



**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del
Instituto Politécnico Nacional**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Espejos de Bragg para acoplamiento de luz en
materiales fotoluminiscentes**

Tesis que presenta

José Iván Olivera Ruiz

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

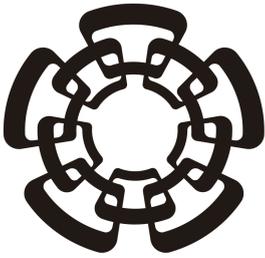
en la Especialidad de

Física

Director de tesis: **Dr. Ciro Falcony Guajardo**

Ciudad de México

Diciembre, 2022



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN LA ESPECIALIDAD EN FÍSICA

**Espejos de Bragg para acoplamiento de luz en
materiales fotoluminiscentes.**

T E S I S

Que presenta

Ing. en F. José Iván Olivera Ruiz

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de Física

Director de Tesis

Dr. Ciro Falcony Guajardo

Ciudad de México

Noviembre, 2022

1 Agradecimientos

Gracias a mi familia, a mis padres y a mis hermanos, porque ellos han sido y seguirán siendo un hogar al que siempre podré arribar. Ustedes han sido siempre el motor que impulsa mis sueños y esperanzas, quienes estuvieron siempre a mi lado de manera incondicional. Siempre han sido mis mejores guías de vida.

Deseo expresar mi agradecimiento al director de esta tesis de maestría, el Dr. *Ciro Falcony Guajardo*, por la dedicación, el apoyo y la confianza que ha brindado a este trabajo, por el respeto a mis sugerencias e ideas y por la dirección y el rigor que ha facilitado a las mismas.

A mis amigos y compañeros de cubo, *Bibiana, Luis, Jessica y Julio*, por todo su apoyo, observaciones, enseñanzas y por las buenas horas de diversión que fueron parte fundamental para no colapsar en los momentos más difíciles del desarrollo de este proyecto.

Por su apoyo, disponibilidad, orientación y empatía, agradezco a *José Angel Guillén Cervantes, Marcela Guerrero Cruz y Zacarías Rivera Álvarez*, auxiliares de investigación. Porque forman un pilar muy importante en el desarrollo de la investigación dentro de la institución y hacen que el camino hasta la meta final sea menos complicado.

Al Dr. *Miguel Ángel Aguilar Frutis* y a la M.C. *Claudia Jazmín Ramos Torres*, por su apoyo y atención brindada en el análisis realizado de manera externa a la institución.

Al Dr. *Uriel* y el Dr. *Vicente* por siempre ayudarme con críticas constructivas por su muy buen sentido del humor.

Agradezco a *CONACYT* por el apoyo brindado mediante la beca que percibí durante mi estancia en la institución.

Finalmente, agradezco a todos mis amigos, conocidos, compañeros y todas las personas que me topé durante este maravilloso viaje. Todos formaron parte en este trabajo, directa e indirectamente, ya que forman parte importante de mi vida.

2 Resumen

Se realiza el crecimiento de capas alternas de óxido de silicio y óxido de titanio con espesores nanométricos sobre sustratos de silicio cristalino (C-Si(100)) y vidrio mediante la técnica de depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AACVD), para sintetizar las estructuras conocidas como espejos de Bragg los cuales logran generar una interferencia constructiva sobre la reflexión de la luz en determinadas longitudes de onda dentro del espectro visible e infrarrojo cercano.

Se realizan diferentes caracterizaciones de las películas multicapas obtenidas mediante perfilometría mecánica, Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier, reflectancia por Uv-Vis, elipsometría espectral, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X rasante.

Utilizando los resultados de la caracterización por elipsometría espectral, se realiza un modelado teórico mediante la matriz de transferencia con la finalidad de obtener una comparación entre la reflectancia medida y la obtenida mediante un modelo ideal.

Se optimizan las relaciones entre distintos precursores para formar un compuesto a base de cobre, yodo, cloro y PVP capaz de emitir sobre longitudes de onda que abarcan el espectro visible ($\sim 450 - 650$ nm) y se deposita mediante goteo sobre distintos sustratos con y sin multicapas. Se deposita una capa de perovskita a base de plomo, cesio, cloro dopado con iterbio mediante el sistema de AACVD.

Se analiza el comportamiento en emisión y absorción mediante espectroscopia de fotoluminiscencia de una capa de haluro de cobre para comprobar los efectos de la reflectancia sobre longitudes de onda seleccionada debido a las multicapas de Bragg. De manera similar Se analiza el comportamiento en emisión y absorción y se caracteriza la interfaz entre las multicapas y el depósito de de una capa de perovskita con emisión orientada al infrarrojo para comprobar los efectos de reflectancia y verificar la adherencia de la película.

3 Abstract

The growth of alternate layers of silicon oxide and titanium oxide with nanometric thickness on substrates of crystalline silicon (C-Si(100)) and glass is performed using the aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD) technique, to synthesize the structures known as Bragg mirrors which managed to generate constructive interference on the reflection of light at certain wavelengths within the visible and near infrared spectrum.

Different characterizations of the multilayer films obtained by mechanical profilometry, Fourier transform infrared spectrometry, UV-Vis reflectance, spectral ellipsometry, scanning electron microscopy and grazing X-ray diffraction are performed.

Using the results of the characterization by spectral ellipsometry, a theoretical modeling is carried out by means of the transfer matrix in order to obtain a comparison between the measured reflectance and that obtained by means of an ideal model.

The relationships between different precursors are optimized to form a compound based on copper, iodine, chlorine and PVP capable of emitting over wavelengths that encompass the visible spectrum ($\sim 450 - 650$ nm) and it is deposited by dripping on different substrates with and without multilayers. A layer of perovskite based on lead, cesium, chlorine doped with ytterbium is deposited using the AACVD system.

The emission and absorption behavior is analyzed by means of photoluminescence spectroscopy of a copper halide layer to verify the effects of reflectance on selected wavelengths due to Bragg multilayers. In a similar way, the behavior in emission and absorption is analyzed and the interface between the multilayers and the deposit of a perovskite layer with oriented infrared emission is characterized to check the reflectance effects and verify the adherence of the film.

Contenidos

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Agradecimientos | i |
| 2 | Resumen | ii |
| 3 | Abstract | iii |
| 4 | Introducción | 1 |
| 5 | Hipótesis | 3 |
| 6 | Objetivos | 3 |
| 6.1 | Objetivo general | 3 |
| 6.2 | Objetivos específicos | 3 |
| 7 | Marco teórico | 4 |
| 7.1 | Reflexión de la luz | 6 |
| 7.1.1 | Fenómeno de interferencia en películas delgadas | 6 |
| 7.2 | Espejos de Bragg | 9 |
| 7.3 | Revestimientos dieléctricos | 10 |
| 7.3.1 | Óxido de titanio | 11 |
| 7.3.2 | Óxido de silicio | 12 |
| 7.4 | Materiales fotoluminiscentes | 13 |
| 7.5 | Perovskitas y sus propiedades | 14 |
| 7.6 | Complejos de cobre | 16 |
| 7.6.1 | Polímeros de coordinación en complejos de cobre | 17 |
| 7.7 | Modelado computacional | 17 |
| 8 | Técnicas de obtención y caracterización de las películas | 20 |
| 8.1 | Depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AACVD) y rocío pirolítico | 20 |
| 8.2 | Elipsometría espectral | 22 |
| 8.3 | Espectroscopia ultravioleta-visible (Uv-Vis) | 23 |
| 8.4 | Reflectancia por Uv-Vis | 25 |
| 8.5 | Difracción de rayos X (XRD) | 26 |
| 8.6 | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 28 |
| 8.7 | Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) | 29 |
| 8.8 | Perfilometría mecánica | 30 |
| 8.9 | Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 9 Metodología experimental | 32 |
| 9.1 Modelo teórico | 35 |
| 9.2 Aplicaciones de las multicapas | 35 |
| 10 Análisis de resultados | 38 |
| 10.1 Análisis de monocapas y multicapas | 38 |
| 10.1.1 Perfilometría y elipsometría | 38 |
| 10.1.2 FTIR | 39 |
| 10.1.3 Análisis por SEM | 41 |
| 10.1.4 Análisis por XRD | 42 |
| 10.1.5 Elipsometría espectral y modelado teórico | 45 |
| 10.1.6 Uv-Vis | 46 |
| 10.2 Aplicaciones de las multicapas | 52 |
| 10.2.1 Efectos de las multicapas en materiales luminiscentes | 53 |
| 11 Conclusiones | 60 |
| 12 Anexo | 69 |
| 12.1 Programa utilizado para el modelo teórico de capas múltiples: | 69 |
| 12.2 Programa utilizado para el modelo teórico de capas individuales: | 71 |

Lista de Tablas

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Resumen de características destacadas en distintas publicaciones realizadas sobre multicapas con propósito de generar interferencia constructiva. Se analiza la diferencia entre la utilización de distintos métodos de crecimientos, sus ventajas y desventajas respecto a gasto energético, tiempo de depósito y calidad de depósito, reflectancia (R), por mencionar algunos. | 5 |
| 2 | Principales características y propiedades del óxido de titanio en sus dos fases cristalográficas de interés. | 12 |
| 3 | Parámetros variados durante los crecimientos de las capas de óxido de silicio sobre C-Si y su rango de variación analizado. | 32 |
| 4 | Parámetros variados durante los crecimientos de las capas de óxido de titanio sobre C-Si y su rango de variación analizado | 33 |
| 5 | Relaciones de referencia sobre las proporciones de los precursores de los haluros de cobre. . . | 36 |

Lista de figuras

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Análisis espectral de las pérdidas mínimas para una celda solar de silicio. | 1 |
| 2 | Bosquejo del fenómeno de interferencia | 7 |
| 3 | Diagrama de la interacción de un rayo de luz incidente sobre un material con dos capas internas. | 8 |
| 4 | Bosquejo de la distribución de capas alternas en los espejos de Bragg. | 9 |
| 5 | Estructura cristalina de la fase anatasa y rutilo. | 11 |
| 6 | Diagrama del fenómeno de fotoluminiscencia y fosforescencia. | 13 |
| 7 | Bosquejo del principio físico del fenómeno de fotoluminiscencia | 15 |
| 8 | Esquema de la estructura cristalina de una perovskita. | 16 |
| 9 | Esquema del sistema de AACVD utilizado para los depósitos de capas dieléctricas | 21 |
| 10 | Diagrama de la interacción del haz polarizado linealmente y una muestra | 23 |
| 11 | Diagrama del funcionamiento de un equipo de Uv-Vis y bosquejo de la división del espectro electromagnético y sus diferentes usos. | 25 |
| 12 | Diagrama de diferentes fenómenos relacionados a la refracción, reflexión y difracción de la luz sobre una muestra. | 26 |
| 13 | Diagrama de interacción de rayos X sobre una red cristalina | 27 |
| 14 | Origen e información de profundidad de los fenómenos producidos por el haz de electrones utilizado en SEM. | 29 |
| 15 | Esquema de un fluorómetro de filtros característico. | 31 |
| 16 | Bosquejo del equipo y el proceso de depósito utilizado para el crecimiento de las películas donde se pueden observar los diferentes componentes del sistema. | 34 |
| 17 | Modelos de capas utilizados para el análisis mediante elipsometría espectral. | 36 |
| 18 | Gráfica de perfilometría en capa TiO ₂ sobre sustrato de C-Si. | 39 |
| 19 | Gráfica de perfilometría en capa SiO ₂ /TiO ₂ sin recocido. | 40 |
| 20 | Espectro de FTIR obtenido de los crecimientos de capas dobles a diferente temperatura de recocido. | 40 |
| 21 | Micrográficas de las multicapas con recocido a 800°C. | 41 |
| 22 | Micrográficas de las multicapas con recocido a 500°C. | 42 |
| 23 | Resultados de microscopía y análisis por EDS a multicapas orientadas para reflectancia en una longitud de onda de $\lambda = 1000$ nm. | 43 |
| 24 | Difractograma obtenido mediante ángulo rasante para analizar la formación de las diferentes estructuras cristalinas del TiO ₂ para vidrio y capas dobles con recocido. | 43 |
| 25 | Difractograma obtenido mediante ángulo rasante para analizar la formación de las diferentes estructuras cristalinas del TiO ₂ sobre múltiples capas en C-Si y diferentes recocidos. | 44 |
| 26 | Gráfica del comportamiento del índice de refracción del óxido de silicio y su variación con la temperatura. | 46 |

| | | |
|----|--|----|
| 27 | Gráfica del comportamiento del índice de refracción del óxido de titanio y su variación con la temperatura | 47 |
| 28 | Gráfica del comportamiento del índice de refracción de los sustratos utilizados en el análisis elipsométrico. | 47 |
| 29 | Modelo teórico de reflectancia obtenido para una longitud de onda central de $\lambda = 560$ nm. . . | 48 |
| 30 | Modelado del comportamiento de la reflectancia para múltiples capas dobles comenzando por el óxido de titanio. | 49 |
| 31 | Modelo del corrimiento en reflectancia debido a la diferencia en el ángulo de incidencia de la luz. | 49 |
| 32 | Comparación de reflectancia entre el modelo teórico y experimental para las muestras con recocido a 500°C | 50 |
| 33 | Comparación entre modelo teórico y experimental para capas dobles con recocidos de 600°C | 51 |
| 34 | Comparación entre modelo teórico y resultado experimental de 4 multicapas con recocidos a 800°C con longitud de onda centrada en el visible. | 51 |
| 35 | Resultados de reflectancia obtenidos para el C-Si (naranja) y el C-Si con una capa de óxido de titanio y silicio en su superficie a modo de antirreflejante.. . . . | 52 |
| 36 | Gráfica de valores normalizados de los datos experimentales obtenidos para la reflectancia de crecimientos sobre vidrio de multicapas. | 53 |
| 37 | Fotografías de los filtros para a) violeta y b) visible. | 54 |
| 38 | Fotografías de los filtros para a) rojo y b) infrarrojo cercano. | 54 |
| 39 | Espectros obtenidos de diferentes razones en precursores para los haluros de cobre. | 55 |
| 40 | Fotografías de los resultados de la emisión obtenida de diferentes concentraciones para los haluros de cobre. | 56 |
| 41 | Espectro de fotoluminiscencia obtenido para los haluros sobre multicapas en C-Si. | 57 |
| 42 | Espectros de fotoluminiscencia de las muestras con haluros sobre multicapas en vidrio. | 57 |
| 43 | Comparación entre el espectro de emisión (visible) y absorción (UV) para la perovskita crecida sobre vidrio y multicapas. | 58 |
| 44 | Comparación entre el espectro de emisión (IR) y absorción (UV) para la perovskita crecida sobre vidrio y multicapas. | 59 |
| 45 | Micrografías del depósito de perovskitas | 59 |

4 Introducción

En la actualidad existe una constante búsqueda por el mejoramiento en la eficiencia y calidad de los dispositivos que transforman las diferentes fuentes de energía naturales en energía aprovechable para el ser humano. Un claro ejemplo de ello son las celdas solares, capaces de convertir parte de la radiación electromagnética proveniente del sol en corrientes eléctricas que pueden ser utilizadas para almacenar energía en baterías o directamente para alimentar dispositivos electrónicos. Sin embargo, siempre ha existido un constante esfuerzo por mejorar la baja eficiencia, al rededor del 20% en las celdas comerciales, 30% en celdas de alto costo y hasta un 40% utilizando concentradores solares [1, 2, 3, 4]. Dichos esfuerzos no solo han sido dirigidos a la composición de las celdas mismas sino también a la manera en que captan y disipan la energía incidente. En la figura 1 se puede observar que gran parte de la radiación incidente sobre la superficie de la tierra no es aprovechada por las celdas debido a ciertas limitantes. Una de las soluciones a esto se da mediante los materiales con capacidad de absorber energía en las regiones de menor o nula eficiencia para las celdas y emitir radiación dentro de las regiones aprovechables, como en [5, 6] donde el efecto conocido como down-conversion, en el cual el material absorbe un fotón de alta intensidad y emite uno o más fotones de menor intensidad, puede servir para aumentar el aprovechamiento de la energía solar incidente.

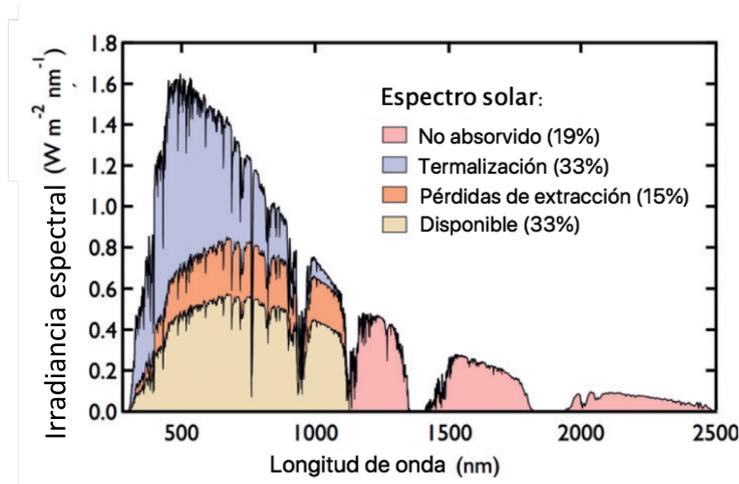


Figura 1: Análisis espectral de las pérdidas mínimas para una celda solar de silicio (banda prohibida = 1.1 eV). Estas son las pérdidas contabilizadas en el límite de Shockley-Queisser y representan un límite superior para las celdas solares hechas de semiconductores de unión única. La termalización representa la mayor pérdida en este análisis y aumenta para las porciones de mayor energía del espectro solar [7]. La irradiancia espectral tiene unidades de vatio por metro cuadrado por hercio, que a diferencia de la irradiancia la cual nos mide la potencia por unidad de superficie, ésta nos relaciona las longitudes de onda con las intensidades producidas.

No obstante, otra alternativa para lograr mejorar el rendimiento de los dispositivos de absorción se da mediante los recubrimientos que eviten la reflexión de la luz sobre la superficie de contacto y puedan direccionar la emisión proveniente de materiales con capacidad de transformar parte del espectro no aprovechable en radiación que mejore la eficiencia de los dispositivos captadores [8, 9].

En el trabajo presentado, se realiza la fabricación de multicapas de materiales dieléctricos mediante el depósito por vapores químicos asistido por aerosol con la finalidad de obtener recubrimientos capaces de generar reflexión sobre longitudes de onda seleccionadas y validar su implementación a modo de direccionador para capas de materiales fotoluminiscentes a base de haluros metálicos y perovskitas con emisión en rango visible e infrarrojo.

5 Hipótesis

Se pueden obtener recubrimientos de capas alternas de óxidos de titanio y silicio de espesores nanométricos mediante el método de depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AACVD), en condiciones de presión atmosférica, que generen el fenómeno de interferencia por reflexión en regiones selectas del espectro visible.

6 Objetivos

6.1 Objetivo general

Sintetizar capas alternas de óxido de silicio y óxido de titanio de espesores nanométricos sobre sustratos de silicio y vidrio mediante la técnica de AACVD que presenten un aumento en la reflectancia sobre longitudes de onda seleccionadas.

6.2 Objetivos específicos

- Obtener las condiciones de depósito adecuadas para el crecimiento de óxido de silicio y óxido de titanio sobre sustratos de silicio y vidrio que permitan modular el espesor de las películas depositadas.
- Lograr el crecimiento de capas alternas sobre los distintos sustratos orientadas hacia diferentes longitudes de onda de máxima reflectancia.
- Comparar los resultados de reflectancia de las muestras depositadas mediante una aproximación por modelado teórico.
- Obtener el resultado del comportamiento de la emisión de materiales fotoluminiscentes depositados sobre las distintas multicapas.

7 Marco teórico

Desde principios del siglo XX, los fenómenos ópticos como la refracción, reflexión, absorción e interferencia de la luz sobre diferentes materiales podían ser explicados mediante la óptica geométrica y las ecuaciones de Maxwell. Fueron estas última las que marcaron una diferencia significativa en el entendimiento de los fenómenos electromagnéticos ya que no solo se podía entender el comportamiento de la luz sobre diferentes medios, también se podía predecir o estructurar dispositivos que mejorasen alguno de los fenómenos de interacción. Las estructuras de interés en este trabajo se conocen como cavidades ópticas o resonadores ópticos en los cuales se pueden mantener confinadas ciertas longitudes de onda o producir interferencia selectiva [10]. Dichos fenómenos se han aprovechado en la fabricación de dispositivos como guías de ondas, confinadores y a modo de amplificadores resonantes, por mencionar algunos [11, 12]. Se pueden encontrar diferentes tipos de cavidades, resaltando las conocidas como espejos de Bragg y las cavidades de Fabri Perot.

En este trabajo nos centraremos en la construcción de los distribuidores de Bragg debido a que se han mostrado exitosos para un extenso número de aplicaciones, siendo una de las más famosas la obtención del Láser emisor de superficie de cavidad vertical (VCSEL) [13].

A principios del siglo XX, en 1915, William Lawrence Bragg y su padre William Henry Bragg, ambos físicos británicos, recibieron el prestigiado premio Nobel por sus contribuciones a la cristalografía de rayos X, uno de los descubrimientos que forma parte importante del análisis de materiales con estructuras atómicas periódicas (materiales cristalinos). Sin embargo, otra de las contribuciones destacadas hechas por william lwarences se debe a la investigación en la interferencia de la radiación electromagnética dentro de superficies periódicas de materiales con diferente índice de reflexión. Es así como da inicio a una línea de investigación que hasta el día de hoy se ha visto con gran potencial en aplicaciones tecnológicas como en el ya mencionado VCSEL, en filtros, direccionadores y capas antirreflejantes. En la tabla 1 podemos encontrar una colección de trabajos recientes sobre estos materiales, donde resalta el uso principal de los óxidos de titanio y silicio como capas dieléctricas para la formación de estas estructuras, esto debido a su amplio estudio y fácil manejo a la hora de construir las capas requeridas.

Podemos observar que sigue existiendo una ardua búsqueda por mejorar las características de los dispositivos multicapas mediante la aplicación de capas alternas de materiales dieléctricos, con la finalidad de aprovechar el fenómeno de interferencia selectiva. Los métodos utilizados en la actualidad requieren de grandes cantidades de energía, durante el proceso de crecimiento y de recalentado de las películas. Es por ello que se analiza la utilización del método de crecimiento por vapores químicos asistido por aerosol (AACVD) como método alternativo para la obtención de multicapas de alta calidad y cómo estas pueden servir en aplicaciones para direccionadores en la emisión de materiales fotoluminiscentes.

Tabla 1: Resumen de características destacadas en distintas publicaciones realizadas sobre multicapas con propósito de generar interferencia constructiva. Se analiza la diferencia entre la utilización de distintos métodos de crecimientos, sus ventajas y desventajas respecto a gasto energético, tiempo de depósito y calidad de depósito, reflectancia (R), por mencionar algunos.

| Método de crecimiento | Materiales | Aplicación | Ventajas | Desventajas |
|---|---|---|---|--|
| Pulverización catódica (sputtering) | SiO ₂ /TiO ₂ [14] | Láseres aleatorios de perovskita, | Alta calidad en depósitos, control de espesores, R>89 % | Vacío, tiempos prolongados de depósito, altas temperaturas de recocido. |
| Epitaxia por haces moleculares (MBE) | Al _x Ga _{1-x} N/AlN [15] | Reflectores Bragg distribuidos UV profundos | Reproducibilidad, alta calidad en depósitos, rango amplio de capas, 20 bicapas, R~99% | Altas T de sustrato y recocido > 750 °C. Potencia de plasma de 400 W. Alto vacío. Periodos de crecimientos largos. |
| Sol-gel (dip-coating) | SiO ₂ /TiO ₂ [16] | Microcavidades | Buena calidad de depósito. 7 bicapas. R~99% | Altas temperaturas de recocido entre capas (900 °C) |
| Spin-coating | TiO ₂ nanopartículas [17] | Fotoconductividad | R~55 %. 5 bicapas. | Temperatura de calcinación de 450 °C, poca reflectancia. |
| PECVD | SiN _x /SiO _x [18] SiO ₂ /TiO ₂ [8] | Emisores cuánticos, capas antireflejantes. | Reprducibilidad, R~98 %, uniformidad | Altas T, alto vacío, altos voltajes, uso ineficiente de precursores. |
| evaporación por haz de electrones (EBPVD) | SiO ₂ /TiO ₂ [11] | Reflectores Bragg distribuidos para IR | R=95%,7 bicapas,bajas temperaturas de recocido, uniformidad. | vacío, altos voltajes, desprendimiento de las capas con la temperatura,depósitos no estequiométricos. |

7.1 Reflexión de la luz

La definición usual del fenómeno conocido reflexión de la luz hace referencia al cambio en la dirección de un haz incidente sobre una superficie de tal manera que 'rebota' sobre dicha superficie y se aleja de esta [19]. Sin embargo, este fenómeno físico es más complejo de lo que puede parecer.

Si se hace incidir la luz sobre una superficie y se observa un reflejo especular se podría llegar a observar, mediante un microscopio electrónico, partículas diminutas mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz (~ 10 nm) y también muy juntas (~ 10 nm). Sin embargo, estas diminutas partículas son muy absorbentes, pero resulta que también reflejan muy bien la luz. Además, dado que las partículas son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz, una aproximación cuasiestática es válida, es decir, las partículas 'ven' un campo uniforme y pueden considerarse como dipolos oscilantes.

El mecanismo físico para que esto pueda entenderse cualitativamente, tanto la reflexión de la luz como su transmisión (transferencia de la radiación de la luz a través de un material), es a partir de la forma en que los dipolos eléctricos en los medios responden a la luz polarizada-p. Se puede imaginar que la luz que incide sobre la superficie es absorbida y luego re-irradiada por dipolos eléctricos oscilantes en la interfaz entre los dos medios. La polarización de la luz que se propaga libremente es siempre perpendicular a la dirección en la que viaja la luz. Los dipolos que producen la luz transmitida (refractada) oscilan en la dirección de polarización de esa luz. Estos mismos dipolos oscilantes también generan la luz reflejada. Sin embargo, los dipolos no irradian energía en la dirección del momento dipolar. Si la luz refractada tiene polarización-p y se propaga exactamente perpendicular a la dirección en la que se predice que la luz se reflejará especularmente, los dipolos apuntan a lo largo de la dirección de reflexión especular y, por lo tanto, no se puede reflejar ninguna luz, donde a dicho fenómeno se le conoce como ángulo de Brewster [20].

Es por ello que, a diferencia de lo que se suele entender como fenómeno de reflexión, este se debe realmente a un fenómeno de radiación dipolar el cual puede depender de la estructura interna de cada material y cómo interacciona con la radiación electromagnética incidente. Teniendo en cuenta esto, se puede conseguir que la re-emisión genere una interferencia constructiva a modo de que puedan llegar a existir una reflexión o transmisión (bajo ciertas condiciones) de la luz con pérdidas 'nulas', es decir, cercanas a una reflexión total o transmisión total de un haz incidente, en cuyo fenómeno se basan las estructuras resonantes.

7.1.1 Fenómeno de interferencia en películas delgadas

Para poder comprender el funcionamiento de los espejos de Bragg primero se debe comprender lo que es la interferencia en película delgada. La interferencia en películas delgadas es un fenómeno en el que las ondas de luz reflejadas por los límites superior e inferior de una película delgada interfieren entre sí, aumentando o reduciendo la luz reflejada. Cuando el grosor de la película es un múltiplo impar de un cuarto de longitud de onda de la luz que la ilumina, las ondas reflejadas de ambas superficies interfieren para cancelarse entre

sí. Dado que la onda no se puede reflejar, en su lugar se transmite por completo. Cuando el espesor es un múltiplo de la mitad de la longitud de onda de la luz, las dos ondas reflejadas se refuerzan entre sí, aumentando la reflexión y reduciendo la transmisión (figura 2). Así, cuando la luz blanca incide sobre la película, ciertas longitudes de onda se intensifican mientras que otras se atenúan. La interferencia de película delgada explica los múltiples colores que se ven en la luz reflejada por las burbujas de jabón y las películas de aceite en el agua. También es el mecanismo detrás de la acción de los recubrimientos antirreflectantes que se usan en anteojos y lentes de cámaras [21].

El espesor real de la película depende tanto de su índice de refracción como del ángulo de incidencia de la luz. La velocidad de la luz es más lenta en un medio de mayor índice; por tanto, se fabrica una película en proporción a la longitud de onda a medida que pasa a través de la película. En un ángulo de incidencia normal, el grosor será normalmente un cuarto o medio múltiplo de la longitud de onda central, pero en un ángulo de incidencia oblicuo, el grosor será igual al coseno del ángulo en las posiciones de un cuarto o de la mitad de la longitud de onda. lo que explica los colores cambiantes a medida que cambia el ángulo de visión.

