

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO  
CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

**“Elipsometría *in situ* en el estudio de la expansión térmica de películas delgadas poliméricas”**

**Tesis que presenta**

**Zeuz Montiel González**

**para obtener el Grado de**

**Maestro en Ciencias**

**en la Especialidad de**

***Materiales***

**CINVESTAV IPN  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

**Codirectores de la Tesis: Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas.  
Dr. Arturo Mendoza Galván.**

CLASIF.:	TA404.2 M66 2006
ADQUIS.:	SSI-1681
FECHA:	6-III-2007
PROCED.:	Don. - 2007
	\$ _____

U:129573-1001

**“El programa de Maestría en Ciencias con especialidad en Materiales del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional está incluido en el Padrón Nacional de Posgrado (PNP) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y además cuenta con el apoyo del mismo consejo.”**

**Este trabajo fue financiado por el CONACyT, a través de la beca de Maestría N° 182742, del proyecto CONACyT: “Dióxido de carbono supercrítico, una alternativa ecológica en el procesamiento de polímeros” (ref. 42728-Y) y del proyecto Universidad de Texas (ref. Prof. I.C. Sanchez).**

## RESUMEN

El estudio de las propiedades físicas de películas delgadas poliméricas es un tema de interés creciente en la actualidad debido a su utilización en diversos dispositivos. Para tales aplicaciones además de requerirse espesores específicos y homogeneidad en las películas, es necesario conocer sus variaciones ante factores como temperatura y humedad. En particular, la espectroscopia elipsométrica es una técnica bien establecida para la caracterización de películas delgadas debido a que su alta sensibilidad permite determinar variaciones pequeñas en el espesor.

Para este trabajo se depositaron películas de poliestireno, quitosano y quitina sobre sustratos de silicio utilizando el método de inmersión. El espesor (20-500 nm) de las películas se controló variando la concentración en la solución y la velocidad de retiro del sustrato. Los espectros de reflectancia a incidencia normal en la región espectral UV-visible revelan que las películas son homogéneas. Para realizar el estudio óptico como función de temperatura se acopló una celda de alta presión, provista de un sistema de calentamiento, a un elipsómetro con modulación de fase. Efectuando mediciones elipsométricas *in situ* en las muestras polímero/silicio a diferentes temperaturas, se obtuvieron tanto el espesor como el índice de refracción de las películas estudiadas como función de la temperatura. Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de determinar la temperatura de transición vítrea y el coeficiente lineal de expansión térmica de polímeros por medios ópticos. En el caso de los biopolímeros estudiados se encuentra una contracción al aumentar la temperatura cuando las películas están expuestas al aire húmedo del ambiente. Cuando las mediciones se realizan en un ambiente de nitrógeno, el efecto anterior disminuye marcadamente.

Estos resultados sugieren que algunas relajaciones térmicas pueden verse seriamente afectadas por la presencia de humedad en los biopolímeros hidrofílicos. De hecho, existe una gran controversia en la literatura sobre si la quitina y el quitosano exhiben temperatura de transición vítrea o algunas otras relajaciones térmicas como  $\alpha$  y  $\beta$ . Se espera que el presente estudio ponga las bases para estudios futuros en la investigación de propiedades ópticas y eléctricas de polisacáridos.

## ABSTRACT

The study of the physical properties of polymer thin films currently is of increasing interest due to their use in diverse devices. In such, applications homogeneous films with specific thicknesses are required together with the knowledge of the dependence of their properties on external factors such as temperature and humidity. In particular, the spectroscopic ellipsometry is a well-established technique for the characterization of thin films, because of its high sensitivity; it allows determining small variations in the thickness.

In this work, polystyrene, chitosan and chitin films were deposited on silicon wafers using the dip-coating technique. Film thickness (20-500 nm) was controlled varying the polymer concentration in solution and withdrawal speed. Reflectance spectra at normal incidence in the UV-visible spectral range reveal that the films are homogenous. The optical study as a function of temperature was carried out using a high-pressure cell, provided with a temperature-control system, coupled to a phase modulated ellipsometer. *In situ* ellipsometric spectra were acquired at temperatures in the range of 30 to 160 °C. Analyzing the experimental spectra the thickness and refractive index of the films were obtained as a function of temperature. The results show that thermal properties like the glass transition temperature and the linear thermal expansion coefficient of polymers can be obtained by optical measurements. In the case of the studied biopolymers (chitosan and chitin), it was found a film shrinkage as temperature increases when the films are exposed at room conditions. When the measurements are carried out in a nitrogen-rich atmosphere, biopolymer films do not contract to an appreciable extent.

The results of this thesis suggest that some thermal relaxations can be seriously affected by air moisture in the case of hydrophilic biopolymers. In fact, whether chitin and chitosan exhibit a glass transition or some other thermal relaxations like  $\alpha$  and  $\beta$ , is a current controversial subject in the literature. It is expected that this study sets the basis for future research on the optical and electrical properties of polysaccharides.

# **DEDICATORIA**

## **A LA MEMORIA DE MI PADRE EL PROFESOR CARLOS MONTIEL**

Por haber sido un guía excepcional y que con sus enseñanzas siga vigente aún en todos los retos y luchas que he decidido enfrentar en mi vida, porque me educó sin miedo y me mostró como vivir intensamente, siempre vivirá en mi mente y mi corazón.

## **A MI MADRE LYDIA GONZÁLEZ**

Por tu gran fuerza mamá, por el amor que me das, por la confianza y paciencia ante todo lo que hago, por convertirte en un trampolín en mi vida y por enseñarme que con tesón, dedicación y convicción se pueden alcanzar las metas más altas que uno mismo se pueda plantear.

## **A MIS HERMANOS ALBA MÓNICA, HALUÉ Y LUIS DANIEL**

Por todo su amor, apoyo, confianza y amistad brindadas durante esta etapa de mi formación y durante toda mi vida. Gracias por estar conmigo en las buenas y en las malas, siempre me sentiré afortunado de ser su hermano.

## **A DALIA ALEJANDRA**

Por el amor que me hace sentir que es una fuente inagotable de fuerza, por la confianza que tiene en mí y por mostrarme y dejarme demostrarme a mi mismo, que nunca será infructífero luchar por un sueño.

## **A MIS AMIGOS NORA, GUILLERMO, ALEJANDRA, ANDRÉS, GILBERTO, ALVARO, RODRIGO, FRANCISCO, LAURA Y GUADALUPE**

Por todo el apoyo y amistad que me han brindado desde que los conozco, por los muy gratos momentos que hemos compartido, por la ayuda en los momentos difíciles, por nuestra historia y por el valor único de la amistad.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los doctores Arturo Mendoza y Gabriel Luna por su excelente guía durante la realización de mis estudios de maestría, ya que tanto en las aulas como en los laboratorios y en lo personal, siempre me mostraron que el trabajo y la dedicación son la clave para alcanzar las metas.

A los miembros del jurado, los doctores Sergio Jiménez y Yevgen Prokhorov por sus observaciones atinadas sobre el desarrollo de este trabajo y por el interés mostrado en el mismo.

Al Ing. Pedro García por su valiosa ayuda en la realización de este trabajo pero principalmente por el apoyo incondicional que siempre ofrece a todos los estudiantes y por la gran amistad que me ha brindado.

Al CINVESTAV-QRO por permitirme pertenecer a su programa de Maestría y por darme la oportunidad de acceder a una formación integral, que estoy seguro será determinante en mi desempeño profesional.

Al Ing. Alfredo Muñoz por su determinante contribución en la construcción del sistema de control de presión y temperatura para la celda elipsométrica de alta presión.

A la M. en C. Araceli Mauricio y a la I.Q. Ma. del Carmen Delgado por su apoyo en la realización de los análisis de cromatografía de permeación en gel, infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido.

A todos los auxiliares técnicos y trabajadores del CINVESTAV-QRO por todo su apoyo y por la amistad que me permitieron desarrollar con ellos.

Al CONACYT, por el apoyo financiero brindado.

# CONTENIDO

<b>CONTENIDO</b> .....	<b>I</b>
LISTA DE FIGURAS .....	III
LISTA DE TABLAS .....	VII
<b>1.- INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2.- ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
2.1 TRABAJOS PREVIOS.....	5
2.2 ESPECTROSCOPIA ELIPSOMÉTRICA COMO TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.	7
2.3 MATERIALES. ....	13
2.4 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.....	14
2.5 JUSTIFICACIÓN. ....	18
2.6 HIPÓTESIS.....	19
2.7 OBJETIVOS. ....	19
2.7.1.- <i>OBJETIVO GENERAL</i> . ....	19
2.7.2.- <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i> . ....	20
<b>3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>21</b>
3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS. ....	21
3.1.1 <i>Materiales</i> . ....	21
3.1.2 <i>Método de depósito</i> . ....	23
3.1.3 <i>Determinación de la calidad óptica</i> . ....	25
3.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	27
3.2.1 <i>Espectroscopia elipsométrica</i> . ....	27
3.3 IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA ELIPSOMÉTRICO CON CONTROL DE TEMPERATURA Y PRESIÓN.....	32
3.3.1 <i>Celda elipsométrica</i> . ....	32
3.3.2 <i>Ventanas de zafiro</i> .....	33
3.3.3 <i>Sistema de alineación</i> .....	34
3.3.4 <i>Control de la temperatura y presión</i> . ....	35
3.4 PRUEBAS DE ALINEACIÓN. ....	37
3.4.1 <i>Ventanas</i> .....	37
3.4.2 <i>Celda elipsométrica</i> . ....	38



3.5 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LAS VENTANAS DE ZAFIRO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. ....	39
3.6 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN PELÍCULAS DELGADAS POLIMÉRICAS.....	40
3.7 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. ....	41
3.7.1 <i>Cálculo de temperaturas de transición vítrea y coeficientes volumétricos de expansión térmica lineal.</i> .....	41
3.8 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. ....	43
<b>4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>44</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS VENTANAS DE ZAFIRO.....	44
4.1.1 <i>Propiedades ópticas.</i> .....	44
4.1.2 <i>Alineación.</i> .....	46
4.1.3 <i>Efecto de la temperatura.</i> .....	48
4.2 EFECTO DE LAS VARIABLES DE DEPÓSITO SOBRE LA CALIDAD ÓPTICA DE LAS PELÍCULAS. ....	50
4.3 CARACTERIZACIÓN ELIPSOMÉTRICA. ....	56
4.4.- CARACTERIZACIÓN ÓPTICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. ....	60
4.4.1 <i>Poliestireno.</i> .....	60
4.4.2 <i>Quitosano.</i> .....	65
4.4.3. <i>Quitina.</i> .....	74
4.5.- DISCUSIÓN.....	77
<b>5.- CONCLUSIONES.....</b>	<b>82</b>
5.1 OBSERVACIONES.....	82
5.2 CONCLUSIONES. ....	83
5.3 RECOMENDACIONES. ....	84
<b>6. BIBLIOGRAFÍA. ....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>91</b>
<b>A1. DEPÓSITO DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS EN SUSTRATOS DE SILICIO.....</b>	<b>91</b>
<b>A2. ELIPSÓMETRO CON POLARIZACIÓN MODULADA O FASE MODULADA (PME). ....</b>	<b>96</b>
<b>A3. PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES.....</b>	<b>105</b>
A3.1. ESTUDIO ELIPSOMÉTRICO DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIESTIRENO. ARTÍCULO EN EXTENSO. ....	105
A3.2 XVIII CONGRESO DE LA SOCIEDAD POLIMÉRICA DE MÉXICO. ....	111
A3.3 2º FORO DE INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES DE LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO Y EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS. ....	112

## **Lista de Figuras**

Figura 2.1. Esquema del principio de las mediciones elipsométricas. ....	8
Figura 2.2. Esquema general para el análisis de datos ópticos espectroscópicos. ....	10
Figura 2.3. Estructura del poliestireno. ....	14
Figura 2.4. Estructura de la quitina y el quitosano. ....	14
Figura 2.5. Variación de volumen o entalpía de polímeros con la temperatura. ....	17
Figura 3.1. Etapas del método de inmersión para depósito de películas. ....	23
Figura 3.2. Equipo de inmersión. 1) control de velocidades., 2) muestra, 3) solución, 4) eje y 5) soporte. ....	24
Figura 3.3. Componentes básicos del sistema de reflexión transmisión y equipo FilmTtek™ 3000. ....	26
Figura 3.4. Esquema de la propagación de un haz en un sistema aire-película-substrato. ....	28
Figura 3.5. Esquema del elipsómetro con fase modulada. ....	30
Figura 3.6. Elipsómetro con modulación de fase. ....	30
Figura 3.7. Celda elipsométrica de alta presión. ....	32
Figura 3.8. Medición de una ventana de zafiro. La línea punteada representa las reflexiones múltiples que se evita desplazando la ventana hasta que el recorrido de la luz corresponda a la línea sólida. ....	34
Figura 3.9. Sistema de alineación para la celda elipsométrica. ....	35
Figura 3.10. El elipsómetro con la celda colocada sobre el soporte. Las tres opciones de alineación: 1 = inclinación, 2 = altura y 3 = giro. (4) localiza la vista telescópica inhabilitada por la celda). ....	35
Figura 3.11. (a) Panel de control (b) Sistema de calentamiento ....	36
Figura 3.12. Sistema elipsométrico para realizar mediciones in situ en función de la temperatura. ....	37
Figura 3.13. Mediciones de transmitancia con el elipsómetro. La x representa el desplazamiento de la ventana con respecto a la incidencia normal del haz de prueba. ....	38

Figura 4.1.(a) Espectros de reflectancia y transmitancia para ventanas de zafiro de 5 mm. Espectros de transmitancia reportados por el fabricante para ventanas de, (b) 3 mm y 2 mm. <sup>30</sup> .....	44
Figura 4.2. Índice de refracción de ventanas de zafiro de distintos espesores. ....	45
Figura 4.3. Espectros $\Delta$ y $\Psi$ de la ventana de zafiro en transmisión. Efecto de la alineación. ....	46
Figura 4.4. Espectros $\Delta$ y $\Psi$ de silicio (100). Cada línea representa algún tipo de movimiento o ajuste de la celda de los descritos en el experimento. ....	48
Figura 4.5. Efecto de la temperatura sobre las ventanas de zafiro. (a y b) Experimento con ventanas y (c y d) experimento sin ventanas.....	49
Figura 4.6. Espectros de reflectancia para muestras obtenidas con la velocidad 20 cm/min y a diferentes concentraciones de PS en la solución precursora.....	51
Figura 4.7. Espectros de reflectancia de películas de PS : (a) con concentraciones entre 3 y 20 % p/p en solución con THF a vel. de 15 cm/min; (b) a vel. entre 5 y 25 cm/min para una concentración de 5% p/p. ....	52
Figura 4.8. Espectro de reflectancia de una muestra depositada a la velocidad 10 cm/min con una solución de 3% p/p de PS en T.....	54
Figura 4.9. Espectros de reflectancia de una muestra depositada a la velocidad 20 cm/min con una solución de 3% p/p de PS en: (a) T y (b) THF.....	55
Figura 4.10. Espectros de reflectancia para películas delgadas de QS obtenidas: (a) con conc. de 0.5 % p/v a vel. de 25 cm/min y (b) con conc. de 1.0 % p/v a vel. de 15 cm/min. ....	56
Figura 4.11. Espectros $\Delta$ y $\Psi$ de una película de PS depositada a partir de una solución de 3 % p/p en THF y una vel. de 10 cm/min. Las líneas de color verde y rosa representan los ajustes para $\Delta$ y $\Psi$ respectivamente. ....	57
Figura 4.12. Índice de refracción de una película de PS (3 % p/p y 10 cm/min). ....	58
Figura 4.13. Espectros $\Delta$ y $\Psi$ para una película de QS obtenida a partir de una conc. de 0.5 % p/v y una vel. de 20 cm/min. . Las líneas de color verde y rosa representan los ajustes para $\Delta$ y $\Psi$ respectivamente. ....	58
Figura 4.14. Índice de refracción de una película de QS (0.5 % p/v a 20 cm/min).....	59

Figura 4.15. Desplazamiento de los espectros de los ángulos $\Psi$ y $\Delta$ en función de la temperatura. (a)PS5%V3T y (b)PS4%V4THF. Las líneas continuas representan los datos experimentales y las líneas punteadas a los datos obtenidos a partir del modelo (ajustes). .....	61
Figura 4.16. Comportamiento del espesor en función de la temperatura; (a) PS5%V3T y (b) PS4%V4THF. Los límites de confianza corresponden a las barras de error. ....	62
Figura 4.17. Cambio relativo del espesor para (a) PS5%V3T y (b) PS4%V4THF, en función de la temperatura. Los coeficientes de expansión térmica volumétrica lineal y la $T_g$ del PS se determinan de los ajustes lineales.....	63
Figura 4.18. Espesores relativos de películas de PS3%V4THF(140 nm), PS4%V4THF(330 nm) y PS5%V3T(180 nm). El cambio en la pendiente se presenta en el mismo intervalo de temperatura. ....	63
Figura 4.19. Índice de refracción de PS4%V4THF a longitud de onda de 800 nm, con respecto de la temperatura. ....	64
Figura 4.20. Desplazamiento de los espectros del ángulo $\Psi$ y $\Delta$ en función de la temperatura. (a) QS0.5%V4Ac y (b) QS1%V5Ac. Las líneas continuas representan los datos experimentales y las líneas punteadas a los ajustes. ....	66
Figura 4.21. Comportamiento del espesor en función de la temperatura; (a) QS0.5%V4Ac y (b) QS1%V5Ac. Los límites de confianza están representados por las barras de error.....	67
Figura 4.22. Cambio de espesor relativo de (a) QS0.5%V4Ac y (b) QS1%V5Ac en función de la temperatura. ....	67
Figura 4.23. Diferentes películas de quitosano obtenidas con concentraciones de 0.5 y 1 % p/v. Las películas QS1%V1Ac* y QS1%V1Ac*1 fueron medidas sin ventanas. ....	68
Figura 4.24. Cambio de espesor relativo de QS1%V1Ac* y QS1%V1Ac*1 en función de la temperatura.....	69
Figura 4.25. Índice de refracción de QS0.5%V4Ac a una longitud de onda de 800 nm en función de la temperatura. ....	69

Figura 4.26. Trayectorias experimentales $\Delta$ - $\Psi$ para las películas de quitosano. (a) QS1%V1Ac, (b) QS0.5%V4Ac, (c) QS0.5%V4Ac-rep, (d) QS1%V5Ac, (e) QS1%V1Ac* y (f) QS1%V1Ac*-rep. ....	71
Figura 4.27. Pares $\Delta$ - $\Psi$ de la película QS0.5%V4Ac dentro de contornos de referencia a índice de refracción y longitud de onda constantes. ....	72
Figura 4.28. Trayectoria descrita por los experimentos con películas de QS.....	72
Figura 4.29. Correspondencia de los datos experimentales con los teóricos.....	73
Figura 4.30. Espectros $\Psi$ y $\Delta$ para la película QT 0.5%V3HFIP en función de la temperatura. ....	74
Figura 4.31. Cambio de espesor relativo para la película QT0.5%V3HFIP.....	75
Figura 4.32. Índice de refracción de la película QT0.5%V3HFIP. ....	75
Figura 4.33. Trayectoria $\Delta$ - $\Psi$ para la película QT0.5%V3HFIP en función de la temperatura. ....	76
Figura A2.1. Modulador fotoelástico.....	96
Figura A2.2. Trayectoria de la luz a través del elipsómetro con polarización modulada. ....	97
Figura A2.3. Comparación entre las mediciones experimentales para las dos configuraciones II y III. ....	101
Figura A2.4. Comportamiento de las funciones para la determinación de $\Delta$ y $\psi$ en las dos configuraciones.....	102
Figura A2.5. Psi y delta en las dos configuraciones. ....	103

## ***Lista de Tablas***

Tabla 3.1. Relación de películas depositadas con el método de inmersión para los distintos materiales. ....	25
Tabla 4.1. Resultados de las mediciones en distintas zonas de la película de PS (3 % p/p y 10 cm/min). ....	57
Tabla 4.2. Resultados de las mediciones hechas en distintas zonas de la película de QS (1 % p/v y 5 cm/min). ....	59
Tabla 4.3. Resumen de resultados de las películas en la preparación y la caracterización óptica. ....	60
Tabla 4.4. Propiedades físicas de películas de PS determinadas de los experimentos in situ en función de la temperatura. ....	65
Tabla 4.5. Propiedades físicas de películas de QS determinadas por medio de los experimentos realizados in situ en función de la temperatura. ....	74
Tabla 4.6. Propiedades físicas de la película de QT determinadas por medio de los experimentos realizados in situ en función de la temperatura. ....	76

# **CAPÍTULO**

# **I**

# 1.- INTRODUCCIÓN.

La investigación sobre materiales orgánicos y poliméricos como candidatos promisorios para ser utilizados en transmisión, almacenamiento y procesamiento de información óptica, ha incrementado dramáticamente. El interés se centra en las ventajas que los polímeros poseen, incluyendo buenas propiedades ópticas y mecánicas, alta integridad estructural, excelente procesabilidad y bajos costos de las materias primas. Además, los polímeros han tenido un éxito fundamental en el mejoramiento de estructuras y propiedades deseadas por medio del diseño molecular.<sup>1, 2</sup> Las propiedades físicas de los polímeros han sido estudiadas ampliamente durante muchos años y en fechas más recientes se han abordado temas donde el control de su estructura -en escalas nanométricas, resulta de interés especial debido a que ciertos fenómenos pueden verse reforzados o bien pueden aparecer comportamientos muy diferentes.

En sistemas ópticos y electrónicos, el control de la estructura de los materiales utilizados es fundamental para el buen desempeño de sus componentes.<sup>3</sup> En las últimas dos décadas se han venido utilizando películas poliméricas para distintos fines en estas áreas,<sup>4-6</sup> siendo importante contar con un control adecuado de sus características tales como espesor, constantes ópticas y composición.

En este contexto, las películas poliméricas juegan un importante rol en tecnologías de diversas áreas, donde pueden funcionar como lubricante o protector del material activo, o bien trabajar como material activo por si mismas en un amplio intervalo de dispositivos microelectrónicos y de sensores.<sup>6</sup> Las principales aplicaciones de estas películas delgadas están en litografía de semiconductores, matriz de soporte de partículas metálicas, recubrimiento en sistemas ópticos, soporte de componentes electrónicos, etc.



Las propiedades de las películas delgadas poliméricas están influenciadas por efectos entrópicos, asociados con el empacamiento de las cadenas y con su confinamiento, además de las interacciones interfaciales y efectos entálpicos.<sup>7</sup> La naturaleza de los fenómenos intermoleculares e intramoleculares que se presentan a estas escalas es de interés actual debido a las importantes aplicaciones de estas películas.<sup>8,9</sup>

Las principales propiedades de las películas que se han estudiado para tratar de entender su comportamiento son: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el coeficiente volumétrico de expansión térmica. La transición vítrea continúa siendo en la actualidad un área muy activa de investigación y de debate entre la comunidad científica.<sup>10</sup> Es una propiedad física de los materiales poliméricos amorfos o parcialmente amorfos, caracterizada por un cambio en la movilidad de las cadenas poliméricas y que hace que el polímero pase de una fase con comportamiento vítreo a otra fase de comportamiento huloso (*rubbery*) y que es función de la masa molar y de la estructura química del esqueleto del polímero.<sup>11</sup> El conocimiento de la  $T_g$  es de gran utilidad en el procesamiento de estos materiales debido a que esta define condiciones de procesamiento, disolución y propiedades mecánicas, entre otras. Esta propiedad es muy importante en el entendimiento de las interacciones que se dan en las interfases de la película con el aire y el sustrato. Algunas de las propiedades fisicoquímicas de los polímeros se ven drásticamente afectadas al estar en condiciones por abajo o por arriba de la  $T_g$ . Una de ellas es el coeficiente volumétrico de expansión térmica, el cual, en el caso de películas delgadas domina el grado de expansión y/o contracción de estas.

El presente trabajo se sitúa en el ámbito del control de la estructura de los materiales, por ello, es importante contar con un sistema que nos permita, tener el control de las propiedades de las películas poliméricas, ya que, se sabe que el comportamiento general de un material en bulto es distinto de aquel que está depositado sobre un sustrato como película delgada (orden de nanómetros), debido a los efectos causados por el confinamiento y a las interfases que aparecen.

El objetivo principal del proyecto es implementar un sistema que permita conocer el comportamiento de las propiedades ópticas y el espesor de las películas poliméricas en condiciones que puedan ser comparadas con las situaciones que experimentará el material en una aplicación real, por ejemplo, con variaciones de temperatura.

El estudio de las propiedades ópticas es una de las mejores formas de obtener información acerca de la estructura interna de los materiales.<sup>12</sup> Para investigar los cambios en la estructura de los materiales causados por el efecto de variables como la temperatura o de la presión de una atmósfera distinta al aire, se han utilizado distintas técnicas,<sup>13</sup> para películas delgadas, las técnicas ópticas son de gran utilidad debido a su alta precisión y sensibilidad para la determinación de diferentes parámetros ópticos y microestructurales<sup>13,14</sup> y en los últimos años se ha iniciado la aplicación de la espectroscopia elipsométrica para este fin. La elipsometría es una técnica conveniente para determinar propiedades ópticas y espesores de películas delgadas debido a la rapidez de las mediciones, así como, el análisis de los datos adquiridos.<sup>13</sup> En particular, esta técnica está bien establecida para la caracterización de películas delgadas y debido a su alta sensibilidad puede determinar variaciones pequeñas en el espesor.<sup>15</sup>

Otro de los objetivos de la presente investigación es el de construir un sistema robusto y versátil de medición que permita el estudio de materiales bajo condiciones de ambiente controladas.

Este trabajo es parte de un proyecto más grande que pretende determinar el comportamiento de películas delgadas en presencia de un fluido en estado supercrítico, en este caso el dióxido de carbono supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>). El surgimiento del dióxido de carbono supercrítico como una alternativa para sustituir a los disolventes orgánicos tóxicos a traído muchas oportunidades en la síntesis y procesamiento de polímeros. El CO<sub>2</sub> es un gas no tóxico y no inflamable, además de que es barato y abundante. Adicionalmente, la calidad de disolvente (densidad y propiedades de transporte) del SC-CO<sub>2</sub> se puede sintonizar con variaciones de presión ( $P$ ) y/o temperatura ( $T$ ).<sup>13, 14, 16</sup>

Por esta razón el estudio del efecto de la temperatura es una importante base para el desarrollo del proyecto. La implementación de un sistema elipsométrico de alta presión y temperatura variable es esencial para llevar a cabo el presente trabajo. Cabe mencionar que en el presente estudio sólo se abordó el efecto de la temperatura. El efecto de presión es de gran interés y está en proceso de desarrollo.

En el capítulo 2 se hace referencia a los trabajos que se han realizado en este campo, además de que se establecen los fundamentos teóricos que serán la base de los análisis e interpretaciones realizadas a lo largo del trabajo. En el capítulo 3 se encuentran descritos los procedimientos experimentales con los cuales se realizaron cada uno de los experimentos. Los resultados obtenidos se presentan en el capítulo 4, seguidos por una discusión acerca de las principales observaciones realizadas. Finalmente, el capítulo 5 contiene una lista de las conclusiones alcanzadas al final del trabajo.

# **CAPÍTULO**

## **II**

## **2.- ANTECEDENTES.**

### **2.1 TRABAJOS PREVIOS.**

En 1996 Hang et al.<sup>1</sup> investigó acerca de las propiedades ópticas y de guía de ondas de películas delgadas de quitosano, siendo este el primer reporte donde se encontró que el quitosano y sus derivados son potenciales candidatos para ser usados como materiales ópticos. Las observaciones morfológicas hechas revelaron que todas las películas de quitosano que elaboraron tienen una estructura amorfa densa y homogénea con superficies suaves.

En 1998 Kahle et al.<sup>17</sup> reportaron resultados del estudio de la temperatura de transición vítrea y de la expansión térmica de películas poliméricas (PMMA) de un amplio intervalo de espesores (23 nm a 10  $\mu$ ), en los cuales se puede apreciar que a partir de espectroscopia elipsométrica a temperatura variable realizada *in situ* se pueden obtener el cambio del espesor ( $d$ ) y del índice de refracción ( $n$ ) en función de la temperatura además de la temperatura de transición vítrea en función del espesor. Entre las observaciones más importantes se encuentran la influencia que tienen la historia térmica, el disolvente atrapado en la película, la temperatura del aire y la dependencia de las constantes ópticas del sustrato con respecto a la temperatura sobre las mediciones elipsométricas.

En 1998 Forcht et al.<sup>18</sup> publicaron un estudio sobre la determinación de espesores y constantes ópticas de películas poliméricas (espesores entre 50 y 1000  $\mu$ m) mediante el uso de la elipsometría. Como resultados de esta investigación se estableció que es posible que se presente reflexión múltiple, por lo que se resalta la necesidad de muestras de buena calidad para la caracterización óptica, además de esta observación, también se encontró que las variaciones en los espesores y las fluctuaciones en las constantes

ópticas de las películas en el intervalo de espesores estudiados provocan, en menor o mayor grado, depolarización de la luz debido al aumento de la dispersión.

A partir del año 2001 Sirard et al.<sup>13, 14, 19, 20</sup> inician una serie de publicaciones acerca del estudio del hinchamiento de películas delgadas poliméricas con dióxido de carbono a presiones elevadas y en estado supercrítico utilizando elipsometría *in situ*, donde se determina el hinchamiento por medio del espesor, la absorción de CO<sub>2</sub> y algunos comportamientos anómalos por medio del índice de refracción, ambos en función de la presión a temperatura constante. Además se determinó también la presión de transición vítrea así como su dependencia con respecto del espesor de las películas. Se corrigió el fenómeno de birrefringencia que se presenta a elevadas presiones en las ventanas de sílice fundida usadas para la celda elipsométrica de alta presión.

En 2001 Ligler et al.<sup>21</sup> reportó un método para la obtención de películas delgadas uniformes de quitosano y quitina, controlando espesor e índice de refracción, con el propósito de crear materiales con refracción selectiva, tomando como principio la observación de los colores que se presentan en la naturaleza las alas de mariposas y caparazones de cangrejos las cuales están constituidas por quitina y quitosano.

Se han hecho más trabajos sobre películas de quitosano con aplicaciones en áreas biológicas y en materiales electrocrómicos. En 2003 Kastantin et al.<sup>22</sup> publicó un trabajo sobre la aplicación de estas películas en un sistema micro-electro-mecánico utilizado para facilitar la observación y manipulación de células individuales, proteínas u otras macromoléculas biológicas. Por otro lado, en 2005 Huguenin et al.<sup>23</sup> estudió las propiedades electrocrómicas y electroquímicas de películas delgadas de óxido de tungsteno y quitosano.

En 2004 Pham et al.<sup>24</sup> continúa con los trabajos del efecto que sobre la transición vítrea del poliestireno tienen la presión del CO<sub>2</sub> supercrítico, en películas muy delgadas ( $15 < d < 50$  nm).

En el año 2002, Masson et al.<sup>25</sup> realizó un estudio acerca de las inestabilidades y la formación de huecos en las superficies de películas delgadas de poliestireno. Finalmente, también en 2004 Meli et al.<sup>26</sup> reportaron trabajos realizados en películas delgadas de poliestireno ( $5 < d < 100$  nm) para analizar el efecto de las fuerzas intermoleculares en la estabilidad de las películas utilizando microscopia de fuerza atómica.

