superficie de un material determinado. Ya que los estados de polarización cambian debido a la reflexión, refracción, transmisión y dispersión; mediante esos cambios se pueden determinar las diferentes constantes ópticas, a causa de que éstas se implican en los fenómenos mencionados.

El estado de polarización de la radiación electromagnética está completamente determinado por la variación temporal de su vector campo eléctrico. Por ejemplo, en la Figura 2.16, se muestra luz lineal y circularmente polarizada.

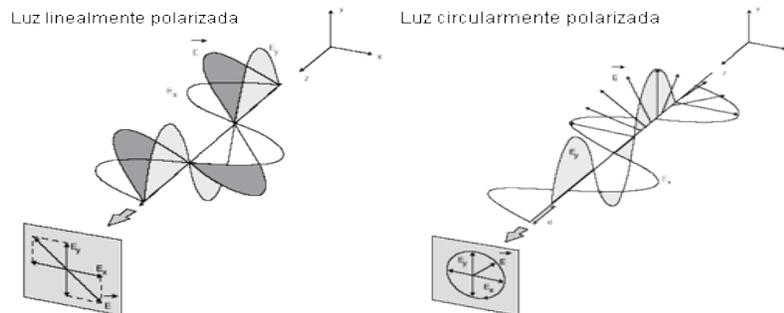


Fig.2 16. Luz lineal y circularmente polarizada.

Tomando en cuenta que el estado más general de la luz polarizada es el elíptico, para su descripción completa, es necesario conocer una serie de parámetros geométricos de la elipse y su proyección en los ejes correspondientes a la dirección paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia de la luz.

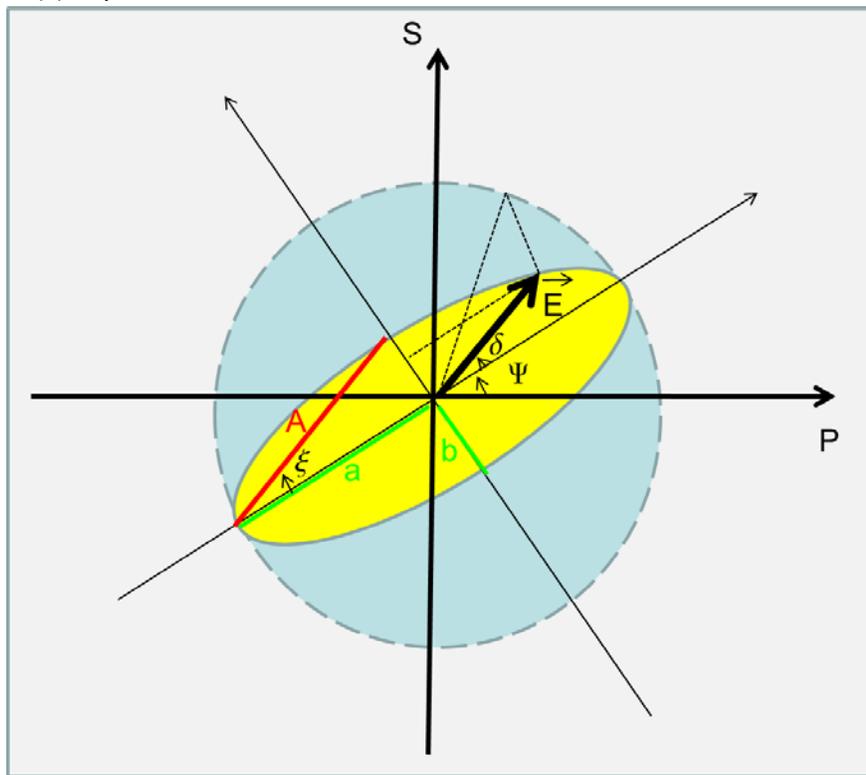


Fig. 2. 17. Representación de los ejes de reflexión e incidencia, así como del sistema de polarización.

Auxiliándonos de la figura 2.17, se definen dichos parámetros:

- El ángulo azimutal Ψ es el ángulo que forma el eje mayor de la elipse con la dirección p y determina la orientación de la elipse.
- La elipticidad se define como la relación entre los semiejes de la elipse que se relaciona de acuerdo con

$$e = \frac{b}{a}, \quad (2.19)$$

$$e = \tan\xi. \quad (2.20)$$

- La amplitud de la elipse viene dada como la distancia entre los extremos del eje mayor y el eje menor ($A^2 = a^2 + b^2$), además, es proporcional a la intensidad de la luz de incidencia.

-El ángulo δ , es el que determina la posición del campo eléctrico con respecto al eje mayor de la elipse al tiempo $t=0$.

El caso más general para las proyecciones del campo eléctrico en los ejes p y s, están descritas por

$$\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} = A e^{i\delta} \begin{pmatrix} \cos\Psi \cos\xi - i \sin\Psi \sin\xi \\ \sin\Psi \cos\xi - i \cos\Psi \sin\xi \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

La ecuación 2.21 representa la forma más completa para la descripción de la polarización, pero es conveniente expresar los vectores del campo en forma polar

$$E_p = E_p e^{i\delta_p}, \quad (2.22)$$

$$E_s = E_s e^{i\delta_s}, \quad (2.23)$$

así se define la polarización de la luz en términos del número complejo χ

$$\chi = \frac{E_s}{E_p} = \frac{|E_s|}{|E_p|} e^{i(\delta_s - \delta_p)}, \quad (2.24)$$

donde χ depende de Ψ y ξ como

$$\chi = \frac{\tan\Psi - i \tan\xi}{1 - i \tan\Psi \tan\xi}. \quad (2.25)$$

El cambio que experimenta el estado de polarización, después de reflejarse sobre un material, puede describirse mediante los vectores de Jones y escribirse en forma matricial

$$\begin{pmatrix} \hat{E}_p \\ \hat{E}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} \\ r_{21} & r_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

o de manera más concisa, con números complejos,

$$\chi_0 = f(r_{ij}) \chi_i. \quad (2.27)$$

Como se estudian materiales isotrópicos, los ejes p y s se mantienen invariables y la matriz tiene que ser diagonal, quedando la ecuación 2.26 de la siguiente manera

$$\begin{pmatrix} \hat{E}_p \\ \hat{E}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

en donde los coeficientes complejos de reflexión paralelo y perpendicular al plano de incidencia r_p y r_s , pueden calcularse a partir de las ecuaciones de Fresnel, pues ambos dependen de las constantes ópticas del material y del ángulo de incidencia, respectivamente

$$r_p = r_p(n, \Psi), \quad (2.29)$$

$$r_s = r_s(n, \Psi). \quad (2.30)$$

Si definimos la variable

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}, \quad (2.31)$$

en la representación del número complejo χ

$$\rho = \frac{\chi_i}{\chi_0}, \quad (2.32)$$

χ_i y χ_0 dependen de los campos eléctricos incidentes y reflejados, antes y después de incidir en el material. Con esta variable se pueden relacionar los estados de polarización antes y después de la reflexión en el material y el cambio que se produce en estos. Para describir de forma general el cambio del estado de polarización, se tiene que considerar la absorción (la parte compleja del índice de refracción n) del material; entonces r_p y r_s son magnitudes complejas que se escriben como

$$r_p = \rho_p e^{i\delta_p}, \quad (2.33)$$

$$r_s = \rho_s e^{i\delta_s}. \quad (2.34)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.33) y (2.34) en (2.32), y siendo éste el caso de la luz elípticamente polarizada, llegamos a que

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \tag{2.35}$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \tag{2.36}$$

$$\rho = \frac{\chi_i}{\chi_0} = e^{i\Delta} \tan\Psi \tag{2.37}$$

Esta última es una ecuación compleja, que se puede dividir en dos ecuaciones reales independientes para las variables Ψ y Δ . En la técnica de elipsometría se tienen que deducir las variables anteriores a partir de las mediciones experimentales de χ_i y χ_0 . Y de esta manera, determinar las constantes ópticas del material por medio del cambio relativo en amplitud y fase, respectivamente, de las componentes p y s de la luz, tras reflejarse en un material determinado.

En esta técnica de caracterización debe existir una manipulación adecuada del estado de polarización, por lo que los elementos básicos en el dispositivo son: filtros polarizadores, compensador, muestra, analizador y detector. La configuración básica del elipsómetro se muestra en la Fig. 2.18.

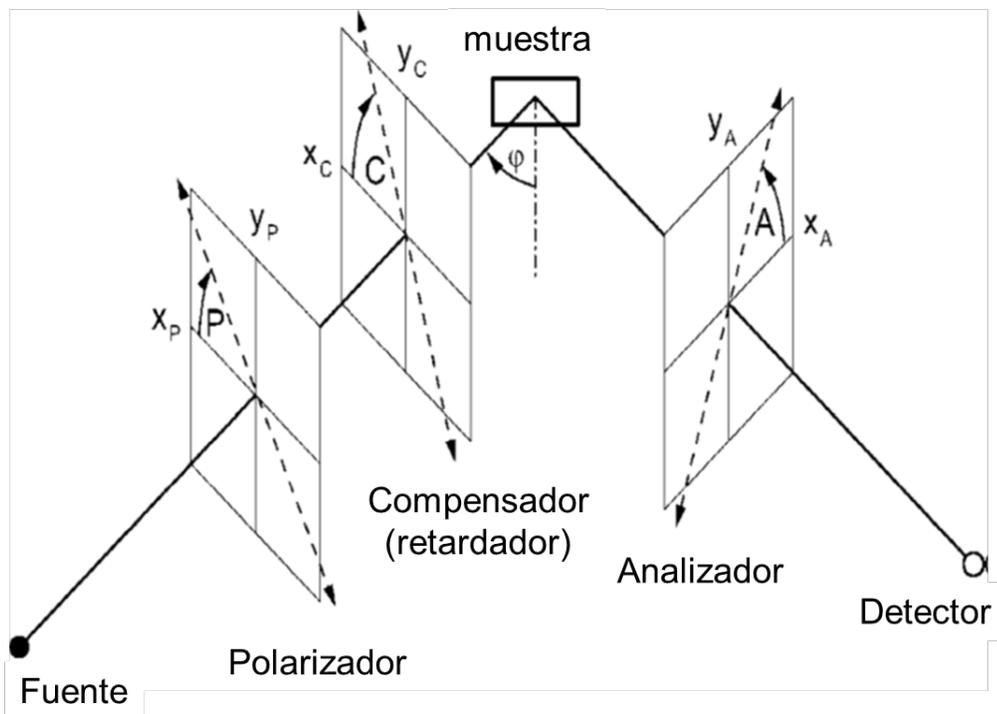


Fig. 2.18 Configuración básica de un elipsómetro compuesta por filtros polarizadores, compensador, muestra, y analizador.

Existen varias mediciones que determinan Ψ y Δ , la diferencia en la forma de determinarlas clasifica los distintos tipos de elipsómetros:

a) Elipsómetros de anulación o extinción.

En este tipo de elipsómetro, se obtiene la fase Δ entre las componentes p y s, alterada tras reflejarse en la muestra mediante un giro adecuado del compensador. De esta forma, se obtiene luz linealmente polarizada, cuyo ángulo azimutal Ψ puede conocerse girando el analizador hasta que la intensidad transmitida sea nula.

Los parámetros Ψ y Δ se pueden medir directamente y se interpretan por el sistema de cómputo correspondiente, el cual resuelve las ecuaciones anteriores determinando las posibles soluciones y así las propiedades ópticas del material. Sin embargo, no son útiles para efectuar medidas a diferentes longitudes de onda, porque se necesitaría disponer de diferentes compensadores para cada longitud de onda.

b) Elipsómetros fotométricos.

En este tipo de elipsómetro, los datos obtenidos se basan en mediciones de intensidad de una serie de ajustes convenientemente elegidos de los componentes ópticos que influyen en el estado de polarización de la luz. Las intensidades de luz se miden por varios ángulos azimutales Ψ , es decir, existe una elección apropiada entre la posición del polarizador y el analizador. Cada estado de polarización analizado independiente de las intensidades de absolutos, puede ser usado como una referencia para la medición de los valores relativos, para así obtener a la salida una señal periódica en el tiempo.

Los más comunes para el estudio realizado son los llamados de analizador rotatorio. Consisten en polarizador, muestra, analizador rotatorio y detector; la luz, tras reflejarse en la muestra, sale en general elípticamente polarizada. Esta luz atraviesa un polarizador, cuyo eje de transmisión gira a una frecuencia constante. La luz transmitida y que es detectada, es una señal periódica en el tiempo, cuyo máximo o mínimo, se corresponde cuando el eje de transmisión del polarizador coincide con el eje mayor o menor de la elipse. Esta señal tiene una amplitud y fase cuya medida determina completamente la elipse de polarización. Este tipo de elipsómetros presentan la ventaja de operar con bajas intensidades luminosas, pero no pueden distinguir luz circular de luz no polarizada, ni determinar si la luz es dextrógira o levógira [11].

2.2.5. Reflectividad *IN SITU*.

La reflectividad *in situ*, como su nombre lo dice es una técnica muy usada para determinar el espesor de una película delgada en el tiempo real en que se está construyendo; la técnica se basa principalmente en la interferencia de las reflexiones múltiples, que se producen dentro de la película delgada debido al cambio del espesor.

El valor de la potencia del haz reflejado empieza a oscilar de forma senoidal gracias a la interferencia constructiva o destructiva, que varía cuando el espesor de la película cambia. Figura 2.19.

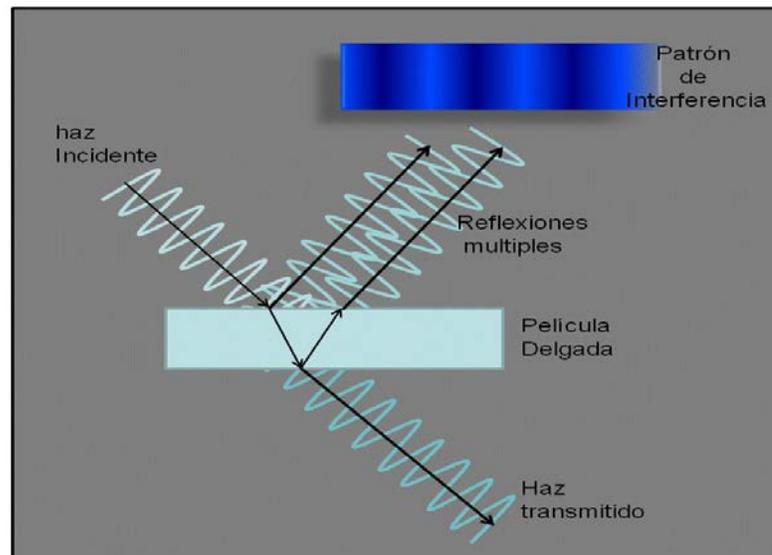


Fig. 2. 19. Representación grafica de la formación de un patrón de interferencia a causa de las reflexiones múltiples dentro de una película delgada.

Considerando la naturaleza ondulatoria de la luz, se propone un estudio de la interferencia más sencillo, en el que ésta es tomada como la interacción de dos o más ondas de luz que producen una irradiancia resultante, que se desvía de la suma de las irradiancias componentes.

En nuestro caso, la película delgada sirve como dispositivo de división de amplitud, e imaginamos que tenemos dos fuentes de luz coherente, una debido al primer haz reflejado en la superficie y la segunda por el haz reflejado en la base de la película delgada, donde la diferencia de camino óptico desfasara las dos ondas.

En principio, vamos a suponer que tenemos un material transparente, dieléctrico y no absorbente, y al incidir un haz de luz, el mismo se divide en dos: un haz reflejado y un haz transmitido. Éste, al chocar con la base del material, a su vez se divide en dos, un haz prima reflejado y otro haz prima transmitido. Así se crea una segunda fuente, con un haz prima reflejado y otro haz prima desfasado y que, geométricamente se muestra en la figura 2.20.

La diferencia de camino óptico para el primer haz reflejado y el haz prima reflejado queda de la forma

$$\Lambda = \eta_2[(\overline{AB} + \overline{BC})] - \eta_1(\overline{AD}).$$

(2. 38)

Usando trigonometría y la ley de Snell, la ecuación (2.38) queda directamente relacionada con el espesor de la película, el índice de refracción del material y el ángulo de inclinación, como se expresa en la siguiente ecuación

$$\Lambda = 2\eta_2 d \cos\theta_t \quad (2.39)$$

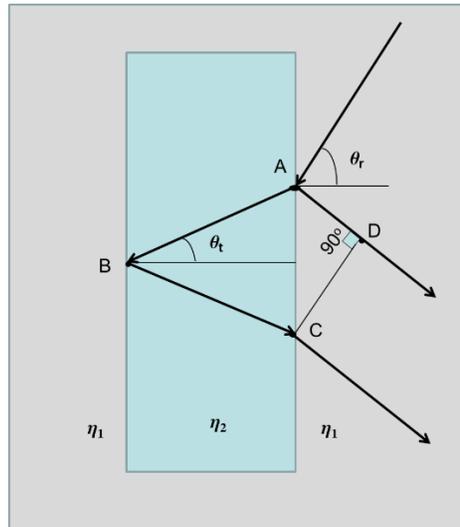


Fig. 2. 20 Geometría de un haz incidente sobre una película delgada de espesor "d" a un ángulo θ_r , donde se muestran los haces reflejados.

La correspondiente diferencia de fase asociada con el patrón de interferencia es justo el producto del cambio del camino óptico por el vector de desplazamiento de la onda, pero también tenemos que recordar que para ángulos de incidencia menor de 30° , el haz interno y el haz externo tienen una diferencia de fase de π radianes, sin tomar en cuenta la polarización del haz incidente. Por lo tanto, el cambio de fase relativo se puede escribir como

$$\delta = k_0 \Lambda \pm \pi. \quad (2.40)$$

Al insertar el valor del vector de onda y para tener máximos en la interferencia, el valor del desfase tiene que ser de $\delta = 2m\pi$ y para mínimos $\delta = (2m \pm 1)\pi$, entonces la ecuación (2.40) se puede formular para máximos y mínimos, resultando las ecuaciones (2.41) y (2.42) correspondientes

$$\text{máximos} \quad d \cos\theta_t = (2m + 1) \frac{\lambda}{4\eta_2}, \quad (2.41)$$

$$\text{mínimos} \quad d \cos\theta_t = 2m \frac{\lambda}{4\eta_2}. \quad (2.42)$$

Pero en la situación real, no se tiene sólo una reflexión, sino múltiples reflexiones dentro de la película delgada, complicando el sistema y la suma geométrica. Por lo que se trata al sistema desde otro punto de vista, que viene de la superposición de ondas.

La interferencia es tomada como la suma de varias ondas. En consecuencia, el campo eléctrico total será la suma de componentes de los campos eléctricos debidos a las diferentes fuentes

$$\mathbf{E}_I = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 + \mathbf{E}_4 \dots \dots \dots \quad (2.43)$$

En el caso de una película delgada, tenemos dos fronteras como se puede observar en la figura (2.21); entonces, se tendrá que estudiar el campo eléctrico y magnético en las fronteras, como fuentes diferentes, obteniendo un sistema de dos ecuaciones por cada frontera.

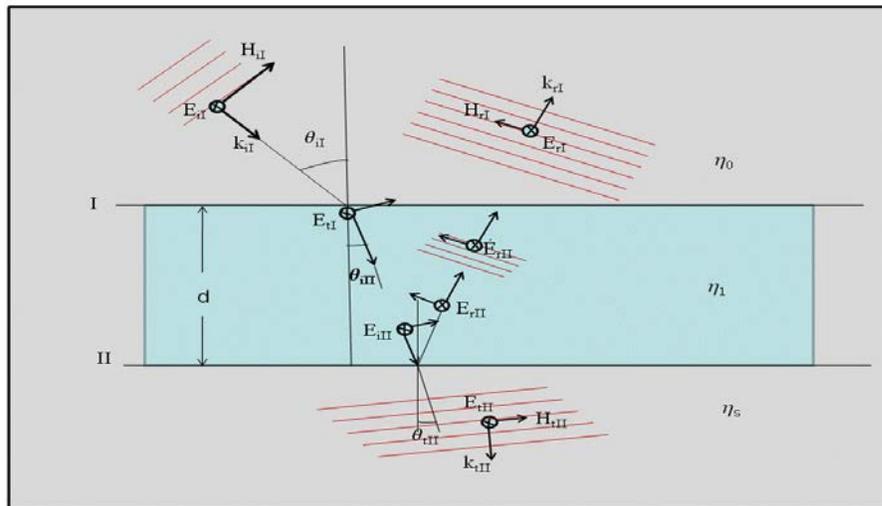


Fig. 2. 21 Representación gráfica de una onda plana sobre una película delgada.

Frontera I:

$$E_I = E_{iI} + E_{rI} = E_{tI} + \dot{E}_{rII} \quad (2.44)$$

$$H_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{tI} - \dot{E}_{rII}) \eta_1 \cos \theta_{iII} \quad (2.45)$$

Frontera II:

$$E_{II} = E_{iII} + E_{rII} = E_{tII} \quad (2.46)$$

$$H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{tII} \eta_s \cos \theta_{tII} \quad (2.47)$$

donde

$$E_{iII} = E_{tI} e^{-i(k_0 h)}, \quad (2.48)$$

$$E_{rII} = \hat{E}_{rII} e^{i(k_0 h)}, \quad (2.49)$$

al cruzar el haz la película, sufre un desfase de $k_0 \frac{(2 \eta_1 d \cos \theta_{iII})}{2}$, que se indica como $(k_0 h)$. Al sustituir las últimas dos definiciones en las ecuaciones (2.44) y (2.45), Se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones,

$$E_I = E_{II} \cos(k_0 h) + H_{II} \frac{isen(k_0 h)}{Y_1}, \quad (2.50)$$

$$H_I = E_{II} Y_1 isen(k_0 h) + H_{II} \cos(k_0 h), \quad (2.51)$$

el valor de Y_1 está dado como

$$Y_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \eta_1 \cos \theta_{iII}. \quad (2.52)$$

Para facilitar estos cálculos se usa una notación matricial, que para el caso anterior nos quedaría como

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(k_0 h) & \frac{isen(k_0 h)}{Y} \\ Y_1 isen(k_0 h) & \cos(k_0 h) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix}. \quad (2.53)$$

Esta escritura es muy útil, ya que para varias fronteras no necesitamos resolver todos los sistemas de ecuaciones, sino sólo multiplicar la matriz que se relaciona con los campos. Por lo tanto, al colocar varias películas sobre el substrato, el último campo estará relacionado con el campo inicial por la multiplicación de cada una de las matrices que represente al material. Y el siguiente paso es la obtención de los coeficientes de reflectancia y transmitancia, que se relacionan con el campo reflejado y el campo transmitido respectivamente

$$r = \frac{E_{rI}}{E_{iI}}, \quad (2.54)$$

$$t = \frac{E_{tII}}{E_{iI}}. \quad (2.55)$$

Las ecuaciones de 2.54 y 2.55 están directamente relacionadas con el espesor de la película; entonces, experimentalmente se puede obtener el valor y el cambio de la reflectancia, fijando el índice de refracción para obtener una función en términos del espesor de la película [12].