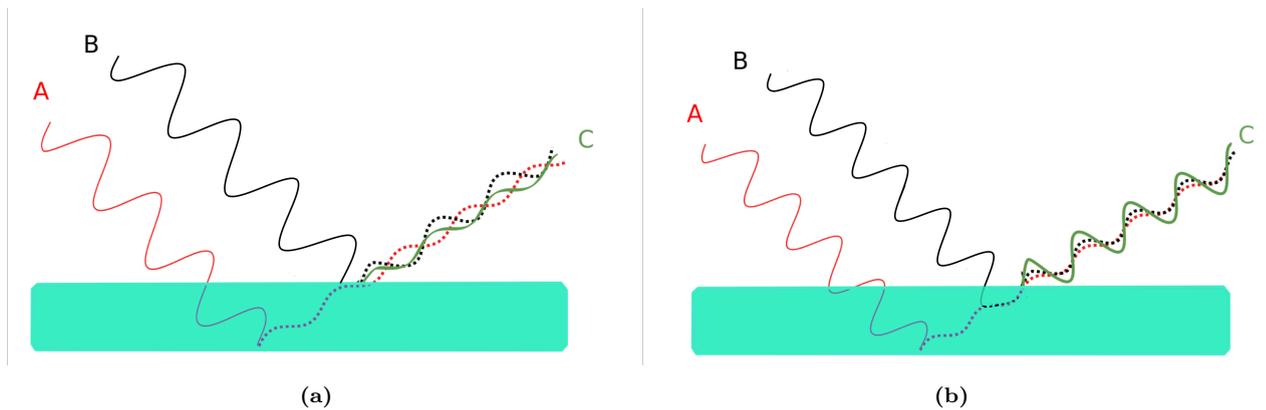


Figura 2: Bosquejo del fenómeno de interferencia A) destructiva y B) constructiva.

Haciendo un desarrollo clásico de este fenómeno, consideremos la luz incidente en una película delgada y reflejada por los límites superior e inferior (figura 3). La diferencia de trayectoria óptica (OPD) de la luz reflejada debe calcularse para determinar la condición de interferencia. Con referencia al diagrama de rayos anterior, la OPD entre las dos ondas es la siguiente:

$$OPD = n_2(\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1\overline{AD} \quad (1)$$

donde:

$$\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{d}{\cos \theta_2}$$

$$\overline{AD} = 2d \tan \theta_2 \sin \theta_1$$

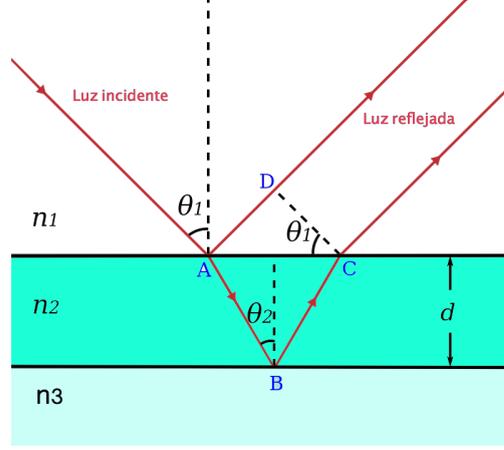


Figura 3: Diagrama de la interacción de un rayo de luz incidente sobre un material con dos capas internas.

y usando la ley de Snell donde $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$, tenemos que:

$$OPD = n_2 \left(\frac{2d}{\cos \theta_2} - 2d \tan \theta_2 \sin \theta_1 \right) \quad (2)$$

$$= 2n_2 d \left(\frac{1 - \sin^2 \theta_2}{\cos \theta_2} \right) \quad (3)$$

$$= 2n_2 d \cos \theta_2 \quad (4)$$

Donde d es el espesor de la película, $n_{\text{película}}$ es el índice de refracción de la película, θ_2 es el ángulo de incidencia de la onda en el límite inferior, m es un número entero. La interferencia será constructiva si la diferencia del camino óptico es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de la luz, λ :

$$m\lambda = 2n_2 d \cos \theta_2 \quad (5)$$

Con m un entero. Esta condición puede cambiar después de considerar los posibles cambios de fase que ocurren con la reflexión [22].

En el caso de una película con índice de refracción mayor que el del sustrato o medio contiguo, la luz viaja a través del aire e incide sobre el material. El aire tiene un índice de refracción de 1 ($n_{\text{aire}} = 1$) y la película tiene un índice mayor que 1 ($n_{\text{película}} > 1$). La reflexión que ocurre en el límite superior de la película (el límite aire-película) introducirá un cambio de fase de 180° en la onda reflejada porque el índice de refracción del aire es menor que el índice de la película $n_{\text{aire}} < n_{\text{película}}$. La luz que se transmite en la interfase aire-película superior continuará hacia la interfase película-sustrato inferior donde puede ser reflejada o transmitida. La reflexión que ocurre en este límite no cambiará la fase de la onda reflejada porque $n_{\text{sustrato}} < n_{\text{película}}$. La condición de interferencia para una capa es entonces:

$$\left(m - \frac{1}{2} \right) \lambda = 2n_{\text{película}} d \cos \theta_2 \quad (6)$$

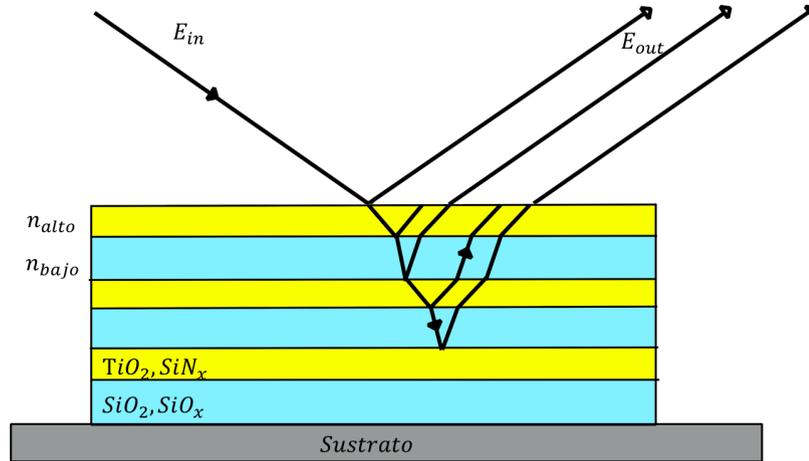


Figura 4: Bosquejo de la distribución de capas alternas en los espejos de Bragg. Interacción entre un haz de luz incidente y la reflectancia generado por las multicapas.

Es, a grosso modo, este fenómeno el que se aprovecha en las capas alternas de diferentes índices de refracción (DBR) para producir una reflexión total de un haz incidente, o de igual manera, para bloquear una selección de longitudes de onda e impedir que se transmitan a través del materia formando un filtro. [21, 22].

7.2 Espejos de Bragg

Un solo recubrimiento de película delgada a menudo es insuficiente para lograr una alta reflectancia en ciertas selecciones de longitud de onda visible. En tales casos, se necesitan pilas de múltiples recubrimientos de película delgada para obtener las características espectrales deseadas (figura 4). Por lo general, estas pilas se componen de capas alternas de película delgada de dieléctricos de alto y bajo índice de refracción. Cuando están dispuestos de esta manera, estos espejos se denominan espejos dieléctricos, reflectores distribuidos de Bragg (DBR), cristales fotónicos unidimensionales (1PC) o espejos de Bragg.

Una pila multicapa generalmente se fabrica usando técnicas de deposición avanzadas como el depósito por haz de electrones, el depósito asistido por iones (IAD), la pulverización catódica de haz de iones o el depósito de película basada en plasma (tabla 1), por mencionar algunos. El índice de refracción de la capa de índice alto y bajo, el grosor de los recubrimientos de película delgada, el número de pares dieléctricos y el ángulo de incidencia se pueden ajustar para lograr propiedades de longitud de onda de banda estrecha o de banda ancha según la aplicación. Algunas de las principales aplicaciones de estos dispositivos que actualmente se manejan en la industria son:

Espejo láser : en una cavidad láser típica, se requieren espejos con una reflectividad extremadamente alta (>99 %) para minimizar las pérdidas ópticas. Las pérdidas aumentan el umbral de acción láser y reducen la eficiencia operativa.

Espejo dicróico: varias aplicaciones requieren selectividad de longitud de onda para más de una longitud de onda. Por ejemplo, en los sistemas de proyección se necesitan espejos para mezclar colores y obtener colores RGB en la imagen proyectada.

Espejo caliente: similar a un espejo dicróico, existen aplicaciones que requieren la selección de longitudes de onda entre el espectro visible e infrarrojo (IR). La aplicación más común de un espejo caliente consiste en reflejar la radiación IR de los caminos ópticos para minimizar el impacto del calor.

Espejo frío: a diferencia del espejo caliente, un espejo frío solo refleja la luz visible y deja pasar la radiación infrarroja (IR). Una aplicación interesante de los espejos fríos es en los Head-Up Displays (HUD) como los que se usan en automóviles y camiones, simuladores de vuelo y cabinas de aviones.

aunque también este mecanismo de manipulación de la luz se ha adoptado en celdas solares avanzadas, guías de ondas, diodos emisores de superficie de cavidad vertical, etc. [9].

Como se mencionó anteriormente, los espejos de Bragg están fabricados principalmente utilizando materiales dieléctricos, ya que se puede obtener un gran número de configuraciones dependiendo del uso que se les quiera dar. Además, algunos óxidos metálicos son transparentes a la luz visible lo que los hace aptos para su implementación en multicapas. Un ejemplo se da con el óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de silicio (SiO_2), que han sido ampliamente estudiados, son transparentes en longitudes de onda del visible, son nocivos para la salud y se pueden adaptar a diferentes procesos de depósito. Sin embargo, existen otros materiales como el óxido de estaño (SnO_2) o el óxido de Zinc (ZnO) e incluso materiales a base de polímeros [23] los cuales se han visto exitosos para la fabricación de espejos de Bragg pues la condición para la interferencia se centra en la diferencia del índice de refracción y la poca absorción sobre la zona de interés. En este trabajo nos centramos en la construcción de capas de óxido de titanio y silicio debido a que ya se tenían estudios previos por el equipo de trabajo sobre dichos materiales.

7.3 Revestimientos dieléctricos

Un material dieléctrico es un mal conductor de la electricidad debido a que no tiene electrones libres que puedan desplazarse a través del material, sin embargo, propicia la interacción no destructiva con los campos electrostáticos ya que puede ser polarizado por un campo eléctrico aplicado, puede almacenar cargas eléctricas, tener una alta resistencia específica y un coeficiente de resistencia de temperatura negativo.

Una consideración importante para un material dieléctrico es su capacidad para soportar un campo electrostático, mientras disipa energía mínima en forma de calor. Este calor disipado o pérdida de energía se

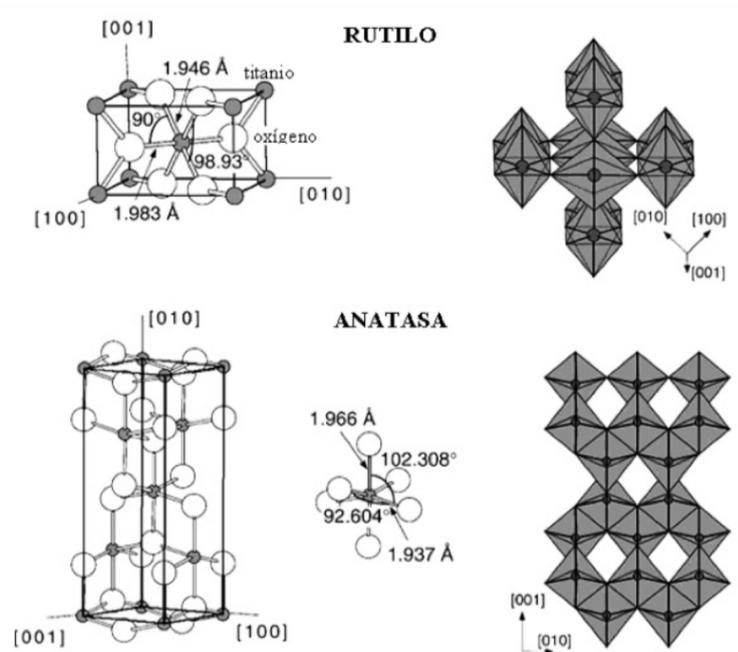


Figura 5: Estructura cristalina de la fase anatasa y rutilo y sus características [26].

conoce como pérdida dieléctrica. Cuanto menor es la pérdida dieléctrica, más eficaz es la sustancia como material dieléctrico. A menudo se confunden los dieléctricos con los aislantes, aunque existen diferencias entre este tipo de materiales. Por ejemplo, todos los dieléctricos son aislantes, pero no todos los aislantes son dieléctricos [24].

Los materiales dieléctricos pueden ser sólidos, líquidos o gases. No obstante, los dieléctricos sólidos son quizás los más utilizados en la ingeniería y la investigación. Algunos ejemplos incluyen porcelana, vidrio y la mayoría de los plásticos. En este trabajo se centra la atención en los revestimiento dieléctrico los cuales está hecho de un material dieléctrico u óptico transparente. Dependiendo de la aplicación, se deposita sobre un sustrato una capa única o multicapa del dieléctrico [25]. Los dos materiales seleccionados por su amplio estudio y sus características idóneas son el óxido de titanio y el óxido de silicio.

7.3.1 Óxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es un dieléctrico que tiene un alto índice de refracción (n) y es transparente en rangos de espectro visibles e infrarrojos. Por esta razón, TiO_2 ha atraído el interés como material para las capas de guías de onda de alto índice refractivo y las capas ópticas de múltiples capas.

Como se puede observar en la figura 5, el TiO_2 tiene dos estructuras preferenciales de formación, aunque se pueden encontrar múltiples estructuras en realidad, dichas estructuras son las que más fácilmente se pueden obtener a la hora de realizar crecimientos del material en forma de películas delgadas. las características de cada estructura se detallan en la tabla 2.

El dióxido de titanio a presión atmosférica, exhibe tres polimorfos: rutilo, anatasa y brookita. Mientras

Tabla 2: Principales características y propiedades del óxido de titanio en sus dos fases cristalográficas de interés.

| Propiedad | Anatasa | Rutilo |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Estructura cristalina | Tetragonal | Tetragonal |
| Átomos por celda unitaria | 4 | 2 |
| Parámetro de red (Å) | a=3.785 c=9.514 | a=4.594 c=2.958 |
| Densidad (Kg/m^3) | 3894 | 4250 |
| Banda prohibida | ~ 3.2 | ~ 3.0 |
| índice de refracción | 2.49 | 2.90 |

que el rutilo es la fase estable, tanto la anatasa como la brookita son metaestables; este último es difícil de sintetizar y, por lo tanto, rara vez se estudia. Se han informado otras cinco fases de alta presión de TiO₂: TiO₂ II o srilankita, un polimorfo ortorrómbico de la estructura de óxido de plomo; Polimorfo tipo fluorita cúbica; Polimorfo tipo piritita; Polimorfo monoclinico tipo baddeleyita ; Polimorfo tipo cotunnita. La estabilidad de estas fases se ha discutido en varias publicaciones. Sin embargo, estos son de menor importancia para las aplicaciones de investigación y desarrollo. las otras fases requieren presión y temperatura de recocido que genera un cambio de fase [27].

7.3.2 Óxido de silicio

El óxido de silicio (IV), dióxido de silicio (SiO₂) o sílice, es un compuesto que forma parte importante del desarrollo tecnológico contemporáneo. Lo podemos encontrar ampliamente distribuido sobre la corteza terrestre en su forma amorfa (a-SiO₂) la cuál se utiliza en la fabricación de vidrios, núcleos de fibras ópticas, recubrimientos, entre otras aplicaciones. Cuando se encuentra ordenado en una red tridimensional se le conoce comúnmente como cuarzo (α -cuarzo), del cual se derivan todas sus variantes dependiendo del tipo de impurezas dentro de dicha red las cuales harán variar sus propiedades ópticas como el índice de refracción y la absorción del espectro visible (el SiO₂ amorfo es transparente en dicha región). Las estructuras ordenadas, es decir, la fase cristalina, solo se alcanzan con temperaturas elevadas (arriba de 1170 °C) por lo que, por debajo de estas, se considera que la obtención del SiO₂ se encuentra en forma amorfa [28].

Se han podido distinguir hasta 22 diferentes fases (en la naturaleza): cuarzo, tridimita, cristobalita, coesita y stishovita ; 5 amorfas, entre las que se destacan el opalo y la lechatelierita.

Los polimorfos de la sílice están formados por tetraedros de 4 oxígenos dispuestos alrededor de un átomo central de Si. Los tetraedros Si-O se enlazan formando una red tridimensional en la que el tipo de unión es distinto en las tres formas. En las aplicaciones más notables se encuentran las superficies de óxido de silicio sobre silicio SiO₂/Si(100) las cuales tiene un rol muy importante en los semiconductores de óxidos metálicos

(MOS) [29].

7.4 Materiales fotoluminiscentes

La luminiscencia es el proceso por el cual un material genera radiación no térmica dependiendo de las características del tipo de material. Así la luminiscencia es la emisión de la luz por medios diferentes a la combustión y por eso ocurre a temperaturas más bajas que las requeridas por la combustión. Cuando ciertos materiales absorben varios tipos de energía, una parte de la energía se emite como la luz y este proceso tiene dos pasos que son: La energía incidente hace que los electrones de los tomos del material absorbente se existen y salten de las orbitas internas de los átomos alas orbitas exteriores. Cuando los electrones caen de nuevo a su estado original, emiten un fotón de luz. La longitud de la onda λ de la luz emitida depende de la diferencia de energía $E_2 - E_1$ de los niveles entre los cuales se produce la transición. El intervalo entre los dos pasos pueden ser corto (menos de 0.0001 segundos) o largo (muchas horas). Si el intervalo es corto, el proceso se llama fluorescencia y producida es casi siempre de menos energía, es decir, de longitud de onda mas larga que la luz excitante [30].

$$\lambda = \frac{1.24}{E_2 - E_1} \quad [\mu m] \quad (7)$$

Para que se produzca la luminiscencia es necesario proveer al nivel alto con una concentración de electrones superior a la que le corresponde en equilibrio térmico. La excitación de los electrones hacia ese nivel alto se puede deber a la incidencia de la luz (fotoluminiscencia) o a la inyección de portadores (electroluminiscencia en los diodos emisores de luz).

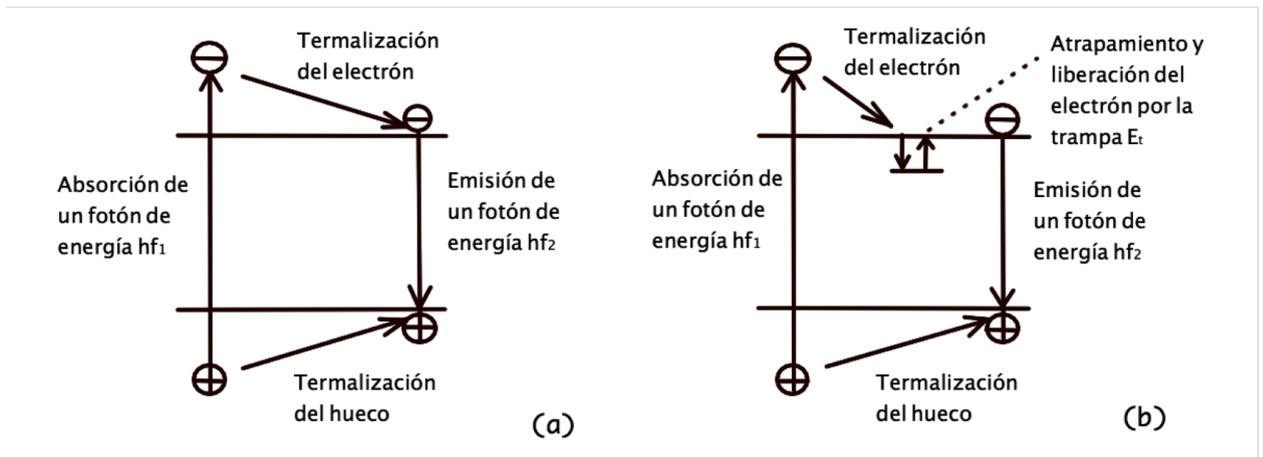


Figura 6: a) Transiciones de los portadores en el fenómeno de la fotoluminiscencia. b) Transiciones en el de la fosforescencia.

En el proceso de la fotoluminiscencia la frecuencia de la luz que produce a excitación es mayor que la de la luz emitida. Efectivamente, como se indica en la figura 6, la creación de un par electrón-hueco es causada por un fotón de energía $hf_1 > E_g$. Los portadores calientes se terminalizan, y se pueden recombinar y producir la emisión de un fotón de energía $hf_2 = E_g$.

La fosforescencia es también un proceso de luminiscencia, en el que intervienen niveles de trampa E_t según se indica en la figura 6 b. Los portadores reemitidos lentamente hacia la banda de conducción, de manera que la emisión de luz se produce posteriormente a la desaparición de la excitación [31].

las aplicaciones más importantes de los nanomateriales luminiscentes están relacionadas con la medicina y la biología molecular, donde los nanomateriales luminiscentes se utilizan como etiquetas para imágenes ópticas y etiquetado fluorescente para el diagnóstico no invasivo y la observación funciones biológicas complejas. Esto puede ir desde el diagnóstico de todo el cuerpo hasta el examen in vitro de órganos o células individuales [32].

En la figura 7, se muestra a grosso modo el principio físico del fenómeno de fotoluminiscencia, donde la absorción de fotones promueve un electrón desde el estado base (S_0) a ciertos niveles vibracionales ($v = 0, 1, 2, \dots$), del primer (S_1) o estado excitado superior (S_2, S_3, \dots). El electrón excitado se relaja al nivel más bajo ($v = 0$) de ese estado, típicamente dentro de 1×10^{-12} s, mediante relajación vibratoria (VR), luego se relaja a S_1 a través de conversión interna (IC), que ocurre cuando un estado vibratorio de un estado excitado puede acoplarse a un estado electrónico inferior. El electrón puede desactivarse de forma radiativa, mediante la emisión de un fotón (FL), o de forma no radiativa a través del enfriamiento por colisión o cruce entre sistemas (ISC) a un triplete de estados excitados (T_1) que generalmente se encuentra a una energía más baja en relación con S_1 [33].

En la fosforescencia, la energía absorbida por la sustancia es liberada en forma de luminiscencia durante un intervalo de tiempo mayor, que va desde los 0.000001 (10^{-6}) segundos, hasta algunas horas. Es decir que la diferencia entre la fluorescencia y la fosforescencia, es simplemente el tiempo que transcurre entre la absorción y la emisión de la energía [30].

7.5 Perovskitas y sus propiedades

Las perovskitas híbridas son una clase emergente de materiales semiconductores que exhiben excelentes propiedades optoelectrónicas. En su forma ideal, las perovskitas consisten en cubos formados por tres elementos químicos distintos (A, B y X) que están presentes en una proporción de 1 : 1 : 3. Los átomos A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones no metálicos. Un catión A, es el más grande de los dos tipos de metales, y se encuentra en el centro de cada cubo, los cationes B ocupan las ocho esquinas y los aniones X se encuentran en los puntos medios de las 12 aristas del cubo ??.

En los últimos años, los materiales de perovskita de haluros metálicos híbridos han revolucionado el campo de la investigación de materiales fotovoltaicos, debido a que la eficiencia de conversión de energía (PCE) de los dispositivos ha mejorado rápidamente. Esto atrajo la atención de investigadores que trabajan en diversas tecnologías fotovoltaicas, especialmente células solares de colorante (DSC) y fotovoltaica orgánica

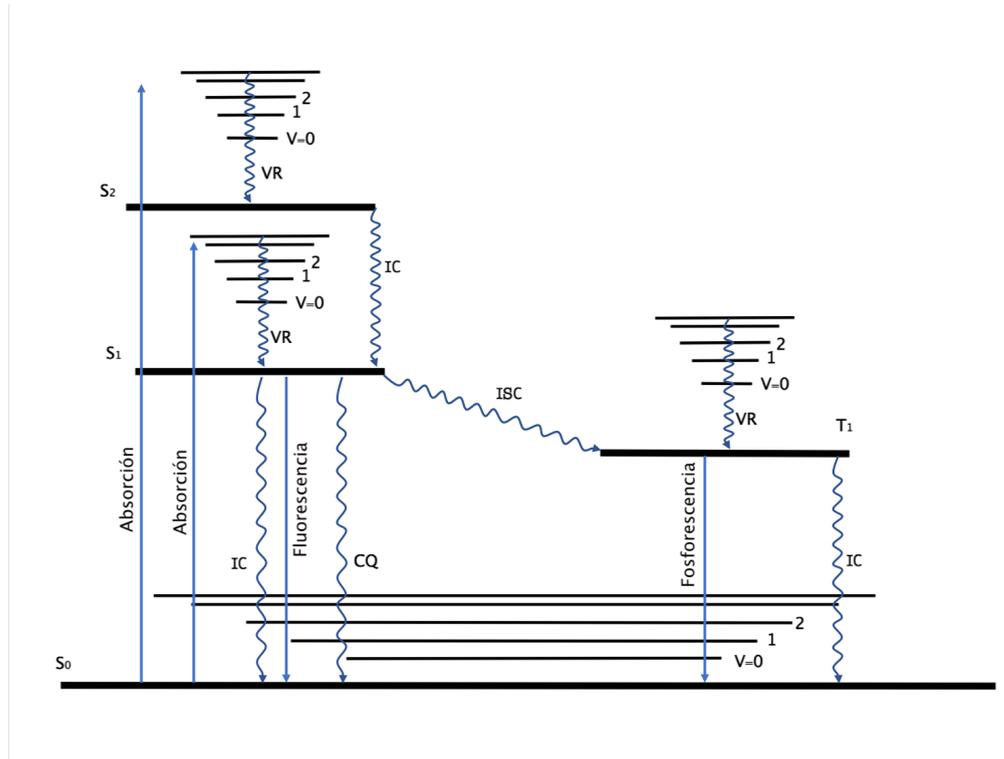


Figura 7: Bosquejo del principio físico del fenómeno de fotoluminiscencia, representado por el diagrama de Jablonski [33].

(OPV) con énfasis en una mejor eficiencia[34].

Generalmente, la Perovskita funciona con 3 o más metales como el cobre. Podría ser usada en pilas, memorias y dispositivos elaborados en cerámica que tienen la función de transportar energía eléctrica [35].

Igualmente, tiene la capacidad de generar luz láser por tener compuestos de haluro de plomo y metilamonio. También tiene capacidades fotovoltaicas por lo que puede utilizarse como uno de los elementos para hacer paneles solares y sustituir el silicio.

Casi todo el trabajo hasta el momento se ha centrado en las perovskitas de trihaluro de plomo orgánico-inorgánico o de haluro mixto (I-, Br- y/o Cl-). En estos cristales ABX₃, la unión polar entre los iones mantiene unido el cristal, y los radios iónicos de los iones determinan si se puede formar la perovskita, y el tamaño y tipo de celda de la unidad de cristal precisa. Las contribuciones electrónicas a la estructura de la banda se originan a partir de los orbitales de metal y haluro[34,35,36]. En principio, esto limita la elección de metales que podrían conservar las propiedades electrónicas favorables de la perovskita a aquellos metales que tengan la configuración electrónica adecuada en sus orbitales exteriores y la valencia adecuada. Sin embargo, hasta el momento, no existen reglas estrictas prescritas para tomar la decisión adecuada [36].

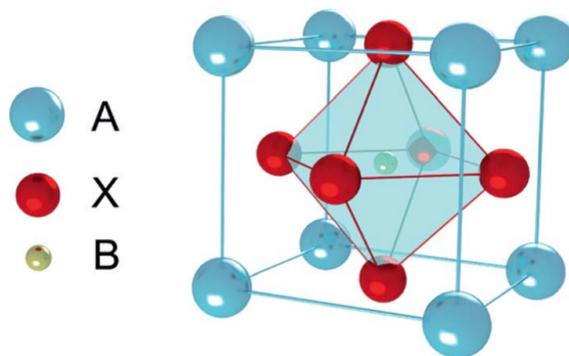


Figura 8: Esquema de la estructura cristalina tipo perovskita. Los cationes grandes del sitio A y los cationes pequeños del sitio B, permiten que $(BX_6)_4^-$ octaedros se arrinconen y compartan un marco 3 dimensional con los cationes del sitio A ubicados en las cavidades del marco. El material canónico de perovskita es titanato de calcio, descubierto por Gustav Rose en 1839 y nombrado en honor a Lev Perovski [34].