Estos trabajos son, en gran medida, el punto de partida de este proyecto debido a que se tomaron en cuenta los resultados más importantes, principalmente el diseño de la celda y los puntos clave de las observaciones reportadas en cuanto al reto que representa la construcción del sistema elipsométrico para realizar este tipo de experimentos.

Por todo lo anterior, se puede observar un amplio campo de oportunidad para la realización de trabajos que sigan complementando esta área que está en constante crecimiento y que, sin duda, encontrará nuevas rutas para extender su aplicación.

## **2.2 ESPECTROSCOPIA ELIPSOMÉTRICA COMO TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.**

Las propiedades ópticas de los materiales son de gran importancia desde el punto de vista fundamental y tecnológico. En el aspecto fundamental, cantidades como la función dieléctrica compleja,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , el índice de refracción complejo,  $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ , la reflectancia,  $R(\omega)$ , y el coeficiente de absorción  $\alpha(\omega)$  ( $\omega$ -energía o frecuencia), han probado ser muy útiles en la descripción de la estructura de bandas de energías electrónicas de los materiales. Desde un punto de vista teórico,  $\epsilon(\omega)$  es la cantidad de mayor importancia dado que está cercanamente relacionada con la estructura de bandas de energía electrónica. Las cantidades mencionadas restantes se pueden expresar como funciones de  $\epsilon(\omega)$ , a saber, se tiene  $\epsilon = N^2$ ,  $\alpha = 2\omega k/c$  ( $c$  - velocidad de la luz en el vacío), y  $R = |(1-N)/(1+N)|^2$ .

Desde el punto de vista tecnológico, un conocimiento exacto de los valores de  $\epsilon(\omega)$  es esencial en un buen número de aplicaciones, tales como el monitoreo y control en tiempo real del crecimiento de cristales y/o ataque químico, en el diseño de dispositivos optoelectrónicos y en el análisis de datos espectrales de sistemas de muchas capas ó películas delgadas complejas utilizadas en diferentes industrias (microelectrónica, recubrimientos ópticos, litografía, almacenamiento de datos, etc.).<sup>27</sup>

La espectroscopia elipsométrica es una técnica bien establecida para la caracterización de películas delgadas y debido a su alta sensibilidad puede determinar variaciones pequeñas en el espesor.<sup>15</sup> Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz con un estado de polarización conocido (lineal) y medir el cambio que sufre dicho estado de polarización del haz después de haberse reflejado sobre la superficie de la muestra, Figura 2.1. En general la onda reflejada tendrá polarización elíptica.

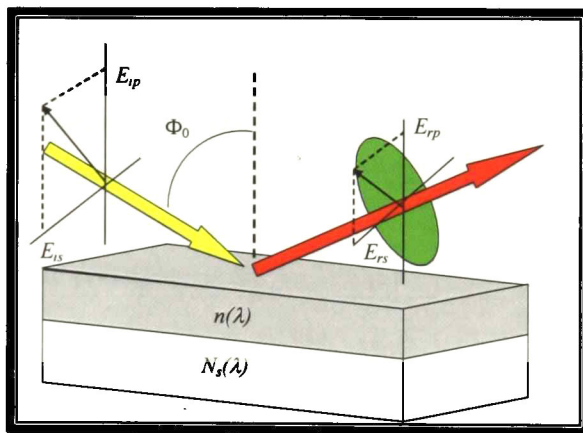


Figura 2.1. Esquema del principio de las mediciones elipsométricas.

El sistema de coordenadas usado para describir la elipse de polarización, es el sistema de coordenadas p-s. La dirección s, es tomada como perpendicular a la dirección de propagación y paralela a la superficie de la muestra. La dirección p, es tomada como perpendicular a la dirección de propagación y contenida en el plano de incidencia.

El cambio en el estado de polarización queda determinado por la razón entre los coeficientes complejos de Fresnel para las componentes paralela ( $r_p$ ) y perpendicular ( $r_s$ )



al plano de incidencia. Dicha razón se parametriza en términos de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  ( $\Psi$ ) y  $\Delta$  ( $\Delta$ ) mediante la relación: <sup>14, 15</sup>

$$\frac{\chi_r}{\chi_i} = \frac{\left( \frac{E_{rp}}{E_{rs}} \right)}{\left( \frac{E_{ip}}{E_{is}} \right)} = \frac{\left( \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right)}{\left( \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right)} = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) = f(\lambda, \Phi_o, n_o, n, h, N_s) \quad (2.1)$$

En la ecuación 2.1 se muestra la dependencia sobre las cantidades de interés para un sistema ambiente/película/substrato como el de la Figura 2.1:  $\lambda$ -longitud de onda,  $\Phi_o$  - ángulo de incidencia,  $n_o$  - índice de refracción del ambiente,  $n$ ,  $h$  - índice de refracción y espesor de la película, respectivamente, y  $N_s$  - índice de refracción complejo del sustrato. El sistema elipsométrico determina experimentalmente  $\Psi$  y  $\Delta$  como función de la longitud de onda.

Las mediciones ópticas espectrales de reflectancia, transmitancia y elipsometría, no miden directamente constantes ópticas o espesores de películas. Las mediciones de reflexión y transmisión determinan la razón de la intensidad del haz reflejado  $R=I_R/I_0$  y transmitido  $T=I_T/I_0$  al incidente, respectivamente. Por su parte, la elipsometría determina el cambio en el estado de polarización del haz incidente al reflejarse en la muestra.

Para obtener información útil referente a la muestra, es necesario efectuar un análisis dependiente de un modelo de las cantidades medidas ( $\Psi, \Delta, R, T$ ). Cabe mencionar que en el modelo se considera la posible estructura de capas múltiples que conforman la muestra, la propagación del haz en su interior tomando en cuenta las condiciones de frontera para los campos eléctrico y magnético de la onda en las interfaces presentes. Implícitamente en lo anterior queda involucrada la respuesta óptica de los materiales y las ecuaciones de Maxwell, ecuaciones fundamentales del electromagnetismo. La Figura 2.2 muestra un diagrama del proceso a seguir para realizar el análisis de datos ópticos, el cual se describe a continuación:

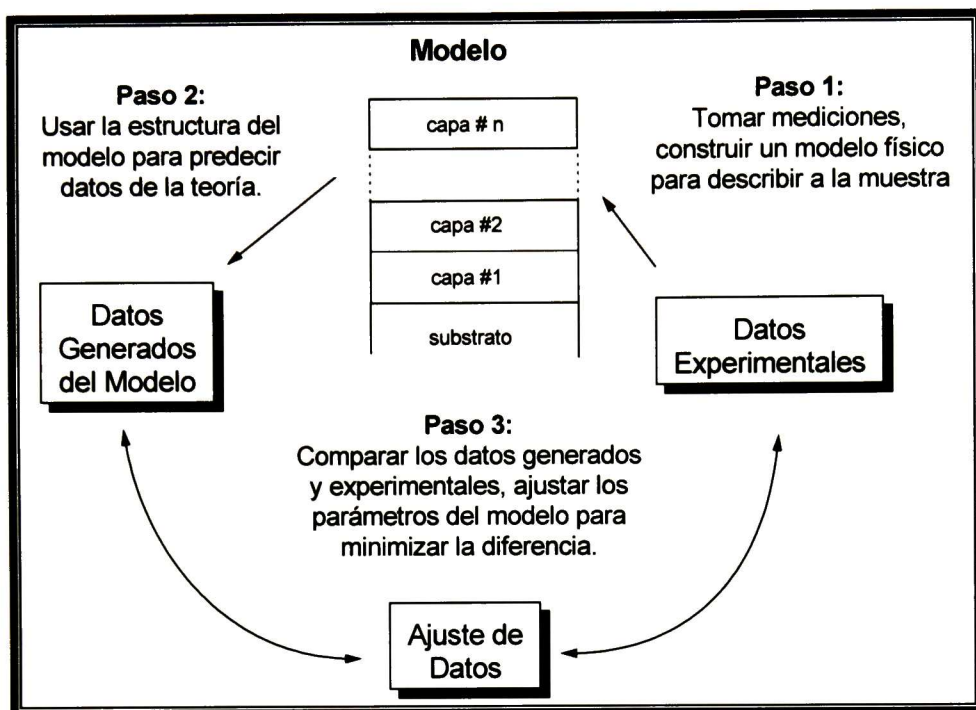


Figura 2.2. Esquema general para el análisis de datos ópticos espectroscópicos.

*Adquisición de datos:* Primero, se adquieren datos en el intervalo espectral y ángulos de incidencia deseados. Entonces se construye un modelo para la estructura óptica de la muestra. Por ejemplo, el modelo puede incluir un sustrato y una sola película sobre él, o un sustrato con rugosidad, o estructuras multicapas más complejas.

*Datos generados por el modelo:* Como segundo paso, se utilizan las ecuaciones de Fresnel correspondientes al modelo supuesto, para predecir los datos esperados para las longitudes de onda y ángulos de incidencia escogidos, suponiendo valores para las constantes ópticas y grosores de los materiales involucrados.

Por ejemplo, en el caso de un sistema aire-sustrato, suponiendo una interfase plana, las ecuaciones de Fresnel permiten determinar  $\varepsilon(\omega)$  de las mediciones elipsométricas de acuerdo con la relación,

$$\varepsilon(\omega) = \text{sen}^2 \phi \left( 1 + \tan^2 \phi \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right), \quad (2.2)$$

donde  $\phi$  es el ángulo de incidencia. En este caso,  $\varepsilon(\omega)$  se puede analizar con un modelo apropiado dependiendo del material bajo estudio.

Para este sistema aire-substrato, la reflectividad está dada por,

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - N(\omega)}{1 + N(\omega)} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.3)$$

siendo  $N(\omega)$  el índice de refracción complejo.

En el caso de un sistema aire-película-substrato con interfaces planas, los coeficientes complejos de Fresnel para reflexión son,

$$r_{p,s} = \frac{r_{01(p,s)} + r_{12(p,s)}e^{i\beta}}{1 + r_{01(p,s)}r_{12(p,s)}e^{i\beta}}, \quad (2.4)$$

donde los subíndices  $p$  y  $s$  denotan polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente;  $\beta = (4\pi d/\lambda) (N_f^2 - \sin^2\phi)^{1/2}$  siendo  $d$  el grosor de la película y  $N_f$  su índice de refracción;  $r_{01(p,s)}$  y  $r_{12(p,s)}$  son los coeficientes complejos de reflexión para las interfaces aire-película y película-substrato, respectivamente, los cuales dependen de  $\phi$ ,  $N_f$  y  $N_s$  (índice de refracción del substrato). Puesto que para incidencia normal se tiene  $r_p = -r_s = r$ , la reflectividad de este sistema es simplemente,  $R = |r|^2$ , para un substrato opaco. En el caso de sistemas de más de una película, es preferible utilizar la formulación matricial para los coeficientes de reflexión y transmisión.

Una vez seleccionada la estructura del modelo, se asignan valores para las constantes ópticas de los materiales involucrados, para lo cual se pueden utilizar los valores reportados en las tablas, o bien utilizar una relación de dispersión apropiada. A continuación se describe una de las relaciones de dispersión más simples.

Si el material es transparente en el intervalo espectral escogido, se puede utilizar la expresión de Cauchy,

$$\begin{aligned}
 n(\lambda) &= A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \\
 k(\lambda) &= 0 \rightarrow \lambda [nm] ,
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros ajustables.

*Ajuste de datos:* La tercera parte del proceso es comparar los valores medidos con las predicciones del modelo basadas en las ecuaciones de Fresnel. El procedimiento de análisis usualmente se denomina ajuste de datos, ya que los parámetros ajustables del modelo se varían para encontrar el mejor ajuste de los datos generados a los datos experimentales reales. Los parámetros de ajuste a utilizar acordes al modelo seleccionado pueden ser: los grosores de las películas, los coeficientes de la relación de dispersión para sus constantes ópticas, fracciones de volumen, etc.

Existen diferentes algoritmos de ajuste, siendo utilizado comúnmente el de Marquardt-Levemberg. En la actualidad existe software comercial (DeltaPsi 2) para el análisis de datos ópticos. El objetivo es determinar rápidamente el modelo que exhibe la menor diferencia (mejor ajuste) entre los datos medidos y los calculados. La raíz del error cuadrático medio (RMSE) se utiliza para cuantificar la diferencia entre los datos experimentales y los predichos, considerando las desviaciones estándar de las cantidades experimentalmente medidas,  $\sigma^{Exp}$ . Por ejemplo, para mediciones espectroscópicas con un elipsómetro de modulación de fase, el cual determina los valores de  $\psi$  y  $\Delta$ , el valor RMSE se calcula de,

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_j^{Mod} - \Psi_j^{Exp}}{\sigma_{\tan\psi_j}^{Exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_j^{Mod} - \Delta_j^{Exp}}{\sigma_{\cos\Delta_j}^{Exp}} \right)^2 \right]}, \tag{2.6}$$

donde  $N$  es el número de longitudes de onda consideradas y  $M$  el número de parámetros utilizados en el modelo.

En el caso de mediciones de  $R&T$ , la bondad del ajuste se determina del RMSE de la expresión:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left[ \left( \frac{R_j^{Mod} - R_j^{Exp}}{\sigma_{R_j}^{Exp}} \right)^2 + \left( \frac{T_j^{Mod} - T_j^{Exp}}{\sigma_{T_j}^{Exp}} \right)^2 \right]}, \quad (2.7)$$

Típicamente, primero se supone el modelo más simple. Entonces, sucesivamente se prueban modelos más complejos, hasta obtener un excelente ajuste de datos. El modelo debe ser lo suficientemente complejo para modelar adecuadamente toda la estructura de la muestra. Así mismo, debe haber información suficiente en los datos para determinar unívocamente todos los parámetros del modelo. Para ello, es conveniente realizar mediciones en un intervalo espectral amplio a diferentes ángulos de incidencia. Existe el riesgo de elaborar un modelo demasiado complejo de tal manera que algunos de los parámetros estén correlacionados, en cuyo caso se obtendrán soluciones múltiples con valores equivalentes del RMSE para diferentes ajustes. Sin embargo, incrementando el nivel de complejidad en el modelo se debe obtener un mejor ajuste, que disminuya significativamente el RMSE, de otro modo la complejidad no es necesaria. Generalmente, el modelo más simple que se ajuste a los datos es probablemente el mejor. De cualquier manera, al considerar datos adicionales y/o datos de diferentes muestras, es posible cambiar las firmas de sensibilidad de los parámetros, rompiendo así la correlación.<sup>27</sup>

## **2.3 MATERIALES.**

Para llevar a cabo este trabajo se usaron tres materiales para obtener las películas delgadas: poliestireno, quitosano y quitina. El poliestireno (Figura 2.3) es uno de los materiales poliméricos mejor caracterizados y por esta razón se utilizó en el presente estudio como material modelo para calibrar el ensamble experimental.<sup>10, 26</sup> Esto nos permitió usar este polímero para poner a punto la técnica de caracterización y también para probar la funcionalidad del sistema elipsométrico de alta presión y variación de temperatura.

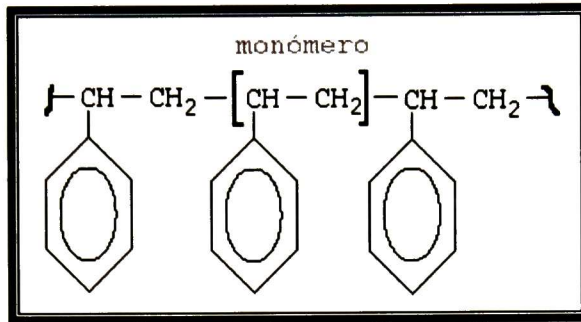


Figura 2.3. Estructura del poliestireno.

Por otro lado, el quitosano y la quitina son biopolímeros que en la actualidad están siendo utilizados en una gran cantidad de aplicaciones, que abarcan desde sistemas biológicos hasta electrónicos y ópticos. El quitosano es un polisacárido que se obtiene fácilmente a partir de la N-desacetilación de la quitina. La quitina, por su parte, es ampliamente encontrada en la naturaleza como uno de los principales componentes de la pared celular en varios hongos y el los caparazones de insectos y crustáceos (Figura 2.4).<sup>1, 2, 21</sup>

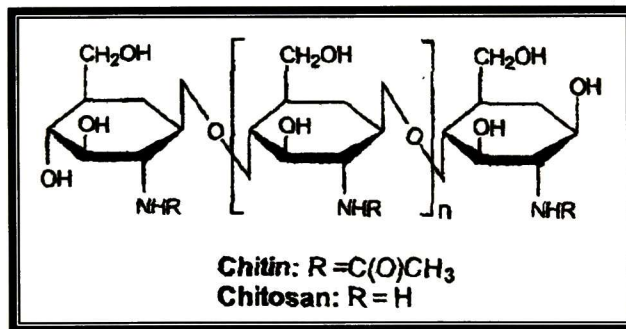


Figura 2.4. Estructura de la quitina y el quitosano.

## 2.4 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.

Se ha observado que algunos polímeros sólidos tienden a formar regiones ordenadas, tales como esferulitas o cristalitas; estos son conocidos como polímeros semi-cristalinos.

En general, los polímeros semi-cristalinos son mezclas de zonas amorfas y cristalinas. Los polímeros que no presentan cristales se conocen como amorfos. Un polímero amorfo por debajo de su  $T_g$  es un material vítreo que al ser calentado pasa a un estado huloso. En el caso de materiales semi-cristalinos, en general exhiben el mismo comportamiento, pero al incrementar aun más la temperatura se funden las regiones cristalinas.

Una molécula puede tener todos o alguno de las siguientes categorías de movimientos:

- Movimiento de traslación de la molécula entera.
- Movimiento de ondulación cooperativa largos de 40-50 enlaces C-C de la molécula, permitiendo flexibilidad y evitando el anudamiento.
- Movimientos cooperativos cortos de 5-6 enlaces C-C de la molécula.
- Vibración de los átomos de carbono en la molécula de polímero.

La  $T_g$ , es la temperatura bajo la cual, tanto los movimientos de ondulación cooperativos traslacionales largos y cortos están “congelados”. En el estado huloso ( $T > T_g$ ), sólo el primer tipo de movimiento está congelado. Los polímeros que tienen su  $T_g$  menor que la temperatura ambiente existirán en la naturaleza como materiales elásticos, tales como el neopreno, poliisobutileno, etc. Los factores que afectan la  $T_g$  son:

- Flexibilidad de la cadena.
- Interacción entre cadenas poliméricas.
- Peso molecular.
- Naturaleza de los enlaces primarios.

La  $T_g$  separa regiones de propiedades mecánicas dramáticamente diferentes. En particular, un polímero se comporta como un sólido duro y frágil por debajo de su  $T_g$ . En la región vítrea el movimiento de las cadenas está congelado y la deformación existe por el estiramiento de los enlaces. El módulo elástico disminuye con el incremento en la temperatura. Calentando por arriba de la  $T_g$ , un polímero amorfo muestra una región

elástica en la cual este es suave y plegable debido a la capacidad de los segmentos poliméricos y las cadenas poliméricas enteras de moverse cada una a través de la otra en forma reversible.

Aunque se pueden usar los cambios de las propiedades mecánicas como un medio para determinar la  $T_g$ , también podemos encontrar que algunas propiedades termodinámicas cambian de pendiente al ir a través de la transición vítrea. Por ello, si se grafica el volumen de una muestra o su entalpía como función de la temperatura, se observa un comportamiento característico, Figura 2.5. La pendiente en la fase líquida es más grande que en la fase sólida. En contraste, para un sólido cristalino, habrá una discontinuidad o brinco en el valor de estas variables termodinámicas en el punto de fusión cristalina. Todos los polímeros exhiben  $T_g$  pero sólo los que son cristalinos presentan temperatura de fusión  $T_m$ , este último fenómeno es una transición de primer orden, mientras que el primero es una transición de segundo orden. Claramente, el calor específico de la fase elástica excede el de la fase vítrea. La temperatura exacta donde ocurre el cambio de pendiente, aunque depende de la velocidad de enfriamiento, es un intervalo de temperatura. Esto ocurre debido que el reacomodo de las moléculas poliméricas dentro de una estructura vítrea es un proceso cinético. La mayor parte del tiempo en que ocurre la transición es el empacamiento más ordenado. Sin embargo, si se aplica un calentamiento rápido y un enfriamiento lento al material, se sobrepasará la  $T_g$  original. Este cambio en la  $T_g$  puede ser relacionado con el volumen libre del polímero. El volumen libre del polímero es la diferencia entre el volumen de la muestra y el volumen real ocupado por los átomos y las moléculas. El volumen libre de un polímero es cero, en el cero absoluto de temperatura y aumenta con el aumento de la temperatura. El enfriamiento lento permite una aproximación más cercana al equilibrio y un volumen libre menor con respecto al material sujeto a un enfriamiento rápido. Por ello, la muestra enfriada lentamente tiene que ser calentada a más altas temperaturas con el propósito de tener el volumen libre suficiente para que las moléculas se puedan mover, y esto implica una  $T_g$  mayor. Adicionalmente a los cambios en la  $T_g$  debidos a la velocidad de enfriamiento, también se observa una relajación volumétrica cuando una muestra de polímero que fue rápidamente enfriada es subsecuentemente calentada a una temperatura



cercana a la  $T_g$  y se mantiene en esa temperatura por algún tiempo. La contracción del material se puede presentar acompañada por cambios en las propiedades mecánicas del polímero sólido.

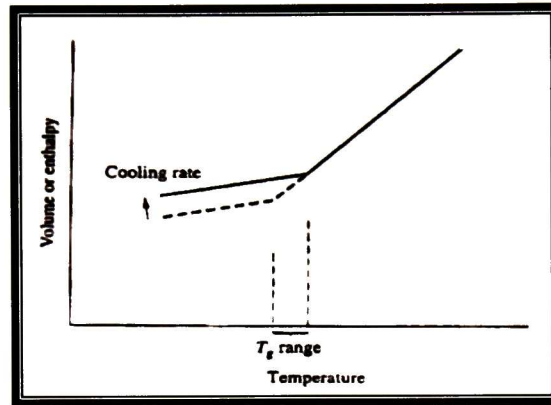


Figura 2.5. Variación de volumen o entalpía de polímeros con la temperatura.

La variación de la  $T_g$  con el peso molecular se puede relacionar con el volumen libre. Como el peso molecular disminuye, la densidad numérica de las cadenas terminales incrementa. Debido a que cada cadena terminal se considera que contribuye en una cantidad fija al volumen libre, el volumen libre total incrementa con un abatimiento del peso molecular. Con un incremento de la longitud de cadena más allá de un cierto valor, la contribución de las cadenas terminales se hace despreciable y la  $T_g$  se hace independiente del peso molecular.

Si se considera que la relación del volumen de un segmento de cadena polimérica que se mueve con respecto al volumen libre asociado con ese segmento, es la misma para todos los polímeros a la  $T_g$ , la variación de la  $T_g$  con respecto a la estructura química se hace fácil de entender. Cualquier cambio estructural que incremente el volumen segmental requiere un volumen libre mayor por segmento y esto resulta en una  $T_g$  mayor, debido a que el volumen libre aumenta con la temperatura.<sup>28</sup>

## 2.5 JUSTIFICACIÓN.

En muchos de los procesos especializados como el diseño de sistemas ópticos o el procesamiento de componentes electrónicos, es muy importante el control de la estructura de los materiales que se utilizan debido a que, entre otros factores, pueden interactuar con la luz y de la forma en que se de esa interacción dependerá el buen desempeño de la pieza dentro del sistema.<sup>3</sup>

El presente proyecto trata de la integración de un sistema que permita el estudio de las propiedades físicas de películas delgadas poliméricas en función de la temperatura, mediante la medición de los cambios que sufran tanto el espesor, como el índice de refracción de las películas.

Para obtener dichas mediciones se utilizó la espectroscopia elipsométrica *in situ*. Es importante recalcar que se diseñó un sistema que incluye una celda que permite realizar experimentos a altas presiones y temperaturas. La presencia de la celda modifica el procedimiento tradicional para las determinaciones elipsométricas debido a que la celda está provista de vidrios de zafiro, los cuales son elementos ópticos adicionales que pueden modificar el estado de polarización de la luz.

Por lo anterior, es necesario tener un conocimiento de cómo los factores que intervienen en los experimentos afecta el procedimiento para la determinación de espesores y constantes ópticas. Dentro de dichos factores se encuentran los siguientes:

- *Calidad de las películas.* Para poder obtener resultados confiables a partir de mediciones elipsométricas, es indispensable contar con muestras de buena calidad para este fin, es decir, con caras paralelas, homogéneas (índice de refracción  $n$ ), uniformes (espesor  $d$ ) y buena adherencia.
- *Efecto de las ventanas.* La presencia de las ventanas antes y después de que el haz de luz incida sobre la muestra puede provocar un cambio en el estado de polarización

de la luz y esto dificulta la interpretación de los resultados. Además, debido a la presión se puede presentar birrefringencia, por lo que hay que analizar cuidadosamente el efecto de las ventanas de zafiro sobre la luz polarizada.

Aunado a esto la posibilidad de tomar mediciones *in situ* utilizando la elipsometría adaptando el equipo con los accesorios necesarios para el control de los parámetros que se pretenden controlar, <sup>13, 15</sup> nos sugieren la posibilidad de obtener patrones de comportamiento de la estructura y propiedades de las películas en función de las condiciones de temperatura.

## **2.6 HIPÓTESIS.**

A partir del análisis e interpretación de mediciones elipsométricas realizadas *in situ* en función de la temperatura, es posible determinar propiedades físicas de las películas delgadas poliméricas, tales como, la temperatura de transición vítrea y los coeficientes volumétricos de expansión térmica lineal.

## **2.7 OBJETIVOS.**

### **2.7.1.- OBJETIVO GENERAL.**

Determinar el efecto de la temperatura sobre las propiedades físicas de películas delgadas poliméricas, utilizando espectroscopia elipsométrica *in-situ*.

## 2.7.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Obtener películas delgadas poliméricas (poliestireno, quitosano y quitina) sobre sustratos de silicio, utilizando el método de depósito por inmersión.
- Determinar el espesor ( $d$ ) e índice de refracción ( $n(\lambda)$ ) de películas delgadas poliméricas utilizando espectroscopia elipsométrica.
- Implementar el sistema instrumental para tener la capacidad de hacer mediciones elipsométricas *in-situ* en función de la temperatura.
- Establecer las condiciones experimentales adecuadas para la adquisición de espectros elipsométricos *in-situ* como función de la temperatura.
- Determinar la dependencia del espesor e índice de refracción con la temperatura y establecer su relación con parámetros térmicos de los polímeros estudiados.

# **CAPÍTULO**

## **III**

## **3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

### ***3.1 Preparación de las muestras.***

Las muestras utilizadas en este trabajo fueron películas poliméricas depositadas sobre obleas de silicio (Si). En la primera etapa se hicieron pruebas preliminares preparando soluciones de distintas concentraciones de poliestireno (PS) en tetrahidrofurano (THF) (4, 10, 20 y 30 % peso/peso) y con los resultados obtenidos, se llevo a cabo la segunda etapa, preparando las soluciones de concentraciones adecuadas (0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 % p/p) para el depósito de las películas, usando tolueno (T) como segundo disolvente. Para el caso del quitosano (QS) existe la limitante de su solubilidad en la solución de ácido acético en agua al 1% volumen/volumen (Ac), ya que a concentraciones de 1.5 % p/v es difícil de disolver, además de que se presentó alta viscosidad de la solución. Por lo anterior, las concentraciones utilizadas para la preparación de las películas de QS fueron de 0.5, y 1 % p/v. Para las películas de quitina (QT) sólo se usó la concentración de 0.5 % p/p debido a su baja solubilidad en hexafluoroisopropanol (HFIP) y a la alta volatilidad del mismo.

Después, se realizó el depósito de los polímeros sobre los sustratos de Si mediante el método de inmersión.<sup>29</sup> Finalmente se determinó la calidad óptica de las películas, en cuanto a homogeneidad de propiedades ópticas y espesor, mediante la obtención e interpretación de los espectros de reflectancia. Los detalles de la técnica se encuentran en el anexo 1.

#### **3.1.1 Materiales.**

Los materiales usados en la preparación de las muestras se describen a continuación:

Polímeros:

- Poliestireno (Polyscience Inc.).  $M_w \approx 130,000$  determinado por cromatografía de permeación por gel con un equipo GPC (Waters).  $T_g \approx 98 \text{ }^\circ\text{C}$  determinada por calorimetría diferencial de barrido con un equipo DSC Metter Toledo.
- Quitosano (Fluka).  $M_w = 150,000 \text{ g/gmol}$ . 96 % de desacetilación.
- Quitina (Sigma) grado práctico. 96 % de grado de acetilación.

#### Solventes:

- Tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ) grado reactivo (J. T. Baker). Punto de ebullición de  $111 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para las películas de poliestireno.
- Tetrahidrofurano ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) grado reactivo (J. T. Baker). Punto de ebullición de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para las películas de poliestireno.
- Ácido acético (J.T. Baker)/Agua (1 % v/v). Punto de ebullición  $\approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para las películas de quitosano.
- Hexafluoroisopropanol ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$ ).  $> 99 \%$  de pureza (SynQuest Labs). Punto de ebullición  $58.2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para las películas de quitina.

#### Sustratos:

- Silicio ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) (Atomergic Inc.). Se utilizaron cuatro diferentes tipos de Si. En la etapa de pruebas se usaron como sustratos Si (100) y Si (111) con una sola cara pulida y de baja calidad. Para los demás experimentos se usaron Si (100) con una sola cara pulida y de calidad adecuada para usarse como sustrato y Si (100) pulido por ambas caras apropiado para mediciones en infrarrojo. Todos los sustratos tienen una capa de óxido nativo aproximadamente de 2-4 nm de espesor.

### 3.1.2 Método de depósito.

El método de depósito de películas utilizado fue el de inmersión. Este método fue, en la práctica, sencillo y rápido para la obtención de películas delgadas y a pesar de que existen muchas variables involucradas en el proceso, como son la geometría y dimensiones del sustrato, la compatibilidad del sustrato con el material que se deposita, la limpieza del sustrato, el tipo de sustrato y el disolvente utilizado para la preparación de la solución precursora, fue posible tener un control sobre las variables más importantes, velocidad de retiro del sustrato y concentración de la solución precursora, manteniendo constantes los demás parámetros y obteniendo con esto un amplio intervalo de espesores.