REFERENCIAS

- [1] L. Escobar, Ph.D, thesis, Universidad Autónoma del Estado de México.
- [2] R. Diamant, Ph.M, thesis, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa.
- [3] Metas y Metrólogos Asociados, La Guía Metas.**06**, 1(2007).
- [4] N. Taylor, *LASER: The inventor, the Nobel laureate, and the thirty-year patent war.* (Simon & Schuster, New York).
- [5] W. Koechner, *Solid-state laser engineering*, (Springer-Verlag, New York 2006).
- [6] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, (Academic Press INC, USA 1992).
- [7] L. Escobar, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez and A. Sánchez, Appl. Surf. Sci.**137**, 38–44 (1999).
- [8] H. Bubert and H. Jennett, *Surface and Thin Film Analysis*, (WILEY-VCH, Federal Republic of Germany 2002).
- [9] J. Ojeda, *Métodos de microscopía electrónica de barrido en Biología*, (Universidad de Cantabria, España 1997).
- [10] Mark Fox, *Optical Properties of Solids* (OXFORD MAXTER SERIES IN CONDENSED MATTER PHYSICS, Great Britain 2006).
- [11] J. M. Rodríguez, Ph.D, thesis, Universidad Complutense de Madrid.
- [12] Hecht, *Optics*, (Addison- Wesley, USA 1994).

Resultados.

En este último capítulo se presentan los resultados y discusiones obtenidas en el crecimiento de películas delgadas de un material dieléctrico (TiO_2) y un material metálico (Cu), con el fin de elaborar microestructuras formadas por los dos materiales de manera alternada. Se hace una descripción de las diferentes etapas experimentales llevadas a cabo en el trabajo y se señala los resultados para cada una de éstas.

Con el fin de llevar a cabo la construcción y el estudio de las propiedades ópticas de microestructuras formadas por películas delgadas de materiales dieléctricos y metálicos, es necesario hacer un análisis minucioso de cómo afectan las condiciones experimentales usadas para el crecimiento de cada material en la características finales de las películas delgadas resultantes. Ya que las propiedades ópticas dependen fuertemente de cada material. Los experimentos y resultados obtenidos, se dividen en tres partes:

- 1.- Crecimiento del material dieléctrico (TiO₂)
- 2.- Crecimiento del material metálico (Cu)
- 3.- Formación de las microestructuras.

3.1 El crecimiento del material dieléctrico- TiO₂.

El dióxido de titanio,-TiO₂-, es uno de las sustancias más importantes en términos de producción mundial, pigmento blanco de un alto índice de refracción, no tóxico, buen catalizador y un semiconductor sensible a la luz. Se usa como pigmento en pinturas, plásticos, papel, tintas de impresión, cosméticos, productos textiles y alimenticios. Además, como catalizador heterogéneo, sensor de gases y revestimiento en superficies [1,2]. Al tener diferentes aplicaciones, diversos grupos de investigación estudian técnicas de crecimiento y la influencia de los parámetros de deposición experimentales sobre las propiedades ópticas y morfológicas del dióxido de titanio [3]. Por ejemplo, se pueden ver en la tabla 3.1, el índice de refracción y el coeficiente de absorción para películas delgadas de TiO₂, crecidas con diferentes técnicas de deposición.

η ($\lambda \cong 550nm$)	K ($\lambda \cong 550nm$)	$\lambda_{th}(nm)$	$\lambda_{01}(nm)$	TÉCNICA DE DEPOSICIÓN	MÉTODO DE MEDICIÓN	ESTRUCTURA
1.85-2.31	$< 10^{-3}$	595	274	Sol-gel Centrifugación	Transmitancia	Amorfa
2.44	$< 10^{-5}$	633	250	Sputtering por haz iónico	Transmitancia	Amorfa
2.38	$3 \cdot 10^{-3}$	-	-	Sputtering por haz iónico	Transmitancia Y Reflectancia	Cristalina fase (anatasa)
2.07	-	-	-	Sol-gel Inmersión	Elipsometría ($\lambda = 632.8nm$)	Amorfa
2.19	-	-	-	Solución Coloidal	Elipsometría ($\lambda = 632.8nm$)	Amorfa
1.9	-	-	-	Suspensión Coloidal	Transmitancia Y Reflectancia	Cristalina fase (anatasa)
2.35	$2 \cdot 10^{-5}$	-	-	Deposición asistida por haces de lones	Transmitancia Y Reflectancia	Amorfa
λ_{th} es el umbral de la longitud de onda de absorción y λ_{01} la longitud de Onda de Corte						

Tabla.3.1. Propiedades ópticas para películas delgadas de TiO₂ crecidas con diferentes técnicas de deposición [4].

El TiO_2 existe en la naturaleza de forma cristalina y en fase amorfa. En la fase cristalina se puede encontrar en tres diferentes estructuras: brookita (estructura ortorrómbica), anatasa y rutilo (ambas con estructura tetragonal). Las fases cristalinas del TiO_2 usadas en esta investigación son anatasa y rutilo, puesto que, en el laboratorio se había estudiado con anterioridad este material en estas fases, obteniéndose películas delgadas en fase rutilo al depositarse en sustratos debidamente calentados a 300°C [5]. La fase rutilo es una fase estable, y tiene propiedades únicas tales como una alta constante dieléctrica y un alto índice de refracción de aproximadamente 2.7. Figura 3.1.

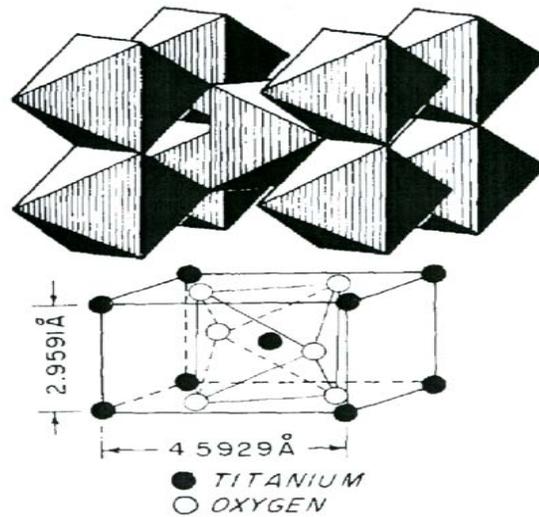


Fig.3. 1. Representación cristalográfica de la fase Rutilo

La fase anatasa se forma a bajas temperaturas (menores a 800°C) siendo una fase meta-estable y con índice de refracción de aproximadamente 2.5. Figura 3.2.

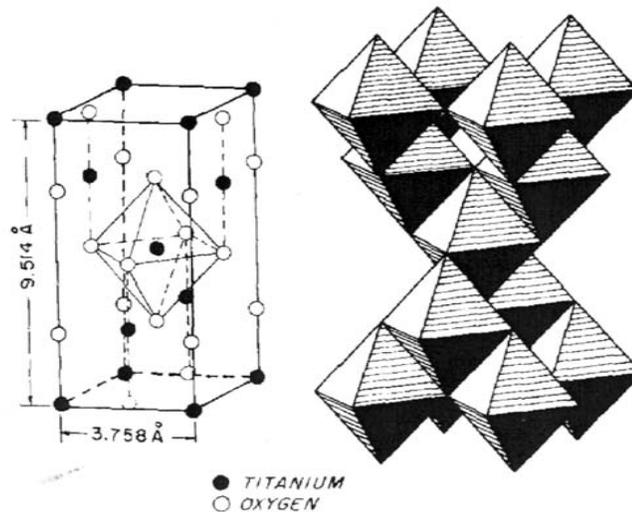


Fig.3. 2 Representación cristalográfica de la fase anatasa

En el crecimiento de películas de TiO_2 se estudia los cambios en las propiedades morfológicas (espesor y superficie) y ópticas (índice de refracción), debidas a la variación de dos condiciones experimentales: la presión del gas *buffer* utilizada dentro de la cámara de ablación y la longitud de onda del láser con la que se evapora el material.

Las propiedades que se van a medir en cada etapa experimental y las caracterizaciones utilizadas para el análisis de estas, se presentan de manera esquematizada en el cuadro de la figura 3.3. Donde se puede observar que los resultados se van a dividir en dos:

- Resultados relacionados al cambio de la presión del gas *buffer*.
- Resultados relacionados al cambio en la longitud de onda.

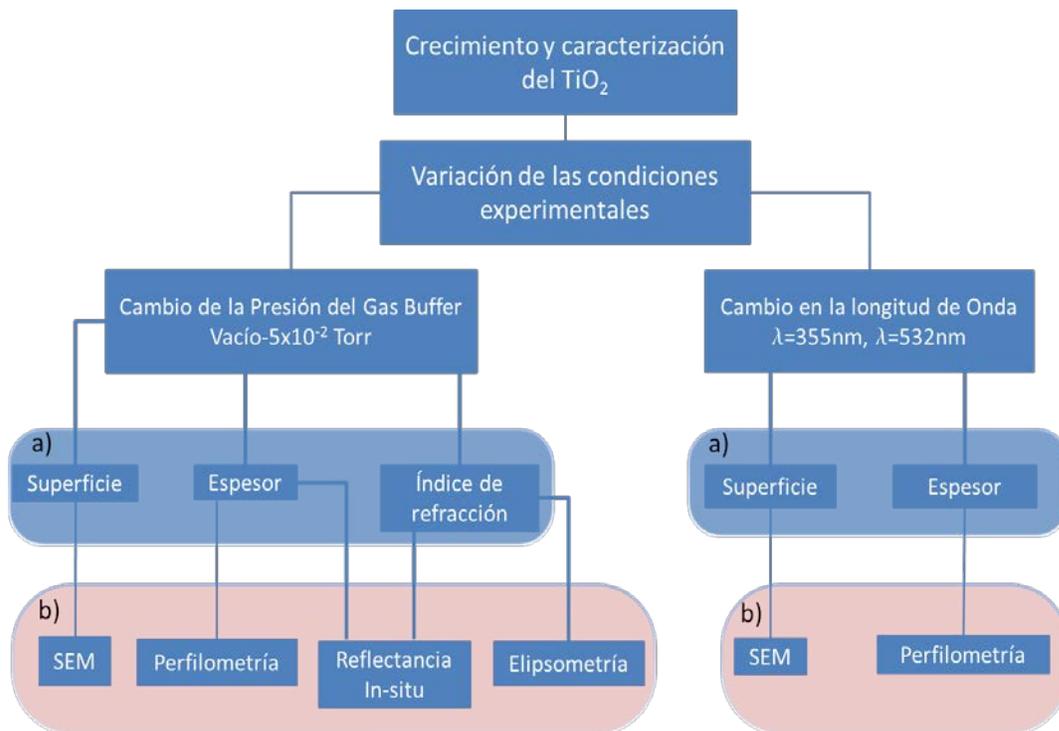


Fig.3. Cuadro conceptual del crecimiento y caracterización del TiO_2 , a) Las propiedades a caracterizar en las películas delgadas de TiO_2 crecidas, b) Las técnicas de caracterización usadas en cada propiedad.

3.1.1 Resultados relacionados al cambio de la presión del gas *buffer*, en el crecimiento del material dieléctrico (TiO_2).

Por la técnica de crecimiento usada, se sabe que al incidir la luz láser al blanco, el blanco se empieza a evaporar. En este proceso existe la destrucción del enlace molecular y el enlace atómico de los elementos químicos del blanco, en este caso al separarse las moléculas de TiO_2 , hay una pérdida de oxígeno (por su volatilidad), donde, para contrarrestar este efecto, se recomienda utilizar una atmósfera de oxígeno en el crecimiento, ya que la interacción de la atmosfera con el material evaporado ayuda a

compensar la pérdida de oxígeno y nos permite conservar la estequiometría de las películas delgadas obtenidas.

El encontrar las condiciones experimentales para crecer películas delgadas de buena calidad y uniformes es un proceso empírico, por lo que se tienen que hacer múltiples crecimientos con diferentes condiciones experimentales. En nuestro caso, el número de pulsos usados en la ablación se fijó en 30,000 pulsos, la longitud de onda usada para evaporar el material fue de 532 nm. Y la presión del gas *buffer* en la cámara de ablación se varió en un intervalo de 2.5×10^{-5} Torr (presión a la que denominaremos vacío) a 5×10^{-2} Torr. En este proceso se crecieron 7 muestras sobre un sustrato de vidrio y 7 muestras con las mismas condiciones experimentales sobre un sustrato de Silicio.

Al crecer películas delgadas de TiO_2 a diferentes presiones de oxígeno se obtienen muestras con diferente coloración como se puede apreciar claramente en la figura 3.4.

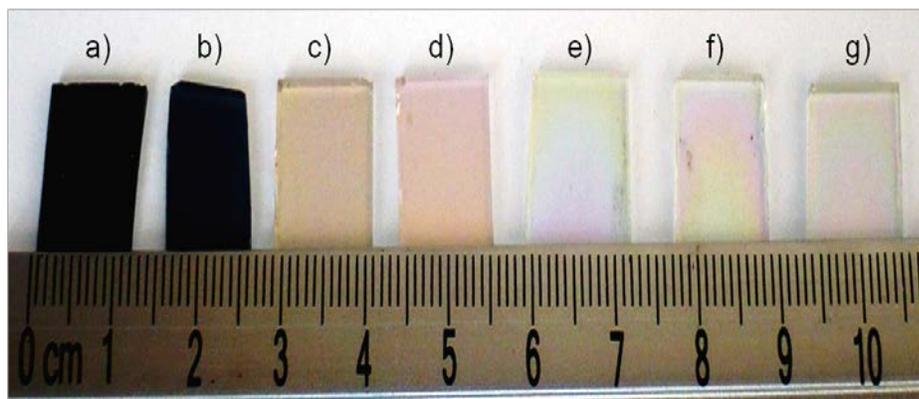


Fig.3. 4. Fotografía tomada a las películas delgadas crecidas con una longitud de onda de 532nm, 30000 pulsos, distancia blanco-sustrato de 4cm y una energía por pulso de 23.34 mJ. Se varió la presión de gas búfer, que van desde: a) 2×10^{-5} Torr (vacío), b) 6×10^{-3} Torr, c) 1×10^{-2} Torr, d) 2×10^{-2} Torr, e) 3×10^{-2} Torr, f) 4×10^{-2} Torr, g) 5×10^{-2} Torr.

Este cambio de coloración entre las películas delgadas resultantes puede ser debido a la variación de ciertas características entre las muestras, como: la morfología de la superficie, que depende del tamaño y forma de las partículas depositadas en las películas delgadas; el espesor, la estequiometría del material depositado que provoca un cambio en el índice de refracción. Características que se pueden estudiar en cada muestra, utilizando varias técnicas de caracterización por ejemplo el SEM, que nos permite observar la superficie del material, Elipsometría que determina el índice de refracción y reflectividad *in situ* que nos permite predecir el espesor en un punto en la película.

De las gráficas de reflectividad *in situ* resultantes obtenidas en cada crecimiento, se puede observar que estas son diferentes para cada muestra, existen corrimientos en la posición de los máximos y la amplitud de cada gráfica; repercutiendo que se esté modificando el índice refracción y la forma de crecimiento de cada una de ellas. Ya que, la reflectividad del material depende de las propiedades ópticas de la muestra y del sustrato, así como el cambio del espesor en la muestra (como se explica en la sección 2.2.5 de la tesis). Dichas gráficas se presentan en dos secciones, porque los crecimientos fueron hechos sobre dos sustratos diferentes: silicio y vidrio.

En la figura 3.5 se muestran las reflectividades obtenidas para las películas crecidas sobre un sustrato de vidrio.

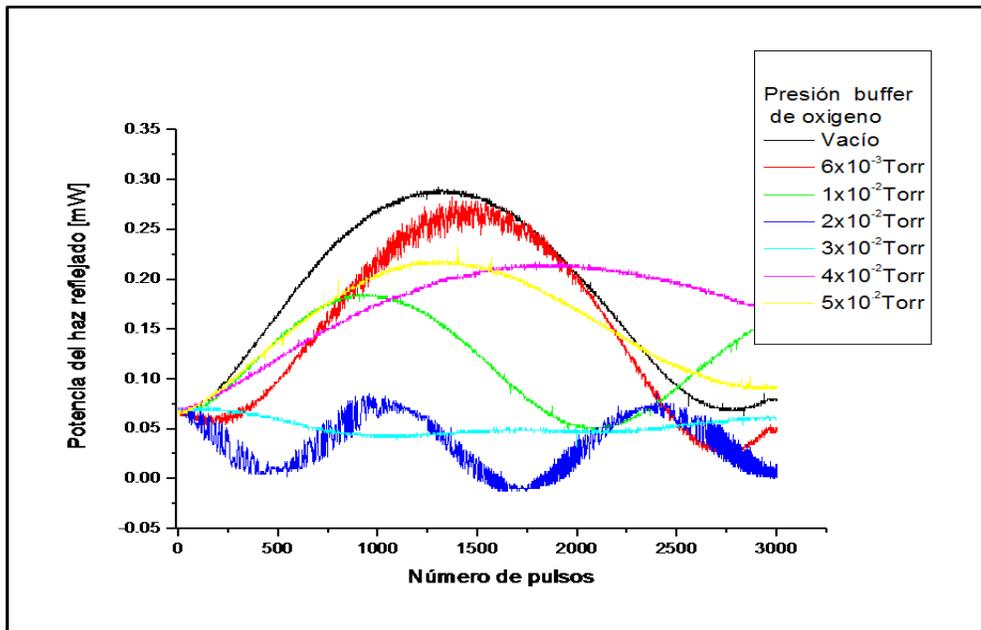


Fig.3. 5 Reflectancia de películas delgadas de TiO_2 crecidas a diferentes presiones de gas de oxígeno búfer sobre un sustrato de vidrio, con una energía por pulso de 23.34 mJ a una longitud de onda de 532nm.

En la figura 3.6 se presentan las reflectividades entre los depósitos hechos sobre un sustrato de silicio. A diferencia de las trazas en la figura 3.5, las trazas presentan cambios de fase suaves, los cambios de amplitud son pequeños y los máximos tienden a correrse hacia la izquierda cuando la presión aumenta.

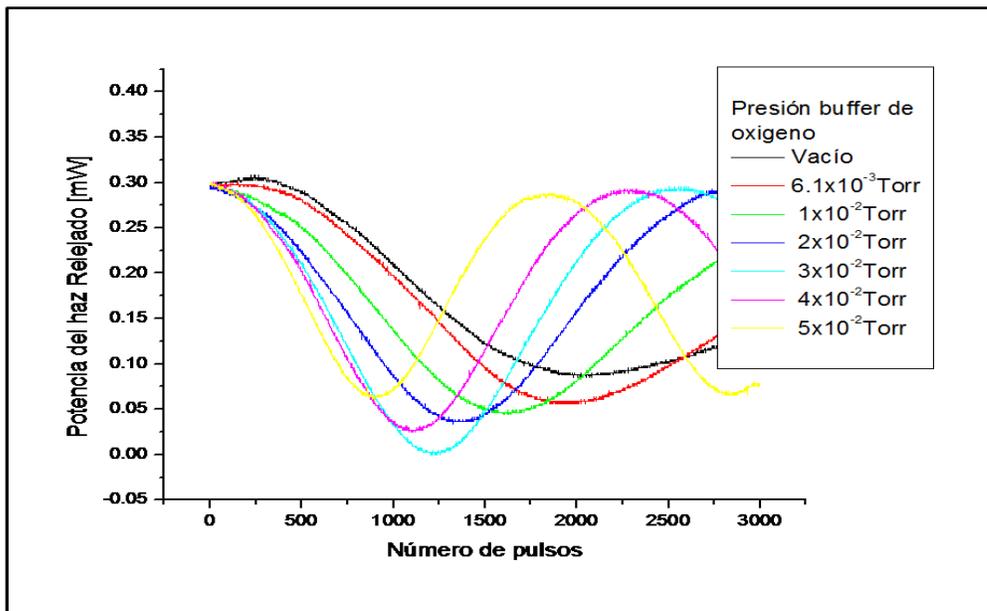


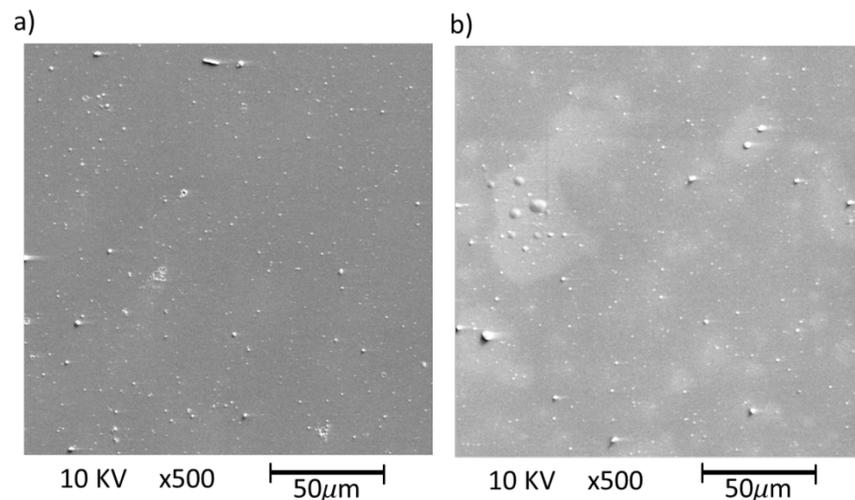
Fig.3. 6 Reflectancia de películas delgadas de TiO_2 crecidas a diferentes presiones de gas de oxígeno buffer sobre un sustrato de silicio, con una energía por pulso de 23.34 mJ a una longitud de onda de 532nm.