7.6 Complejos de cobre

Los complejos de cobre son y han sido de amplio interés durante siglos debido a sus aplicaciones tanto físicas como biológicas. Entre varios sistemas, los agregados de haluros de cobre(I), debido a las propiedades fotoquímicas y fotofísicas, representan una familia destacada y bien investigada que actualmente se encuentra a la vanguardia tanto de la química de coordinación como de la ingeniería de cristales.

En general, los agregados de haluros de cobre (I), cuya fórmula es $Cu_xX_yL_z$ (donde X = Cl, Br o I; L = ligandos orgánico basado en N,S o P), pueden existir como compuestos discretos o como compuestos de construcción basados en bloques de CuX incrustados en polímeros de coordinación [37].

El yoduro cuproso (CuI) es un semiconductor de tipo p intrínseco de banda prohibida ancha (3,115 eV, $T=4,2$ K) con una gran energía de unión al excitón (62 meV) y una alta movilidad de huecos. Recientemente, CuI ha llamado mucho la atención debido al rápido tiempo de decaimiento de 130 ps a temperatura ambiente, mostrando un potencial prometedor en la detección de radiación ultrarrápida [38]. Hoy en día, el mecanismo luminiscente de CuI aún no está claro en comparación con otros semiconductores famosos como ZnO y GaN.

Las propiedades de luminiscencia del CuI están directamente relacionadas con sus defectos intrínsecos, como las vacantes de Cu e I. En este contexto, se puede ajustar los defectos intrínsecos mediante dopaje de cationes y aniones para mejorar el rendimiento de centelleo de CuI. Los dopantes (Li, Na, Mg, F, Cl y Br) pueden variar las propiedades estructurales de los compuestos. Los átomos de Cl y Br, por ejemplo, resultan reemplazar a los átomos de I y las vacantes de Cu son creadas por dopantes de Cl y Br, y también, las vacantes de I pueden ser eliminadas mediante dopaje con Li, Na, Mg, Cl y Br. [38].

7.6.1 Polímeros de coordinación en complejos de cobre

Por su parte, los polímeros de coordinación son una clase de materiales de estado sólido recientemente desarrollados con infinidad de estructuras extendidas construidas a partir de conectores y enlazadores. La investigación reciente apunta que los agregados de haluros de cobre podían incorporarse en polímeros de coordinación, además, el ligando puente (que conecta los agregados de haluro de cobre) dando lugar a arquitecturas de haluro de cobre (I) más complicadas que los ligandos quelantes monodentados o bidentados. Por lo tanto, la ingeniería cristalina de los haluros de cobre (I) se extendió desde solo oligómeros discretos hasta arquitecturas unidimensionales (1D) o incluso bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). la diversidad estructural de los haluros de cobre (I) aún está lejos de revelarse. [37].

El Polivinil pirrodina (PVP), que también se conoce polividona, es un polímero que está hecho de un monómero llamado Nvinylpyrrodine. El PVP primero se usó como sustituto del plasma sanguíneo y luego comenzó a tener más y una variedad de aplicaciones y usos. El PVP se disuelve en agua y otros solventes polares. Por ejemplo, es soluble en otros alcoholes, como etanol y metanol. Cuando está seco, es un polvo higroscópico escamoso ligero, que rápidamente absorbe hasta el 40% de su carga en agua barométrica. En disposición, tiene excelentes propiedades humectantes y rápidamente forma películas. Esto lo hace excelente como recubrimiento o como sustancia añadida a los recubrimientos. [39]

7.7 Modelado computacional

Hay dos métodos teóricos importantes que se utilizan para analizar las estructuras multicapas y sus propiedades de retroalimentación distribuida. Uno es el método de la matriz de transferencia o método matricial y el otro es el método de ondas acopladas. Sin embargo, es difícil obtener expresiones analíticas simples del espectro de reflectancia para estructuras periódicas estratificadas cuando se utiliza un método matricial. El método de ondas acopladas se ha utilizado durante mucho tiempo para analizar las características de un medio en capas periódicas porque proporciona expresiones analíticas simples para el espectro de reflectancia de un espejo de Bragg. Sin embargo, usando el método de ondas acopladas en su forma más simple se ignora efecto de las reflexiones finales que ocurren desde los límites de la estructura de retroalimentación distribuida generalmente se ignora. Es por ello, que aunque no proporcione soluciones analíticas, se prefiere el uso del método matricial para obtener los espectros de reflectancia mediante el uso de soluciones computacionales [40].

En el método matricial, se considera una onda electromagnética polarizada linealmente arbitraria que se propaga en la dirección z hacia un DBR en un ángulo de incidencia. En el caso especial de lineal polarización, la onda electromagnética se puede descomponer en componentes de campo de onda magnética eléctrica transversal y, sin pérdida de generalidad, se toma el plano y - z como el plano de incidencia.

Suponemos que los componentes de campo de las ondas que se propagan en la dirección y están representados por ecuaciones.

$$E_x = U(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)} \quad H_x = U(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)} \quad (8)$$

$$E_y = -V(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)} \quad H_y = V(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)} \quad (9)$$

$$E_z = -W(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)} \quad H_z = W(z)e^{i(k_0\alpha y - \omega t)} \quad (10)$$

Las ecuaciones 1-3 y 4-6 corresponden a ondas eléctricas transversales y magnéticas transversales, respectivamente. Las cantidades $U(z)$, $V(z)$ y $W(z)$ se denominan funciones de amplitud, que se relacionan entre sí a través de tres ecuaciones. Dado que las funciones de amplitud están relacionadas una con otra, y son factores en los campos de ambas ondas transversales, entonces las funciones de amplitud relacionan los campos de las dos ondas.

Las funciones de amplitud se pueden organizar en una matriz cuadrada de 2×2 , la matriz característica, a la que nos referiremos simplemente como la matriz en el resto de este documento. Las ecuaciones de Maxwell emplean condiciones de frontera tales que U y V se conocen en el plano $z = 0$. Los hechos acerca de la matriz son los siguientes:

- (1) dado que las funciones de amplitud dependen de z , la matriz es una función de z ;
- (2) los elementos de la matriz son las soluciones particulares de las ecuaciones diferenciales involucrando U , V ;
- (3) debido a que U y V son funciones de z , la propia matriz característica relaciona los campos de las ondas transversales desde el plano $z = 0$ a cualquier otro plano z que se especifique, describiendo así completamente la propagación de la luz en el DBR [41].

En el caso de un DBR que consta de dos capas de material, tenemos dos matrices,

$$M_2 = \begin{bmatrix} \cos \beta_2 & -\frac{i}{p_2} \sin \beta_2 \\ -ip_2 \sin \beta_2 & \cos \beta_2 \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$M_3 = \begin{bmatrix} \cos \beta_3 & -\frac{i}{p_3} \sin \beta_3 \\ -ip_3 \sin \beta_3 & \cos \beta_3 \end{bmatrix} \quad (12)$$

Estas matrices representan las matrices características de las dos capas de material que componen el DBR, donde $\beta_q = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_q d_q \cos \theta_q$, $p_q = n_q \cos \theta_q$, con $q = 2, 3, \dots$, λ_0 la longitud de onda reducida, n_q el índice de refracción del material específico, d_q es el espesor del material, y θ_q el ángulo que la onda incidente/transmitida hace con el eje de estratificación (eje z). Para obtener la matriz para un período, simplemente multiplicamos las dos matrices asociadas con las dos capas y obtenemos la matriz

$$M_{2,2} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$= \begin{bmatrix} \cos \beta_2 \cos \beta_2 - \frac{p_3}{p_2} \sin \beta_2 \sin \beta_3 & -i \left(\frac{1}{p_3} \cos \beta_2 \sin \beta_3 + \frac{1}{p_2} \sin \beta_2 \cos \beta_3 \right) \\ -i (p_2 \sin \beta_2 \cos \beta_3 + p_3 \cos \beta_2 \sin \beta_3) & \cos \beta_2 \cos \beta_3 - \frac{p_2}{p_3} \sin \beta_2 \sin \beta_3 \end{bmatrix} \quad (14)$$

esta matriz debe ser elevada al número de periodos que se requiere obtener en la modelación, o lo que es lo mismo, multiplicar las matrices de las capas subsecuentes y simplificar los valores de modo que obtendremos, para N periodos:

$$M_{2,N} = \begin{bmatrix} M_{11,N} & M_{12,N} \\ M_{21,N} & M_{22,N} \end{bmatrix} \quad (15)$$

Finalmente, con esto podemos calcular el coeficiente de reflexión r_N , dando como resultado:

$$r_N = \frac{(M_{11,N} + M_{12,N})p_1 - (M_{21,N} + M_{22,N}p_L)}{(M_{11,N} + M_{12,N})p_1 + (M_{21,N} + M_{22,N}p_L)} \quad (16)$$

donde $p_1 = n_1 \cos \theta_1$ y $p_L = n_L \cos \theta_L$. Y así se puede obtener la reflectancia mediante:

$$R_N = |r_N|^2 \quad (17)$$

[23]

8 Técnicas de obtención y caracterización de las películas

8.1 Depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AACVD) y rocío pirolítico

El depósito por vapor químico asistido por aerosol o AACVD (por sus siglas en inglés), es un proceso de depósito derivado de CVD el cual consiste en propiciar la disociación o generación de reacciones químicas de materiales precursores sobre un sustrato en un entorno activado [42].

El CVD, es un proceso que ha demostrado ser adecuado para la fabricación de polvos, fibras o recubrimientos ya que se pueden trabajar la mayoría de los metales, no metales como el silicio y una gran cantidad de compuestos [43].

El proceso de depósito por CVD se puede dividir en 7 pasos, donde el primer paso es la generación de la especie reactante activa en fase gaseosa, seguido del transporte del material dentro de la cámara de reacción. Posterior a ello, el reactante gaseoso forma especies intermediarias donde:

- Pueden ocurrir reacciones homogéneas en fase gaseosa donde se pueden formar polvos y productos volátiles para temperaturas superiores a las de descomposición. El polvo se puede acumular en la superficie del sustrato actuando como un centro de cristalización, donde es posible la poca adherencia de la película. Finalmente, los co-productos son transportados fuera de la cámara de depósito.
- Para temperaturas por debajo de las de disociación, la difusión se logra a través de la capa límite

Por su parte, la técnica conocida como rocío pirolítico consiste en la aspersión de una solución la cual contiene los materiales precursores en forma homogénea, donde posteriormente son arrastrados sobre el sustrato por medio de un gas de arrastre[44]. Las etapas del proceso de depósito se pueden resumir como [45]:

1. Se realiza la formación de gotas las cuales se constituyen por los precursores en un solvente líquido.
2. Los precursores son transportados al sustrato por medio de un gas de arrastre, donde, durante este proceso el solvente es evaporado y mediante la sublimación se pueden presentar reacciones en fase heterogénea.
3. Se forma una capa delgada debido a los granos formados en los procesos de nucleación que ocurren sobre el sustrato.

Esta técnica es más utilizada para la formación de polvos o recubrimientos porosos, teniendo ciertas ventajas sobre otras técnicas como que no necesita vacío ni temperaturas muy elevadas, los tiempos de depósito son cortos y se pueden generar materiales dopados fácilmente, por mencionar algunas.

Con la información anterior podemos observar que la diferencia entre rocío pirolítico y AACVD radica principalmente en la fase en la cual llegan los precursores al sustrato y la preferencia del tipo de reacción, mientras que en rocío pirolítico se permite que lleguen en forma de gotas y que se propicie la reacción en fase heterogénea en AACVD se procura que sea en forma de vapor y las reacciones en fase homogénea, aunque algunos autores consideran al rocío pirolítico como una técnica similar al AACVD ya que podemos obtener las mismas condiciones para el depósito, es decir, reacciones en fase homogénea [46].

El equipo utilizado para el presente trabajo es considerado como un equipo de AACVD de pared fría con orientación vertical invertida [47] basado en la pirólisis de un aerosol producido mediante un nebulizador ultrasónico, en el cual no se implementa vacío, por lo cual puede llegar a ser considerado también como un equipo de rocío pirolítico invertido. Las partes principales que constituyen dicho sistema son 9:

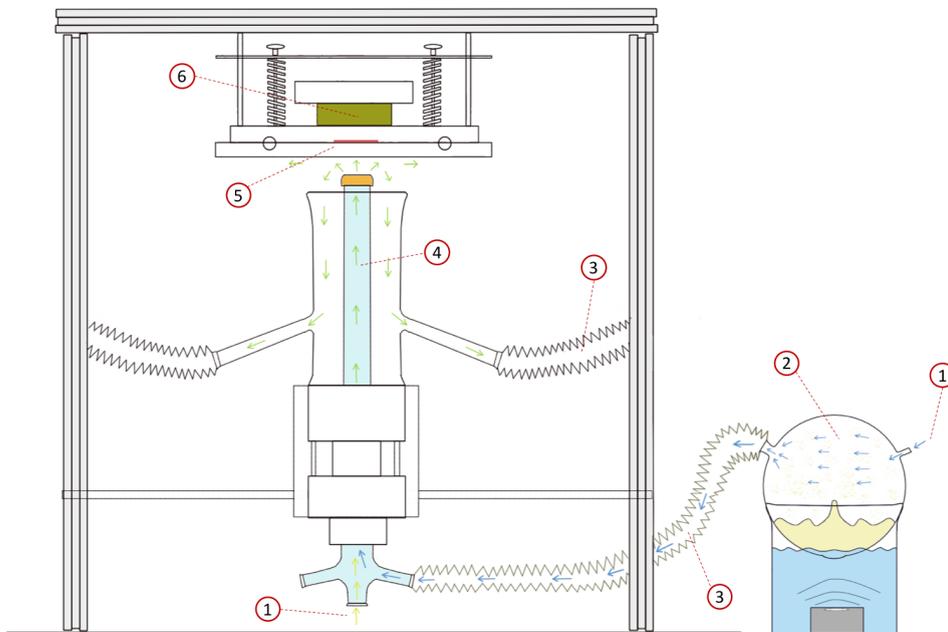


Figura 9: Esquema del sistema de AACVD utilizado para los depósitos de capas dieléctricas.

1. Entradas de gas de arrastre (N_2) y gas precursor (O_2 , O_3).
2. Sistema de generación y contención de gotas del precursor en fase homogénea.
3. Conexiones para el acarreo del material precursor hasta la cámara de depósito y para la extracción de los residuos.
4. Sistema de mezclado (en caso de tener más precursores) y generación de flujo laminar.
5. Soporte de sustrato y zona donde se lleva a cabo el depósito de los precursores en fase homogénea (gas).

6. Elementos calefactores donde se coloca el sustrato para conseguir las temperaturas adecuadas de crecimiento.

8.2 Elipsometría espectral

la elipsometría espectral (ES) es una técnica segura y conveniente para la medición de espesores e índice de refracción de películas muy delgadas reflectantes sobre superficies sólidas y para la medición de constantes ópticas [48, 49].

El orden de magnitud mínimo del espesor que puede ser estudiado por elipsometría es a lo menos un orden de magnitud menor que el que puede ser obtenido por otras técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido o perfilometría mecánica. Algunas investigaciones apuntan al análisis de estructuras del tamaño de decenas de \AA [50, 51]. Unas de las ventajas de esta técnica es su adaptabilidad y el hecho de que no requiere de vacío a demás de que se puede obtener el índice de refracción de muestras sin conocer previamente su espesor [52].

Si consideramos una muestra ideal con geometría específica que no tenga capa de oxido superficial ni rugosidad o cualquier otro tipo de revestimiento podemos realizar una medición de ES para poder determinar directamente las propiedades ópticas del material. De manera simplificada, la ecuación 18 nos relaciona el cambio en estado de polarización de la medida del haz inducido por la reflexión de la muestra.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (18)$$

Donde, ρ es definido como el ratio de la reflectividad para la luz polarizada-p (r_p) dividida por la reflectividad para la luz polarizada-s (r_s), figura 10. Los parámetros se reportan en forma polar debido a que ρ es un número complejo. Los valores Ψ y Δ se adquieren en función de la longitud de onda o de la energía aumentando la información lo que permite la determinación simultanea de múltiples propiedades de la capa [48, 52].

Para poder obtener los valores como espesor, índice de refracción y otras propiedades ópticas de la muestra, se requiere ajustar los datos a un modelo matemático definido dependiendo del tipo de material del cual está constituida la muestra. Por ejemplo, para el caso de la muestra ideal, podemos obtener una relación entre la constante dieléctricas del material (ε) y los parámetros Ψ y Δ de modo que:

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle + i \langle \varepsilon_2 \rangle \quad (19)$$

donde :

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \sin^2 \Psi + \sin^2 \Psi \tan^2 \Psi \left(\frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{[1 + \sin 2\Psi \cos \Delta]^2} \right) \quad (20)$$

$$\langle \varepsilon_2 \rangle = \sin^2 \Psi \tan^2 \Psi \left(\frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{[1 + \sin 2\Psi \cos \Delta]^2} \right) \quad (21)$$

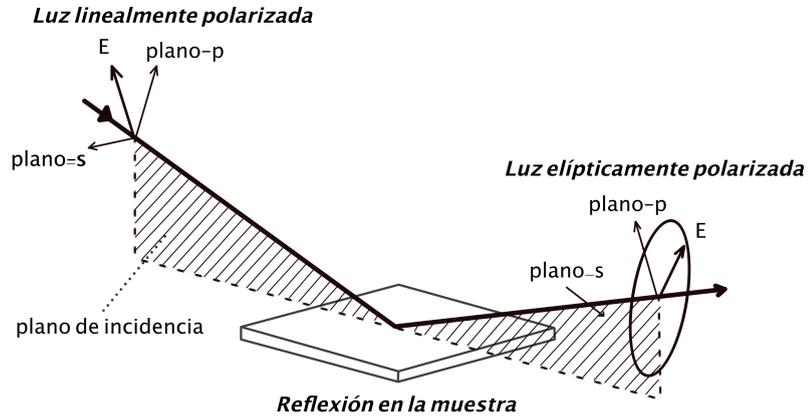


Figura 10: Diagrama de la interacción del haz polarizado linealmente y una muestra, bosquejo de la polarización elíptica del haz al salir de la muestra hacia el detector. [53]

y donde Φ es el ángulo de incidencia de la luz. Estas constantes pseudo-ópticas (derivadas analíticamente) se relacionan directamente con el índice de refracción y el coeficiente de extinción como:

$$\langle n \rangle = \left[\frac{(\langle \varepsilon_1 \rangle + \langle \varepsilon_2 \rangle + \langle \varepsilon_1 \rangle)}{2} \right]^{1/2} \quad (22)$$

$$\langle k \rangle = \left[\frac{(\langle \varepsilon_1 \rangle + \langle \varepsilon_2 \rangle - \langle \varepsilon_1 \rangle)}{2} \right]^{1/2} \quad (23)$$

Podemos clasificar los elipsómetros en dos grupos: elipsómetros de anulación y elipsómetros fotométricos. En el caso de los elipsómetros de anulación se hacen girar las lentes que modifican tanto el ángulo del polarizador como el del analizador hasta encontrar un nulo, a diferencia que en los fotométricos los cuales miden la intensidad de la luz y se interpretan los datos obtenidos por medio de sistemas computacionales [52].

8.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (Uv-Vis)

La Espectroscopía UV-Vis se fundamenta en la transmisión y/o absorción de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia, en el entorno de longitudes de onda entre 190 y 900 nm, que se amplía en los equipos UV-Vis-NIR hasta 3300 nm (figura 11a). En el caso de muestras sólidas, el parámetro medido es la reflectancia difusa. Los espectros pueden registrarse entre 200 y 2500 nm en el caso de medidas de muestras sólidas con esfera integradora, y hasta 3300 nm cuando se mide transmitancia o absorbancia en muestras líquidas [54].

La espectroscopía óptica está basada en el principio de Bohr-Einstein el cual relaciona la frecuencia de

la radiación electromagnética ν con la energía molecular en el estado E_i , es decir, la energía requerida para una transición entre estados:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (24)$$

Donde h es la constante de Plank (6.626×10^{-34} J). Comúnmente, en la literatura podemos encontrar el uso del número de onda $\tilde{\nu}$ en vez de la frecuencia ν , a modo que $\nu = c\tilde{\nu}$, entonces podemos definir al número de onda como:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = T_2 + T_1 \quad (25)$$

Donde T_i tiene unidades de m^{-1} pero podemos encontrarlo ampliamente utilizado en unidades de cm^{-1} en la literatura [55].

La espectroscopía de absorción en la región del visible (VIS) y ultravioleta (UV) es de gran interés para la química ya que, a pesar de ocupar un espacio pequeño dentro del amplio espectro electromagnético, es en éstas regiones donde las diferencias de energía corresponden a las de los estados electrónicos de átomos y moléculas. Sin embargo, en la región del visible la interacción se manifiesta a modo de color. Los límites que se muestran en la figura ?? no son fijos ya que las moléculas exhiben absorción debajo de los 200 nm, sin embargo esta región espectral no es accesible para técnicas de medición rutinarias.

La ley de Bouguer-Lambert-Beer forma la base físico-matemática de las mediciones de absorción de luz en gases y soluciones en la región UV-VIS e IR:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} = \log \left(\frac{100}{T(\%)} \right)_{\tilde{\nu}} \equiv A_{\tilde{\nu}} = \varepsilon_{\tilde{\nu}} \cdot c_l \cdot d \quad (26)$$

Donde:

$$A_{\tilde{\nu}} = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} \quad \text{es la absorbancia}$$

$$T_{\tilde{\nu}} = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad \text{en } \% \text{ es la transmitancia}$$

$\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ es el coeficiente de extinción molar decádico.

I_0 es la intensidad de luz monocromática entrando a la muestra y I es la intensidad de esta luz emergiendo de la muestra; c_l es la concentración de la sustancia absorbente de luz y d es la longitud del camino de la muestra en cm. La correlación funcional entre $\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ y el número de onda $\tilde{\nu}$ se denomina "espectro de absorción" de un compuesto. Dado que el coeficiente de extinción puede variar en varios órdenes de magnitud dentro del espectro de absorción de un solo compuesto inorgánico u orgánico, se puede usar el valor logarítmico $\log \varepsilon = f(\tilde{\nu})$ en lugar de $\varepsilon = f(\tilde{\nu})$ para trazar un espectro de absorción.

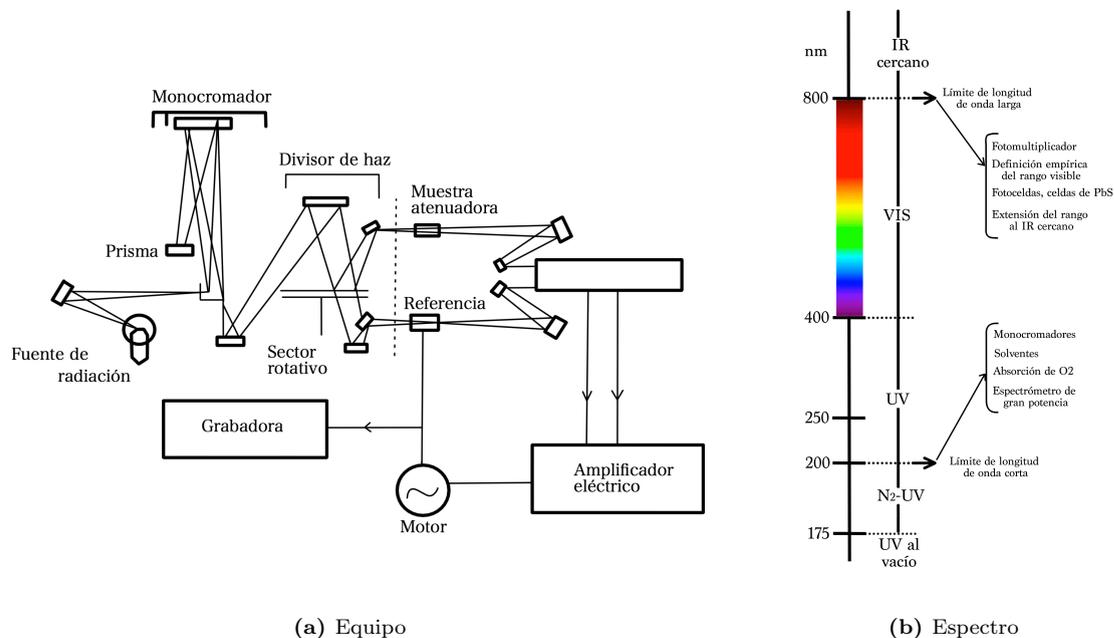


Figura 11: a) Diagrama del funcionamiento de un equipo de Uv-Vis y b) bosquejo de la división del espectro electromagnético y sus diferentes usos.

la ley de Bouguer-Lambert-Beer presupone muestras en las que la intensidad de la luz no se pierde por procesos de dispersión y reflexión. Sin embargo, la situación es bastante diferente en el caso de muestras que se dispersan fuertemente o que son opacas a la luz, ya que en este caso la luz incidente se refleja de manera difusa [55].

8.4 Reflectancia por Uv-Vis

En general, la reflexión es el proceso por el cual el flujo (o potencia) radiante, que incide sobre una superficie, sale de dicha superficie por el lado incidente sin cambiar la longitud de onda; La reflectancia espectral es la fracción del flujo radiante incidente que se refleja en función de la longitud de onda. Una cantidad relacionada es el factor de reflectancia, que es simplemente la relación entre el flujo radiante reflejado y el flujo radiante que sería reflejado por una muestra difusa ideal irradiada y medida exactamente de la misma manera.

La reflectancia a menudo se clasifica como especular o difusa (figura 12). Para la reflectancia especular, también denominada reflectancia regular, el ángulo de reflexión es igual y opuesto al ángulo de incidencia. Esto es lo que ocurre idealmente con los espejos. Para la reflectancia difusa, el flujo radiante se refleja en todos los ángulos dentro del hemisferio delimitado por el plano de la muestra, excepto en la dirección del

ángulo de reflexión especular, e aquí la diferencia entre el uso de una esfera integradora o un fotodetector convencional .

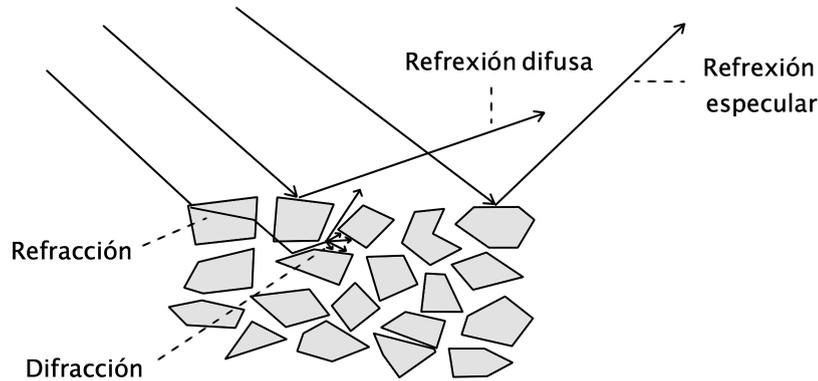


Figura 12: Diagrama de diferentes fenómenos relacionados a la refracción, reflexión y difracción de la luz sobre una muestra.

Un espectro de reflectancia se obtiene mediante la recopilación y el análisis de la radiación electromagnética reflejada en la superficie en función de la frecuencia o la longitud [56].

La espectroscopia de reflectancia es el estudio de la luz en función de la longitud de onda que ha sido reflejada desde un sólido, líquido o gas. Por lo tanto, aunque una estructura cristalina sólida puede afectar la forma de las características espectrales, los materiales no cristalinos, como el vidrio, aún muestran características de absorción en sus espectros. La espectroscopia de reflectancia se puede utilizar en minerales, entre otros materiales. Los espectros de reflectancia difusa son significativamente sensibles a la forma en que se prepara la muestra de suelo o mezcla de minerales. El tamaño de las partículas es el factor que más afecta la reflectancia, como lo muestran los cambios ocasionales dramáticos en el color del suelo al moler [57].

8.5 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X (XRD) se utiliza para caracterizar la estructura de una amplia variedad de materiales a nivel atómico y molecular. Dichos materiales son normalmente cristalinos (o parcialmente cristalinos) y pueden variar desde monocristales, películas delgadas y mezclas de polvos [58, 59].

Los rayos X tienen longitudes de onda en el rango de 10^{-10} m, el mismo orden de magnitud que la distancia entre los átomos (medida en Ångströms, Å). En un experimento XRD típico, la muestra se ilumina con un haz de rayos X. La fuente de rayos X y el detector se mueven en diferentes ángulos en un movimiento sincronizado [59].