En estudios previos sobre este método de depósito de películas se ha determinado que consiste de 5 etapas fundamentales: inmersión, retiro, depósito, drenado y evaporación. Sin embargo, cuando se usan disolventes volátiles, la evaporación se presenta desde el retiro, el depósito y el drenado. El sustrato se mueve entrando en el líquido de tal manera que se forma una capa límite que lleva algo del líquido hacia la zona de depósito y es aquí donde la capa límite se divide en dos. La parte interna de la capa límite se mueve ahora con el sustrato y la capa externa se mueve en dirección al baño. El espesor de la película estará determinado por la posición de la línea que divide a estas dos capas formadas.<sup>29</sup>

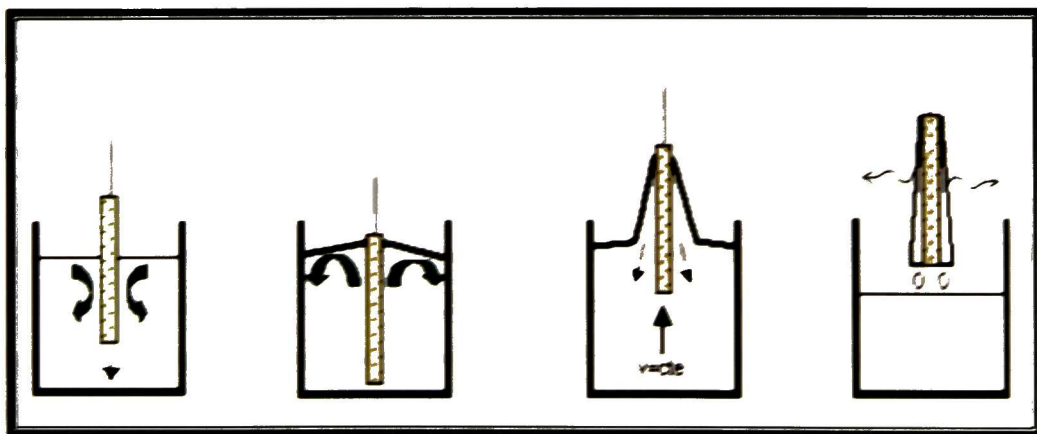
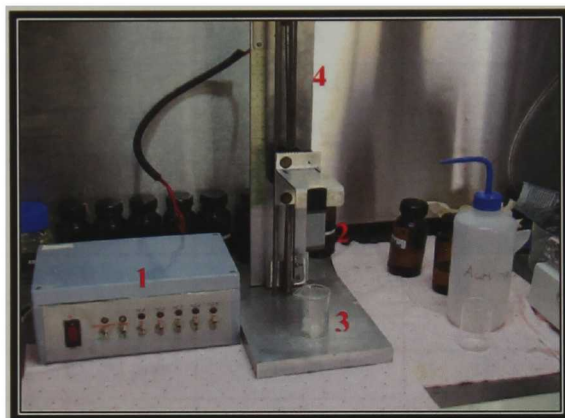


Figura 3.1. Etapas del método de inmersión para depósito de películas.



El equipo de inmersión de la Figura 3.2, está constituido principalmente por un soporte que se mueve sobre un eje, por medio de bandas mediante un sistema electrónico, que permite el control y la variación de la velocidad. El equipo realiza los movimientos en forma automática, manteniendo la velocidad constante tanto en la inmersión como en el retiro del sustrato a partir de la solución precursora. Las velocidades programadas son:  $V_1 = 5$ ,  $V_2 = 10$ ,  $V_3 = 15$ ,  $V_4 = 20$  y  $V_5 = 25$  cm/min.



*Figura 3.2. Equipo de inmersión. 1) control de velocidades., 2) muestra, 3) solución, 4) eje y 5) soporte.*

Para cada una de las velocidades de retiro, el sustrato se coloca en el aparato de inmersión en una posición tal que queda por encima del recipiente de la solución polimérica. Se pone en marcha el aparato y se espera a que se lleven a cabo los movimientos de inmersión y de retiro, se apaga el aparato dejando reposar la muestra 5 min. Por la naturaleza de los disolventes utilizados, este procedimiento se lleva a cabo dentro de la campana de extracción evitando abrir la ventana, ya que, no se puede encender el sistema de extracción de la campana, para evitar que la circulación de aire influya en el proceso de depósito.

Una vez depositada la película, se colocó dentro de un horno a  $80^{\circ}\text{C}$  en el caso del PS y a  $100^{\circ}\text{C}$  cuando la película fue de QS o QT, ambos durante 6 h para poder eliminar el disolvente remanente. Una vez transcurrido este tiempo se retiraron las muestras y se almacenaron en cajas de Petri para evitar contaminación, las características principales de la preparación de las películas se puede observar en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Relación de películas depositadas con el método de inmersión para los distintos materiales.**

Muestra	Conc.	Limpieza	Velocidad (cm/min)	Tratamiento Térmico
PS4%V4THF	4.0 % p/p	CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20	150° 24h.
PS3%V5T	3.0 % p/p	RCA	25	80° 6h.
PS5%V5THF	5.0 % p/p	CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	25	80° 6h.
PS5%V3T	5.0 % p/p	CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	15	150° 24h.
PS3%V4THF	3.0 % p/p	RCA	20	80° 6h.
PS0.5%1V1T	0.5 % p/p	RCA	5	80° 6h.
PS1%V2THF	1.0 % p/p	RCA	10	80° 6h.
PS1%V1T	1.0 % p/p	RCA	10	80° 6h.
PS0.5%V4THF	0.5 % p/p	RCA	20	100° 6h.
QS1%V5Ac	1.0 % p/p	RCA	25	100° 6h.
QS1%V1Ac*	1.0 % p/p	RCA	5	100° 6h.
QS1%V3Ac	1.0 % p/p	RCA	20	100° 6h.
QS1%V1Ac	1.0 % p/v	CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	5	100° 3h.
QS0.5%V4Ac	0.5 % p/v	CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20	100° 6h.
QT0.5%V3HFIP	0.5 % p/v	RCA	15	100° 6h.
QT0.5%V5HFIP	0.5 % p/v	RCA	25	100° 6h.

### 3.1.3 Determinación de la calidad óptica.

Para la determinación de la calidad óptica de las películas, se obtuvieron los espectros de reflectancia con un equipo FilmTtek™ 3000 (SCI, Inc.).

Las mediciones ópticas se realizan iluminando la muestra y analizando las propiedades de la luz reflejada y/o transmitida. En el caso de mediciones de reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ), que usualmente se efectúan bajo incidencia cercana a la normal de la muestra, se detecta la intensidad de los haces reflejado y transmitido, Figura 3.3. Con una calibración adecuada, se puede determinar la razón de dichas intensidades a la intensidad del haz incidente, obteniéndose de esta manera mediciones cuantitativas susceptibles de ser analizadas por medio de un modelo óptico.<sup>27</sup>

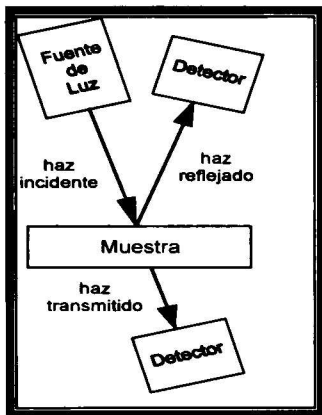


Figura 3.3. Componentes básicos del sistema de reflexión transmisión y equipo FilmTek™ 3000.

La interpretación de los espectros de reflectancia se hace en base a la teoría electromagnética,<sup>15</sup> tomando en cuenta los siguientes aspectos:

- El número de oscilaciones de interferencia que presentan los espectros de reflectancia es indicativo del espesor de la película depositada. Esto quiere decir que a mayor número de oscilaciones de interferencia mayor es el espesor de la película.
- Una caída drástica en el valor de la reflectancia, se atribuye al borde de absorción característico del material.
- Como una prueba de homogeneidad en espesor y constantes ópticas; los valores máximos del espectro de reflectancia de las películas deben alcanzar en ciertas longitudes de onda, a los propios del sustrato donde fueron depositadas.

- Homogeneidad de las muestras. Los espectros resultantes de las mediciones en diferentes áreas de la muestra deben presentar poca variación.

## **3.2 Caracterización óptica.**

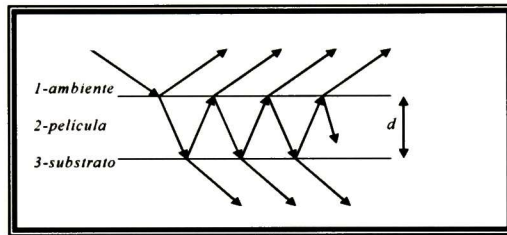
### **3.2.1 Espectroscopia elipsométrica.**

La determinación de las constantes ópticas se hizo por medio de espectroscopia elipsométrica con un equipo Jobin Yvon Uvisel-DH10. La elipsometría mide dos parámetros:  $\Psi$  y  $\Delta$  como función de la longitud de onda y ángulo de incidencia, ecuación 2.1. Los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  son funciones de los espesores y constantes ópticas de los materiales bajo estudio. La información deseada debe extraerse a través de un análisis basado en un modelo usando las leyes de la física (ecuaciones de Maxwell, ley de Snell, coeficientes de Fresnel- $r_p$ ,  $r_s$ , etc.).<sup>27</sup> Las consideraciones que se hacen para la construcción del modelo son las siguientes:

- Tipo de sustrato: Limpieza y procesamiento previo, óxido nativo y rugosidad.
- Número de capas depositadas sobre el sustrato: Tipo de materiales y procesamiento (térmico, irradiado, etc.).
- Interfases: Abruptas o mezcla de materiales entre capas.
- Homogeneidad de las capas.
- Cantidades a determinar: Espesores, constantes ópticas, fracciones de volumen, etc.

La secuencia de acciones que se realizaron en el software del elipsómetro (DELTAPSI2) para realizar el análisis es la siguiente:

- **Construcción del modelo.** Primero se elige una referencia de Si (100) a partir de la base de datos del software como sustrato, la capa de óxido nativo es de 2-4 nm aproximadamente y para los fines prácticos de esta etapa del proyecto no se consideró en el modelo. Después se considera una capa que represente al material bajo estudio, Figura 3.4. En caso de que la base de datos del software no cuente con información acerca del material, se puede recurrir a datos de la literatura o a las relaciones de dispersión. Para los polímeros de este trabajo, PS, QS y QT, no se cuenta con datos de la literatura así que se utilizó la relación de dispersión de Cauchy para materiales transparentes (coeficiente de extinción,  $k = 0$ ), ecuación (2.5).



*Figura 3.4. Esquema de la propagación de un haz en un sistema aire-película-sustrato.*

- Para la situación que describe el modelo construido, los coeficientes de Fresnel están determinados por las ecuaciones 3.1(a) y (b), donde  $r_{ab}$  son los coeficientes de Fresnel para cada interfase y para cada componente, paralela (p) y perpendicular (s), respecto al plano de incidencia. La cantidad  $\beta$  es el cambio de fase que depende del espesor, índices de refracción del aire y película, longitud de onda y ángulo de incidencia.

$$\begin{aligned}
 r_{ab(p)} &= \frac{N_b \cos \theta_a - N_a \cos \theta_b}{N_b \cos \theta_a + N_a \cos \theta_b}, \\
 r_{ab(s)} &= \frac{N_a \cos \theta_a - N_b \cos \theta_b}{N_a \cos \theta_a + N_b \cos \theta_b}
 \end{aligned}
 \tag{3.1a}$$

$$r_{(p,s)} = \frac{r_{12(p,s)} + r_{23(p,s)}e^{i\beta}}{1 + r_{12(p,s)}r_{23(p,s)}e^{i\beta}},$$

$$\beta = \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_i}$$
(3.1b)

- Se generan datos elipsométricos a partir del modelo utilizando la ecuación (3.2), los cuales se comparan con los datos experimentales y a partir del resultado obtenido se determinan los valores iniciales para el ajuste. En este caso se toma el valor del espesor del espectro simulado que más se aproxime al experimental.

$$\rho = \frac{r_P}{r_S} = \tan \Psi_{\text{mod}} \exp(i\Delta_{\text{mod}})$$
(3.2)

- Se hace el ajuste tratando de obtener el valor más bajo del parámetro  $\chi^2$ , ecuación (2.6) donde  $\chi^2 = \text{RMSE}^2$ , que es el que nos indica la desviación de los datos calculados con respecto a los experimentales. Una vez obtenido el mejor ajuste quedan determinados el espesor y los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $C$  de la ecuación (2.5) del modelo de Cauchy y con ello, el índice de refracción.

En el caso de mediciones elipsométricas, un haz con una polarización conocida incide oblicuamente bajo un ángulo  $\phi$  sobre la muestra bajo estudio. El haz reflejado tendrá un estado de polarización diferente y para su determinación, se requiere de un segundo polarizador (analizador) situado entre la muestra y el detector. Se puede incluir un compensador en el haz incidente ó en el reflejado. Existen diferentes configuraciones de elipsómetros, las cuales dependen de la manera en la cual se genera o detecta el estado de polarización. De este modo, se tienen diferentes tipos como el de elemento rotatorio (polarizador, compensador o analizador), de modulación de fase (Figura 3.5 y 3.6) y de extinción (nulos). Sin embargo, en todos los casos el cambio en el estado de polarización es la cantidad de interés en elipsometría.<sup>27</sup>

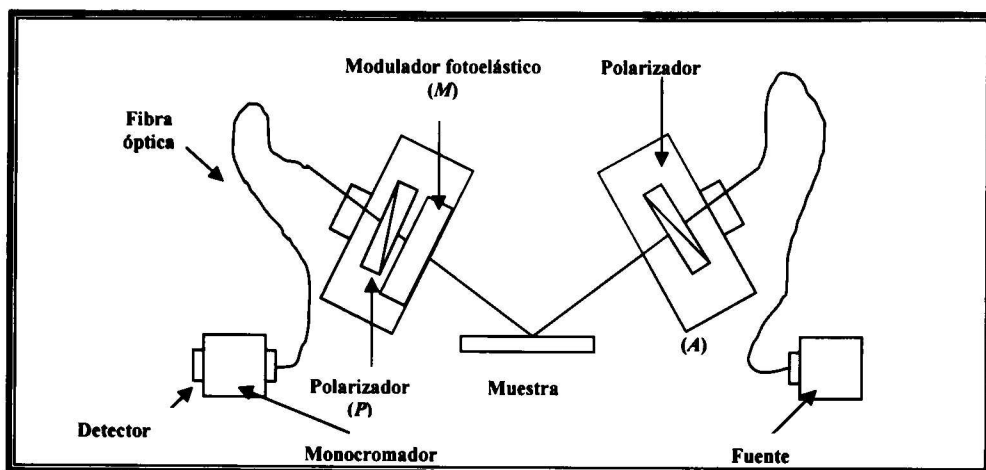


Figura 3.5. Esquema del elipsómetro con fase modulada.

Características del Equipo:

- Lámpara de Xenón de 75 W como fuente de luz.
- Intervalo espectral de 1.5 – 5.0 eV.

Debe mencionarse que la adquisición de datos en cada medición toma aproximadamente 5 minutos. La toma de datos y el cálculo de espesores e índices de refracción se realiza mediante un software (DeltaPsi 2).

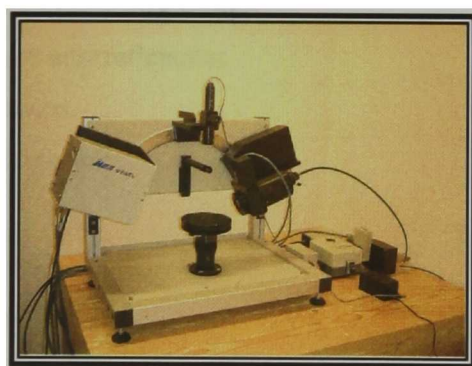


Figura 3.6. Elipsómetro con modulación de fase.

Debido a que la elipsometría mide la razón entre dos valores, puede ser altamente precisa y muy reproducible. De la ecuación (2.1) se puede observar que el cociente es un

número complejo, por esta razón contiene información acerca de la fase que viene incluida en  $\Delta$ , lo cual hace que las mediciones sean muy sensibles.

Algunas de las ventajas que ofrece el uso de esta técnica, son el hecho de que no es indispensable tener información acerca de la muestra y que, debido a que se obtienen dos valores para cada valor de longitud de onda o energía, se tiene mayor información acerca de la muestra.

Determina:

- Espesores de películas múltiples.
- Índices de refracción,  $n(\lambda)$ .
- Coeficientes de extinción,  $k(\lambda)$ .
- Ancho de banda prohibida,  $E_g$ .
- Microestructura (composición, cristalinidad, porosidad, etc.).
- Rugosidad superficial.

Aplicaciones:

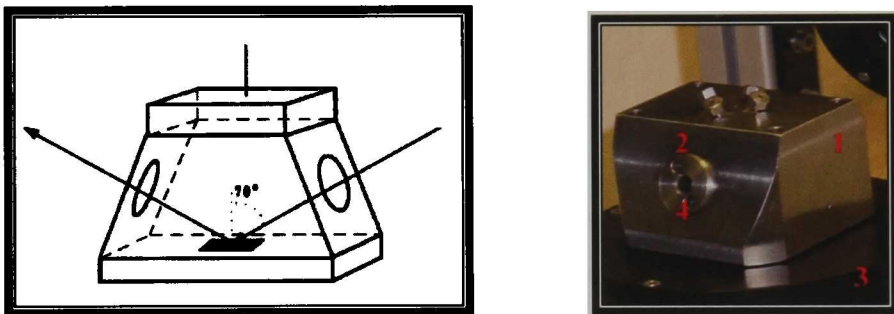
- Materiales semiconductores y dieléctricos.
- Recubrimientos ópticos antirreflejantes.
- Materiales electro-ópticos.
- Películas metálicas delgadas.
- Vidrios recubiertos.
- Materiales compuestos.
- Películas poliméricas.



### **3.3 Implementación del sistema elipsométrico con control de temperatura y presión.**

#### **3.3.1 Celda elipsométrica.**

El accesorio principal para la implementación del sistema de medición, fue una celda elipsométrica de alta presión. Es una celda de acero inoxidable con un diseño especial, Figura 3.7, que permite hacer mediciones elipsométricas con variaciones en presión y temperatura.



*Figura 3.7. Celda elipsométrica de alta presión.*

Los componentes de la celda y sus principales características se listan a continuación:

1.- *Cuerpo*: Es la parte principal de la celda, en ella van montados todos los demás componentes. Además, cuenta con cuatro conexiones disponibles para manejarlas como entradas o salidas de gas o líquido y así poder controlar o modificar la atmósfera interna. También cuenta con dos orificios para el monitoreo de la temperatura. Las caras de la celda donde van colocadas las ventanas hacen un ángulo de  $20^\circ$  respecto a la vertical, esto es con el fin de que las mediciones se puedan hacer con un ángulo de incidencia de  $70^\circ$  y el haz de luz incida en forma normal a las ventanas.<sup>13</sup>

2.- *Portaventanas*: Son dos tuercas con un orificio en el centro y con un diseño tal que permite la colocación de las ventanas, sin embargo, se requiere del uso de

empaques de Nylamid y Teflón para el buen funcionamiento de la celda, evitando fugas. Estas tuercas van colocadas a los costados que tienen ángulo de inclinación de la celda.

3.- *Portamuestra*: Es una tuerca que va en la parte inferior de la celda y es donde se coloca la muestra. Tiene un orificio sobre la base interna de la tuerca.

4.- *Ventanas*: Para poder tener un ambiente controlado en la parte interna de la celda, es necesario colocar unas ventanas de material transparente adecuado para resistir ataque químico, altas presiones y temperaturas. En este trabajo se usaron ventanas de zafiro.

### **3.3.2 Ventanas de zafiro.**

Debido a que la espectroscopia elipsométrica determina las propiedades de los materiales en función de la interacción que tienen éstos con la luz, el hecho de colocar ventanas en la trayectoria del haz de luz de prueba, puede introducir un efecto que fue caracterizado para poder interpretar de manera adecuada las mediciones hechas y obtener resultados confiables (anexo 2). En este sentido, es necesario conocer las propiedades del zafiro, principalmente las ópticas y mecánicas.

Las ventanas de zafiro usadas son de 1.5 cm de diámetro y de 0.5 cm de espesor, las propiedades mecánicas están reportadas en la literatura y cada proveedor proporciona información de las propiedades de las ventanas que comercializa,<sup>30</sup> sin embargo, las propiedades ópticas están reportadas en función del espesor, por lo que es necesario determinarlas por medio de mediciones usando técnicas de reflexión y transmisión, además de la espectroscopia elipsométrica. La técnica de reflectancia y transmitancia se aplicó en la forma usual, considerando que los resultados serán solo buenas aproximaciones por la razón de que el espesor de la ventana modifica la focalización del haz de luz de prueba. Sin embargo, para la obtención de la información a través de elipsometría, se modificó el método de medición para simplificar el tratamiento de los

datos evitando reflexiones múltiples provocadas por el lado contrario de la ventana. La modificación consistió en realizar la medición en un punto tal que no hubiera haz de luz reflejado a partir del fondo de la ventana. El experimento se describe por medio de la Figura 3.8.

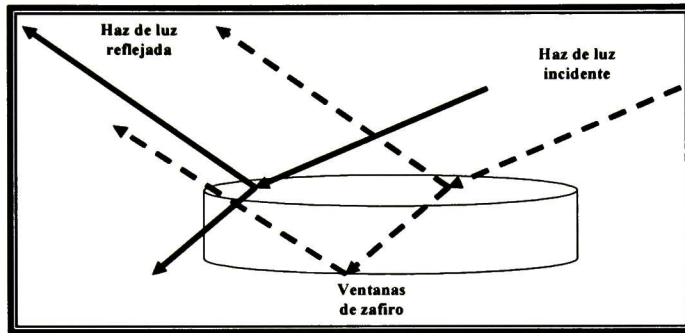


Figura 3.8. Medición de una ventana de zafiro. La línea punteada representa las reflexiones múltiples que se evita desplazando la ventana hasta que el recorrido de la luz corresponda a la línea sólida.

### 3.3.3 Sistema de alineación.

Para la adaptación de la celda en el elipsómetro, fue necesaria la adecuación del equipo ya que esta modificación no está de acuerdo a su diseño original. Uno de los principales cambios con respecto a las mediciones en condiciones ordinarias, fue que la celda modifica la altura a la cual va colocada la muestra, lo que provocó que no fuera posible utilizar el soporte original del equipo, siendo necesario utilizar otro soporte que nos proporcionara las mismas opciones para la alineación, que son indispensables para la adquisición de datos. El soporte debe permitir ajustar la orientación (inclinación) de la muestra, para poder asegurar que el ángulo de incidencia real sea lo más cercano posible a  $70^\circ$ , el ajuste azimutal (giro), para colocar la muestra de tal manera que quede bien definido el plano de incidencia y el ajuste de traslación (altura), para que el haz reflejado pueda entrar al instrumento de medición en forma correcta, Figura 3.9.<sup>15</sup>

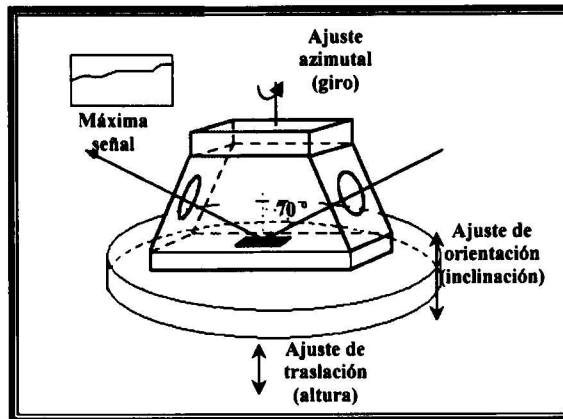


Figura 3.9. Sistema de alineación para la celda elipsométrica.

El otro inconveniente que se presentó es que la vista telescópica, número 4 en la Figura 3.10, que permite realizar la alineación de las muestras en el procedimiento regular, no se puede usar debido a la presencia de la celda, por ello, la mejor alineación se determinó por medio de la maximización de la señal dc detectada ( $S_0$ ).

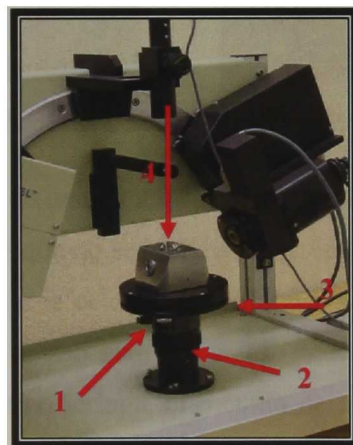


Figura 3.10. El elipsómetro con la celda colocada sobre el soporte. Las tres opciones de alineación: 1 = inclinación, 2 = altura y 3 = giro y 4 = localiza la vista telescópica inhabilitada por la celda.

### 3.3.4 Control de la temperatura y presión.

Por la naturaleza de los experimentos centrales del trabajo, la elección del método de control de temperatura en la celda, se hizo considerando su diseño y se construyó un

módulo de control, Figura 3.11 (a). Como elemento de control de temperatura se usó un controlador Watlow 1/32 DIN, programando el método de control proporcional-integral-derivativo (PID). Como elemento primario (sensor) se usó un termopar tipo j (intervalo de 0 a 816 °C). Como elemento final de control se usó un juego de cuatro resistencias de cartucho Watlow de 170 W, colocadas en cada una de las esquinas del cuerpo de la celda como se muestra en la Figura 3.12 (b). Por las propiedades térmicas del material de construcción de la celda, fue necesario hacer también una caja de fibra de vidrio que la mantuviera aislada del ambiente en la mayor medida posible.



*Figura 3.11. (a) Panel de control (b) Sistema de calentamiento*

Para el control de la presión, se instaló un indicador Precision Digital Inc., en el mismo módulo de control, a pesar de que no se hicieron experimentos en función de la presión, parte de los objetivos era dejar la celda en condiciones de realizar ese tipo de pruebas. Debido a que la bomba que se usó para hacer las instalaciones de alta presión es una bomba dosificadora manual tipo jeringa, el método de control de la presión es a lazo abierto. Sin embargo, se tiene la opción de establecer un método de control simplemente haciendo las modificaciones necesarias al controlador y a la bomba. El sistema integrado se muestra en la siguiente Figura.



*Figura 3.12. Sistema elipsométrico para realizar mediciones in situ en función de la temperatura.*

### **3.4 Pruebas de alineación.**

Una vez integrados la celda elipsométrica, el sistema de control de temperatura y presión, el sistema de alineación y el elipsómetro, se hicieron pruebas para determinar el efecto de la alineación sobre las mediciones. Fueron dos tipos experimentos, uno para determinar el efecto de alineación que introducen las ventanas y el otro para determinar la mejor posición de la celda para realizar las mediciones.

#### **3.4.1 Ventanas.**

Este experimento consistió en realizar mediciones elipsométricas bajo transmisión sobre una de las ventanas a incidencia normal ( $\theta_i = 90^\circ$ ), variando la posición de la ventana con respecto al haz de luz, provocando una desviación del ángulo de incidencia. El esquema del experimento se muestra en la siguiente Figura:

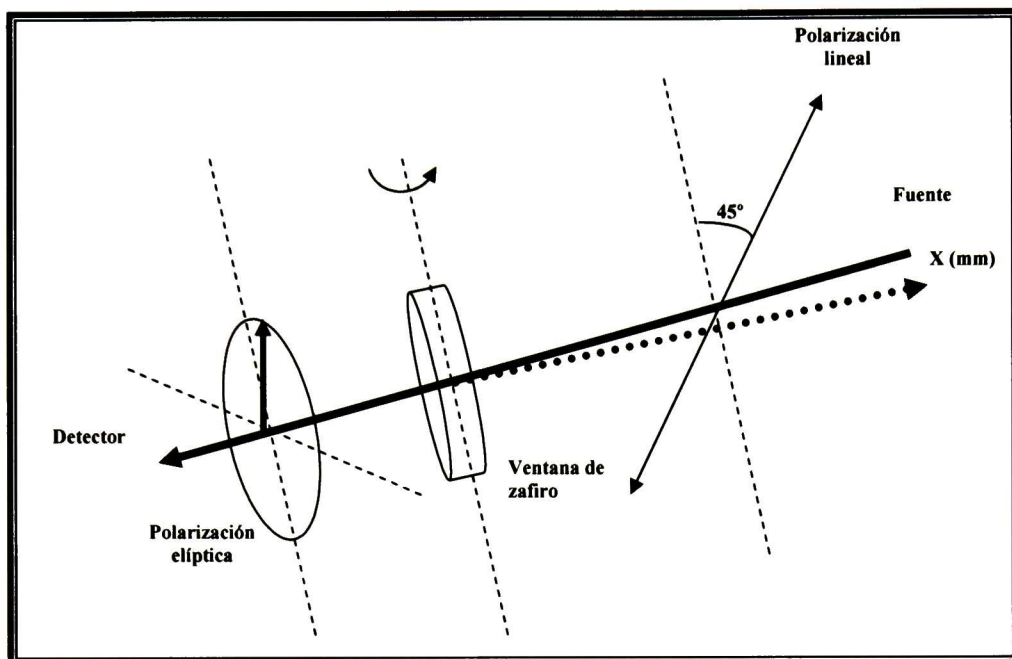


Figura 3.13. Mediciones de transmitancia con el elipsómetro. La  $x$  representa el desplazamiento de la ventana con respecto a la incidencia normal del haz de prueba.

### 3.4.2 Celda elipsométrica.

Estos experimentos consistieron en realizar varios movimientos con la celda una vez colocada en el elipsómetro. Se usaron dos muestras distintas en la realización de estas pruebas. Una muestra consistente en una película de  $\text{SiO}_2$  sobre Si, se usó para observar los cambios en los espectros elipsométricos medidos para cada movimiento. También se utilizó una oblea de Si para tener una mejor referencia de los resultados obtenidos. En general, se aplicó el siguiente procedimiento:

- Se marca cada una de las tuercas portaventanas como 1 y 2 para identificar la entrada y la salida del haz, respectivamente.
- Se lleva a cabo la alineación de la muestra maximizando el valor de la señal dc, usando las tres opciones disponibles para el ajuste (orientación, giro y altura) y se realiza la medición.

- Se realiza un giro a la celda hasta invertir las posiciones de los portaventanas, se alinea, se registra la máxima señal y se adquiere la medición.
- Se retira una de las ventanas, se alinea y se lleva a cabo la medición. Este movimiento se realiza en la posición de la celda que presenta mayor señal, por lo que las posiciones de la ventana de entrada y salida ya no se modifican. Se repite este movimiento para la ventana que fue retirada colocándola nuevamente en la posición correspondiente.

### ***3.5 Determinación del efecto de las ventanas de zafiro en función de la temperatura.***

La prueba final que se hizo para poner a punto el sistema elipsométrico con variación de temperatura y realizar mediciones *in situ*, fue la determinación del efecto de la temperatura sobre las ventanas de zafiro. Como muestra, se usó una oblea de Si (100) de 1 cm<sup>2</sup> de área. La celda se colocó en la posición determinada en las pruebas de alineación y se montó el sistema de control de temperatura. El experimento se realizó midiendo cada 10 °C iniciando a temperatura ambiente.

Se siguió el mismo procedimiento sin cambiar la muestra, retirando las ventanas de la celda, esto permitió hacer una comparación de los resultados para ambos experimentos y así fue posible determinar el efecto de la temperatura sobre las ventanas de zafiro.



### **3.6 Determinación del efecto de la temperatura en películas delgadas poliméricas.**

Una vez puesto a punto el sistema elipsométrico, se llevaron a cabo las mediciones *in situ* para estudiar el efecto de la temperatura sobre las películas poliméricas. Para la realización de esta serie de experimentos se siguió el siguiente procedimiento:

- Se coloca la muestra dentro de la celda, se alinea y mide a temperatura ambiente, manteniendo la celda sin ventanas. En esta parte del experimento el controlador se mantiene apagado.
- Se colocan las ventanas, se vuelve a alinear y a medir a temperatura ambiente. El controlador permanece apagado.
- Se enciende el controlador PID y se programa a una temperatura de 30 °C, se deja estabilizar el sistema durante 30 min y evitando mover la celda se mide a esta temperatura.
- A partir de aquí se toman las mediciones cada 10 °C, dejando estabilizar el sistema 30 min antes de tomar la medición, la razón de calentamiento es de 3 grados/min aproximadamente.
- Existieron diferencias en los límites de temperatura inferior y superior para cada película estudiada. Las variaciones en el límite inferior se debieron a que la temperatura ambiente no es una constante en el transcurso de los días. Para el caso del límite superior las variaciones se debieron a que los efectos de degradación que tiene la temperatura sobre las películas, dependen del material depositado.