Las caracterizaciones para capas delgadas de TiO_2 pueden ser muy extensas, pero de lo dicho anteriormente existen tres cambios principales en las características de las películas delgadas:

1) Superficie

Una desventaja de la técnica de ablación láser es el *splashing*, efecto que resulta de la eyección de partículas grandes que se adhieren al sustrato y provocan una mala calidad en la superficie de la película. Éste puede ser provocado por los diferentes factores que entran en el crecimiento de la película; desde la longitud de onda que se usa para ablacionar, la porosidad del blanco y la presión de gas buffer usada.

Con el uso del SEM se obtienen micrografías de la superficie de cada una de las muestras crecidas bajo diferentes presiones, imágenes presentadas en la figura 3.7. En estas imágenes, el efecto de salpicado parece polvo incrustado en su superficie, efecto que nos ayuda seleccionar visualmente cuál es la mejor condición experimental, -con respecto a la presión del gas *buffer*-, se concluye que la presión adecuada de crecimiento es 4×10^{-2} Torr.



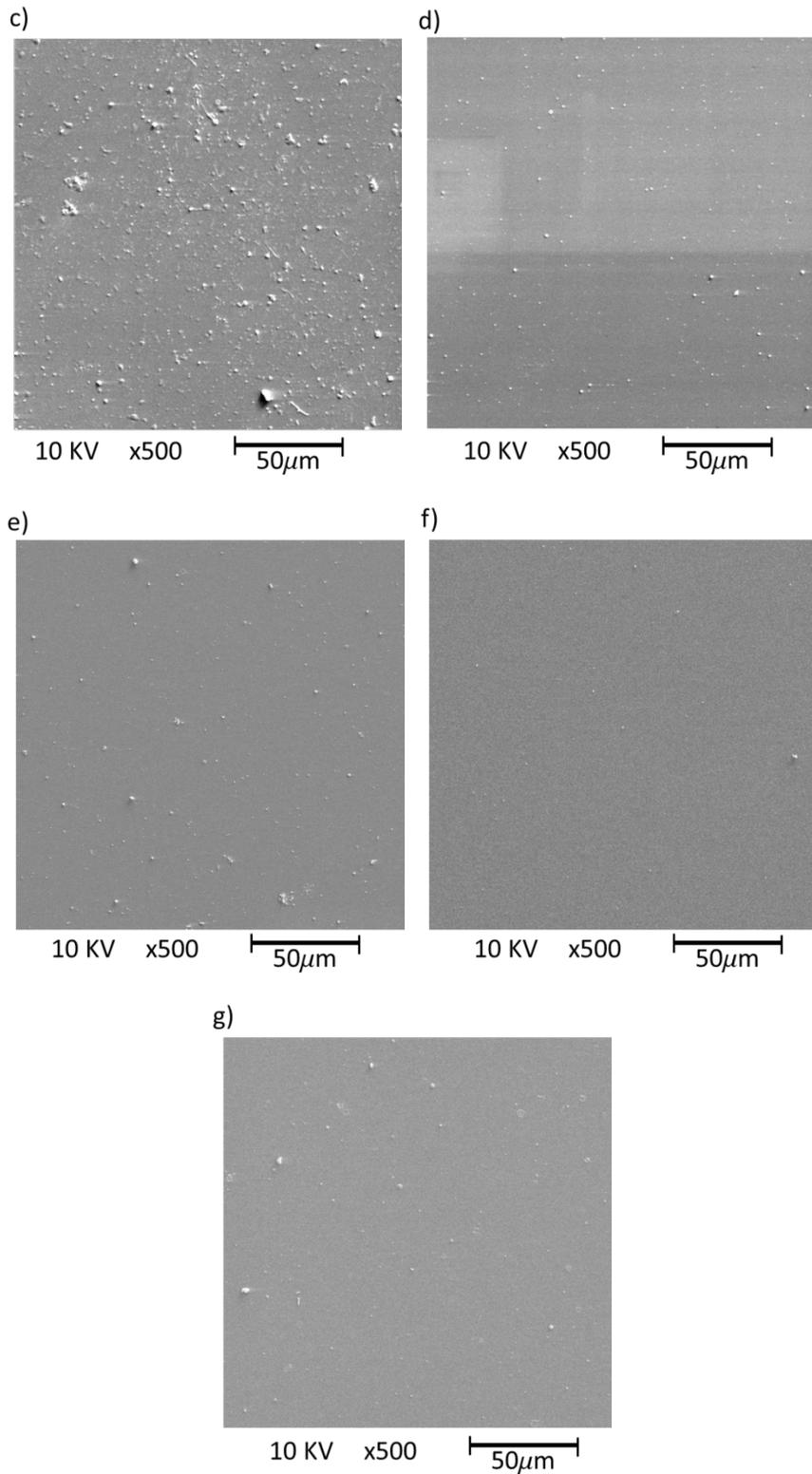


Fig.3. 7. Micrografía de la superficie de películas delgadas de TiO₂ crecidas con 532nm, 30000 pulsos, distancia blanco-substrato de 4cm y energía por pulso de 23.34 mJ. La presión de gas buffer se varió en el intervalo de vacío hasta una presión de 5×10^{-2} Torr. a) 2.5×10^{-5} Torr (vacío), b) $PO_2 = 6 \times 10^{-3}$ Torr, c) $PO_2 = 1 \times 10^{-2}$ Torr, d) $PO_2 = 2 \times 10^{-2}$ Torr, e) $PO_2 = 3 \times 10^{-2}$ Torr, f) $PO_2 = 4 \times 10^{-2}$ Torr, g) $PO_2 = 5 \times 10^{-2}$ Torr.

2) El índice de refracción.

En la literatura consultada se han encontrado investigaciones que indican que el índice de refracción depende de la razón de deposición, la temperatura del sustrato y la presión del gas buffer. Se señala que el cambio en el índice de refracción a causa de la variación de la presión del gas *buffer*, es debido al aumento de las colisiones de los vapores producidos con moléculas de oxígeno, lo que reduce la energía y, por lo tanto, la movilidad de las especies en la superficie del sustrato causando que la estructura cristalina sea imperfecta, la densidad de empaquetamiento se reduzca y exista una incorporación de moléculas de gas en la película, ocasionando un crecimiento de películas delgadas más porosas, como la que se presenta en la micrografía presentada en la figura 3.8. Este efecto ocasiona la disminución del índice de refracción [6, 7, 8].

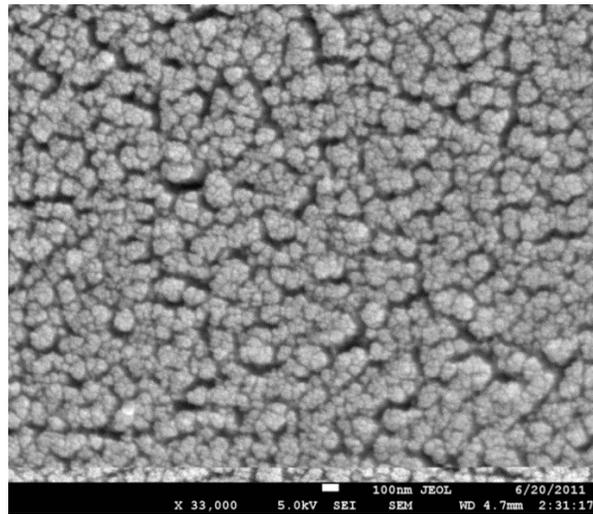


Fig.3. 8. Micrografía de una película delgada de TiO_2 , donde se puede observar la porosidad de la película, crecida con una presión base de 2×10^{-5} Torr (vacío).

El valor del índice de refracción de las películas delgadas obtenidas disminuye al aumentar la presión de oxígeno, como se muestra en la tabla 3.2. En esta se presentan los índices de refracción de las muestras, medidos con elipsómetro LSE STOKES (marca Gaertner, que opera a una longitud de onda de 632.8 nm) y la presión de oxígeno utilizada en el crecimiento de cada muestra.

Presión de oxígeno (Torr)	Índices de refracción
vacío	2.73
6.1×10^{-3}	2.83
1.0×10^{-2}	2.65
2.0×10^{-2}	2.85
3.0×10^{-2}	1.87
4.0×10^{-2}	1.76
5.0×10^{-2}	1.40

Tabla3. 2 Índices de refracción para películas de TiO_2 variando la presión del gas buffer

Usando un modelo sobre-simplificado, que es el caso de una matriz continua de TiO_2 con incrustaciones esféricas de oxígeno. Se puede describir la disminución en el índice de refracción a causa del aumento de la presión del gas *buffer* con modelos para mezclas de materiales dieléctricos (aproximación clásica para mezclas de Maxwell-Garnett). Aquí se propone que pequeñas esferas dieléctricas se encuentren embebidas o incluidas en un medio ambiente dieléctrico. La distribución de las esferas dentro de la matriz es aleatoria, pero tomando un promedio se puede asociar una permitividad macroscópica para la mezcla, misma que puede ser calculada desde las permitividades de cada material.

Suponiendo que f sea la fracción de volumen total ocupado por las esferas, $1 - f$ la fracción de volumen para la matriz y que el valor de las permitividades sea ϵ_i y ϵ_e respectivamente. El campo promedio y el desplazamiento promedio eléctrico del material pueden ser escritos como la suma de la proporción de los campos y la fracción de volumen correspondientes de cada elemento dieléctrico (esferas contenidas y matriz), propiedades que se relacionan por las relaciones constitutivas (lineales) para materiales,

$$\langle \mathbf{D} \rangle = f\epsilon_i\mathbf{E}_i + (1 - f)\epsilon_e\mathbf{E}_e, \quad (3.9)$$

$$\langle \mathbf{E} \rangle = f\mathbf{E}_i + (1 - f)\mathbf{E}_e. \quad (3.10)$$

Por lo que la permitividad efectiva se puede escribir como (los detalles se escriben en el Apéndice A)

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_e + 3f\epsilon_e \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e - f(\epsilon_i - \epsilon_e)}, \quad (3.3)$$

y con esta, obtener el índice de refracción

$$n = \sqrt{\epsilon_{eff}} \quad (3.4)$$

La función obtenida para el índice de refracción, queda en términos de las permitividades dieléctricas asumidas en este caso como constantes, la única variable es la fracción de volumen f .

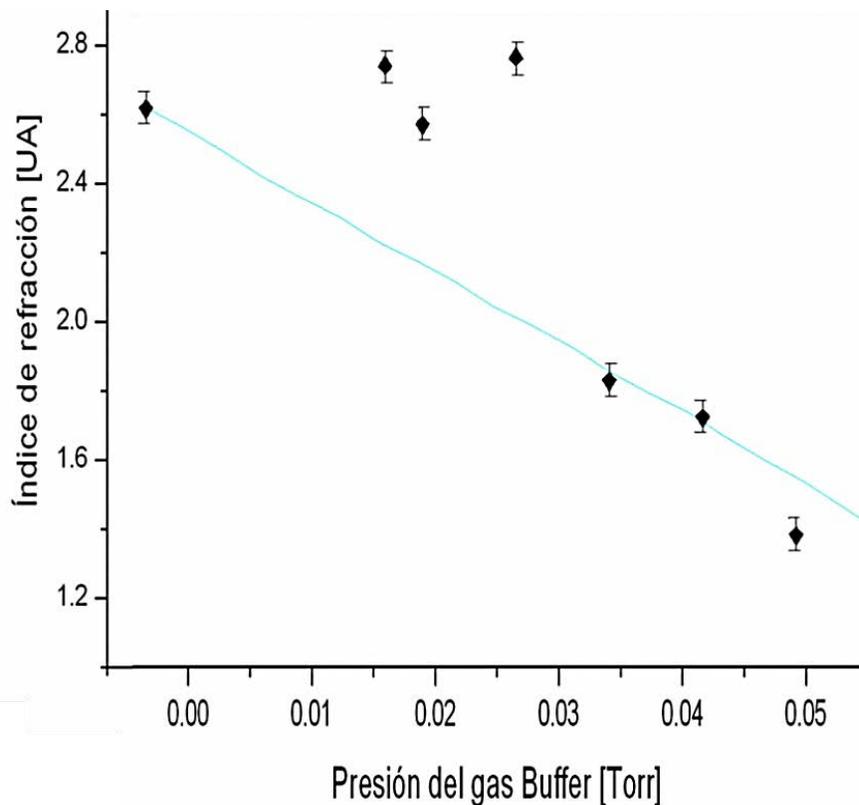


Fig.3. 8. Gráfica del Índice de refracción vs presión del gas Búfer para películas delgadas de TiO_2 depositadas por ablación láser (puntos negros) y el modelo de Maxwell-Garnett para esferas de oxígeno ($\epsilon_i = 1$) sumergidas en una matriz de TiO_2 ($\epsilon_e = 2.73$).

No se hicieron estudios de la dependencia de la fracción de volumen con respecto a la presión búfer, pero, por el efecto que se mencionó al principio de la sección, al cambiar la presión del gas *buffer* no solo cambia la estequiometría, también cambia la cantidad de gas incorporada en la muestra, por lo tanto la fracción de volumen f tiene que cambiar.

Al graficar la ecuación 3.2 y comparar con los resultados experimentales (figura 3.8), se puede ver que el modelo predice la tendencia en la disminución del valor del índice de refracción, pero que este modelo no es suficiente para describir esta propiedad óptica, a causa de que el índice de refracción no disminuye linealmente con la presión, tal vez por la existencia de agregados de dióxido de Titanio con diferentes tamaños que podrían presentar una fase cristalina.

3) Variación del espesor.

Al aumentar la presión de oxígeno en el crecimiento de las muestras, estas presentan semi-anillos de diferentes tonalidades; si consideramos que el índice de refracción y la dispersión de Mie son constantes en ellas. Los semi-anillos serán producidos por la interferencia entre las reflexiones internas y el cambio del espesor punto a punto de la muestra. Figura 3.9.

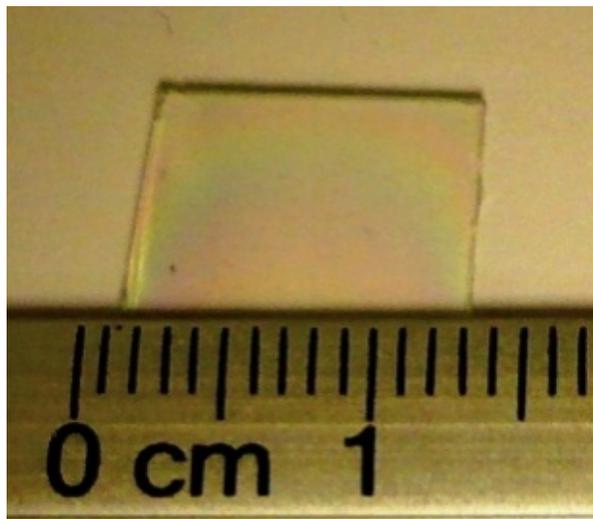
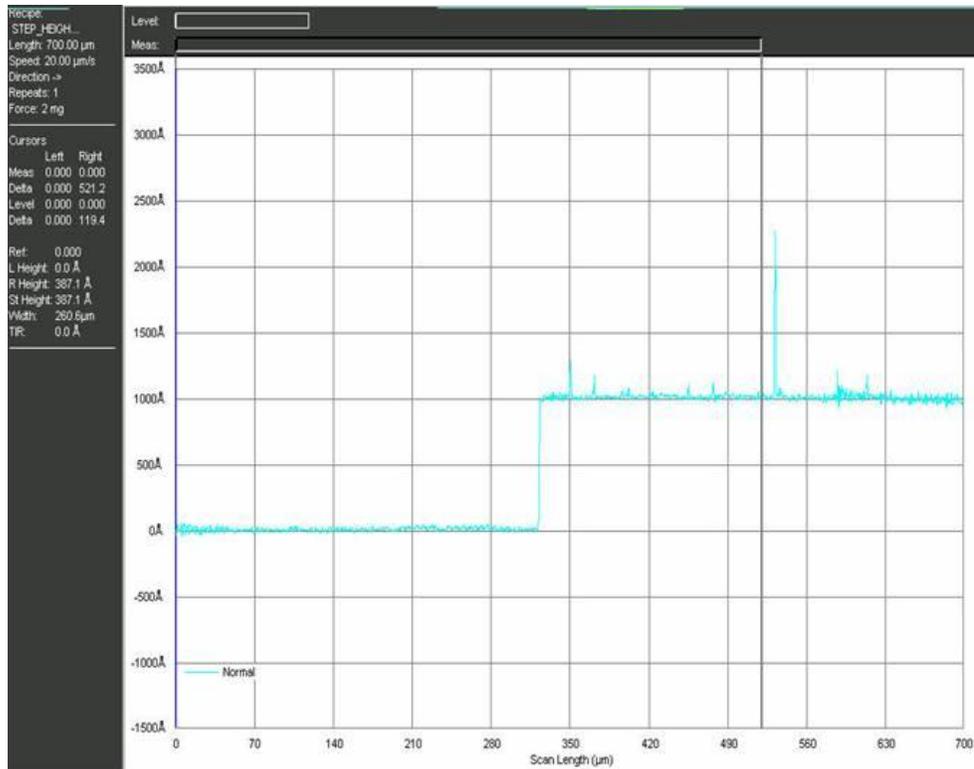


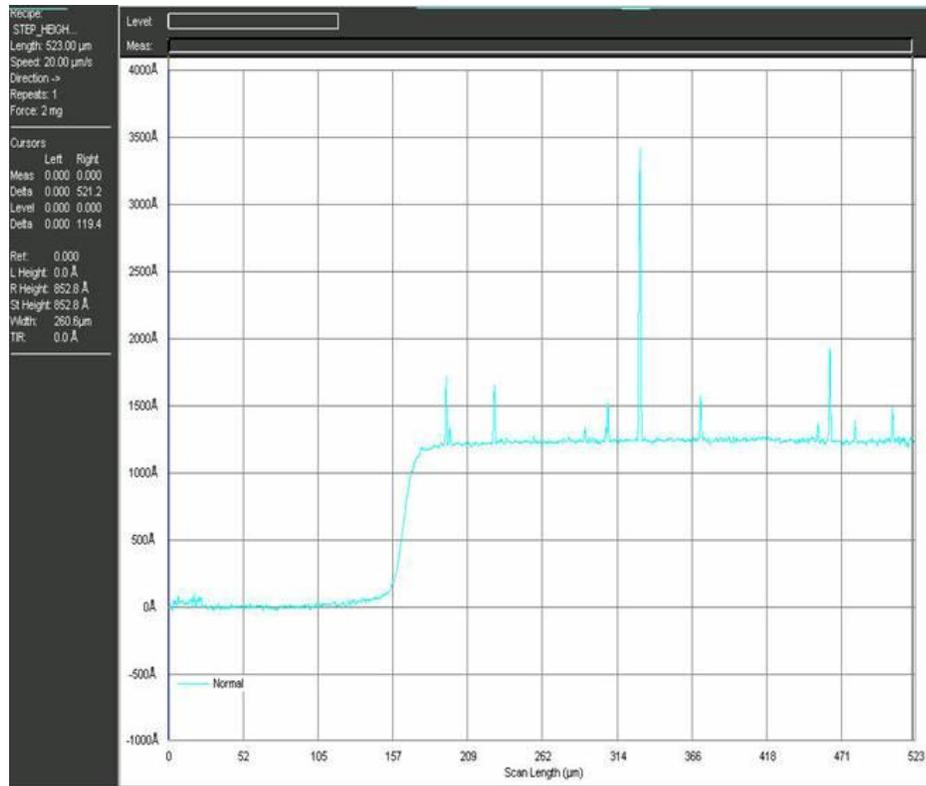
Fig.3. 9 Fotografía tomada a una muestra crecida con una presión de oxígeno de 5×10^{-2} Torr.

La variación en el espesor es estudiada con el perfilómetro KLA Tencor P15, mediante el cual se obtienen las imágenes que presentan el desplazamiento horizontal y vertical del estilite, el cual recorre una distancia de 523 a 700 micrómetros sobre la película delgada (presentadas en la figura 3.10). Para esta caracterización, hay que señalar que las muestras tienen que ser preparadas desde el crecimiento, colocando una mascarilla que genera un escalón; este cambio abrupto en la altura, se percibe fácilmente con el estilite del perfilómetro.