Si un haz de rayos X atraviesa un conjunto de átomos, sus capas electrónicas interactúan con la onda incidente, dispersándola de manera elástica e inelástica. La mayor parte de la radiación se dispersa formando

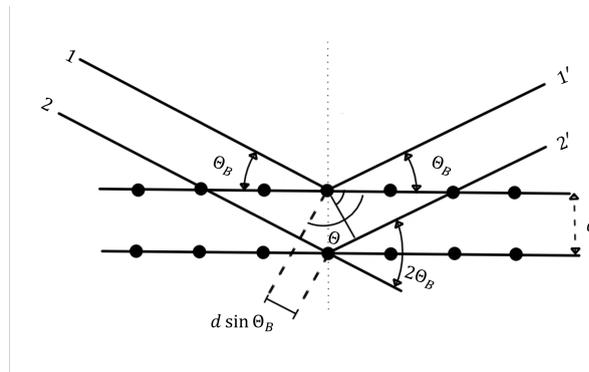


Figura 13: Diagrama de interacción de rayos X sobre una red cristalina y su consideración geométrica para la obtención de la ley de Bragg.

el diagrama de difracción, cuyo estudio permite conocer la distribución de los átomos dispersos. El tipo de diagrama de difracción depende del tipo de estructura del compuesto (monoclínica, ortorrómbica, etc) [60]. Las posiciones de los máximos de difracción dependen de las distancias interplanares, es decir, de la posición de los átomos en la celda unitaria, y las intensidades de los máximos de difracción dependen de la naturaleza química de los átomos (o número de electrones en la corteza) . La difracción por cristales se puede interpretar como la "reflexión" de los rayos X por los planos de la red cristalina. Esta reflexión se produce solo cuando las ondas dispersadas por planos paralelos están en fase, es decir, cuando la diferencia de caminos ópticos de las ondas dispersadas por dos planos contiguos es igual a un número entero n de longitudes de onda λ , como lo expresa el conocido Bragg ley cuyo esquema de su análisis geométrico se puede ver en la figura ??, [61].

$$2d_{hkl} \sin(\Theta_B) = n\lambda \quad (27)$$

los sistemas XRD convencionales tienen desventajas cuando se utilizan en el análisis de películas delgadas, ya que la profundidad de penetración de los rayos X en la superficie puede ser mayor que el espesor de la película. Para películas delgadas policristalinas, la solución al problema es aplicar geometría de ángulo rasante donde el ángulo del haz incidente en la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. Este método se conoce como GIDRX. El ángulo de incidencia garantiza que el camino recorrido por los rayos X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato.

La salida de este instrumento generalmente se denomina difractograma, donde el eje "y" se presenta como intensidad y el eje "x" se ilustra como una función del ángulo de exploración. El resultado de un difractograma nos brinda información sobre: la estructura cristalina, información cualitativa de la fase y simetría del grupo espacial a partir de las posiciones de los picos. Por otro lado, las intensidades de los picos presentan simetría puntual y fracciones de fase cuantitativas. Las formas de los picos y el ancho de los picos ilustran el tamaño de los cristalitos, las fallas de apilamiento y los límites de las antifases [62].

8.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas, figura 14. La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (Vacío de 10^{-4} Pa). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra. Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos x, entre otras. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra [63].

La dispersión elástica e inelástica de electrones son los procesos elementales de interacción atómica, aunque la señal final utilizada para la formación de imágenes no es, con pocas excepciones, el resultado de procesos de dispersión únicos sino de la difusión completa de electrones causada por la pérdida gradual de la energía y por la dispersión lateral provocada por la dispersión elástica múltiple de gran ángulo. La consecuencia de la disminución gradual de la energía de los electrones es que los electrones tienen un rango finito R del orden de 10 nm-10 μm dependiendo de la energía de los electrones y la densidad del objetivo, pero la profundidad de información y la extensión lateral del volumen de información que contribuyen a cada una de las posibles señales dependerá de dónde se produzca la correspondiente interacción. Los volúmenes de información e interacción no están muy delimitados y, en algunos casos, la contribución a la señal disminuye exponencialmente al aumentar la profundidad [64].

En el SEM, el sistema de imágenes depende de que la muestra sea lo suficientemente conductora de la electricidad para garantizar que la mayor parte de los electrones entrantes vayan a tierra. La formación de la imagen depende de la recogida de las diferentes señales que se dispersan como consecuencia de la interacción del haz de alta energía con la muestra (figura 14).

Los electrones retrodispersados y los electrones secundarios se generan dentro del volumen interactivo de muestra de haz primario y son las dos señales principales que se utilizan para formar imágenes. El coeficiente de electrones retrodispersados (η) aumenta con el aumento del número atómico de la muestra, mientras que el coeficiente de electrones secundarios (δ) es relativamente insensible al número atómico. Esta diferencia fundamental en las dos señales puede tener un efecto importante en la forma en que se deben preparar las muestras. El sistema analítico depende de recolectar los fotones de rayos X que se generan dentro de la muestra como consecuencia de la interacción con el mismo haz de electrones primarios de alta energía que se usa para producir imágenes [65].

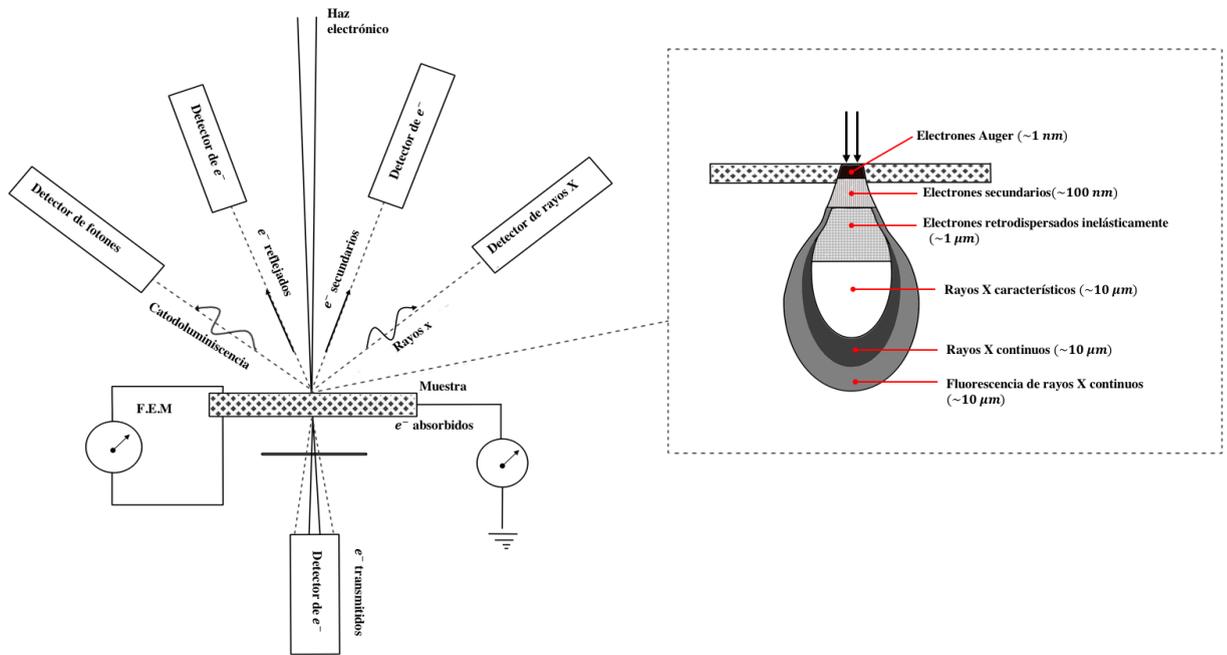


Figura 14: Origen e información de profundidad de los electrones secundarios (SE), electrones retro-dispersados (BSE), electrones Auger (AE), y rayos X característicos (X) en la nube de difusión del rango de electrones (R) debido a la incidencia normal de electrones primarios (PE).

8.7 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría de transformada de Fourier en el Infrarrojo (FT-IR) es una técnica rápida, económica, fácil y no destructiva de análisis que mide la radiación infrarroja absorbida por las moléculas de una película, lo cual se manifiesta como una vibración de las mismas. La FT-IR se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración características, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y el acoplamiento vibracional. Para que aparezca una vibración en el espectro infrarrojo, la molécula debe adquirir un cambio en su momento dipolar durante esa frecuencia [66, 67].

Los grupos funcionales absorbentes se describen mediante la presencia de picos en un espectro de FTIR. Se pueden obtener, por ejemplo, picos entre 3200 y 3400 cm^{-1} debido a los grupos funcionales carboxílicos e hidroxilo que están presentes en las muestras. Los enlaces CH , CH_2 y CH_3 estiran la vibración por los grupos hidroxilo, sus picos se representan de 2800 a 3200 cm^{-1} [68].

8.8 Perfilometría mecánica

En perfilometría se han documentado dos tipos diferentes: la perfilometría de contacto donde una sonda metálica escanea la superficie y la perfilometría láser (u óptica), donde una luz o un rayo láser escanea la superficie sin interacción directa con la superficie [69].

La perfilometría de contacto es una técnica mecánica que utiliza una sonda delgada ($2,5 \mu m$ en su extremo) que escanea la superficie de la muestra. El diámetro de la sonda en su extremo es el factor limitante y los movimientos de la sonda son transmitidos y amplificados por un voladizo para determinar la línea en z_0 o nivel de referencia. Por debajo de esta línea se definen las muescas u hoyos en la superficie del material, por encima de esta línea se definen las asperezas de la superficie [69, 66].

La medida cuantitativa de la rugosidad de la superficie se puede hacer mediante perfilometría. Parámetros como la media aritmética de los valores absolutos de todos los puntos del perfil (R_a), los valores de la raíz cuadrada media de todas las alturas alrededor de la media (R_q) se utilizan a menudo para cuantificar la rugosidad. Estos, sin embargo, no reflejan la distancia entre las características y su forma [70].

8.9 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), espectrometría de fluorescencia (o fluorimetría, o espectrofluorimetría) es una técnica de naturaleza no destructiva y con capacidad para proporcionar información valiosa sobre las transiciones intrínsecas y extrínsecas de materiales con propiedades luminiscentes.

En la PL, la luz se dirige a una muestra, donde se absorbe y donde puede ocurrir la fotoexcitación, con la emisión de PL en el proceso de relajación. El uso de nanomateriales luminiscentes debe tener en cuenta varios factores que afectan la intensidad de emisión, el rendimiento cuántico (proporción de fotones emitidos y absorbidos), las características de absorción/emisión, la transferencia de energía de luminiscencia, el tiempo de decaimiento, la estabilidad química/física, etc [32].

La espectroscopia de fotoluminiscencia analiza la distribución de energías involucradas en los procesos de fotoabsorción y fotoemisión, la eficiencia de la fotoemisión así como sus características temporales. Debido a la naturaleza no destructiva y sin contacto, la espectroscopia de fotoluminiscencia se aplica a sólidos, soluciones, suspensiones sólidas y materiales gaseosos, lo que la convierte en una técnica muy versátil y sensible para la detección molecular y el análisis estructural.

El principio físico de la espectroscopia de fotoluminiscencia está representado por el diagrama de Jablonski, que se muestra en la figura 7, en la sección de materiales fotoluminiscentes [33].

Los dispositivos capaces de medir la radiación emitida por los materiales luminiscentes se conocen como espectrofluorómetros. Un espectrofluorómetro contiene 4 partes principales: la fuente de radiaciones electromagnéticas (por ejemplo, una lámpara de Xenón, o láser, u otras lámparas que podrían cubrir un espectro mayor de longitudes de onda); un monocromador de excitación (selecciona la longitud de onda adecuada para la excitación de la muestra); un monocromador de emisión (analiza las emisiones producidas por la muestra) y un fotomultiplicador, que recibirá las ondas lumínicas y las transformará en un número medible

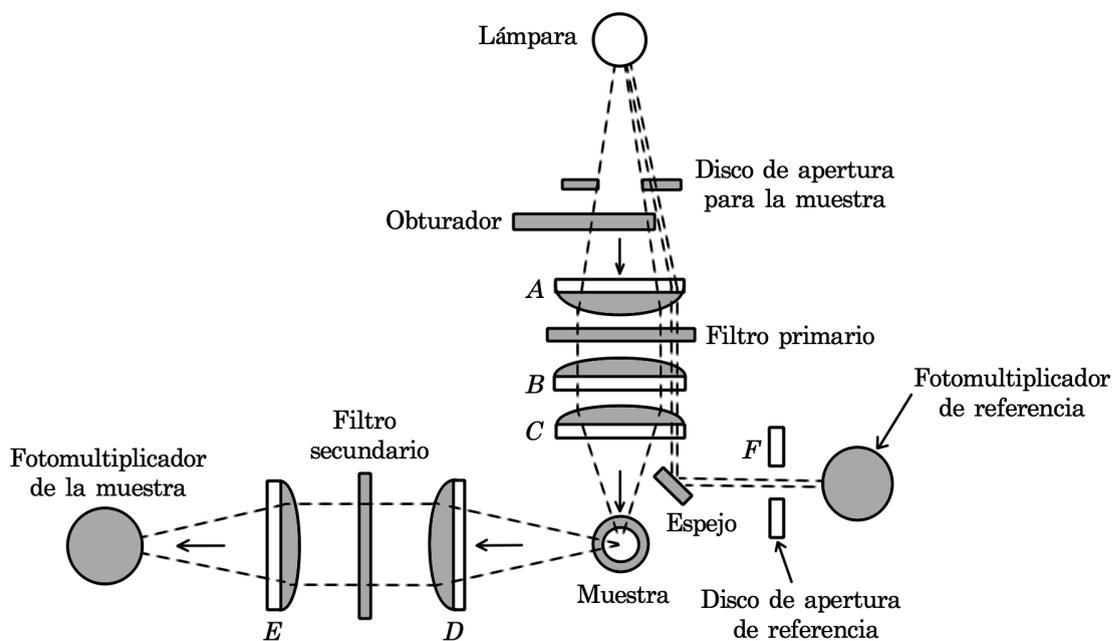


Figura 15: Esquema de un fluorómetro de filtros característico [71].

de "cuentas", que van a estar relacionadas con la intensidad de la luz.

En la figura 15 se muestra un esquema de un fluorómetro de filtros característico que consta de una lámpara para la excitación y un par de tubos fotomultiplicadores como detectores. El haz que sale de la fuente se divide cerca de ella en un haz de referencia y en un haz de muestra. El haz de referencia se atenúa hasta que su intensidad sea aproximadamente la misma que la intensidad de fluorescencia. Ambos haces pasan a través del filtro primario y a continuación el haz de referencia se refleja hacia el tubo fotomultiplicador de referencia. El haz de muestra se enfoca sobre la muestra mediante un par de lentes y provoca la emisión de fluorescencia. La radiación emitida pasa a través de un segundo filtro que posteriormente se enfoca sobre un segundo tubo fotomultiplicador. Las señales de salida eléctrica de los dos detectores se dirigen hacia un divisor analógico, para obtener la relación entre las intensidades de la muestra y de referencia, que sirve como parámetro analítico [71].

9 Metodología experimental

Para la obtención del precursor del óxido de silicio se utilizó ortosilicato de tetraetilo (TEOS) con una pureza ≥ 99 wt.% mezclado con alcohol etílico absoluto (EtOH, 99.8%) como disolvente. Las relaciones iniciales se muestran en la tabla 3 en la fila de proporciones, donde por cada mililitro de etanol se utilizaba un mililitro de TEOS. Dicha relación se ajustaron posteriormente a modo de lograr depósitos con razones de crecimientos adecuadas. Se agregaban los compuestos dentro de un matraz erlenmeyer y posteriormente se colocaban en agitación magnética por 30 minutos mínimo. Se realizaron un conjunto de 4 grupos de experimentos donde se variaban las condiciones descritas en la tabla 3.

Tabla 3: Parámetros variados durante los crecimientos de las capas de óxido de silicio sobre C-Si y su rango de variación analizado.

| SiO ₂ | grupo 1 | grupo 2 | grupo 3 | grupo 4 |
|------------------------------|--|--|--|--|
| Temperatura de sustrato (°C) | 400-475 pasos de 25 | 425 | 425 | 425 |
| Proporciones EtOH-TEOS (ml) | 1:1 | 1:1 | 1:1 | 3:1 |
| Distancia (mm) | 10 | 1-10 pasos de 2 | 2 | 2 |
| Flujo (L/min) | N ₂ :7 O ₃ :7 | N ₂ :7 O ₃ :7 | N ₂ :7-13 O ₃ :7-13 pasos de 2 | N ₂ :11 O ₃ :11 |

Se utilizaron algunos valores de referencia para el crecimiento de óxido de silicio mediante AACVD reportados en la literatura [72]. Se tomó como referencia las temperaturas al rededor de los 400°C y los efectos que se podían presentar por la distancia de la boquilla hacia el sustrato, pues, existe una distancia óptima donde se alcanza un depósito uniforme y a una razón de crecimiento adecuada. Como gas de arrastre se utilizó nitrógeno (N₂) y para propiciar la reacción sobre el sustrato se utilizó gas ozono (O₃), ya que éste favorece la oxidación de las capas de silicio no estequiométrico (SiO_x) que se puedan obtener durante el crecimiento [73]. En ambos casos, se agregaron 25 ml de precursor a cada matraz utilizado en la nebulización, con la finalidad de obtener una nube de gotas similar en cada crecimiento. En esta primera parte, se prestó especial interés al espesor orientado para obtener una reflectancia máxima al rededor de la zona central del espectro visible, se tomó de referencia la longitud de onda de $\lambda = 560$ nm, donde se obtuvo como resultado, mediante la regla del cuarto de onda, para la longitud de onda deseada y un índice de refracción supuesto de 1.45, un espesor de 96 nm.

De manera similar, para la obtención de las capas de oxido de titanio se realizaron un conjunto de 4 grupos de experimentos partiendo de una temperatura al rededor de los 450°C basada en la literatura [74, 75]. Los compuestos utilizados para crear la disolución precursora fueron alcohol etílico absoluto (99.8%), ácido clorhídrico fumante (37%, HCl) y etoxido de titanio(iv) (Ti(IV)EtO). Las proporciones mostradas en la tabla

Tabla 4: Parámetros variados durante los crecimientos de las capas de óxido de titanio sobre C-Si y su rango de variación analizado

| TiO ₂ | set1 | set2 | set3 | set4 |
|---|------------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| Temperatura de sustrato (°C) | 400-475 pasos de 25 | 450 | 450 | 450 |
| Proporciones EtOH:HCl:Ti(IV)EtO (ml) | 1000:10:4 | 100:10:4 | 1000:10:4 | 1000:20:4 |
| Distancia (mm) | 2 | 1-4 pasos de 0.5 | 1.5 | 1.5 |
| Flujo (L/min) | N ₂ :7 | N ₂ :7 | N ₂ :5-13 pasos de 2 | N ₂ :7 |

4 se miden en mililitros de cada compuesto. Se agregaban los compuestos dentro de un matraz erlenmeyer y posteriormente se colocaban en agitación magnética por 30 minutos mínimo.

También, se planteó utilizar un flujo que variase entre los 5 y 13 ml/s. Para las distancias de la boquilla, se utilizó como referencia la obtenida como óptima para el crecimiento del SiO₂.

En la figura 9 podemos observar un bosquejo del proceso de depósito. Las disoluciones precursoras se colocaban por separado en distintos matraces esféricos los cuales contaban con una adaptación para poder ser utilizados en el proceso de nebulización. Se utilizaron nebulizadores marca Mist Maker (24 V, 1 A) los cuales se colocaba en contenedores especiales fabricados en impresión 3D los cuales se construyeron para facilitar la colocación de los matraces esféricos y lograr una nebulización adecuada dentro de estos.

Como se mencionaba anteriormente, los experimentos se dividieron en grupos donde en todos los casos se utilizó un sustrato de silicio cristalino con orientación (100) de superficie pulida, en presentación de obleas circulares las cuales se fragmentaron en piezas de 2.5 × 1.5 cm aproximadamente.

El espesor buscado para cada capa fue, siguiendo las relaciones descritas en la sección sobre fenómenos de interferencia, para el óxido de titanio, considerando un índice de refracción de 2.35 y una longitud de onda de 560 nm, esto siguiendo la relación de un cuarto de onda ($d = \lambda/4n$), un espesor de 59 nm.

A cada capa resultante de lo grupos de experimentos se le caracterizó mediante un elipsómetro Stokes Laser LSE-USB (70° de inclinación y 632.8 nm HeNe Gas Laser) el cual es un elipsómetro de una sola longitud de onda, esto con la finalidad de obtener el índice de refracción y espesor adecuado además de una cobertura lo más homogénea posible sobre la superficie de interés.

Para modificar los espesores de las películas se requirió de ajustar el tiempo del depósito y la velocidad de desplazamiento con lo que se probaron tiempos desde 2 a 6 minutos con velocidades de 250-500 mm por minuto y distancias de recorrido de 6 cm para el óxido de silicio. De manera similar para el crecimientos

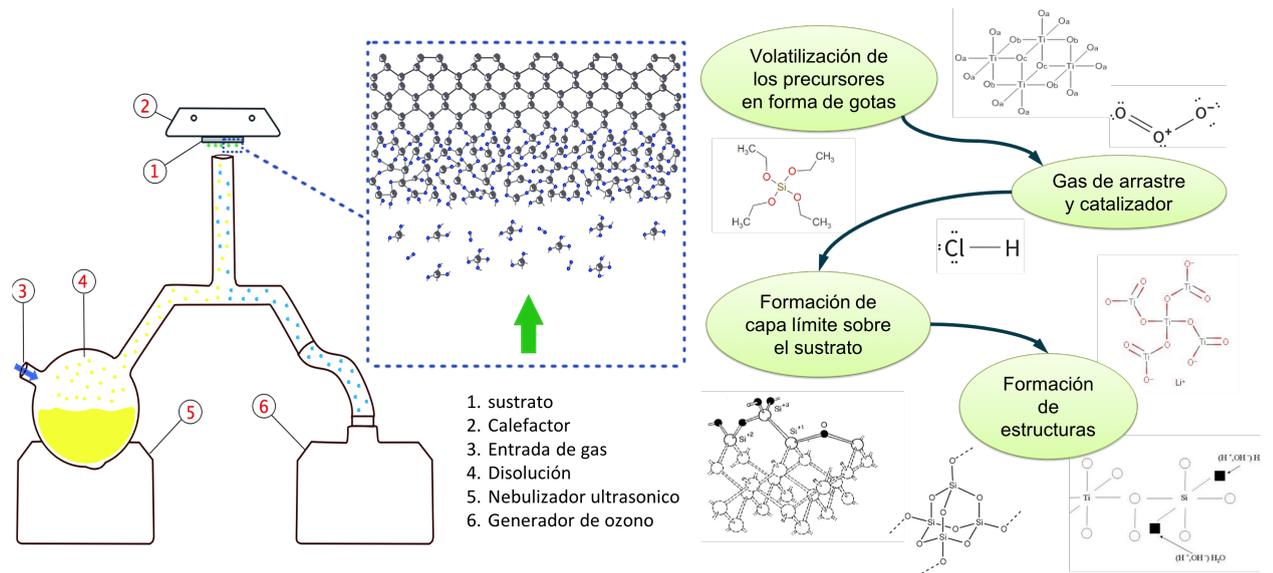


Figura 16: Bosquejo del equipo y el proceso de depósito utilizado para el crecimiento de las películas donde se pueden observar los diferentes componentes del sistema.

del óxido de titanio se probaron tiempos desde 2 a 5 minutos con velocidades de 250-600 mm por minuto y distancias de recorrido de 6 cm.

Posterior al crecimiento individual de los óxidos, se procedió a realizar el depósito alterno de capas, comenzando con la capa de óxido de silicio. También, se realizaron diferentes recocidos con la finalidad de mejorar las características ópticas de las capas obtenidas, variando entre 500 y 800 °C. Los tiempo que se consideraron fueron desde 15, 30, 90 y 120 minutos.

Para obtener los valores de los espesores de la capa de TiO₂ sobre la de SiO₂ se implementó una caracterización por perfilometría mecánica utilizando un perfilómetro KLA-Tecnor D-100 (fuerza aplicada = 0,2 mg). Debido a que después de la primera capa de TiO₂ se observó un crecimiento no uniforme de la segunda capa de SiO₂ se vio la necesidad de realizar un análisis por FTIR utilizando un espectrómetro Nicolet 6700. Con los datos obtenidos se validó la realización de un proceso de recocido a las primeras dos capas con la finalidad de mejorar los depósitos posteriores. Las temperaturas elegidas fueron 500, 600 y 800 °C ya que se esperaba obtener un referente para tomar una temperatura que no variara significativamente las características de las películas ya depositadas pero mejorara la cobertura de los depósitos posteriores.

La espectroscopia ultravioleta-visible es uno de los principales métodos de caracterización que, junto con un modelo de simulación basado en los datos obtenidos por elipsometría espectral, dieron la información necesaria para validar que los crecimientos de las capas fuera de espesores correctos, lo cual se verifica a grosso modo mediante la microscopía electrónica de barrido. Los equipos utilizados son, para la espectroscopia Uv-Vis un espectrofotómetro Lambda 25 Perkin Elmer y para la elipsometría espectral un elipsómetro espectroscópico Horiba CTRL-UNIT. Las capas dobles (SiO₂/TiO₂) o bicapas se crecieron en conjuntos de 1 a 4 capas dobles con la finalidad de realizar diferentes pruebas para diversas longitudes de onda de máxima interferencia, de las cuales se destacan la longitud para el violeta $\lambda = 400$ nm, visible $\lambda = 560$ nm y para el

infrarrojo cercano $\lambda = 1000$ nm.

Las multicapas fueron analizadas para su estructura mediante un difractor Rigaku SmarThLab con CuK_α ($\alpha = 1.54 \text{ \AA}$) con lo cual se corrobora la formación de la estructura del TiO_2 . La morfología lateral de las películas se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F equipado con detector EDS JEOL 840. Las imágenes SEM se procesaron usando el software ImageJ.

9.1 Modelo teórico

Para la parte del modelado de la reflectancia de las capas se consideró el modelo de la matriz de transferencia donde se realizó la modificación adecuada para tomar en cuenta el ángulo de incidencia de la luz ya que algunos equipos de medición requieren de la colocación de las muestras en ángulos menores o iguales a 45° . El desarrollo detallado del programa generado en MATLAB se muestra en el anexo 1 donde se realizan secciones para capas múltiples y capas individuales con parámetros variables como el grosor, índice de refracción (sustrato y capas) y coeficiente de extinción.

En la figura 17 podemos observar los diferentes modelos de distribución sobre los cuales se trabajaron los datos obtenidos por elipsometría espectral. El software utilizado fue el DeltaPsi2 de Horiba el cual realiza un ajuste mediante variación de parámetros. Se consideraron las posibles distribuciones basados en [50] para los depósitos de óxido de silicio y en [76] y [77] para las muestras de óxido de titanio a diferentes temperaturas de recocido, en una sola capa y en capas dobles, donde se considera una distribución simple $\text{C-Si/SiO}_2/\text{TiO}_2$ ya que a mayor número de capas el proceso de ajuste aumenta en tiempo drásticamente debido a las combinaciones posibles de los parámetros para todo el sistema. Tanto para el SiO_2 , TiO_2 y los demás materiales, se probaron diferentes fórmulas de dispersión, resaltando el ajuste Classic para el SiO_2 , New Amorphous para el TiO_2 y el SiO_x , aunque también se consideraron diferentes propuestas provenientes de la literatura, como la utilización del ajuste Tauc-Lorentz [50].

9.2 Aplicaciones de las multicapas

Para probar las aplicaciones de las multicapas se utilizó la adherencia de una capa transparente al visible de material fotoluminiscente, un haluro de cobre, pues, como se menciona en la sección de materiales luminiscentes, estos materiales pueden ser adecuados para lograr una emisión en un amplio espectro.

Se agregaron 0.03 g de cloruro de cobre(I) (CuCl) en 50 ml de metanol junto con 0.5 ml de ácido hipofosforoso (H_3PO_2), posteriormente se colocaron en agitación magnéticas por 5 horas, esto para generar la disolución precursora de $\text{CuCl}/\text{H}_3\text{PO}_3/\text{MeOH}$. Se preparó una disolución de 1 g de (PVP) en 50 mililitros de MeOH y se llevó a agitación mecánica durante 5 minutos. Se colocaron 0.313 g de yoduro de tetrapropilamonio (TPA-I) en 20 ml de metanol y se sometió a agitación durante 5 minutos.