### **3.7 Determinación de propiedades en función de la temperatura.**

#### **3.7.1 Cálculo de temperaturas de transición vítrea y coeficientes volumétricos de expansión térmica lineal.**

Basándose en uno de los métodos clásicos para determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la dilatometría,<sup>31</sup> donde se miden los cambios del volumen específico del polímero en función de la temperatura, se realizan los cálculos necesarios para determinar la  $T_g$  de los polímeros usados, así como también, los coeficientes volumétricos de expansión térmica lineal( $\alpha$ ).

Para determinar la  $T_g$  y los coeficientes  $\alpha$ , se consideran las pendientes de las líneas que describen el comportamiento del volumen específico en función de la temperatura. Para el caso del presente trabajo, la particularidad de que los polímeros están depositados sobre un sustrato y durante el experimento no sufren desprendimiento, es posible considerar que el área del polímero ( $A$ ) no cambia al variar la temperatura, y así el cambio de volumen se considera solamente debido al cambio en el espesor de la película ( $d$ ), el cual es realmente el parámetro que es posible determinar de las mediciones elipsométricas. Por definición, el coeficiente volumétrico de expansión térmica es<sup>32</sup>

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left[ \frac{dV}{dT} \right]_P \quad (3.3)$$

En el caso de una dependencia lineal del volumen con respecto de la temperatura, la derivada de la ecuación (3.3) se puede calcular mediante la determinación de la pendiente de la línea que describe el comportamiento, es decir, el cociente de un cambio de un volumen inicial a un volumen final con respecto al cambio de una temperatura inicial a una temperatura final correspondientes.

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left[ \frac{(V_f - V_0)}{(T_f - T_0)} \right] \quad (3.4)$$

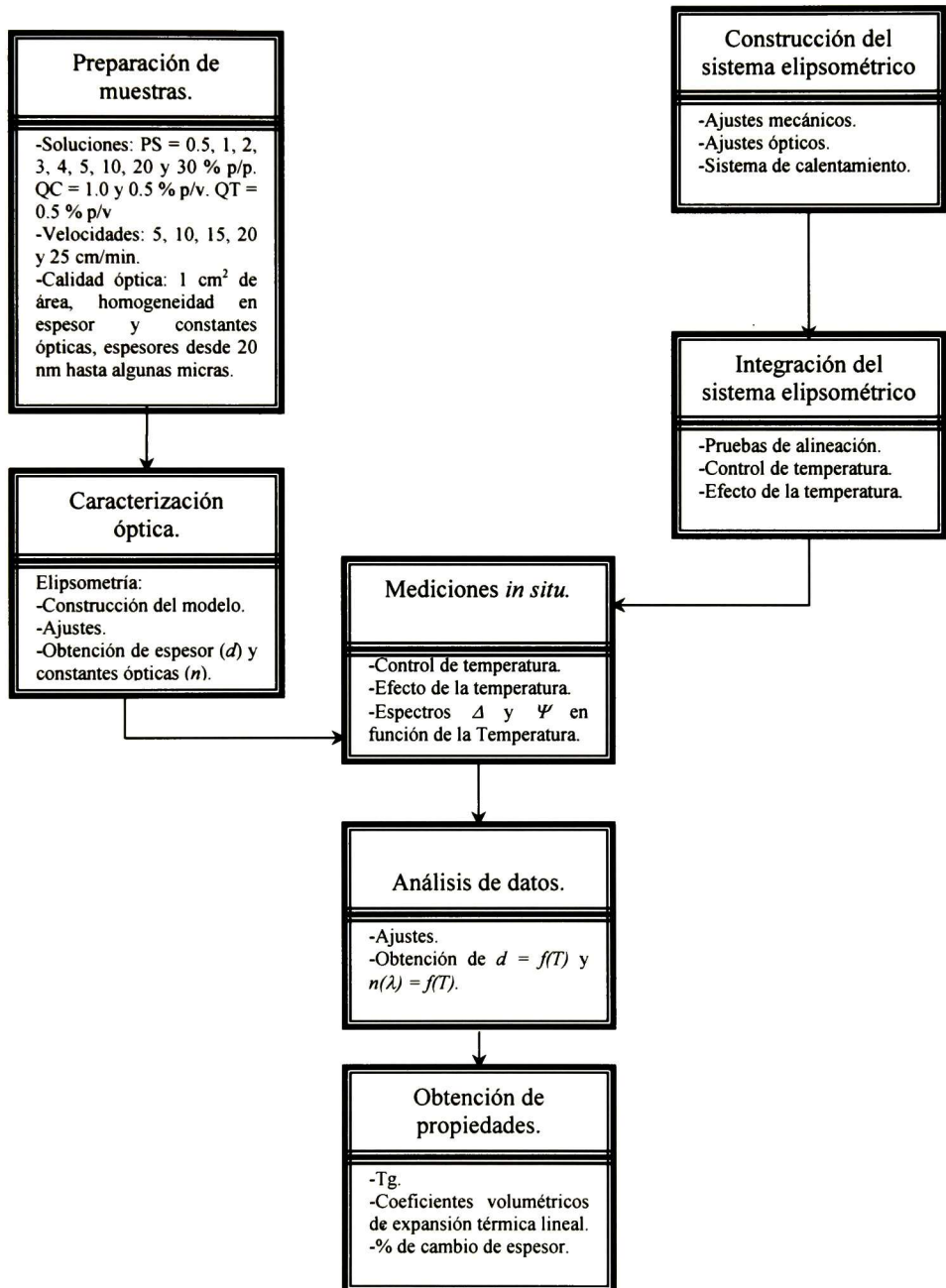
Considerando un área constante ( $V=A*d$ ), la ecuación (3.4) queda expresada en términos del espesor, donde  $\alpha$  representa a  $\beta$  para procesos que exhiben comportamiento lineal:

$$\alpha = \frac{1}{d_0} \left[ \frac{(d_f - d_0)}{(T_f - T)_0} \right] \quad (3.5)$$

Para el caso de la  $T_g$ , se considera que ocurre cuando existe un cambio en el valor de  $\alpha$ , es decir, cuando aparezca un cambio en el valor de la pendiente en el comportamiento del espesor con respecto de la temperatura. Es importante señalar que la transición vítrea no es un proceso puntual, sino que se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura y generalmente se representa dando el valor donde inicia el proceso de transición.

### 3.8 Procedimiento experimental.

En el siguiente diagrama se representa el procedimiento experimental completo que se planteó para este trabajo.



# **CAPÍTULO IV**

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1 Caracterización óptica de las ventanas de zafiro.

#### 4.1.1 Propiedades ópticas.

Como parte de la caracterización óptica de las ventanas de zafiro, se midieron los espectros de reflexión y transmisión, Figura 4.1(a). Los espectros de  $R$  y  $T$  obtenidos muestran una alta transmitancia ( $\approx 85\%$ ) en casi todo el espectro excepto a altas energías, donde se observa una absorción característica de los materiales aislantes. En este sentido no hubo gran diferencia con respecto a los espectros reportados para ventanas de 3mm (b) y 2 mm (c). Esto sirve para considerar no apreciable el efecto que tendrán las ventanas sobre la intensidad del haz de luz, ya que, con los valores de transmitancia medidos se puede determinar que la mayor parte de la luz pasará a través de las ventanas y solo una mínima parte se reflejará, absorberá o dispersará. Sin embargo, la absorción del material a altas energías influirá en la obtención de buenos ajustes.

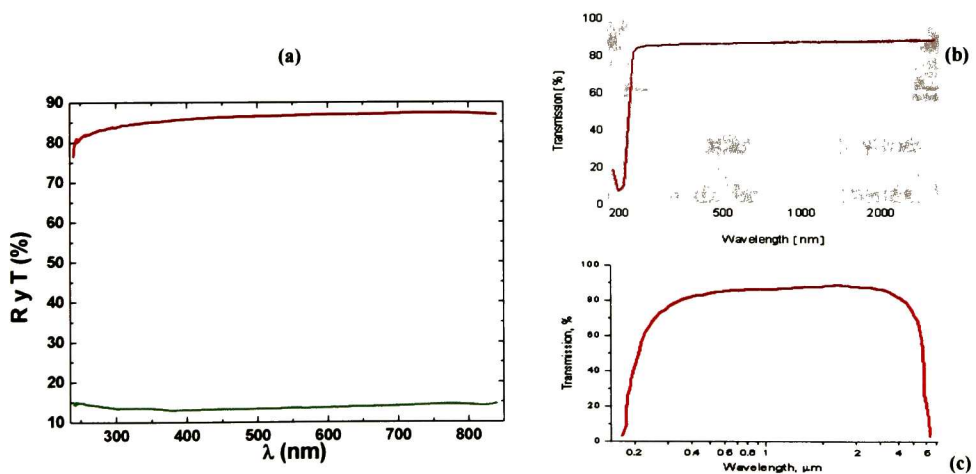


Figura 4.1.(a) Espectros de reflectancia y transmitancia para ventanas de zafiro de 5 mm. Espectros de transmitancia reportados por el fabricante para ventanas de, (b) 3 mm y 2 mm.<sup>30</sup>

En el caso de las ventanas, la homogeneidad viene determinada por el fabricante y depende del proceso que utilice para obtener tal fin, en este caso todas las ventanas que se utilizaron fueron del mismo proveedor (Crystal System Inc.) con las mismas especificaciones: zafiro transparente de 5 mm de espesor. A pesar de esto se obtuvieron los espectros elipsométricos para evaluar sus constantes ópticas, además del efecto que tienen sobre la luz polarizada. Los espectros obtenidos se compararon con aquellos reportados por el proveedor.<sup>30</sup>

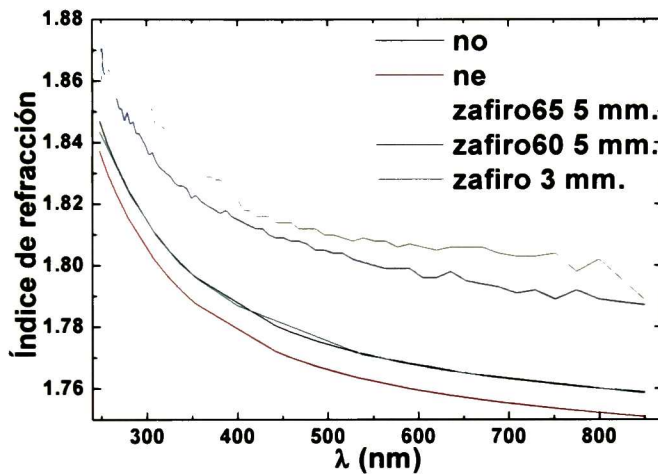


Figura 4.2. Índice de refracción de ventanas de zafiro de distintos espesores.

Es importante resaltar que debido a su estructura cristalina (hexagonal), el zafiro presenta un índice de refracción para cada uno de sus ejes ópticos,  $a$  y  $c$ , estos se representan como el índice de refracción ordinario ( $n_o$ ) y el índice de refracción extraordinario ( $n_e$ ). El principal efecto que esto puede provocar es una situación de birrefringencia e inducir con esto error en la interpretación de las mediciones. En las ventanas utilizadas el eje  $c$  es normal a su superficie.<sup>33</sup>

Para caracterizar este efecto se realizaron mediciones de transmisión en elipsometría y se observaron las desviaciones que sufren los ángulos elipsométricos cuando la incidencia del haz sobre las ventanas se aleja de la normal. Las mediciones se realizaron a  $0^\circ$  de ángulo de incidencia y girando gradualmente la ventana, Figura 3.13. Mediante los espectros de la Figura 4.3 se pudo determinar que el ángulo  $\Psi$  varía muy poco

alrededor de los  $45^\circ$  lo cual indica que las ventanas no introducen un cambio significativo en el estado de polarización de la luz, sin embargo, las variaciones en  $\Delta$  presentan incluso cambios de signo y variaciones importantes en la forma del espectro, con esta evidencia se puede decir que al alejarse de la incidencia normal, las ventanas provocaran una variación en la fase de los haces de luz incidente y reflejado.

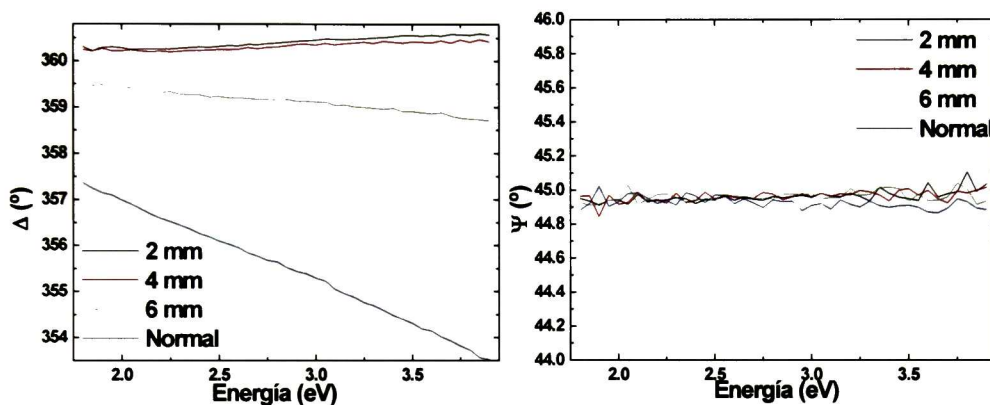


Figura 4.3. Espectros  $\Delta$  y  $\Psi$  de la ventana de zafiro en transmisión. Efecto de la alineación.

#### 4.1.2 Alineación.

En base a los resultados anteriores se hicieron las pruebas de alineación para determinar la posición de la celda que minimice el efecto de las ventanas sobre el haz de luz del elipsómetro. En el experimento se realizaron los siguientes movimientos y se obtuvieron los espectros elipsométricos.

Se montó la muestra en la celda y se colocó esta en la base del elipsómetro, observándose señal. El ángulo de incidencia se estableció en  $70^\circ$  de acuerdo con el diseño de la celda. Se realizaron diferentes movimientos para tratar de observar el efecto de las ventanas de zafiro en las mediciones elipsométricas. Se utilizó como muestra una pequeña oblea de silicio (100) de buena calidad.



- Silicio 1: Se identificaron las ventanas de la celda como 1 y 2, siendo 1 para la salida y 2 para la entrada. Se maximizó la señal en  $S_o = 24.4$  mV a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 400 nm. con movimientos manuales de la celda sobre su eje vertical.
- Silicio 2: Se hizo un ajuste del nivel de la celda utilizando los tornillos de la plataforma obteniendo un señal  $S_o = 28.3$  mV.
- Silicio 3: Se giró la celda hasta obtener un intercambio en la posición de las ventanas quedando 1 en la entrada y 2 en la salida. Se ajustó el nivel manualmente hasta obtener una señal máxima en  $S_o = 29.9$  mV.
- Silicio 4: Se hizo un ajuste adicional utilizando los tornillos y se obtuvo una señal se  $S_o = 33.2$  mV.
- Silicio 5: Se retiró una de las ventanas (2) y se colocó la celda de tal forma que la única ventana (1) permaneciera a la salida y se maximizó la señal en  $S_o = 30.3$  mV utilizando los tornillos y los movimientos manuales de la celda.
- Silicio 6: Se giró la celda para que la ventana de zafiro quedará a la entrada y se maximizó la señal con la ayuda de los tornillos y de los movimientos manuales obteniendo un valor de  $S_o = 32.2$  mV.
- Silicio 7: Se retiró la ventana restante y se hizo un ajuste de la señal con movimientos manuales de la celda hasta obtener un valor de  $S_o = 38.4$  mV.
- Silicio 8: Se niveló la celda con la ayuda de los tornillos y se obtuvo una señal máxima en  $S_o = 39.7$  mV.
- Silicio 9: Se montó la ventana 2 en la salida y se realizo un ajuste completo de la posición de la celda, es decir, utilizando los tornillos y movimientos manuales. En

esta parte de la prueba se detectó una reflexión en las paredes de la tuerca que soporta la ventana y una vez corregido esto, se maximizó la señal en  $S_0 = 34.1$  mV.

- Silicio 10: Se giró la celda hasta que la ventana quedó en la entrada y se realizó ajuste completo de la celda hasta obtener una señal máxima en  $S_0 = 28.5$  mV.
- Silicio ref. Finalmente se sacó la oblea de silicio de la celda y se midió colocándola directamente sobre el soporte del equipo y se alineó con el procedimiento convencional, la señal fue aproximadamente de  $S_0 = 40$  mV.

Los espectros que se obtuvieron para cada uno de los movimientos anteriores se muestran en la Figura 4.4. Por medio de estos resultados se encontró la mejor posición de la celda para realizar los experimentos en función de la temperatura, con el menor efecto de la alineación de las ventanas.

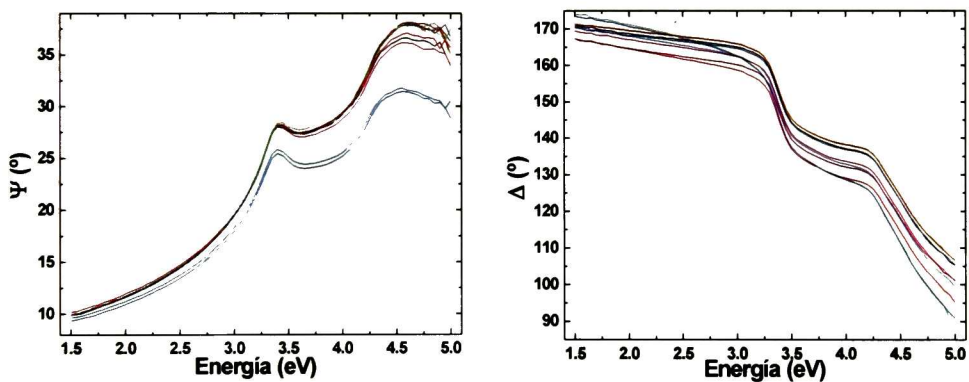


Figura 4.4. Espectros  $\Delta$  y  $\Psi$  de silicio (100). Cada línea representa algún tipo de movimiento o ajuste de la celda de los descritos en el experimento.

#### 4.1.3 Efecto de la temperatura.

La última de las pruebas preliminares fue la determinación del efecto de la temperatura sobre las ventanas. Para este experimento se usó como muestra una oblea de silicio para infrarrojo. Se hizo un experimento con la celda con ventanas y otro sin ellas. Los resultados se muestran en la Figura 4.5. En ella se puede observar que la variación de los

espectros medidos con ventanas (a y b) en función de la temperatura, está dentro de un intervalo aproximado de  $2.5^\circ$  y en los espectros obtenidos sin ventanas (c y d) el intervalo de variación es aproximadamente del mismo orden ( $2.5^\circ$ ). La aparición de estas pequeñas variaciones era esperada, debido a que el desplazamiento que tienen los espectros hacia la izquierda con el aumento de la temperatura, son debidos a la disminución en la energía necesaria para llevar a cabo una transición de la banda de valencia a la banda de conducción. La observación de que el efecto de la temperatura sobre las ventanas es mínimo, está de acuerdo con el valor del coeficiente de expansión térmica del zafiro que es del orden de  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .<sup>30</sup>

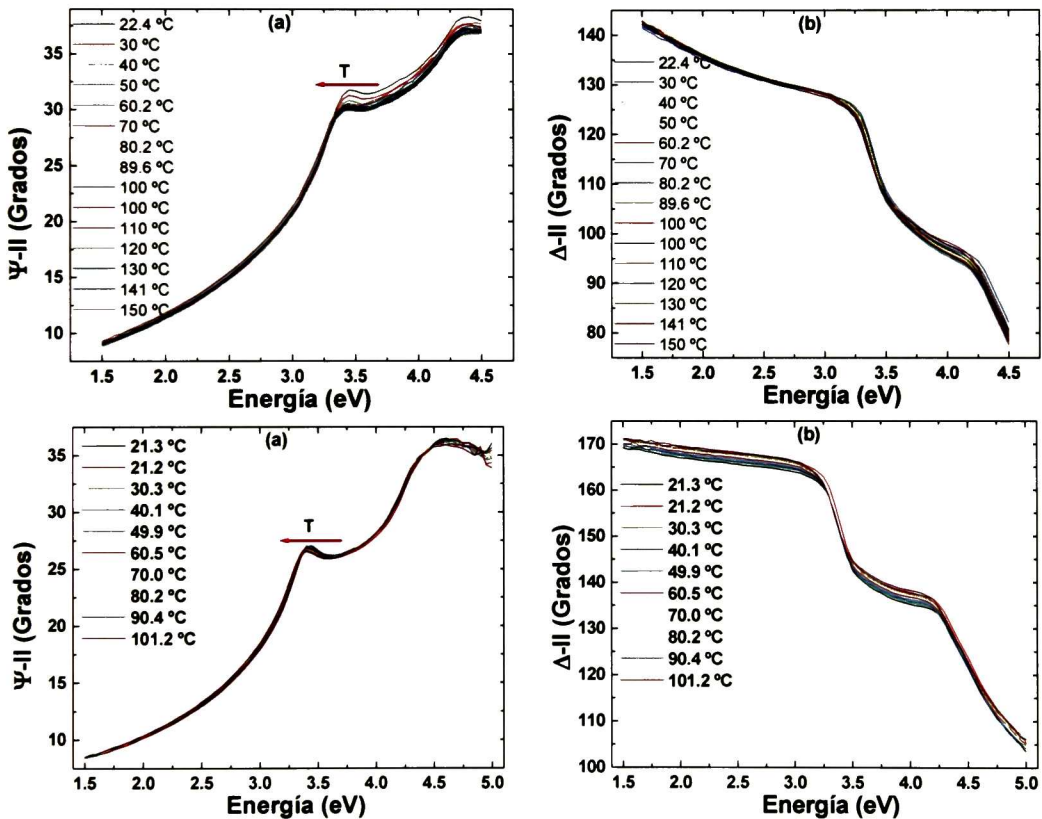


Figura 4.5. Efecto de la temperatura sobre las ventanas de zafiro. (a y b) Experimento con ventanas y (c y d) experimento sin ventanas.

Estos resultados nos dan suficiente evidencia para decir que el efecto que tienen las ventanas de zafiro sobre las mediciones es sólo con respecto a la alineación y se observó directamente sobre el ángulo de incidencia. Lo anterior con la reserva de tener un

método bien establecido para el montaje de las ventanas de zafiro, ya que, es posible que al apretar demasiado la tuerca portaventana se provoque un desplazamiento en los espectros debido a los esfuerzos inducidos.

## ***4.2 Efecto de las variables de depósito sobre la calidad óptica de las películas.***

A continuación se presentan los espectros de reflectancia de películas obtenidas a diferentes velocidades de retiro y para diferentes concentraciones de PS y QS en la solución precursora. A través de estos experimentos se determinaron las condiciones apropiadas para depositar películas de espesores y calidad óptica necesarios para los estudios elipsométricos en temperatura.

Los espectros de la Figura 4.6 corresponden a las muestras obtenidas con la velocidad de retiro de 20 cm/min y diferentes concentraciones de la solución de PS en THF (4, 10, 20 y 30 % p/p). Claramente se observa que aumentando la concentración, el número de oscilaciones de interferencia aumenta, lo que es indicativo de incremento en el espesor. Los espesores de estas películas van del orden de 100 nm para la concentración más baja a 1 micra para la concentración más alta.

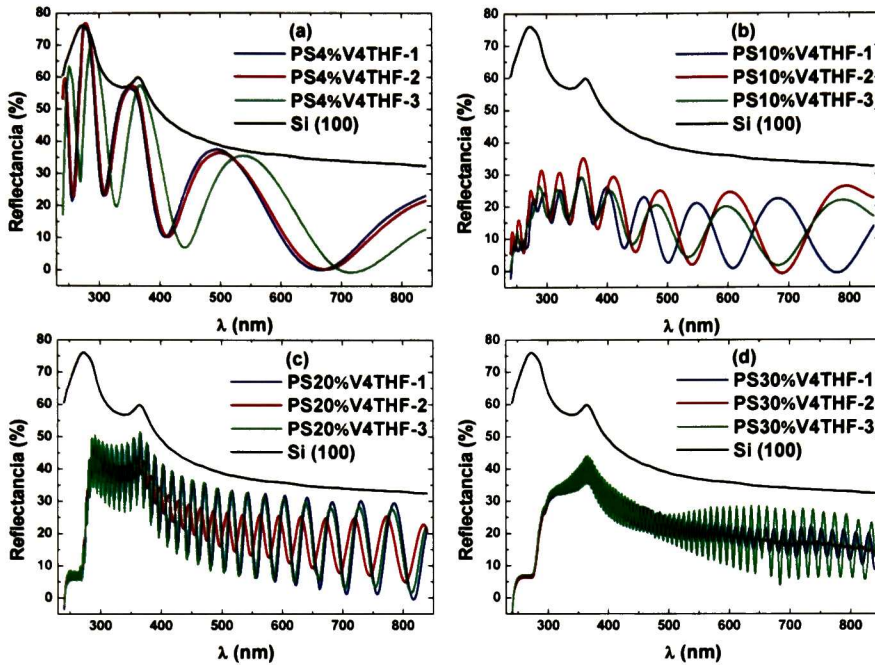


Figura 4.6. Espectros de reflectancia para muestras obtenidas con la velocidad 20 cm/min y a diferentes concentraciones de PS en la solución precursora.

El borde de absorción en la región ultravioleta del espectro aproximadamente a 280 nm es típico del PS, la aparición de dicho borde es clara en las películas de mayor espesor (Figura 4.6 (c) y (d)). Además se midió en reflexión y transmisión una caja de CD's fabricada con poliestireno y el borde de absorción coincide con el de las muestras.

En la Figura 4.6 (a), se observa que para una concentración de 4 % p/p, los máximos de los espectros de las películas tocan en algunos puntos el espectro que corresponde al sustrato, esto es indicativo de homogeneidad. Caso contrario para las demás concentraciones, los máximos están desplazados a valores menores de reflectancia debido a la falta de homogeneidad de las muestras. Tal falta de homogeneidad provoca que las reflexiones múltiples al interior de la película produzca un cambio de fase al azar en la onda, dando lugar a una mezcla de ondas coherentes e incoherentes, lo que es más evidente en la Figura 4.6 (d).

El efecto de la concentración y de la velocidad de retiro en la preparación de las muestras, se puede observar en los espectros de reflectancia de la Figura 4.7 que corresponden a; (a) una serie de películas que van de 3 a 20 % p/p en THF, depositadas a una misma velocidad de 20 cm/min y (b) una serie preparada a partir de una solución de 5 % p/p en THF, depositadas a velocidades de 5 a 25 cm/min. Cabe resaltar que para las mayores velocidades, en las películas obtenidas con la concentración más elevada, ya no se observan claramente las oscilaciones de interferencia, esto se atribuye a un efecto combinado de un espesor grande (varias micras) y a la falta de homogeneidad.

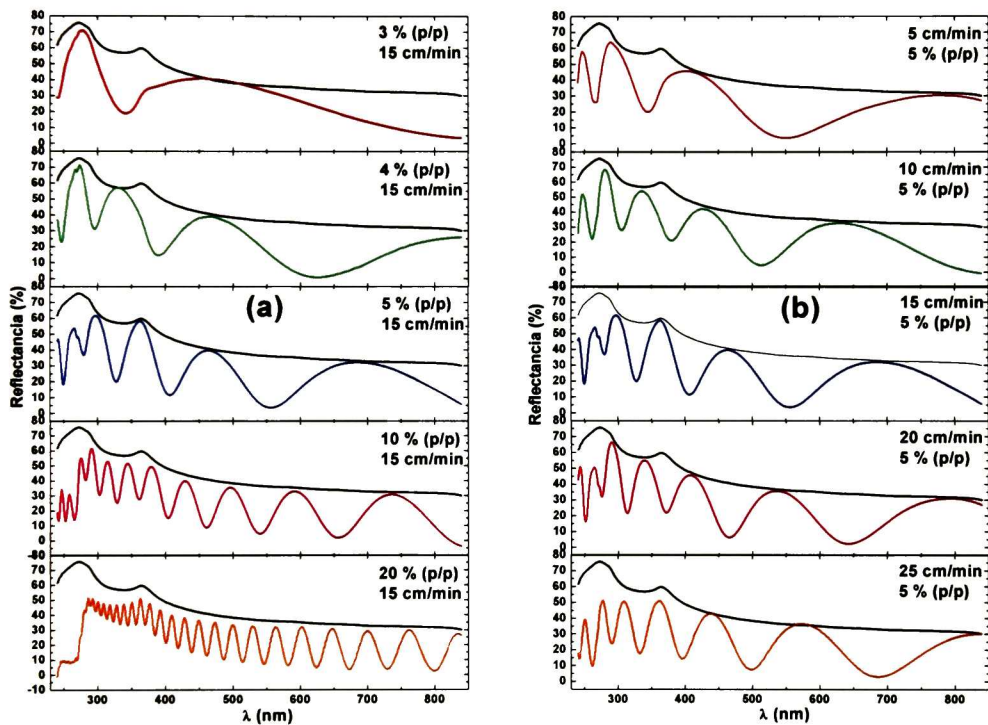


Figura 4.7. Espectros de reflectancia de películas de PS : (a) con concentraciones entre 3 y 20 % p/p en solución con THF a vel. de 15 cm/min; (b) a vel. entre 5 y 25 cm/min para una concentración de 5% p/p.

Los espectros experimentales se analizaron para determinar sus características más importantes, en las películas más gruesas se pudo observar una zona clara de absorción característica de los materiales aislantes, en particular para el PS en 280 nm ( $\approx 4.5$  eV) aproximadamente. Este tipo de análisis permitió determinar que las películas obtenidas

con soluciones de concentraciones altas (10, 20 y 30 % p/p) de polímero (viscosidad alta) eran demasiado gruesas (~ micras) para los propósitos del proyecto.

La homogeneidad se determinó mediante la realización de mediciones en diferentes zonas de la película. En la Figura 4.6 se observa que, para concentraciones a partir de 10 % p/p, existe una falta de homogeneidad que fue atribuida al proceso de depósito ya que, por la naturaleza misma del método, se tiene una gran cantidad de variables. Los resultados obtenidos para estas concentraciones, muestran que es posible obtener películas de un amplio intervalo de espesores que van desde unos cuantos nanómetros (50 ó 70) hasta varias micras (3 ó 4), sin embargo, para películas superiores a los 500 nm la calidad no es adecuada para los estudios elipsométricos.

Las principales diferencias observadas en los espectros de películas preparadas en diferentes condiciones son en espesor y homogeneidad. Para las muestras depositadas sobre los sustratos de Si (100) de mala calidad se obtuvieron películas con más imperfecciones que las hechas con sustratos de silicio (100) de buena calidad y silicio (100) para IR, el mismo comportamiento se observó para sustratos con diferentes procesos de limpieza (metanol-acetona y RCA).