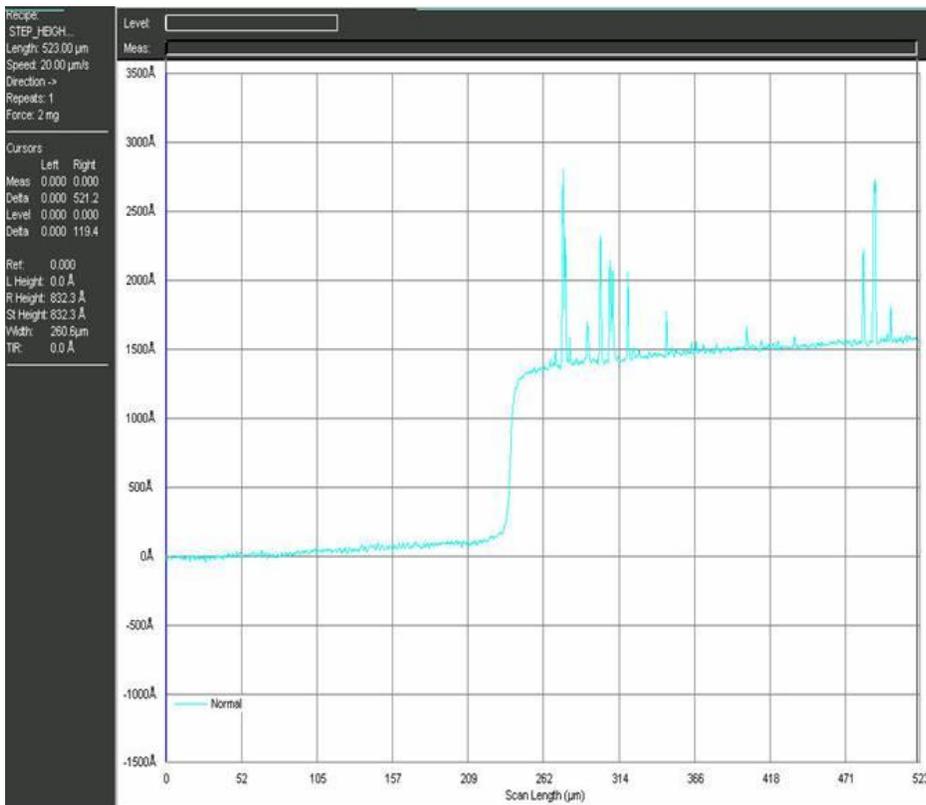
a)



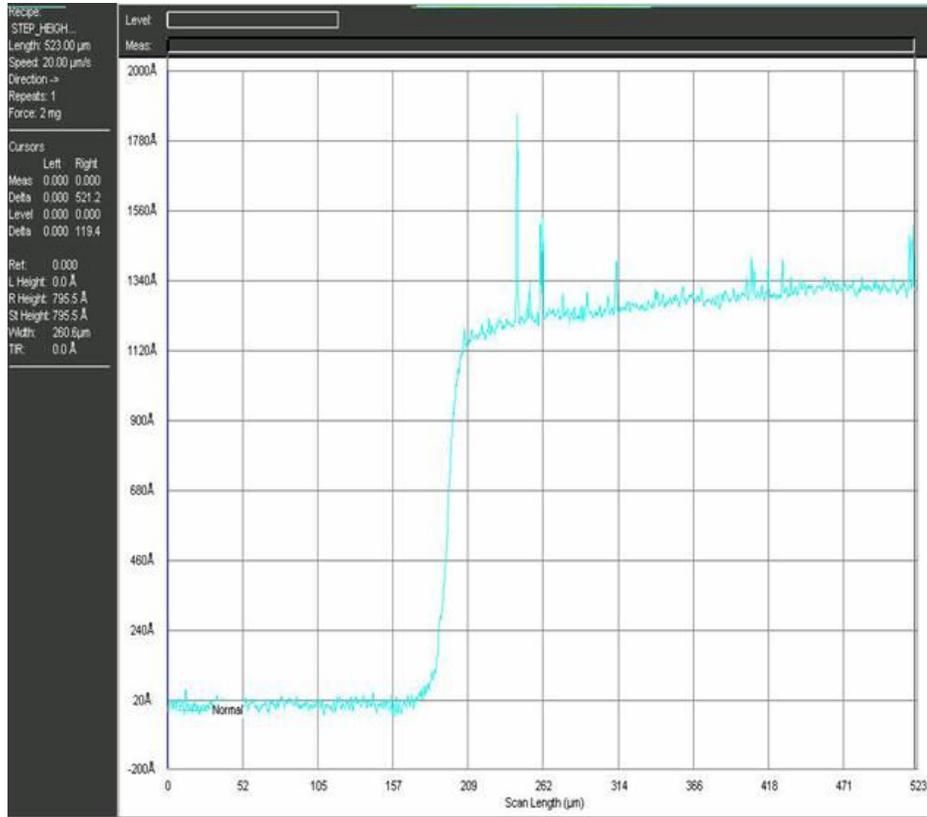
b)



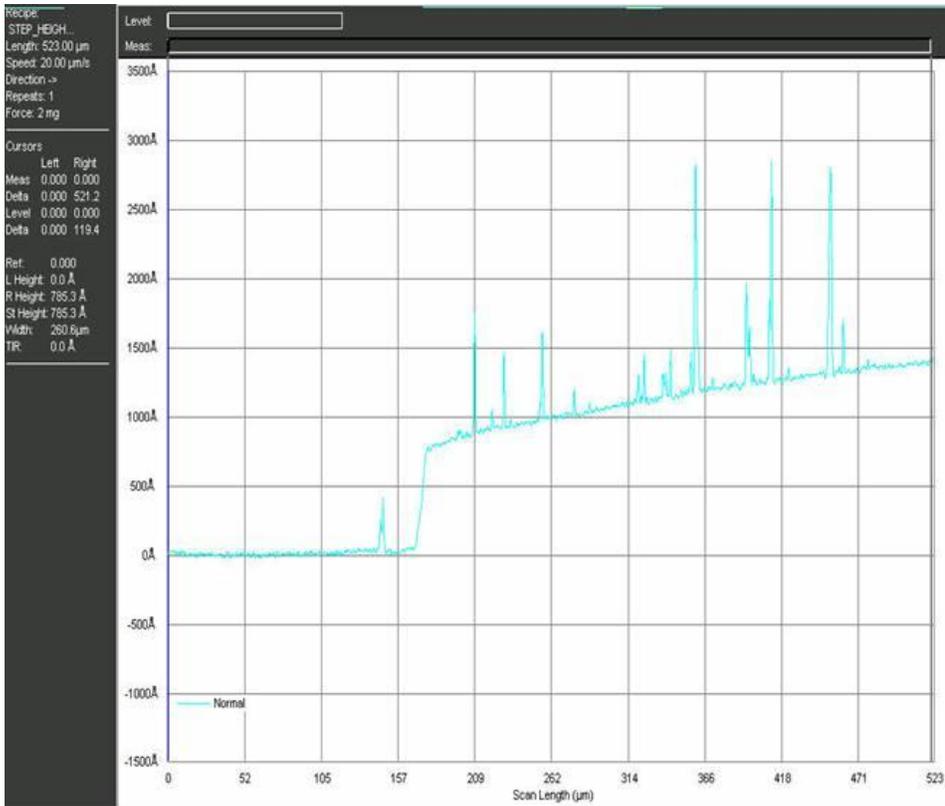
c)



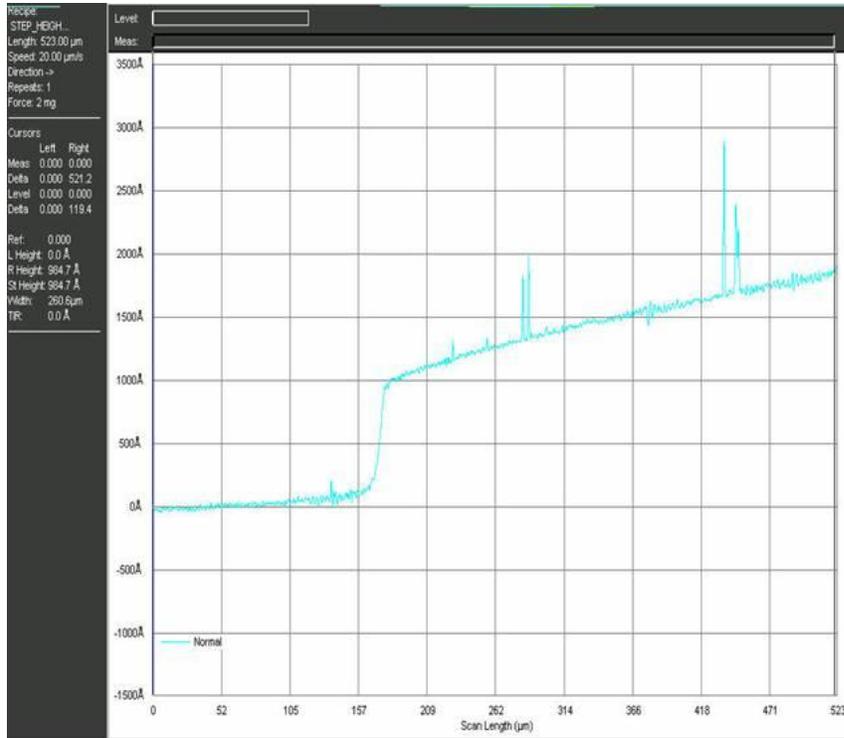
d)



e)



f)



g)

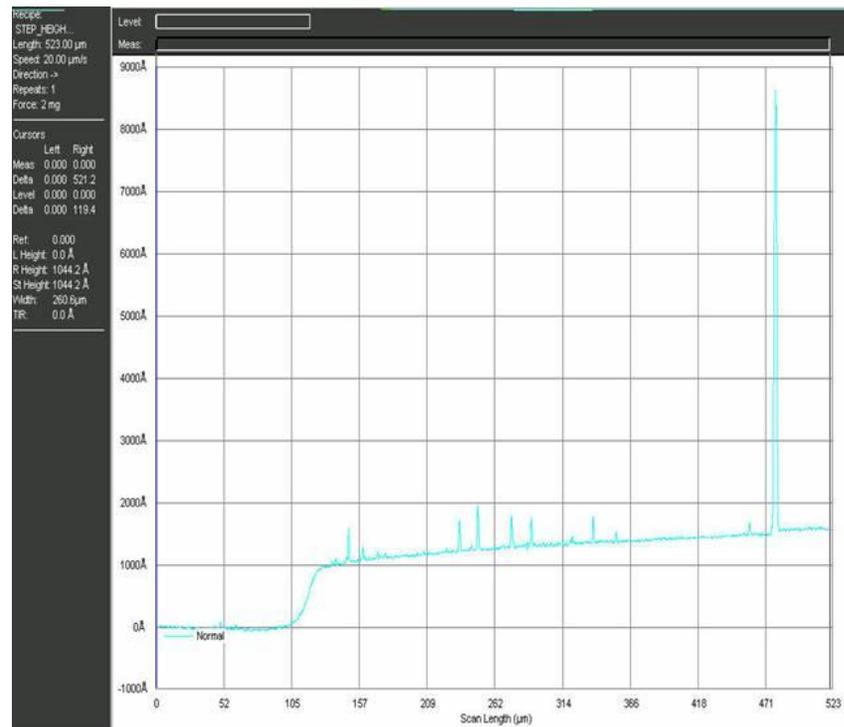


Fig.3.10. Imágenes de perfilometría que recorren la superficie de la película delgada, obteniéndose una gráfica de la linealidad del crecimiento para películas de dióxido de titanio. Todas las muestras caracterizadas fueron crecidas en las mismas condiciones experimentales, en las que sólo se varió la presión de gas búfer. a) Vacío, b) $PO_2 = 6 \times 10^{-3}$ Torr, c) $PO_2 = 1 \times 10^{-2}$ Torr, d) $PO_2 = 2 \times 10^{-2}$ Torr, e) $PO_2 = 3 \times 10^{-2}$ Torr, f) $PO_2 = 4 \times 10^{-2}$ Torr, g) $PO_2 = 5 \times 10^{-2}$ Torr.

Se puede observar en las gráficas de la figura 3.10, que la presión de oxígeno afecta la forma de crecimiento de la película delgada, a mayor presión dicho espesor no es constante. Esto puede ser debido a que al depositar en áreas muy grandes y presiones relativamente altas, el perfil de la densidad de la pluma de ablación cambia drásticamente, produciendo una tasa de depósito diferente en cada región del sustrato y originando un crecimiento en forma de montaña.

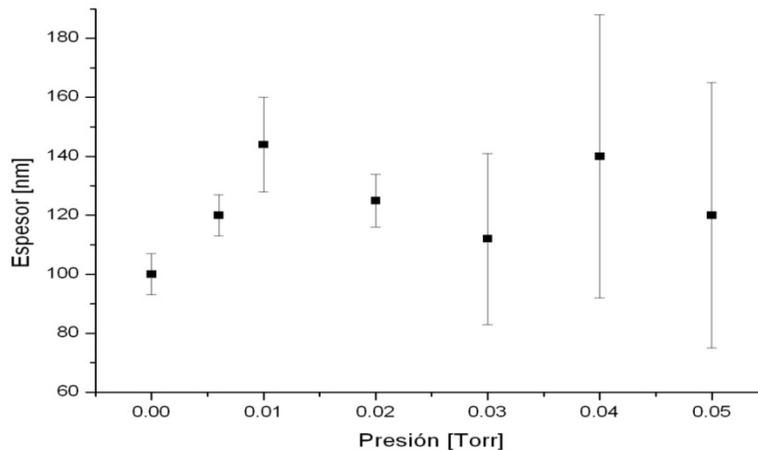


Fig.3. 11 Gráfica de espesor vs presión de gas búfer de oxígeno de películas de TiO₂ crecidas con 30,000 pulsos.

Para resumir los resultados obtenidos por perfilometría graficamos el espesor de las muestras en contra de la presión del gas *buffer* (Fig. 3.11). Debemos señalar que el valor del espesor de cada muestra se calcula con la media aritmética del valor mínimo y el máximo de este, y que, al aumentar la presión de gas *buffer*, el error crece, a causa del aumento en la diferencia de espesores. En esta, no se observa una tendencia clara, pero se puede deducir un promedio de 127nm para el valor del espesor de todas las muestras.

Además de medir el espesor de las películas delgadas de dióxido de titanio por perfilometría, también se midió en un tiempo real por la reflectividad *in situ*. Obteniendo gráficas como la que se presenta en la figura 3.12.

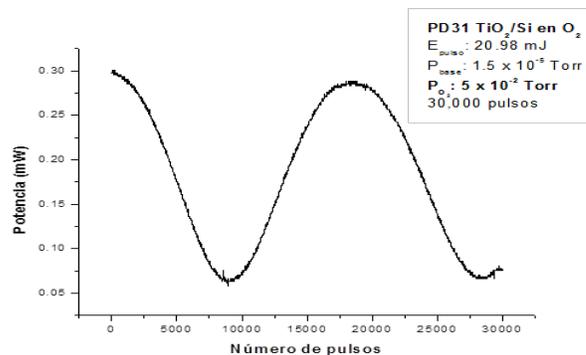


Fig.3.12. Reflectancia de una película delgada de TiO₂ depositada en silicio.

De la gráfica, se observa el cambio de la reflectancia con respecto al número de pulsos causado por la variación del camino óptico, que es modificado a su vez por la diferencia del espesor. Dicha gráfica presenta una forma senoidal, donde el número de ciclos

representados permite predecir el espesor de la película en una pequeña región, definida por el tamaño del spot del láser. Ya que cada ciclo completo de oscilación representa un cambio en el camino óptico múltiplo de un cuarto de la longitud de onda de la luz incidente.

Para poder estudiar e interpretar los resultados obtenidos de la reflectancia *in situ*, fue necesario crear un programa en MATHEMATICA (ver el apéndice B), basado en los coeficientes de Fresnel. Este programa genera una gráfica que describe el comportamiento de la reflectancia con respecto al espesor, considerando los índices de refracción del substrato utilizado y del material depositado. Al comparar las dos gráficas se puede obtener el espesor de cada película delgada en la región que incide el haz del láser. Resultados que se comparan con los datos de perfilometría en la tabla 3.3. Hay que señalar que se utilizaron los datos del índice de refracción obtenidos con el elipsómetro en la sección anterior para cada una de las muestras.

Muestra	Presión de Oxígeno [Torr]	substrato	Índice de refracción	Espesor por perfilometría [nm]	Espesor por reflectancia [nm]
Pd35	vacío	vidrio	2.73	100±7	115
Pd36	6.1x10 ⁻³	vidrio	2.83	120±7	110
Pd18	1.0x10 ⁻²	vidrio	2.65	144±16	125
Pd19	2.0x10 ⁻²	vidrio	2.99	125±9	120
Pd20	3.0x10 ⁻²	vidrio	1.85	112±29	240
Pd21	4.0x10 ⁻²	vidrio	1.87	140±48	340
Pd22	5.0x10 ⁻²	vidrio	1.76	120±45	120
Pd24	vacío	silicio	2.73	100±7	70
Pd25	6.1x10 ⁻³	silicio	2.83	120±7	80
Pd26	1.0x10 ⁻²	silicio	2.65	144±16	100
Pd28	2.0x10 ⁻²	silicio	2.99	125±9	110
Pd29	3.0x10 ⁻²	silicio	1.85	112±29	200
Pd30	4.0x10 ⁻²	silicio	1.87	140±48	175
Pd31	5.0x10 ⁻²	silicio	1.76	120±45	285

Tabla 3.3. Resultados obtenidos desde el modelo de reflectancia *in situ*, comparado con el espesor promedio obtenido del estudio de perfilometría. Todas las muestras fueron crecidas con 30,000 pulsos y una longitud de onda de 532 nm.

En los crecimientos con presiones altas de *gas buffer*, el valor del espesor deducido se aleja del valor del espesor real medio obtenido por la perfilometría, pero en este caso los espesores no necesariamente se pueden comparar por que fueron medidos en diferentes puntos de la muestra. En perfilometría se mide el espesor cerca del escalón, a la orilla de la muestra y en reflectancia en el centro de ésta.

3.1.2 Resultados relacionados al cambio de longitud de onda, en el crecimiento del material dieléctrico (TiO₂).

La importancia de la longitud onda del láser se debe principalmente, a que de ésta depende la eficacia de la absorción de la potencia del láser por el blanco o la pluma de ablación. Por ejemplo, se ha demostrado que la densidad y el tamaño de las partículas en las muestras es mucho mayor para películas de YBCO crecidas con un láser de Nd:YAG, que emite en el IR; comparadas con las crecidas con un láser de excímero que emite en el UV [9].

En el caso del crecimiento del TiO₂, las películas crecidas en vacío con una longitud de onda de 355 nm exhiben una buena calidad, con poco salpicado en la superficie, comparadas con las películas crecidas con una longitud onda de 532 nm. Como se muestra en las micrografías siguientes (Fig. 3.13).

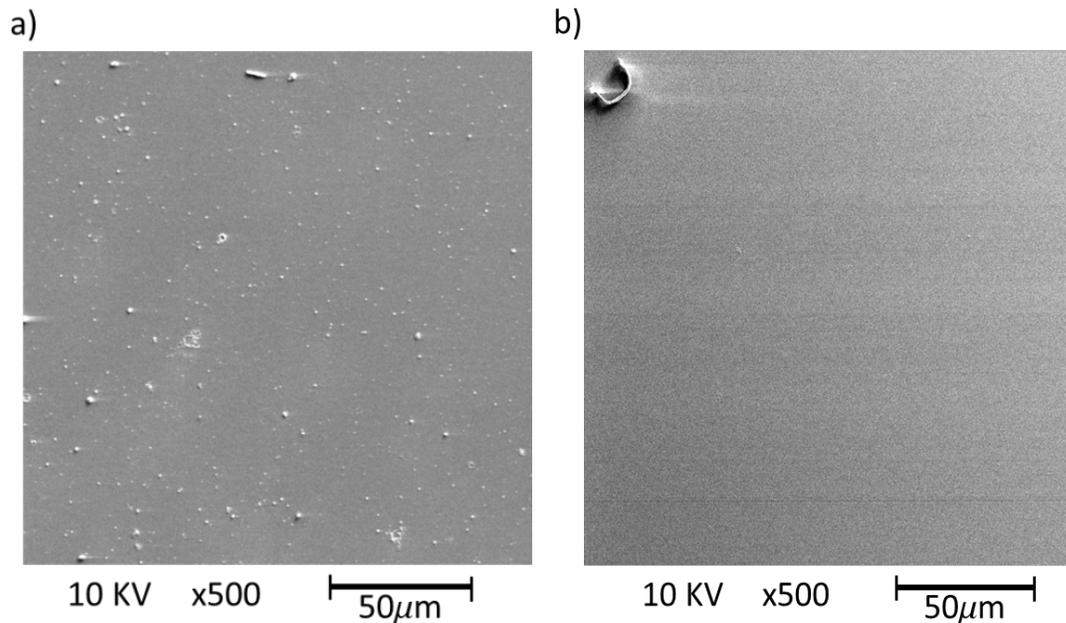


Fig.3. 13 Micrografías de películas delgadas de TiO₂ por SEM crecidas ambas con 30000 pulsos, en vacío ya) con una longitud de onda $\lambda=532\text{nm}$, distancia blanco-substrato $d_{b-s}=4\text{cm}$ y energía por pulso de 23.34 mJ; b) crecida con una longitud de onda $\lambda=355\text{nm}$, una distancia blanco-substrato $d_{b-s}=2.5\text{cm}$ y una energía por pulso de 7mJ.

El mecanismo exacto mediante el cual se reduce el tamaño y la densidad de las partículas, provocando menos salpicado en la superficie de las películas delgadas crecidas con una longitud de onda en el UV, es controversial. Por un lado Koren publica

que este efecto se debe a la absorción de las partículas eyectadas, provocando un mayor calentamiento y fragmentación en la pluma, lo que produce un crecimiento de películas más lisas [9]. Sin embargo, Kautek indica que la absorbanca decrece cuando aumenta la longitud de onda, ya que la profundidad de penetración de la luz es de dos órdenes de magnitud entre la luz UV (355 nm) y la luz verde (532 nm). Derivando que las partículas eyectadas sean de menor tamaño [10].

En cualquier caso, en este trabajo hemos observado que al crecer con una longitud de 355 nm se obtienen películas más delgadas, comparadas con las crecidas a una longitud de onda de 532 nm. Las películas crecidas con 532 nm a los 30 000 pulsos presentan un espesor de 100 nm. Sin embargo, cuando se ablaciona con una longitud de onda de 355 nm en las mismas condiciones, el espesor es de 48 nm. Además, el aumento en el espesor con respecto al número de pulsos para las películas delgadas crecidas en esta longitud de onda tiende a hacer constante, la razón de deposición por pulso es continua, como se puede ver en la gráfica (Fig. 3.17).

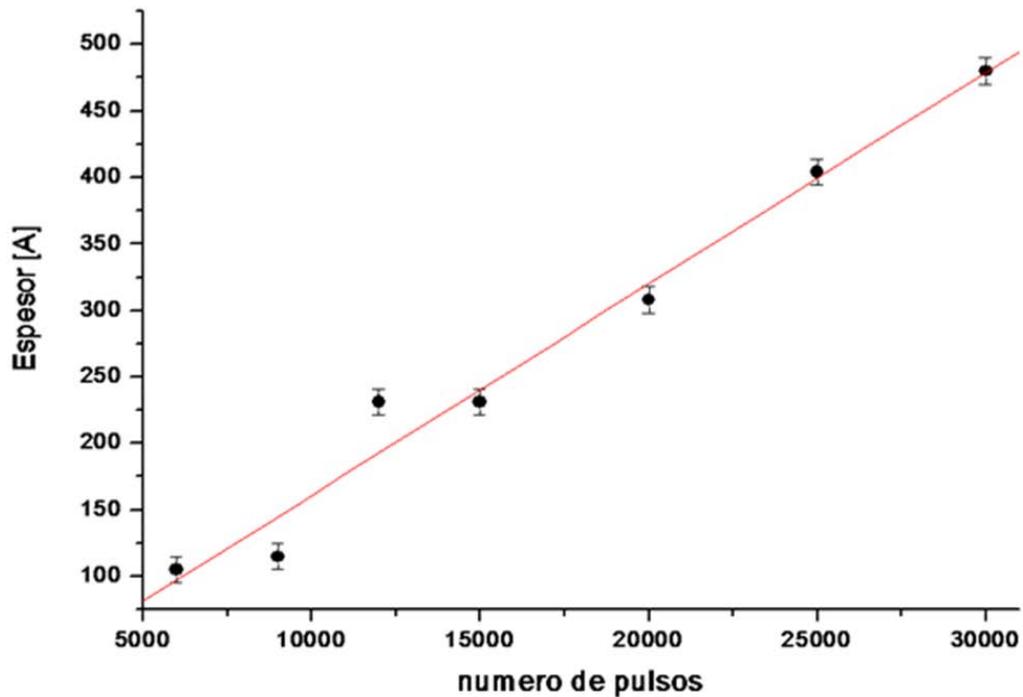


Fig.3. 17 Gráfica de espesor vs número de pulsos para películas de TiO_2 , crecidas en vacío con una energía por pulso de 7mJ, a una distancia blanco-substrato de 2.5cm, con una tasa de crecimiento de 0.0159 ± 0.00234 nm/pulso.

