

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

**UNIDAD QUERÉTARO**

Estudios ópticos en películas delgadas compuestas y  
sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico

Tesis que presenta

Cuauhtémoc Trejo Cruz

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la

Especialidad de Materiales

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Director de Tesis: Dr. Arturo Mendoza Galván



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

**COORDINACIÓN GENERAL DE  
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

TA 404.2 .T 74 2009  
FEL  
PRO  
551-134  
Don 2009  
287 VII 17009

ID: 15813-3061

# AGRADECIMIENTOS

Le agradezco al Dr. Arturo Mendoza Galván por su amistad y paciencia que me tuvo, por los conocimientos que logró transmitirme, por la confianza que me tuvo para cumplir con los objetivos que se plantearon y, por haber sabido orientarme de manera clara y acertada en todo momento durante el desarrollo y término de este trabajo.

A la M. en C. Reina Araceli por su amistad y apoyo técnico, además de la confianza que puso en mí para llevar a cabo las tareas de laboratorio que necesité para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Rafael Ramírez Bon por su amistad que siempre nos mostró, a mi esposa Myrna y a un servidor y, por su apoyo moral y reconocimiento que le brindó a Myrna en un momento importante de su vida profesional.

A mis compañeras de escuela Elvia Araujo y Mónica Araceli por su amistad y compañerismo que siempre se mantuvo de manera incondicional y, por su tiempo valioso que siempre tuvieron.

A mis compañeros Irma Elodia y Ramón Álvaro por su apoyo humanitario invaluable cuando lo necesite, por su amistad, compañerismo y ratos de esparcimiento que tuvimos.

A los integrantes de mi comité de tesis, ya que sus comentarios y críticas respecto al presente trabajo sirvieron para mejorarlo y concluirlo de la mejor manera.

En general, quiero agradecer a los técnicos de laboratorios por su apoyo y paciencia en los momentos requeridos durante el desarrollo del presente trabajo y, a las personas que contribuyen a que sea posible un cierto orden en diferente aspecto al interior de la Unidad, como lo son las personas de limpieza y, el personal administrativo y de vigilancia.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada con número de registro 171590, ya que sin ese apoyo no hubiese sido posible la realización de mis estudios de doctorado.

## DEDICATORIA

*Este trabajo es dedicado especialmente a mi esposa Myrna por su tiempo, apoyo moral y confianza que me tiene. Su compañía siempre ha sido motivo de superación y causa de tranquilidad en mi vida. A mis hermanos por ser personas muy trabajadoras y porque sus logros siempre han sido motivo de admiración.*

<b>RESUMEN</b>	vi
<b>CAPÍTULO 1 Introducción</b>	1
<b>CAPÍTULO 2 Antecedentes</b>	4
2.1. Óxido de zinc (ZnO)	4
2.1.1. Absorción óptica en el ZnO	4
2.1.2. Propiedades ópticas del ZnO	6
2.1.3. Constantes ópticas $n$ y $k$ del ZnO	8
2.2. Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	9
2.3. Películas de oro-quitosano	11
2.3.1. Reducción de $\text{HAuCl}_4$ con citrato de sodio	12
2.3.2. Neutralización del quitosano	13
2.3.3. Mediciones de reflectancia en el MIR	13
2.4. Estudios in situ en $\text{CO}_2$ supercrítico	14
2.5. Objetivo general	19
2.5.1. Objetivos específicos	19
<b>CAPÍTULO 3 Fundamentos teóricos</b>	20
3.1. Coeficientes complejos de Fresnell	20
3.2. Función dieléctrica compleja	21
3.3. Teorías de medio efectivo	23
3.3.1. Modelo de medio efectivo de Maxwell-Garnett	23
3.3.2. Modelo de medio efectivo de D. A. G. Bruggemann	24
3.4. Teoría de Mie	25
3.4.1. Partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda	27
3.4.2. Partículas elipsoidales	27
3.4.3. Partículas recubiertas	28
3.5. Fluidos supercríticos	28

<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>Procedimiento experimental</b>	31
4.1.	Limpieza de sustratos	31
4.2.	Materiales estudiados	31
4.2.1.	ZnO:M	31
4.2.2.	Au-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31
4.2.3.	Quitosano y Au-quitosano	32
4.2.4.	PMMA	32
4.3.	Técnicas de depósito	32
4.3.1.	Sputtering	32
4.3.2.	Spin-Coating	32
4.4.	Caracterización óptica y análisis de datos	33
4.4.1.	Sistema metrológico FilmTek™3000	33
4.4.2.	Espectrofotómetro Spectrum GX	34
4.4.3.	Elipsometría estándar	34
4.4.4.	Elipsometría de matriz de Mueller	35
4.4.5.	Análisis de datos	41
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>Resultados y discusión I: Materiales compuestos</b>	43
5.1.	Análisis de las muestras ZnO:M, con M: Ag, Al, Sb y Sn	43
5.1.1.	Mediciones por Reflexión y Transmisión	43
5.1.2.	Mediciones Elipsométricas	45
5.1.3.	Difracción por rayos X	49
5.1.4.	Conclusiones y comentarios	51
5.2.	Análisis de las muestras Au-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53
5.2.1.	Mediciones por Reflexión y Transmisión	53
5.2.2.	Mediciones Elipsométricas	54
5.2.3.	Micrografías por TEM y difracción por rayos X	58
5.2.4.	Espectros de <i>R</i> y <i>T</i> generados por el modelo	60
5.2.5.	Conclusiones y comentarios	61
5.3.	Soluciones y películas delgadas de oro-quitosano	63
5.3.1.	Absorbancia (UV-Vis) de oro coloidal	63
5.3.2.	Absorbancia (UV-Vis) oro coloidal-quitosano	64
5.3.3.	Películas oro coloidal-quitosano	68
5.3.4.	<i>R</i> y <i>T</i> (UV-Vis) de películas de oro-quitosano	70
5.3.5.	Reflectancia (MIR), soluciones y películas	72
5.3.6.	Conclusiones y comentarios	76

<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>Resultados y Discusión II: Sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico</b>	77
6.1.	Implementación de la metodología de elipsometría de matriz de Mueller	77
6.2.	Estudio del efecto de ventanas	81
6.3.	Estudio de las muestras Si y SiO <sub>2</sub>	84
6.3.1.	Parámetros de ventanas, $\delta_{sw1}$ , $\delta_{sw0}$ y $\delta_w$	87
6.3.2.	Depolarización (Si, SiO <sub>2</sub> /Si)	89
6.4.	Estudio de la muestra PMMA/Si	90
6.4.1.	Depolarización (PMMA)	92
6.5.	Modelos físicos y análisis de datos elipsométricos	93
6.6.	Gradiente de temperatura en CO <sub>2</sub> supercrítico	98
6.7.	Comentarios y conclusiones	105
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>Conclusiones y Perspectivas</b>	107
7.1.	Conclusiones	107
7.2.	Perspectivas	109
<b>BIBLIOGRAFIA</b>		110

# RESUMEN

Las técnicas ópticas siendo no invasivas y no destructivas resultan más que adecuadas para la caracterización de las propiedades ópticas y microestructurales de películas delgadas permitiendo realizar el estudio de diferentes fenómenos físicos en los materiales. Estas capacidades se explotan en el presente trabajo para la determinación ex situ de las propiedades ópticas de materiales compuestos que constan de nanopartículas o iones metálicos inmersos en matrices transparentes. Las técnicas empleadas incluyen reflectancia y transmitancia incidencia normal y elipsometría de ángulo variable. Adicionalmente, empleando elipsometría in situ se estudiaron los fenómenos anómalos de adsorción de CO<sub>2</sub> e hinchamiento de polímeros en CO<sub>2</sub> a condiciones supercríticas siguiendo la metodología de matriz de Mueller.

En particular, se estudiaron películas de ZnO implantadas con iones metálicos de Al, Ag, Sb y Sn determinándose el efecto de la implantación sobre las constantes ópticas: índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ), lo cual que a su vez permite obtener el consecuente efecto sobre el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ). Así también, se determinó el espesor de capa correspondiente a la región implantada de iones en buen acuerdo con mediciones de espectroscopia de masas de iones secundarios. Adicionalmente, la implantación provoca pérdida de cristalinidad en las películas como se detecta por rayos X lo cual se observa como un ensanchamiento de los espectros de  $n$  y  $k$  de la zona implantada.

También se estudiaron películas nanocompuestas de Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente contenido de oro y tratamiento térmico en atmósfera de argón. Para este sistema su respuesta óptica efectiva se representó con la expresión de Maxwell-Garnett siendo posible determinar la fracción de volumen de las partículas de oro. El tamaño de las nanopartículas de Au se obtuvo de la frecuencia de colisión al describir su función dieléctrica ( $\epsilon_p$ ) con la expresión de Lorentz-Drude.

Otro sistema de nanopartículas estudiado es el de oro en quitosano. Para la producción de las nanopartículas de Au se siguió la ruta de reducción del compuesto HAuCl<sub>4</sub> en solución con citrato de sodio (CS). Con ello fue posible preparar soluciones compuestas de partículas de oro y quitosano para obtener películas nanocompuestas. Lo anterior queda manifiesto por la banda de absorción debida a la resonancia del plasmón de superficie en la región espectral de los 530 nm. La forma y posición de dicha banda cambia con la razón de concentración oro/CS, lo cual está asociado al cambio en el tamaño de partícula. La interacción de las nanopartículas de oro y el quitosano se evidencia utilizando espectroscopia de infrarrojo.

Para estudios in situ en CO<sub>2</sub> supercrítico se implementó la metodología de matriz de Mueller utilizando el elipsómetro de modulación de fase. Esta metodología permite identificar y evaluar el efecto de birrefringencia en las ventanas inducida tanto por el grado de torque durante su montaje así como por la alta presión en la celda. Experimentalmente se elimina tal efecto en el parámetro elipsométrico  $\Psi$  mientras que el efecto sobre  $\Delta$  se puede incluir en el análisis de datos.

Los fenómenos anómalos en CO<sub>2</sub> supercrítico se estudiaron analizando los espectros elipsométricos de los sistemas PMMA/Si, Si y SiO<sub>2</sub>/Si. El análisis de datos en primera instancia proporciona resultados similares a los reportados en la literatura. Sin embargo, se encuentran limitaciones en los modelos utilizados ya que el error del ajuste incrementa a presiones en las que las fluctuaciones de densidad del CO<sub>2</sub> son máximas. Considerando que estas fluctuaciones de densidad pueden generar un gradiente de temperatura estable al interior de la celda, el haz de prueba sería desviado ligeramente. Incluyendo este efecto en el modelo se obtiene una clara disminución en el error del ajuste. Si no se considera tal deflexión del haz, se obtienen valores sobreestimados tanto del espesor de la capa de CO<sub>2</sub> adsorbida como del hinchamiento del polímero. Sin embargo, fuera del intervalo de presiones de la región crítica, modelos simples permiten realizar estudios con gran precisión utilizando la metodología implementada de matriz de Mueller.

# CAPÍTULO 1

## Introducción

Las técnicas ópticas siendo no invasivas y no destructivas resultan más que adecuadas para la caracterización de las propiedades ópticas y microestructurales de películas delgadas y así también para el estudio de diferentes fenómenos físicos en los materiales. Para el primer fin, la determinación de la función dieléctrica compleja o equivalentemente el índice de refracción complejo (conocidos como constantes ópticas) permite estudiar aspectos fundamentales relacionados a las transiciones electrónicas y mecanismos de absorción y obtener información sobre la composición y cristalinidad; también, de manera simultánea pueden determinarse espesores de películas, fracciones de volumen, etc. Debido a tales capacidades, las técnicas ópticas han resultado muy valiosas en el estudio de fenómenos en materiales tales como cinéticas de oxidación, segregación, crecimiento de capas, etc.

Una técnica óptica de alta sensibilidad es la espectroscopia elipsométrica. Ésta se encuentra completamente establecida para el estudio de películas delgadas e interfaces, ya que permite determinar espesores de capas, constantes ópticas, índice de refracción, rugosidad, composición química, cristalinidad, anisotropía, uniformidad, o regiones interfaciales.

En general, los sistemas compuestos han despertado un gran interés en el área de óptica de materiales, y están siendo cada vez más estudiados en cuanto a sus propiedades ópticas lineales y no lineales para aplicaciones opto-electrónicas no convencionales, además de sus aplicaciones en catálisis química, electrónica y materiales fotónicos.

En el caso de compuestos a base de óxidos metálicos, el  $\text{SiO}_2$  es el material matriz principalmente usado. Sin embargo, recientemente se ha reportado la incorporación de partículas metálicas en matrices como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y diversos polímeros con resultados promisorios para las aplicaciones antes mencionadas. Los métodos y técnicas de obtención de los sistemas compuestos, así como su caracterización óptica, eléctrica y estructural, principalmente, son muy variados y presentan ciertas ventajas y desventajas unos respecto a otros.

En el presente trabajo se estudiaron materiales compuestos a escalas que varían desde el nivel de dopamiento hasta el de partículas nanométricas. En el primer caso se consideran películas de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) con implantación de iones metálicos de  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$  y  $\text{Sb}$ . En la escala nanométrica se incluyen películas con partículas de oro inmersas tanto en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

como en quitosano, es decir una matriz inorgánica y otra orgánica (biopolímero). Adicionalmente, se realizaron estudios elipsométricos in situ de sistemas en CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas para investigar fenómenos anómalos de adsorción e hinchamiento. Para tales estudios se consideraron muestras de silicio (Si), dióxido de silicio térmico sobre silicio (SiO<sub>2</sub>/Si) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) sobre Si.

El área de ciencia de fenómenos críticos y fluidos supercríticos surge en la década de 1870 con el descubrimiento del punto crítico del CO<sub>2</sub> por Thomas Andrews, pero fue hasta 1950 cuando la solubilidad de gases densos fue un tema de interés científico y tecnológico. Actualmente en el área de ciencia de materiales y procesamiento de éstos con CO<sub>2</sub> supercrítico se estudian efectos del CO<sub>2</sub> sobre superficies poliméricas, destacando el hinchamiento anómalo en películas de PMMA y el llamado mojado crítico, que de acuerdo a estudios teóricos se sabe que es una capa de CO<sub>2</sub> densificado sobre la superficie del material, pero no hay evidencia experimental que demuestre esos resultados.

En el presente trabajo se proponen modelos para describir los espectros elipsométricos y con ello elucidar el efecto del hinchamiento anómalo y mojado crítico que se han comentado. Para ello se calcula la matriz de Mueller del sistema para tomar en cuenta efectos de anisotropía, birrefringencia de ventanas, esparcimiento y depolarización que puede sufrir el haz de prueba al pasar a través del CO<sub>2</sub> supercrítico. Se encontró que fuera de la región crítica de presión del CO<sub>2</sub> los resultados obtenidos son bastante precisos, mientras que en la región crítica de presión se logran obtener ajustes bastante adecuados de los datos elipsométricos. Actualmente no se ha reportado este tipo de análisis y resultados por elipsometría empleando la metodología de la matriz de Mueller.

El contenido del presente trabajo se ha organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se presentan los antecedentes de los materiales bajo estudio, sus técnicas de obtención y posibles aplicaciones, así como parte de su caracterización principalmente sobre sus propiedades ópticas. Se muestran resultados obtenidos sobre el estudio de películas de PMMA/Si sometidas a CO<sub>2</sub> supercrítico, y la necesidad de emplear la metodología de matriz de Mueller para el estudio de los sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico. Al final del capítulo se plantean los objetivos del presente trabajo.

En el Capítulo 3 se presentan los fundamentos que dan soporte y son necesarios para analizar e interpretar los resultados obtenidos. En el Capítulo 4 se describen las técnicas de obtención para las diferentes muestras y las capacidades de los equipos de caracterización. Se dan las especificaciones de los materiales usados y su forma de preparación para su depósito en forma

de película delgada. También se describe en detalle la implementación de la metodología de matriz de Mueller utilizando el elipsómetro de modulación de fase con que se cuenta en la Unidad.

En el Capítulo 5 se presentan y discuten los resultados obtenidos del análisis para todas las muestras compuestas. El primer sistema corresponde a películas de ZnO implantadas con iones metálicos (trabajo en colaboración) en el cual la contribución del autor fue realizar mediciones y modelamiento de los datos elipsométricos, adquirir e interpretar los espectros de reflectancia y transmitancia, así como participar en la escritura del artículo Effect of metal-ion doping on the optical properties of nanocrystalline ZnO thin films, J. Appl. Phys. **99**, 014306 (2006). El segundo sistema corresponde a películas compuestas de Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (trabajo en colaboración), para el que se realizaron mediciones y modelamiento de los datos elipsométricos y de reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ), presentando además espectros teóricos de  $R$  y  $T$  en función de la forma, tamaño y concentración de partículas de oro. Se determinó la fracción volumétrica de las partículas de Au, cuya función dieléctrica se representó con la expresión de Lorentz-Drude y, esto permitió estimar el tamaño de las nanopartículas a través de la frecuencia de colisión. El tercer sistema consta de partículas de oro inmersas en una matriz de quitosano. La contribución en este punto fue la obtención de partículas coloidales y su incorporación a la matriz polimérica; posteriormente se obtuvieron e interpretaron los datos de  $R$  y  $T$  (Uv-Vis, MIR) en términos de concentración y tamaño de partículas.