El efecto del disolvente se observó a través de dos de sus propiedades, la viscosidad y el punto de ebullición. Por un lado, con soluciones de T se obtienen películas más delgadas para una misma concentración que con soluciones de THF y esto está directamente relacionado con la viscosidad de cada una de las soluciones. Por otro lado, el punto de ebullición del T (110 °C) nos obligó a utilizar temperaturas mayores en el proceso de su remoción, con lo cual nos acercamos a la temperatura de transición vítrea del poliestireno provocando, en algunos casos, el colapso de la película sobre el sustrato.

Los espectros experimentales que se mostraron en las Figuras 4.6 y 4.7, son de las primeras pruebas siguiendo el procedimiento experimental propuesto. Las observaciones más importantes obtenidas en esta etapa fueron que las concentraciones que estaban siendo manejadas eran muy altas (10, 20 y 30 % p/p) y que el proceso de remoción de

disolvente remanente se estaba realizando a temperaturas y tiempos muy elevados (150 °C por 24 h).

Para resolver lo anterior se realizaron pruebas con soluciones poliméricas de concentraciones entre 1 y 5% p/p en ambos disolventes. También se modificó el procedimiento para la remoción del disolvente remanente teniendo cuidado con no sobrepasar la temperatura de transición vítrea del PS (100 °C) y reduciendo el tiempo que permanece la muestra en el horno (6 h). A través de la Figura 4.8 se observan claramente las mejoras tanto en la calidad de las muestras como en los espesores obtenidos, ya que se pudieron obtener películas entre 20 y 500 nm.

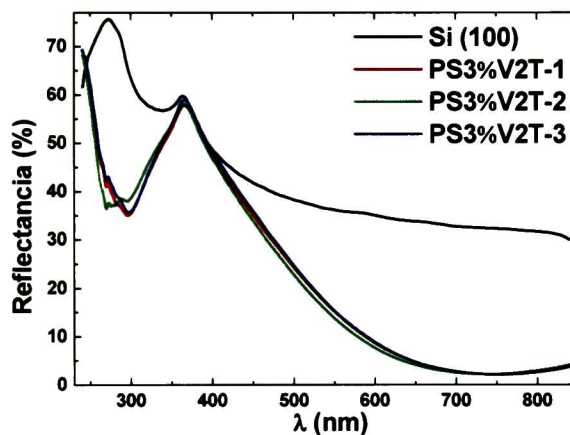


Figura 4.8. Espectro de reflectancia de una muestra depositada a la velocidad 10 cm/min con una solución de 3% p/p de PS en T.

La Figura 4.8 es un espectro de reflectancia para una película obtenida con la velocidad 10 cm/min y una concentración de 3% p/p de PS en T, donde la observación más importante es la buena homogeneidad que presenta, ya que las mediciones en distintas zonas de la muestra exhiben diferencias mínimas. El único máximo que se observó toca al espectro del sustrato y el valor aproximado del espesor obtenido en forma cualitativa, mediante una simulación hecha en el software del equipo de reflexión (FilmTek) es de 140 nm utilizando un modelo construido con un sustrato de silicio y una relación de dispersión de Cauchy.



El efecto del disolvente sobre el espesor de las películas se puede observar al comparar los espectros de la Figura 4.9. El espesor correspondiente a la película depositada a partir de una solución de T (a) es, a simple vista, menor que el correspondiente a la película depositada a partir de la solución de THF (b). Esta observación se basa en número de oscilaciones que tiene cada espectro y a pesar de que en la película obtenida a partir de THF se pueden diferenciar dos zonas de espesores distintos, cada una de ellas es de mayor espesor que la película obtenida a partir de la solución de T.

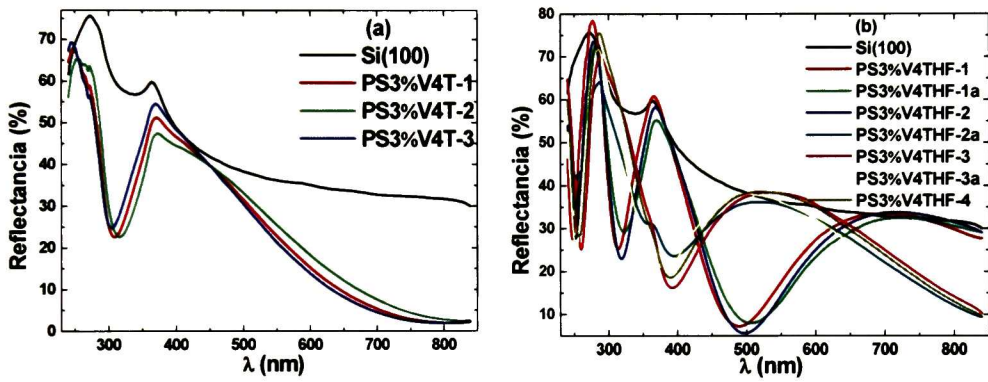


Figura 4.9. Espectros de reflectancia de una muestra depositada a la velocidad 20 cm/min con una solución de 3% p/p de PS en: (a) T y (b) THF.

Todas las observaciones sobre el método de depósito, también se encontraron en las películas de QS y QT. Las películas de QS fueron preparadas a partir de tres concentraciones distintas (0.5, 1.0 y 1.5 % p/v) y usando las 5 velocidades de retiro. Para este material, se obtuvieron películas de buena calidad óptica para concentraciones de 1.0 y 0.5 % p/v mientras que, para 1.5 % p/v la solución era muy viscosa y las películas obtenidas presentaban falta de homogeneidad e incluso la imposibilidad de realizar el depósito. En QT, las limitaciones de su baja solubilidad y de la alta volatilidad del disolvente (HFIP) sólo permitieron trabajar con una solución de 0.5 % p/v, sin embargo, la calidad de las películas fue muy buena. En la Figura 4.10 se muestran los espectros de reflectancia para dos películas de QS, en ambas se pueden observar dos zonas de distintos espesores, sin embargo, cada una de ellas es homogénea en un área suficiente para la caracterización óptica.

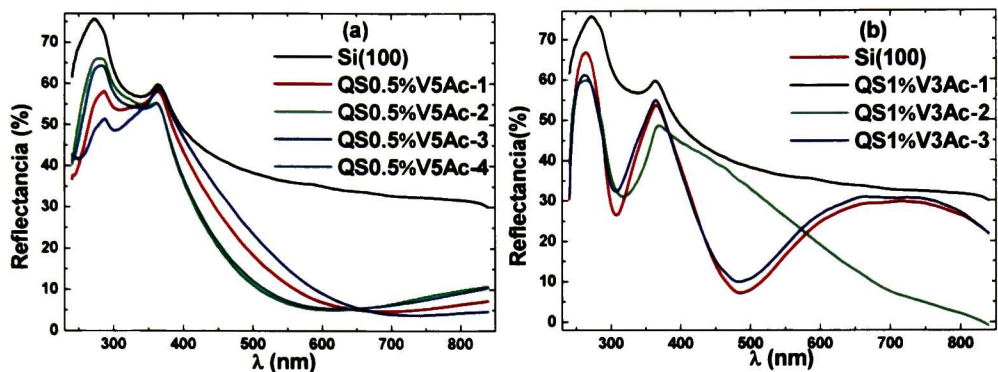


Figura 4.10. Espectros de reflectancia para películas delgadas de QS obtenidas: (a) con conc. de 0.5 % p/v a vel. de 25 cm/min y (b) con conc. de 1.0 % p/v a vel. de 15 cm/min.

### 4.3 Caracterización elipsométrica.

Con las películas que se eligieron, con base a su calidad, para la caracterización óptica, se llevaron a cabo las mediciones en el elipsómetro y se obtuvieron los espectros  $\Delta$  y  $\Psi$  en función de la energía del haz incidente, ( $E(\text{eV}) = 1239.8/\lambda(\text{nm})$ ). A pesar de que algunas de estas películas presentaban hasta tres áreas distintas en espesor, para la celda elipsométrica se requirieron muestras homogéneas en  $1 \text{ cm}^2$  de área, lo que se cumplió satisfactoriamente.

El paso siguiente, fue elaborar un modelo que describiera en una forma apropiada la estructura física de la muestra para proceder a realizar los ajustes correspondientes y obtener los valores de espesor y constantes ópticas ( $n(\lambda)$ ). La Figura 4.11 muestra los espectros experimentales y los ajustes para la zona donde se llevo a cabo la medición, es importante resaltar que se hicieron mediciones en distintas zonas de cada una de las muestras, tratando de cubrir las áreas que presentaron buena homogeneidad. En la Tabla 4.1 se presenta un resumen de las mediciones para una película en distintas zonas. Estos resultados fueron la base de las mediciones *in situ* con el sistema elipsométrico en función de la temperatura.

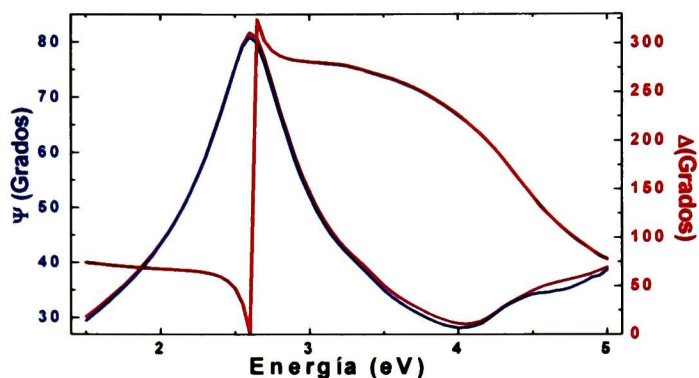


Figura 4.11. Espectros  $\Delta$  y  $\Psi$  de una película de PS depositada a partir de una solución de 3 % p/p en THF y una vel. de 10 cm/min. Las líneas de color verde y rosa representan los ajustes para  $\Delta$  y  $\Psi$  respectivamente.

Tabla 4.1. Resultados de las mediciones en distintas zonas de la película de PS (3 % p/p y 10 cm/min).

Muestra	$\chi^2$	Iter.	Espesor (Å)	A	B	C
PS3%V2T-1	0.84	9	1047.4 ± 2.1	1.591 ± 0.002	0.270 ± 0.054	0.846 ± 0.028
PS3%V2T-2	8.38	12	1071.8 ± 7.0	1.602 ± 0.007	0.130 ± 0.147	0.945 ± 0.073
PS3%V2T-3	6.77	15	1066.0 ± 6.2	1.602 ± 0.006	0.067 ± 0.127	0.986 ± 0.062
PS3%V2T-4	0.99	14	1049.3 ± 2.2	1.592 ± 0.002	0.263 ± 0.058	0.841 ± 0.030

El índice de refracción se determinó resolviendo la ecuación de la relación de dispersión de Cauchy transparente usando los parámetros obtenidos en los ajustes. En la Figura 4.12 se puede observar como el índice de refracción con respecto a la longitud de onda es prácticamente constante en todo el espectro. Esto está de acuerdo con las propiedades del material para longitudes de onda mayores a la región ultravioleta, ya que, como se observó en los espectros de reflectancia el PS absorbe en dicha región, Figura 4.6. Los

valores obtenidos para el índice de refracción del PS ( $\approx 1.59$ ), son muy cercanos a los valores reportados en la literatura.<sup>31</sup>

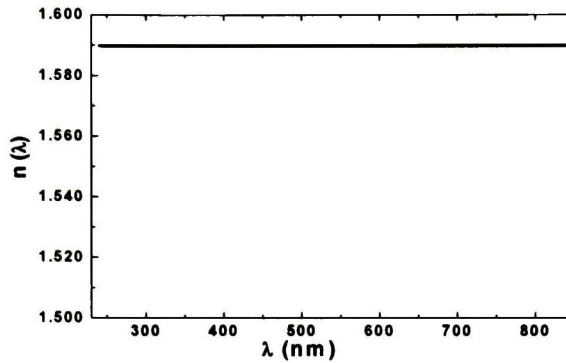


Figura 4.12. Índice de refracción de una película de PS (3 % p/p y 10 cm/min).

Para las muestras de QS se obtuvieron resultados similares como lo muestra la Figura 4.13, es decir, buenos ajustes para los espectros experimentales y baja variabilidad de las mediciones para distintas zonas de una misma región homogénea de la película. A valores altos de la energía el modelo presentó dificultades para realizar los ajustes, por la absorción característica del QS mayor que la de PS, en la región ultravioleta del espectro. El valor del índice de refracción del QS representado en la Figura 4.14 ( $\approx 1.52$ ), es muy cercano al reporte que existe en la literatura.<sup>33</sup>

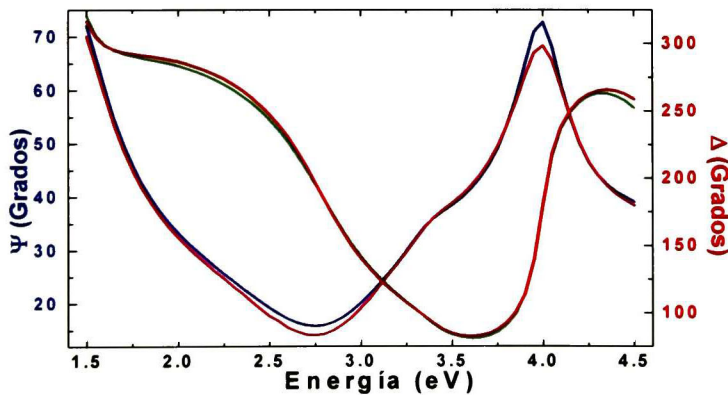


Figura 4.13. Espectros  $\Delta$  y  $\Psi$  para una película de QS obtenida a partir de una conc. de 0.5 % p/v y una vel. de 20 cm/min. . Las líneas de color verde y rosa representan los ajustes para  $\Delta$  y  $\Psi$  respectivamente.

Tabla 4.2. Resultados de las mediciones hechas en distintas zonas de la película de QS (1 % p/v y 5 cm/min).

Muestra	$\chi^2$	Nº de Iter.	Espesor (Å)	A	B	C
QS0.5%V4Ac-1	3.33	8	1747.8 ±8.5	1.525 ± 0.006	0.722 ± 0.066	-0.046 ± 0.035
QS0.5%V4Ac-2	2.97	8	1789.3 ± 8.5	1.522 ± 0.005	0.837 ± 0.072	-0.104 ± 0.035
QS0.5%V4Ac-3	3.88	11	1715.5 ± 9.2	1.533 ± 0.006	0.573 ± 0.068	0.016 ± 0.037
QS0.5%V4Ac-4	3.55	9	1742.9 ±8.8	1.527 ± 0.006	0.716 ± 0.068	-0.046 ± 0.035

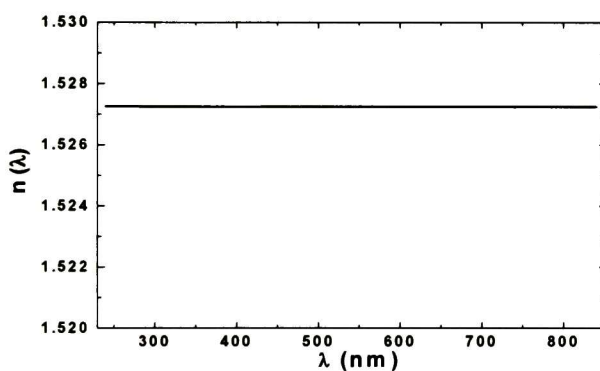


Figura 4.14. Índice de refracción de una película de QS (0.5 % p/v a 20 cm/min).

Los resultados de la preparación de las muestras y de la caracterización óptica se presentan resumidos en la siguiente Tabla. Sólo se registraron las películas que cumplieron los requisitos necesarios para ser utilizadas en elipsometría.

**Tabla 4.3. Resumen de resultados de las películas en la preparación y la caracterización óptica.**

Muestra	Concentración.	Velocidad (cm/min)	Espesor (nm)	$n$ (@800 nm)
PS4%V4THF	4.0 % p/p	20	330	1.58
PS3%V5T	3.0 % p/p	25	160	1.59
PS5%V5THF	5.0 % p/p	25	470	1.60
PS5%V3T	5.0 % p/p	15	180	1.59
PS3%V4THF	3.0 % p/p	20	140	1.58
PS0.5%1V1T	0.5 % p/p	5	20	1.60
PS1%V2THF	1.0 % p/p	10	350	1.59
PS1%V1T	1.0 % p/p	10	25	1.60
PS0.5%V4THF	0.5 % p/p	20	23	1.61
QS1%V5Ac	1.0 % p/p	25	360	1.54
QS1%V1Ac*	1.0 % p/p	5	200	1.54
QS1%V3Ac	1.0 % p/p	20	310	1.55
QS1%V1Ac	1.0 % p/v	5	160	1.55
QS0.5%V4Ac	0.5 % p/v	20	170	1.55
QT0.5%V3HFIP	0.5 % p/v	15	140	1.49
QT0.5%V5HFIP	0.5 % p/v	25	200	1.49

#### **4.4.- Caracterización óptica en función de la temperatura.**

##### **4.4.1 Poliestireno.**

Los resultados obtenidos del proceso de mediciones *in situ* con el sistema elipsométrico, mostraron una clara dependencia de los espectros elipsométricos con respecto a la temperatura. La Figura 4.15 muestra los espectros  $\Psi$  y  $\Delta$  para películas de PS de

distintos espesores, en ellas se observó un desplazamiento de los espectros hacia valores más bajos de energía a medida que se aumentó la temperatura.

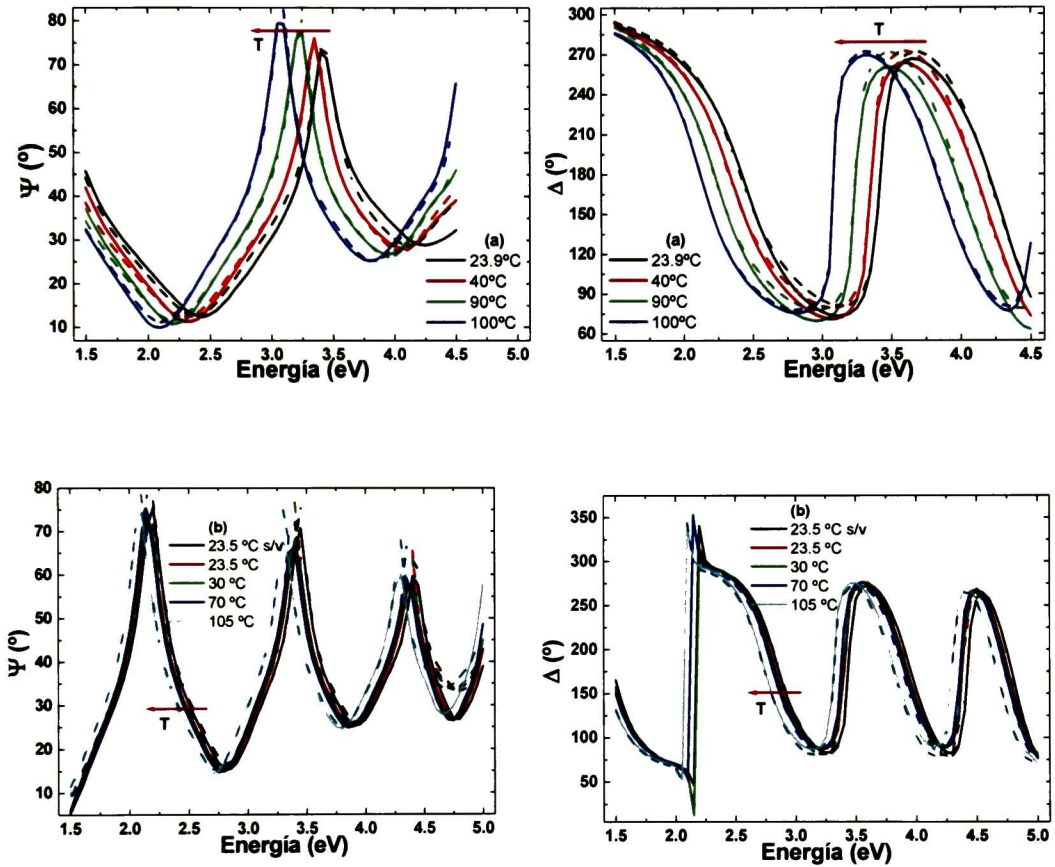


Figura 4.15. Desplazamiento de los espectros de los ángulos  $\Psi$  y  $\Delta$  en función de la temperatura. (a) PSS5%V3T y (b) PS4%V4THF. Las líneas continuas representan los datos experimentales y las líneas punteadas a los datos obtenidos a partir del modelo (ajustes).

Del análisis con el modelo se calcularon tanto el espesor, como el índice de refracción de la película para cada valor de temperatura al que se realizó la medición. El espesor en función de la temperatura se presenta en la Figura 4.17, donde se han incluido los límites de confianza para este parámetro como barras de error, siendo del orden del 1%.

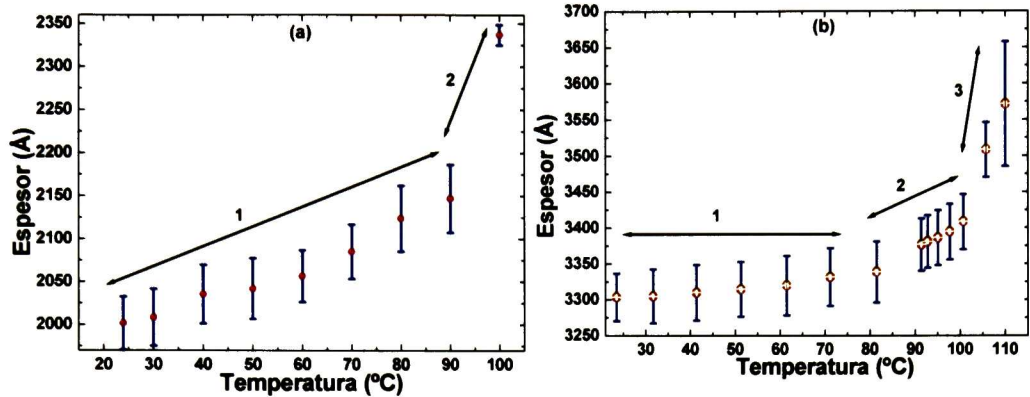


Figura 4.16. Comportamiento del espesor en función de la temperatura; (a) PS5%V3T y (b) PS4%V4THF. Los límites de confianza corresponden a las barras de error.

En la Figura 4.16 se observa que el espesor aumenta con la temperatura, sin embargo, puede apreciarse que la razón de cambio es diferente en las distintas regiones de temperatura que se presentan.

Con la ayuda de la Figura 4.16 y apoyándonos en el método utilizado en dilatometría, donde se usa el cambio en la pendiente del volumen específico en función de la temperatura para el cálculo de la temperatura de transición vítrea, se determinó la  $T_g$  del PS por medio de la localización del punto donde cambia la pendiente de la línea que describe el comportamiento del espesor, ya que, como se mencionó antes, el área de las películas no cambia durante el experimento. Primero se construyó un gráfico del cambio de espesor relativo con respecto a la temperatura para minimizar el error sistemático que introducen las ventanas de zafiro y el proceso de alineación. Después se hizo un ajuste lineal de los puntos de cada una de las regiones de comportamiento lineal, Figura 4.18.



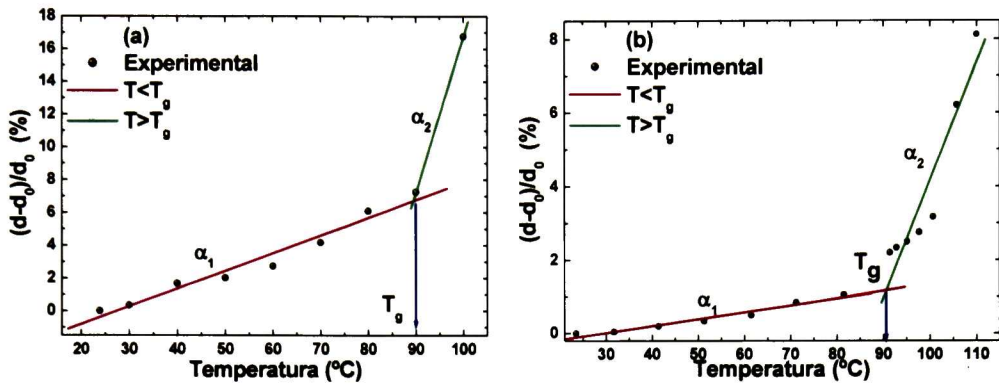


Figura 4.17. Cambio relativo del espesor para (a) PS5%V3T y (b) PS4%V4THF, en función de la temperatura. Los coeficientes de expansión térmica volumétrica lineal y la  $T_g$  del PS se determinan de los ajustes lineales

Se encontró, después de analizar varias películas de espesores mayores a 100 nm, que el comportamiento es muy similar, donde los valores para los coeficientes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  calculados y la  $T_g$ , son prácticamente los mismos. En la Figura 4.19 se pueden observar el comportamiento de tres películas de distintos espesores en función de la temperatura.

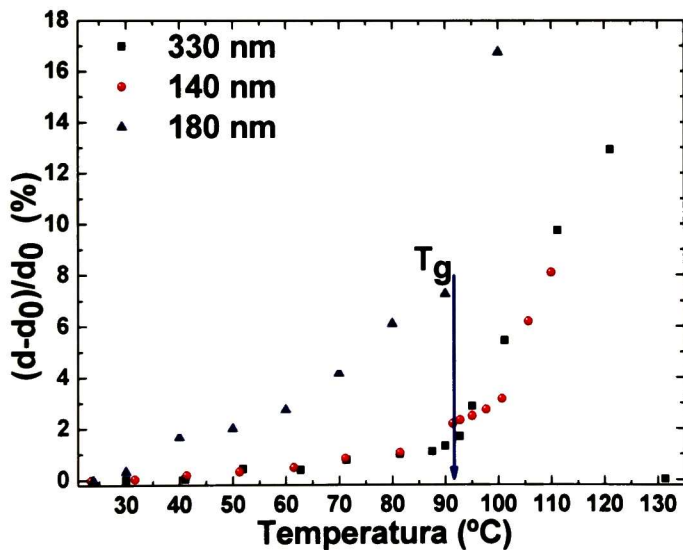


Figura 4.18. Espesores relativos de películas de PS3%V4THF(140 nm), PS4%V4THF(330 nm) y PS5%V3T(180 nm). El cambio en la pendiente se presenta en el mismo intervalo de temperatura.

Se puede observar que los valores para de espesor relativo para la película PS5%V3THF presentan un desplazamiento con respecto de los valores para las otras películas, esto es

debido a detalles en el sistema de medición que fueron corregidos durante el transcurso del proyecto, sin embargo, el valor de la  $T_g$  no se ve afectado y se presentó en el mismo intervalo de temperaturas que las demás películas.

En la siguiente Figura se muestra la dependencia del índice de refracción con la temperatura, específicamente para la película PS4%V4THF. Este tipo de comportamiento para el índice de refracción, es indicativo de una disminución en la densidad del material. Esto corresponde al hecho de que al llevarse a cabo la expansión del material, se generan espacios mayores entre las moléculas que constituyen al PS, provocando con esto un cambio en la polarizabilidad por unidad de volumen. El cambio total en el índice de refracción es del 1.5% aproximadamente.

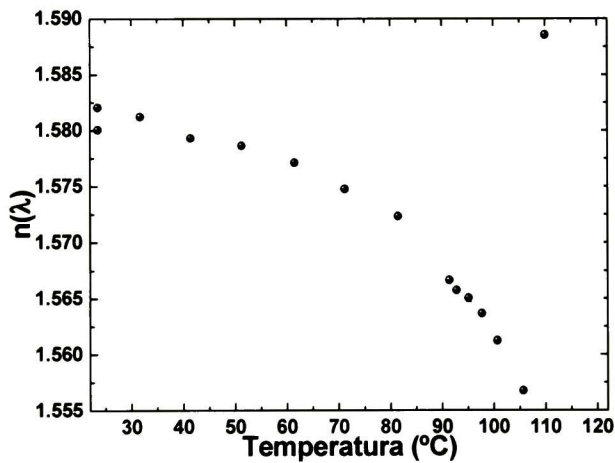


Figura 4.19. Índice de refracción de PS4%V4THF a longitud de onda de 800 nm, con respecto de la temperatura.

Los valores de las propiedades calculadas por medio de la Figura 4.18 se muestran en la siguiente Tabla.

**Tabla 4.4. Propiedades físicas de películas de PS determinadas de los experimentos in situ en función de la temperatura.**

Muestra	$d_0$ (nm)	$T_g$ (°C)	$\alpha_1 (T < T_g)$ (°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_2 (T > T_g)$ (°C <sup>-1</sup> )	Valor máximo $\Delta d/d_0$ (%)
PS4%V4THF	330	≈90	$1.87 \times 10^{-4} \pm$ $1.76 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-3} \pm$ $4.9 \times 10^{-4}$	8
PS3%V4THF	140	≈90	$2.17 \times 10^{-4} \pm$ $2.1 \times 10^{-5}$	$3.91 \times 10^{-3} \pm$ $1.3 \times 10^{-4}$	16
PS5%V3THT	180	≈90	$1.09 \times 10^{-3} \pm$ $8.36 \times 10^{-5}$	-----	10

#### 4.4.2 Quitosano.

Los espectros experimentales obtenidos de las mediciones en películas de QS, presentados en la Figuras 4.20 mostraron también, una dependencia con respecto de la temperatura, sin embargo, los espectros se desplazaron en sentido contrario al que lo hicieron las películas de PS, es decir, tuvieron un corrimiento hacia valores más altos de energía (indicado por la flecha) a medida que se aumenta la temperatura. En el inciso b se observa la presencia de un espectro diferente a la temperatura de 180 °C, esto es indicativo de que ocurrió un cambio permanente en la película (degradación).

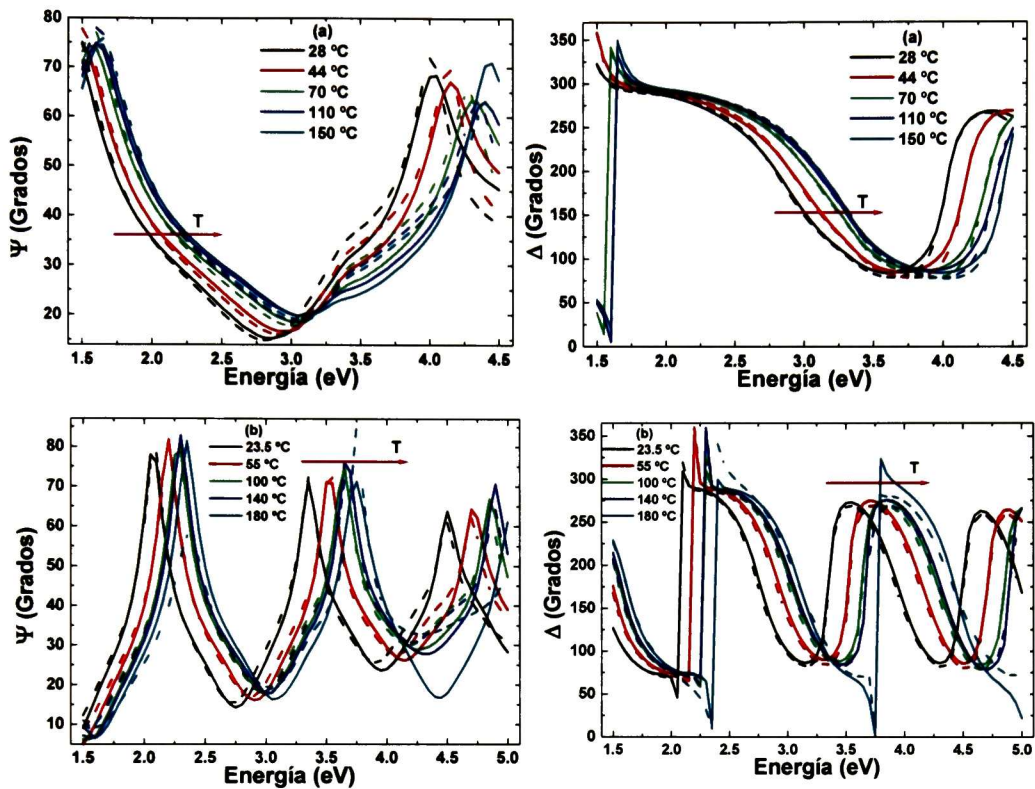


Figura 4.20. Desplazamiento de los espectros del ángulo  $\Psi$  y  $\Delta$  en función de la temperatura. (a) QS0.5%V4Ac y (b) QS1%V5Ac. Las líneas continuas representan los datos experimentales y las líneas punteadas a los ajustes.