3.2 El crecimiento del material metálico- Cu.

Para el crecimiento del material metálico se consideró el cobre, por su bajo costo y, gracias a que junto con el oro y la plata, son los metales que más se asemejan a un gas de electrones ideal. Se encuentra en forma natural como un cristal de estructura cúbica centrada en las caras. Es decir, los átomos de cobre se encuentran colocados en los vértices de un cubo, así como en el centro de cada una de las caras que lo forman (Fig. 3.18).

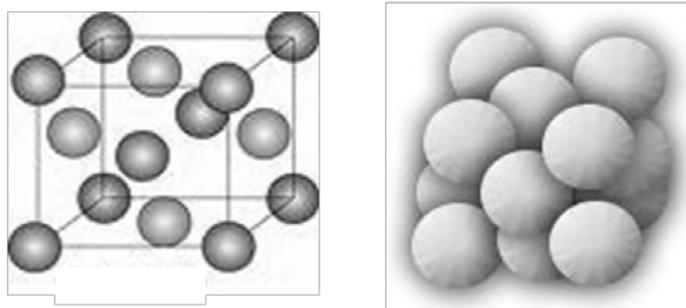


Fig.3. 18. Representación cristalográfica del cobre.

Esencialmente en esta etapa experimental se estudia la posición espectral de la resonancia del plasmón superficial (*SPR-Surface Plasmons Resonance*) de las capas metálicas. En la literatura se menciona que la posición espectral del SPR depende principalmente de la técnica de crecimiento, el tamaño y forma del material metálico, el grado de oxidación del sistema y el material que rodea al material metálico, es decir, la matriz en la que está inmerso. Información que se puede observar en la tabla 3.4, donde se presenta la localización del SPR con respecto a la técnica de crecimiento, la composición de la muestra (oxidación del Cu), el tamaño y forma de la partícula de Cu

Referencias []	Mat. de la partícula	Técnica de Crecimiento	Tamaño de partículas [nm]	Forma de la partícula	Posición del SPR [nm]
11	Cu	-	En bulto	En bulto	142
12	Cu ₂ O	Litografía	20-70	hexagonal	430-650
13	Cu ₂ O CuO	Electrodeposición	Diámetro=50 Largo=300-500	nanotubos	587,581, 567
14	Cu ₂ O Cu	Vía-Solución Química	30	granos	612,595
15	Cu	Ablación láser en líquidos	30-Agua 3-Acetona	Esferas (distribución gaussiana)	626-609 575-566

Tabla.3. 4. Posición para el SPR del Cu crecidas con diferentes técnicas.

Por la técnica de crecimiento que usamos existen varios factores que alteran la forma de crecimiento, por ejemplo: el coeficiente de reflexión es casi uno para radiación con frecuencia cercana a la frecuencia del plasmón, el efecto de goteo aumenta drásticamente para altas frecuencias y la profundidad de penetración del láser es mayor en la región cercana al UV comparada con la región cercana al IR. Pero todos estos factores dependen de la longitud de onda con la que se efectúa la ablación del material, de ahí que se estudien los cambios en las propiedades morfológicas (espesor y superficie) y la posición espectral del SPR, debidas a la variación de la longitud de onda del láser con la que se evapora el material, donde usamos dos diferentes longitudes de onda para el crecimiento, de 532 y 355 nm, además de que todos los crecimientos fueron hechos en vacío (escalas de $\times 10^{-5}$ Torr) para evitar la oxidación de las muestras desde el proceso crecimiento.

De una manera más concreta, en la figura 3.19 se presenta el esquema que ha seguido la investigación acerca del crecimiento del Cu así como las caracterizaciones hechas y las propiedades medidas de cada muestra.

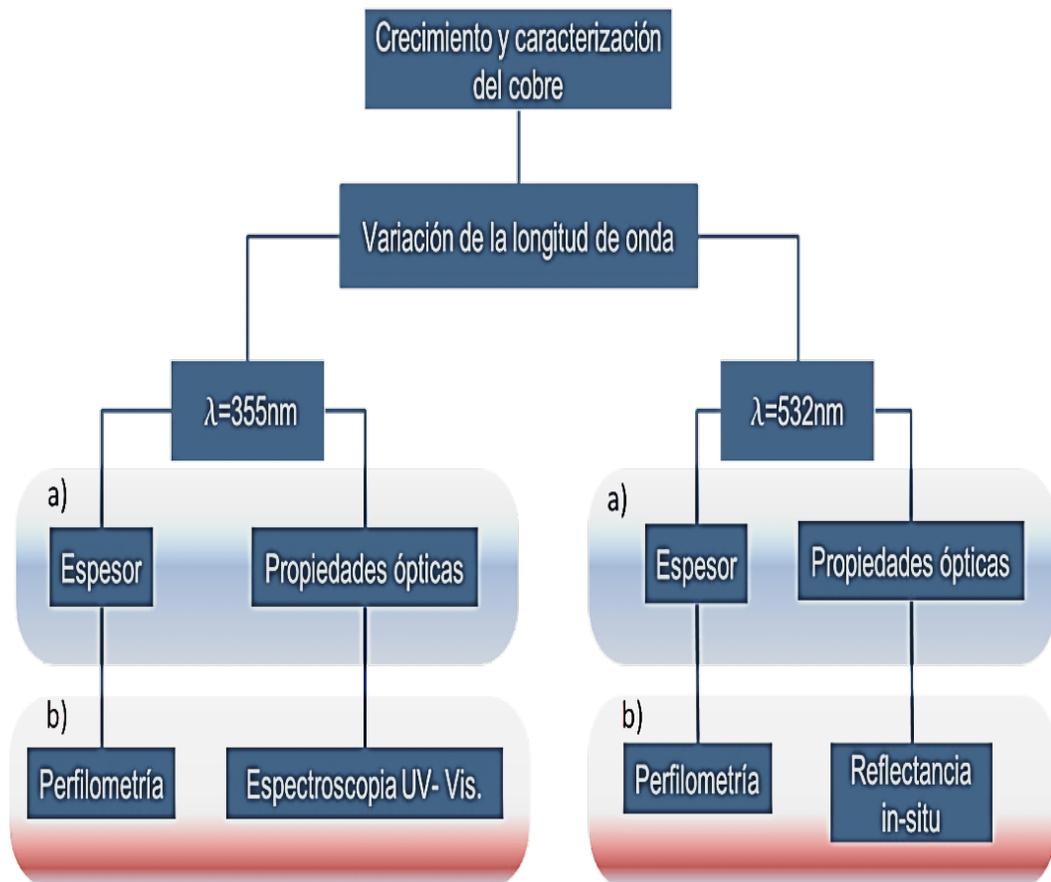


Fig.3.19. Cuadro conceptual del crecimiento y caracterización del Cu, a) Las propiedades a caracterizar en las películas delgadas de Cu, b) Las técnicas de caracterización usadas en cada propiedad.

En general para el crecimiento con las dos longitudes de onda, se obtienen películas que presentan un color uniforme, figura 3.20.

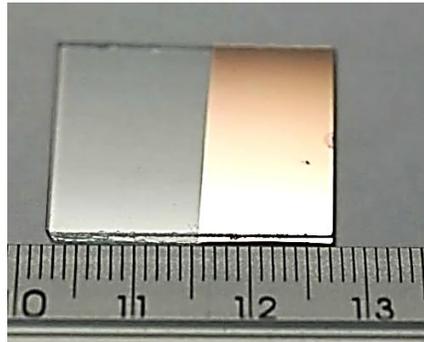


Fig.3. 20 Fotografía de una película de cobre crecida en vacío

y superficies bastantes limpias, sin salpicado, figura 3.21.

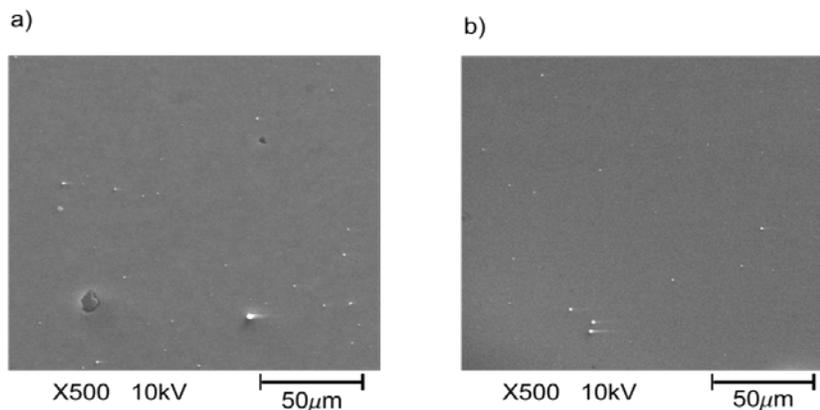


Fig.3.21. Micrografías de películas delgadas de Cu, bajo las condiciones experimentales de crecimiento de: vacío, con a) 40,000 pulsos, distancia blanco-substrato de 2.5cm 355nm y b) 40,000 pulsos, distancia blanco-substrato de 3cm 532nm.

La tasa de crecimiento para las longitudes de onda de 355 nm y 532 nm con respecto al número de pulsos se presentan en las figuras 3.22 y 3.23 respectivamente, estas no son lineales, lo que lleva a pensar que el crecimiento de la película es caracterizado por la formación de islas y la coalescencia entre las mismas. Efecto que se ha mencionado en la literatura para el crecimiento de materiales metálicos, a causa de la diferencia de tensiones superficiales entre el material depositado y el sustrato, y la cantidad de átomos de Cu por capa. Las muestras con contenidos bajos de Cu forman pequeños nanocristales por nucleación del metal tipo Volmer-Weber. Al aumentar la cantidad de Cu por capa, los nanocristales crecen de tamaño y empiezan a producirse procesos de coalescencia, que dan lugar a formas elipsoidales en un plano. Para contenidos mayores de Cu, la coalescencia domina el proceso, adoptando los nanocristales formas más elongadas y asimétricas, hasta formar estructuras tipo filamento y alcanzar el umbral de percolación, cuando el cobre forma una red conectada a través de las partículas o islas de material [16, 17].

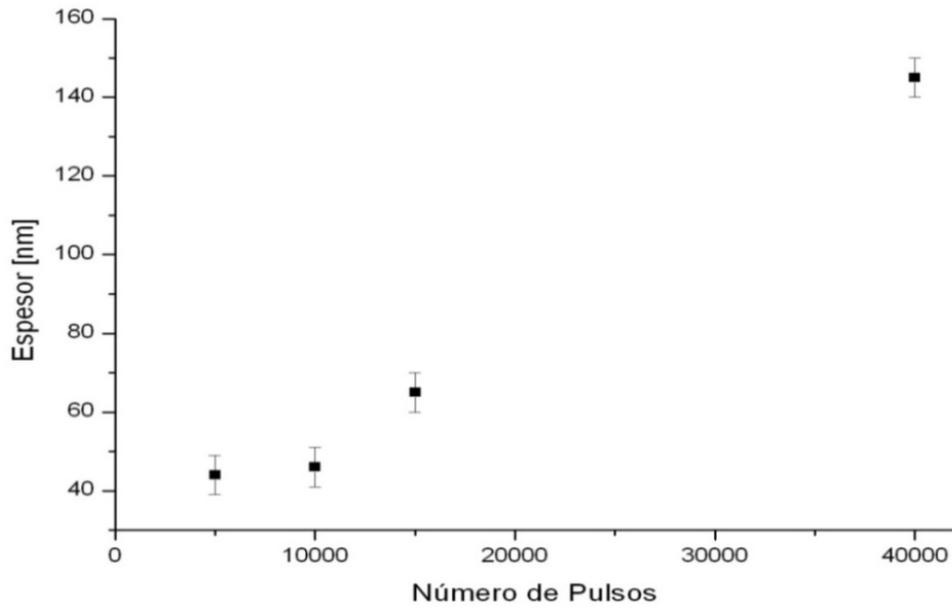


Fig.3.22. Gráfica de espesor contra el número de pulsos de películas de cobre crecidas con una longitud de onda de 355 nm, una distancia blanco sustrato de 2.5 cm y con una energía por pulso de 4mJ.

Los espesores de las películas crecidas con una la longitud de onda de 355 nm varían entre los 40 nm y 150 nm.

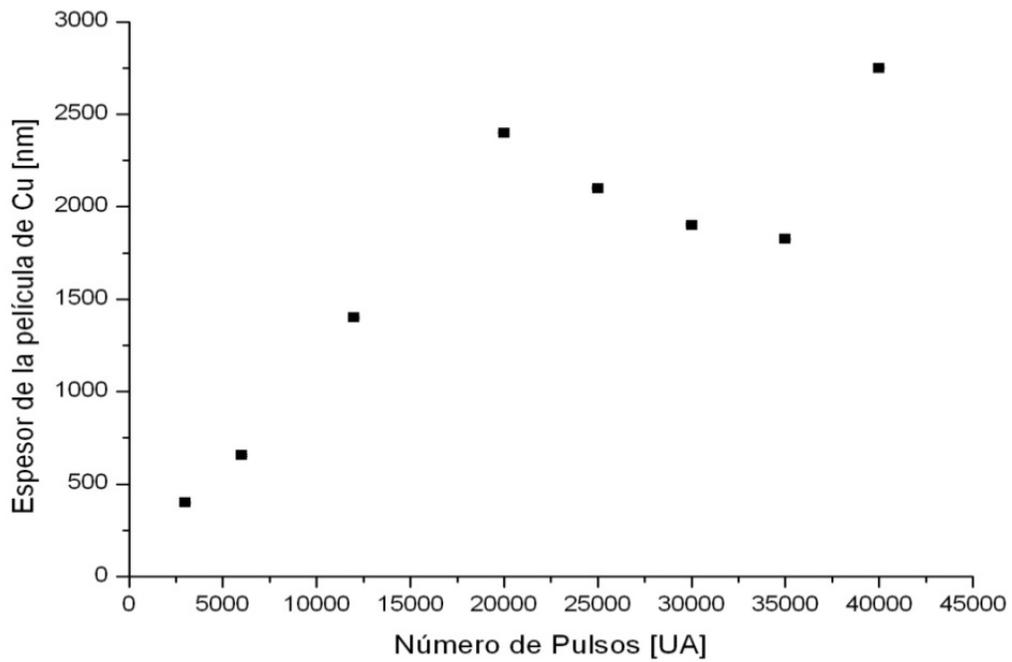


Fig.3. 23. Gráfica del espesor en función con el número de pulsos de películas delgadas de Cu crecidas con un láser de 532 nm(amplificador a 600 Volts) y una distancia blanco sustrato de 3 cm.

Las películas crecidas con una longitud de onda de 532nm son más gruesas comparadas con las crecidas con una longitud de onda de 355nm, sus valores del espesor se encuentran en una escala de miles de nanómetros.

En esta parte también hay que indicar que al crecer este material estudiamos su reflectancia *in situ*. Los resultados no son usados para obtener información alguna acerca del espesor de la película, ya que el alto índice de refracción (real como imaginario) del cobre, impide las reflexiones múltiples en el interior de aquella. En consecuencia, la gráfica de reflectancia no tiene una forma senoidal clara que se pueda modelar por los coeficientes de Fresnel. No obstante, esta caracterización nos ayuda a observar qué número de pulsos son necesarios para depositar suficiente material que forme capas de mayor espesor a la profundidad de penetración y su comportamiento óptico sea igual al material en bulto, dado que el valor de la reflectancia es constante cuando el espesor del material depositado satisface esa condición.

Podemos conjeturar, a partir de la figura 3.24, que con la deposición hecha con una longitud de onda de 355 nm, crecen películas más uniformes y homogéneas, ya que la reflectancia crece de manera constante alrededor de los primeros 5000 pulsos, llegando a una saturación en la reflexión alrededor de los 15,000 pulsos, donde se podría decir que ya tenemos suficiente material para que su comportamiento sea comparado con el material en bulto.

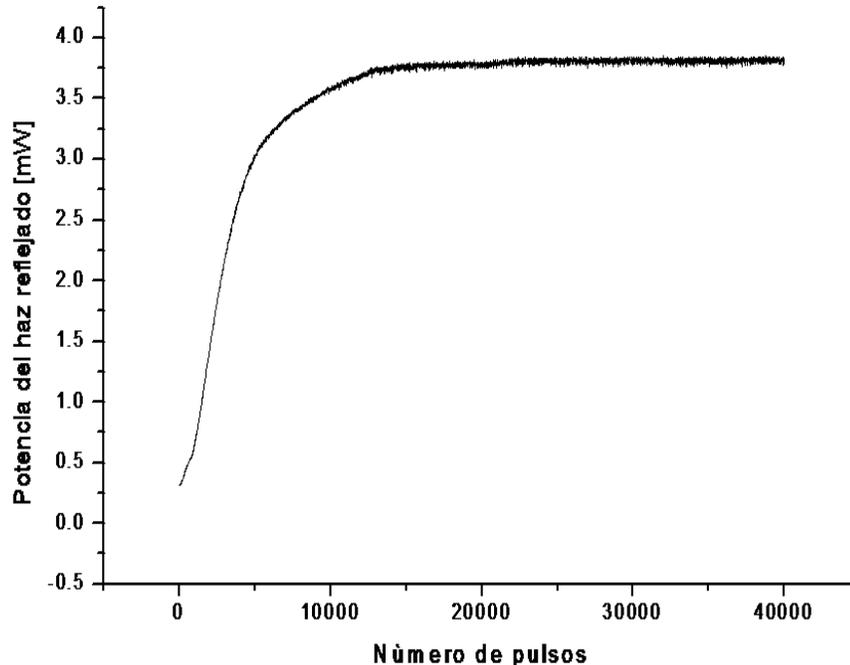


Fig.3.24. Reflectancia de una película delgada crecida con una longitud de onda de ablación de 355nm, en vacío con 40000 pulsos, distancia blanco-substrato de 2.5cm y energía por pulso de 4mJ.

La gráfica de la reflectancia obtenida en el crecimiento con una longitud de onda de 532 nm presenta un cambio de pendiente alrededor de los 5000 pulsos y tiene un máximo en 15000 pulsos, donde probablemente se tiene la formación de la primera capa de material, pero al no llegar a un valor constante de la reflectancia tenemos una superficie porosa.

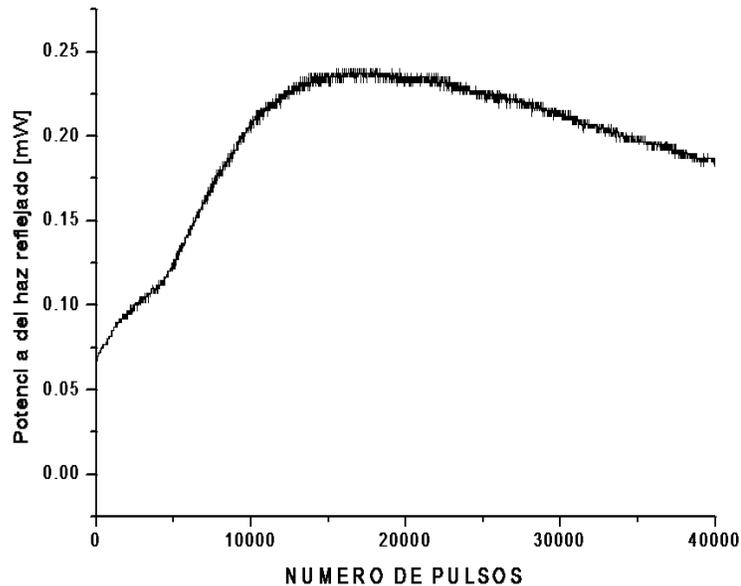


Fig.3. 25 Reflectancia de una película delgada de cobre, crecida con una longitud de onda de 532nm, en vacío con 40000 pulsos y distancia blanco-substrato de 3cm.

Teniendo en cuenta que para la longitud de onda de 355nm se obtienen agregados más pequeños del material, se crece una serie de muestras con esta longitud para estudiar la posición espectral del plasmón superficial, en la que se varía el número de pulsos sobre el blanco en un intervalo de 1000 a 5000 pulsos. Además de usar una energía por pulso de 4 mJ, una distancia de 2.5 cm entre el blanco y el sustrato, con una presión *buffer* de $\times 10^{-5}$ Torr (vacío) y sobre un sustrato de vidrio.

La serie fue caracterizada por un espectrómetro UV-Vis-NIR, que trabaja en una longitud de onda de 200 nm a 3200 nm, con una velocidad de barrido de 300 nm/min. La longitud de onda se varió entre los 300 y 900 nm en el espectrómetro.

Los espectros de absorción se presentan en la figura 3.26. Donde, para la muestra crecida con 1000 pulsos, no se observa absorción por el SPR, es posible que esto se deba a que existe muy poco material adherido al sustrato. Es decir, las islas o agregados metálicos son muy pequeños y se encuentran muy separados para exhibir un fenómeno colectivo.

Las muestras crecidas con 1500 y 2000 pulsos se define un pico de absorción entre los 400 y 300 nm, pico que tiene un corrimiento leve hacia el rojo para la muestra crecida con 2000 pulsos, ocasionado por el incremento de átomos de cobre sobre el sustrato.