Se mezclaron diferentes proporciones de los precursor de CuCl , yodo y PVP para obtener las emisiones deseadas (rango de $\sim 450\text{-}650$ nm). Las razones tomadas de cada precursor (las más relevantes) se muestran

solución precursora acuosa y el matraz 2 se llenó con 15 ml de un antisolvente, luego se inyectó un flujo de gas nitrógeno de 5 L/min en cada matraz para transportar simultáneamente las nieblas de los matraces producidas por el sistema de nebulización. Se inyectó un tercer flujo central auxiliar de 8 L/min en la cámara de la boquilla para acelerar el flujo de los precursores hacia el sustrato caliente (250 °C) y diluir las gotas para minimizar la coalescencia durante el transporte. Durante el depósito, la boquilla se movió a través del sustrato de vidrio a 5 mm/s, fijando la distancia entre la boquilla y el sustrato en 1 mm. El tiempo total de depósito fue de 75 s.

10 Análisis de resultados

10.1 Análisis de monocapas y multicapas

Para las muestras sobre C-Si, los valores óptimos que se encontraron para el crecimiento del óxido de silicio (tabla 3) fueron los de: $T=425\text{ }^{\circ}\text{C}$, Flujo=11 ml/s para el ozono y el nitrógeno, $d = 2\text{ mm}$ de distancia entre boquilla y sustrato y relación entre precursores de 3:1 . La cobertura buscada del material se logró mediante una velocidad de 350 mm por minuto y un tiempo de 4 minutos con distancias de recorrido de 6 cm para obtener espesores de $\sim 96\text{ nm}$.

De manera similar, los valores óptimos para el crecimiento de la capa de óxido de titanio (tabla 4) son: $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, Flujo de 7 ml/s, $d = 1.5\text{ mm}$ y una relación de 1000:20:4 entre precursores, sin embargo, una mejor cobertura del material se logró mediante una velocidad mayor que la utilizada para el óxido de silicio, de 560 mm por minuto y un tiempo de 3.5 minutos con distancias de recorrido de 6 cm para obtener espesores de $\sim 59\text{ nm}$.

Para verificar que los crecimientos fueran del espesor deseado se utilizó la elipsometría de un solo haz la cuál aproxima el espesor de capas delgadas teniendo una aproximación del índice de refracción de dicha capa, por lo cual está expuesta a errores durante el análisis de los datos que se capturan. Debido a esto, se tiene que complementar con otras técnicas para obtener un valor más preciso del espesor de las capas crecidas.

10.1.1 Perfilometría y elipsometría

Como primera aproximación, en la figura 18 podemos observar la variación en espesor de una capa de titanio donde se muestra que el crecimiento varía dependiendo de la distancia a la parte central de la muestra. Este crecimiento con tal variación es contraproducente ya que la zona de interés se ve reducida y también podría llegar a afectar las propiedades de las capas posteriores. Sin embargo, al colocar primero una capa de óxido de silicio y luego una de óxido de titanio (figura 19) podemos observar que existe una mejor distribución superficial, no obstante el espesor total no se asemeja al espesor deseado que se obtendría con la suma de los espesores de ambas capas ($\sim 155\text{ nm}$). La diferencia entre el espesor calculado para la suma de las dos capas y el espesor real se debe a que la capa de óxido de titanio no crece a la misma razón sobre el sustrato de C-Si que sobre una primera capa de óxido de silicio, atribuido principalmente a que, si bien en los sustratos de C-Si existe una capa nativa de óxido de silicio, ésta no llega a ser mayor a unas cuantas unidades de nanómetros, no afectando así de manera considerable la temperatura en la superficie de depósito a diferencia de la capa de óxido de silicio crecida.

La variación en el espesor para la capa doble también se puede deber, entre otros factores, a la variación en la temperatura sobre la superficie del calefactor y el tipo de flujo que se forma sobre la superficie de depósito.

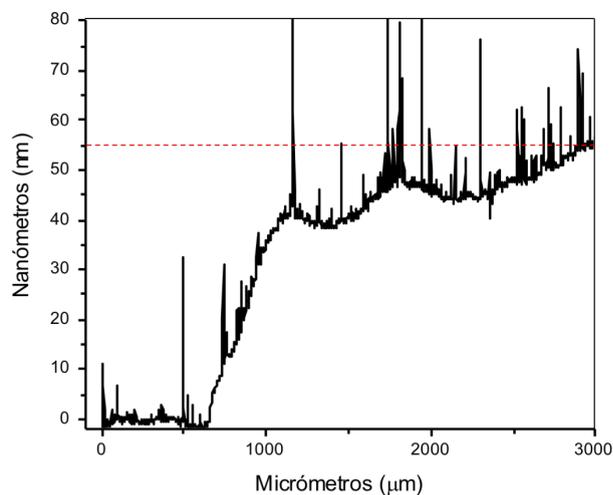


Figura 18: Gráfica de espesor vs distancia dentro de la muestra obtenida mediante perfilometría mecánica a una muestra de óxido de titanio sin recocido. En rojo se muestra el espesor deseado y cómo se aproxima el espesor medido conforme la punta se acerca al centro de la muestra.

10.1.2 FTIR

Al crecer la segunda capa de óxido de silicio, posterior a la primera capa de óxido de titanio, se observó que existía un crecimiento con una gran cantidad de defectos superficiales observables a simple vista sobre las muestras, por lo que, para obtener información sobre los posibles residuos en la superficie de la primera bicapa se obtuvieron los espectros FTIR mostrados en la figura 20. En general, podemos observar los principales picos referentes a los enlaces entre los átomos de silicio-oxígeno (1105 y 466 cm^{-1}) [78], titanio-oxígeno (480 cm^{-1}) y titanio-oxígeno-silicio (957 cm^{-1}) [79] los cuales se consideran dentro de lo esperado. Sin embargo, podemos observar que sobre la primera capa de óxido de titanio existe señal de posibles residuos atribuidos a los diferentes subproductos que se pudiesen formar durante el proceso de depósito. Es por ello que se optó por un tratamiento térmico, basados en la literatura [9], a temperatura de 500 , 600 y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos.

Sin embargo, con la finalidad de realizar el crecimiento de las multicapas de manera secuencial, se optó por hacer los recocidos dentro del sistema de depósito, el cual cuenta con una temperatura máxima de 650°C por cuestiones de seguridad, y el recocido a 800°C se realizó de manera externa en una mufia. Para lograr que los depósitos de las capas fueran llevadas a cabo en un menor tiempo, se tomaron tiempos bajo de recocido de 15 minutos, los cuales mostraron ser suficiente para poder eliminar cualquier residuo de los precursores sobre las multicapas.

Los grupos residuales sobre la capa después del tratamiento térmico eran la causa habitual de la superficie hidro-fóbica a la que se atribuyen los defectos en capas superiores, por lo tanto, se encontró que la idea del tratamiento térmico propuesto era eficaz para eliminar los grupos residuales. Es de notar que después de los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se encontró nuevamente señal de grupos residuales. Utilizando esta técnica de recocido entre capas

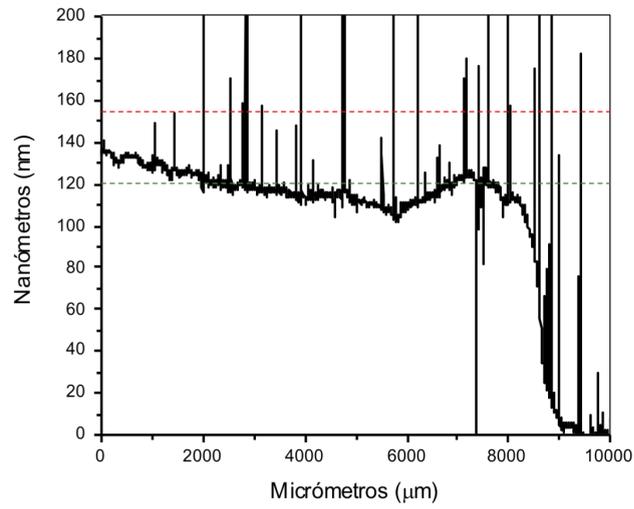


Figura 19: Gráfica de espesor vs distancia obtenida mediante perfilometría mecánica a una muestra de capa doble o bicapa ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) sin recocido. En rojo se muestra el espesor deseado y en verde el espesor promedio medido (~ 120 nm).

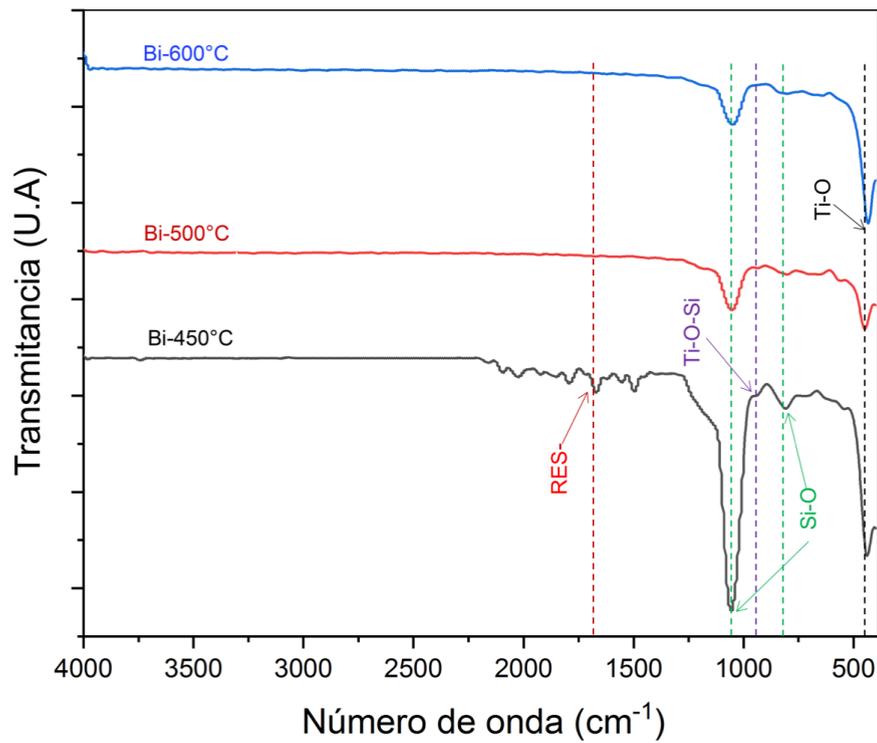
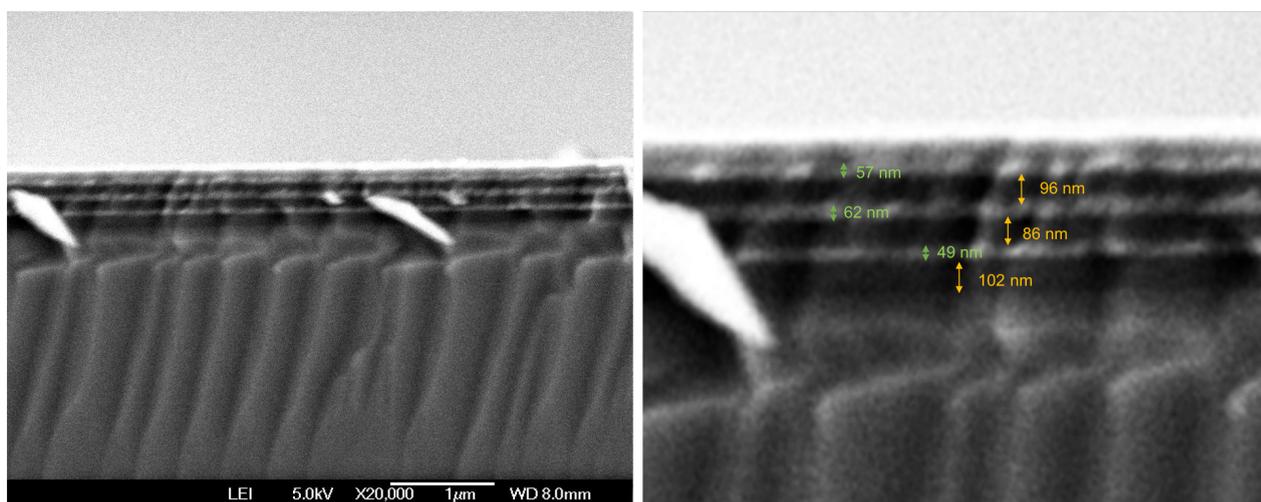


Figura 20: Espectro de FTIR obtenido de los crecimientos de capas dobles a diferente temperatura de recocido. En negro (Bi-450°C) capa doble sobre C-Si a 450°C, análisis posterior al depósito de la capa de óxido de titanio, en rojo (Bi-500°C) capa doble sobre C-Si con recocido a 500°C, en azul (Bi-600°C) capa doble sobre C-Si con recocido a 600°C,



(a) Micrografía tomada.

(b) Análisis mediante software.

Figura 21: Micrografías de las multicapas con recocido a 800°C y los resultados del análisis mediante software.

dobles, se fabricaron las estructura de pilas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a diferentes espesores y tratamientos térmicos.

10.1.3 Análisis por SEM

En las figuras 21 y 22 , podemos observar los resultados del análisis por microscopía electrónica de barrido a diferentes muestras donde el espesor de las películas se propuso para cumplir con la regla del cuarto de onda para una longitud de onda de $\lambda = 560 \text{ nm}$ (56 nm para TiO_2 y 96 nm para SiO_2). La primera imagen (figura 21) es el resultado obtenido para una muestra con recocido a 800 °C de 3 capas dobles, podemos observar que se formaron las capas deseadas y, las capas de óxido de silicio, al igual que el sustrato de silicio, se muestran con tonos más oscuros que las capas de oxido de titanio debido a que las imágenes se tomaron mediante electrones retrodispersados. Se puede notar que el espesor de las capas no difiere significativamente entre las de la misma especie, lo cual se aproxima mediante un programa de procesamiento digital de imágenes (ImageJ) tomando un promedio de las mediciones.

La segunda imagen (figura 22) es el resultado obtenido para una muestra con recocido a 500 °C de 4 capas dobles, podemos observar que se formaron las capas deseadas y, de igual manera que en la figura 21, las capas de óxido de silicio, al igual que el sustrato de silicio, se muestran con tonos más oscuros que las capas de oxido de titanio. Los espesores de las capas obtenidos mediante un promedio en las aproximaciones por análisis a través de software son una aproximación que no refleja el verdadero comportamiento de los espesores reales a lo largo de toda la zona de depósito, ya que los cortes realizados de manera mecánica generan un plano de corte con múltiples defectos que afectan la superficie a analizar.

En la figura 23a podemos observar una muestra de capas múltiples la cual fue crecida con la finalidad de obtener reflectancia en longitudes de onda del infrarrojo cercano ($\lambda = 1000 \text{ nm}$, $\sim 100 \text{ nm}$ para el TiO_2 y $\sim 1600 \text{ nm}$ para el SiO_2). Se observa que existe una mayor diferencia en el espesor entre capas del mismo

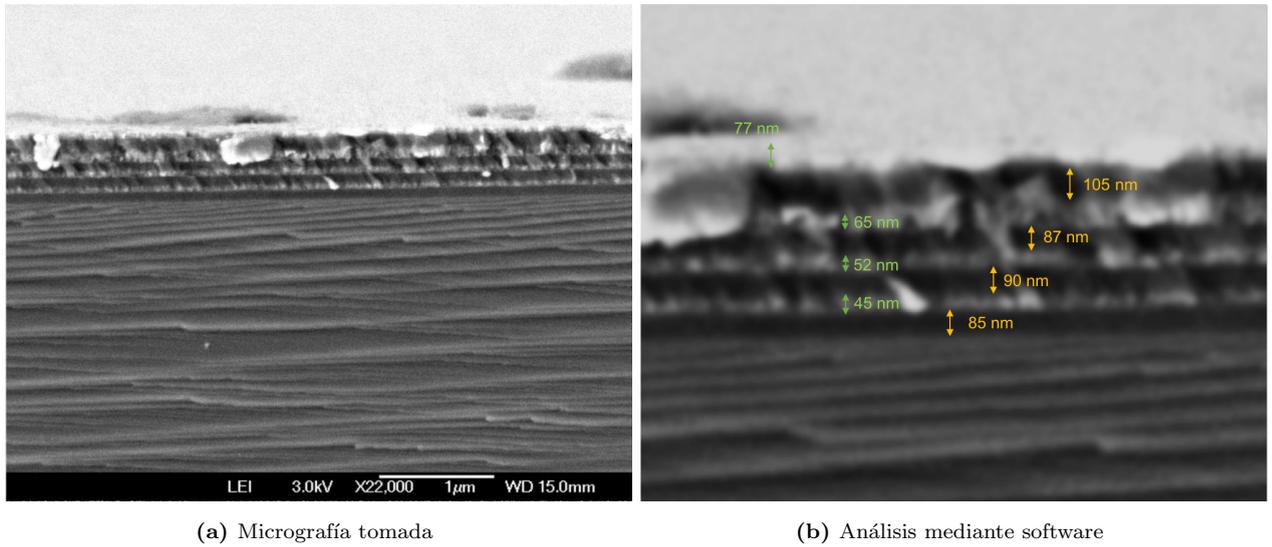


Figura 22: Micrografías de las multicapas con recocido a 500°C y resultados del análisis realizado mediante software.

material y que la capa del óxido de titanio se distribuye de manera menos uniforme con forme la capa se hace más gruesa observando la formación de lo que serían estructuras porosas [77]. En la figura 23b se muestra el resultado del análisis por EDS realizado en la muestra donde podemos observar elementos como oro y paladio, debido a que se utilizó una capa de dichos materiales para facilitar el análisis ya que como se menciona los óxidos utilizados son dieléctricos. Podemos observar la aparición de silicio, titanio, oxígeno y carbono en menor cantidad, donde el carbono se esperaba por la contaminación a la que estuvieron expuestas las muestras ya que no se tuvieron resguardadas bajo atmósfera controlada. El análisis por EDS solo se realizó a esta muestra ya que, por el espesor, en las primera pruebas se complicó la obtención de los datos.

10.1.4 Análisis por XRD

En la figura 24 podemos observar una comparación entre distintos crecimientos del oxido de titanio, sobre vidrio y sobre los crecimientos de las capas de óxido de silicio con distintos recocidos a diferentes temperaturas. La finalidad de esta comparación es el observar la formación preferencial del óxido de titanio dependiente de la temperatura de recocido y corroborar la fase amorfa en el óxido de silicio. Dichas muestras se analizaron posteriormente por elipsometría para poder relacionar los cambios en el índice de refracción con las fases presentes. Observamos que existe una orientación preferencial del óxido de titanio sobre las capas de óxido de silicio, la cual se atribuye en parte a la influencia del sustrato, con lo que no se aprecia una fase clara del tipo anatasa (A) o rutilo (R) en los crecimientos sobre C-Si pero sí en el crecimiento sobre vidrio, ya que el vidrio no posee una estructura definida.

En la muestra del crecimiento sobre vidrio (Vi-TiO₂) podemos observar los picos característicos definidos par la estructura tipo anatasa [80], con lo que mediante un análisis comparativo podemos observar que en

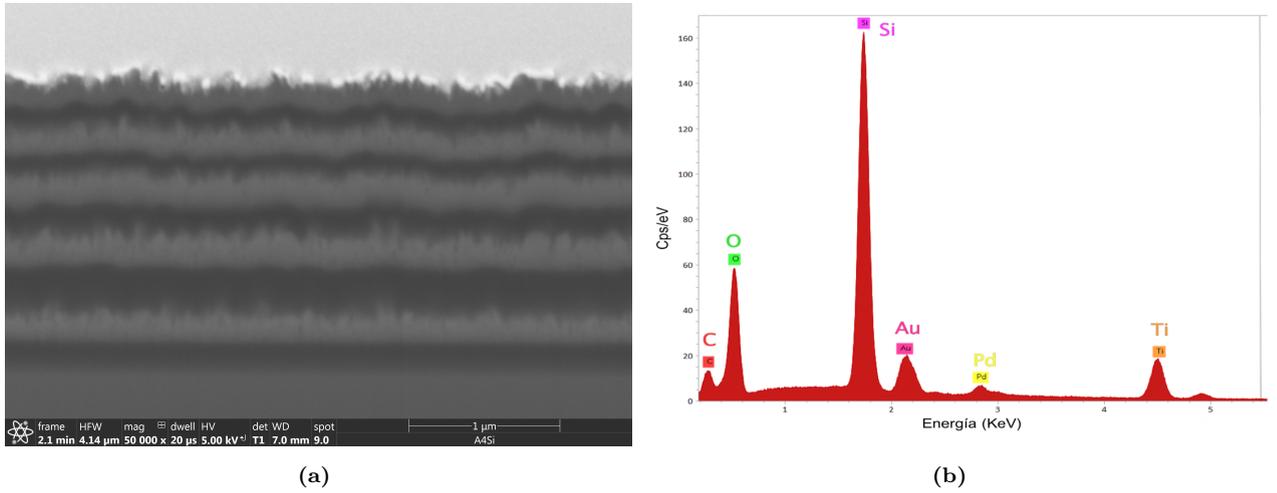


Figura 23: a) Microscopía de capas con espesor orientado para $\lambda = 1000$ nm ($d_{SiO_2} \sim 180$ nm, $d_{TiO_2} \sim 110$ nm), b) Resultados de análisis por EDS sobre las multicapas.

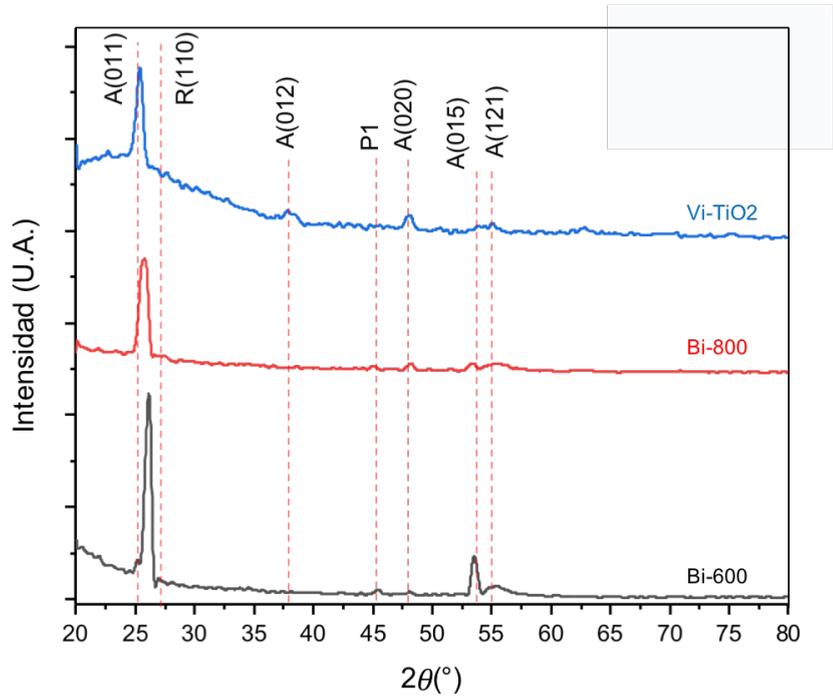


Figura 24: Difractograma obtenido mediante ángulo rasante para analizar la formación de las diferentes estructuras cristalinas del TiO_2 sobre vidrio (ViTiO₂), capa doble sobre C-Si con recocido a 600°C (Bi600) y capa doble sobre C-Si con recocido a 800°C.

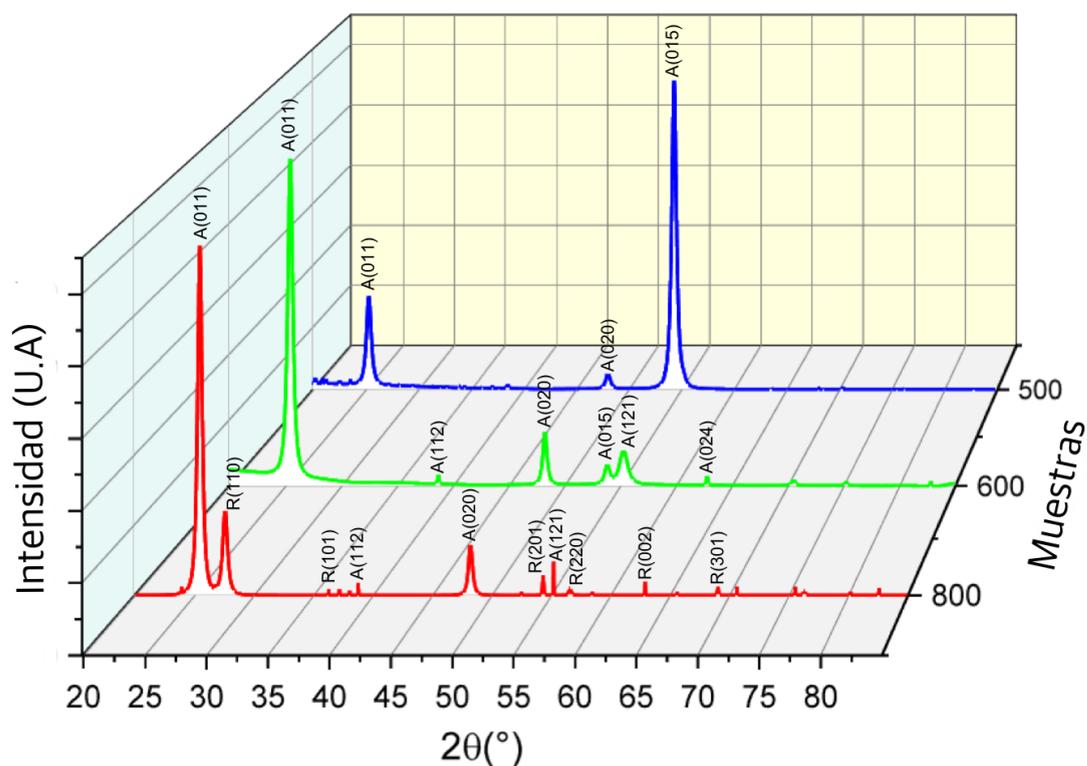


Figura 25: Difractograma obtenido mediante ángulo rasante para analizar la formación de las diferentes estructuras cristalinas del TiO₂ sobre 4 multicapas a 500°C (500), 600°C (600) y 800°C (800)

ciertos picos del difractograma obtenido para la muestra con recocido a 600°C (Bi-600), existe la posible formación de una fase anatasa orientada de tal manera que desplaza sus picos característicos (monoclínica) [81] debido a la deformación por tensión o por preferencia de dirección de crecimiento. De manera similar con la muestra con recocido a 800°C (Bi-800) la cual no define una estructura pero asemeja a una distribución tipo tetragonal [82]. Esto se complementa con resultados estudiados en la literatura donde, dependiendo del tipo de sustrato y método de crecimiento, el TiO₂ puede llegar a tomar una dirección y estructura preferencial de crecimiento [83, 84].

Aunque algunos autores afirman que es necesario un recocido a altas temperaturas después del proceso de depósito, esto puede resultar contraproducente si el material no cambia de fase cristalina por completo, como suele suceder con el óxido de titanio, ya que existen una gran número de fases intermedias que podríamos llegar a obtener mediante el método de recocido. Al obtener una mezcla de fases, no es fácil controlar la relación que se debe tener entre el espesor y la longitud de onda de máxima reflectancia, con lo cual puede no ser propicio un recocido a temperaturas que generen dicho cambio de fase. El óxido de silicio, por su parte, se mantiene amorfo, por lo que solo nos centramos en los cambios respecto al óxido de titanio.

Como se observa en la figura 25, para un mayor número de capas, las características de preferencia siguen persistiendo aún a recocidos de 500°C, sin embargo, después de un recocido a una temperatura de 600°C

la influencia deja de ser tan notoria y predomina la fase anatasa en el depósito. Sin embargo, se observa la presencia de fase rutilo mezclada con anatasa cuando se realiza un recocido a 800°C, lo cual nos da una referencia de temperatura de recocido que no es conveniente utilizar ya que, como se menciona, la mezcla de fases puede resultar contraproducente.

10.1.5 Elipsometría espectral y modelado teórico

Para obtener los valores de los índices de refracción de cada capa se analizaron los crecimientos sobre C-Si del óxido de silicio y titanio de manera individual. El análisis de multicapas se vuelve cada vez menos preciso entre más capas o defectos se agreguen al modelo debido al número de variables e iteraciones que el programa de ajuste tiene que realizar, por lo tanto, como ya se mencionaba, se realiza una aproximación del comportamiento en reflectancia de multicapas simples y se da un ejemplo de ajuste de capa dobles a modo de comparación.

Los resultados de los diferentes ajustes para el índice de refracción y coeficiente de extinción para diferentes temperaturas de recocido se dan en las figuras 26-28, donde se pueden observar los espectros calculados para cada uno de los materiales utilizados en la formación de las capas múltiples y el sustratos.