En general, para películas del mismo material, se espera que los espectros se desplacen a menores energías a medida que aumenta su espesor. La situación más familiar es considerar que un material sometido a un aumento de temperatura presentará una expansión, que bajo las condiciones adecuadas, puede ser cuantificada por medio de los coeficientes volumétricos de expansión térmica. La información que mostraron, de principio, los espectros de las películas de QS, es que a medida que se va aumentando la temperatura el espesor de las películas disminuye, es decir, el proceso que está ocurriendo es una contracción, en lugar de una expansión. Siguiendo con el procedimiento, se hicieron los cálculos de espesor e índice de refracción en función de la temperatura, los resultados se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22.

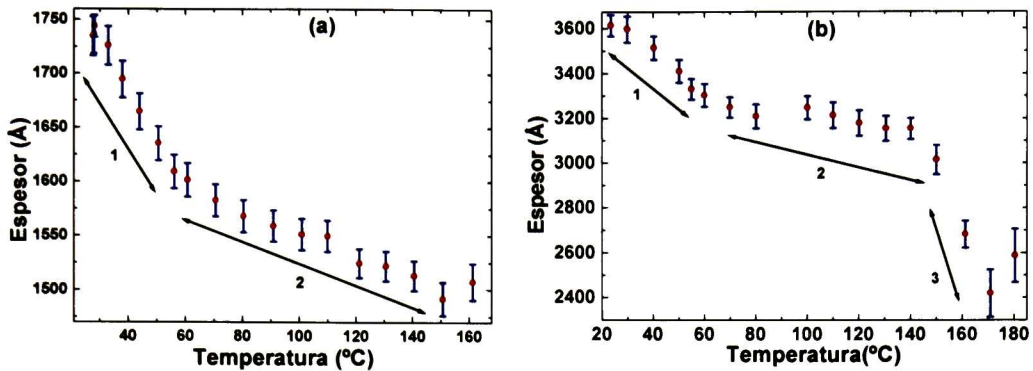


Figura 4.21. Comportamiento del espesor en función de la temperatura; (a) QS0.5%V4Ac y (b) QS1%V5Ac. Los límites de confianza están representados por las barras de error.

Los valores para el espesor que se obtuvieron a partir del modelo, muestran también que las películas de quitosano se contraen al ir aumentando la temperatura. Para el cálculo de las propiedades de las películas se construyeron los gráficos de espesor relativo.

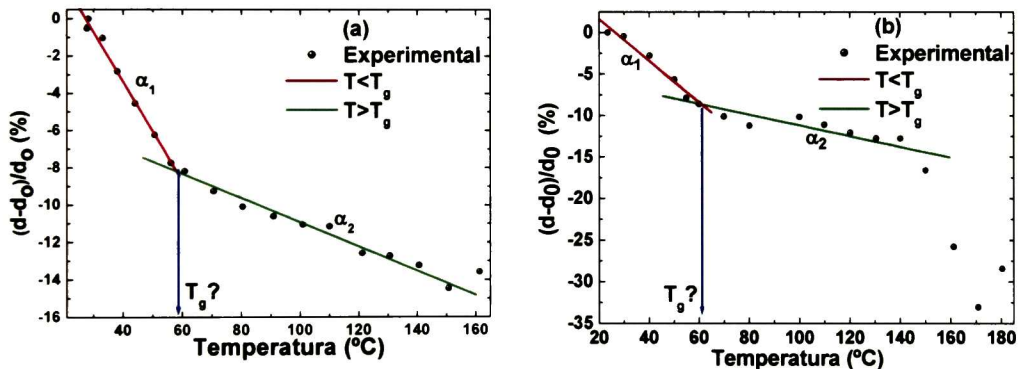


Figura 4.22. Cambio de espesor relativo de (a) QS0.5%V4Ac y (b) QS1%V5Ac en función de la temperatura.

Se puede observar de la Figura 4.22 que, los coeficientes volumétricos de expansión térmica lineal serán negativos para las películas de QS. Para el caso de la  $T_g$ , se presentó el cambio en la pendiente alrededor de los 60 °C, sin embargo, no existe en la literatura un dato que sea considerado como válido para la temperatura de transición vítrea del quitosano por lo que se necesita un estudio más detallado para concluir acerca de esta propiedad. Las mediciones para diferentes muestras de quitosano permiten ver, por medio de la Figura 4.23, que las películas tienen respuestas muy similares a la variación

de la temperatura, incluso para la película QS1%V1Ac\* que se midió con el sistema elipsométrico sin ventanas.

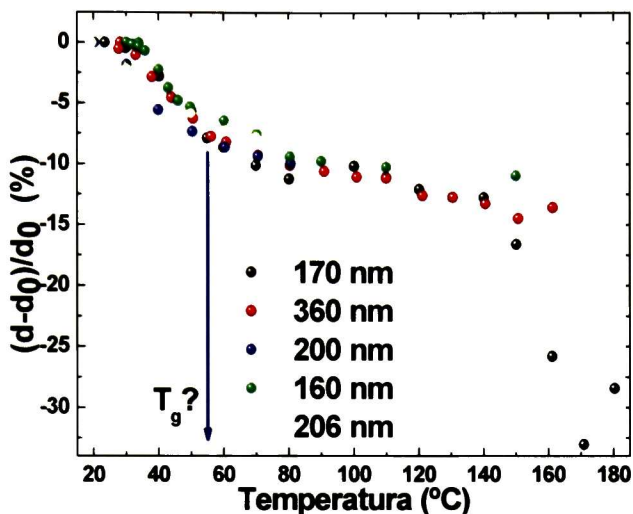


Figura 4.23. Diferentes películas de quitosano obtenidas con concentraciones de 0.5 y 1 % p/v. Las películas QS1%V1Ac\* y QS1%V1Ac\*1 fueron medidas sin ventanas.

El experimento para la película QS1%V1Ac\*, también se realizó con el sistema elipsométrico con variación de temperatura, sin embargo, no se usaron las ventanas de zafiro. La prueba consistió en realizar un calentamiento partiendo a temperatura ambiente y aumentando cada 10 °C llegar hasta 80 °C y dejar enfriar la película para nuevamente llevar a cabo el mismo procedimiento. El comportamiento del espesor en función de la temperatura se muestra en la Figura 4.24.

En la Figura 4.24 se puede observar como durante el segundo calentamiento (QS1%V1Ac\*1) el comportamiento del espesor de la película de QS no se ve afectado en gran medida, sin embargo, si presenta un ligero cambio en el valor de la  $T_g$  y en los coeficientes volumétricos de expansión térmica lineal.

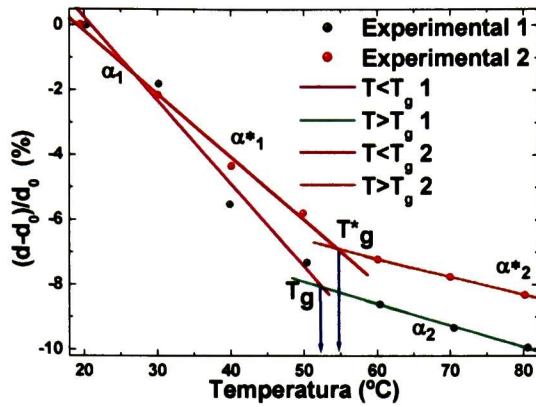


Figura 4.24. Cambio de espesor relativo de QS1%VIAc\* (Experimental 1) y QS1%VIAc\*1 (Experimental 2) en función de la temperatura.

El proceso de contracción que se presenta para las películas de QS, en general, mostró una densificación, es decir, el índice de refracción aumentó con la temperatura contrariamente a lo ocurrido para el proceso de expansión del PS, Figura 4.25.

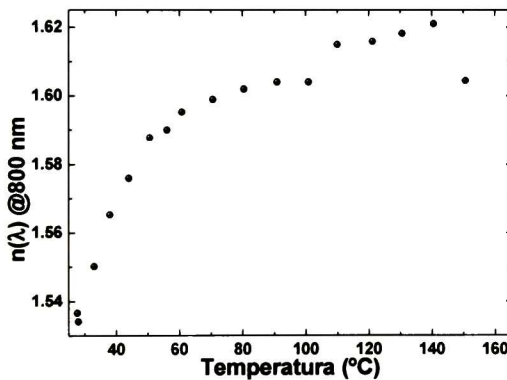


Figura 4.25. Índice de refracción de QS0.5%V4Ac a una longitud de onda de 800 nm en función de la temperatura.

El comportamiento de las películas de QS, al parecer en un principio anómalo, genera la necesidad de hacer un análisis más profundo de los datos para poder tener la certeza de que lo que se está determinando es realmente consistente. Para resolver esta situación usamos una herramienta teórica de la elipsometría de longitud de onda única:<sup>15</sup> las trayectorias  $\Delta-\Psi$ . De acuerdo con las bases teóricas del cálculo de estas trayectorias, si en una película delgada transparente fijamos ángulo de incidencia e índice de refracción,

existirán una par de valores  $\Delta$ - $\Psi$  determinados para cada valor de espesor. Estos pares  $\Delta$ - $\Psi$  seguirán una trayectoria que inicia donde el valor del espesor de la película es cero ( $\Delta \approx 180^\circ$ - $\Psi \approx 10^\circ$ , del sustrato a la longitud de onda estudiada) y cumple un ciclo cuando el valor del espesor hace que el cambio de fase alcance su periodo ( $\Delta\beta=0$ ), completándose así la trayectoria para esos valores de  $n(\lambda)$ ,  $\Phi_0$ , y  $\lambda$ .

El primer paso consiste en obtener los pares  $\Delta$ - $\Psi$  a una longitud de onda de 800 nm (1.55 eV) para cada temperatura. El sentido de la trayectoria en espesor creciente es hacia valores mayores del ángulo  $\Psi$ , es decir, contrario a las manecillas del reloj. Sin embargo, al incrementar la temperatura los pares  $\Delta$ - $\Psi$  describen trayectorias en el sentido opuesto. Se pudo observar por medio de la Figura 4.26, que todas las películas sometidas a los experimentos en temperatura, se comportan en forma similar, siguiendo el sentido contrario de espesor creciente.



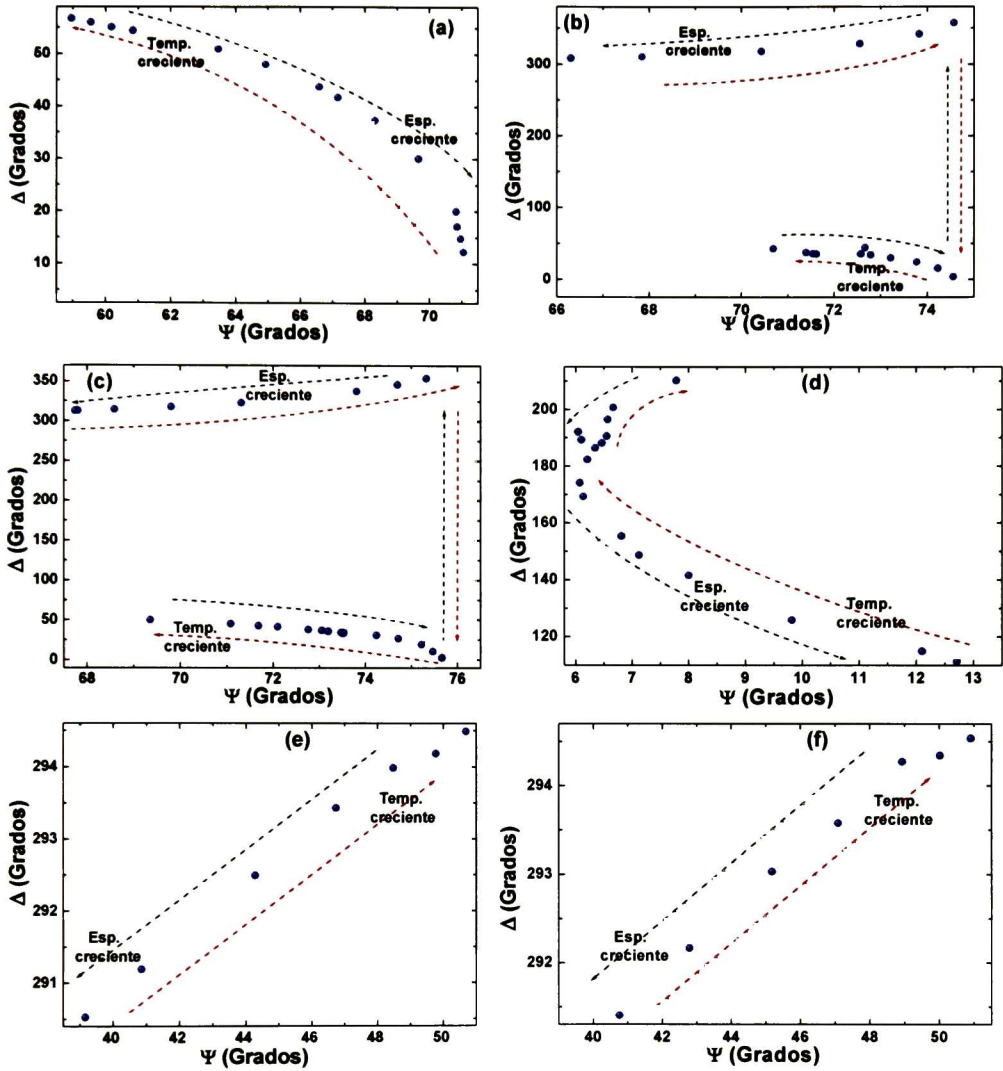


Figura 4.26. Trayectorias experimentales  $\Delta$ - $\Psi$  para las películas de quitosano. (a)  $QS1\%V1Ac$ , (b)  $QS0.5\%V4Ac$ , (c)  $QS0.5\%V4Ac\text{-rep}$ , (d)  $QS1\%V5Ac$ , (e)  $QS1\%V1Ac^*$  y (f)  $QS1\%V1Ac^*\text{-rep}$ .

Como segundo paso se eligió la película  $QS0.5\%V4Ac$  correspondiente a la Figura 4.26 (b), para observar el comportamiento de los pares  $\Delta$ - $\Psi$  dentro de un esquema de espesor e índice de refracción variable, mostrado en la Figura 4.27.

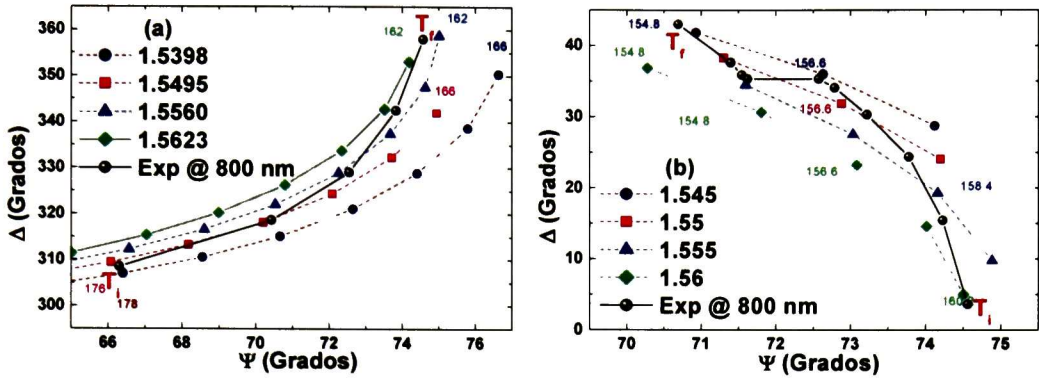


Figura 4.27. Pares  $\Delta$ - $\Psi$  de la película QS0.5%V4Ac dentro de contornos de referencia a índice de refracción y longitud de onda constantes.

En esta Figura se puede ver como los valores para los pares  $\Delta$ - $\Psi$  de la película QS0.5%V4Ac se van desplazando en la dirección de espesor decreciente (contracción) e índice de refracción creciente (densificación).

Finalmente se reunieron las trayectorias de todas las películas de QS estudiadas, en la Figura 4.28. Este gráfico contiene todos los valores posibles para  $\Delta$  y  $\Psi$ .

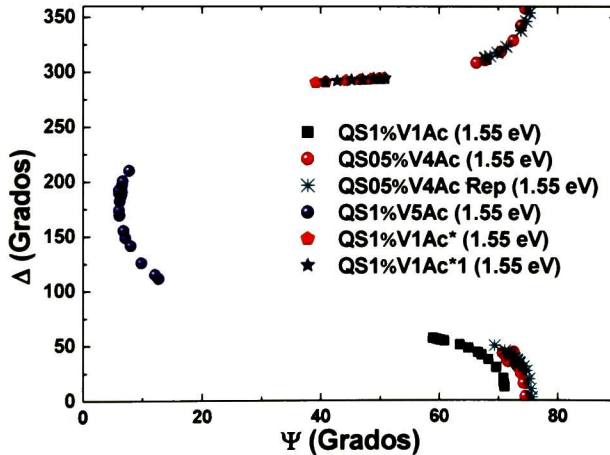


Figura 4.28. Trayectoria descrita por los experimentos con películas de QS.

Como ya se mencionó, las películas de QS estudiadas fueron de diferentes espesores. En la Figura anterior se puede observar claramente que entre todas las películas forman un

contorno de pares  $\Delta$ - $\Psi$ , con esta observación presente, se agregaron contornos teóricos para determinar los valores de ángulo de incidencia, así como índice de refracción que más se aproximen al contorno experimental, como se muestra en la Figura 4.29.

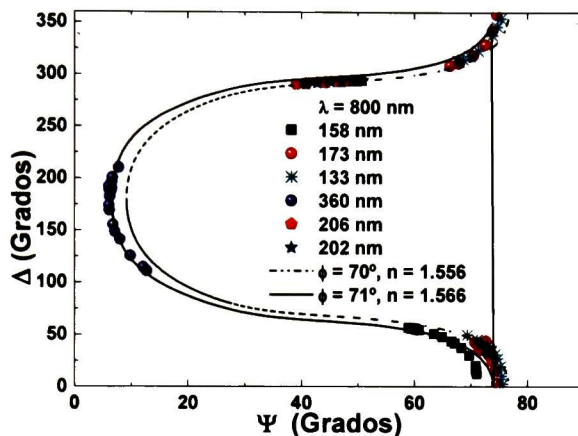


Figura 4.29. Correspondencia de los datos experimentales con los teóricos.

Se puede observar el error sistemático que introduce el proceso de alineación y las ventanas de zafiro, por medio del ángulo de incidencia. La variación que existe en este parámetro está entre 70 y 71 °. Estos resultados permitieron tener mejores ajustes a partir del modelo.

Con este análisis de los datos experimentales obtenemos evidencia suficiente para decir que el comportamiento que presentaron las películas de QS en función de las temperaturas (contracción-densificación), es real.

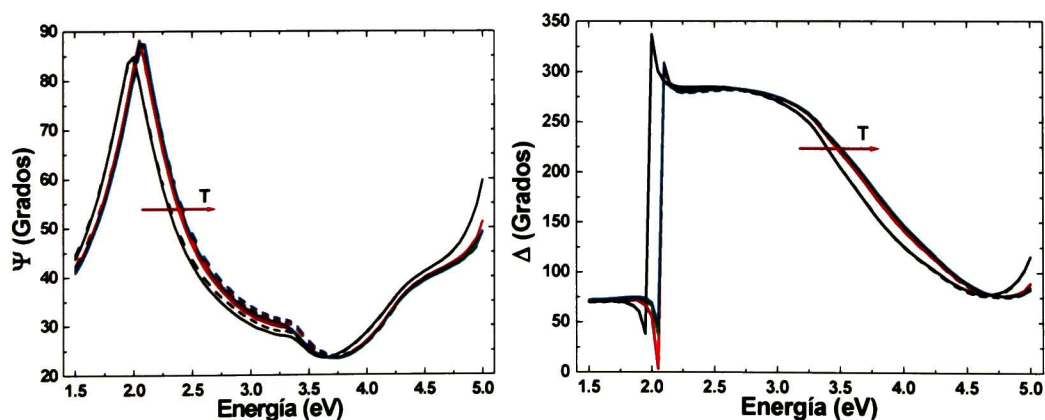
Los valores de las propiedades calculadas por medio de las Figuras 4.22 y 4.24, se muestran en la siguiente Tabla.

**Tabla 4.5. Propiedades físicas de películas de QS determinadas por medio de los experimentos realizados in situ en función de la temperatura.**

Muestra	$d_0$ (nm)	$T_g$ (°C)	$\alpha_1 (T < T_g)$ (°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_2 (T > T_g)$ (°C <sup>-1</sup> )	Valor máximo $\Delta d/d_0$ (%)
QS0.5%V4Ac	173	≈60	$-2.66 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4}$	$-6.5 \times 10^{-4} \pm 3.2 \times 10^{-5}$	15
QS1%V5Ac	360	≈60	$-2.5 \times 10^{-3} \pm 2.9 \times 10^{-4}$	$-6.5 \times 10^{-4} \pm 1.1 \times 10^{-4}$	15
QS1%V1Ac*	206	≈60	$-2.5 \times 10^{-3} \pm 2.9 \times 10^{-4}$ $-1.9 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4}$	$-6.5 \times 10^{-4} \pm 3.3 \times 10^{-5}$ $-5.4 \times 10^{-4} \pm 2.3 \times 10^{-6}$	15

#### 4.4.3. Quitina.

Finalmente, para las películas de QT se aplicó el procedimiento seguido para las de QS. En estos experimentos no se usaron las ventanas de la celda. Los espectros muestran desplazamiento hacia valores mayores de energía, como se puede observar en la Figura 4.30. Estos resultados indican una contracción de las películas de QT.



**Figura 4.30. Espectros  $\Psi$  y  $\Delta$  para la película QT 0.5%V3HFIP en función de la temperatura.**

El cambio de espesor relativo para esta película, presentado en la Figura 4.31, permite el cálculo de la  $T_g$ , así como, los coeficientes volumétricos de expansión térmica. Cabe resaltar que aunque el cambio en espesor total es menor que en las películas de QS, el cambio en la pendiente de la línea que describen los puntos ocurre en la misma región de temperatura que en QS, sin embargo, los valores son distintos para los coeficientes. En la parte final del gráfico se observa que inicia un comportamiento de expansión.

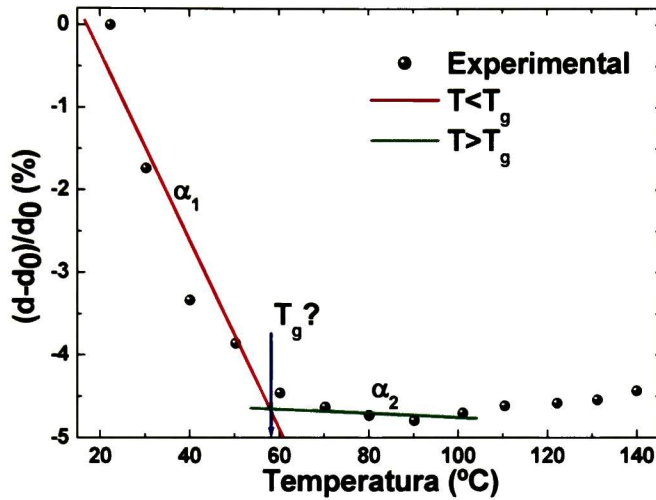


Figura 4.31. Cambio de espesor relativo para la película QT0.5%V3HFIP.

El índice de refracción, en forma contraria a lo que ocurre con películas de QS, presenta una disminución en función de la temperatura, Figura 4.32.

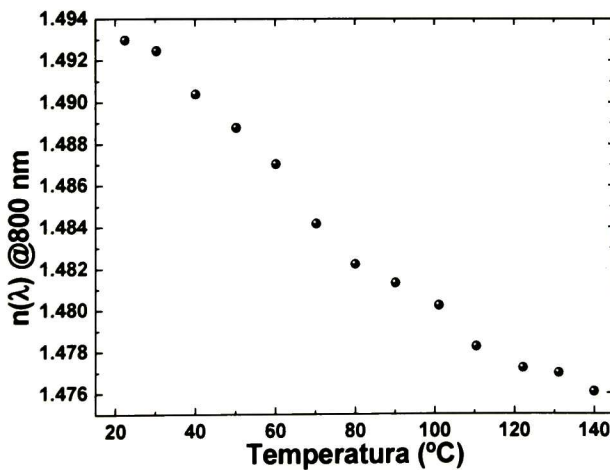


Figura 4.32. Índice de refracción de la película QT0.5%V3HFIP.

Para verificar estos resultados se utilizó el análisis de las trayectorias  $\Delta$ - $\Psi$  para esta película. La Figura 4.33 muestra estas trayectorias y el comportamiento seguido por la película en función de la temperatura. Claramente se ve que a medida que se aumenta la temperatura los valores en espesor van en la dirección decreciente al igual que los valores para el índice de refracción.

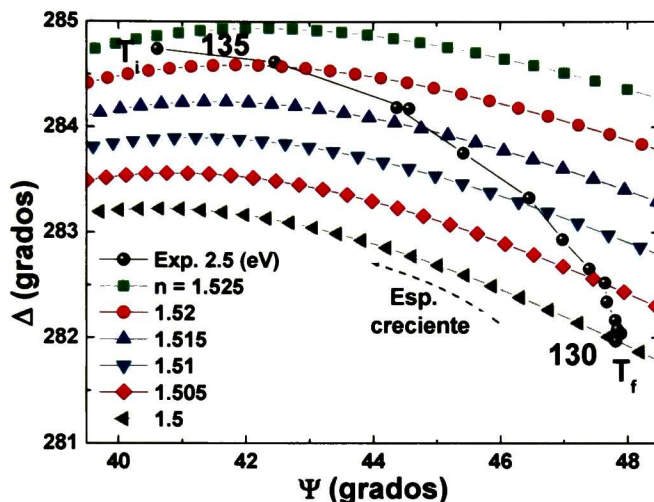


Figura 4.33. Trayectoria  $\Delta$ - $\Psi$  para la película QT0.5%V3HFIP en función de la temperatura.

Por último, los valores de las propiedades de la película de QT obtenidos se presentan en la siguiente Tabla.

Tabla 4.6. Propiedades físicas de la película de QT determinadas por medio de los experimentos realizados in situ en función de la temperatura.

Muestra	$d_0$ (nm)	$T_g$ (°C)	$\alpha_1 (T < T_g)$ (°C <sup>-1</sup> )	$\alpha_2 (T > T_g)$ (°C <sup>-1</sup> )	Valor máximo $\Delta d/d_0$ (%)
QT0.5%V3HFIP	136	≈60	$-1.1 \times 10^{-3} \pm 2.0 \times 10^{-4}$	$-2.6 \times 10^{-5} \pm 3.1 \times 10^{-6}$	5

## 4.5.- DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos para las películas de poliestireno son consistentes con lo reportes que existen en la literatura. Esto es, los valores y comportamiento del índice de refracción, temperatura de transición vítrea y coeficientes volumétricos de expansión térmica aquí obtenidos son muy similares a los reportados.<sup>31</sup> En particular, el valor obtenido en este trabajo del coeficiente de expansión térmica para  $T < T_g$  (Tabla 4.4) corresponde al reportado  $1.7-2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Sin embargo, para  $T > T_g$  el coeficiente de expansión obtenido es casi un orden de magnitud mayor al reportado  $5.0-6.0 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Por su parte, la temperatura de transición vítrea del poliestireno obtenida en este trabajo ( $\sim 90 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) se considera como el inicio de un intervalo de temperatura donde ocurre la transición de fase. El valor de esta  $T_g$  es acorde al obtenido mediante DSC.

En los estudios previos de la temperatura de transición vítrea para poliestireno, se ha encontrado que la asimetría que presentan las muestras en forma de películas soportadas en un sustrato, permite representar el efecto del confinamiento como la contribución de tres interfaces: la interfase aire-película, la parte intermedia de la película (interfase película-película) y la interfase película sustrato.<sup>6, 7, 34-37</sup> Además de que se han propuesto y comprobado algunos modelos teóricos para el cálculo de la temperatura de transición vítrea,<sup>7, 36, 38</sup> ya que, se ha observado que para películas de espesores menores a 100 nm (ultradelgadas) existen variaciones que dependen, en mayor medida, del tipo de interacción que se da en la interfase película sustrato. También se ha estudiado el efecto del peso molecular y los efectos de confinamiento por medio de estudios en películas de polímero libres de sustrato.<sup>35-40</sup>

De lo anterior y para los propósitos de este proyecto, los resultados obtenidos para el poliestireno fueron satisfactorios debido principalmente a que se alcanzó el objetivo en cuanto a determinar su comportamiento en función de la temperatura y las propiedades físicas de interés por medio del análisis e interpretación de los datos elipsométricos.

En el caso de quitosano y quitina el índice de refracción obtenido es similar a los valores reportados en la literatura.<sup>41</sup> En el estudio en función de la temperatura, en la literatura se encuentran valores de la temperatura de transición vítrea en un amplio margen 50-140 °C obtenidos por diferentes técnicas.<sup>42-46</sup> En dos de estos trabajos se reporta un valor de  $T_g$  similar al aquí obtenido en la inflexión de los datos de expansión térmica.<sup>42, 44</sup> Adicionalmente, en uno de ellos se menciona la contracción de especímenes de quitosano hidratado para temperaturas mayores a 0 °C, asociando la  $T_g = 55$  °C a una transformación conformacional espontánea conjuntamente con un proceso de recristalización.<sup>42</sup> En cuanto a los coeficientes volumétricos de expansión térmica no se encontraron valores reportados por los cual no es posible establecer comparación alguna.

El fenómeno de contracción observado a medida que se aumenta la temperatura en las películas de quitosano, en conjunto con el proceso de densificación, relacionado con el aumento de índice de refracción con la temperatura, se puede explicar desde distintos puntos de vista. En primer lugar, la presencia de humedad en las películas tiene un efecto plastificante que provoca el abatimiento de la posible temperatura de transición vítrea.<sup>45, 46</sup> Además la presencia de agua en las películas puede inducir la formación de enlaces del tipo puente de hidrógeno modificando de alguna manera la estructura del quitosano y la quitina.