Los resultados obtenidos al implementar la metodología de matriz de Mueller se presentan y discuten en el Capítulo 6 así como el análisis de los sistemas estudiados en condiciones de CO<sub>2</sub> supercrítico. La implementación de la metodología de matriz de Mueller permitió estudiar *in situ* sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico. Esta metodología podrá aplicarse a mediciones *ex situ* de muestras anisotrópicas o con rugosidades a diferentes escalas, así como al estudio *in situ* de otros fenómenos. Al final de los resultados para cada tipo de muestra analizada, se presentan comentarios propios de los resultados obtenidos y se establecen las conclusiones correspondientes. En el Capítulo 7 se resumen las conclusiones generales del presente trabajo y se plantean las perspectivas que de él se derivan.

# CAPÍTULO 2

## Antecedentes

### 2.1. Óxido de zinc (ZnO).

Las películas de ZnO son de gran interés debido a sus propiedades piezoeléctricas y piezoópticas convenientes para superficies de dispositivos de ondas acústicas, fibras ópticas y dispositivos opto-electrónicos. Debido a que su banda de energía prohibida es muy ancha, las películas de ZnO han sido usadas como capas de ventana en hetero-uniones de celdas solares basadas en diselenuro de indio-cobre para alcanzar la corriente de corto circuito.

Otra ventaja importante del ZnO es su estabilidad química en presencia de un plasma de hidrógeno lo que le permite ser usado en la fabricación por plasma de celdas solares de silicio amorfo favoreciendo la deposición por vapor químico. El ZnO ha sido reconocido como material alternativo al óxido de indio-estaño (ITO) como conductor transparente debido a su bajo costo y baja toxicidad. Otra de sus aplicaciones de las películas de ZnO es en sensores de gas, lubricantes sólidos a alta temperatura en motores turbina de gas y dispositivos electrocrómicos.

#### 2.1.1. Absorción óptica en el ZnO.

El óxido de zinc cristaliza en la estructura tipo wurtzita. Los átomos de zinc están cercanos a la posición de una estructura hexagonal compacta. Esta estructura del óxido de zinc se muestra en la Fig. 2.1.1. Las constantes de red son  $a = 3.24 \text{ \AA}$  y  $c = 5.19 \text{ \AA}$ , y el tamaño de grano se encuentra en el intervalo de 50 a 300  $\text{\AA}$  [1].

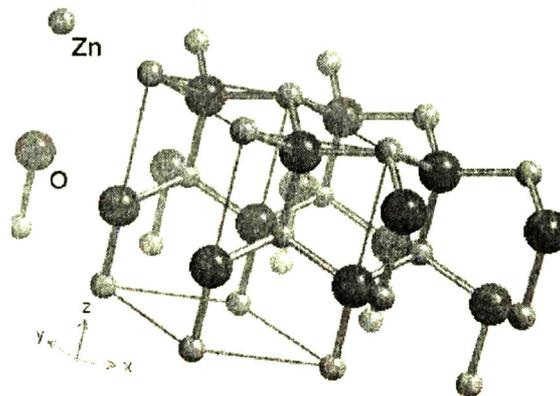


Fig. 2.1.1. Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO.

Cada átomo de oxígeno se encuentra en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos de zinc, y todos esos puntos (posición de oxígeno) tetraédricos en la misma dirección a lo largo del eje hexagonal dándole al cristal su simetría polar.

Una estructura de bandas típica se muestra en la Fig. 2.1.2. Esta estructura de bandas ha sido calculada usando el Hamiltoniano Hartree-Fock-Slater empleando un pseudo potencial iónico no local para el oxígeno. La estructura de bandas calculada para el ZnO es a lo largo de líneas de alta simetría en la zona de Brillouin hexagonal. Las dos bandas de valencia más bajas ocurren aproximadamente a 20 eV y corresponden a estados ligados a los últimos orbitales O:2s. Las próximas seis bandas de valencia de -6 a 0 eV corresponden a estados ligados O:2p. Los primeros dos estados en las bandas de conducción están fuertemente localizados en el Zn y corresponden a niveles Zn:3s desocupados. Las bandas de conducción más altas son caracterizadas como de electrón libre. El gap fundamental calculado usando los modelos de estructuras de bandas es alrededor de 3.5 eV, el cual está de acuerdo con los datos experimentales [1].

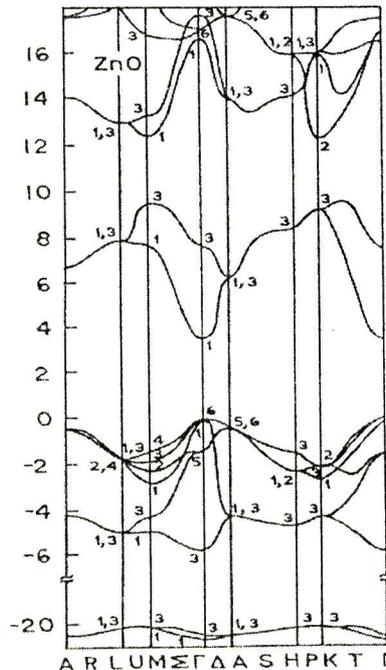


Fig. 2.1.2. Estructura de bandas de energía del ZnO. El cero de referencia corresponde la máximo de la banda de valencia [1].

Los niveles donadores en el ZnO se encuentran en el intervalo de 0.02 a 0.05 eV, dependiendo de la concentración de portadores. Esos niveles donadores de un protón pueden ser

producidos debido a vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) o debido a la incorporación de hidrogeno, indio, litio, o zinc.

Aunque hasta el momento el ITO es el material más comúnmente usado en la electrónica debido a sus excelentes propiedades; su principal desventaja es que el material fuente de indio es caro. Las películas delgadas de ZnO están siendo investigadas activamente como una alternativa para aplicaciones como recubrimiento transparente conductor, y reflectivo en el IR. Las películas son en general transparentes en el intervalo espectral de 0.3-2.5  $\mu\text{m}$ , y el borde de plasma se encuentra en el intervalo de 2-4  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la concentración superficial de portadores. Los valores del gap que se ha estimado varían de 3.232 a 3.290 eV; conforme la densidad de portadores incrementa, el gap se corre hacia mayores energías. Al graficar la variación del gap como función de la concentración de portadores, se encuentra que el gap  $E_g$  varía linealmente con  $N^{2/3}$ , indicando que el modelo de Burstein-Moss puede explicar este resultado.

De acuerdo a Roth *et al.* [1], para concentración de portadores mayores a  $N = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , se tienen dos fenómenos que compiten afectando el borde de absorción en semiconductores altamente dopados. El primer fenómeno es el llenado de las bandas Burstein-Moss, el cual intercambia el borde de la banda positivamente. El segundo fenómeno afecta el borde de absorción óptico al incrementar la densidad de donadores, lo cual es debido a un cambio en la naturaleza y esfuerzo de la interacción de potenciales entre donadores y el material matriz. Este último efecto incrementa la cola del borde de absorción y por lo tanto reduce el gap [1].

### **2.1.2. Propiedades ópticas del ZnO.**

Por las aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos de las películas delgadas de ZnO, es importante obtener sus espectros de reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ), con los cuales se obtiene el porcentaje de transparencia, se conoce acerca de la homogeneidad de las películas tanto en espesor como en composición, se puede calcular su espesor y determinar el valor del gap.

En la literatura se reportan tanto técnicas químicas como físicas para la obtención de películas delgadas de ZnO. Por ejemplo, en el trabajo de T. K. Subramanyam [2] se reportan propiedades físicas de películas de ZnO obtenidas por sputtering dc, con una  $T$  promedio en la región visible del 90%; mientras que en un trabajo de S.H. Jeong [3] reporta propiedades ópticas y estructurales de películas de ZnO dopadas con plata, obtenidas por sputtering, con una  $T$  promedio en la región visible del 80% y valores del gap entre 3.22 y 3.27 eV dependiendo de la

cantidad de dopante.

Por la técnica de sol gel también se han obtenido películas de ZnO dopadas con aluminio; en el trabajo de M. J. Alam [4] se reporta  $T$  promedio del 80% en la región visible, con valores de gap de 3.33 y 3.34 eV dependiendo de la cantidad de aluminio. T. David [5] reporta la obtención de películas de ZnO dopadas con antimonio obtenidas por FVAD (Filtered vacuum arc deposition) con un valor de gap de 3.38 eV.

Muchos grupos han obtenido el espectro de reflectancia del ZnO en el intervalo UV-visible para determinar sus propiedades ópticas. Dado que la intensidad reflejada no solo depende de las propiedades de bulto del sólido, sino también – y en mayor intensidad a longitudes de onda más cortas, y por lo tanto menores profundidades de penetración – de sus condiciones de superficie, los datos de reflectancia reportados en la literatura varían algo dependiendo del tipo de muestra usada (monocristal o muestras policristalinas). Al comparar el espectro del ZnO con el de otros semiconductores tales como ZnS, CdS, se nota inmediatamente grandes diferencias. Para los últimos compuestos, muchas de las transiciones electrónicas ocurren en el intervalo de energía por encima de los 10 eV y la reflectividad cae fuertemente después de éste valor, mientras que las características principales en el espectro del ZnO comienzan a tal energía y causan que la reflectividad incremente abruptamente.

Para muestras obtenidas por sputtering, la presión parcial de oxígeno y la temperatura del sustrato son determinantes en el control de las propiedades ópticas y eléctricas de películas de ZnO. A concentraciones de oxígeno  $> 2\%$ , las películas son altamente transparentes pero no conductoras. Por otra parte, para concentraciones menores las películas son conductoras y a temperaturas de sustrato entre 473 y 523 K son además transparentes con  $T \sim 90\%$ . Para temperaturas de sustrato más altas se mantiene la transparencia pero se pierde la conductividad.

Típicamente, el valor de reflectancia para películas de ZnO:In(3%) es alrededor del 60% en el infrarrojo. La transmitancia en la región visible es mayor al 80% en películas de ZnO, lo cual es comparable con películas de SnO<sub>2</sub> o ITO, pero su reflectancia en el infrarrojo es significativamente menor en ZnO:In que en otros materiales. Esto debido al hecho de que la concentración de portadores máxima alcanzable en esas películas es de  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la cual es un orden más bajo que el obtenido en películas de ITO y así como de SnO<sub>2</sub> dopadas. Las películas de ZnO dopadas con aluminio (ZnO:Al) obtenidas por CVD a 367°C han sido estudiadas por sus propiedades como material conductor transparente [1].

La película sin dopar es transparente en el intervalo visible-infrarrojo cercano con

longitud de onda de plasma de  $\sim 8.2 \mu\text{m}$ . Las películas dopadas son todavía transparentes en la región visible pero la longitud de onda de plasma cambia hacia los  $1.28 \mu\text{m}$ . Las propiedades ópticas de las películas dopadas son dominadas por la alta concentración de portadores. La reflectividad máxima observada en el infrarrojo es alrededor del 82%. Un incremento en la temperatura del sustrato a  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  puede incrementar la reflectividad en el IR hasta el 90%.

Las mediciones eléctricas permiten elucidar que el dopaje con aluminio en ZnO incrementa la concentración de portadores a  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , lo cual es un orden más alto que en las películas ZnO:In. Más aun, la movilidad determinada en las películas ZnO:Al es también significativamente más alta. Ambos, el valor de la concentración de portadores y el alto valor de movilidad hace que las películas ZnO:Al sean superiores en aplicación de reflectores en el IR que las películas ZnO:In [1].

### 2.1.3. Constantes ópticas $n$ y $k$ del ZnO.

El valor del índice de refracción en el intervalo visible es  $\sim 2$ , valor también reportado para el material en bulto. Se han reportado espectros de  $n$  y  $k$  para películas de ZnO dopadas con indio [1], donde  $k$  incrementa a longitudes de onda menores a  $0.5 \mu\text{m}$  y mayores que  $1.0 \mu\text{m}$ , Fig. 2.1.3. El comportamiento anterior corresponde a la transición fundamental y a absorción por portadores libres, respectivamente. El mínimo que  $n$  alcanza cerca de  $2.3 \mu\text{m}$  para 3% de In caracteriza la región espectral cercana a la frecuencia de plasma. Claramente, a mayor contenido de In se incrementa el coeficiente de extinción en la región infrarroja debido al aumento en la concentración de portadores.

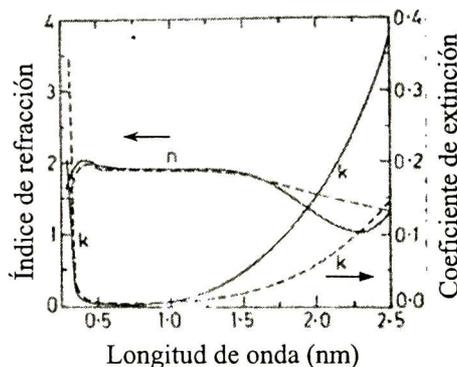


Fig. 2.1.3. Variación de  $n$  y  $k$  con la longitud de onda para películas de ZnO dopadas con 1% (línea a trazos), y 3% de Indio (línea continua) [1].

En el trabajo de X.W. Sun [6] se reportan espectros de  $n$  y  $k$  de películas de ZnO sobre zafira obtenidas por depósito con láser pulsado crecidas en forma epitaxial;  $n$  varía entre los

valores de 2.4 y 1.95 en la región de 300 a 900 nm , mientras que  $k$  toma valores muy cercanos a cero desde los 350 a los 900 nm.

## 2.2. Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

El óxido de aluminio es uno de los materiales refractarios más importantes. Se sabe que existe en diferentes fases, tales como la fase  $\alpha$  (hexagonal),  $\beta$  (hexagonal),  $\gamma$  (cúbica espinel),  $\eta$  (cúbica espinel),  $\theta$  (monoclínica),  $\kappa$  (ortorrómbica),  $\delta$  (tetragonal) y  $\chi$  (cúbica). En aplicaciones tecnológicas, la fase  $\alpha$  es comúnmente usada como material para herramientas de corte por su resistencia al desgaste. En el área de películas delgadas el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en su fase amorfa ha sido utilizado como matriz transparente para hospedar iones, moléculas y nanopartículas principalmente metálicas. En particular, los compuestos de alúmina con oro, son estudiados debido a la importancia de sus propiedades ópticas y las posibles aplicaciones del material compuesto tanto en dispositivos optoelectrónicos como en el área de catálisis y de óptica no-lineal.

En el trabajo de Craighead H. G. [7] se determinaron las constantes ópticas de materiales compuestos metal-dieléctrico aplicando las teorías de medio efectivo. Los compuestos que se obtuvieron empleando el método de coevaporación controlada de compuestos metal-dieléctrico segregados microscópicamente fueron  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{MgO}$ ,  $\text{Ag}/\text{MgO}$  y  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Con los resultados del trabajo se pretendió diseñar y fabricar superficies absorbentes fototérmicas solares. Otra forma de obtener compuestos  $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3$  es por medio de la implantación de iones de  $\text{Au}^+$  sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8]. Sus propiedades ópticas lineales se estudiaron por mediciones de reflexión y retrodispersión de Rutherford y, sus propiedades ópticas no lineales por la técnica de RZ-Scan. Otro trabajo sobre implantación de iones es el de Takeda Yoshihiko [9], en el que se presentan propiedades estructurales y ópticas lineales analizando la absorbancia debida a la resonancia del plasmón de superficie de iones de Au y Cu implantados sobre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfa. El control de tamaño y forma de nanopartículas de oro analizando la resonancia del plasmón de superficie, se ha abordado por Reyes-Esqueda J. A. [10] en el que se obtuvieron partículas de oro sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por el método de depósito por precipitación.

Se han obtenido también espectros de absorbancia de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  dopadas con microcristales de oro en el intervalo espectral de 200 – 1200 nm, las cuales fueron preparadas por la técnica de inmersión en sol-gel, usando alcóxidos de aluminio, titanio y zirconio, con  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En los espectros de absorbancia ( $A$ ) de muestras tratadas a  $600^\circ\text{C}$  se

detecta una banda de absorción entre los 580 y 620 nm dependiendo de la cantidad de oro, indicativo de la presencia de partículas de oro en las muestras. Sin embargo, a la temperatura de 200°C no se detecta esta banda y, en su caso se tiene una banda aguda en los 260 nm indicativa de la presencia de iones  $\text{AuCl}_4^-$ , Fig. 2.2.1, lo cual ya se ha reportado en otros trabajos en películas de  $\text{SiO}_2$  dopadas con  $\text{NaAuCl}_4$ . El efecto de la temperatura es entonces la descomposición de los iones  $\text{AuCl}_4^-$  y la formación de microcristales de oro [11].