Los espectros de absorción para las muestras crecidas con 2500 y 3000 pulsos presentan un doble pico de absorción del SPR, debido a la forma de los agregados de Cu, probablemente tienen una forma elipsoidal, donde existen dos modos de vibración. Los picos de absorción para la muestra de 3000 pulsos comparada con la muestra de 2500 pulsos, tienen un corrimiento al rojo. La posición de los máximos para la muestra de 3000 pulsos está en 592 y 630 nm, respectivamente, y para la muestra de 2500 pulsos los máximos se encuentran en 590 y 626 nm.

Las muestras crecidas a 4000 y 5000 pulsos presentan un decremento en la absorción, con una banda centrada $\approx \lambda = 600$ nm y un ancho de $\Delta\lambda \approx 200$ nm, lo cual evidentemente es lo inverso a lo esperado, ya que las capas crecidas a 4000 y 5000 pulsos contienen más cobre que las anteriores, y es muy probable que el cobre en las capas esté muy cerca del umbral de percolación.

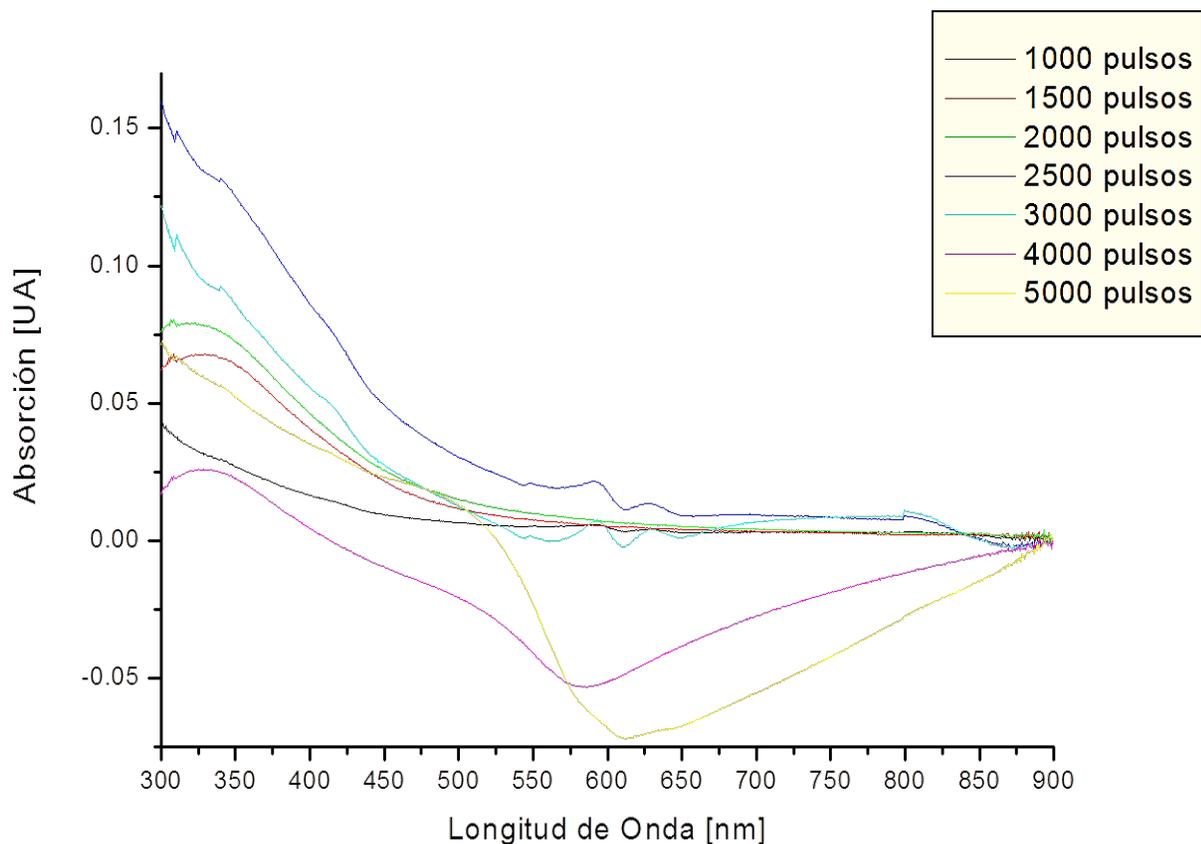


Fig.3.26. Gráfica obtenida por espectroscopía UV para diferentes muestras de cobre crecidas con una longitud de onda de 355nm, distancia blanco-sustrato de 2.5cm y energía por pulso de 4mJ, inmersas en aire.

Una posibilidad, que por supuesto requiere de más experimentos para ser confirmada, para el comportamiento anómalo de la absorción de luz, en las trazas de 4000 y 5000 pulsos mostradas en la figura 3.26 es que estemos observando el fenómeno llamado transmisión óptica extraordinaria [18].

El grupo experimental dirigido por Thomas Ebbesen en Princeton 1998, descubrió que una colección ordenada de agujeros pequeños perforados en una lámina metálica, dejaba pasar toda la luz que incidía sobre ellos, prácticamente la lámina se volvía transparente, bajando la absorción y aumentando la transmisión. Esta transmisión óptica extraordinaria se presenta cuando, en una superficie metálica se tiene grabados de forma periódica una serie de pequeños agujeros, con diámetros hasta 10 veces menores que la longitud de onda con la que se le ilumina y con periodicidad del orden del doble o triple que el diámetro de los mismos. En este caso, se puede detectar una transmisión de luz que puede ser órdenes de magnitud mayores que la que se puede predecir considerando solo aperturas descritas con teoría electromagnética usual. El efecto se ha explicado en términos de un acoplamiento entre la onda incidente y los plasmones generados en la superficie metálica [19]. El papel de los plasmones es crucial ya que recogen parte de la luz que se perdería y, como corren por la superficie, la llevan a iluminar otros agujeros y a que vuelva a formar parte del proceso de transmisión. Sin embargo, hasta donde conocemos solo existe un trabajo en donde se considera un arreglo aleatorio de agujeros con dimensiones menores a la longitud de onda y se ha demostrado transmisión óptica extraordinaria, el sistema consiste en una capa de plata sobre una película de lavsan [20]. En nuestro caso, los espacios “vacíos” en dicha capa podrían actuar como un arreglo aleatorio de “agujeros” que sería el responsable de la transmisión óptica extraordinaria.

Superficie característica que presentan las muestras crecidas con este número de pulsos y que se puede observar en la imagen de la Figura 3.27, donde se muestra la micrografía y el espectro de absorción, de una muestra representativa de la serie crecida con 5000 pulsos, con una longitud de onda de 355 nm, una energía por pulso de 4mJ, una distancia de 2.5 cm entre el blanco y el sustrato, con un vacío de 10^{-5} Torr y sobre una rejilla especial para TEM. Se puede notar que no tenemos una superficie continua, sólo se tienen pequeñas islas elongadas y asimétricas que están formadas por agregados elipsoidales y esféricos, y en términos de la absorción presenta el mismo comportamiento que las muestras crecidas sobre un sustrato de vidrio. Recordemos que las capas crecidas para la figura 3.26 se usó vidrio como sustrato, mientras que la capa crecida para la figura 3.27 fue crecida sobre una rejilla para TEM, que tiene una capa de polímero sobre la rejilla metálica. El resto de los parámetros, distancia blanco-sustrato, energía del láser, etc, son los mismos para ambos crecimientos.

Es entonces factible que en ambos sustratos, para un depósito de 5000 pulsos se tenga una película en estado de cuasi-percolación, que presenta una transmisión extraordinaria en la longitud de onda donde se esperaría obtener el pico de absorción ocasionado por el plasmón superficial ($\approx \lambda = 600$ nm).

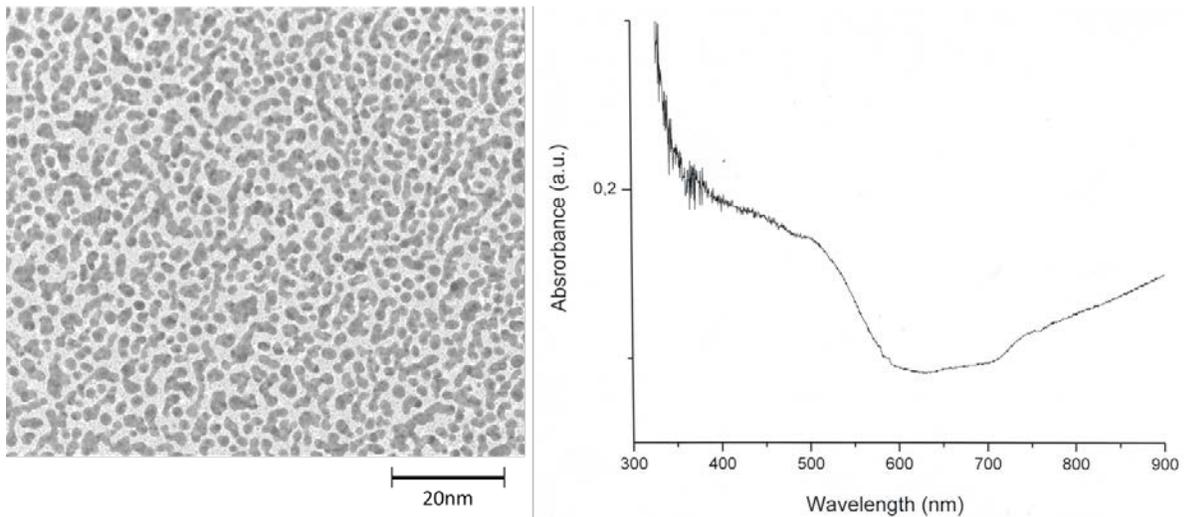


Fig.3. 27 Micrografía de una película delgada de Cu, ablacionada con una longitud de onda de 355nm con 5000 pulsos.

A partir de este tipo de imagen de TEM se han denominado el tamaño de los clústeres, midiendo sus dos dimensiones (eje corto y largo). Las figuras 3.28 y 3.29 presentan los histogramas de la distribución de dimensiones para la muestra, en las que se presenta una dispersión de tamaños, especialmente en el eje largo, en promedio se tienen clústeres de 4 ± 0.2 nm de largo y 2 ± 0.2 nm de ancho.

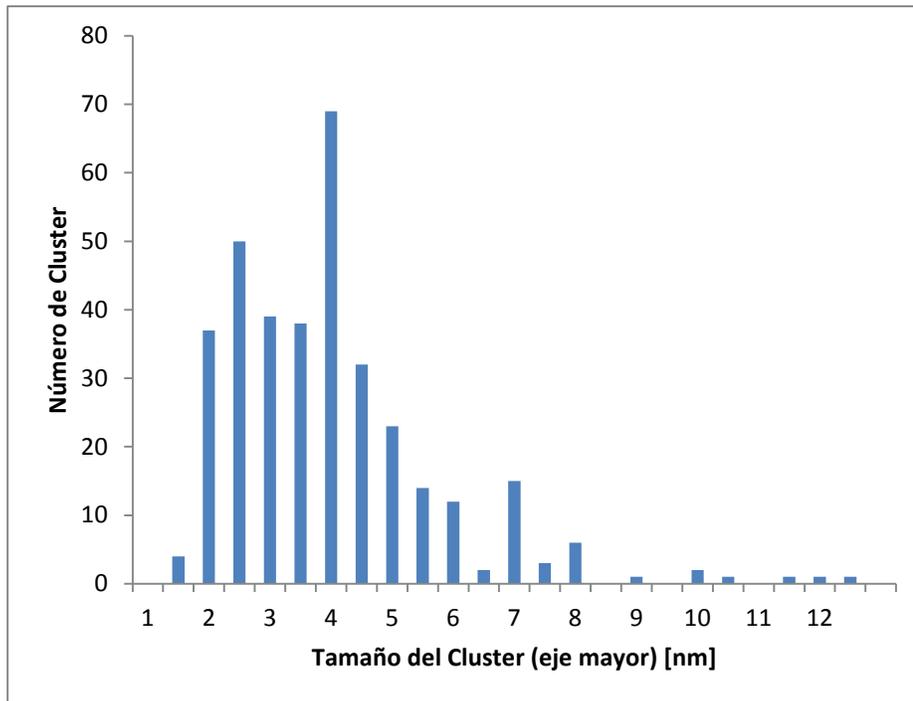


Fig.3. 28 Histograma de tamaños del eje mayor de los clústeres, obtenidos a partir de imágenes planares de TEM. Que corresponde a la muestra presentada en la Fig. 4.27

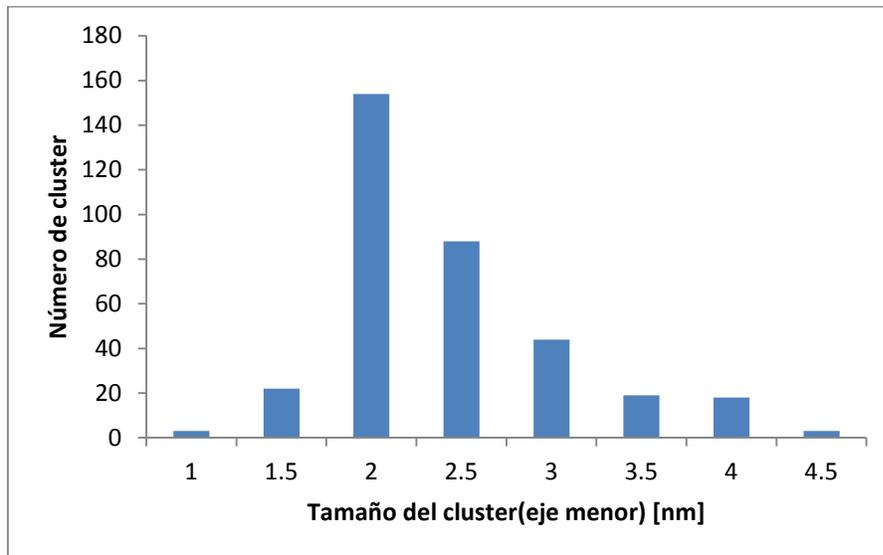


Fig.3.29. Histograma de tamaños del eje menor de los clústeres, obtenidos a partir de imágenes planares de TEM. Que corresponde a la muestra presentada en la Fig. 3.27

Con estos resultados podemos definir una media en el tamaño de los agregados metálicos obtenidos. Pero, no podemos afirmar que las muestras crecidas tengan este perfil, ya que los substratos que se usaron para la serie y para esta muestra fueron diferentes y las tensiones superficiales cambian, afectando la manera de crecimiento.

Por otro lado, y como punto final a esta sección, hacemos notar que debido a la rápida oxidación del cobre, en unas cuantas semanas, los espectros de absorción de nuestras capas cambian completamente, resultado que se puede observar en la figura 3.30.

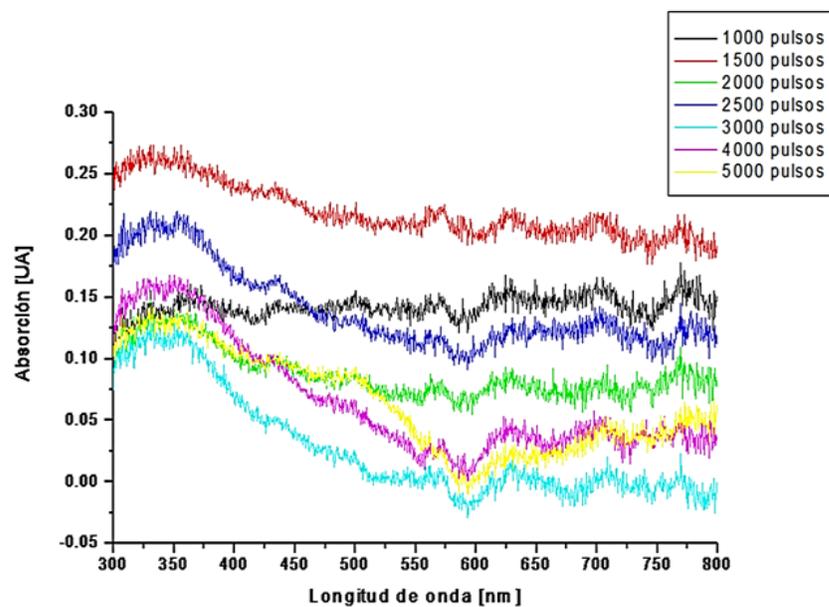


Fig.3. 30. Absorción de películas de cobre envejecidas por un mes.

3.3.- Formación de las microestructuras (TiO₂/Cu/TiO₂).

Para esta fase de la investigación se crecieron dos series de muestras. En la primera serie se estudia el cambio de la reflectividad, comparando ésta propiedad con la de cada material por separado, ya que esta depende fuertemente del índice de refracción del material y el espesor de las películas que forman las microestructuras. Y la segunda, para estudiar el SPR y su comportamiento con respecto a la concentración de Cu.

3.3.1 Estudio de reflectividad en microestructuras TiO₂/Cu/TiO₂.

En principio, la geometría ideal que deben presentar las microestructuras son prototipos conformados de películas delgadas uniformes y planas, que tienen fronteras bien definidas entre sí (no hay coalescencia entre los materiales), dado que la reflectividad en este tipo de geometría es modelada fácilmente con ayuda de los coeficientes de Fresnel (Fig. 3.31) [14].

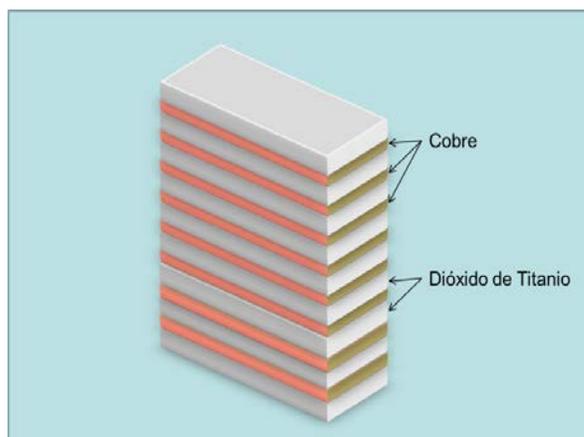


Fig.3. 31. Esquema de la forma de crecimiento a seguir para el diseño de microestructuras.

Sin embargo no podemos concluir que este tipo de geometría se tiene en las microestructuras crecidas, ya que cambia las tensiones superficiales entre los dos materiales y las películas obtenidas anteriormente no son totalmente planas. Para poder determinar visualmente la geometría de nuestras microestructuradas, empleamos microscopía electrónica de barrido, técnica que nos permite observar el perfil de la muestra. Con tal fin se creció una muestra especial con las condiciones experimentales que se usaran posteriormente para el crecimiento de cada una de las microestructuras y sobre un sustrato de silicio, material que presenta una fácil ruptura a lo largo de sus ejes cristalinos, permitiendo hacer un corte transversal y de esta manera observar el perfil de la muestra. La micrografía obtenida del perfil de la muestra se presenta en la figura 3.32, esta exhibe capas y fronteras bien definidas entre los materiales que componen la microestructura. Aunque se necesita un estudio más detallado para determinar si existe nucleación en las fronteras de cada material.

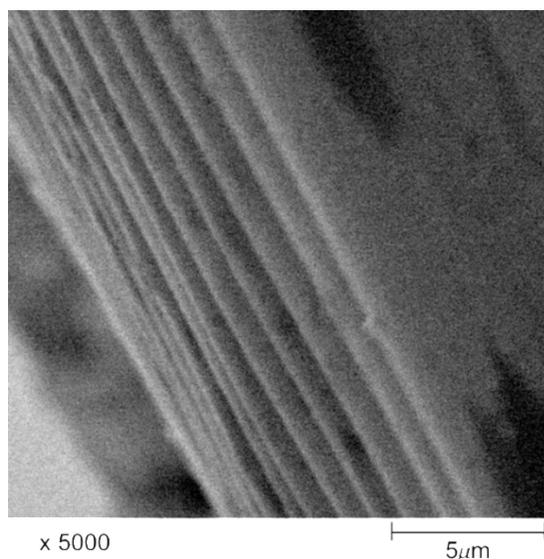


Fig.3. 32. Micrografía para una multicapa, en la que se variaron las condiciones experimentales del TiO₂

Como los espesores, el índice de refracción, el número y el orden de las capas son importantes y pueden disminuir o aumentar el valor de la reflectancia. Se crecieron cinco microestructuras en las se varía estas propiedades, estas son constituidas por veintidós capas, once capas de TiO₂ y diez capas de Cu, siempre empiezan y terminan con una capa de TiO₂, para evitar así la rápida oxidación del Cu.

Las condiciones experimentales usadas son: longitud de onda de 532 nm, para obtener películas de Cu más gruesas, distancia entre el blanco y el sustrato de 40 mm para las capas de TiO₂ y de 30 mm para las capas de Cu, presión *buffer* del orden 10⁻⁵ Torr (vacío) para el Cu y de vacío, 2x10⁻² y 4x10⁻² Torr para las películas de TiO₂. En cada muestra el número de pulsos sobre el blanco se varió de 3000 a 6000 pulsos. En la tabla 3.5 se presentan estas condiciones experimentales de manera más sistematizada para su mejor comprensión.

Muestra	Materiales	Longitud De onda[nm]	Distancia Blanco-sustrato [mm]	Presión de oxígeno [Torr]	Número de pulsos
Serie A	TiO ₂	532	40	4x10 ⁻²	3000
	Cu	532	30	Vacío	6000
Serie B	TiO ₂	532	40	4x10 ⁻²	6000
	Cu	532	30	Vacío	12000
Serie C	TiO ₂	532	40	2x10 ⁻²	3000
	Cu	532	30	Vacío	6000
Serie D	TiO ₂	532	40	2x10 ⁻²	6000
	Cu	532	30	Vacío	12000
Serie E	TiO ₂	532	40	Vacío	3000
	Cu	532	30	Vacío	6000

Tabla.3.5 Condiciones experimentales usadas para el crecimiento de las micro estructuras.

Al escoger estas condiciones experimentales, variamos el contenido de Cu en las microestructuras, así como el índice de refracción de las capas de TiO₂. En la tabla 3.6 se puede ver la clasificación de las muestras y las propiedades de cada serie en términos del espesor de las capas de Cu y el índice de refracción de las capas de TiO₂. Las películas de Cu son relativamente gruesas, de un espesor de 400 nm para la serie A, la serie C y la serie E; y de 656 nm para la serie B y la serie D. Además, para una longitud de onda de 650 nm, las capas de TiO₂ presentan un índice de refracción de 1.76 para la serie A y B, de 2.85 la serie C y D; de 2.73 la serie E. Y el índice de refracción para las capas de Cu de todas las muestras no varía, ya que éste no cambia por el espesor de cada capa y tiene un valor de 1.18+ i 2.608 [21].