En la figura 26 podemos observar el comportamiento aproximado del índice de refracción del óxido de silicio con respecto a la temperatura de recocido. Se observa que el índice de refracción aumenta respecto a la temperatura. El método de depósito afecta el índice de refracción para este tipo de material, como se menciona en [85], explicando así las posibles diferencias en comportamiento que se puedan tener con respecto a otros modelos ajustados o mediciones en otros sistemas. Sin embargo, una posible explicación al comportamiento fuera de lo esperado del óxido de silicio es que puede existir una relación no estequiométrica durante la formación de la capa de SiO₂, teniendo así un compuesto tipo SiO_x (con x entre 0 y 2). Este comportamiento no estequiométrico puede deberse a que no se logra una completa oxidación del silicio depositado dando lugar a capas con índice de refracción ligeramente más alto que el índice de refracción del SiO₂. Pueden existir dos formas de evitar este tipo de inconvenientes en el índice de refracción de este material, una se da si se aumenta el flujo de ozono, ya que este actúa como oxidante sobre la capa de silicio y la otra es mediante tratamiento térmico a las capas de óxido de silicio, sin embargo, para poder optimizar el proceso de depósito y la energía utilizada, es preferible realizar un aumento en el flujo del ozono para futuros depósitos.

[86]

El índice de refracción del óxido de titanio, en contra de lo esperado respecto al cambio de fase cristalina por la temperatura, a altas temperaturas de recocido (800°C) presentó un ajuste mejor para índices de refracción bajos respecto al previsto en su fase rutilo ($n \sim 2.7$ nm para $\lambda = 623$ nm), sin embargo, ya se tiene reporte de este fenómeno en la literatura de este tipo de comportamientos en el índice de refracción [87] en películas delgadas con mezcla de fases cristalográficas [88], corroborando los resultados obtenidos mediante elipsometría. Esto se debe a que, en el modelo elipsométrico de capas simples se puede contemplar distintos

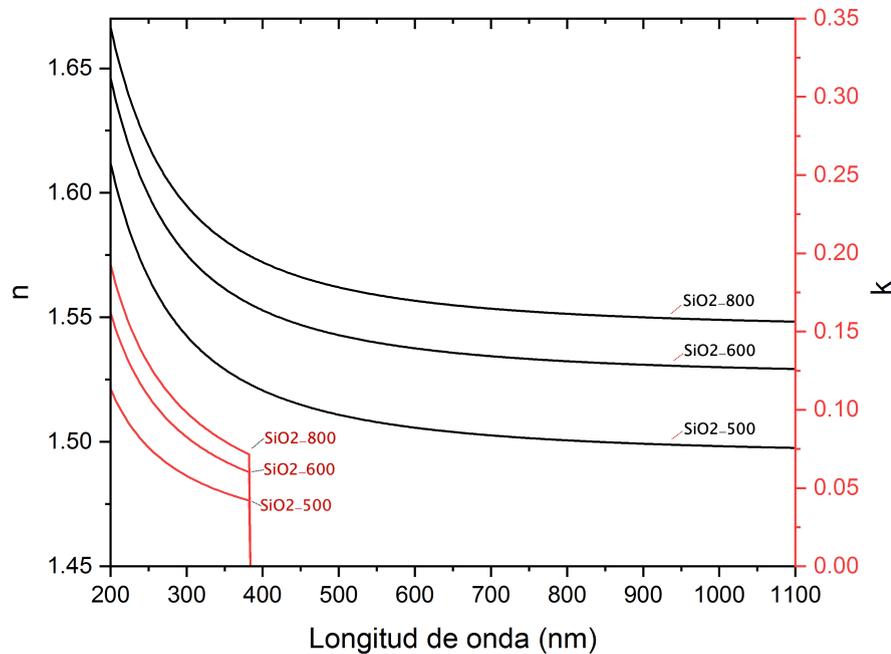


Figura 26: Gráfica del comportamiento del índice de refracción del óxido de silicio y su variación con la temperatura según el modelado de los resultados elipsométricos.

materiales dentro de una misma capa, sin embargo, realizar este modelo para la reflectancia de forma teórica resulta mucho más complicado ya que no se tiene una clara distribución de las fases sobre el volumen de interés. El análisis elipsométrico nos da un índice de refracción total de la capa el cual incluye la mezcla del índice de ambas fases, con la finalidad simplificar el estudio de las multicapas [89].

Por otra parte, el índice de refracción y coeficiente de extinción del sustratos de C-Si (figura 28), no cambia conforme a las diferentes temperaturas de recocidos, y es por ello que se mantiene con la misma distribución durante todos los modelados realizados. El vidrio, de manera similar, no cambia en índice de refracción ya que no se realizaron tratamientos térmicos a las multicapas crecidas en vidrio debido a que este sustrato no resiste cambios mayores a 600°C sin llegar a fracturarse o reblandecerse.

10.1.6 Uv-Vis

En la figura 29 podemos observar el modelo teórico de la reflectancia utilizando los valores para el índice de refracción obtenidos mediante elipsometría en donde se toman aquellas distribuciones de índice de refracción y coeficiente de extinción de valores más distanciados entre capas (SiO2-500, TiO2-500). Se observa el comportamiento progresivo de la reflectancia al incrementar el número de capas dobles donde se destaca, además del incremento en la periferia de la máxima longitud de onda, la presencia de interferencia destructiva en la zona externa debido al incremento en capas dobles. Se observa que con estos valores idealmente se puede llegar a obtener una reflectancia mayor al 97% con solo 7 capas dobles.

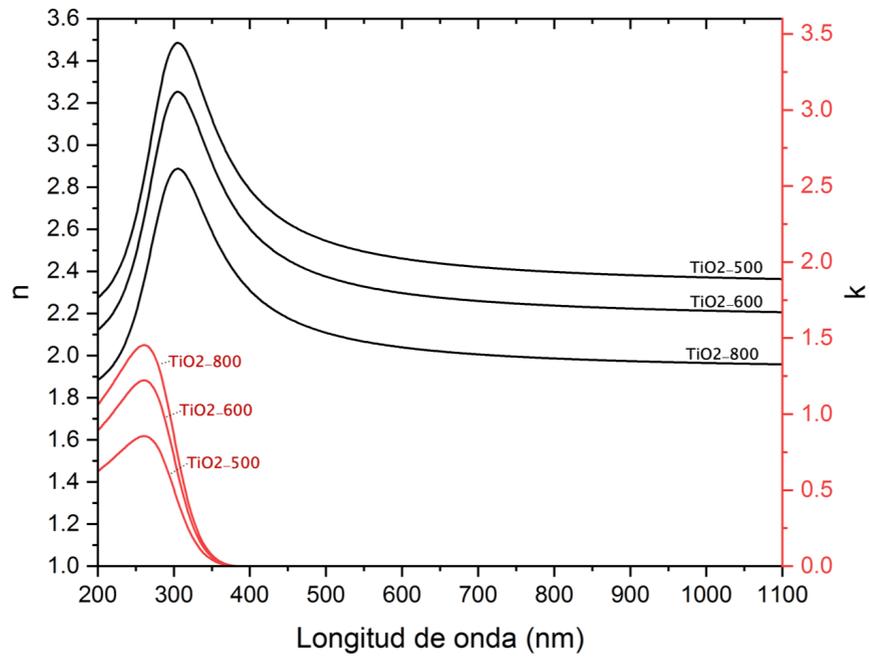


Figura 27: Gráfica del comportamiento del índice de refracción del óxido de titanio y su variación con la temperatura según el modelado de los resultados elipsométricos

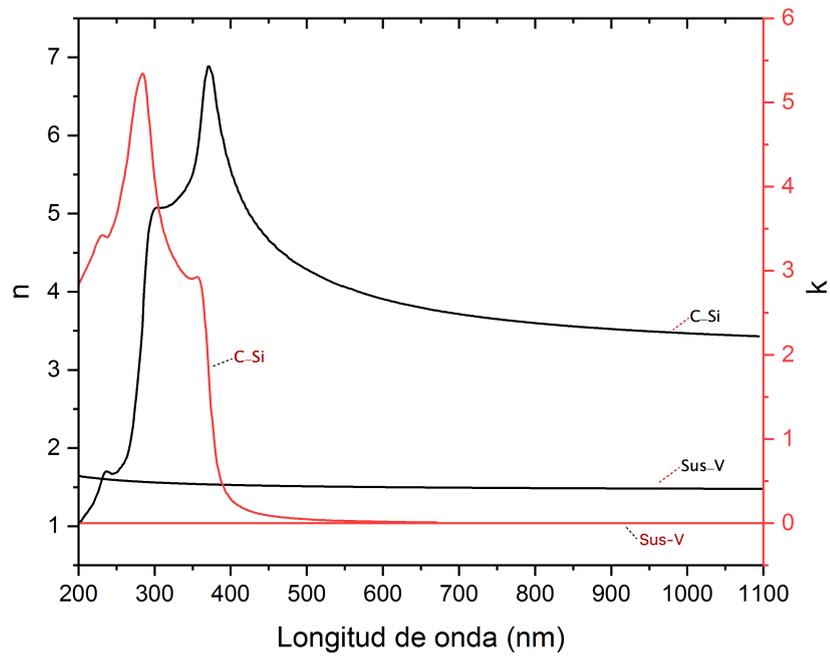


Figura 28: Gráfica del comportamiento del índice de refracción de los sustratos utilizados en el modelado elipsométrico,

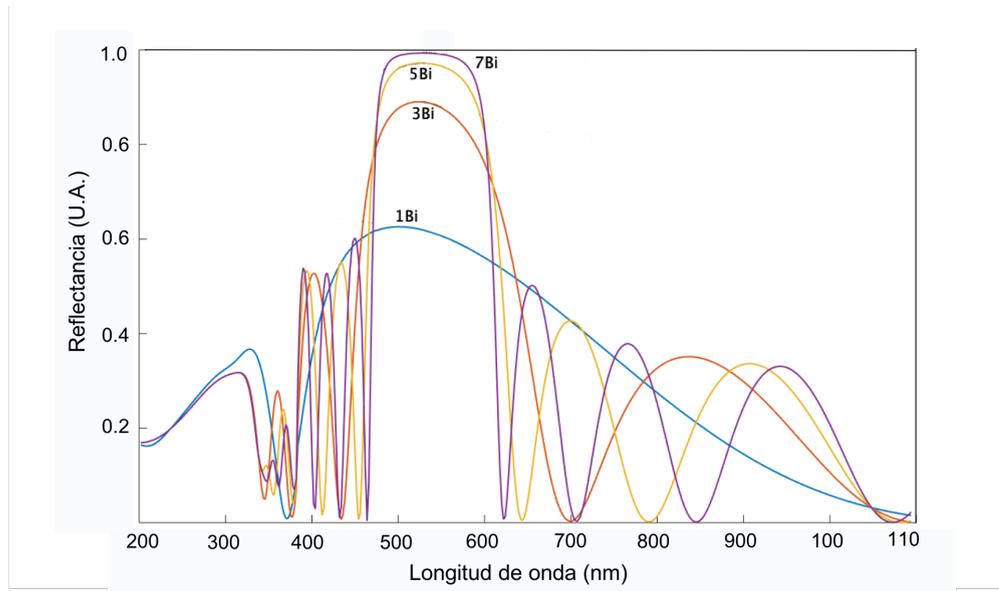


Figura 29: Modelo teórico de reflectancia obtenido para una longitud de onda central de $\lambda = 560$ nm, con espesores en capas de 59 nm para las capas de TiO_2 y de 96 nm para las de SiO_2 .

En la figura 30 podemos observar el caso donde la primera capa depositada es la de óxido de titanio mostrando la diferencia principal de cuando se introduce primero la capa del óxido de silicio (figura 29). Ambos modelos muestran un incremento de la reflectancia conforme se aumenta el número de capas dobles, sin embargo, el modelo de la figura 30 necesita un número mayor de capas para lograr equiparar los resultados del primero modelo descrito.

Un resultado relevante del modelado se obtiene en la figura 31 donde se observa el comportamiento de la reflectancia dependiente del ángulo de incidencia de la luz sobre las multicapas. Se reconoce un corrimiento al azul, es decir, hacia longitudes de onda menores conforme el ángulo aumenta, esto para un espejo centrado en el visible ($\lambda = 560$).

En la figura 32 se observa una comparación entre los valores teóricos (naranja) y los obtenidos experimentalmente (azul) para 4 multicapas, o capas dobles centradas en el visible con recocido a 500°C . Esta muestra es la misma analizada en la figura 22, sin embargo, la película no tiene una distribución completamente uniforme por lo que no se puede asegurar que ambos análisis de la misma muestra se hicieron sobre la misma área o secciones. No obstante se toma en cuenta la variación de valores en espesor obtenidos por el análisis de imagen lo que nos da una explicación respecto a las notables diferencias entre modelo teórico y experimental, aunado al hecho de que el análisis de reflectancia se realiza sobre un área mucho mayor que el de microscopía.

En la figura 33 podemos observar la comparación entre el modelo teórico y experimental para recocidos de 600°C entre dobles capas. Se observa que, a diferencia del modelado de resultados a 500°C , encontramos una relación más cercana entre el modelo teórico y experimental, lo que significa que esta temperatura de recocido propicia una mejor distribución superficial de las capas de óxido de titanio, al no tener tantas

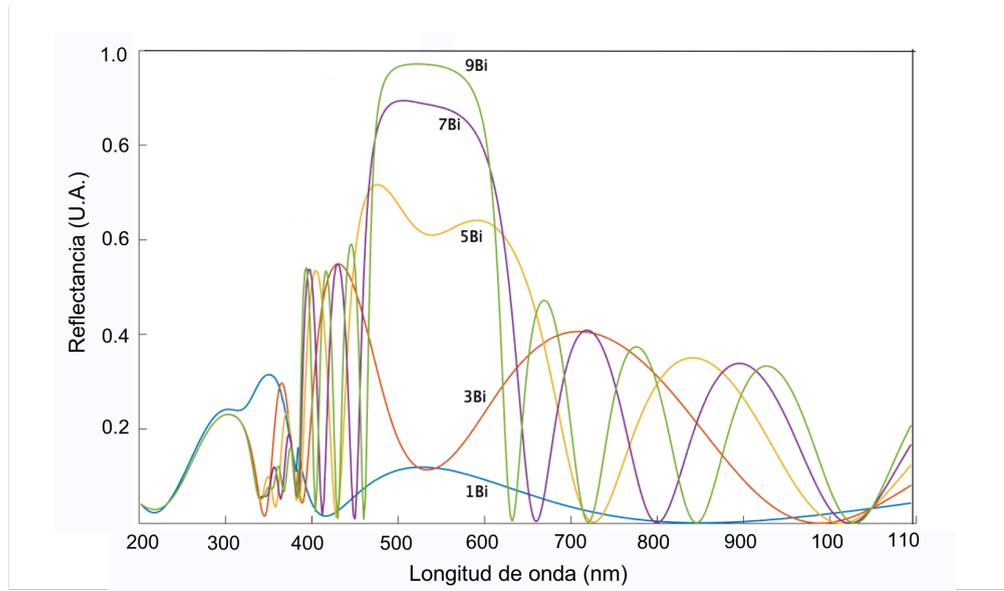


Figura 30: Modelado del comportamiento de la reflectancia para múltiples capas dobles comenzando por el óxido de titanio.

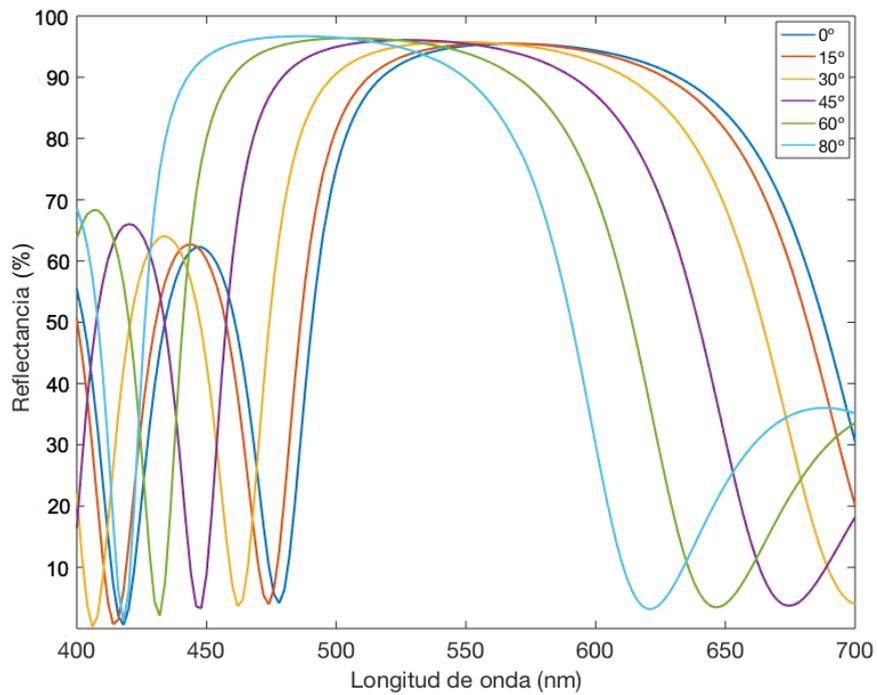


Figura 31: Modelo del corrimiento en reflectancia debido a la diferencia en el ángulo de incidencia de la luz para 4 capas múltiples centradas en el visible.

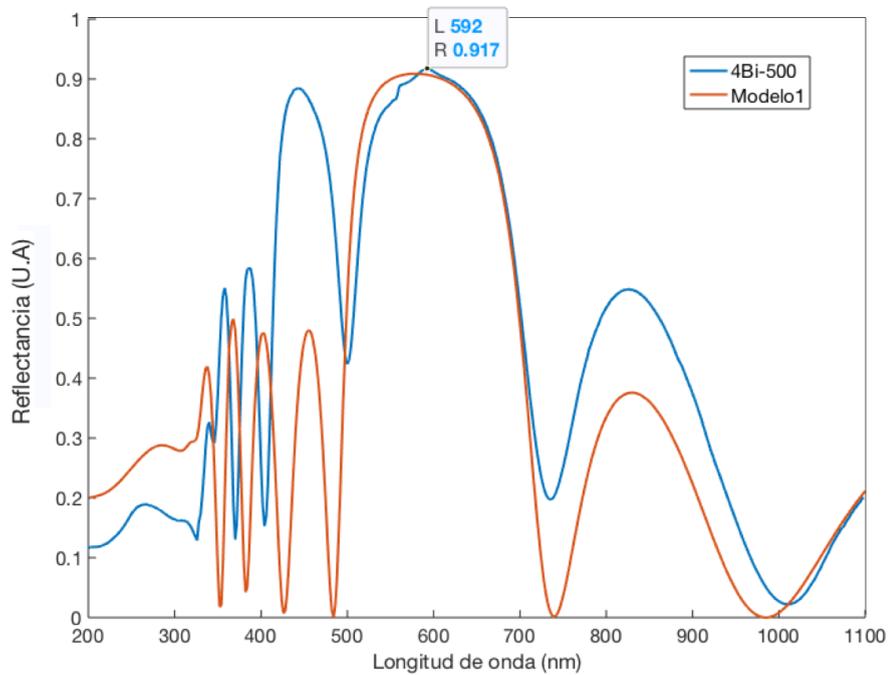


Figura 32: Comparación de reflectancia entre el modelo teórico y experimental para las muestras con recocido a 500°C, 4 capas dobles para longitudes de onda en el visible.

variaciones en el área de análisis por reflectancia.

En la figura 34 se observa la comparación entre modelo teórico (azul) y experimental (naranja) para 4 capas dobles centradas en el visible con recocidos a 800°C. Podemos notar que existe un cambio considerable entre el comportamiento de los resultados con el recocido a esta temperatura con respecto a los realizados a 500 y 600 °C, esto se debe principalmente al cambio considerable en el índice de refracción calculado por elipsometría, donde dicho perfilado de la longitud central se da solo si los índices de refracción entre el óxido de silicio y de titanio se acercan en valor de manera notable ($n_{SiO_2} \sim n_{TiO_2}$). el tipo de picos o distribución de la reflectancia la podemos observar en la literatura [88] y se debe justamente a la proximidad que tienen los índices de refracción de las capas de óxidos, es decir, entre menor sea la diferencia mayor agudos son los picos en el análisis por reflectancia [88]. La menor diferencia entre dichos valores se puede deber al cambio en la fase cristalina del óxido de titanio ya que a esa temperatura existe una notable mezcla de fases cristalinas sobre las películas y también a la densificación de la capa debido al cambio de esta. Esto no implica que la película de óxido de titanio disminuya en sí el valor de su índice de refracción, sino más bien que existe una distribución interna de las fases que puede afecta la reflectancia a modo que parece que el valor total del índice de refracción de la capa tiende a ser menor.

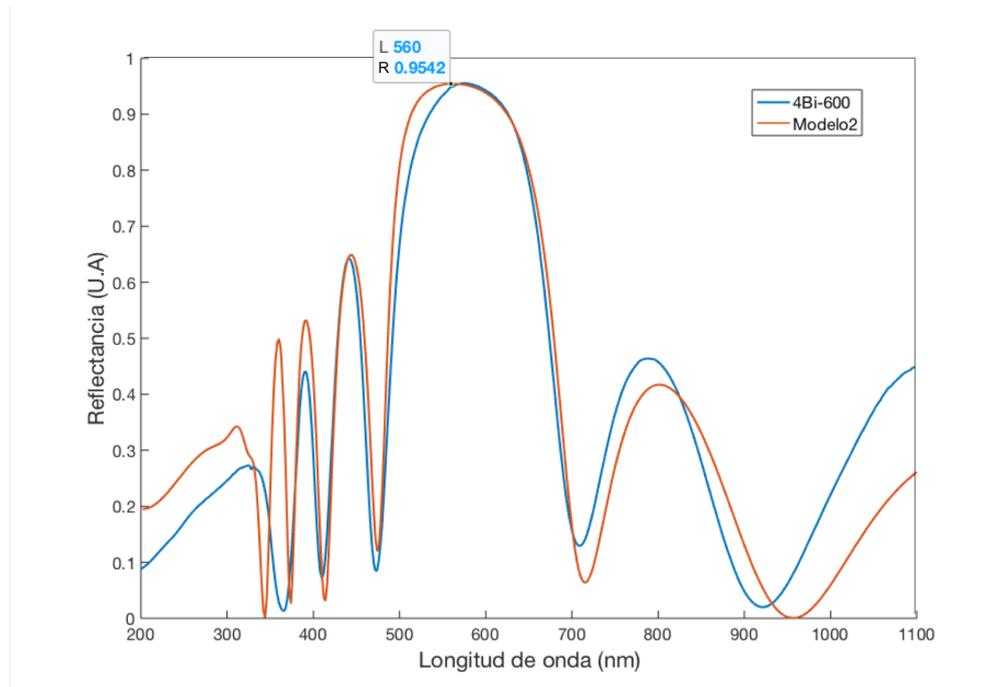


Figura 33: Comparación entre modelo teórico y experimental para 4 capas dobles con recocidos de 600°C con longitud de onda centrada en el visible.

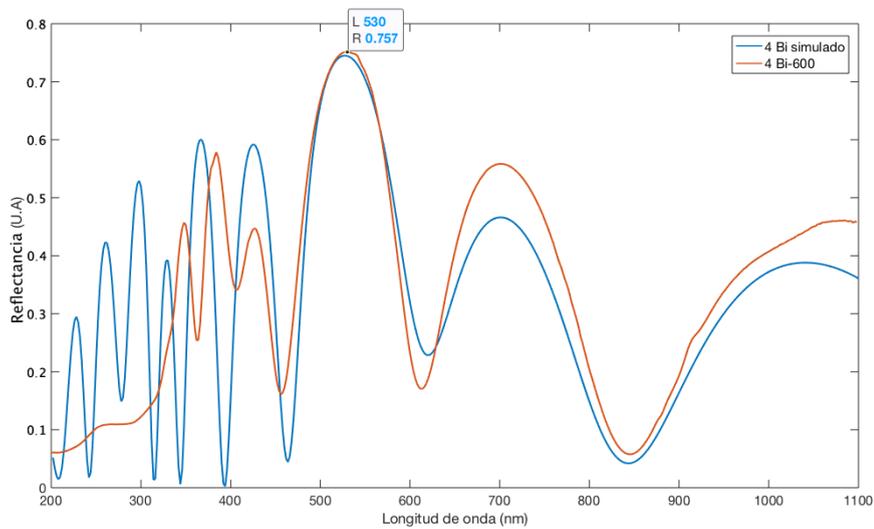


Figura 34: Comparación entre modelo teórico y resultado experimental de 4 multicapas con recocidos a 800°C con longitud de onda centrada en el visible.

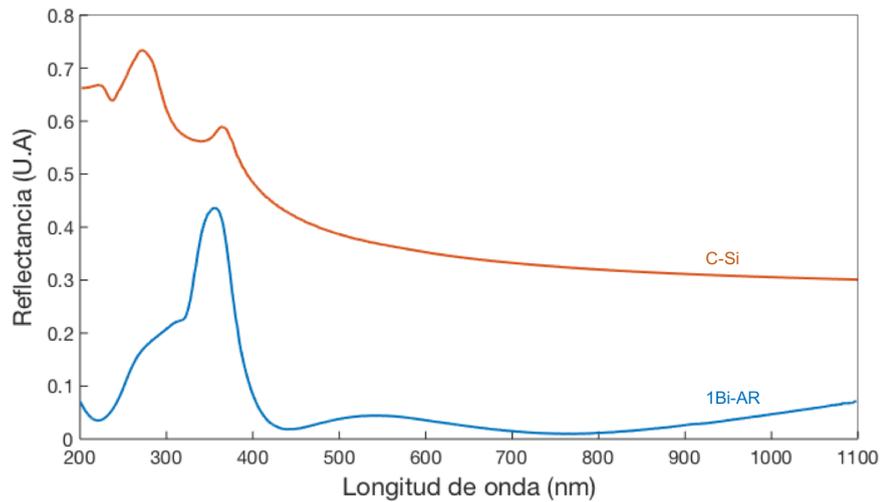


Figura 35: Resultados de reflectancia obtenidos para el C-Si (naranja) y el C-Si con una capa de óxido de titanio y silicio en su superficie (C-Si/TiO₂/SiO₂, azul) a modo de capa antirreflejante.

10.2 Aplicaciones de las multicapas

Una primera aplicación práctica de las capas de óxido de silicio y titanio se muestra en la figura 35 donde se observa una comparación entre la reflectancia de un sustrato de C-Si (naranja) y el obtenido del sustrato con una capa doble depositada en su superficie C-Si/TiO₂/SiO₂ (azul), en la cual podemos observar una notable diferencia en la zona de la longitud de onda visible e infrarrojo cercano donde la aplicación de la capa funciona a modo de capa antirreflejante.