Una posible explicación de este fenómeno se obtiene desde la perspectiva de la compleja estructura de este polisacárido, que al ir aumentando su temperatura, tiene acceso a una cantidad mayor de estados permitidos de orden, por lo que entrópicamente hablando, las películas de quitosano y quitina estudiadas en estas condiciones, tienden al orden al aumentar la temperatura y como el incremento en volumen siempre va en la dirección del incremento de la entropía, el resultado es un coeficiente volumétrico de expansión térmica negativo, según la ecuación,<sup>47</sup>

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \chi_T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad (4.1)$$

con,



$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4.2)$$

donde  $\chi_T$  es la compresibilidad isotérmica y siempre es positiva. Dentro de esta interpretación también está incluido el comportamiento del índice de refracción del quitosano, debido principalmente a que en general los materiales más ordenados son más densos.

Desde el punto de vista vibracional, el volumen depende de la frecuencia de las vibraciones de la red y existen tres mecanismos que intervienen en la determinación del signo del coeficiente volumétrico de expansión térmica.<sup>47-49</sup> El efecto del estiramiento del enlace que es debido a la asimetría del potencial de interacción del par atómico, en este mecanismo cuando la longitud del enlace aumenta, la frecuencia de las vibraciones disminuye y esto provoca aumento del volumen, esto es un coeficiente positivo.

El efecto de tensión del enlace, para un potencial del tipo de la ley de Hook, aparece cuando un átomo tiene un movimiento transversal a la dirección del enlace, en este mecanismo cuando la tensión aumenta, la fuerza restauradora aumenta provocando un aumento en la frecuencia de las vibraciones y una disminución del volumen, es decir, un coeficiente negativo.

Finalmente, el efecto de rotación de enlace que aparece como resultado del efecto combinado del estiramiento y la tensión del enlace, provocando un torque que tiende rotar la dirección del enlace y genera diferentes modos de vibración que contribuyen, en casos de asimetría molecular, a un coeficiente negativo.

Sin embargo, en estructuras complejas como la del quitosano, existen varios mecanismos vibracionales compitiendo en el proceso de expansión térmica. Generalmente hay más de una distancia independiente y más de un tipo de vecino más próximo para cada átomo, esta contribución al azar de cada mecanismo involucrado, provoca que se obtenga un coeficiente cercano al valor de cero.

Para confirmar el efecto de la humedad sobre la expansión térmica del quitosano, se realizó el siguiente experimento:

- Una película de quitosano se trató a 120 °C durante 16 horas.
- La muestra se introdujo en la celda de alta presión bajo un flujo constante de N<sub>2</sub>.
- Se realizaron mediciones elipsométricas en estas condiciones para temperaturas entre la del ambiente y 160 °C.
- Posteriormente se expuso la muestra al ambiente durante 24 horas.
- Nuevamente se realizaron las mediciones elipsométricas a temperatura ambiente, 40 y 82.5 °C.

Analizando los espectros elipsométricos del experimento anterior se obtuvieron los resultados de la Figura 4.36. En la atmósfera de N<sub>2</sub> la película con un espesor inicial de 316 nm se contrae en un 2.8 % a una temperatura de 150 °C. Una vez expuesta al aire durante 24 horas, la película se hidrata con la humedad del ambiente incrementando su espesor a 338 nm. En estas condiciones y al aumentar la temperatura, nuevamente disminuye el espesor de la película mostrando una contracción similar a las obtenidas en la Figura 4.25 para las temperaturas correspondientes.

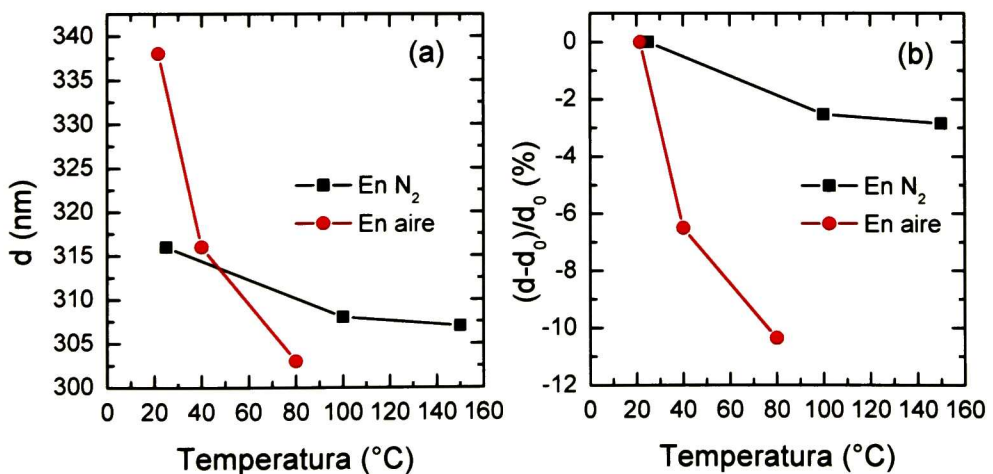


Figura 4.36. Dependencia en temperatura del espesor (a) y cambio relativo (b) para una película de quitosano en atmósferas de N<sub>2</sub> y aire.

Para quitina se realizó un experimento similar en atmósfera de  $N_2$ , obteniéndose corrimientos muy pequeños en los espectros elipsométricos al variar la temperatura. En este caso, la contracción encontrada se estimó ser del orden del 1%, indicando que en condiciones de baja humedad la contracción es marcadamente menor a la observada en la Figura 4.33.

# **CAPÍTULO V**

## **5.- CONCLUSIONES.**

En este capítulo se puntualizan las observaciones más importantes encontradas en el transcurso de esta tesis, así como las conclusiones obtenidas y algunas recomendaciones que pueden servir como punto de partida para trabajos posteriores que enriquecerán la presente investigación.

### **5.1 OBSERVACIONES.**

- El método de depósito demostró tener una gran influencia sobre la calidad óptica de las películas. Mediante el control de las diferentes variables de este proceso, es posible obtener películas de espesores en un amplio intervalo de valores con diferente grado de calidad. En particular, las películas de espesores entre 20 y 500 nm, presentan la calidad óptica suficiente para su caracterización y su estudio en función de la temperatura.
- El espesor de las películas depende directamente de la velocidad de retiro como de la concentración de polímero en la solución precursora. Esta última variable tiene un gran efecto en la viscosidad de la solución, de tal forma que incrementos pequeños en la concentración producen soluciones muy viscosas, las cuales a su vez producen películas muy gruesas.
- La espectroscopia elipsométrica es una herramienta muy completa para el estudio de las propiedades de los materiales, especialmente de películas delgadas. La sensibilidad de la técnica permite mediante el análisis sistemático de los espectros, determinar variaciones pequeñas en el espesor e índice de refracción, haciendo posible el estudio de películas delgadas de materiales tan complejos como los biopolímeros quitosano y quitina.

- En la mayoría de los casos no se detectó un efecto de las ventanas de zafiro en los espectros elipsométricos. El mayor problema resultó en la alineación del haz debido a que el maquinado en la celda no lo cruza perpendicularmente a las caras de las ventanas.
- A pesar de lo anterior, el sistema experimental completo tiene una gran versatilidad, ya que fue posible utilizarlo en este trabajo.

## **5.2 CONCLUSIONES.**

- El método de depósito por inmersión utilizado es apropiado para obtener películas delgadas de diversos polímeros con buenas características en cuanto a homogeneidad y adherencia en un amplio intervalo de espesores.
- La implementación de la celda de alta presión con control de temperatura en el sistema elipsométrico, permitió el estudio de propiedades físicas de películas poliméricas delgadas como índice de refracción, temperatura de transición vítrea y los coeficientes volumétricos de expansión térmica lineal.
- La presencia de humedad en películas de quitosano y quitina produce un fuerte efecto en su expansión térmica, a tal grado de resultar negativa.
- Esta expansión térmica negativa en ambos biopolímeros presenta una inflexión a temperaturas cercanas a los 60 °C. La presencia de esta característica indica un evento térmico que bien pudiera asociarse a la  $T_g$  de acuerdo con algunos reportes de la literatura.

### 5.3 RECOMENDACIONES.

- Se pudo comprobar que si se controlan las variables velocidad de retiro y concentración de la solución precursora, en el método de depósito, se lograrán obtener películas con las características de espesor y homogeneidad deseada. Las relaciones encontradas son consistentes con la ecuación 5.2, <sup>29</sup> donde se ve la dependencia del espesor ( $h$ ) con respecto del producto de la viscosidad ( $\eta$ ) y la velocidad de retiro ( $v$ ), observándose que a medida que aumente ya sea la velocidad de retiro o la viscosidad el espesor aumentara. Por los resultados obtenidos se ve que el efecto de la concentración depende del polímero con que se prepare la solución precursora, por lo que se recomienda determinar la viscosidad de las soluciones para establecer la dependencia correcta en estos sistemas.

$$h = c_1 \left( \frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2} \quad 5.2$$

- Adicionalmente, para realizar estudios en películas muy delgadas (unas cuantas decenas de nm) se requiere un sistema de inmersión con velocidades más bajas que las disponibles en el equipo.

# **CAPÍTULO VI**



## 6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Hang H. J., Su W., Caracci S., Bunning J., Cooper T. and Adams W. (1996). *Optical waveguiding and morphology of chitosan thin films*. Journal of Applied Polymer Science. 61: 1163-1171.
2. dos Santos D. S. Jr., Goulet P. J. G. Pieczonka N. P. W., Oliveira O. N. Jr. And Aorca R. F. (2004). *Gold nanoparticle embedded, self-sustained chitosan films as substrate for surface-enhanced raman scattering*. Langmuir. 20: 10273 a 10277.
3. Flory F. R. (1995). *Thin films for optical systems*. MerceL Dekker, Inc. U.S.A.
4. Thurn-Albrecht T., Steiner R., DeRouchey J., Stafford C. M., Huang E., Bal M., Touminen M., Hawker C. J. and Russell T. P. (2000). *Nanosopic templates from oriented block copolymer films*. Advanced materials. 12: 787-791.
5. Spatz J.P., Eibeck P., Mößmer S., Möller M., Herzog T. and Ziemman P. (1998). *Ultrathin diblock copolymer/titanium laminates- A tool for nanolithography*. Advanced materials. 10: 849-852.
6. Pham J.Q., Mitchell C.A., Bahr J.L., Tour J.M. (2003). *Glass transition of polymer/single-walled carbon nanotube composite films*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 41: 3339-3345.
7. Klein J. (1992). *Long-ranged surface forces: the structure and dynamics of polymer at interfaces*. Pure and Applied Chemistry. 64(11): 1577 a 1584.
8. Pham J. Q. and Green P. F.(2002). *The glass transition of thin film polymer/polymer blends: interfacial interactions and confinement*. Journal of Chemical Physics. 116: 5801-5806.

9. Pethrick R. (1998). *Polymer relaxation spectroscopy-dynamic aspects of polymers*. Current Opinion in solid State and Materials Science. 3: 600 a 605.
10. Pham J. Q. and Green P. F.(2003). *Effective  $T_g$  of confined polymer-polymer mixtures. Influence of molecular size*. Macromolecules. 36: 1665-1669.
11. Pethrick R. A. (2002). *Molecular motion in polymer systems*. Current Opinion in solid State and Materials Science. 6: 221 a 225.
12. Michels A. and Hamers. Journal of Physica IV (1937). *The effect of pressure on the refractive index of CO<sub>2</sub>*. Physica IV. 10: 995-1006.
13. Sirard S. M., Green P. F., and Johnston K. P. (2001). *Spectroscopic ellipsometry investigation of the swelling of poly(dimethylsiloxane) thin films with high pressure carbon dioxide*. Journal of physic chemistry B. 105: 766-772.
14. Sirard S. M., Ziegler K. J., Sánchez I. C. Green P. F. and Johnston K. P.(2002). *Anomalous properties of poly(methyl methacrylate) thin films in supercritical carbon dioxide*. Macromolecules. 35: 1928-1935.
15. Tompkins H. G., McGahan W. A. (1999). *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. A yser's guide*. Edit. John Wiley and Sons, Inc. U.S.A.
16. Louvier-Hernández J.F. and Luna-Bárceñas J.G. (2004). *Procesamiento de polímeros con dióxido de carbono supercrítico*. Ambiente plástico. 9: 59-61.
17. Kahle O., Wielsch U., Metzner H., Bauer J., Uhlig C. and Zawatski C. (1998). *Glass transition temperature and thermal expansion behavior of polymer films investigated by variable temperature spectroscopic ellipsometry*. Thin solid films. 313-314: 803-807.

18. Forcht K., Gombert A., Joerger R. and Köhl M. (1998). *Ellipsometric investigation of thick polymer films*. Thin solid films. 313-314: 808-813.
19. Pham Q. P., Sirard S. M., Johnston K. P. and Green P. F. (2003). *Pressure, temperature, and thickness dependence of CO<sub>2</sub>-induced devitrification of polymer films*. Physical Review Letters. 91: 175503-1 a 4
20. Sirard S. M., Castellanos H., Green P. F. and Johnston K. P. (2004). *Spectroscopy ellipsometry of grafted poly(dimethylsiloxane) brushes in carbon dioxide*. The journal of supercritical fluids. 32: 265-273.
21. Ligler F. S., Lingerfelt B. M., Price R. P. and Schoen P. E. (2001). *Development of uniform chitosan thin-film layers on silicon chips*. Langmuir. 17: 5082-5084.
22. Kastantin M. J., Li S., Gadré A. P., Wu L., Bentley W. E., Payne G. F., Rubloff G. W. and Ghodssi R. (2003). *Integrated Fabrication of polymer devices by biological applications*. Journal of sensors and materials. Special sigue on biomedical applications: 1-18.
23. Huguenin F., González E. R. and Oliveira Jr. O. N. (2005). *Electrochemical and electrochromic properties of layer-by-layer films of WO<sub>3</sub> and chitosan*. Journal of Physical Chemistry B. 109: 12837-12844.
24. Pham J. Q., Johnston K. P. and Green P. F. (2004). *Retrograde vitrification in CO<sub>2</sub>/polystyrene thin films*. Journal of Physical Chemistry B. 108: 3457-3461.
25. Masson J. L., Olufokunbi O. and Green P. F. (2002). *Flow instabilities in entangled polymer thin films*. Macromolecules. 35: 6992 a 6996.
26. Meli L., Pham J. Q., Johnston K. P. and Green P. F. (2004). *Polystyrene thin films in CO<sub>2</sub>*. Physical Review E. 69: 05160-1 a 7.

27. Mendoza-Galván A. *Modelos para la caracterización óptica de materiales*. Notas del curso de propiedades ópticas de los materiales. CINVESTAV Unidad Querétaro. México.
28. Kumar A. and Gupta R. K. (2003). *Fundamentals of polymer engineering*. 2<sup>a</sup> ed. Edit. Marcel Dekker Inc. U.S.A.
29. Brinker C. J. and Scherer G. W. (1990). *Sol-Gel Science*. Ed. Academia, New York.
30. [www.crystalsystem.com](http://www.crystalsystem.com)
31. Brandrup J., Immergut E. H. and Grulke E. A. (1999). *Polymer Handbook*. 4<sup>a</sup> ed. John Wiley and sons, Inc. U.S.A.
32. Smith J. M. y Van Ness H. C. (1993). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. 2<sup>a</sup> ed. Edit. Mc Graw Hill. México.
33. Borg J. R. and Dienes G. J. (1992). *The physical chemistry of solids*. Ed. Academic Press. U.S.A.
34. Frank B., Gast A. P., Russel T. P., Brown H. R. and Hawker C. (1996). *Polymer mobility in thin films*. *Macromolecules*. 29: 6531 a 6534.
35. Dalnoki-Veress K., Forrest J.A., Murray C., Gigault C., and Dutcher J. R. (2001). *Molecular weight dependence of reductions in the glass transition temperature of thin, freely standing polymer films*. *Physical Review E*. 63: 031801-1 a 031801-10.
36. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Stevens J. R. and Dutcher J. R. (1996). *Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films*. *Physical Review Letters*. 77(10): 2002 a 2005.

37. Dalnoki-Veress K., Forrest J.A., de Gennes P. G. and Dutcher J. R. *Glass transition reduction in thin freely-standing polymer films: a scaling analysis of chain confinement effects.*
38. Soles C. L., Lin E. K., Lenhart J. L., Jones R. L. and Wu W. (2001). *Thin film confinement effects on thermal properties of model photoresist polymers.* Journal of Vacuum Science and Technology B. 19 (6): 2690 a 2693.
39. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. and Dutcher J. R. (1997). *Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films.* Physical Review E. 56(5): 5705 a 5716.
40. Mukherjee M., Bhattacharya M. and Sanyal M. K. (2002). *Reversible negative thermal expansion of polymer films.* Physical Review E. 66: 061801-1 a 061801-4.
41. Cuculo J. A., Hudson S. M., Hall D., Hardin I., Broughton R., Urry D., Polk M. B. and Samuels R. J. (1993). *Development of unique fibers using renewable resources via environmentally friendly technology.* National Textile Center Annual Report. S93N5: 277 a 280.
42. Kaymin I. F., Ozolinya G. A. and Plisko Ye. A. (1980). *Investigation of temperature transitions of chitosan.* Polymer Science U.S.S.R. 22:171 a 177.
43. Dong Y., Ruan Y., Wang H., Zhao Y. and Bi D. (2004). *Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques.* Journal of Applied Science. 93: 1553 a 1558.
44. Radhakumary C., Nair P. D., Mathew S. and Nair C. P. R. (2005). *Biopolymer composite of chitosan and methyl methacrylate for medical applications.* Trends Biomaterials for Artificial Organs. 18 (2): 117 a 124.

45. Mucha M. and Pawlak A. (2005). *Thermal analysis of chitosan and its blends*. Thermochimica Acta. 427: 69 a 76.
46. Rutuert J., Fuentes S., González G. y Benavente R. (2000). *Thermal effect on the microhardness of chitosan films*. Boletín de la Sociedad Chilena de Química. 45: 1 a 6.
47. Barrera G. D., Bruno J. A. O., Barron T. H. K. and Allan N. L. (2005). *Negative thermal expansion*. Journal of Physics: Condensed Matter. 17: 218 a 248.
48. [www.mrl.ucsb.edu](http://www.mrl.ucsb.edu)
49. Sleight A. (2003). *Zero-expansion plan*. Nature. 425: 674 a 676.
50. Louvier J. F. (2006). *Chitin nono-fibers processed by supercritical carbon dioxide and thermal properties of chitosan films*. Tesis Doctoral Cinvestav-qro. México.

# **ANEXOS**

# **ANEXOS**

## **A1. Depósito de películas poliméricas en sustratos de silicio.**

### ***OBJETIVO.***

Obtener películas poliméricas delgadas con la calidad necesaria para su caracterización óptica.

### ***MATERIALES.***

#### **MATERIAL DE LABORATORIO.**

- Vasos de precipitados (30, 50 y 100 ml).
- Pipetas graduadas (10 ml y 1 ml).
- Espátulas.
- Guantes.
- Mascarilla (disolventes).
- Piseta.
- Pinzas de disección.
- Algodón.
- Agitador magnético.
- Frascos ámbar.
- Cinta doble cara.



## **MATERIAS PRIMAS.**

### Disolventes:

- Agua desionizada (DI H<sub>2</sub>O).
- Peróxido de hidrógeno (agua oxigenada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH).
- Metanol (CH<sub>3</sub>OH).
- Tolueno (T).
- Tetrahidrofurano (THF).
- Agua destilada.
- Ácido acético glacial.
- Hexafluoroisopropanol (HFIP).

### Polímeros:

- Homopolímero: Poliestireno (PS).
- Biopolímero: Quitosano (QS).
- Biopolímero: Quitina (QT).

### Sustratos.

- Obleas de Silicio con capa de óxido nativo SiO<sub>2</sub>/Si (100) y (111) de desecho.
- Obleas de Silicio con capa de óxido nativo SiO<sub>2</sub>/Si (100).
- Obleas de Silicio con capa de óxido nativo SiO<sub>2</sub>/Si (100) para IR. Tipo n y dopado con fósforo. Una cara pulida con un método químico-mecánico y la otra con diamante. Resistividad de 20 ohm-cm.

## **EQUIPO.**

- Balanza analítica.

- Parrilla con agitación magnética.
- Aparato de inmersión.
- Estufa.
- Campana de extracción.

## ***PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.***

### **Preparación de las soluciones de PS (% peso/peso).**

Para la preparación de estas soluciones es necesario conocer el valor de la densidad del disolvente que se utilizará para poder conocer el volumen correspondiente al peso necesario para preparar la solución. Después de hacer los cálculos necesarios para las concentraciones requeridas, se pesa el polímero (PS/QT)<sup>50</sup> dentro de un frasco ámbar en la balanza analítica y se le agrega la cantidad de disolvente (T, THF o HFIP) en volumen en la campana de extracción, dependiendo de la velocidad del proceso de dilución se puede promover ésta usando agitación magnética.

### **Preparación de las soluciones de QS (% peso/volumen).**

Se prepara una solución de ácido acético en agua destilada a una concentración de 1% v/v. Se pesa la cantidad de material calculada para la concentración deseada en un frasco y se le agrega la cantidad de solución ácida hasta que se complete el volumen requerido.

### **Limpieza del sustrato.**

Se realizará una limpieza para retirar residuos orgánicos que puedan estar presentes en el sustrato usando el método de remoción de contaminantes orgánicos insolubles de RCA que es el estándar industrial para la remoción de contaminantes a partir de obleas.

Preparación de la solución DI H<sub>2</sub>O: NH<sub>4</sub>OH: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5:1:1)

- 2500 ml DI H<sub>2</sub>O
- 500 ml NH<sub>4</sub>OH
- 500 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Verter el DI H<sub>2</sub>O dentro de un recipiente localizado sobre una parrilla de calentamiento. Calentar hasta 90 °C. Quitar el calentamiento. Adicionar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el NH<sub>4</sub>OH al agua desionizada caliente. La adición de estos químicos reducirá la temperatura hasta 80 °C que es la temperatura de operación deseada para la limpieza.

Nota: siempre adicionar los componentes reactivos (ácido/base) al agua.

### **Velocidad de retiro.**

El aparato de inmersión que se va a utilizar tiene la opción de manejar dos modos, el manual y el automático. En el modo manual se puede tener una sola velocidad de retiro mientras que en el modo automático se pueden tener 5 velocidades distintas. Los valores de las velocidades en los distintos modos son:

- V<sub>1</sub> ≈ 5 cm/min.
- V<sub>2</sub> ≈ 10 cm/min.
- V<sub>3</sub> ≈ 15 cm/min.
- V<sub>4</sub> ≈ 20 cm/min.
- V<sub>5</sub> ≈ 25 cm/min.

### **Depósito de las películas.**

El proceso de depósito consiste en agotar las posibilidades con que se cuenta para la velocidad de retiro del sustrato para cada una de las soluciones preparadas. Después de

que se ha limpiado el sustrato se coloca en el aparato de inmersión en una posición tal que quede por encima del contenedor de la solución del polímero (vaso de precipitados de 30 ml). Se pone en marcha el aparato y se espera a que se lleven a cabo los movimientos de inmersión y de retiro, y se apaga el aparato dejando reposar la muestra 5 min. Por la naturaleza de los disolventes utilizados este procedimiento se lleva a cabo dentro de la campana de extracción evitando lo más que se pueda abrir la puerta ya que mientras se lleve a cabo el proceso no se puede encender el sistema de extracción de la campana para evitar que las corrientes de aire influyan en el proceso de depósito.

### **Eliminación del disolvente remanente.**

Una vez depositada la película se coloca dentro de un horno a 80 °C para PS y a 100 °C para QS y QT, durante 6 h para poder eliminar el disolvente que este atrapado. Una vez transcurrido este tiempo se apaga el horno y cuando se haya enfriado se retiran las muestras y se almacenan en cajas de Petri para evitar contaminación.

## A2. Elipsómetro con polarización modulada o fase modulada (PME).

El funcionamiento de este sistema óptico es una de las bases fundamentales de este trabajo ya que el sistema experimental con el cual se va a trabajar proporciona elementos adicionales que dependiendo la forma en que interactúen con la luz, será su efecto sobre las mediciones.

El modulador fotoelástico consiste de una barra de sílice sometida a un esfuerzo periódico inducido por un transductor piezoeléctrico.

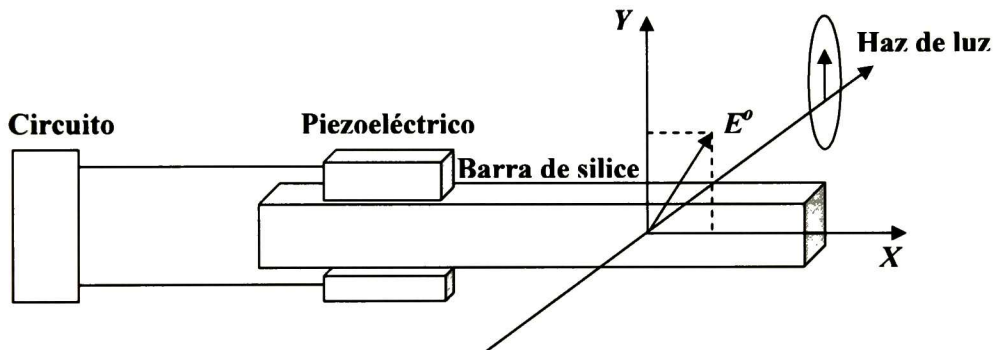


Figura A2.1. Modulador fotoelástico.

El esfuerzo produce una anisotropía en la barra, con un índice de refracción a lo largo del esfuerzo (Y) y otro diferente en la dirección perpendicular.

El corrimiento en la fase (modulado)  $\delta(t)$  producido por el modulador fotoelástico es:

$$\delta(t) = \frac{2\pi}{\lambda} (n_1 - n_0) \text{sen } \omega t = A(\lambda) \text{sen } \omega t$$

# PROPAGACIÓN DE LA LUZ EN EL SISTEMA ÓPTICO DEL ELIPSÓMETRO CON MODULACIÓN DE FASE (PME)

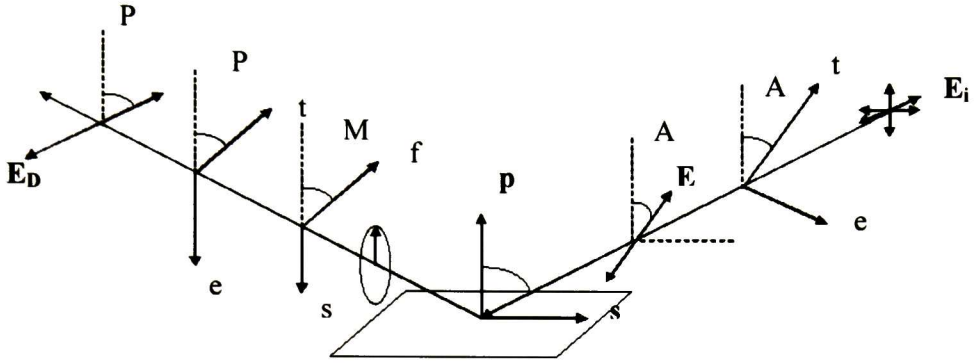


Figura A2.2. Trayectoria de la luz a través del elipsómetro con polarización modulada.

Sean  $P$  y  $A$  los ángulos del polarizador y el analizador (ejes de transmisión) respecto al plano de incidencia.

Sea  $M$  el ángulo ordinario del modulador respecto al plano de incidencia.

Sean  $E_i$  y  $E_D$  los campos eléctricos proveniente de la lámpara y dirigido hacia el detector, respectivamente. En la representación de Jones se tiene que:

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} \quad \text{Campo eléctrico de la luz proveniente de la fuente.}$$

$$\vec{E}_D = \begin{pmatrix} E_{1P} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Campo eléctrico hacia el detector.}$$

Estos campos eléctricos están relacionados por la transformación:

$$\vec{E}_D = T_P^{te} R(P - M) T_M^{fs} R(M) T_S^{ps} R(-A) T_A^{te} \vec{E}_i$$

Donde  $T_P^{te}$  y  $T_A^{te}$  son las matrices de Jones del polarizador y analizador, respectivamente, referidos a sus sistemas de ejes de transmisión y extinción.  $T_M^{fs}$  es la matriz de Jones del modulador referida a sus ejes rápido y lento.  $T_S^{ps}$  es la matriz de Jones de la muestra (isotrópica) referida al sistema de componentes perpendicular y paralelo al plano de incidencia. Finalmente,  $R(\alpha)$  es la matriz de rotación que permite pasar de un sistema de ejes a otro.

$$T_P^{te} = K_P \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}; T_M^{fs} = K_M \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{bmatrix}; T_A^{te} = K_A \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$T_S^{ps} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix}; R(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \text{sen } \alpha \\ -\text{sen } \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}$$

La intensidad de la luz en el detector se obtiene de

$$I_D \propto \vec{E}_D^T \vec{E}_D = \begin{pmatrix} E_{1P}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{1P} \\ 0 \end{pmatrix} = |E_{1P}|^2$$

Lo que puede escribirse como:

$$I(\lambda, t) = I_k (I_o + I_s \text{sen } \delta(t) + I_c \cos \delta(t))$$

Donde

$$\delta(t) = \frac{2\pi}{\lambda} (n_1 - n_0) \text{sen } \omega t = A(\lambda) \text{sen } \omega t$$

Donde

$$\begin{aligned} I_o &= \tan^2 \psi \cos^2 A (\cos^2 M \cos^2 (P - M) + \text{sen}^2 M \text{sen}^2 (P - M)) \\ &+ \text{sen}^2 A (\cos^2 M \text{sen}^2 (P - M) + \text{sen}^2 M \cos^2 (P - M)) \\ &+ \frac{1}{2} \text{sen } 2A \text{sen } 2M \cos 2(P - M) \tan \psi \cos \Delta \end{aligned}$$

$$I_s = \frac{1}{2} \operatorname{sen} 2A \operatorname{sen} 2(P - M) \tan \psi \operatorname{sen} \Delta$$

$$I_c = \frac{1}{2} \operatorname{sen} 2A \operatorname{sen} 2(P - M) \tan \psi \cos 2m \cos \Delta +$$

$$\frac{1}{2} (\operatorname{sen}^2 A \tan^2 \psi \cos^2 A) \operatorname{sen} 2M \operatorname{sen} 2(P - M)$$

Considerando que:

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$$

Para  $P-M = 45^\circ$ , que es una configuración fija del equipo, se obtiene la simplificación:

$$I_0 = \frac{1}{2} (\tan^2 \psi \cos^2 A + \operatorname{sen}^2 A)$$

$$I_s = \frac{1}{2} \operatorname{sen} 2A \tan \psi \operatorname{sen} \Delta$$

$$I_c = \frac{1}{2} \operatorname{sen} 2A \tan \psi \cos 2M \cos \Delta + \frac{1}{2} (\operatorname{sen}^2 A \tan^2 \psi \cos^2 A) \operatorname{sen} 2M$$

Eligiendo una configuración I apropiada para reducir aun más las expresiones obtenidas se fija  $A = 45^\circ$

$$I_0 = \frac{1}{4} (1 + \tan^2 \psi) = \frac{1}{4} \sec^2 \psi$$

$$I_s = \frac{1}{2} \tan \psi \operatorname{sen} \Delta$$



$$I_C = \frac{1}{2} \tan \psi \cos 2M \cos \Delta + \frac{1}{4} (1 - \tan^2 \psi) \operatorname{sen} 2M$$

Las dos configuraciones para  $M$  que son consideradas son: configuración II;  $M = 0^\circ$

$$I_{C2} = \frac{1}{2} \tan \psi \cos \Delta$$

y configuración III;  $M = 45^\circ$

$$I_{C3} = \frac{1}{4} (1 - \tan^2 \psi)$$

Normalizando respecto a  $I_0$ , las dos configuraciones proporcionan las siguientes relaciones:

Configuración II;  $M = 0^\circ$

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 \\ I_S &= \operatorname{sen} 2\psi \operatorname{sen} \Delta \quad (\text{A}) \\ I_{C2} &= \operatorname{sen} 2\psi \cos \Delta \end{aligned}$$

Configuración III;  $M = 45^\circ$

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 \\ I_S &= \operatorname{sen} 2\psi \operatorname{sen} \Delta \quad (\text{B}) \\ I_{C3} &= \cos 2\psi \end{aligned}$$

En el equipo se cuenta con la opción “high accuracy”, a partir de las mediciones en las configuraciones II y III se guardan en dos archivos diferentes Archivo II.spe y Archivo III.spe, datos en la forma:

(Encabezado)

....

eV, Psi, Delta, Re(Epsilon), Im(Epsilon), n, k, Is, Ic

....