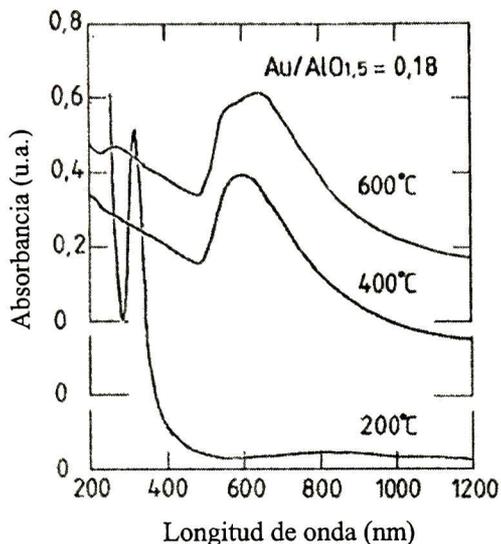


Fig. 2.2.1. Espectros de absorción de películas de  $\text{Au-Al}_2\text{O}_3$  tratadas a 200, 400 y 600°C [11].

En el trabajo de R. Antoine [12] se presenta el espectro de absorción de nanopartículas de oro del orden de 4nm de diámetro inmersas en una matriz de alúmina sobre un sustrato de silicio, Fig. 2.2.2.

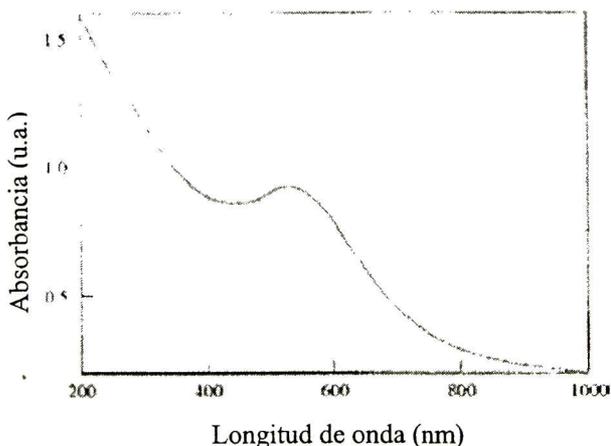


Fig. 2.2.2. Espectro de absorción de partículas de oro de 4nm diámetro inmersas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12].

El espectro exhibe la banda de absorción centrada en los 520nm, asociada al acoplamiento del segundo armónico del campo con el plasmón de superficie en las partículas, además del incremento monótono en la región del UV se debe a las transiciones interbandas.

### **2.3. Películas de oro-quitosano**

La inercia química y resistencia a la oxidación de su superficie, hacen del oro un material importante para su aplicación en diferentes tecnologías y dispositivos a escala nanométrica. Esto es un punto fundamental de investigación, ya que al reducir el tamaño de partícula a escala nanométrica, el dominio de los átomos superficiales da lugar a una mayor reactividad química. Aunque la resistencia a la oxidación superficial se mantiene en las nanopartículas de oro, el carácter inerte del oro en bulto se debilita observándose un aumento en el comportamiento catalítico. Otros materiales que presentan resistencia a la corrosión similar a la del oro son la plata y el platino, sin embargo, se sabe que la plata puede reaccionar y el platino es más caro que el oro [13].

En la síntesis de suspensiones acuosas de nanopartículas de oro se involucra la reducción de una solución de sal de oro con citrato de sodio; generalmente se utilizan los compuestos  $\text{AuCl}_3$  o  $\text{HAuCl}_4$ . Durante el proceso de reducción se forman cristales de oro, los cuales crecen por medio del principio de Ostwald para la formación de partículas. Los iones citrato de exceso en el medio se adsorben sobre las nanopartículas hasta que existe una repulsión electrostática suficiente que evite la aglomeración. Este método fue desarrollado por Turkevitch y después modificado un poco por Frens, quien varió la razón de la sal de oro a la concentración de citrato en el medio con el objetivo de controlar el tamaño de las nanopartículas [13].

Las propiedades ópticas de nanopartículas de oro están dominadas por el fenómeno llamado resonancia de plasmón superficial (SPR), el cual depende del tamaño, forma y concentración de partículas, la distancia entre ellas y las propiedades dieléctricas del medio circundante. Tales dependencias permiten la construcción de sensores colorimétricos muy sensibles para varios tipos de análisis. Estas aplicaciones se basan principalmente en la detección del corrimiento en el pico SPR, debido al cambio en la constante dieléctrica alrededor de la nanopartícula como resultado de la adsorción de moléculas de analito, o debido a la aglomeración de moléculas de analito inducida por las nanopartículas.

Cuando se forman compuestos metal-quitosano, las nanopartículas metálicas son cubiertas con quitosano, el cual es conocido como un excelente agente encapsulador de metales

pesados. El quitosano tiene grupos amino libre en algunas de sus unidades de repetición, los cuales son protonados al encontrarse en un medio ácido diluido. Esos grupos amino protonados forman los sitios de enlace efectivos para el encapsulamiento de los metales pesados. Aunque la encapsulación de iones metálicos por quitosano ha sido muy estudiada, se ha puesto poca atención en este fenómeno para su aplicación y desarrollo de sensores colorimétricos para la detección de iones metálicos pesados contaminantes en agua. Dado que las nanopartículas de oro son el candidato ideal para la construcción de tales sensores, se ha experimentado con quitosano para la obtención de un sensor colorimétrico que indique la presencia de iones metálicos pesados como  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  en solución [13].

En los reportes sobre la obtención y aplicación de nanopartículas de oro encapsuladas con quitosano se ha experimentado variando las formas de preparación de las soluciones, el tipo de sustrato y los tratamientos post-depósito dependiendo de la aplicación que se pretende. Por ejemplo, Ying Du *et al*, reportan la obtención de películas de quitosano-oro sobre sustratos de carbono por depósito electroquímico y su posible aplicación como biosensores de glucosa [14]. Se han obtenido también películas de quitosano con nano-estructuras de oro para potenciales aplicaciones en las ciencias biológicas, análisis químicos y bioquímicos ultrasensibles, así como sustratos para mediciones por espectroscopia Raman, provocando una mejora o incremento en la intensidad de la dispersión Raman [15], (SERS, Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Para la obtención de nanopartículas metálicas en quitosano, también se ha reportado el uso de sales de Au, Ag, Pt, y Pd en solución acuosa [16] y, como agentes reductores el citrato de sodio, hidróxido de sodio, acetona, ácido oxálico, borato de sodio, entre otros [17]. Existe también un estudio de K. Yang *et al*, quienes obtuvieron micro-cristales de oro en quitosano empleando un proceso térmico solamente [18].

### **2.3.1. Reducción de $\text{HAuCl}_4$ con citrato de sodio.**

En cuanto a la reducción del compuesto  $\text{HAuCl}_4$  con citrato de sodio, en el trabajo de Turkevich se presentan resultados sobre el efecto de la cantidad de citrato de sodio y la temperatura de reacción sobre el tamaño de partículas de oro. En dicho trabajo se reporta el método para obtener una solución estándar con un color característico rojo vino que resulta de la resonancia de plasmón de superficie de partículas esféricas con un diámetro medio de  $200 \pm 15$  Å, y una desviación cuadrática media de 12.5% [17]. También se encontró que disminuyendo la temperatura  $10^\circ\text{C}$ , el tiempo necesario para completar la reacción incrementa al doble;

obteniéndose partículas algo más pequeñas. Así también, disminuyendo la concentración de citrato de sodio se obtienen partículas más pequeñas en un menor tiempo hasta una cierta concentración límite, debajo de ésta se forman grumos. Lo anterior se aprecia a simple vista en las soluciones ya que de un color azul cambian a un color rojo al disminuir la concentración de citrato de sodio.

### 2.3.2. Neutralización del quitosano.

La solubilización del quitosano en medio ácido se da por la protonación del grupo funcional  $-\text{NH}_2$  ( $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$ ) y, de esta manera el polisacárido se convierte en un polielectrolito en un medio ácido. Si el pH de la solución de quitosano se ajustase a pH neutro adicionando NaOH o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se estaría causando la floculación de éste debido a la desprotonación de los grupos amino, y la insolubilidad del polímero [19]. Entonces, al lavar las películas obtenidas con NaOH 0.2M se está causando la desprotonación ( $\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2$ ) de éstas, dando como resultado un pH neutro de las películas, se dice entonces que las películas han sido neutralizadas.

### 2.3.3. Mediciones de transmitancia en el MIR.

La técnica espectroscópica de transmisión en el infrarrojo medio (MIR,  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) es adecuada para elucidar los cambios que pudieron haber ocurrido en las películas si estas se neutralizan o no. Cabe mencionar que en caso de que las películas sean depositadas sobre sustratos de silicio, éste debe ser adecuado para mediciones de transmitancia en el MIR.

Es de esperarse que los cambios en los espectros de las muestras neutralizadas y no neutralizadas ocurran entre los  $1200$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ , región en la que se localizan los modos de vibración de los grupos carbonilo  $\text{C}=\text{O}-\text{NHR}$ , amino  $\text{NH}_2$ , y amonio  $\text{NH}_3^+$  que son los grupos en que se diferencian ambos tipos de muestras. En la Fig. 2.3.1 se muestran esquemas de las unidades de repetición de la quitina, quitosano y quitosano en medio ácido.

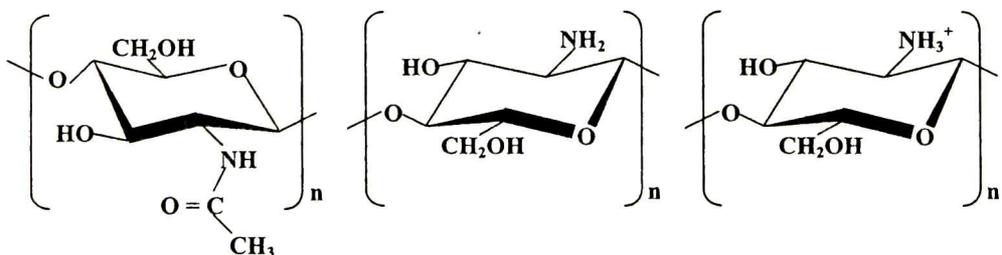


Fig. 2.3.1. Estructura química de la (a) quitina, (b) quitosano, y (c) quitosano en medio ácido.

Se ha demostrado que las propiedades ópticas del quitosano en medio ácido dependen del pH de la solución, así como del grado de desacetilación [20]. En este caso, el pH de la solución de quitosano que se utiliza para el presenta trabajo es  $\text{pH} = 4$ . En la Tabla 2.3.1 se muestran los enlaces principales del quitosano y las frecuencias que los identifican.

Tabla. 2.3.1. Enlaces químicos y número de onda al que se localizan sus vibraciones.

Enlace	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-N	1030
C-O	1160
C=O	1600
C-N-H flexión	1660
NH estiramiento	2900
OH estiramiento	3320

#### 2.4. Estudios in situ en $\text{CO}_2$ supercrítico.

Para el estudio del  $\text{CO}_2$  como medio de procesamiento de polímeros, es importante considerar sus interacciones con monómeros y polímeros. Las interacciones que comúnmente ocurren son de dispersión, dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo. Las interacciones de dispersión dependen de la polarizabilidad solamente y no de la temperatura. Por lo tanto, al aumentar la polarizabilidad del solvente supercrítico se espera que la presión necesaria para disolver un soluto o polímero no polar disminuya. Más aun, a temperatura alta, la configuración de interacciones direccionales como dipolos o cuadrupolos se rompe por energía térmica, dando lugar a un comportamiento no polar y, con esto es posible disolver un soluto o polímero no polar en un fluido supercrítico polar. Pero para tener una densidad suficiente capaz de disolver esos solutos a temperaturas altas es necesario aplicar una presión bastante elevada y, adicionalmente ciertas interacciones como formación de complejos y enlaces de hidrógeno pueden incrementar la fuerza como solvente del fluido supercrítico [21].

La fuerza de solvente del  $\text{CO}_2$  es dominada por una polarizabilidad baja y un momento cuadrupolar grande, por lo que no se puede comparar con los solventes convencionales por su carácter ambivalente. Con una polarizabilidad y no polaridad baja, el  $\text{CO}_2$  es similar a compuestos como perfluorometano, perfluroetano y metano.

En particular, es relativamente fácil tener dióxido de carbono supercrítico ( $\text{scCO}_2$ ), pues éste estado se alcanza a una temperatura crítica ( $T_c$ ) de  $31^\circ\text{C}$  y una presión crítica ( $P_c$ ) de 73 atm. El  $\text{CO}_2$  es una sustancia abundante, barata, no flamable, no tóxica y no daña al ambiente. El  $\text{CO}_2$  posee una alta solubilidad para compuestos orgánicos no polares y, aunque su capacidad para disolver compuestos polares, iónicos o poliméricos es muy limitada, una pequeña cantidad de un catalizador polar o un surfactante apropiado puede cambiar de manera drástica el ambiente a nivel microscópico y con esto originar un incremento en la solubilidad de tales sustancias. Los compuestos per-fluorinados son muy efectivos para este propósito, expandiéndose así la aplicabilidad del  $\text{CO}_2$  [22].

En general, el  $\text{CO}_2$  es buen solvente para moléculas pequeñas polares y no polares y, con la excepción del agua, para muchos compuestos incluyendo monómeros comunes se puede obtener una miscibilidad completa. Sin embargo, en el punto crítico para la presión más baja a una temperatura dada donde el  $\text{CO}_2$  es todavía completamente miscible, se origina un incremento abrupto al aumentar el tamaño de la molécula. Con esto se tiene que los componentes muy grandes y polímeros presenten una solubilidad muy baja en  $\text{CO}_2$ . Aquellos polímeros que presentan una solubilidad alta en  $\text{CO}_2$  son caracterizados típicamente por un esqueleto flexible y un volumen libre grande (con esto se tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  baja), interacciones débiles entre segmentos del polímero y un sitio de interacción básica débil tal como un grupo carbonilo.

La absorción del  $\text{CO}_2$  por los polímeros y el hinchamiento resultante de éstos, influyen sus propiedades físicas. El efecto más importante es la plastización, la reducción de la  $T_g$ . Este efecto que se caracteriza por un incremento en las distancias intercadena y su movilidad, está totalmente determinado por las interacciones polímero-solvente y tamaño del solvente. El peso molecular de los polímeros tiene un efecto mínimo en su hinchamiento una vez que se excede el peso molecular para el que las cadenas se han entrelazado [21].

En la escala microscópica los fluidos supercríticos se pueden considerar como medios inhomogéneos con regiones de alta y baja densidad con fluctuaciones temporales, principalmente cerca del punto crítico. Cuando una molécula de soluto con interacción atractiva soluto-solvente es puesta en un fluido en estado supercrítico, las moléculas del solvente se juntan rápidamente alrededor de las moléculas del soluto debido a las interacciones atractivas y, es así como la inhomogeneidad causada en fluidos supercríticos es mucho mayor a la que existe en un líquido ordinario. A este proceso se le llama solvatación o acumulación (del inglés *clustering*), aumento de densidad o incremento en composición local. Al grupo de moléculas que consiste de

una molécula de soluto y moléculas de solvente dentro de las dos o tres primeras capas de solvatación es llamado un cluster [22]. Baldyga explica el estado supercrítico estableciendo que a una escala característica de aproximadamente 10-100Å, existen clusters estadísticos de densidad aumentada, rodeados de regiones caóticas de gas comprimido más y menos densas. El número y dimensiones de esos clusters varían con la temperatura y presión, lo que da lugar a una compresibilidad alta cerca del punto crítico.

En la década de 1980 se reportó evidencia espectroscópica sobre el incremento en la composición del solvente alrededor de la molécula de soluto y, ahora se han establecido esos resultados como fundamento de tal incremento en composición del solvente y la existencia de clusters. Sin embargo, lo anterior no explica de manera satisfactoria todos los fenómenos observados en soluciones supercríticas.

Entre los estudios realizados destacan los de Kim y Johnston quienes estudiaron los cambios en el espectro de absorbancia, variando la polaridad del solvente, como una medida de la densidad local del solvente. Al tener la dependencia de la densidad con la polaridad compuestos como fenol azul en etileno,  $CF_3H$  y  $CF_3Cl$ , encontraron que los valores de polaridad, a densidades bajas, fueron menores a los que predice la teoría cuántica de perturbaciones para energías de transición de segundo orden; el estado excitado del fenol azul fue más estable de lo esperado. Con estas observaciones se estableció que la constante dieléctrica local alrededor de la molécula de soluto es mayor a la del fluido en bulto, lo que indica que se tiene un incremento en la densidad local [22].

Estudios de fluorescencia indican también un incremento en la densidad local. Cuando una molécula es capaz de donar y aceptar electrones, los electrones se mueven del donador hacia el receptor por medio de una foto-excitación, lo que induce en la molécula un momento dipolar grande. A esto se le conoce como transferencia de carga (TC) intramolecular y es sensible a la polaridad del solvente. La fluorescencia emitida en el estado TC sufre un cambio hacia longitudes de onda mayor respecto a la longitud de onda de excitación, debido a la estabilidad del estado de TC por el solvente polar. Estudiando estos cambios espectrales, llamados cambios Stokes, se puede evaluar la naturaleza polar del solvente, incluyendo fluidos supercríticos y, con esto se pueden determinar variaciones en la densidad local del solvente.

Con la difracción de neutrones y rayos X se puede detectar fluctuaciones promediadas en el tiempo o las inhomogeneidades en fluidos supercríticos. Empleando un ángulo de dispersión pequeño se puede obtener información sobre la estructura a largo alcance de los

fluidos, mientras que al emplear un ángulo grande de dispersión, se obtiene información a corto alcance [22].