Como segunda aplicación, en la figura 36 podemos observar diferentes depósitos sobre vidrio que se realizaron utilizando los resultados obtenidos para el crecimiento de multicapas sobre C-Si. El ajuste que se tuvo que realizar fue referido al tiempo de depósito ya que al ser más grueso el sustrato de vidrio que el de silicio, aunado a la diferencia en el coeficiente de conductividad térmica, se necesitaba de un lapso más prolongado entre depósitos para lograr que la temperatura se homogeneizara sobre la superficie. Los recocidos fueron a temperatura de 500°C la cual se consideró una temperatura adecuada para evitar el reblandecimiento del sustrato. En la figura se observa el comportamiento del pico central para 4 muestras distintas dependiendo de la longitud de onda de interés. En azul se observa el pico para un filtro centrado en la región del violeta (dos capas dobles) , el cual se complementa con la imagen mostrada en la figura 37b, donde se observa la reflexión de la luz en azul y violeta. En amarillo se observa el pico para un filtro centrado en la región del visible (7 capas dobles), el cual se complementa con la imagen mostrada en la figura 37a, donde se observa la reflexión de la luz blanca y la transmisión de la luz violeta. En naranja podemos observar el pico para un filtro centrado en la región del rojo (5 capas dobles), el cual se complementa con la imagen mostrada en la figura 38a, donde se observa parte de la reflexión de la luz en el rojo y visible. En morado se observa el pico para un filtro centrado en la región del infrarrojo cercano (2 capas dobles), el cual se complementa con la imagen mostrada en la figura 38b, donde se observa, debido a su anchura, parte

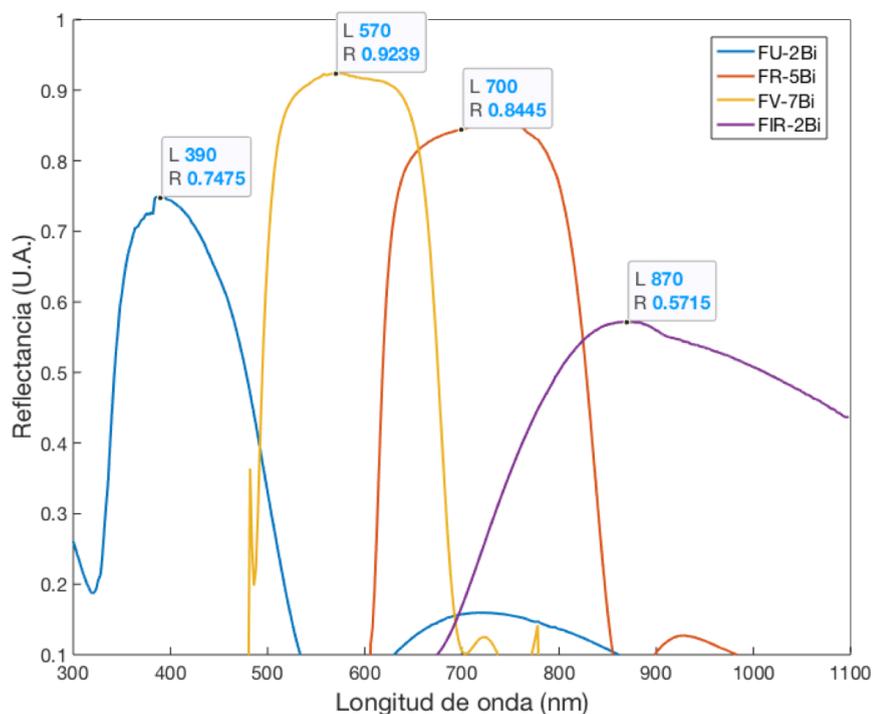


Figura 36: Gráfica de valores normalizados de los datos experimentales obtenidos para la reflectancia de crecimientos sobre vidrio de multicapas. 2 capas dobles $\lambda = 390$ nm (azul), 7 capas dobles $\lambda = 570$ nm (amarillo), 5 capas dobles $\lambda = 700$ nm (naranja) y 2 capas dobles $\lambda = 870$ nm (morado)

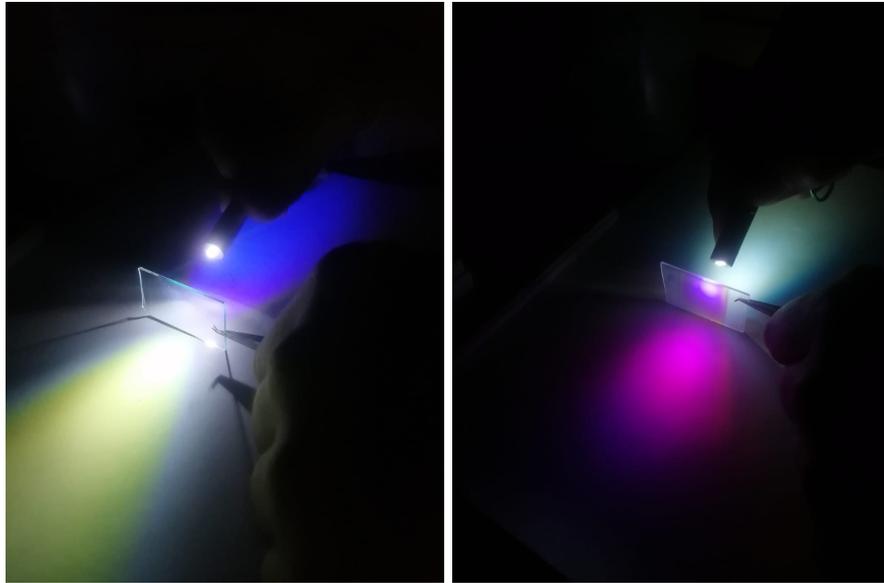
de la reflexión de la luz visible.

10.2.1 Efectos de las multicapas en materiales luminiscentes

En la figura 39 se observan los diferentes espectros de la absorción y emisión de los haluros de cobre obtenidos mediante la variación en la razón en composición de las disoluciones precursoras utilizadas. Se pueden obtener diferentes espectros de emisión y excitación, diferentes longitudes de onda centrales dependiendo de la composición de las disoluciones. Sin embargo, las longitudes de excitación rondan los 300 nm y la emisión solo se ve confinada a longitudes de onda del visible.

En la figura 40a podemos ver como cambia el color de la emisión en la muestra debido a que cambia el pico central de emisión haciendo más intensa la visualización de dicho pico. El CuI genera emisión la cual se puede modificar por las inserciones de Cl y el uso de PVP como ligando orgánico, con lo que se comprueba su viabilidad para realizar pruebas en los materiales de multicapas depositados. En la figura 40b se observan diferentes muestras con la relación seleccionada para las pruebas sobre multicapas la cual es la referente a la prueba H-P4 en 39. Se seleccionaron estos valores ya que la emisión abarca gran parte del espectro visible con lo cual se puede identificar más fácilmente la interacción que tiene la emisión con las multicapas base.

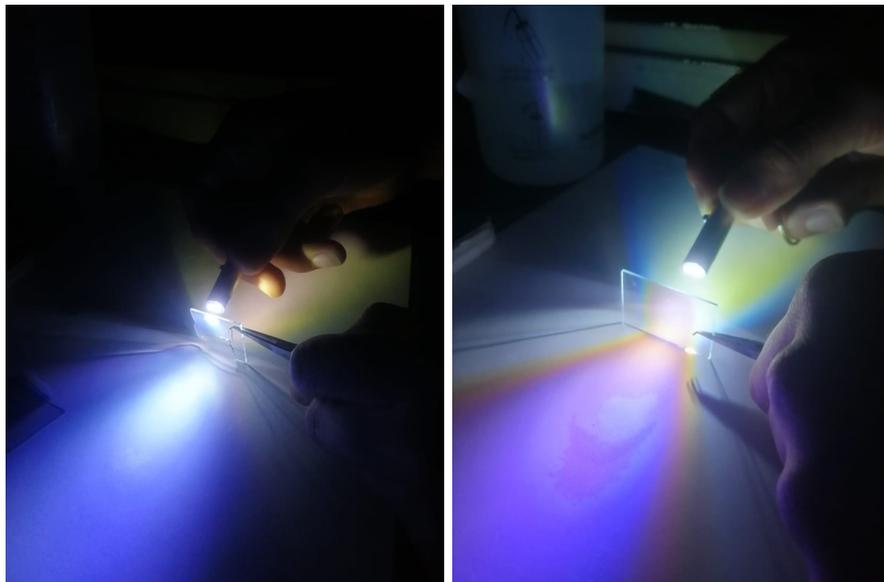
Los espectros de excitación y emisión del conjunto multicapas/haluros se observa en la figura 41 donde



(a)

(b)

Figura 37: Fotografías de los filtros para a) violeta y b) visible.



(a) A

(b) B

Figura 38: Fotografías de los filtros para a) rojo y b) infrarrojo cercano.

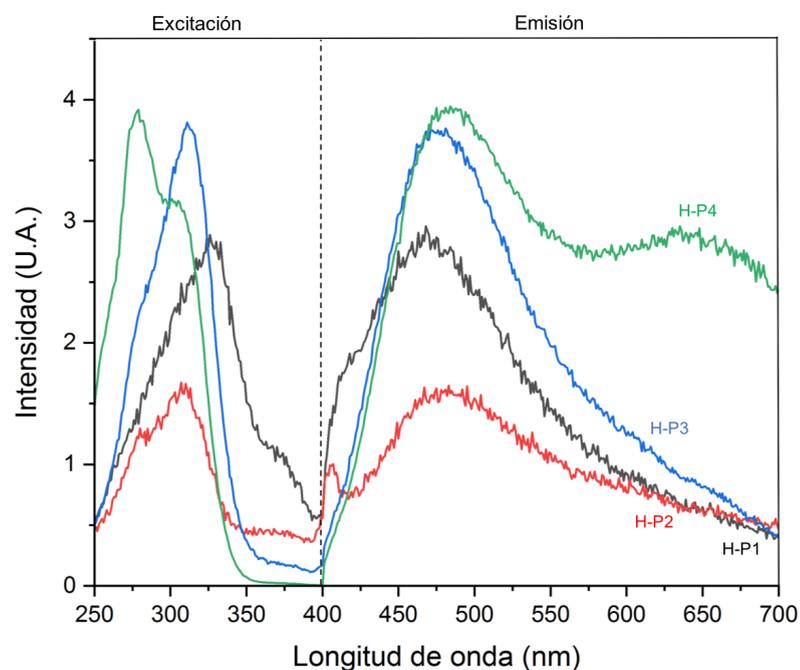


Figura 39: Espectros obtenidos de diferentes razones en precursores para los haluros de cobre. Las distintas muestras y su nomenclatura denotan la cantidad de precursores utilizados haciendo referencia a la tabla 4.

podemos ver que la intensidad tanto de emisión como de absorción mejora para ciertas longitudes de onda. Debido al ángulo en que se miden este tipo de muestras, esto hace que la reflectancia cambie de longitud de onda máxima y es por eso que los efectos de las capas no se ven en la región para la cual se estructuraron sino para regiones inferiores. En la figura 41, el espectro para el haluro sobre el sustrato de silicio (MS, rojo) muestra el comportamiento esperado obtenido en las pruebas de los puros haluros sobre vidrio. Los resultados sobre multicapas en C-Si (MSBM-1 y MSBM-2) con 4 capas dobles (500°C) y 4 capas dobles (800°C) respectivamente, muestran un incremento en la intensidad de emisión en la región del azul adjudicada a la interferencia constructiva producida por las multicapas.

En la figura 42 se observan los espectros de absorción y emisión para los haluros depositados sobre las multicapas en vidrio, donde podemos ver un incremento significativo en la intensidad en una longitud de onda preferencial, la cual se encuentra dentro del corrimiento de la reflectancia debido al ángulo de incidencia.

En la figura 43 y 44 podemos observar la emisión y absorción de las perovskitas con y sin las multicapas crecidas sobre vidrio, donde se pueden notar las dos emisiones que se consiguen con este material (visible e infrarrojo). Como se puede ver, en ambos casos existe un incremento en la intensidad en ciertas longitudes de onda atribuidas al efecto de las capas reflectantes, sin embargo, en la figura 45 podemos observar un análisis por SEM de sección transversal donde se muestra la distribución de las multicapas y de las perovskitas al igual que de las perovskitas solas sobre vidrio. Podemos destacar que existe una mejor distribución de la perovskita sobre la última capa de titanio que sobre la superficie del vidrio, al igual que un cambio notorio

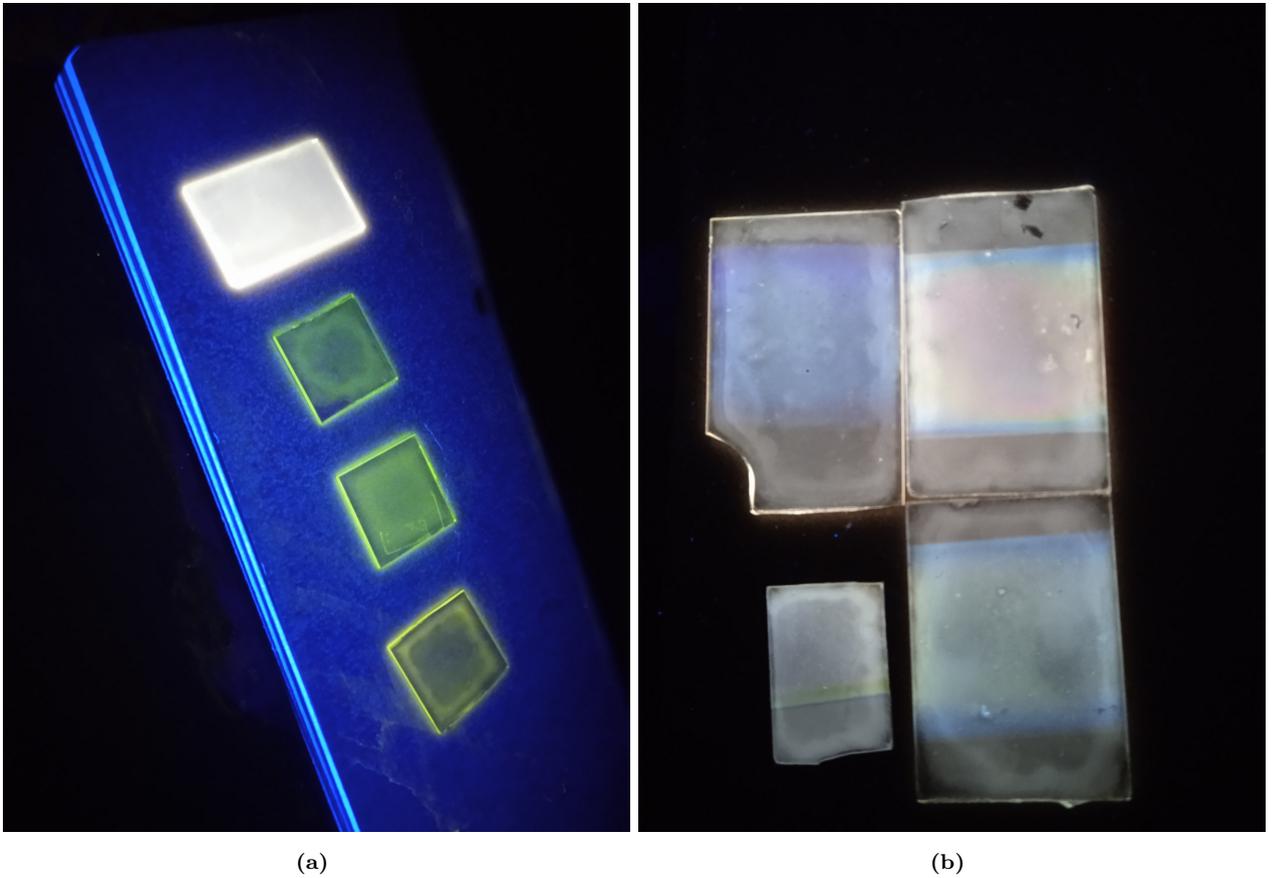


Figura 40: Fotografías de los resultados de la emisión obtenida de diferentes concentraciones para los haluros de cobre. En a) las emisiones con proporciones adecuadas para una emisión amplia en el visible, excitados con lampara Uv a 260 nm, en b) la comparación de las emisiones a diferentes proporciones de disolución y su diferencia en color derivada del pico pico principal referente a la longitud de onda excitados a 260 nm.

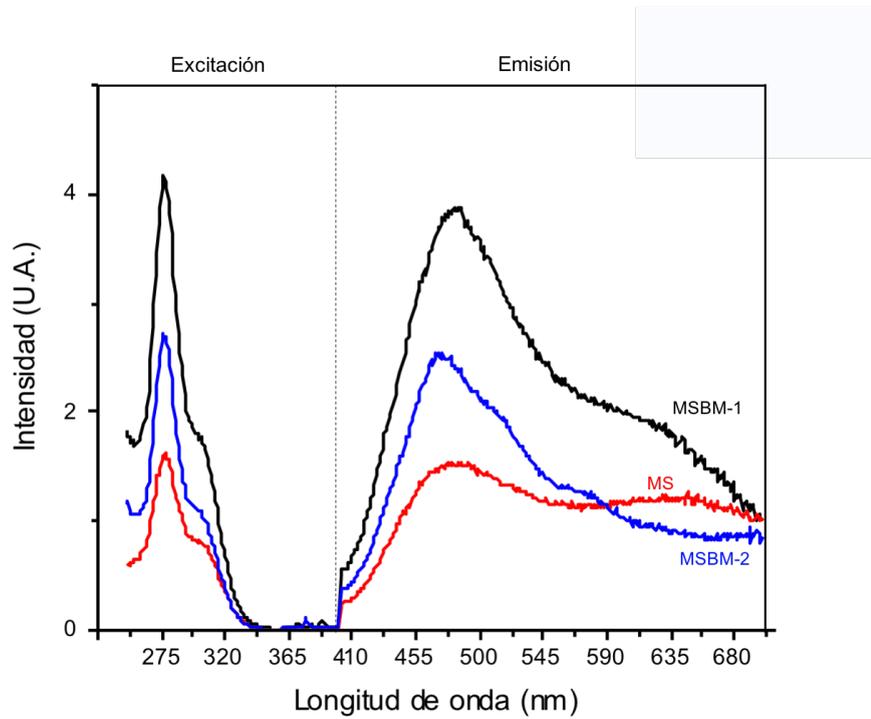


Figura 41: Espectro de fotoluminiscencia obtenido para los haluros sobre multicapas en C-Si. En rojo el haluro solo sobre C-Si; en negro el haluro sobre 4 capas dobles (500°C) y en azul sobre 4 capas dobles (800°C).

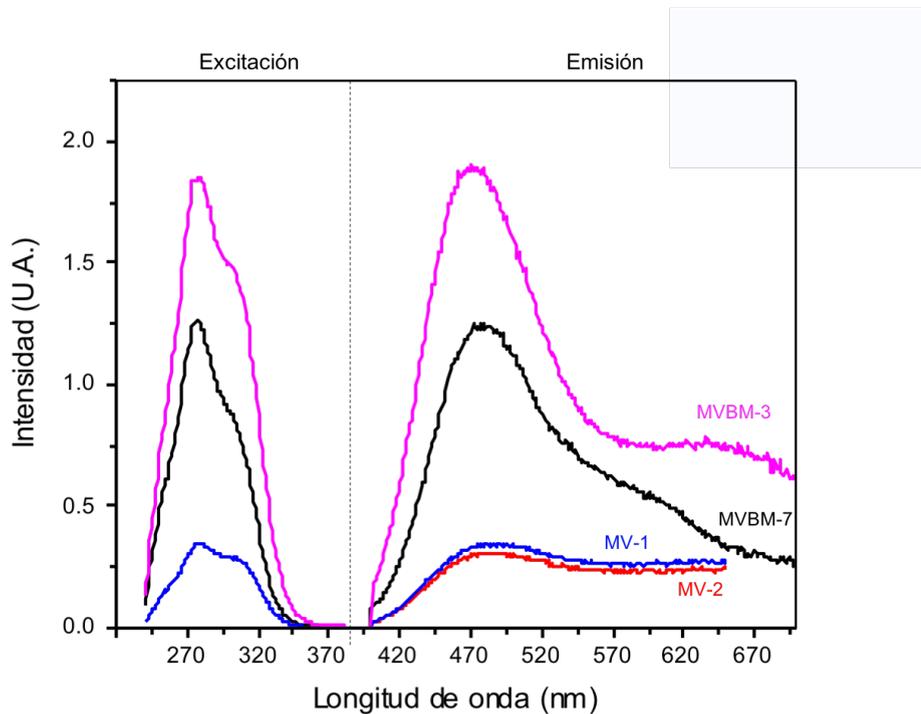


Figura 42: Espectros de fotoluminiscencia de las muestras con haluros, en rojo y azul sobre la parte no cubierta por las multicapas sobre vidrio, en guinda con 3 capas dobles y en negro con 7 capas dobles.

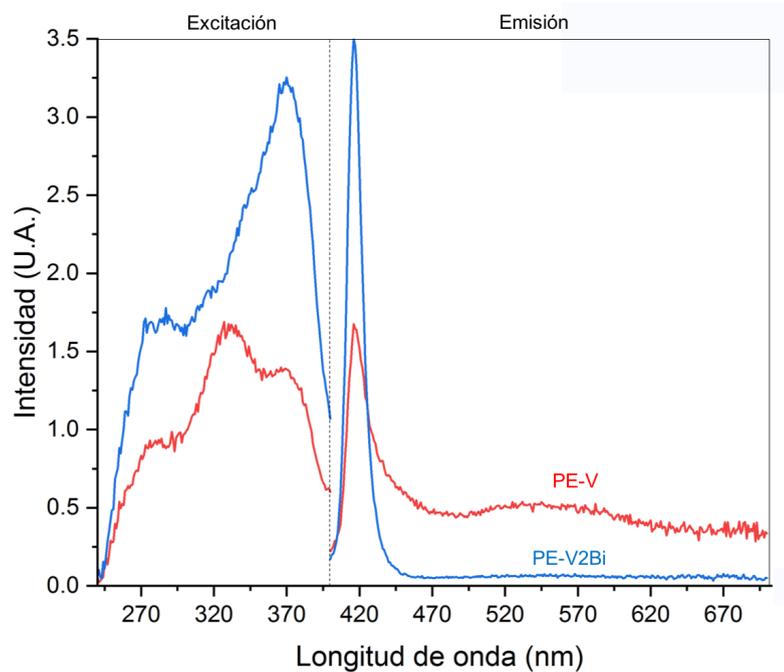


Figura 43: Comparación entre el espectro de emisión y absorción en la región del visible para la perovskita crecida sobre vidrio (PE-V) y crecida sobre las multicapas (PE-V2Bi).

entre ambas interfaces.

El depósito de las perovskitas no se pudo realizar sobre las multicapas sobre C-Si ni sobre el C-Si probablemente por la temperatura y la distancia a la boquilla del reactor pues el espesor del vidrio favorece el acercamiento entre la superficie de contacto y el flujo saliente al igual que la distribución de temperaturas se puede ver significativamente afectada durante el depósito por ese cambio en espesor.

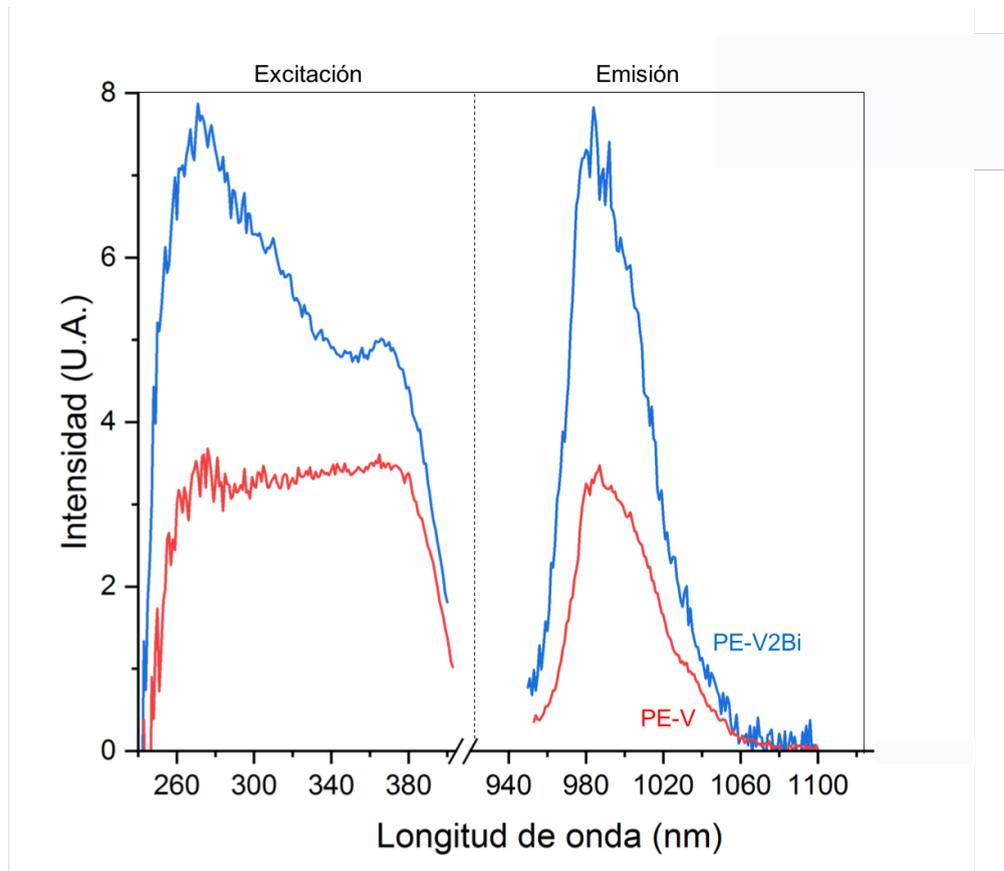


Figura 44: Comparación entre el espectro de emisión y absorción en la región del IR para la perovskita crecida sobre vidrio (PE-V) y crecida sobre las multicapas (PE-V2Bi).

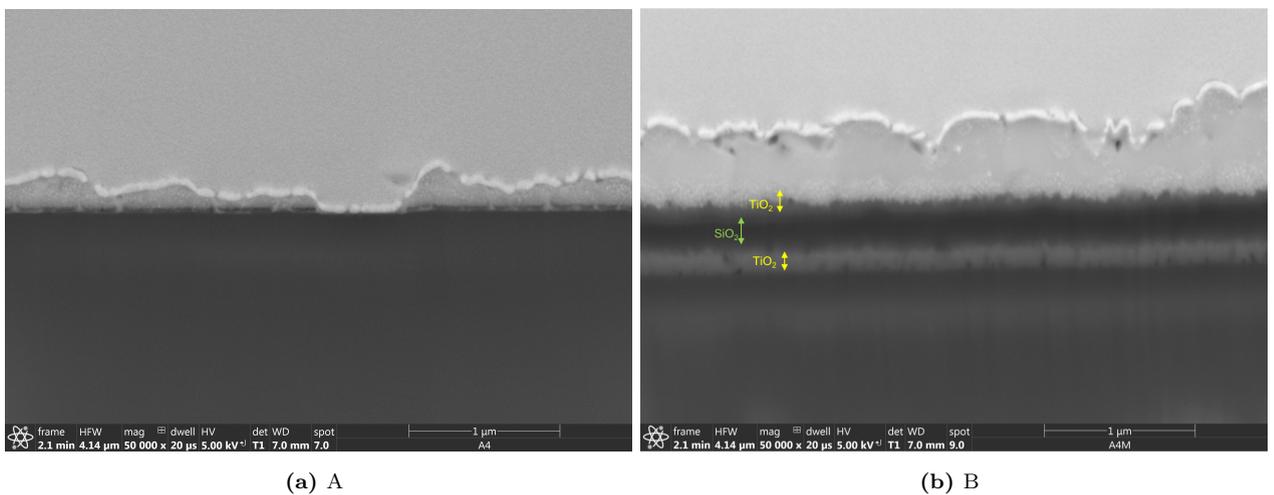


Figura 45: Micrografías del depósito de perovskitas sobre a) vidrio, b) multicapas.

11 Conclusiones

Se comprueba la utilización de la técnica de AACVD a presión atmosférica como un método viable para la fabricación de dispositivos multicapas capaces de generar el fenómeno de interferencia selectiva. Se lograron obtener películas nanométricas de óxido de silicio y titanio y colocarlas de manera alternante sobre sustratos de C-Si y vidrio. Los espesores obtenidos, si bien no son ideales, no alteran de manera significativa el fenómeno de interferencia, como se muestra en los resultados.

Los resultados referentes al crecimiento de las capas de óxido de silicio inducen que las capas crecidas no logran alcanzar una relación estequiométrica del tipo SiO_2 debido a la falta de oxidación provocada por la obstrucción que produce la capa de óxido de titanio en la superficie, sin embargo, el índice de refracción se aproxima al óptimo (~ 1.45) para temperaturas de recocido de 500 y 600 °C. Para el caso del óxido de titanio, las capas alcanzan una estructura cristalina esperada y un índice de refracción adecuado con la temperatura de recocido de 600°C. Se optimiza, mediante el sistema utilizado, los tiempos requeridos para lograr una superficie libre de residuos entre las capas dobles que puedan dañar los crecimientos subsecuentes, consiguiendo así tiempos de síntesis de 4 multicapas de aproximadamente 3 horas para capas con espesores aproximados de 100 nm para el SiO_2 y de 59 nm para el TiO_2 .

Los recocidos muestran una mejoría en cuanto a la distribución transversal de las multicapas, sin embargo, no se considera conveniente realizar recocidos a altas temperaturas ($\geq 80^\circ\text{C}$) ya que al contrario de favorecer el fenómeno de interferencia afecta de manera considerable debido a la mezcla de fases cristalinas que se obtienen en las capas del óxido de titanio.

Los resultados del modelado computacional empatan correctamente con los obtenidos por reflectancia para capas con espesores orientados dentro del rango de la luz visible, si embargo, para el espesor dentro del infrarrojo cercano, las capas de óxido de titanio se mostraron con deformaciones significativas en la interfase superior entre las capas y el óxido de silicio, por lo que, no se logra ajustar al modelo teórico. Es por ello que se requieren recocidos a temperaturas mayores o iguales a 500°C pero menores a 800°C para mejorar la superficie de contacto sin propiciar un cambio de fase en el óxido de titanio.