Índice de refracción de las capas de TiO ₂	Muestras gruesas Capas de Cu (656nm)	Muestras delgadas Capas de Cu(400nm)
1.76	Serie B	Serie A
2.85	Serie D	Serie C
2.73		Serie E

Tabla.3. 6. Clasificación de las muestras, en términos del espesor de las capas de Cu y el índice de refracción de las capas de TiO₂.

En la figura 3.33 se presentan las muestras crecidas en una atmosfera de oxígeno, las cuales tienen un cambio de coloración en la superficie, causado por las capas de TiO₂; capas que cambian el espesor de punto a punto, debido a la atmosfera de oxígeno.

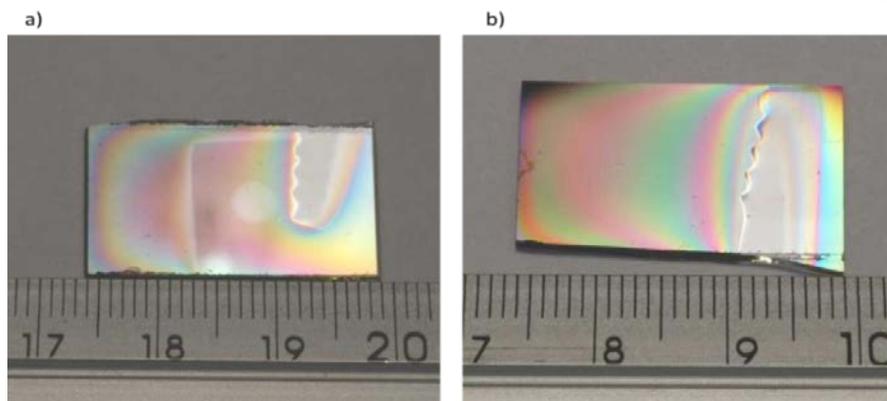


Fig.3.33. Fotografía de los sistemas de multicapas, crecidas con una atmosfera de oxígeno. a) Serie A, b) Serie B.

Los resultados de la reflectividad para cada serie se presentan en las figuras 3.34, 3.35, 3.36, 3.37 y 3.38. En estas gráficas se puede observar que, bajo las condiciones en que hicimos los depósitos, la reflectividad del TiO₂ siempre decrece ayudando a que la transmitancia total aumente. Pero solo las serie A y E, presentan una reflectividad con comportamiento armónico y apegada al comportamiento general de la reflectividad *in situ* que observamos para materiales dieléctricos, en la serie A, posiblemente a causa de que no hay mucho *splashing* en las películas de TiO₂, evitando así afectos de dispersión del haz. Y en la serie E, posiblemente debido a que las películas de TiO₂ son planas. Además que estas series estarían formadas por las capas más delgadas, ya que fueron crecidas con 6000 y 3000 pulsos el TiO₂ y el Cu respectivamente.

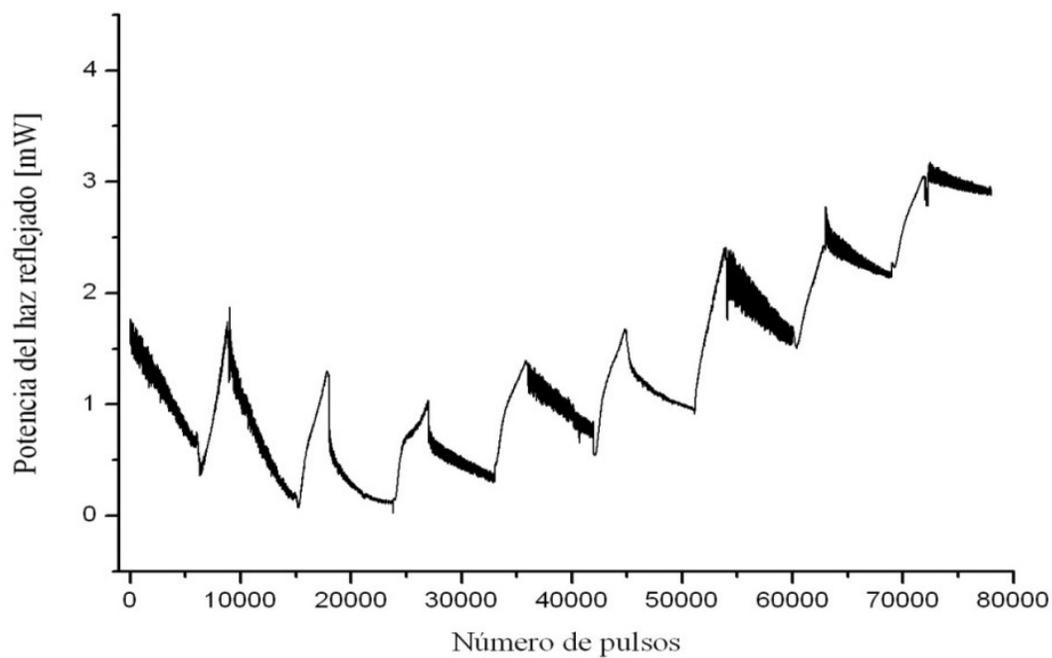


Fig.3. 34 Reflectividad *in situ* del sistema de multicapas Serie A. Para una longitud de onda de 650nm las capas de TiO_2 presentan un índice de refracción de 1.76 y las capas de Cu de $1.18 + 2.608i$ [15]. El espesor de las capas de Cu es de 400 ± 48 nm.

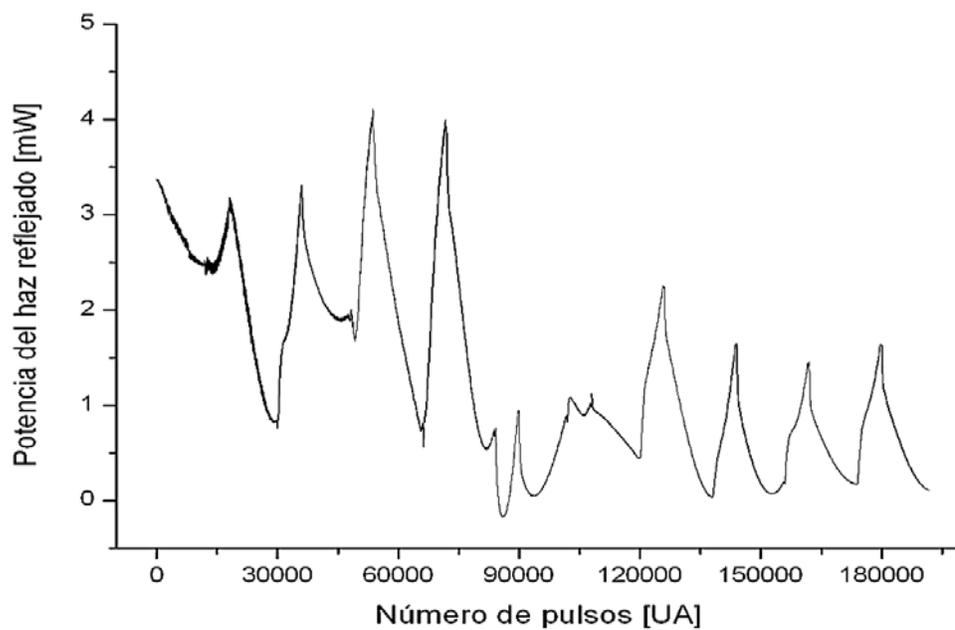


Fig.3. 35 Reflectividad *in situ* del sistema de multicapas Serie B. Para una longitud de onda de 650nm las capas de TiO_2 presentan un índice de refracción de 1.76 y las capas de Cu de $1.18 + 2.608i$ [15]. El espesor de las capas de Cu es de 656 ± 48 nm.

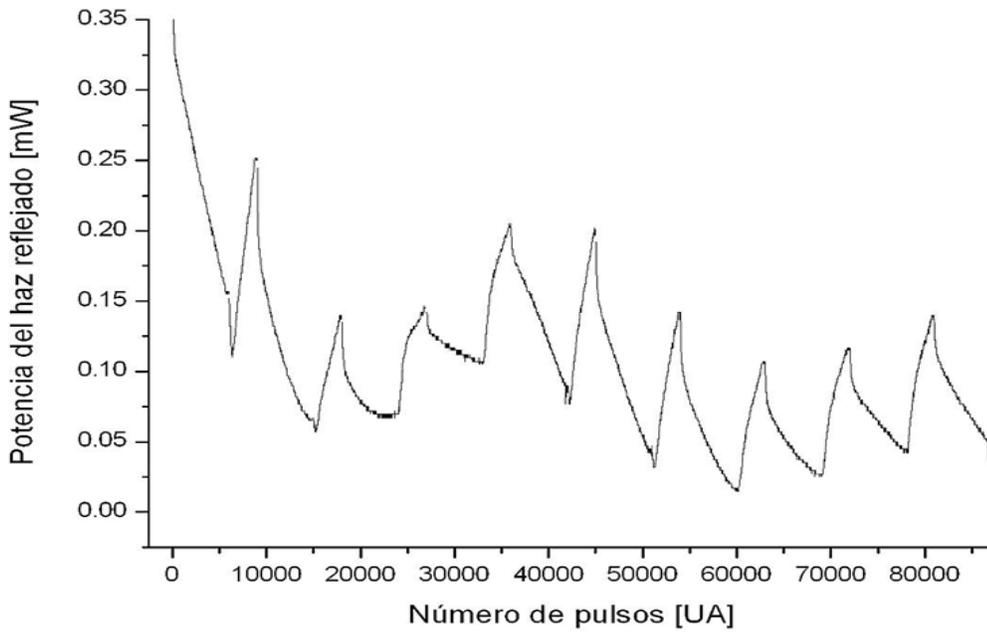


Fig.3. 36 Reflectividad *in situ* del sistema de multicapas Serie C. Para una longitud de onda de 650nm las capas de TiO₂ presentan un índice de refracción de 2.86 y las capas de Cu de 1.18+ 2.608i [15]. El espesor de las capas de Cu es de 400±9 nm.

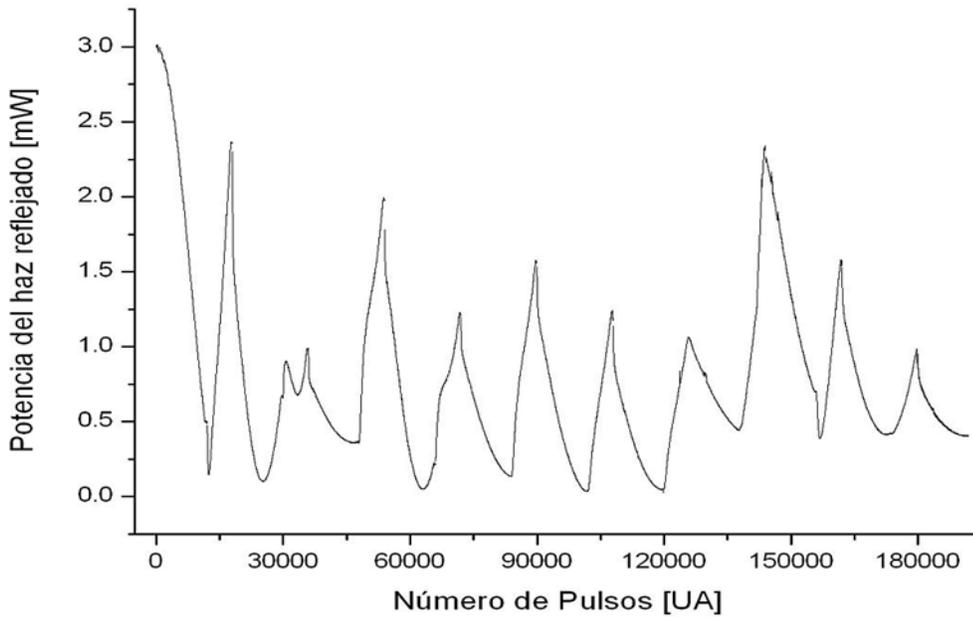


Fig.3. 37 Reflectividad *in situ* del sistema de multicapas Serie D. Para una longitud de onda de 650nm las capas de TiO₂ presentan un índice de refracción de 2.86 y las capas de Cu de 1.18+ 2.608i [15]. El espesor de las capas de Cu es de 656±9 nm.

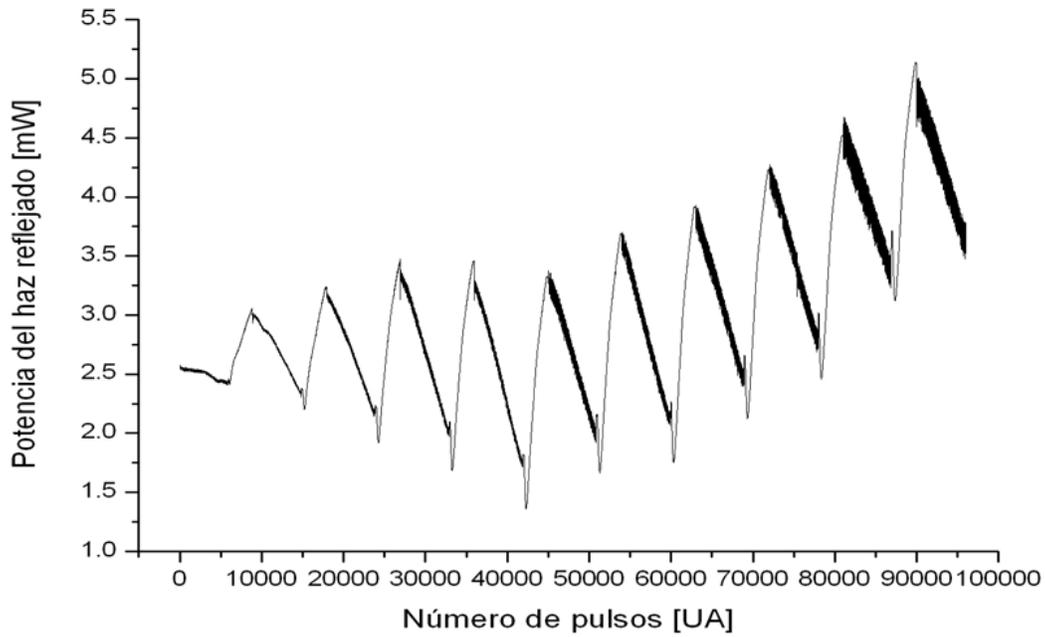


Fig.3. 38 Reflectividad *in situ* del sistema de multicapas Serie E. Para una longitud de onda de 650nm las capas de TiO₂ presentan un índice de refracción de 2.73 y las capas de Cu de $1.18 + 2.608i$ [15]. El espesor de las capas de Cu es de 400 ± 7 nm.

En cuanto al material metálico, la reflectividad tendría que aumentar siempre, por su alto índice de refracción. Un análisis simple del cociente de la parte real de los índices de refracción del TiO₂ y el Cu nos dice que este debe ser el caso. Pero esto no ocurre en todas las gráficas de reflectividad de las multicapas, ya que para algunas capas de Cu es posible observar que la reflectividad baja al iniciarse el depósito, conforme va aumentando, se recupera el comportamiento esperado descrito por los coeficientes de Fresnel, efecto que es más observado en las series con menor cantidad de cobre; por ejemplo, en las serie A y E. Hay que hacer énfasis en que el comportamiento de la reflectividad que se observa en la figura 3.40 no es el esperado de un análisis simple de coeficientes de Fresnel.

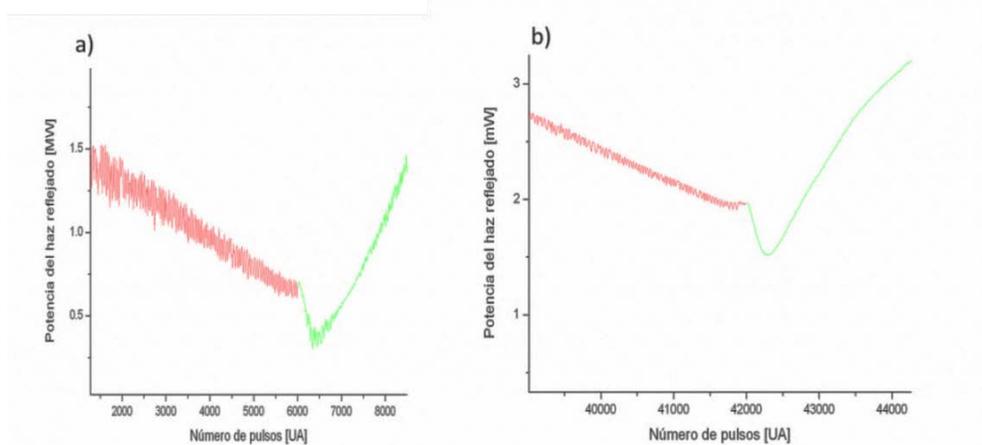


Fig. 3 .40 Reflectividades de a) serie A de las dos primeras capas, roja-TiO₂-, verde -Cu- b) serie E de la capa 9 y la capa 10, (rojo:TiO₂, verde: Cu).

Además que al estudiar la absorción de la multicapa en diferentes partes de la muestra los picos de absorción cambian, por ejemplo para la serie A se presentan dos picos, los cuales modifican su posición espectral según la parte de la muestra que se esté estudiando, a causa del cambio de espesor de las capas de TiO_2 . Se tomaron dos puntos, el primero en el centro de la muestra (línea roja) y el segundo en la orilla de la muestra (línea azul). Figura 3.40.

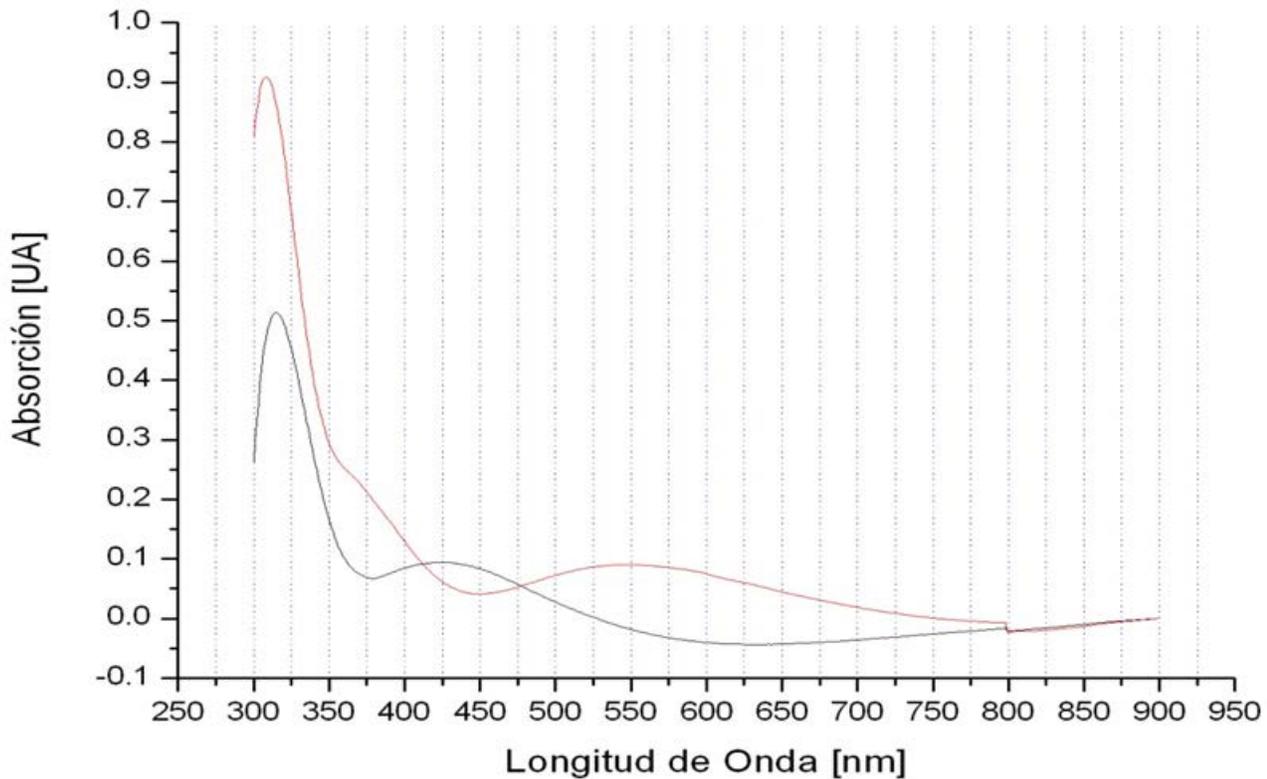


Fig.3.40 Espectro de absorción para la serie A, en dos puntos de la muestra. Línea roja se estudió el centro de la muestra (capas de TiO_2 más gruesas). Línea azul se estudió la orilla de la muestra (capas de TiO_2 más delgadas).

Es notable en esta muestra que al medir la absorción aparezca un pico alrededor de los 550 nm para la parte del centro y en 425 nm para la parte de la orilla, y donde originalmente se tenía un máximo en la otra tenemos un mínimo y viceversa, esto es de esperarse ya que al cambiar la posición donde medimos reflectividad en esta muestra estamos explorando regiones con diferente espesor y por tanto cambiando las condiciones para que se de interferencia constructiva o destructiva. Sin embargo, un resultado que no podemos explicar es sobre el pico de absorción que se encuentra en ≈ 315 nm, el cual se incrementa por un factor de ≈ 2 en términos de la intensidad según el segmento de la muestra que se estudie. En una primera instancia el espesor del TiO_2 es un factor importante en las propiedades ópticas que presentan las microestructuras. Pero no parecería posible que solamente los cambios en espesor de la capa pudieran producir dicho efecto, es plausible que estemos observando algún efecto producido también por interacción de plasmones, donde para una comprensión completa de todas estas características requiere de una modelación.

3.3.2 Estudio del SPR en microestructuras TiO₂/Cu/TiO₂.

En el capítulo 2 de la tesis, se mostró que la posición espectral de la resonancia del plasmón superficial (SPR) es muy sensible a las propiedades de los materiales en que se propaga, y nos plantea una ecuación de dispersión que depende de las permitividades dieléctricas de los materiales que intervienen, además de la geometría y tamaño del material que aportan los electrones (material metálico).