Por otra parte, en cuanto a estudios sobre el hinchamiento de polímeros sometidos a CO<sub>2</sub> supercríticos, se tiene el trabajo del grupo de Sirad S. M. [23] que reporta un hinchamiento anómalo de películas de PMMA sometidas a CO<sub>2</sub> supercrítico, mientras que en los trabajos de Koga T. [24,25] se reporta el hinchamiento de películas poliméricas sometidas a CO<sub>2</sub>. Por su parte X. Wang e I. C. Sanchez [26] realizaron un estudio teórico sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre diferentes superficies poliméricas, obteniendo como resultado que existe una capa de CO<sub>2</sub> adsorbida y que ésta presenta un máximo en espesor en la región de máxima compresibilidad del CO<sub>2</sub>. Y en cuanto al moitoreo in situ del procesamiento de películas poliméricas sometidas a CO<sub>2</sub> supercrítico destacan los trabajos de E. Kondo [27] y de V.Q. Pham [28].

Los antecedentes más recientes sobre el hinchamiento de polímeros sometidos a CO<sub>2</sub> supercrítico, se encuentran en la tesis de maestría de Oscar Omar Solís Canto [29]. En dicha tesis se reporta la implementación del sistema para realizar mediciones elipsométricas en CO<sub>2</sub> bajo condiciones supercríticas utilizado en este trabajo. Se estudiaron películas delgadas de PMMA de diferentes pesos moleculares (15,000, 350,000 y 996,000) con espesores de 50 a 110 nm. Las temperaturas de interés fueron 35 y 50 °C. Los espectros elipsométricos para cada presión se modelaron con un sistema CO<sub>2</sub>/PMMA+CO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si considerando la expresión de Cauchy para el índice de refracción del PMMA+CO<sub>2</sub>,

$$n = A_n + B_n / \lambda^2 + C_n / \lambda^4 \quad (2.1)$$

Ajustando los parámetros del modelo a los espectros elipsométricos experimentales se obtuvieron  $A_n$ ,  $B_n$  y  $C_n$ , así como el espesor  $d$  del polímero hinchado para cada presión, expresando el hinchamiento como el cambio relativo de espesor,

$$S = \left( \frac{d - d_0}{d_0} \right) \quad (2.2)$$

En la Fig. 2.4.1 se muestran los resultado a las temperaturas de 35 y 50°C para una película con peso molecular de 350,000 y  $d_0=83$  nm de espesor inicial. El hinchamiento anómalo corresponde al máximo que se observa en  $S$  a 1150 y 1500 psig para 35 y 50 °C, respectivamente. Claramente a este máximo le corresponde un mínimo en  $A_n$  lo que se ha interpretado como un decremento sustancial de la densidad de la película de PMMA debido a la alta absorción de CO<sub>2</sub>. El origen de este comportamiento se ha asociado a la alta compresibilidad del CO<sub>2</sub> bajo tales condiciones. La alta compresibilidad se relaciona con las fluctuaciones en densidad  $d\rho/dP$ , las

cuales se calcularon utilizando la ecuación de estado reportada en el trabajo de Huang Feng-Hsin [30].

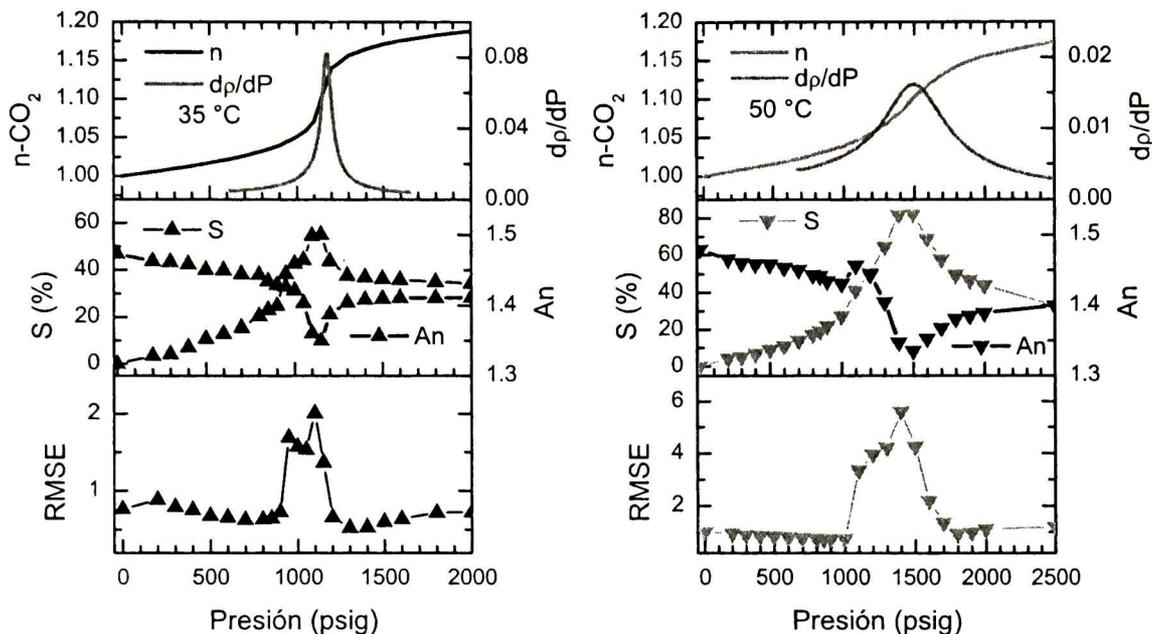


Fig. 2.4.1. Valores RMSE,  $S$  y  $d\rho/dP$  obtenidos de los ajustes para una película de PMMA [29].

El comportamiento de  $S$  y  $A_n$  de la Fig. 2.4.1 están en completo acuerdo con aquellos reportados previamente por Sirard [23] utilizando elipsometría así como los del grupo de Koga [24,25] que utiliza reflexión de neutrones.

Sin embargo, siendo la elipsometría una técnica cuyos resultados dependen del modelo empleado, es necesario analizar la bondad del ajuste. Lo anterior está representado por el valor RMSE el cual mide la diferencia absoluta entre los espectros experimentales y los calculados con el modelo para los parámetros de ajuste obtenidos. En la Fig. 2.4.1 claramente se observa que el RMSE incrementa sustancialmente sus valores para la región de presiones de máxima fluctuación de densidad, es decir, la región de la “anomalía”. Lo anterior indica que el modelo utilizado no representa adecuadamente los datos experimentales y que deben incorporarse otros fenómenos físicos no tomados en cuenta los cuales deben parametrizarse adecuadamente. O. Solís reporta que aún considerando diferentes gradientes en densidad en la película hinchada el ajuste no mejora [29]. Es necesario mencionar que en los trabajos sobre hinchamiento anómalo de polímeros no se muestra el RMSE ni se discute la bondad del ajuste.

## 2.5. Objetivo general.

Estudiar las propiedades ópticas de películas delgadas compuestas orgánicas e inorgánicas, así como los fenómenos anómalos de adsorción e hinchamiento anómalo de polímeros en CO<sub>2</sub> a condiciones supercríticas con elipsometría *in situ*.

### 2.5.1. Objetivos específicos.

- Estudiar las propiedades ópticas de películas delgadas nanocompuestas a través del modelamiento matemático de los espectros ópticos para cada sistema.
- Determinar las propiedades ópticas de películas de ZnO implantadas con iones metálicos de plata (Ag), aluminio (Al), antimonio (Sb) y estaño (Sn).
- Determinar las propiedades ópticas y parámetros microestructurales de películas compuestas Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas por co-sputtering r.f. con diferentes concentraciones de Au y tratamientos térmicos.
- Obtener soluciones estables de nanopartículas de Au y Quitosano apropiadas para depositar películas delgadas nanocompuestas y estudiar sus propiedades ópticas.
- Implementar la metodología de matriz de Mueller usando el elipsómetro de modulación de fase para estudios *in situ* en CO<sub>2</sub> supercrítico.
- Aplicar la metodología implementada en el estudio de adsorción anómala de CO<sub>2</sub> en Si y SiO<sub>2</sub>/Si así como el hinchamiento anómalo de películas de PMMA/Si bajo condiciones de CO<sub>2</sub> supercrítico.

# CAPÍTULO 3

## Fundamentos teóricos

### 3.1. Coeficientes complejos de Fresnel.

Las ecuaciones de Maxwell gobiernan la propagación de las ondas electromagnéticas en los medios materiales considerando sus propiedades de permitividad eléctrica ( $\epsilon$ ) y permeabilidad magnética ( $\mu$ ). Ya que a frecuencias ópticas  $\mu=1$  para todos los materiales, se define un índice de refracción complejo  $N=n+ik=\epsilon^{1/2}$  donde  $\epsilon$  ahora se denomina función dieléctrica compleja.

Al considerar la propagación de ondas electromagnéticas en sistemas de capas múltiples, Fig. 3.1.1, las ecuaciones de Maxwell requieren el cumplimiento de condiciones de frontera en las interfaces entre cada material. Así, al exigir el cumplimiento de estas últimas se obtienen las leyes básicas de la óptica geométrica definiendo el plano de incidencia, la reflexión especular y la ley de Snell o de refracción. Aplicando las condiciones de frontera se obtienen los coeficientes complejos de Fresnel [31].

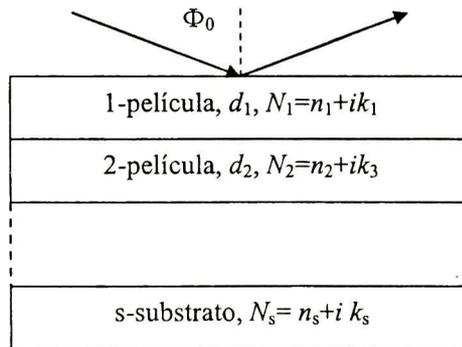


Fig. 3.1.1. Sistema de capas múltiples sobre un sustrato opaco.

En particular, para un sistema de dos películas con índices de refracción complejos  $N_1$  y  $N_2$ , espesores  $d_1$  y  $d_2$  sobre un sustrato opaco (o semi-infinito) los coeficientes de Fresnel  $r_p$  y  $r_s$  están dados por [31]:

$$r_{(p,s)} = \frac{(r_{01(p,s)} + r_{12(p,s)}e^{i\beta_1}) + (r_{01(p,s)} + r_{12(p,s)}e^{i\beta_1})r_{23(p,s)}e^{\beta_2}}{(1 + r_{01(p,s)} + r_{12(p,s)}e^{i\beta_1}) + (r_{12(p,s)} + r_{01(p,s)}e^{i\beta_1})r_{23(p,s)}e^{\beta_2}} \quad (3.1)$$

donde los subíndices  $p$  y  $s$  son para polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente. En la Ecuación (3.1) los coeficientes de Fresnel para cada interfase  $ab$  son:

$$\begin{aligned} r_{a,b(p)} &= \frac{N_b \cos \Phi_a - N_a \cos \Phi_b}{N_b \cos \Phi_a + N_a \cos \Phi_b} \\ r_{a,b(s)} &= \frac{N_a \cos \Phi_a - N_b \cos \Phi_b}{N_a \cos \Phi_a + N_b \cos \Phi_b} \end{aligned} \quad (3.2)$$

cumpléndose la ley de Snell,

$$N_a \sin \Phi_a = N_b \sin \Phi_b \quad (3.3)$$

y los factores de fase para cada capa son:

$$\beta_{1,2} = \frac{4\pi d_{1,2}}{\lambda} \sqrt{N_{1,2}^2 - n_0^2 \sin^2 \Phi_0}. \quad (3.4)$$

En mediciones elipsométricas se determina el cambio en el estado de polarización, lo cual está dado por la razón

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (3.5)$$

donde se definen los parámetros elipsométricos medibles  $\Psi$  y  $\Delta$  de amplitud y fase, respectivamente

Para sustratos transparentes (o finitos) en todo o parte del intervalo espectral medido, se deben tomar en cuenta las reflexiones de la cara posterior [32]. Particularmente, esto se toma en cuenta en los espectros de reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ) analizados en este trabajo. Bajo incidencia normal, las polarizaciones  $s$  y  $p$  son indistinguibles por lo que las cantidades medibles están dadas simplemente como,

$$R = |r|^2, \quad T = |t|^2 \quad (3.6)$$

Los coeficientes de Fresnel para reflexión y transmisión a través de un mayor número de capas se calculan utilizando un método matricial resulta [31].

### 3.2. Función dieléctrica compleja.

La respuesta de un material a las ondas electromagnéticas está contenida en su función dieléctrica compleja. En una primera aproximación, las diferentes entidades polarizables del material pueden considerarse como ligadas a sus posiciones de equilibrio mediante fuerzas restauradoras. Así, la absorción vibracional en el infrarrojo en semiconductores policristalinos y las transiciones electrónicas entre bandas de energía

observadas en el visible-ultravioleta, se describen adecuadamente con el modelo de oscilador armónico de Lorentz,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega}, \quad (3.7)$$

donde  $\varepsilon_\infty$  constante dieléctrica de alta frecuencia,  $A_j$ , -amplitud,  $\omega_j$  -posición,  $\Gamma_j$ , -amortiguamiento. En la Fig. 3.2.1 se presenta esquemáticamente la ecuación (3.7). Las regiones espectrales entre resonancias bien separadas dan lugar a ventanas de transparencia, en las cuales la parte imaginaria  $\varepsilon''=0$  y la respuesta óptica queda determinada únicamente por la parte real  $\varepsilon'=n^2$  o equivalentemente el conocido índice de refracción. En este caso la dispersión normal en  $n$  se representa analíticamente con la expresión de Cauchy, Ec. (2.1).

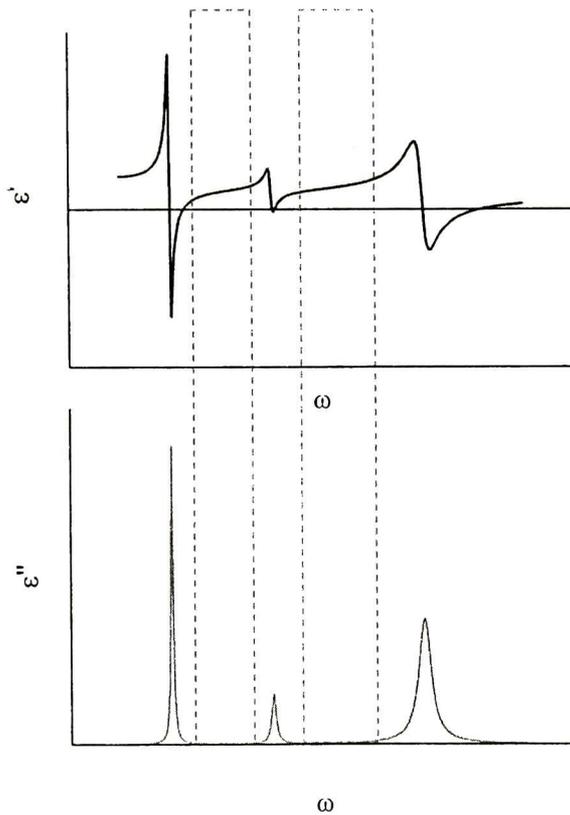


Fig. 3.2.1. Dependencia en frecuencia de la función dieléctrica compleja de un conjunto de osciladores de Lorentz.

Para materiales con portadores libres (metales, semiconductores fuertemente dopados, óxidos transparentes conductores), el modelo de Drude resulta aplicable,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + i \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega (1 - i\tau\omega)}, \quad (3.8)$$

donde  $\tau$  - tiempo de relajación de portadores,  $\sigma_{dc}$  -conductividad dc ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_0$  permitividad del espacio libre.

Las partes real e imaginaria de la función dieléctrica no son independientes ya que se relacionan por las transformaciones Kramers-Kronig,

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \\ \varepsilon_2(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Estas relaciones son resultado del principio de causalidad por lo que no puede usarse cualquier función para representar la respuesta óptica de un material.

### 3.3. Teorías de medio efectivo

**3.3.1. Modelo de medio efectivo de Maxwell-Garnett.** A fin de obtener la respuesta óptica de un material compuesto cuando incide sobre éste una onda electromagnética, se han desarrollado teorías (de medio efectivo) cuyo objetivo es determinar una respuesta efectiva de tal material en función de las propiedades ópticas de cada uno de los constituyentes del sistema compuesto. Una de las primeras teorías de medio efectivo desarrolladas fue la de Maxwell-Garnett (MG), la cual fue muy exitosa en la predicción con precisión de la posición de la SPR en vidrio dopado con oro a través de la constante dieléctrica efectiva. En la teoría se supone que las nanopartículas son esféricas, uniformes en tamaño y más pequeñas que la distancia entre partículas, lo cual a su vez es mucho más pequeña que la longitud de onda. Para que las suposiciones sean válidas, la fracción de volumen de las nanopartículas debe ser menor al 10%. La derivación es válida en general; esto es, las partículas no necesitan ser metálicas sino que pueden ser dieléctricas [33].

Considerando que se tienen partículas de un cierto material a las que se les puede asociar una función dieléctrica  $\varepsilon_a$ , y que están inmersas en un medio de función dieléctrica  $\varepsilon_b$ , la expresión de medio efectivo que describe la respuesta óptica  $\varepsilon_{eff}$  del sistema compuesto es

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_b} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_b}, \quad (3.10)$$

donde  $f_a$  es la fracción de volumen de las partículas en el sistema compuesto.