Las multicapas mostraron un aumento de al menos un 50% en la emisión de los materiales depositados sobre estas. Los haluros de cobre obtenidos y depositados sobre las películas en vidrio mostraron un aumento en la emisión direccionada hacia el detector del equipo de medición mediante el fenómeno de reflectancia producido por las multicapas, sin embargo, se observó un aumento preferencial en la intensidad para ciertas longitudes de onda, con lo cual se corrobora la selectividad propiciada por las multicapas.

En cuanto al recubrimiento de la perovskita seleccionada. Se observó que los depósitos realizados sobre

las multicapas lograban una mayor adherencia a la superficie que los que se hicieron sin las multicapas sobre el sustrato. Sin embargo, aún se requieren más pruebas sobre la interfase entre los espejos y la perovskita para poder discernir si las multicapas tiene algún efecto sobre la estructura de la perovskita y sobre los haluros de cobre.

References

- [1] Renxing Lin, Jian Xu, Mingyang Wei, Yurui Wang, Zhengyuan Qin, Zhou Liu, Jinlong Wu, Ke Xiao, Bin Chen, So Min Park, et al. All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation. *Nature*, 603(7899):73–78, 2022.
- [2] Lewis M Fraas and Larry D Partain. *Solar cells and their applications*, volume 217. Wiley Hoboken, NJ, 2010.
- [3] Xiaopeng Xu, Liyang Yu, Huifeng Meng, Liming Dai, He Yan, Ruipeng Li, and Qiang Peng. Polymer solar cells with 18.74% efficiency: from bulk heterojunction to interdigitated bulk heterojunction. *Advanced Functional Materials*, 32(4):2108797, 2022.
- [4] Askari Mohammad Bagher, Mirzaei Mahmoud Abadi Vahid, and Mirhabibi Mohsen. Types of solar cells and application. *American Journal of optics and Photonics*, 3(5):94–113, 2015.
- [5] EF Huerta, J De Anda, I Martínez-Merlin, U Caldiño, and C Falcony. Near-infrared luminescence spectroscopy in yttrium oxide phosphor activated with er³⁺, li⁺ and yb³⁺ ions for application in photovoltaic systems. *Journal of Luminescence*, 224:117271, 2020.
- [6] J De Anda, F Enrichi, GC Righini, and C Falcony. Ultraviolet to near infrared down-conversion in caf₂:Nd³⁺/yb³⁺/li⁺ phosphors. *Journal of Luminescence*, 238:118241, 2021.
- [7] Octavi E Semonin, Joseph M Luther, and Matthew C Beard. Quantum dots for next-generation photovoltaics. *Materials today*, 15(11):508–515, 2012.
- [8] Charles Martinet, Victor Paillard, Aline Gagnaire, and J Joseph. Deposition of sio₂ and tio₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 216:77–82, 1997.
- [9] RS Dubey and V Ganesan. Fabrication and characterization of tio₂/sio₂ based bragg reflectors for light trapping applications. *Results in physics*, 7:2271–2276, 2017.
- [10] Duane E Roller and Ronald Blum. *Física. Tomo II: Electricidad, magnetismo y óptica (Volumen 1)*. Reverté, 2020.
- [11] I-Wen Feng, Sixuan Jin, Jing Li, Jingyu Lin, and Hongxing Jiang. Sio₂/tio₂ distributed bragg reflector near 1.5 μ m fabricated by e-beam evaporation. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(6):061514, 2013.
- [12] David Rosenblatt, Avener Sharon, and Asher A Friesem. Resonant grating waveguide structures. *IEEE Journal of Quantum electronics*, 33(11):2038–2059, 1997.

- [13] EA Avrutin, VB Gorfinkel, S Luryi, and KA Shore. Control of surface-emitting laser diodes by modulating the distributed bragg mirror reflectivity: Small-signal analysis. *Applied physics letters*, 63(18):2460–2462, 1993.
- [14] Yilin Liu, Wenhong Yang, Shumin Xiao, Nan Zhang, Yubin Fan, Geyang Qu, and Qinghai Song. Surface-emitting perovskite random lasers for speckle-free imaging. *ACS nano*, 13(9):10653–10661, 2019.
- [15] Andrew Devine. Simulation, design, and fabrication of deep uv aluminum gallium nitride distributed bragg reflectors. 2018.
- [16] S Rabaste, Joël Bellessa, A Brioude, C Bovier, JC Plenet, R Brenier, O Marty, J Mugnier, and J Dumas. Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to bragg reflectors and microcavities. *Thin Solid Films*, 416(1-2):242–247, 2002.
- [17] Mauricio E Calvo, Silvia Colodrero, T Cristina Rojas, Juan Antonio Anta, Manuel Ocana, and Hernán Míguez. Photoconducting bragg mirrors based on tio2 nanoparticle multilayers. *Advanced Functional Materials*, 18(18):2708–2715, 2008.
- [18] IM Asharchuk, MV Shibalov, AM Mumlyakov, PA Nekludova, GD Diudbin, EV Zenova, NV Minaev, AA Pavlov, and MA Tarkhov. Enhanced reflectance $\sin \alpha/x$ dbr mirror based on teos precursor fabricated by pecvd method. *arXiv preprint arXiv:2112.12525*, 2021.
- [19] PD González. *Guía básica de conceptos de óptica geométrica*. Sevilla: ES Ingenieros-Universidad de Sevilla, 2006.
- [20] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [21] Michael Bass. *Handbook of optics: volume I-geometrical and physical optics, polarized light, components and instruments*. McGraw-Hill Education, 2010.
- [22] Norbert Kaiser and Hans K Pulker. *Optical interference coatings*, volume 88. Springer, 2013.
- [23] Javier E Hasbun and L Ajith DeSilva. Demonstration of a distributed bragg reflector for polyvinylcarbazole and cadmium sulfide layers: Modeling and comparison to experimental results. *Georgia Journal of Science*, 78(2):10, 2020.
- [24] Wenceslao González-Viñas and Héctor L Mancini. *Ciencia de los Materiales*. Ariel, 2003.
- [25] José Ramón Menéndez García-Hevia. *Conceptos de electromagnetismo*. Universidad de Oviedo, 1999.
- [26] Alberto Maimone, Sonia Camero, and Sergio Blanco. Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 30(1):189–200, 2015.
- [27] Dorian AH Hanaor and Charles C Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4):855–874, 2011.

- [28] Gianfranco Pacchioni, Linards Skuja, and David L Griscom. *Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology*, volume 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [29] Sokrates T Pantelides. *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces: Proceedings of the International Topical Conference on the Physics of SiO₂ and Its Interfaces Held at the IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York, March 22-24, 1978*. Elsevier, 2013.
- [30] ARTURO OLIVARES PEREZ and Israel Fuentes Tapia. Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares. 2004.
- [31] Lluís Prat Viñas and Josep Calderer Cardona. Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos, 2021.
- [32] Freddy Adams and Carlo Barbante. Chapter 9 - spectroscopic imaging. In Freddy Adams and Carlo Barbante, editors, *Chemical Imaging Analysis*, volume 69 of *Comprehensive Analytical Chemistry*, pages 339–384. Elsevier, 2015.
- [33] Donald R Baer and Suntharampillai Thevuthasan. Characterization of thin films and coatings. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, pages 749–864. Elsevier, 2010.
- [34] Li Na Quan, Barry P Rand, Richard H Friend, Subodh Gautam Mhaisalkar, Tae-Woo Lee, and Edward H Sargent. Perovskites for next-generation optical sources. *Chemical reviews*, 119(12):7444–7477, 2019.
- [35] Linyuan Lian, Peng Zhang, Guijie Liang, Song Wang, Xi Wang, Ya Wang, Xiuwen Zhang, Jianbo Gao, Daoli Zhang, Liang Gao, et al. Efficient dual-band white-light emission with high color rendering from zero-dimensional organic copper iodide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(19):22749–22756, 2021.
- [36] Samuel D Stranks and Henry J Snaith. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature nanotechnology*, 10(5):391–402, 2015.
- [37] Rong Peng, Mian Li, and Dan Li. Copper (i) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(1-2):1–18, 2010.
- [38] Fengrui Li, Mu Gu, Xiaolin Liu, Shuangqiang Yue, Jiajie Zhu, Qianli Li, Yahua Hu, Shiming Huang, Bo Liu, and Chen Ni. Enhancement of the near-band-edge emission of cui by cl doping. *Journal of Luminescence*, 205:337–341, 2019.
- [39] Hany A Elazab, Mohamed N Ayad, Mohamed M Hammam, Mostafa A Radwan, and Mohamed A Sadek. Synthesis and characterization of pvp based catalysts for selected application in catalysis. 2020.
- [40] Boo-Gyoun Kim and Elsa Garmire. Comparison between the matrix method and the coupled-wave method in the analysis of bragg reflector structures. *JOSA A*, 9(1):132–136, 1992.
- [41] AM Al-Hilou and EJ Mohamad. Design of dielectric bragg mirror consisting quarter wave stacks using transfer matrix method. *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, 22(5), 2011.

- [42] KL Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2):57–170, 2003.
- [43] Hugh O Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew, 1999.
- [44] Lado Filipovic, Siegfried Selberherr, Giorgio C Mutinati, Elise Brunet, Stephan Steinhauer, Anton Köck, and F Schrank. Modeling spray pyrolysis deposition. In *Proceedings of the world congress on engineering*, volume 2, pages 987–992, 2013.
- [45] Juan Felipe Pinto Gómez. Diseño y construcción de un sistema spray pirolisis controlado por labview. B.S. thesis, Fundación Universidad de América, 2018.
- [46] Carlos Álvarez Macías. Técnica de rocío pirolítico ultrasónico para la obtención de películas delgadas de sns impurificadas con cu (sns: Cu) para aplicaciones fotovoltaicas. 2018.
- [47] José Iván Olivera Ruiz. *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $SmFe_{1-x}Co_xO$* . PhD thesis, UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA, 2019.
- [48] Frank L McCrackin, Elio Passaglia, Robert R Stromberg, and Harold L Steinberg. Measurement of the thickness and refractive index of very thin films and the optical properties of surfaces by ellipsometry. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 67(4):363, 1963.
- [49] GG Tsutsumanova and SC Russev. Spectroscopic ellipsometry of sio₂/tio₂ multilayer periodic structure suitable for ψ standard. *physica status solidi c*, 5(5):1156–1159, 2008.
- [50] Bin Sun, Yue-Rui Chen, Peng Zhou, Cong-Hui Xu, Yu-Fei Kong, Yu-Xiang Zheng, and Liang-Yao Chen. Ellipsometric study of the optical properties of silicon-based si: Sio₂ composite thin films under different annealing temperatures. *Journal of the Korean Physical Society*, 49(95):2184–2187, 2006.
- [51] Peter Nestler and Christiane A Helm. Determination of refractive index and layer thickness of nm-thin films via ellipsometry. *Optics Express*, 25(22):27077–27085, 2017.
- [52] Esther Pascual Miralles. *Caracterización óptica de capas finas de carbono amorfo hidrogenado mediante elipsometría espectroscópica*. Universitat de Barcelona, 1991.
- [53] John A Woollam, Blaine D Johs, Craig M Herzinger, James N Hilfiker, Ron A Synowicki, and Corey L Bungay. Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (vase): I. basic theory and typical applications. In *Optical Metrology: A Critical Review*, volume 10294, pages 3–28. SPIE, 1999.
- [54] Kenneth J Pascoe. Reflectivity and transmissivity through layered, lossy media: a user-friendly approach. Technical report, AIR FORCE INST OF TECH WRIGHT-PATTERSONAFB OH SCHOOL OF ENGINEERING, 2001.

- [55] Heinz-Helmut Perkampus. *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [56] Jonathan P Blitz. Diffuse reflectance spectroscopy. *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*, 14:185, 1998.
- [57] José Torrent and Vidal Barrón. Diffuse reflectance spectroscopy. *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*, 5:367–385, 2008.
- [58] Maria Spiliopoulou, Alexandros Valmas, Dimitris-Panagiotis Triandafillidis, Christos Kosinas, Andrew Fitch, Fotini Karavassili, and Irene Margiolaki. Applications of x-ray powder diffraction in protein crystallography and drug screening. *Crystals*, 10(2):54, 2020.
- [59] H Stanjek and WJHI Häusler. Basics of x-ray diffraction. *Hyperfine interactions*, 154(1):107–119, 2004.
- [60] Karen Cinthya Aguilar Mendoza. *INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS*. PhD thesis, UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA, 2018.
- [61] Ángel Mazuelas Esteban. Caracterización por difracción de rayos x de heteroestructuras de semiconductores iii-v: aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de gaas-si. 1992.
- [62] Mehmet Gumustas, Ceyda T Sengel-Turk, Aysen Gumustas, Sibel A Ozkan, and Bengi Uslu. Effect of polymer-based nanoparticles on the assay of antimicrobial drug delivery systems. In *Multifunctional systems for combined delivery, biosensing and diagnostics*, pages 67–108. Elsevier, 2017.
- [63] Patrick Echlin. *Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [64] Ludwig Reimer and Scanning Electron Microscopy. Physics of image formation and microanalysis. *Springer*, 45:135, 1985.
- [65] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [66] Erika Póndigo de los Ángeles. *Obtención y caracterización de películas de carbón dopadas con fósforo, boro y nitrógeno*. PhD thesis, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, 2009.
- [67] Faiza Bergaya and Gerhard Lagaly. *Handbook of clay science*. Newnes, 2013.
- [68] Kamalesh Sen and Soumya Chattoraj. A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics study. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, pages 93–125, 2021.
- [69] G Mabillean and A Sabokbar. In vitro biological test methods to evaluate bioresorbability. In *Degradation Rate of Bioresorbable Materials*, pages 145–160. Elsevier, 2008.

- [70] NS Murthy. Techniques for analyzing biomaterial surface structure, morphology and topography. In *Surface Modification of Biomaterials*, pages 232–255. Elsevier, 2011.
- [71] Douglas A Skoog, F James Holler, Timothy A Nieman, et al. *Principios de análisis instrumental*. 2008.
- [72] Jong-Gul Yoon, Hun Kyoo Oh, and Young Jik Kwag. Structural and optical properties of TiO_2 - SiO_2 composite films prepared by aerosol-assisted chemical-vapor deposition. *JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY*, 33:699–704, 1998.
- [73] Christian K Fink, Ken Nakamura, Shingo Ichimura, and Stephen J Jenkins. Silicon oxidation by ozone. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(18):183001, 2009.
- [74] SP Lim, NM Huang, HN Lim, and cM Mazhar. Aerosol assisted chemical vapour deposited (aacvd) of TiO_2 thin film as compact layer for dye-sensitised solar cell. *Ceramics International*, 40(6):8045–8052, 2014.
- [75] Nicholas Philip Chadwick. *Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition of Photo-catalytic Composite and Doped TiO_2 Thin Films*. PhD thesis, UCL (University College London), 2015.
- [76] Pitak Eiamchai, Pongpan Chindaudom, Artorn Pokaipisit, and Pichet Limsuwan. A spectroscopic ellipsometry study of TiO_2 thin films prepared by ion-assisted electron-beam evaporation. *Current Applied Physics*, 9(3):707–712, 2009.
- [77] Mati Horprathum, Pongpan Chindaudom, Puenisara Limnonthakul, Pitak Eiamchai, Noppadon Nuntawong, Viyapol Patthanasettakul, Artorn Pokaipisit, and Pichet Limsuwan. Fabrication and characterization of hydrophilic TiO_2 thin films on unheated substrates prepared by pulsed dc reactive magnetron sputtering. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2010.
- [78] Hong Zhang, Chao Li, Jinshan Guo, Limin Zang, and Jiahe Luo. In situ synthesis of poly (methyl methacrylate)/ SiO_2 hybrid nanocomposites via “grafting onto” strategy based on uv irradiation in the presence of iron aqueous solution. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012.
- [79] T Lopez, E Sanchez, P Bosch, Y Meas, and R Gomez. Ftir and uv-vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO_2 sol-gel. *Materials chemistry and physics*, 32(2):141–152, 1992.
- [80] Thomas P Feist and Peter K Davies. The soft chemical synthesis of TiO_2 (b) from layered titanates. *Journal of solid state chemistry*, 101(2):275–295, 1992.
- [81] Vanessa C Martínez Rojas, Lenka Matejova, Alcides López Milla, Gerardo JF Cruz, José L Solís Veliz, and Mónica M Gómez León. Obtención de partículas de TiO_2 por sol-gel, asistido con ultrasonido para aplicaciones fotocatalíticas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 81(3):201–211, 2015.
- [82] VI Khitrova, MF Bundule, and ZG Pinsker. Electron-diffraction study of titanium-dioxide in thin-films. *Kristallografiya*, 22(6):1253–1258, 1977.

- [83] D Kaczmarek, E Prociow, J Domaradzki, A Borkowska, W Mielcarek, and D Wojcieszak. Influence of substrate type and its placement on structural properties of tio2 thin films prepared by the high energy reactive magnetron sputtering method. *Materials Science-Poland*, 26(1):113–117, 2008.
- [84] RS Pessoa, FP Pereira, GE Testoni, W Chiappim, HS Maciel, and LV Santos. Effect of substrate type on structure of tio2 thin film deposited by atomic layer deposition technique. *Journal of Integrated Circuits and Systems*, 10(1):38–42, 2015.
- [85] SA Khodier and HM Sidki. The effect of the deposition method on the optical properties of sio2 thin films. *journal of materials science: materials in electronics*, 12(2):107–109, 2001.
- [86] Junbo Gong, Ruchen Dai, Zhongping Wang, Chuanchao Zhang, Xiaodong Yuan, and Zengming Zhang. Temperature dependent optical constants for sio2 film on si substrate by ellipsometry. *Materials Research Express*, 4(8):085005, 2017.
- [87] Imrana I Kabir, Leigh R Sheppard, R Shamiri, Pramod Koshy, Rong Liu, W Joe, A Le, Xujie Lu, W-F Chen, and Charles C Sorrell. Contamination of tio2 thin films spin coated on borosilicate and rutile substrates. *Journal of Materials Science*, 55(9):3774–3794, 2020.
- [88] Gianmarco Giordano, Christian Durante, Niccolò Michieli, Armando Gennaro, Alessandro Martucci, and Massimo Guglielmi. Sio2–tio2 multilayer via electrochemical deposition: characterization of reflection and refractive index. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89(1):196–204, 2019.
- [89] Fan Zhang, Rong-Jun Zhang, Dong-Xu Zhang, Zi-Yi Wang, Ji-Ping Xu, Yu-Xiang Zheng, Liang-Yao Chen, Ren-Zhong Huang, Yan Sun, Xin Chen, et al. Temperature-dependent optical properties of titanium oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Express*, 6(12):121101, 2013.

12 Anexo

12.1 Programa utilizado para el modelo teórico de capas múltiples:

%Se extraen los datos del índice de refracción y coeficiente de extinción para cada material desde una base de datos creada con los resultados obtenidos por elipsometría, donde, nti y kti son los valores para el índice de refracción y el coeficiente de extinción del óxido de titanio, nsio y ksio son los valores para el índice de refracción y el coeficiente de extinción del óxido de silicio, nsi y ksi son el índice de refracción y el coeficiente de extinción del sustrato de silicio el cuál puede ser cambiado por los valores para el vidrio utilizado como remplazo de sustrato.

```
nti= table2array(readtable('ref.xls','Range','A6:A456'));
kti= table2array(readtable('ref.xls','Range','AT6:AT456'));
nsi= table2array(readtable('C-Si.xls','Range','B6:B456'));
ksi= table2array(readtable('C-Si.xls','Range','C6:C456'));
nsio= table2array(readtable('ref.xls','Range','F6:F456'));
ksio= table2array(readtable('ref.xls','Range','G6:G456'));
w=table2array(readtable('ref.xls','Range','A6:A456'));
```

%Se introducen los valores en su forma compleja dentro vectores ya que las ecuaciones obtenidas en la sección 7.7 los toman en cuenta a ambos :

```
nti=nti+i.*kti;
nsi=nsi+i.*ksi;
nsio=nsio+i.*ksio;
```

%Se hace la consideración referente al ángulo de incidencia, se utiliza una deducción geométrica basada en la ley de Snell para aproximar el camino óptico que varía debido a la inclinación de las películas. En este caso, se muestra el ángulo, en radianes, que hace referencia al ángulo utilizado por el equipo de Uv-Vis, el cual es de aproximadamente 15° :

```
angle0=15*pi/180;
angle2=asin(sin(angle0)./nsio);
angle1=asin(nsi.*sin(angle2)./nti);
```

%Se seleccionan los espesores para las multicapas, donde dt1 es el espesor de la capa de óxido de titanio y dt2 la de óxido de silicio, esto basado en la regla del cuarto de onda:

```
dt1=76;
dt2=118;
```

%Se realizan las consideraciones para los elementos de la matriz de transferencia, ecuación 7.7-(14) .
Para la capa de TiO2.

```
theta1=(2*pi*nti.*dt1.*cos(angle1))./w;
A2=cos(theta1);
D2=A2;
```

```

B2=-i*(sin(theta1))./nti;
C2=-i*(sin(theta1)).*nti;
%Para la capa de SiO2:
theta2=(2*pi*nsio.*dt2.*cos(angle2))./w;
A1=cos(theta2);
D1=A1;
B1=-i*(sin(theta2))./nsio;
C1=-i*(sin(theta2)).*nsio;
%Se realiza el proceso algebraico de la multiplicación de dos matrices:
A=A1.*A2+B2.*C1;
B=A2.*B1+B2.*D1;
C=C2.*A1+D2.*C1;
D=C2.*B1+D2.*D1;
%Se realiza un guardado de los datos de los vectores en vectores auxiliares para poder proseguir con un
procedimiento iterativo:
Ap=A;Au=A;
Bp=B;Bu=B;
Cp=C;Cu=C;
Dp=D;Du=D;
%Se realiza el proceso iterativo de multiplicación mediante un ciclo, en este caso, j corre desde 2 hasta
el número de las muticapas que queremos analizar, en caso de ser solo una se utiliza un valor de j=1:
for j=2:2
    Ap=A.*Au+B.*Cu;
    Bp=A.*Bu+B.*Du;
    Cp=C.*Au+D.*Cu;
    Dp=Bu.*C+D.*Du;
    Au=Ap;
    Bu=Bp;
    Cu=Cp;
    Du=Dp; end
%Se separan los valores obtenidos para formar el cociente que dará lugar a la interpretación de la re-
flectancia:
R1=Ap+Bp.*nsi-Cp-Dp.*nsi;
R2=Ap+Bp.*nsi+Cp+Dp.*nsi;
%Se calcula la reflectancia mediante la ecuación 7.7-(17). Aquí se puede realizar un escalamiento de la
reflectancia, o un resultado mostrado en porcentaje, dependiendo de los datos a analizar obtenidos mediante
el equipo de medición:

```

```

R=abs(R1./R2); Rf=R.*R;
%Se procede a graficar:
hold on
plot(w,Rf,'-',...
      'LineWidth',2);
axis([200 1100 0 1]);
hold on xlabel('Longitud de onda (nm)')
ylabel('Reflectancia (
hold on ax = gca;
ax.FontSize = 15;

```

12.2 Programa utilizado para el modelo teórico de capas individuales:

%Se extraen los datos del índice de refracción y coeficiente de extinción para cada material desde una base de datos creada con los resultados obtenidos por elipsometría

```

nti= table2array(readtable('ref.xls','Range','AS6:AS456'));
kti= table2array(readtable('ref.xls','Range','AT6:AT456'));
ntis= table2array(readtable('ref.xls','Range','BI6:BI456'));
ktis= table2array(readtable('ref.xls','Range','BJ6:BJ456'));
nsi= table2array(readtable('C-Si.xls','Range','B6:B456'));
ksi= table2array(readtable('C-Si.xls','Range','C6:C456'));
nsio= table2array(readtable('ref.xls','Range','F6:F456'));
ksio= table2array(readtable('ref.xls','Range','G6:G456'));
w=table2array(readtable('ref.xls','Range','A6:A456'));
nti=nti+i.*kti;
ntis=ntis+i.*ktis;
nsi=nsi+i.*ksi;
nsio=nsio+i.*ksio;

```

%Para cada capa se utilizan las ecuaciones mostradas en la seccion 7.7 (14-17), de manera similar que en el procedimiento para obtener el modelado de las capas uniformes, se realiza el ajuste de ángulo de incidencia:

```

angle0=15*pi/180;
angle2=asin(sin(angle0)./nsio);
angle1=asin(nsi.*sin(angle2)./nti);

```

%primera bicapa: se calcula la matriz de transferencia para la primera capa doble donde los valores de los espesores pueden no ser los obtenidos para un cuarto de onda, es decir, pueden diferir de manera significativa si así se desea, con la finalidad de observar el comportamiento de la reflectancia con forme las capas van cambiando de espesor:

```

dt1=56;

```

```

dt2=96;
theta1=(2*pi*nti.*dt1.*cos(angle1))./w;
A2=cos(theta1);
D2=A2;
B2=-i*(sin(theta1))./nti;
C2=-i*(sin(theta1)).*nti;
theta2=(2*pi*nsio.*dt2.*cos(angle2))./w;
A1=cos(theta2);
D1=A1;
B1=-i*(sin(theta2))./nsio;
C1=-i*(sin(theta2)).*nsio;
A=A1.*A2+B2.*C1;
B=A2.*B1+B2.*D1;
C=C2.*A1+D2.*C1;
D=C2.*B1+D2.*D1;

```

%Segunda bicapa: se obtenidos los datos para la segunda matriz de transferencia, y se multiplica por la primera para poder llevar la matriz resultante durante el proceso de aumentar el número de capas:

```

dt1=50;
dt2=100;
theta1=(2*pi*nti.*dt1.*cos(angle1))./w;
A2=cos(theta1);
D2=A2;
B2=-i*(sin(theta1))./nti;
C2=-i*(sin(theta1)).*nti;
theta2=(2*pi*nsio.*dt2.*cos(angle2))./w;
A1=cos(theta2);
D1=A1;
B1=-i*(sin(theta2))./nsio;
C1=-i*(sin(theta2)).*nsio;
Ap=A1.*A2+B2.*C1;
Bp=A2.*B1+B2.*D1;
Cp=C2.*A1+D2.*C1;
Dp=C2.*B1+D2.*D1;
Au=Ap.*A+Bp.*C;
Bu=Ap.*B+Bp.*D;
Cu=Cp.*A+Dp.*C;
Du=B.*Cp+Dp.*D;

```

```

%Tercera bicapa
A=Au; B=Bu; C=Cu; D=Du;
dt1=11;
dt2=25;
theta1=(2*pi*nti.*dt1.*cos(angle1))./w;
A2=cos(theta1);
D2=A2;
B2=-i*(sin(theta1))./nti;
C2=-i*(sin(theta1)).*nti;
theta2=(2*pi*nsio.*dt2.*cos(angle2))./w;
A1=cos(theta2);
D1=A1;
B1=-i*(sin(theta2))./nsio;
C1=-i*(sin(theta2)).*nsio;
Ap=A1.*A2+B2.*C1;
Bp=A2.*B1+B2.*D1;
Cp=C2.*A1+D2.*C1;
Dp=C2.*B1+D2.*D1;
Au=Ap.*A+Bp.*C;
Bu=Ap.*B+Bp.*D;
Cu=Cp.*A+Dp.*C;
Du=B.*Cp+Dp.*D;
%Cuarta bicapa
A=Au; B=Bu; C=Cu; D=Du;
dt1=38;
dt2=96;
theta1=(2*pi*nti.*dt1.*cos(angle1))./w;
A2=cos(theta1);
D2=A2;
B2=-i*(sin(theta1))./nti;
C2=-i*(sin(theta1)).*nti;
theta2=(2*pi*nsio.*dt2.*cos(angle2))./w;
A1=cos(theta2);
D1=A1;
B1=-i*(sin(theta2))./nsio;
C1=-i*(sin(theta2)).*nsio;
Ap=A1.*A2+B2.*C1;

```

```

Bp=A2.*B1+B2.*D1;
Cp=C2.*A1+D2.*C1;
Dp=C2.*B1+D2.*D1;
Au=Ap.*A+Bp.*C;
Bu=Ap.*B+Bp.*D;
Cu=Cp.*A+Dp.*C;
Du=B.*Cp+Dp.*D;
%Calculo de la reflectancia:
R1=Au+Bu.*nsi-Cu-Du.*nsi;
R2=Au+Bu.*nsi+Cu+Du.*nsi;
R=abs(R1./R2);
Rf=1*R.*R;
plot(w,Rf);
axis([200 1100 0 1]);
xlabel('Longitud de onda (nm)')
ylabel('Reflectancia (U.A)')

```