(Final)

De los coeficientes medidos  $I_s$  e  $I_c$  en cada configuración se calculan Psi y Delta con las ecuaciones A y B. Con estos últimos se calculan la función dieléctrica compleja, suponiendo un sistema ideal aire/sustrato. Es decir, libre de rugosidad o cualquier otra capa superficial. En realidad la  $\hat{\epsilon}$  Epsilon así calculada se le denomina función pseudoeléctrica.

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$$

$$\langle \epsilon \rangle = \sin^2 \varphi \left[ 1 + \tan^2 \varphi \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right]$$

donde  $\varphi$  = ángulo de incidencia.

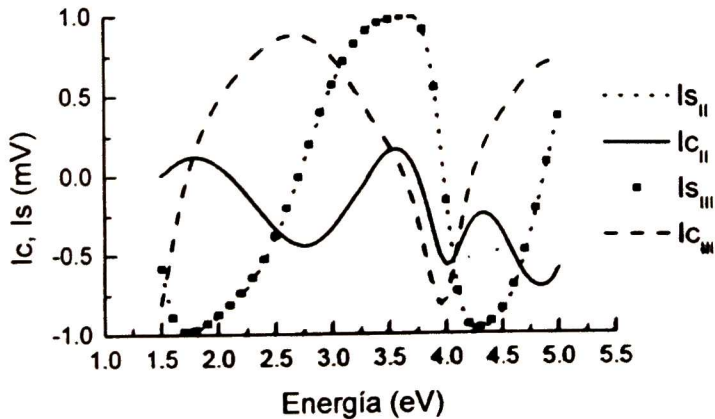


Figura A2.3. Comparación entre las mediciones experimentales para las dos configuraciones II y III.

Típicamente,  $I_s$  e  $I_c$  presentan una dependencia espectral como en la Figura A2.3. Cabe notar que experimentalmente  $I_{sII} = I_{sIII}$  de acuerdo con las ecuaciones A y B.

Con la configuración II  $\Delta$  se determina de forma precisa, mientras que con la configuración III  $\psi$  redetermina de forma precisa a partir de las ecuaciones A y B, Figura A2.4.

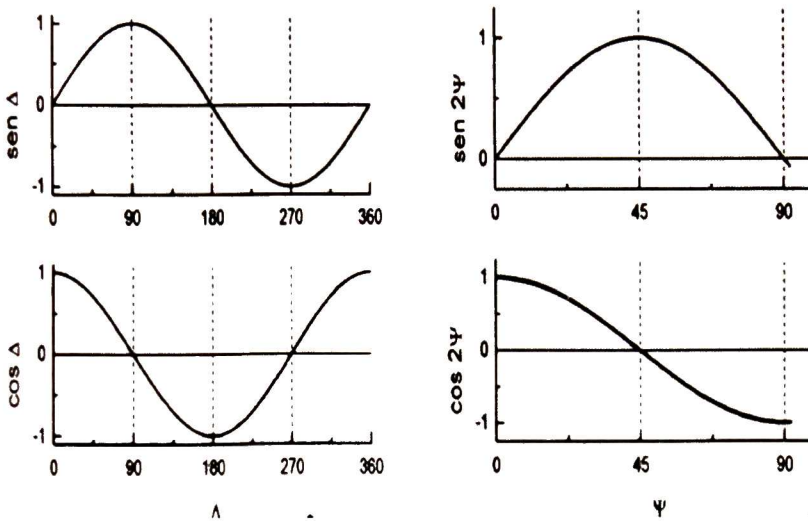


Figura A2.4. Comportamiento de las funciones para la determinación de  $\Delta$  y  $\psi$  en las dos configuraciones.

$$\Delta = \tan^{-1}\left(\frac{I_{sII}}{I_{cII}}\right) \quad \leftarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \quad 2\psi = \text{sen}^{-1}\left(\frac{I_{sII}}{\text{sen } \Delta}\right)?$$

$$2\psi = \cos^{-1}\left(\frac{I_{cIII}}{I_{sIII}}\right) \quad \leftarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \quad \Delta = \text{sen}^{-1}\left(\frac{I_{sIII}}{\text{sen } 2\psi}\right)?$$

Las mediciones en ambas configuraciones reportan valores para  $\psi$  y  $\Delta$  en la forma que se muestra en la Figura A2.5.

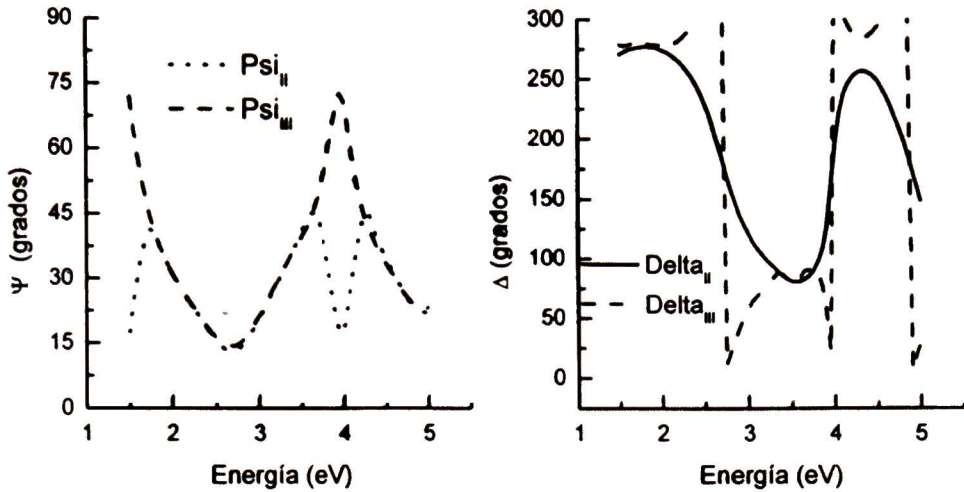


Figura A2.5. Psi y delta en las dos configuraciones.

De los datos así calculados se genera un archivo tomando la Psi de la configuración III y la Delta de la configuración II.

En las muestras con  $\Psi < 40^\circ$ , no se habilita la opción “high accuracy” y sólo se hace una medición en la configuración II.

En general:

$$0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ, \quad \tan \psi \geq 0 \quad \rightarrow \quad 0^\circ \leq \psi \leq 90^\circ$$

por ejemplo, en el sistema polímero/silicio.

Para un medio semi-infinito con  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$

$$\varepsilon'' \geq 0 \rightarrow \rho'' \geq 0 \quad \rho = \rho' + i\rho''$$

$$\rho'' = \tan \psi \sin \Delta$$

entonces,

$$0^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$$

$$\text{y como } \tan \psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \leq 1, \text{ es decir } 0^\circ \leq \psi \leq 45^\circ$$

por ejemplo, en las ventanas de zafiro.

En el caso de la presencia de elementos ópticos adicionales, las transformaciones quedan:

$$M_{pol} \cdot R(P - M) M_{mod\ ulador} R(M_{mod\ ulador}) W_2 M_{muestra} W_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_D \\ Q_D \\ U_D \\ V_D \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} I' \\ Q' \\ U' \\ V' \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & \text{sen } 2\alpha & 0 \\ 0 & -\text{sen } 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix}$$

$$I_D = 1 - (S + WC + S_2 N) \text{sen } \delta(t) + [(N - S_2 S) \text{sen } 2M + (C - WS) \cos 2M] \cos \delta(t)$$

$N, S, C$  son los parámetros de la muestra sin ventanas ( $I_{c3}, I_s, I_{c2}$ , sin ventanas)

$$N = \cos 2\Psi = I_{c3}$$

$$S = \text{sen } 2\Psi \text{sen } \Delta = I_s$$

$$C = \text{sen } 2\Psi \cos \Delta = I_{c2}$$

$$\text{Para } M = 0^\circ \Rightarrow I_{c2} = C - WS$$

$$\text{Para } M = 45^\circ \quad \begin{aligned} I_{c3} &= N - S_2 S \\ I_s &= S + S_2 N + WC \end{aligned}$$

Donde se puede observar que para poder conocer el efecto de las ventanas será necesario determinar los valores para  $S_2$  y  $W$ .

### **A3. Publicaciones y presentaciones.**

***A3.1. Estudio elipsométrico de películas delgadas de poliestireno. Artículo en extenso.***

# ESTUDIO ELIPSOMÉTRICO DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIESTIRENO.

**Zeuz Montiel González\*, Arturo Mendoza Galván y Gabriel Luna Bárcenas**

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN - Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, 76230 Querétaro, Qro., México -  
[zmontiel@qro.cinvestav.mx](mailto:zmontiel@qro.cinvestav.mx); [amendoza@qro.cinvestav.mx](mailto:amendoza@qro.cinvestav.mx); [gluna@qro.cinvestav.mx](mailto:gluna@qro.cinvestav.mx)

**Resumen** – Se depositaron películas de poliestireno sobre sustratos de silicio utilizando el método de inmersión. El depósito se realizó a partir de soluciones con diferentes concentraciones del polímero en dos tipos de disolvente: tolueno y tetrahidrofurano. El espesor (200-3000 nm) de las películas se controló variando la concentración en la solución y la velocidad de retiro del sustrato. La eliminación de disolvente remanente en las películas se realizó mediante tratamientos a 80 °C durante tiempos de hasta 6 horas. Esto último fue comprobado mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros de reflectancia a incidencia normal en la región espectral UV-visible revelan que las películas son homogéneas. Realizando mediciones elipsométricas en las muestras poliestireno/silicio a diferentes temperaturas, se obtuvieron tanto el espesor como el índice de refracción de la película de poliestireno como función de la temperatura. Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de determinar la temperatura de transición vítrea y el coeficiente de expansión térmica de polímeros por medios ópticos, así como su dependencia con el espesor inicial de la película.

**Introducción.** Las propiedades físicas de los polímeros han sido estudiadas ampliamente durante muchos años y en fechas más recientes se han abordado temas donde el control de su estructura -en escalas nanométricas, resulta de interés especial debido a que ciertos fenómenos pueden verse reforzados o bien comportamientos muy diferentes pueden aparecer. En sistemas ópticos y electrónicos, el control de la estructura de los materiales utilizados es fundamental para el buen desempeño de sus componentes<sup>[1]</sup>. En las últimas dos décadas se han venido utilizando películas poliméricas para distintos fines en estas áreas<sup>[2-4]</sup>, siendo importante contar con un control adecuado de sus características tales como espesor y composición. Para películas delgadas, las técnicas ópticas son de gran utilidad debido a su alta precisión y sensibilidad para la determinación de diferentes parámetros ópticos y microestructurales<sup>[5-7]</sup>. En particular, la espectroscopia elipsométrica es una técnica bien establecida para la caracterización de películas delgadas y debido a su alta sensibilidad puede determinar variaciones pequeñas en el espesor<sup>[7]</sup>. En este trabajo se presentan los resultados del depósito de películas de poliestireno por inmersión, obteniendo diferentes espesores variando la velocidad de retiro y la concentración de polímero en la solución. Así también, utilizando elipsometría se determina la variación del espesor con la temperatura, lo que permite obtener el coeficiente de expansión térmica y la temperatura de transición vítrea, parámetros que pueden ser afectados por lo delgado de las películas.

**Sección experimental.** Poliestireno Mw = (≈130,000) de Polyscience Inc. fue disuelto en tolueno y THF ambos de grado reactivo (Baker) en distintas concentraciones. Se depositaron películas por inmersión sobre sustratos de silicio con orientación (100) (Atomergic), considerando cinco velocidades de retiro (5, 10, 15, 20 y 25 cm/min). Previo al depósito los sustratos se limpiaron con metanol y etanol grado reactivo. Las películas obtenidas fueron sometidas a un proceso de remoción de solvente remanente, que consiste en poner las muestras en un horno a 80 °C por 6 horas. Se obtuvieron espectros de absorción infrarroja con un equipo FT-IR Spectrum GX Perkin Elmer. La

calidad óptica de las películas se determinó a partir de los espectros de reflectancia obtenidos con un equipo FilmTtek™ 3000 (SCI, Inc.). Los espectros elipsométricos se obtuvieron con un equipo Uvisel-DH10 (Jobin Yvon) a un ángulo de incidencia de 70° y fueron analizadas con el software DeltaPsi 2. Para las mediciones a diferentes temperaturas se utilizó una celda provista de un sistema de calentamiento.

**Resultados y discusión.** En la figura 1 se presentan los espectros de infrarrojo de una película después del tratamiento térmico y del estándar de poliestireno. Se puede observar que las bandas en la muestra tratada no son tan intensas como en el estándar debido a que lo delgado de las películas, sin embargo, varias de las bandas características son distinguibles claramente. Las bandas adicionales se deben al sustrato de silicio.

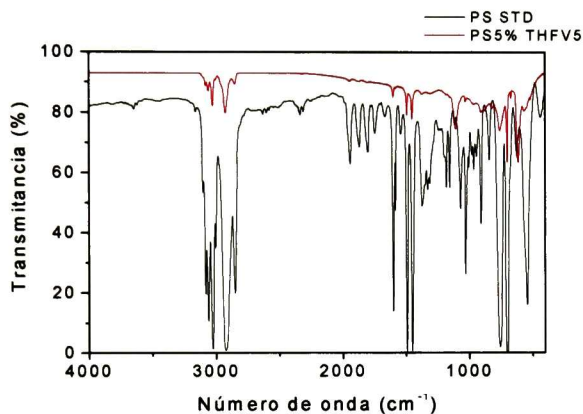


Figura 1. Espectros de infrarrojo utilizados para verificar la existencia de solvente en las películas.

Los espectros de reflectancia de muestras obtenidas para diferentes velocidades de retiro y concentraciones se muestran en la figura 2. El espectro común con máximos en longitudes de onda de 260 y 370 nm corresponde al sustrato de silicio.

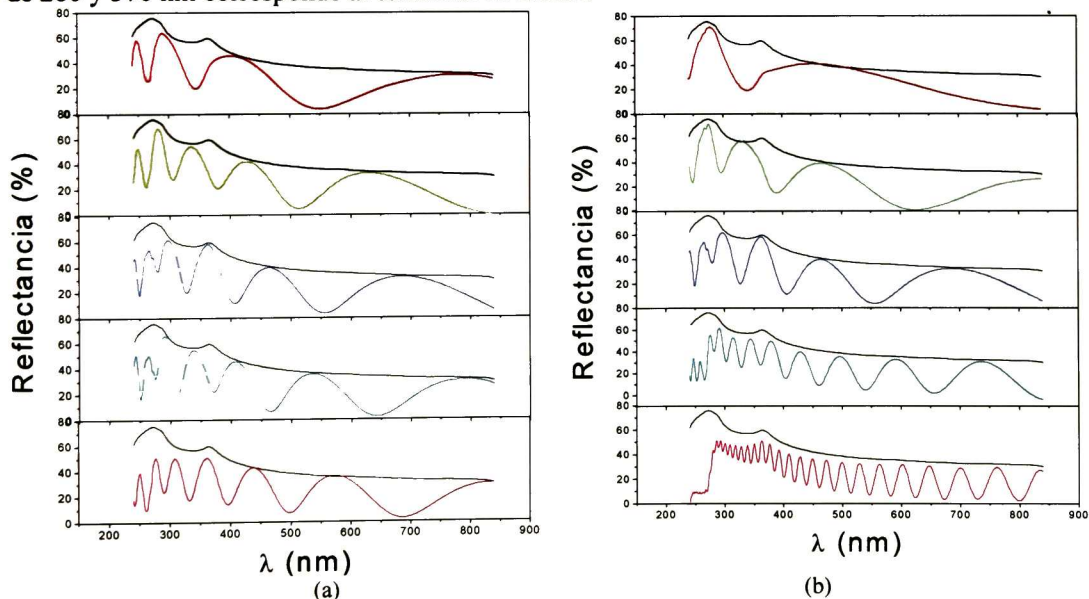


Fig. 2. Espectros de reflectancia de películas obtenidas: (a) a velocidades de retiro entre 5 (superior) y 25 cm/min (inferior) para una concentración del 5%; (b) con concentraciones entre 3 (superior) y 20 % (inferior) en solución con THF obtenidas a 15 cm/min.



En la figura 2 puede observarse que al incrementar tanto la velocidad de retiro como la concentración, el número de oscilaciones aumenta lo que es indicativo de un mayor espesor. Para una concentración del 5 % se obtienen espesores entre 250 y 550 nm al variar la velocidad de retiro entre 5 y 25 cm/min. Por su parte, para una velocidad de retiro de 15 cm/min, la variación de espesor es entre 200 y 3000 nm al variar la concentración entre 3 y 20 % de poliestireno en la solución. El hecho de que los máximos en los espectros de reflectancia para algunas muestras alcancen los valores de la reflectancia del sustrato  $R_{Si}$ , indica que tales películas son homogéneas; situación que no se logra en la muestra con concentración del 20%. Se obtienen resultados similares cuando se utiliza tolueno como solvente, con la diferencia de que se las películas son un poco más delgadas para la misma concentración debido a la menor viscosidad del tolueno.

La determinación del índice de refracción y espesor de las películas se efectúa utilizando espectroscopia elipsométrica. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz con un estado de polarización conocido (lineal) y medir el cambio que sufre dicho estado de polarización del haz después de haberse reflejado sobre la superficie de la muestra, figura 3. En general la onda reflejada tendrá polarización elíptica.

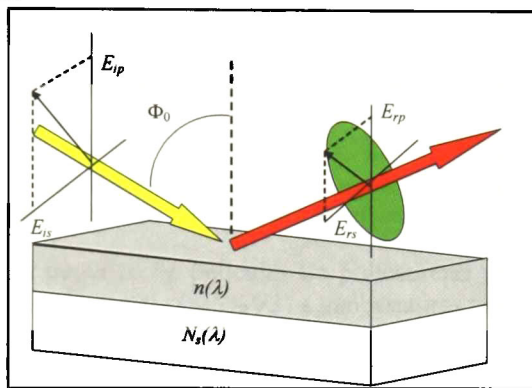


Fig. 3. Esquema del principio en que se basan las mediciones elipsométricas.

El cambio en el estado de polarización queda determinado por la razón entre los coeficientes complejos de Fresnel para las componentes paralela ( $r_p$ ) y perpendicular ( $r_s$ ) al plano de incidencia. Dicha razón se parametriza en términos de los ángulos elipsométricos psi ( $\Psi$ ) y delta ( $\Delta$ ) mediante la relación: [7,8].

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) = f(\lambda, \Phi_o, n_o, n, h, N_s) \quad (1)$$

En la ec. (1) se muestra la dependencia sobre las cantidades de interés para un sistema ambiente/película/sustrato como el de la figura 3:  $\lambda$ -longitud de onda,  $\Phi_o$  - ángulo de incidencia,  $n_o$  - índice de refracción del ambiente,  $n$ ,  $h$  índice de refracción y espesor de la película, respectivamente, y  $N_s$  - índice de refracción complejo del sustrato. El sistema elipsométrico determina experimentalmente  $\Psi$  y  $\Delta$  como función de la longitud, cantidades que son comparadas con las calculadas con el modelo empleado, por medio de un análisis de regresión no lineal que minimice el error cuadrático medio (MSE) definido por:

$$\chi^2 = \frac{1}{N - M} \sum_1^N \left[ \left( \frac{\Psi_i - \Psi_{\text{mod}}(\lambda_i)}{\sigma_{\Psi_i}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i - \Delta_{\text{mod}}(\lambda_i)}{\sigma_{\Delta_i}} \right)^2 \right]$$

donde,  $\Psi_i$  y  $\Delta_i$  son los datos experimentales para cada longitud de onda y  $\Psi_{\text{mod}}$  y  $\Delta_{\text{mod}}$  son los cálculos del modelo,  $\sigma_i$  es la desviación estándar del  $i$ -ésimo punto.  $N$  es el número total de datos y  $M$  el total de parámetros variables. En el presente trabajo los parámetros de la película a determinar

son su índice de refracción ( $n$ ) y espesor ( $h$ ). Para la película de poliestireno se utilizó la relación de Cauchy para materiales transparentes ( $k = 0$ ).

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2)$$

En la ecuación anterior  $A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros a determinar y  $\lambda$  (nm) la longitud de onda de la onda incidente. Un ajuste típico se presenta en la figura 4 (a) como función de la energía de la onda incidente  $E$  en electrón-volt (eV), la cual se relaciona con  $\lambda$  en nm, mediante  $E(\text{eV})=1239.8/\lambda(\text{nm})$ . En la figura 4 (b) se presenta la dependencia de  $n$  con  $\lambda$ , obteniéndose valores de  $n$  similares al valor comúnmente reportado de 1.59 para el poliestireno.

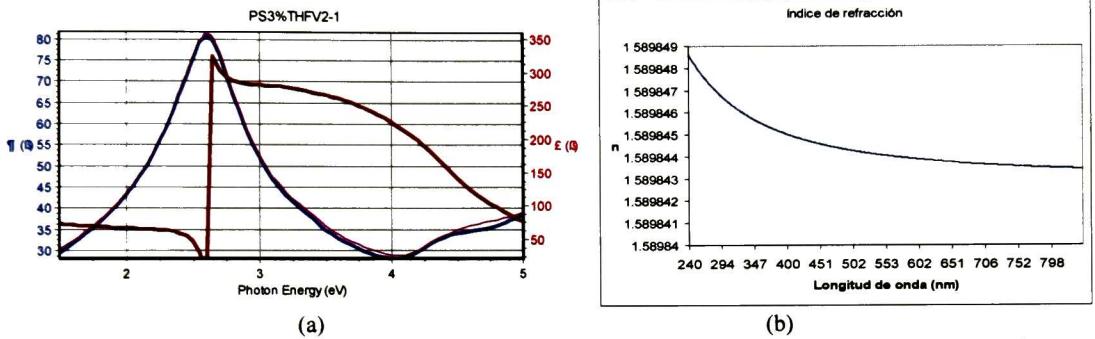


Fig. 4. (a) Espectros ajustado y experimental de delta y psi para una muestra obtenida con la velocidad 2 y una concentración de 3% en peso de poliestireno en THF (b) índice de refracción de la película de poliestireno.

Para determinar parámetros térmicos de películas de poliestireno utilizando métodos ópticos, se realizaron mediciones sobre una muestra (ps5%V3) a temperaturas entre la del ambiente (23.9 °C) y 100 °C. Los espectros elipsométricos adquiridos a cuatro valores de la temperatura se presentan en la figura 5, donde puede apreciarse claramente la variación de los espectros elipsométricos experimentales de  $\Psi$  y  $\Delta$  con la temperatura (líneas continuas). Los ajustes obtenidos con el modelo arriba descrito corresponden a las líneas punteadas. El corrimiento de los espectros hacia valores menores de  $E$  al aumentar la temperatura se asocia al incremento en el espesor debido a la expansión térmica de la película.

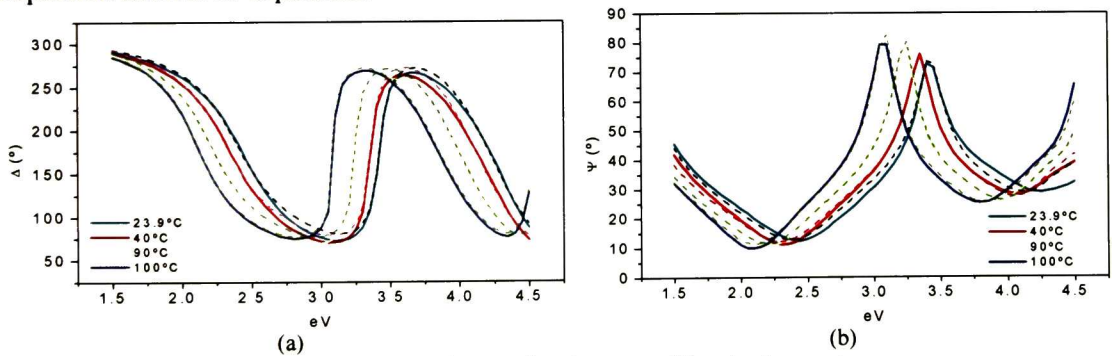


Figura 5. Espectros elipsométricos experimentales y mejor ajuste para diferentes temperaturas.

De los ajustes a los datos elipsométricos a diferentes temperaturas, se obtuvo la dependencia del espesor con la temperatura mostrada en la figura 6. Puede apreciarse una variación lineal entre la temperatura ambiente y 90 °C. El cambio abrupto observado para una temperatura mayor se asocia a la transición vítrea  $T_g$  del poliestireno que tiene lugar en esta región.

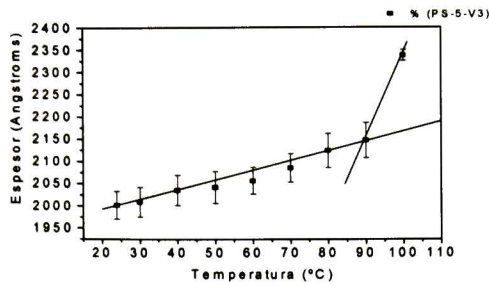


Figura 6. Dependencia del espesor de una película (PS5%) con la temperatura.

Con los datos de la figura 6 es posible estimar el coeficiente de expansión térmica volumétrico lineal considerando un área constante.

$$\alpha = \frac{1}{V_o} \left[ \frac{(V_f - V_o)}{(T_f - T_o)} \right] = 2.21 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}. \quad (3)$$

En la literatura se reportan valores del orden de  $10^{-4}$  para mediciones en volumen a  $T < T_g$ . Los estudios de la dependencia de  $\alpha$  y  $T_g$  con el espesor se encuentran en desarrollo.

**Conclusiones.** Se ha mostrado que ajustando la velocidad de retiro y la concentración de polímero en la solución precursora el método de inmersión resulta apropiado para depositar películas poliméricas con un espesor deseado. Así también, utilizando espectroscopia elipsométrica se han determinado el espesor y el índice de refracción de las películas depositadas. Por otro lado, los espectros elipsométricos in-situ a diferentes temperaturas muestran cambios apreciables debidos a la expansión térmica de la película. En particular, la dependencia del espesor con la temperatura presenta un cambio de pendiente a temperaturas en la región de la transición vítrea. Este resultado es promisorio para realizar estudios en películas de espesores menores a 100 nm donde los efectos de confinamiento de las cadenas poliméricas pueden modificar las propiedades térmicas.

**Agradecimientos.** Este trabajo fue parcialmente apoyado por el CONACYT bajo el proyecto 42728-Y.

#### Referencias.

- 1) Flory F. R. (1995). *Thin Films for Optical Systems*. Merceel Dekker, Inc. U.S.A.
- 2) Thurn-Albrecht T., Steiner R., DeRouchey J., Stafford C.M., Huang E., Bal M., Touminen M., Hawker C.J., Russell T.P. *Adv. Mat.* (2000). 12: 787-791.
- 3) Spatz J.P., Eibeck P., Mößmer S., Möller M., Herzog T., Ziemman P. *Adv. Mat.* (1998). 10: 849-852.
- 4) Pham J.Q., Mitchell C.A., Bahr J.L., Tour J.M. *J. Poly. Sci. Part B: Polymer Physics* (2003). 41: 3339-3345.
- 5) Michels A., Hamers J. *Physica IV* (1937).. 10: 995-1006.
- 6) Sirard S. M., Green P. F., Johnston K. P. *J. Phys. Chem. B.* (2001). 105: 766-772.
- 7) Tompkins H. G., McGahan W. A. (1999). *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. A User's Guide*. Edit. John Wiley and Sons, Inc. U.S.A.
- 8) Sirard S.M., Ziegler K.J., Sánchez I.C. Green P.F., Johnston K.P. *Macromolecules* (2002). 35: 1928-1935.

## A3.2 XVIII Congreso de la Sociedad Polimérica de México.

Participación en la modalidad de presentación oral. Puerto Vallarta, Jalisco.  
18-21 de octubre de 2005.

# XVIII CONGRESO NACIONAL DE POLÍMEROS



XXX Aniversario  
del Posgrado en  
Ingeniería Química  
de la Universidad  
de Guadalajara

La Sociedad Polimérica de México y la Universidad de Guadalajara

otorgan el presente

**RECONOCIMIENTO**

a

**Z. Montiel González, A. Mendoza Galván y G. Luna Bárcenas.**

Por su participación en el XVIII Congreso Nacional de Polímeros  
presentado el trabajo titulado:

**"Estudio elipsométrico de películas delgadas de poliestireno"**

Puerto Vallarta, Jalisco del 18 - 21 de Octubre del 2005.

Dr. Enrique Saldaña Guerra  
Presidente de la Sociedad Polimérica de México

Dr. Rubén González Núñez  
Presidente del Comité Organizador



Sociedad Polimérica  
de México, A.C.

XX Aniversario



CUCI



**A3.3 2º Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.**

**Participación en la modalidad de presentación oral. Morelia, Michoacán. 7-9 de diciembre de 2005.**



**LA UNIVERSIDAD MICHUACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO  
Y EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**



**OTORGAN LA PRESENTE  
CONSTANCIA A:**

**Zeuz Montiel González, Arturo Mendoza Galván, Gabriel Luna Bárcenas**

**POR SU PRESENTACIÓN TITULADA:**

**ESTUDIO ELIPSOMÉTRICO DE PELÍCULAS DELGADAS DE POLIESTIRENO**

En el marco de las actividades científicas del

**2º Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales.**

  
Dr. Rodolfo Parra Rodríguez  
COORDINADOR DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

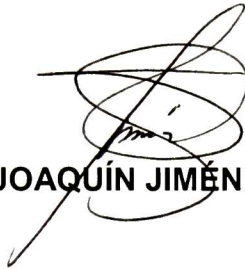
  
Dr. Cuauhtémoc Maldonado Zepeda  
DIRECTOR DEL I.I.M.

  
Dra. Eral Athenea Aguilera Reyes  
REPRESENTANTE DEL CAC INGENIERÍA Y  
TECNOLOGÍA DE METALES, CERÁMICOS Y ALEACIONES

Morelia, Mich., México, Diciembre 7-9, 2005.



EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. ZEUZ MONTIEL GONZÁLEZ TITULADA: "ELIPSOMETRÍA *IN SITU* EN EL ESTUDIO DE LA EXPANSIÓN TÉRMICA DE PELÍCULAS DELGADAS POLIMÉRICAS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 23 DÍAS DEL MES DE JUNIO DE 2006.



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. YEVGEN PROKHOROV



DR. J. GABRIEL LUNA BÁRCENAS



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008537