La ecuación anterior puede ser generalizada al caso en que se tengan más de un tipo de partículas inmersas en el medio  $b$ ; la expresión correspondiente es

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_b}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_b} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b}, \quad (3.11)$$

en donde  $f_i$  es la fracción de volumen de las partículas del  $i$ -ésimo tipo, y  $\epsilon_i$  su correspondiente función dieléctrica.

**3.3.2. Modelo de medio efectivo de D. A. G. Bruggeman.** La aproximación autoconsistente de Bruggemann, trata a los compuestos como una mezcla aleatoria de partículas aislantes y dieléctricas. La teoría de Bruggemann (también una teoría de medio efectivo) fue propuesta primero por Bruggemann y después analizada por Landauer y Stroud. Alternativamente algunas derivaciones han sido ideadas por Aspnes [33]. En la Fig. 3.2.1 se muestra un esquema de un material compuesto que puede ser tratado en base a ésta teoría.

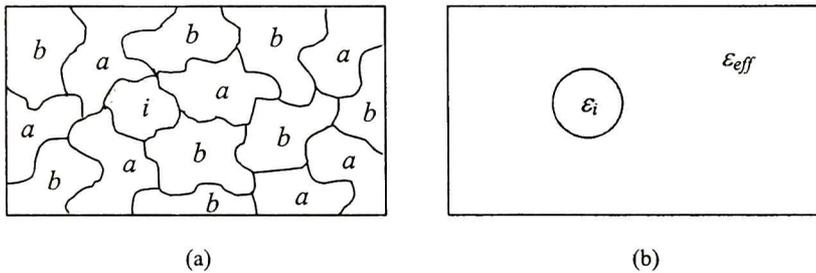


Fig.3.3.1. (a) Sistema compuesto en la aproximación de Bruggemann, (b) partícula esférica inmersa en un medio de constante dieléctrica efectiva  $\epsilon_{eff}$ .

En esta aproximación se considera un partícula esférica de constante dieléctrica  $\epsilon_i$  rodeado por un material de constante dieléctrica efectiva  $\epsilon_{eff}$  (de los alrededores del  $i$ -ésimo grano); en tal caso, la aproximación autoconsistente de Bruggemann para una mezcla de materiales de funciones dieléctricas  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$ , y fracciones de volumen relativas  $f_a$  y  $f_b$ , respectivamente, da como resultado la expresión

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_{eff}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{eff}} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_{eff}}{\epsilon_b + 2\epsilon_{eff}} = 0. \quad (3.12)$$

Nótese que la Ec. (3.12) es simétrica con respecto a sus constituyentes, y la teoría es aplicable para materiales en la cual todos sus componentes ocupen grandes fracciones de volumen. En el caso de que el sistema consista de más de dos tipos de materiales, la generalización de la Ec. (3.12) es la siguiente:

$$\sum_{i=1}^n f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0 \quad (3.13)$$

donde  $n$  es el número de materiales distintos en el sistema, y  $f_i$  son las fracciones relativas de volumen de los  $n$  materiales [34].

En base a esta teoría se tiene una predicción importante; conforme la fracción de volumen de las partículas incrementa a algún valor, ellas vendrán a formar caminos continuos a través del compuesto. A este grado de percolación, las propiedades del compuesto pueden cambiar significativamente. La teoría de Bruggemann es más usada para predicciones cualitativas de la dependencia funcional de la constante dieléctrica efectiva lineal sobre la fracción de volumen en compuestos, más que un análisis cuantitativo [33].

### 3.4. Teoría de Mie.

Un fenómeno muy importante en la teoría de la absorción y dispersión de radiación electromagnética por partículas pequeñas, es el concerniente al caso de partículas esféricas de tamaño arbitrario (entiéndase por partícula a un cúmulo de átomos de tamaño suficiente para poderle asociarle una función dieléctrica). En 1908 Gustav Mie desarrolló la teoría con el objetivo de entender la variedad de colores debidos a la absorción y dispersión por partículas pequeñas de oro suspendidas en vidrio. El objetivo del análisis que describe este fenómeno, es determinar el área efectiva o sección transversal (cross section) de dispersión  $\sigma_{\text{dis}}$  y absorción  $\sigma_{\text{abs}}$  de las partículas como función del ángulo de dispersión de la radiación electromagnética Fig. 3.3.1. Se establece el área efectiva de extinción como  $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{dis}}$  [35].

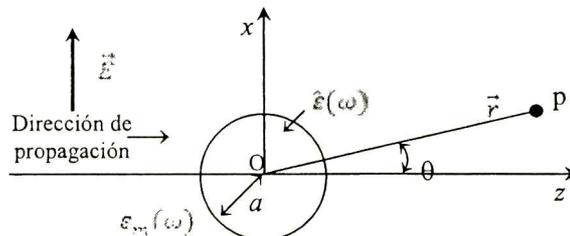


Fig. 3.4.1. Esquema de la difracción de la radiación por una partícula esférica.

Experimentalmente se sabe que para determinar esas cantidades se requieren muestras que contengan alrededor de  $10^{10}$  partículas metálicas de interés inmersas en alguna matriz dieléctrica. Muchas partículas de este tipo se encuentran esparcidas uniformemente sobre toda la matriz a concentraciones bajas y muestras de espesor suficiente para poder considerar que eventos tales como interacción entre partículas y dispersión múltiple de la radiación sean despreciables [35].

Para el cálculo de  $\sigma_{ext}$  para una partícula, y su extensión a  $n$  de éstas, se considera primero una partícula de forma esférica de radio  $R$  y tamaño arbitrario, con función dieléctrica compleja  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  inmersa en un medio dieléctrico de constante dieléctrica real  $\varepsilon_m(\omega)$ , para la que se resuelve la ecuación de onda en coordenadas esféricas obteniéndose las secciones eficaces  $\sigma_{abs}$  y  $\sigma_{dis}$ , como,

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}[a_L + b_L] \quad (3.14)$$

$$\sigma_{dis} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (3.15)$$

donde

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (3.16)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)}; \quad (3.17)$$

$m = \hat{n} / n_m$ , donde  $\hat{n}$  denota el índice de refracción complejo de la partícula, y  $n_m$  el índice de refracción real del medio que la rodea.  $\vec{k}$  es el vector de onda y  $x = |k|R$  el “parámetro de tamaño”  $\psi_L(z)$  y  $\eta_L(z)$  son las funciones cilíndricas de Riccati-Bessel. La “prima” indica diferenciación respecto al argumento que está entre paréntesis. Las secciones eficaces están relacionadas a las constantes de absorción  $A(\omega)$ , dispersión  $D(\omega)$ , y extinción  $E(\omega)$ , y la pérdida de intensidad  $\Delta I_j$  de un sistema de número de densidad  $Z$  (no interacción) de las partículas, por la ley de Lambert-Beer

$$\Delta I_j = I_0(1 - \exp(-Z\sigma_j d)), \quad (3.18)$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra, e  $I_0$  es la intensidad inicial [35].

**3.4.1. Partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda.** Si las partículas son suficientemente pequeñas ( $2R \ll \lambda$ ; régimen *cuasiestático*) tal que la constante de dispersión  $S$  sea cero, entonces la extinción  $E(\omega)$  está determinada solamente por absorción de plasmones de modos bipolares ( $L = 1$ ), y la ecuación para la absorción por partículas esféricas en una matriz dieléctrica es

$$E(\omega) = A(\omega) = 6f\varepsilon_m^{3/2}(\omega/c) \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (3.19)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, y  $f = 10^{-6}$  es un factor de normalización. La extensión formal para incluir modos multipolares más altos se hace reemplazando el factor de 2 en el denominador por  $((L + 1)/L)$ , siendo  $L$  es el índice del modo. Sin embargo esta extensión produce resultados no tan precisos por lo que se debe tomar con cautela.

Nótese que en la Ec. (3.32) no aparece explícitamente el tamaño de la partícula, lo que implica que los espectros obtenidos para partículas de cualquier tamaño, pero dentro del régimen *cuasiestático*, serán idénticos. Esta dependencia de tamaño es solo un resultado matemático, pero por debajo de un tamaño crítico, los espectros experimentales reflejan la transición del estado sólido al molecular. Por ello, los efectos de tamaño deben incluirse en la función dieléctrica  $\varepsilon(\omega, R)$  de la partícula [35].

**3.4.2. Partículas elipsoidales.** La importancia de la teoría de Mie radica en que explica satisfactoriamente el hecho de que la respuesta óptica de partículas de forma no esférica. En el régimen *cuasiestático*, (longitud de onda infinita) el problema de las partículas elipsoidales fue resuelto por Gans en 1912 quien obtuvo una expresión analítica para la polarizabilidad eléctrica compleja  $\hat{\alpha}_i$  a lo largo del  $i$ -ésimo eje principal

$$\hat{\alpha}_i(\omega) = \varepsilon_0 \frac{\hat{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + [\hat{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_m]L_i} V_{part} = \varepsilon_0 \frac{1}{\varepsilon_m / [\hat{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_m] + L_i} V_{part}; \quad V_{part} = \frac{4\pi}{3} abc \quad (3.33)$$

Donde  $L_i$  son los tres factores geométricos de depolarización y en el caso de esferas  $L = 1/3$ . Gans también desarrolló la expresión para la polarizabilidad promedio de un sistema de partículas con orientaciones distribuidas en forma aleatoria en tres dimensiones. La desviación de la esfericidad de las partículas da lugar a la aparición de varios picos de

resonancia de plasmones en vez solo una resonancia. Así, considerando partículas esferoidales prolatas con función dieléctrica tipo Drude, excentricidad  $e = \sqrt{a^2 - b^2} / a$ , donde  $a$  y  $b$  son las dimensiones de los ejes menor y mayor, respectivamente, se tiene que al disminuir  $e$  se observa sólo una resonancia de plasmón superficial. En caso contrario, al aumentar  $e$  claramente se observan dos modos en frecuencia; el modo alto para  $\vec{E}$  a lo largo del eje menor, y el modo bajo con  $\vec{E}$  paralelo al eje mayor [35].

**3.4.3 Partículas recubiertas.** Como ejemplo de partículas inhomogéneas, las partículas esféricas con un núcleo recubierto han sido estudiadas. La teoría que describe sus propiedades ópticas permite considerar el caso de estructuras recubiertas que varían continuamente a lo largo de la dirección del radio de éstas, suponiendo un número grande de cubiertas que varían ligeramente. La superficie de una partícula, o la interfase partícula/medio circundante puede considerarse como que no se tiene una frontera de limitación, sino de forma más real, la superficie de la partícula puede ser modelada como una estructura de capas en tres dimensiones.

Para el caso de una cubierta sobre un núcleo, con función dieléctrica  $\epsilon_c(\omega)$ , de espesor  $d$  alrededor de un núcleo de función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$  y radio  $R$ , inmerso en una matriz con función dieléctrica  $\epsilon_m(\omega)$ , en la aproximación cuasiestática ( $2R \ll \lambda$ ) [35], el coeficiente de absorción es

$$\alpha = \epsilon_0 \frac{(\epsilon_c - \epsilon_m)(\epsilon + 2\epsilon_c) + \{R/R + d\}^3 (\epsilon - \epsilon_c)(\epsilon_m + 2\epsilon_c)}{(\epsilon_c + 2\epsilon_m)(\epsilon + 2\epsilon_c) + \{R/R + d\}^3 (\epsilon - \epsilon_c)(2\epsilon_c - \epsilon_m)} \frac{4\pi}{3} (R + d)^3. \quad (3.20)$$

**3.5. Fluidos supercríticos.** Actualmente, la tecnología de fluidos supercríticos es un campo muy amplio, en el que se incluyen reacciones químicas, procesos de separación y formación de material en los que se utiliza un fluido a temperatura y presión mayores a las de su estado crítico. Un fluido supercrítico es definido como una sustancia cuya temperatura y presión están por encima de sus valores críticos y que posee una densidad cercana a/o más alta que su densidad crítica; la Fig. 3.5.1. muestra el diagrama de fases sólido/líquido/gas/fluido supercrítico. Por encima de la temperatura crítica, la línea de coexistencia vapor-líquido no existe y, entonces los fluidos supercríticos pueden ser considerados como solventes híbridos, dado que su estado puede ser cambiado haciendo que sus propiedades físico químicas pasen de líquido a gas sin cruzar una frontera de fase tan solo cambiando su temperatura o presión.

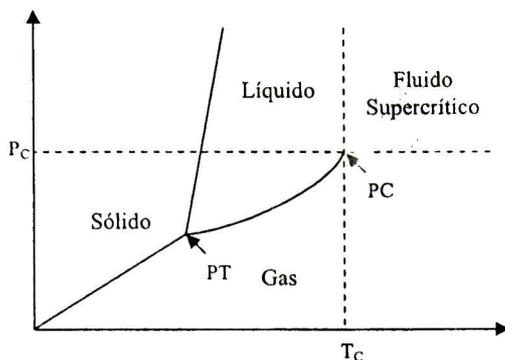


Fig. 3.5.1. Diagrama de fases sólido/líquido/gas/fluido supercrítico, donde PT: punto triple, PC: punto crítico,  $P_c$ : presión crítica y  $T_c$ : temperatura crítica.

Los fluidos supercríticos pueden tener una densidad como un líquido pero no una tensión superficial que interactúe con superficies sólidas. También pueden tener una viscosidad menor a la de un gas y una difusividad alta y, como un líquido pueden disolver muchas sustancias, entre ellas polímeros. [21].

En la Tabla 3.1.1 se muestran valores característicos de densidad ( $\rho$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y difusividad ( $\mathcal{D}$ ) de fluidos en estado supercrítico.

Tabla. 3.1.1. Valores típicos de  $\rho$ ,  $\eta$  y  $\mathcal{D}$  para gases, fluidos supercríticos y líquidos.

Propiedad	Gas	Fluido supercrítico	Líquido
$\rho$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	1	100 – 800	1000
$\eta$ (Pa s)	0.001	0.005 – 0.01	0.05 – 0.1
$\mathcal{D}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$

En general, el  $\text{CO}_2$  en estado supercrítico puede considerarse como un solvente alternativo para procesamiento de polímeros. Además de sus beneficios ambientales, el  $\text{CO}_2$  supercrítico posee propiedades físicas y químicas deseables para su aplicación en procesos industriales. Entre ellas se incluyen su inerticidad química, facilidad de alcanzar su punto crítico, baja viscosidad, facilidad de separación, entre otras; además de que es un solvente no tóxico y no flamable, con una viscosidad baja y sin tensión superficial. Como solvente presenta la limitación de que solo compuestos no polares puede disolver [21].

En la Fig. 3.5.2 se muestra un diagrama de isoterma  $\rho - P$  y la región sombreada es la zona en la que se tiene un fluido en estado supercrítico.

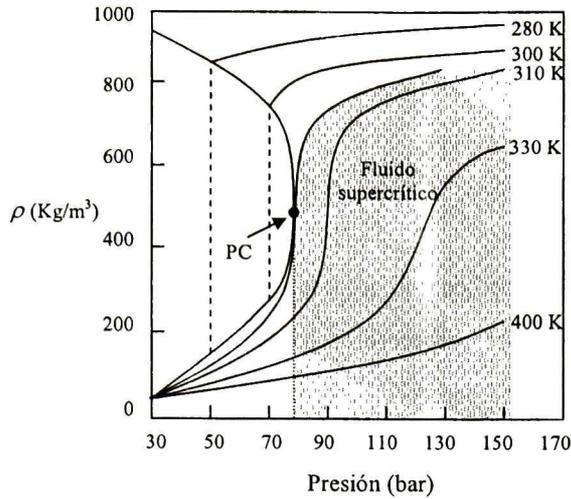


Fig. 3.5.2. Diagrama Presión –  $\rho$  mostrando algunas isotermas.

En la región crítica, al incrementar la presión, manteniendo constante la temperatura, la densidad aumenta significativamente, mientras que al aumentar temperatura a presión constante, la densidad disminuye.

Para el caso de isotermas  $P - V$ , matemáticamente, el punto crítico de una sustancia está determinado por las siguientes dos propiedades

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (3.21)$$

Otro factor importante para el desarrollo del presente trabajo es el conocimiento de la variación del índice de refracción con la presión del  $\text{CO}_2$  para 35 y 50°C, Fig. 3.5.3.

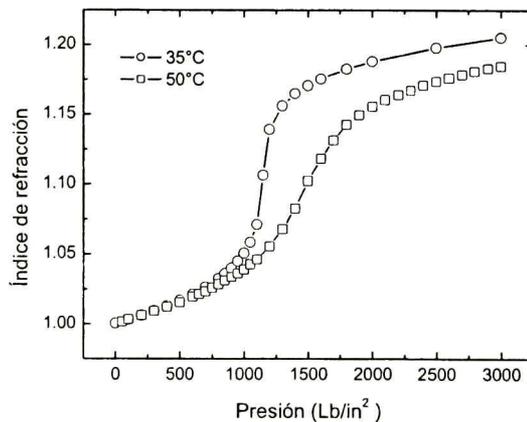


Fig. 3.5.3. Dependencia de  $n$  con la presión para  $\text{CO}_2$ .