Para el estudio del SPR se crecieron siete muestras, que en principio tienen que formar una geometría de superposición de tres películas delgadas, como se muestra en la figura 3.41.

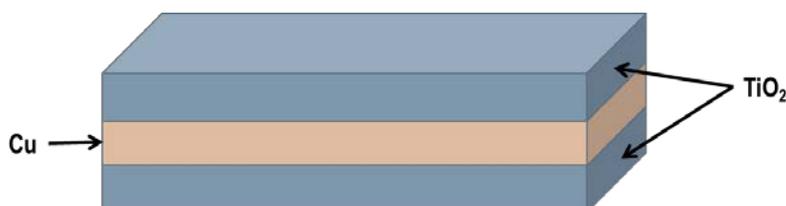


Fig.3. 41. Geometría ideal que deben tener las muestras para el estudio del SPR.

En esta serie sólo se estudia el cambio de la posición espectral del SPR causado por la concentración de Cu en las muestras. Por lo tanto, las capas de TiO₂ son iguales para todas las micro estructuras crecidas con una longitud de onda de 355 nm, en vacío (atmosfera de 10⁻⁵ Torr), con una distancia de 30 mm entre el blanco y el substrato, y que tienen un espesor alrededor de los 10 nm. En cambio, las capas de Cu de cada micro estructura se incrementarán en 500 pulsos entre cada una de éstas, en un intervalo de 2000 a 5000 pulsos. Para todas las capas se usó una distancia de 25 mm entre el blanco y el substrato, crecidas en vacío (atmosfera de 10⁻⁵ Torr) y una longitud de onda de 355 nm. Condiciones experimentales óptimas encontradas en las secciones anteriores y representadas en la tabla 3.6

Muestra	Materiales	Energía por Pulso [mJ]	Número de Pulsos
TCT1	TiO ₂	7.8	9000
	Cu	3.6	5000
TCT2	TiO ₂	7.8	9000
	Cu	3.6	4500
TCT3	TiO ₂	7.8	9000
	Cu	3.6	4000
TCT4	TiO ₂	7.8	9000
	Cu	3.6	3500
TCT5	TiO ₂	7.8	9000
	Cu	3.6	3000
TCT6	TiO ₂	7.8	9000
	Cu	3.6	2500
TCT7	TiO ₂	7.8	9000
	Cu	3.6	2000

Tabla 3. 6 Condiciones experimentales para el crecimiento de películas de cobre encapsuladas en TiO₂

En la Figura 3.42 se presentan los espectros de absorción para la segunda serie de microestructuras, se puede notar que las muestras crecidas entre 2000 pulsos y 4500 pulsos presentan un doble pico de absorción alrededor de los 600nm. Al comparar estos espectros de absorción con los de Cu (Figura 3.26), es posible decir que el confinar el Cu entre el TiO₂ cambia la forma de crecimiento, se obtienen nanopartículas elongados de Cu que producen el doble pico por sus modos naturales de vibración y el número de estas va creciendo hasta coalescer y formar la capa completa de material, como se puede notar en la capa de 5000 pulsos donde se obtiene un solo pico de absorción. Cabe añadir que las nanopartículas elongadas no cambian de tamaño, ya que esto correría la posición de los picos de absorción.

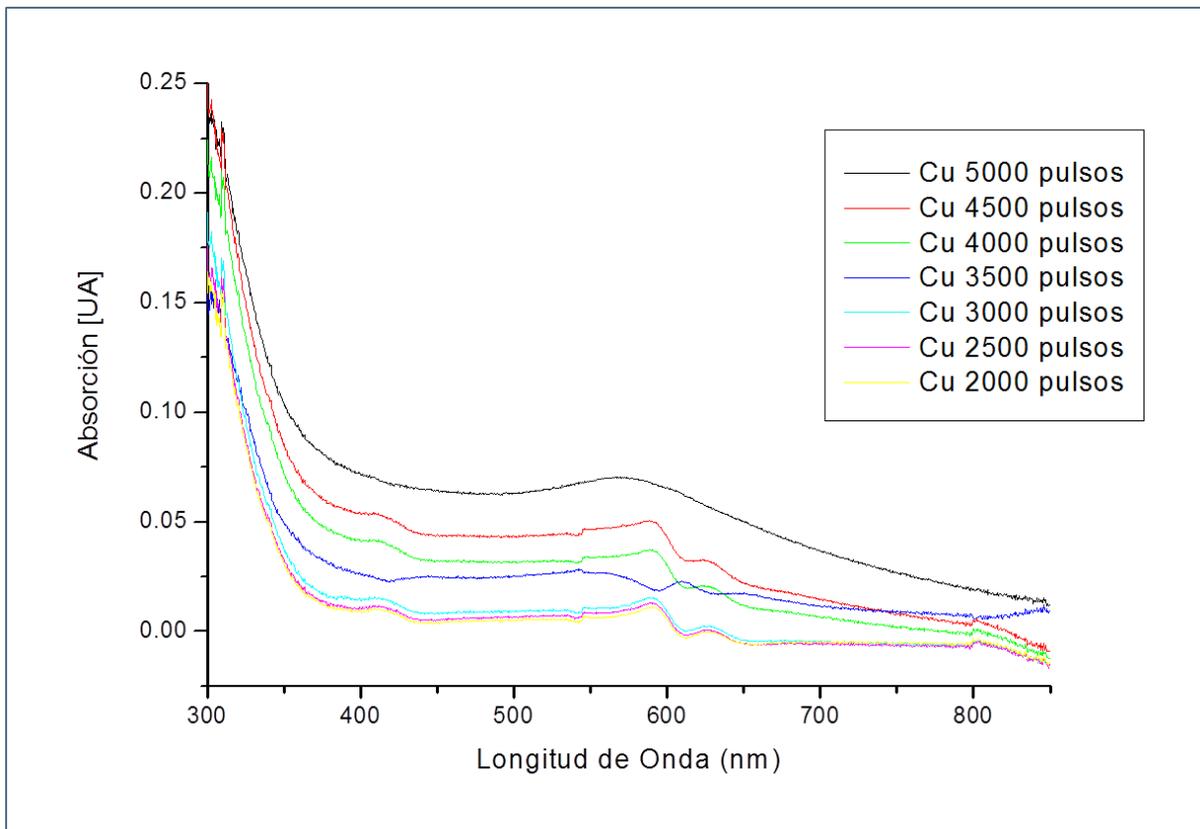


Fig.3. 42. Absorción de micro estructura de TiO₂/Cu /TiO₂.

Por último mencionaremos que en esta serie de muestras no se presenta el fenómeno de transmisión extraordinaria, mostrado en capas Cu crecidas con 4000 y 5000 pulsos, además que estas muestras presentan un pequeño pico alrededor de los 420nm que desaparece cuando se forma la capa completa (en 5000 pulsos).

REFERENCIAS.

- [1] D. Bahnemann, O. Hutzinger and P. Boule. *Environmental Photo-chemistry* (Springer, Berlin 1999).
- [2] D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1523 (1991).
- [3] K. Narasimha Rao, *Opt. Eng.* **41**, 2357–2364 (2002).
- [4] N. Ozer, H. Demiryont and J. H. Simmons, *Appl. Opt.* **30**, 3361-3366 (1991).
- [5] L. Escobar, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez and A. Sánchez, *Appl. Surf. Sci.* **137**, 38–44 (1999).
- [6] E. Ritter, *Appl. Opt.* **20**, (1981).
- [7] H. K. Pulker, G. Paesold, and E. Ritter, *Appl. Opt.* **15**, (1976).
- [8] D. Mergela, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes, and B. Samset, *Thin Solid Films* **371**, 218-224 (2000).
- [9] G. Koren, R. J. Baseman, A. Gupta, M. I. Lutwyche, and R.B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2144 (1990).
- [10] W. Kautek, B. Roas, and Lshultz, *Thin Solids Films.* **191**,317(1990).
- [11] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev and A. Boltasseva, *Laser Photonics Rev.* **4**, 795–808 (2010).
- [12] G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **7**, 1947-1952 (2007).
- [13] A. Azarin, A. Ira zad, A. Dolati and M. Ghorban, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, (2007).
- [14] P. K. Khanna, S. Gaikwad, P. V. Adhyapak, N. Singh and R. Marimuthu, *Mater. Lett.* **61**, 4711-4714 (2007).
- [15] R.M. Tilaki, A. Irají zad, S. M. Mahdavi, *Appl. Phys. A.* **88**, 415-419 (2007).
- [16] R. Coso, Ph.D, thesis, Instituto de Óptica “Daza Valdés” Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2004.
- [17] M. Ohring, *Material Science of thin films*, (Academic Press, USA 2002).
- [18] T. W. Ebbessen, H.J. Lezec, H.F. Ghaemi, T. Thio and P.A. Wolff, *Nature* **391**, 667-669, (1998).
- [19] L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry and T.W Ebbessen, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1114-1117, (2001).
- [20] I. V. Bykov, A. V. Dorofeenko, A. S. Ilyin, I. A. Ryzhikov, M. V. Sedova and A.P. Vinogradov, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **78**, (2008).
- [21] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academic Press, USA 2002).

Conclusiones y Perspectivas.

Conclusiones y perspectivas

Como conclusión, indicamos los resultados más importantes, así como sus posibles explicaciones y señalamos las posibles direcciones de trabajo a futuro.

El objetivo principal de este proyecto era el estudio y formación de estructuras periódicas en una dimensión, compuestas por la superposición de películas delgadas de un material dieléctrico (TiO_2) y uno metálico (Cu). En las que se estudió y caracterizó algunas de sus propiedades ópticas, como reflectividad y absorción (para estudiar el SPR). Este objetivo implicaba el conocer y establecer una correlación detallada entre la influencia de los parámetros experimentales de crecimiento y las propiedades ópticas y morfológicas finales de las muestras. Al variar los parámetros de depósito para cada material que forma la microestructura, se logró encontrar cómo éstos influyen en las características finales de las películas producidas.

En particular para el TiO_2 , se puede observar que la presión de oxígeno o presión de gas *buffer*, es de gran importancia en las propiedades ópticas, afectando el índice de refracción y la forma de crecimiento de las muestras. El cambio del índice de refracción se modeló con la teoría clásica Maxwell-Garnett [MG], modelo simple de una matriz de TiO_2 con “incrustaciones” esféricas de oxígeno, el cual no reproduce completamente los resultados experimentales, en cambio el modelo basado en el cambio de la reflectividad *in situ* y en tiempo real, con respecto al espesor, nos proporcionó un método que permite monitorear los espesores para las capas del material dieléctrico.

En el caso de crecimiento de capas de cobre, el parámetro experimental esencial en la forma de crecimiento es la longitud de onda del láser usado para la ablación, puesto que afecta el tamaño del material depositado y la cantidad de este. Donde, observamos que para las muestras crecidas con una longitud de onda de 532 nm para la ablación, se tiene comportamiento anómalo, el espesor de las capas no sigue un comportamiento monótonamente creciente con respecto al número de pulsos (figura 3.23) y la reflectividad de una capa (figura 3.25) muestra grandes cambios de pendiente. En contraste, usando una longitud de onda de 355 nm para la ablación, el espesor de la capa (ver figura 3.22) parece seguir un comportamiento monótonamente creciente, y la reflectividad (figura 3.24) crece hasta llegar a un valor máximo, donde se satura, es decir permanece constante. Además, al estudiar la absorción de las muestras para encontrar la posición espectral del SPR se encontró que la absorción óptica de las capas donde se ha depositado más material (las que fueron crecidas con 4 mil y 5 mil pulsos) y donde, en principio, debería haber mayor absorción por parte del cobre, la absorción disminuye. Efecto que podría ser explicado en términos de una transmisión óptica extraordinaria producida no por un arreglo regular de agujeros nanométricos en una película metálica, sino por un “arreglo” aleatorio de agujeros que serían formados por los espacios vacíos donde no se ha depositado material metálico, cuando hemos depositado material cerca del límite de percolación de la capa.

En general, encontramos condiciones experimentales adecuadas para crecer por separado el Cu y el TiO_2 . Al referirnos a condiciones adecuadas, queremos decir que: (i) tenemos al menos, capas completas de TiO_2 y saber si tenemos islas de cobre o bien capas completas, (ii) se evita el *splashing* en el caso del TiO_2 , y (iii) en el caso del Cu se

tienen las muestras con la cantidad suficiente de material para observar, vía estudios de absorción óptica, la frecuencia del plasmón superficial de dicho metal.

Por lo que se refiere a las capas alternadas de dieléctrico/metal/dieléctrico, el objetivo al iniciar este trabajo fue crecer este tipo de estructuras y controlar las propiedades ópticas del dispositivo resultante. Con este fin, se puso en práctica un sistema de medición de reflectividad durante el proceso de ablación láser y depósito del material en un sustrato. Se observó que al empezar a crecer cobre sobre óxido de titanio, y por algunos cientos de pulsos, la reflectividad disminuye en lugar de aumentar (figura 3.40). Hecho no esperado para los coeficientes de Fresnel, por los valores del índice de refracción de cada capa.

Además de encontrar que los espesores de las capas de TiO_2 alteran las propiedades ópticas de las microestructuras, por ejemplo, en la serie A de las muestras de 21 capas, al medir la absorción se obtienen dos picos, para $\lambda \approx 320$ nm y $\lambda \approx 550-600$ nm del espectro. Cuando la absorción se mide en otro punto de la muestra (orilla de esta) tenemos que el segundo pico ($\lambda \approx 550-600$ nm) se desplaza hacia la izquierda ($\lambda \approx 400-450$ nm). Y que el primer pico ($\lambda \approx 320$ nm) no solo tiene un corrimiento mínimo (comparado con los máximos de absorción de los que hablamos anteriormente), si no que la altura cambia por un factor de casi dos. En primera instancia no parecería posible que solamente cambios en espesor de la capa pudieran producir dicho efecto, es plausible que estemos observando algún efecto producido también por interacción de plasmones, sin embargo, como hemos dicho ya anteriormente, una comprensión completa de todas estas características requiere modelación.

En resumen, con una comprensión fenomenológica de este trabajo, hemos demostrado que se puede controlar los máximos de absorción (o transmisión) y se puede, en principio, obtener filtros o espejos para longitudes de onda particulares dependiendo de alguna aplicación específica. Aunque para un diseño eficaz de filtros y/o espejos con este método es necesario construir modelos más robustos del crecimiento de cada capa, y analizar los efectos que tiene el plasmón superficial y las propiedades ópticas no lineales en la estructuras de cobre que estamos creciendo.

Y como ya se ha mencionado varias veces en el capítulo anterior y en este, durante la ejecución de los experimentos de la presente tesis, nos hemos encontrado con varios resultados que no se esperaban hallar y que apuntan a varias direcciones de trabajo inmediato: (i) el modelado adecuado del índice de refracción de las capas de TiO_2 al variar la presión del gas buffer, (ii) encontrar el origen de comportamiento anómalo de la reflectividad cuando se empieza a crecer cobre sobre óxido de titanio, (iii) Entender la disminución de la absorción para las muestras de cobre crecidas sobre un sustrato de vidrio con 4000 y 5000 pulsos (muy cerca del límite de percolación), efecto relacionado posiblemente con el fenómeno de transmisión óptica extraordinaria.

Apéndice A

Aproximación clásica para la permitividad dieléctrica en mezclas.

Uno de los modelos más simples para mezclas de materiales dieléctricos, es considerar esferas dieléctricas embebidas o incluidas en un medio ambiente dieléctrico isotrópico. La geometría es distinta en diferentes puntos de posición, pero al tomar un promedio se puede asociar una permitividad macroscópica para la mezcla, la cual puede ser calculada desde las permitividades de cada material. La regla básica para mezclas, llamada fórmula de Maxwell-Garnett.

Campos promedio y reglas de Maxwell-Garnett.

Vamos a considerar la mezcla que se muestra en la figura(A-1), donde inclusiones esféricas con permitividad ϵ_i ocupan posiciones aleatorias en el medio ambiente de permitividad ϵ_e . Partimos de que la fracción f de volumen es ocupado por la inclusión o medio ambiente, y la fracción de volumen $1 - f$ se ocupa por las esferas.

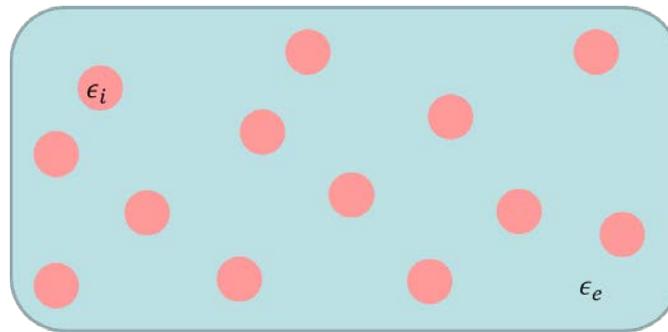


Fig. A. 1. Esferas dieléctricas embebidas en un material dieléctrico isotrópico.

Definimos ϵ_{eff} como la permitividad dieléctrica promedio que relaciona el campo eléctrico promedio con el desplazamiento eléctrico del volumen.

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_{eff} \langle \mathbf{E} \rangle \tag{A. 1}$$

El campo promedio y el desplazamiento promedio eléctrico pueden ser escritos por la proporción de los campos y la fracción de volumen correspondientes.

$$\langle \mathbf{D} \rangle = f \epsilon_i \mathbf{E}_i + (1 - f) \epsilon_e \mathbf{E}_e$$

(A. 2)

$$\langle E \rangle = fE_i + (1 - f)E_e$$

(A. 3).

Se asume que el E_e y ϵ_i son constantes, entonces podemos escribir la permitividad efectiva

$$\epsilon_{eff} = \frac{f\epsilon_i A + \epsilon_e(1 - f)}{fA + (1 - f)}$$

(A. 4)

donde A es la razón del campo interno y el campo externo $E_i = AE_e$, resultado de la teoría clásica, dado por las condiciones de frontera de una esfera isotrópica dentro de un campo eléctrico estático [1,2]

$$A = \frac{3\epsilon_e}{(\epsilon_i + 2\epsilon_e)}$$

(A. 5)

entonces

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_e + 3f\epsilon_e \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e - f(\epsilon_i - \epsilon_e)}$$

(A. 6).

Referencias

- [1] JACKSON, J.D., Classical electrodynamics, John Wiley & Sons, New York, 1975.
 [2] RAYLEIGH Lord, On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of the medium, Philosophical Magazine, 1892, 34, pág. 481-502.

Apéndices

Apéndice B

Representación gráfica de la hoja de Mathematica, donde se presenta el programa usado para deducir el espesor de la película delgada. Se usan dos constantes principales n (índice de refracción del material a crecer) y s (índice de refracción del sustrato utilizado para el depósito de la película delgada). Las ecuaciones en 2.2.5. Reflectividad *in situ*.

`n := 1.87`

`s := 1.5`

`Ao := $\sqrt{\frac{\xi}{\mu}}$ * Cos[10 * Degree]`

`As := $\sqrt{\frac{\xi}{\mu}}$ * s * Cos[ArcSin[(n / s) * Sin[ArcSin[(1 / n) * Sin[10 * Degree]]]]]`

`Ai := $\sqrt{\frac{\xi}{\mu}}$ * n * Cos[ArcSin[(1 / n) * Sin[10 * Degree]]]`

`a11 := Cos[(2 * Pi / 632.8) * (2 * n * d * Cos[ArcSin[(1 / n) * Sin[10 * Degree]]]) / 2]`

`a12 := i * Sin[(2 * Pi / 632.8) * (2 * n * d * Cos[ArcSin[(1 / n) * Sin[10 * Degree]]]) / 2] / Ai`

`a21 := Ai * i * Sin[(2 * Pi / 632.8) * (2 * n * d * Cos[ArcSin[Sin[10 * Degree]]]) / 2]`

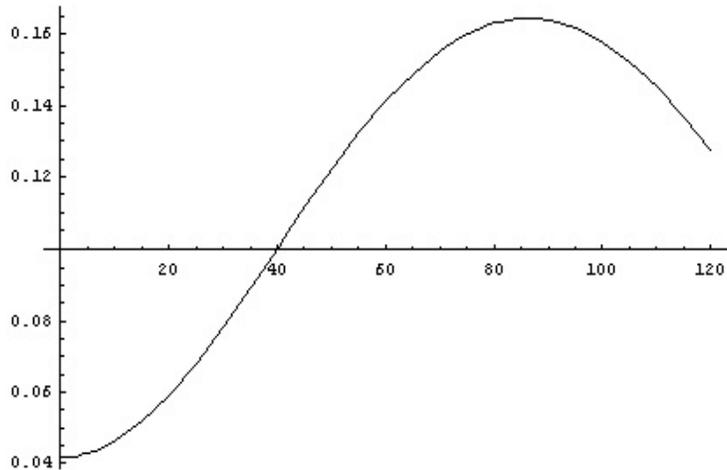
`a22 := Cos[(2 * Pi / 632.8) * (2 * n * d * Cos[ArcSin[Sin[10 * Degree]]]) / 2]`

`B := $\frac{Ao * a11 + Ao * As * a12 - a21 - As * a22}{Ao * a11 + Ao * As * a12 + a21 + As * a22}$`

`Bo := Conjugate[B]`

`b := B * Bo`

`Plot[b, {d, 0, 120}]`





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00020

Matrícula: 206380947

CREACION DE MULTICAPAS
DELGADAS POR ABLACION LASER.
ELABORACION Y CARACTERIZACION
DE MICROESTRUCTURAS TiO₂-Cu.
PROPIEDADES OPTICAS

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 15 del mes de marzo del año 2013 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ
DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ
DR. AUGUSTO GARCIA VALENZUELA
DR. JOSE LUIS JIMENEZ RAMIREZ



EVA MAYRA ROJAS RUIZ
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (FISICA)

DE: EVA MAYRA ROJAS RUIZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISO
[Signature]

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ

VOCAL

~~CANCELADO~~
DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ

VOCAL

Augusto Garcia Valenzuela
DR. AUGUSTO GARCIA VALENZUELA

SECRETARIO

Jose Luis Jimenez Ramirez
DR. JOSE LUIS JIMENEZ RAMIREZ