# CAPÍTULO 4

## Procedimiento experimental

### 4.1. Limpieza de sustratos

Los sustratos de vidrio y cuarzo utilizados fueron lavados primero con agua corriente y detergente. Posteriormente se secan con aire y se ponen en etanol al ultrasonido por 10 min. Una vez terminado esto se enjuagan con etanol y se secan con un paño para tareas delicadas, Kimwipes (Kimberly-Clark).

Los sustratos de silicio adquiridos directamente del proveedor Atomergic Chemetal Corp., son de orientación (100), tipo *p* y de un espesor de 0.385 mm. Estos sustratos son sometidos a un procedimiento para remoción de residuos orgánicos, conocido como RCA-1 [36].

### 4.2. Materiales estudiados

**4.2.1. ZnO:M.** Las películas de ZnO fueron depositadas sobre sustratos de vidrio por r.f. magnetron sputtering, donde se utilizó gas argón para formar el plasma. La presión en la cámara de vacío fue de 20 mTorr, y manteniendo una separación de 3 cm entre el cátodo y el sustrato durante un tiempo de depósito de 40 min, se aplicó una potencia de 250 W r.f. Los blancos para la erosión fueron de ZnO con una pureza del 99.9%. La implantación de iones se llevó a cabo usando una fuente de iones MEVVA (metal vapor vacuum arc), un dispositivo que puede producir fácilmente corrientes de haces iónicos de varios cientos de mA sobre el blanco. Los blancos usados son de Ag, Al, Sn, y Sb con una pureza mayor al 99.9%. La presión durante éste proceso es de  $2 \times 10^{-6}$  mbar. Después de 2000 impactos los iones de Ag, Al, Sn y Sb fueron implantados en las películas de ZnO a temperatura ambiente.

**4.2.2. Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Se analizaron películas delgadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con partículas metálicas de Au, obtenidas sobre sustratos de vidrio por la técnica de co-sputtering r.f., tratadas a temperaturas de 200, 400, y 600°C en atmósfera de argón. La presión en la cámara de vacío fue de 20 mTorr, y manteniendo una separación de 3 cm entre el cátodo y el sustrato durante un tiempo de depósito de 180 min, se aplicó una potencia de 175 W r.f. El blanco para la erosión fue de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una pureza del 99.9%. La cantidad de oro en las películas varía al colocar tres

alambres de oro de 0.5 mm de diámetro y 1, 3 y 6 mm de longitud. El tamaño promedio de las partículas se encuentra entre los 3.2 y 46 nm dependiendo de la temperatura de tratamiento, lo cual fue determinado por imágenes de microscopia electrónica de transmisión; éste estudio también reveló que dichas nanopartículas se encuentran en estado cristalino en la película compuesta.

**4.2.3. Quitosano y Au-Quitosano.** En cuanto a las películas de Au-Quitosano, éstas se obtuvieron sobre sustratos de cuarzo y vidrio por la técnica de spin-coating. Para ello, primero se preparó una solución de quitosano de concentración 2% p/v, usando como solvente una solución de ácido acético al 1% p/v.; dos soluciones de ácido cloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ ), 0.3mM y 3.0mM, y una solución de citrato de sodio al 1% p. Las soluciones anteriores fueron utilizadas para preparar diferentes soluciones  $\text{HAuCl}_4$  y de quitosano variando las concentraciones de los componentes. El quitosano usado es peso molecular medio y una viscosidad Brookfield de 200000 cps y el  $\text{HAuCl}_4$  contiene ~50%Au; ambos obtenidos directamente del proveedor Sigma Aldrich.

**4.2.4. PMMA.** El Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) usado es de peso molecular promedio ( $\sim M_w$ ) 996 000 y se adquirió de Sigma Aldrich. Se preparó una solución al 2% p/v usando como solvente tetrahidrofurano (THF) grado reactivo marca J. T. Baker. Una vez hecha la mezcla PMMA/THF, ésta se deja en agitación por 15 hrs a temperatura ambiente para obtener una solución homogénea.

### 4.3. Técnicas de depósito

**4.3.1. Sputtering.** La técnica de sputtering es bastante utilizada para el depósito de películas delgadas inorgánicas [37]. Las muestras de ZnO:M y de Au- $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se analizaron en este trabajo son producto de una colaboración con el Dr. Umapada Pal del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla [38,39].

**4.3.2. Spin Coating.** Por la técnica de Spin Coating fueron preparadas las muestras de Au-Quitosano. Las películas se obtuvieron a velocidades de giro de 1200 rpm sobre sustratos de cuarzo y vidrio y utilizando una cantidad de solución de aproximadamente 0.07 – 0.10 ml para cada depósito. El sistema de Spin Coating, Fig. 4.3.1 [40], puede programarse para iniciar a una velocidad mínima y alcanzar las velocidades máximas de giro antes mencionadas.

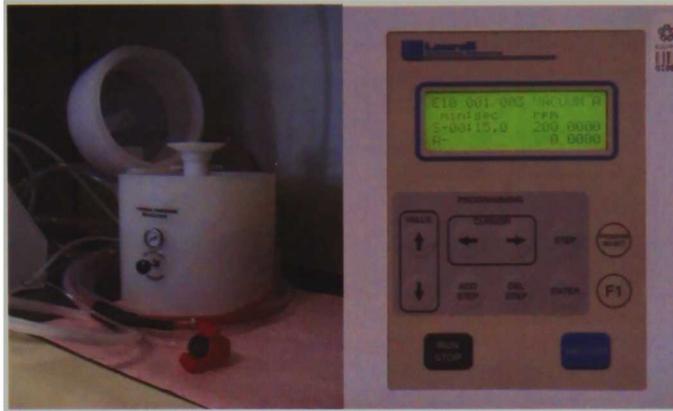


Fig. 4.3.1. Sistema de Spin-Coating y su controlador.

Los valores de velocidad que se programaron para cada depósito fueron 300, 450, 600, 900 y 1200rpm; el tiempo total para cada depósito es de 42seg. Tanto velocidad y tiempo pueden programarse de acuerdo a las características de la solución a depositar y los requerimientos finales del recubrimiento.

#### 4.4. Caracterización óptica y análisis de datos

**4.4.1. Sistema Metrológico FilmTek™ 3000.** Con el sistema FilmTek™ 3000 se obtiene la reflectancia y transmitancia de películas depositadas sobre sustratos transparentes, o la reflectancia de películas sobre sustratos opacos como el silicio, Fig 4.4.1. El equipo es adecuado para medir espesores de recubrimientos de capas múltiples, índices de refracción  $[n(\lambda)]$ , coeficiente de extinción  $[k(\lambda)]$ , coeficiente de absorción, ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ), y rugosidad de superficie [41].

Especificaciones técnicas del sistema FilmTek™ 3000:

- Modo de operación: **Incidencia normal.**
- Cantidades medidas: **Reflectancia y Transmitancia.**
- Espesor de película: **3 nm a 350  $\mu\text{m}$  ( 5 nm a 150  $\mu\text{m}$  es lo estándar )**
- Intervalo espectral : **190 a 1700 nm ( 240 a 860 nm es lo estándar )**
- Tamaño del punto de medida: **5 mm a 5  $\mu\text{m}$  ( 5 mm es lo estándar )**
- Resolución espectral: **0.3 a 2 nm.**
- Tiempo de adquisición y análisis de datos: **5 seg.**



Fig. 4.4. 1. Sistema FilmTek™ 3000.

En principio, todas las películas transparentes o semitransparentes con espesores entre los 100 y 1500 Å pueden ser medidas con alta precisión. El equipo FilmTek™ 3000 puede ser utilizado para el análisis de diferentes sistemas: materiales semiconductores y dieléctricos, recubrimientos ópticos de múltiples capas, recubrimientos ópticos antireflejantes, materiales electro-ópticos, espejos para láseres, metales delgados. Como ejemplos de películas que pueden ser analizadas se tiene: SiOx, SiNx, a-Si, a-C:H, ITO, fotorresistencias, películas de baja constante dieléctrica. Los sustratos comúnmente más utilizados son: silicio, SOI, GaAs, SOS, vidrio, aluminio [41].

**4.4.2. Espectrofotómetro Spectrum GX.** El modo de operación del espectrofotómetro es un espectrómetro de un solo haz de transformada de Fourier en el infrarrojo, que se basa en el principio de operación del interferómetro de Michelson. El sistema puede configurarse para medir en el cercano infrarrojo (NIR) de 10000 a 4000cm<sup>-1</sup> y medio infrarrojo (MIR) de 4000 a 650cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4cm<sup>-1</sup> y que se puede operar en el modo de transmisión o reflexión. El equipo está equipado con un detector DTGS y divisores de haz de vidrio y KBr. Cuenta con accesorios para reflexión total atenuada (ATR) (cristal de diamante, de Pike Instruments). El número de escaneos se puede ajustar a lo requerido aunque normalmente se trabaja entre 16 y 32 escaneos.

**4.4.3. Elipsometría estándar.** Esta técnica determina el cambio en el estado de polarización de la luz causado por su interacción con la muestra. El análisis de los datos elipsométricos permite conocer espesores de películas, constantes ópticas, índice de refracción, rugosidad, composición, cristalinidad, anisotropía, uniformidad, o regiones interfaciales.

En cuanto a mediciones por elipsometría en películas sobre sustratos transparentes, las muestras tienen que ser lijadas por la parte posterior para eliminar la reflexión de esta interfase (subs/aire), Fig. 4.4.2. Aun estas contribuciones a la intensidad total del haz que llega al detector podrían ser consideradas en el modelo pero, al no llevar información del sistema bajo estudio, es mejor eliminarlas.

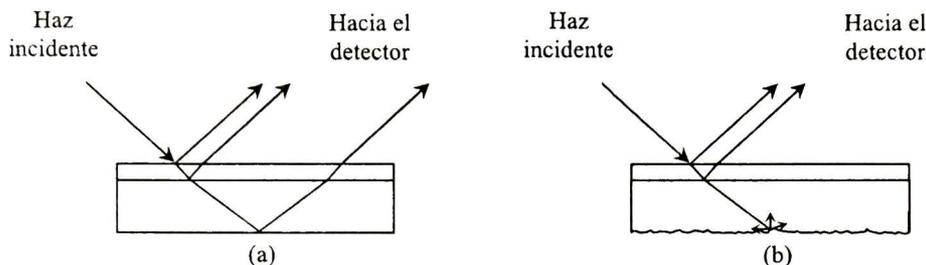


Fig. 4.4.2. Esquema de los haces incidente y reflejado en el sistema aire/película/sustrato con, (a) sustrato sin lijar, y (b) sustrato lijado.

Los ángulos elipsométricos  $\Delta$  y  $\Psi$  están relacionados con los coeficientes de reflexión  $R_p$  y  $R_s$ , Ec. (3.53) y por medio de un modelo físico para los coeficientes de Fresnel, Ecs. (3.5) y (3.6) es posible determinar ciertas características físicas de la muestra bajo estudio haciendo uso de un proceso de ajuste de los espectros elipsométricos (EE)  $\Delta$  y  $\Psi$  calculados por medio de la Ec. (3.5) y los espectros experimentales. En particular, el índice de refracción  $n(\lambda)$ , coeficiente de extinción  $k(\lambda)$  y espesor de las muestras pudieron ser determinados.

El sistema elipsométrico utilizado es Jobin Yvon Uvisel-DH10 [42] de modulación de fase y el intervalo espectral utilizado para las mediciones es de 1.5 a 5.0 eV con un paso de medición de 0.1 eV, Fig. 4.4.3. Para mediciones ex situ se adquirieron espectros a diferentes ángulos de incidencia.

#### 4.4.4. Elipsometría de matriz de Mueller.

Se realizaron mediciones sobre películas de quitosano/silicio, SiO<sub>2</sub> térmico/silicio, silicio y PMMA/silicio sometidas a CO<sub>2</sub> a alta presión, en el intervalo de 200-2000 Psi. Para esto se acopló a la plataforma del elipsómetro una celda fabricada de acero inoxidable 304, diseñada para realizar mediciones a un ángulo de incidencia de 70°, Fig. 4.4.3.

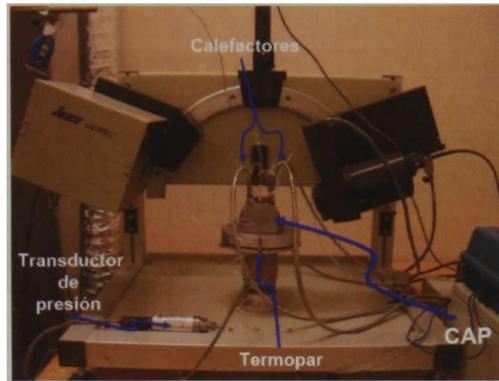


Fig. 4.4.3. Elipsómetro de modulación de fase y la celda para mediciones *in situ*.

En la Fig. 4.4.4 se muestra la celda para las mediciones *in situ* a alta presión; se aprecian los calefactores colocados en las esquinas de la celda, el termopar por un costado y una de las ventanas por donde emerge el haz de prueba.

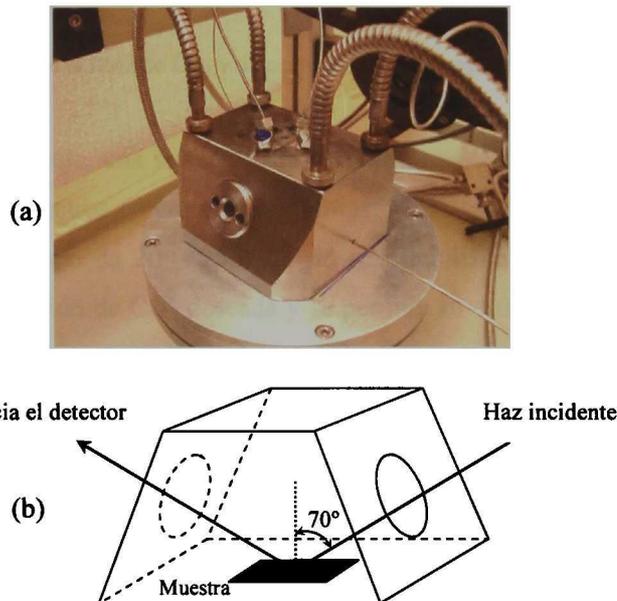


Fig. 4.4.4. (a) Celda para mediciones *in situ* y (b) Haces incidente y reflejado en la muestra dentro de la celda.

En la Fig. 4.4.5 se muestra un diagrama de los controladores de presión y temperatura para la celda acoplada al elipsómetro, Fig. 4.4.3. Los detalles y especificaciones técnicas de la implementación del sistema se encuentran en la tesis de O. Solís [29].

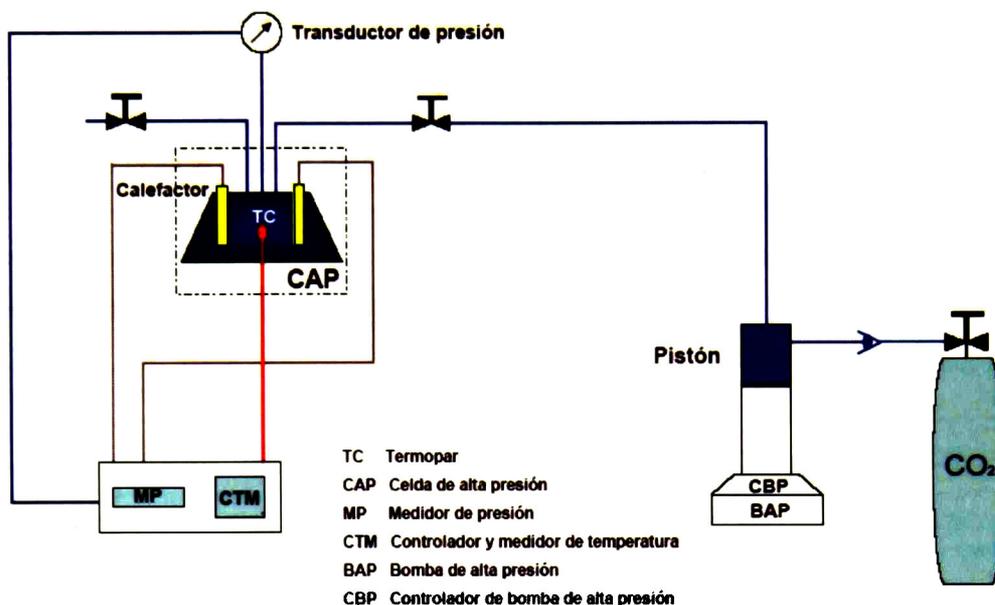


Fig. 4.4.5. Conexión de la línea de CO<sub>2</sub> y de controladores de temperatura y presión a la celda [29].

En el presente trabajo, una vez montada la muestra en la celda y alinear el sistema se adquieren los primeros espectros en condiciones atmosféricas. Se programa la temperatura de interés y se espera un tiempo de 20 – 25min para su estabilización. Con la bomba de alta presión se programa la presión de CO<sub>2</sub> deseada y se permite su estabilización por 12 – 15min. Esto se monitorea en tiempo real mediante la señal dc detectada por el sistema elipsométrico. Una vez estabilizada se adquieren los espectros elipsométricos en las diferentes configuraciones  $C_j = (A, M)$ , donde A y M representan las posiciones del analizador y modulador, respectivamente. El orden en que se realizaron las mediciones es el siguiente:  $C_5=(+45^\circ, -45^\circ)$ ,  $C_1=(0^\circ, -45^\circ)$ ,  $C_6=(-45^\circ, 0^\circ)$ ,  $C_2=(0^\circ, 0^\circ)$ ,  $C_3=(0^\circ, +45^\circ)$ ,  $C_7=(+45^\circ, +45^\circ)$ ,  $C_8=(+45^\circ, 90^\circ)$  y  $C_2=(0^\circ, 0^\circ)$ . El orden seguido es solo para optimizar el uso del equipo en los movimientos del polarizador y analizador. Al terminar de medir en  $C_2$ , la bomba se programa para alcanzar el siguiente valor de presión, dejándola nuevamente un periodo de 12 – 15min para su estabilización y, entonces se adquieren las mediciones correspondientes empezando con  $C_2$  y siguiendo el orden inverso.

El sistema elipsométrico utilizado en este trabajo, Fig. 4.4.3, posee la configuración analizador-muestra-modulador-polarizador. El modulador fotoelástico consiste de una barra de sílice sometida a esfuerzo periódico inducido por un transductor piezoeléctrico. Tal esfuerzo

produce una anisotropía en la barra, con un índice de refracción a lo largo del esfuerzo (dirección  $y$ ) y otro diferente en la dirección perpendicular de tal forma que el corrimiento en fase (modulado)  $\delta(t)$  producido por el modulador fotoelástico es

$$\delta(t) = \frac{2\pi}{\lambda} (n_1 - n_0) \text{sen}(\omega t) = A(\lambda) \text{sen}(\omega t) \quad (4.1)$$

La señal que llega al detector oscila con esta fase.

Para establecer la metodología de matriz de Mueller se requiere realizar el análisis de la propagación del haz de luz a través de los elementos ópticos del sistema elipsométrico, Fig. 4.4.6.

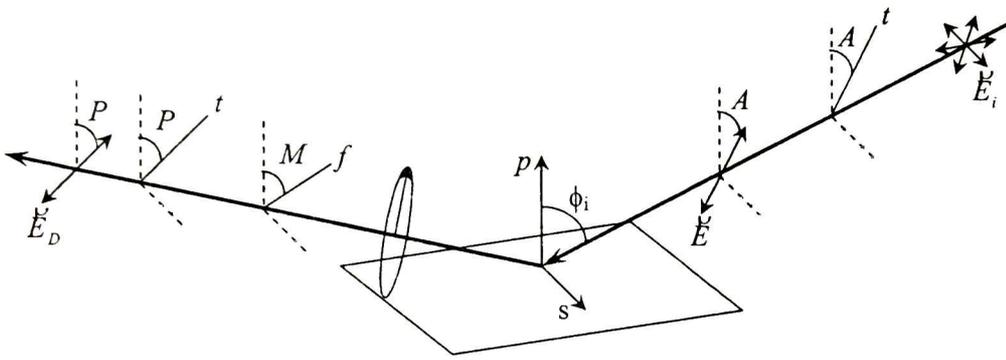


Fig. 4.4.6. Propagación del haz de luz en el sistema óptico del elipsómetro.

En la Fig. 4.4.6.,  $P$  y  $A$  son los ángulos que forman los ejes de transmisión del polarizador y analizador respecto al plano de incidencia, respectivamente. Mientras que  $M$  es el ángulo del eje ordinario del modulador respecto al plano de incidencia. Siguiendo la trayectoria del campo eléctrico  $\bar{E}_i$  del haz no-polarizado proveniente de la lámpara a través de los distintos elementos ópticos que conforman al sistema elipsométrico se obtiene el campo eléctrico que llega el detector  $\bar{E}_D$ ,

$$\bar{E}_D = M_p^{te} R(P - M) M_M^{fs} R(M) M_S^{ps} R(-A) M_A^{te} \bar{E}_i, \quad (4.2)$$

donde se ha utilizado la siguiente notación para ejes:

- $te$  - transmisión extinción
- $fs$  - rápido lento
- $ps$  - paralelo y perpendicular al ángulo de incidencia.

En la Ec. (4.2)  $M_X^{ab}$  ( $X=A,S,M,P$ ) representan las matrices de Mueller del analizador ( $A$ ), muestra ( $S$ ), modulador ( $M$ ) y polarizador ( $P$ ), en su respectivo sistema principal de ejes  $ab$  y  $R(\alpha)$  denota la matriz de rotación.

Con las mediciones de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  es suficiente para la determinación de las propiedades ópticas de películas delgadas cuando se trata de superficies especulares y, en esos casos, con las matrices de Jones se tiene una descripción adecuada del sistema bajo estudio. Sin embargo, las matrices de Jones no pueden ser empleadas cuando la superficie a analizar es depolarizante y, con esas condiciones las matrices de Mueller proveen una descripción completa de la dispersión de luz polarizada por la superficie.

Para el caso que se trata en esta tesis, además de los elementos ópticos que pueden dar lugar a desviaciones del estado de polarización, se tienen las ventanas de la celda que pueden ocasionar efectos de birrefringencia al estar sometidas a la presión del  $\text{CO}_2$  y a la presión que se aplica para fijarlas a la celda. Para tomar en cuenta efectos de anisotropía, birrefringencia de ventanas, esparsamiento y depolarización, debe considerarse la matriz de Mueller completa.

La matriz de Mueller para un sistema isotrópico (muestra) totalmente polarizado es,

$$M_{S_0} = \begin{bmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

es decir,

$$m_{11} = m_{22} = 1, m_{13} = m_{14} = m_{23} = m_{24} = m_{31} = m_{32} = m_{41} = m_{42} = 0$$

y

$$m_{21} = m_{12} = -N, m_{33} = m_{44} = C, m_{34} = S \text{ y } m_{43} = -S.$$

Las matrices de una muestra general y la matriz de rotación son,

$$M_S = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{bmatrix} \quad R(\alpha) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & \text{sen} 2\alpha & 0 \\ 0 & -\text{sen} 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

y las matrices para un polarizador y el modulador son,

$$M_P = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad M_M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \delta & \text{sen} \delta \\ 0 & 0 & -\text{sen} \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

De aquí que la intensidad de luz en el detector será

$$I_D \approx \bar{E}_D'^* \bar{E}_D = (E_{1p}^* \quad 0) \begin{pmatrix} E_{1p} \\ 0 \end{pmatrix} = |E_{1p}|^2 \quad (4.6)$$

Esto es:

$$I(\lambda, t) = I\{I_0 + I_s \text{sen} \delta(t) + I_c \cos \delta(t)\} \quad (4.7)$$

donde,

$$\begin{aligned} I_0 &= m_{11} + m_{12} \cos 2A + m_{13} \text{sen} 2A, \\ I_c &= (m_{31} + m_{32} \cos 2A + m_{33} \text{sen} 2A) \cos 2M - (m_{21} + m_{22} \cos 2A + m_{23} \text{sen} 2A) \text{sen} 2M \\ I_s &= m_{41} + m_{42} \cos 2A + m_{43} \text{sen} 2A, \end{aligned} \quad (4.8)$$

Es decir, realizando mediciones en las siguientes 8 configuraciones,  $C_j = (A, M)$ .

$$C_1 = (0^\circ, -45^\circ), C_2 = (0^\circ, 0^\circ),$$

$$C_3 = (0^\circ, +45^\circ), C_4 = (0^\circ, 90^\circ),$$

$$C_5 = (+45^\circ, -45^\circ), C_6 = (-45^\circ, 0^\circ),$$

$$C_7 = (+45^\circ, +45^\circ) \text{ y } C_8 = (+45^\circ, 90^\circ),$$

Se obtienen 16 espectros, 12 de los cuales son independientes y corresponden a  $I_{s1}, I_{c1}, I_{s2}, I_{c2}, I_{s3},$

$I_{c3}, I_{s4}, I_{c4}, I_{c5}, I_{c6}, I_{c7}$  e  $I_{c8}$ , y cumplen el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} I_{s1} m_{11} - I_{s1} m_{13} - m_{41} + m_{43} &= 0, \\ I_{c1} m_{11} - I_{c1} m_{13} - m_{31} + m_{33} &= 0, \\ I_{s2} m_{11} + I_{s2} m_{12} - m_{41} - m_{42} &= 0, \\ I_{c2} m_{11} + I_{c2} m_{12} - m_{31} - m_{32} &= 0, \\ I_{s3} m_{11} + I_{s3} m_{13} - m_{41} - m_{43} &= 0, \\ I_{c3} m_{11} + I_{c3} m_{13} - m_{31} - m_{33} &= 0, \\ I_{s4} m_{11} - I_{s4} m_{12} - m_{41} + m_{42} &= 0, \\ I_{c4} m_{11} - I_{c4} m_{12} - m_{31} + m_{32} &= 0, \\ I_{c5} m_{11} - I_{c5} m_{13} + m_{21} - m_{23} &= 0, \\ I_{c6} m_{11} + I_{c6} m_{12} - m_{21} - m_{22} &= 0, \\ I_{c7} m_{11} + I_{c7} m_{13} + m_{21} + m_{23} &= 0, \\ I_{c8} m_{11} - I_{c8} m_{12} + m_{21} - m_{22} &= 0. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (4.8) con  $m_{11}=1$  se obtienen los espectros para 12 de los 16 elementos de la matriz de Mueller de la muestra bajo estudio.

En elipsometría estándar se realizan mediciones en la configuración  $C_3$  sobre muestras en volumen y adicionalmente la configuración  $C_7$  en muestras donde  $\Psi$  es cercano o mayor a  $45^\circ$ , lo cual ocurre en películas transparentes sobre sustratos altamente reflejantes (e.g. silicio).

#### 4.4.5. Análisis de datos

Una vez realizada la adquisición de los datos ópticos, el siguiente paso es la construcción de un modelo del material bajo estudio; en el modelo se incluyen las capas de las que consta el material y, puede ser tan complejo como se requiera. Enseguida se incluyen sus espesores y sus constantes ópticas. Si tales parámetros no se conocen, deben considerarse valores aproximados de éstos o bien utilizar alguna relación de dispersión apropiada. Posteriormente se generan los espectros ópticos utilizando las ecuaciones de Fresnel a partir del modelo y se comparan con los datos experimentales. Si los valores iniciales de los parámetros desconocidos no son los adecuados, el algoritmo de regresión arroja valores erróneos y, entonces hay que reiniciar el proceso cambiando tales valores iniciales o modificar el modelo. En la Fig. 4.4.7 se muestra un esquema del proceso de análisis de datos.

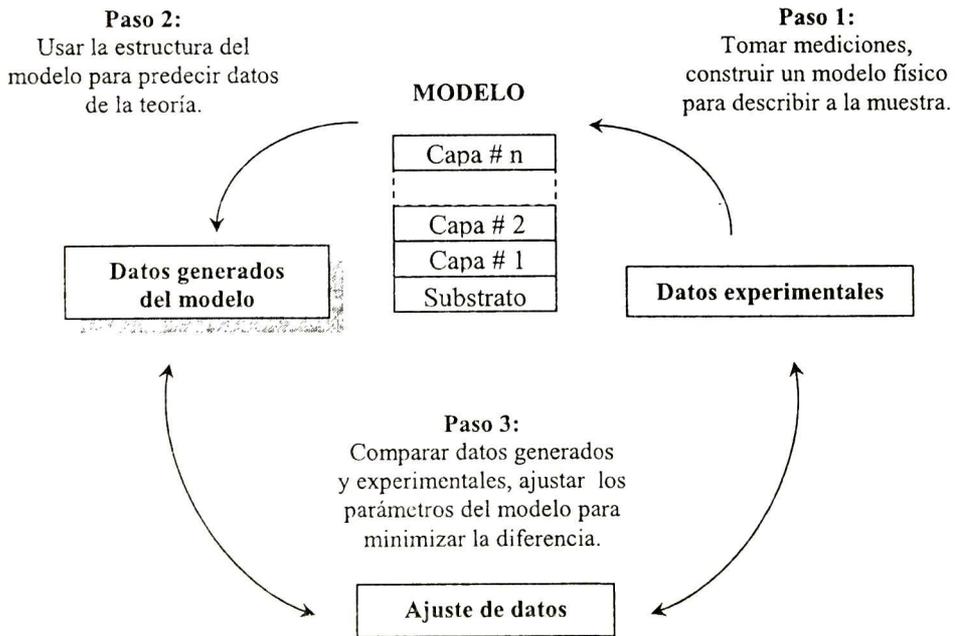


Fig. 4.4.7. Esquema general para el análisis de datos ópticos espectroscópicos.

Los software estándar para el análisis de datos se basan en el error cuadrático medio (MSE) para cuantificar la diferencia entre los datos generados por el modelo y los experimentales y, en particular, los algoritmos Levenberg-Marquardt son utilizados para minimizar el valor del MSE.

# CAPÍTULO 5

## Resultados y discusión

### 5.1. Análisis de las muestras ZnO:M, con M: Ag, Al, Sb y Sn.

#### 5.1.1. Mediciones por Reflexión y Transmisión.

La homogeneidad de las muestras puede elucidarse cualitativamente a partir de sus espectros de  $R$  y  $T$ , midiendo en diferentes regiones. En la Figura 5.1.1 se muestran espectros de  $R$  y  $T$  de dos regiones diferentes para cada una de las muestras analizadas.

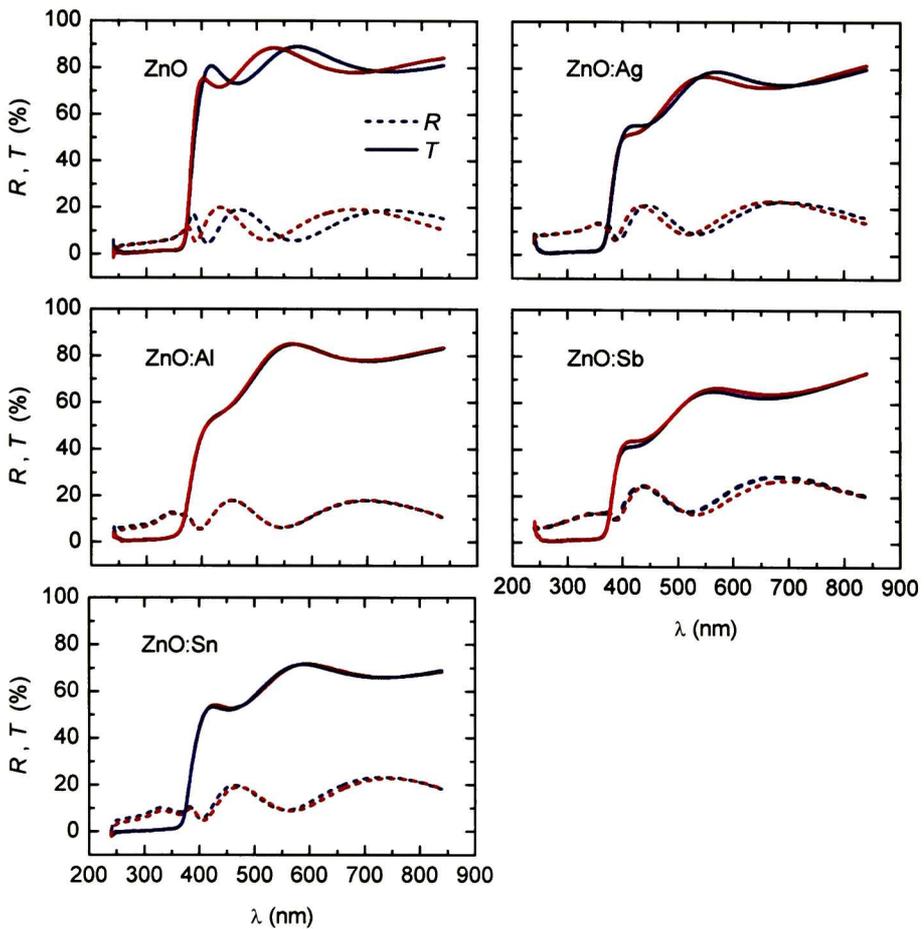


Fig. 5.1.1. Espectros de  $R$  y  $T$  de todas las muestras para dos regiones diferentes de cada una.

El corrimiento de máximos y mínimos en los espectros indica que el espesor de la muestra en cuestión cambia dependiendo de la región de la muestra en que se mide. Cuanto

más se desplazan los espectros hacia mayores longitudes de onda, mayor es el espesor de la muestra, y mientras mayor sea la amplitud de las oscilaciones de los espectros de  $R$ , mayor es el índice de refracción de dicha muestra.

En la Figura 5.1.2 se muestran los espectros de  $R$  y  $T$  para todas las muestras (película/substrato). Nótese que los espectros de  $R$  para las muestras con iones metálicos se encuentran desplazados hacia menores longitudes de onda, lo que indica que las películas correspondientes son menos gruesas respecto a la muestra de ZnO.

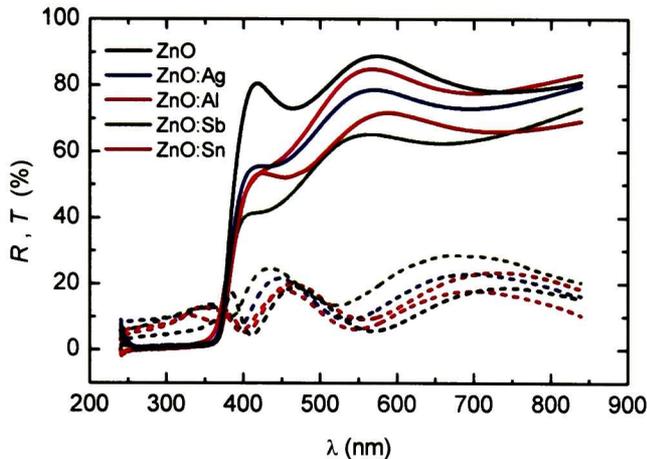


Fig. 5.1.2. Espectros de  $R$  y  $T$  de todas las muestras.

Los espectros de  $T$  para las muestras con iones metálicos muestran una disminución abrupta de  $T$  alrededor de los 400 nm, lo cual es principalmente debido a la capa de ZnO sin dopar. Para la muestra sin dopar se tiene una  $T$  máxima alrededor del 90%, y claramente la implantación de iones tiene un efecto sobre la  $R$  y  $T$  de la muestra. Las oscilaciones en estos espectros son debidas a interferencia de los haces reflejados en las interfaces aire/película y película/substrato en la cara superior, y no a efectos de absorción ya que la posición de máximos (mínimos) en  $R$  se corresponde con la posición de mínimos (máximos) en  $T$ .

En la literatura se encuentra que el borde de absorción del ZnO se encuentra alrededor de los 3.5 eV; en éste caso la absorción se encuentra entre 3.26 y 3.35 eV (370-380 nm) como puede apreciarse en la Figura 5.1.2.

### 5.1.2. Mediciones Elipsométricas.

Sobre las muestras ZnO:M se realizaron mediciones de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) para obtener perfiles de penetración de los iones metálicos a través del espesor de la capa de ZnO, los cuales se muestran en la Fig. 5.1.3.

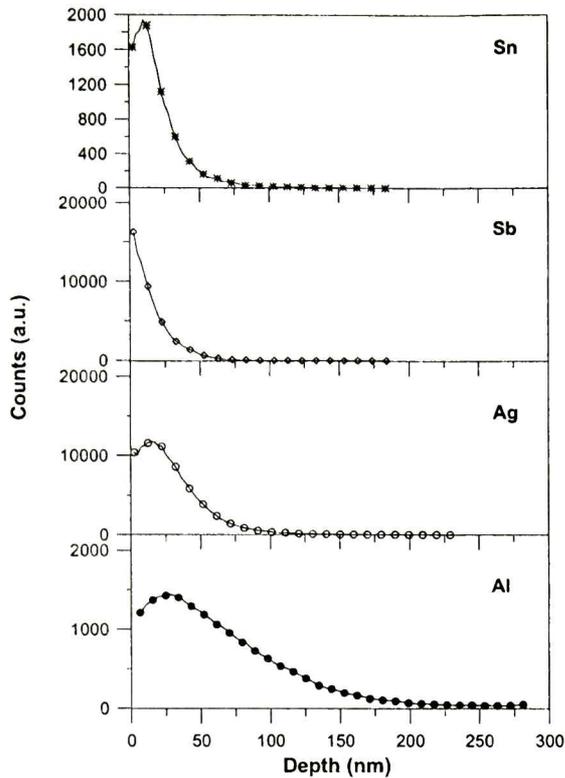


Fig. 5.1.3. Perfiles de penetración por SIMS.

En la Fig. 5.1.3 se muestra en el eje de las abscisas la profundidad de penetración de los iones metálicos en la matriz de ZnO y, en el eje de las ordenadas se muestra la concentración de éstos. De acuerdo a la Fig. 5.1.3, los iones de aluminio son los que penetraron más y la mayor cantidad de éstos se encuentra hasta una profundidad de ~160 nm, mientras que para el resto de los iones metálicos, la mayoría se encuentra hasta los 50-70 nm. Estos resultados por SIMS son de gran utilidad para la construcción del modelo físico que se proponga para la descripción de los espectros elipsométricos (EE).

En la Fig. 5.1.4 se presentan los EE y sus mejores ajustes para la muestra de ZnO a los ángulos de incidencia de 60, 65, y 70°. Pueden apreciarse claramente las oscilaciones de interferencia a energías menores a los 3.3 eV, energía cercana al ancho de banda prohibida del ZnO. Los espectros de ajuste fueron obtenidos al considerar el sistema físico aire/rugosidad/ZnO/vidrio mostrado en la Fig. 5.1.5(a). La rugosidad fue modelada con la expresión de medio efectivo de Bruggeman [34], compuesta de una mezcla de aire y ZnO con fracciones de volumen de 50%-50%. La función dieléctrica efectiva de la película de ZnO fue representada por una expresión que es una generalización de la expresión de Lorentz para el oscilador armónico, patentada por SCI (Scientific Computing International) [44] y que es consistente con las relaciones de Kramers-Kroning, considerando dos osciladores. Cabe

mencionar que en todos los casos los ajustes de los EE se realizan de manera simultánea para los tres ángulos de incidencia. El espesor obtenido para la película de ZnO fue de 277 nm y una rugosidad de 15.5 nm. Las constantes ópticas del ZnO obtenidas se discuten más adelante,

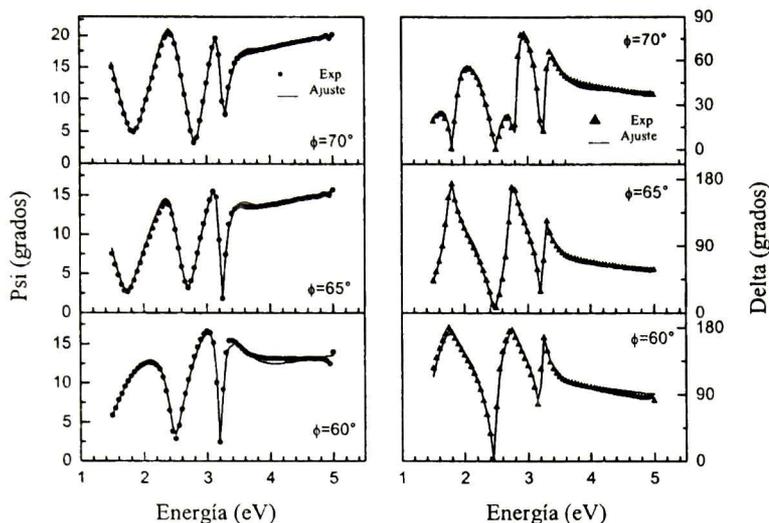


Fig. 5.1.4. Espectros elipsométricos y su mejor ajuste para la muestra de ZnO.

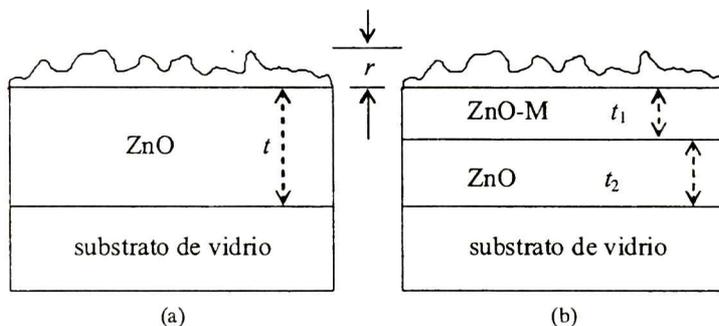


Fig. 5.1.5. Modelo de capas usado para el análisis de los espectros elipsométricos para (a) muestra de ZnO, (b) muestra de ZnO: Metal.

En la Fig. 5.1.6 se presentan los EE para las muestras de ZnO: Metal para un ángulo de incidencia de  $65^\circ$ . Puede notarse que estos espectros presentan diferencias significativas al compararlos con los de la Fig. 5.1.4 para  $\phi=65^\circ$ . Estas diferencias son más marcadas para las muestras con iones de Ag, Sb y Sn, ya que las oscilaciones de interferencia se ven bastante amortiguadas. Estas diferencias en los espectros de las muestras con iones metálicos respecto a los de la muestra de ZnO, son indicativas de que la respuesta óptica es diferente para cada una de ellas.

Considerando que los iones metálicos no penetran a través de todo el espesor de la película de ZnO, (Fig. 5.1.3), el sistema óptico considerado para describir los EE consiste de

dos capas y una superficie rugosa; los iones metálicos penetran una cierta profundidad en una región superficial del ZnO. Lo anterior se representa en la Fig. 5.1.5(b) La capa ZnO:M es la que contiene solamente los iones implantados, quedando una capa de ZnO sin dopar más cercana al sustrato. Entonces, los parámetros desconocidos en este caso son el valor de la rugosidad  $r$  y los espesores  $t_1$  y  $t_2$ . Las constantes ópticas para la capa de ZnO se fijaron a aquellas obtenidas del ajuste de datos de la Fig. 5.1.4. Para el caso de la capa ZnO:M, la función dieléctrica efectiva fue representada por la expresión generalizada de Lorentz ya comentada [44]. En la Fig. 5.1.6 es notorio que este modelo de dos capas describe adecuadamente los EE de las muestras implantadas. Los espesores y rugosidad obtenidos se presentan en la Tabla 1.1, así como los valores estimados del grosor de la capa que contiene la mayor cantidad de iones metálicos de acuerdo a los perfiles de penetración por SIMS..

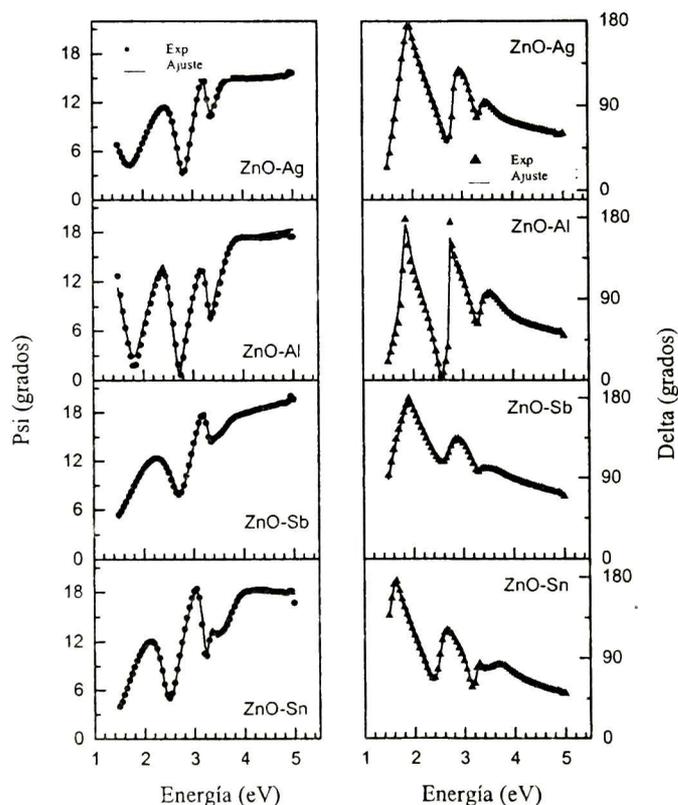


Fig. 5.1.6. Espectros elipsométricos a un ángulo de incidencia de  $65^\circ$  para las muestras con iones implantados.

En la Fig. 5.1.7 se presentan las constantes ópticas efectivas, índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) de las muestras ZnO y ZnO:M obtenidas del análisis de los EE. Los espectros de  $n$  y  $k$  concuerdan bastante bien con los datos reportados para cristales y

películas delgadas de ZnO. En particular, el incremento abrupto en  $n$  y  $k$  alrededor de la banda de energía prohibida corresponde a transiciones de tipo excitónico [45,46].

Tabla 5.1.1. Valores de espesores y de  $E_g$  obtenidos de los ajustes.

Muestra	$r$ (nm)	$t_1$ (nm)	$t_2$ (nm)	$t_1$ (estimado de los perfiles por SIMS)	$E_g$ (eV)
ZnO	15.5	-----	277	0	3.33
ZnO-Ag	7.9	51	197	75	3.13
ZnO-Al	14.1	136	131	150	3.45
ZnO-Sb	9.8	41	203	50	2.99
ZnO-Sn	18	45	240	70	3.31

Para las muestras ZnO:M,  $n$  y  $k$  también muestran un incremento alrededor de la banda de energía prohibida, pero a diferencia de la muestra ZnO su forma es más ancha y la posición del máximo varía. Este ensanchamiento debe estar relacionado con la pérdida de cristalinidad de la matriz de ZnO después de la implantación de los iones. Nótese que el índice de refracción de las muestras con antimonio y estaño incrementa en la región visible, respecto a las otras muestras.

A partir de los espectros de  $k$  que se muestran en la Fig. 5.1.7 (b), se calculó el coeficiente de absorción  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , y se graficó  $\alpha^2$  como función de la energía. El valor de  $E_g$  se determinó al ajustar la parte lineal de cada espectro como se muestra en la Fig. 5.1.7 (c). Puede observarse que hay un corrimiento del valor de energía  $E_g$  hacia menores energías para las muestras con iones de estaño, plata y antimonio, así como un cambio hacia mayor energía para la muestra con iones de aluminio. La reducción de  $E_g$  en la muestra ZnO:Ag y su ensanchamiento en la muestra ZnO:Al, ha sido reportado previamente en películas depositadas por rf magnetron sputtering utilizando  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  como fuentes de dopamiento [47,48]. En la Tabla 5.1.1 se reporta el valor de la energía  $E_g$  calculado,

Es posible considerar un modelo mucho más elaborado, el cual sería constituido por más capas para describir el gradiente en concentración de iones metálicos a través del espesor de la muestra de manera similar a como se obtuvo por el análisis de SIMS. Sin embargo, con el modelo simple que se ha considerado fue posible reproducir apropiadamente todas las características de los EE, Fig. 5.1.6. Además, los espesores de las capas ZnO:M obtenidos del análisis elipsométrico, Tabla 5.1.1, concuerdan con la profundidad de penetración de los iones, Fig. 5.1.3.

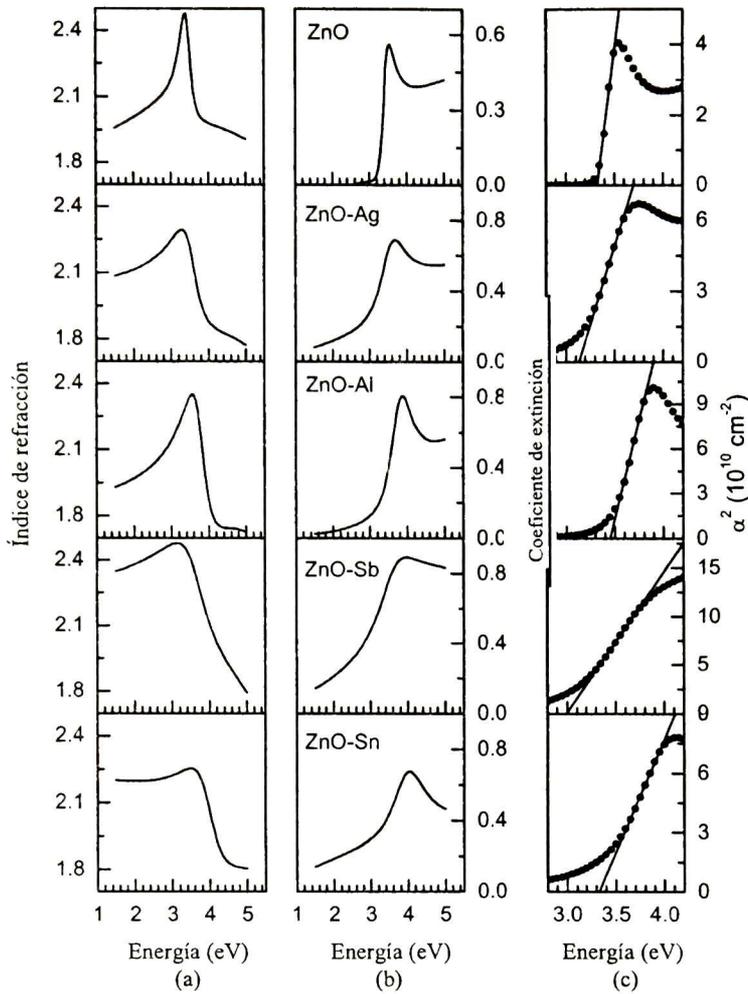


Fig.5.1.7. Espectros de las constantes ópticas de (a) capa sin dopar y (b) capa con iones metálicos. (c) determinación del valor  $E_g$ .

### 5.1.3. Difracción por Rayos X.

Se obtuvieron también difractogramas de todas las muestras, los cuales se presentan en la Fig. 5.1.8. Obsérvese que se registran picos de difracción en las direcciones (103), y uno bastante intenso en la dirección (002), correspondientes a la fase tipo wurtzita del ZnO. La intensidad alta de este pico indica que el crecimiento de las películas está orientado a lo largo del eje cristalino  $c$  de la estructura tipo wurtzita.

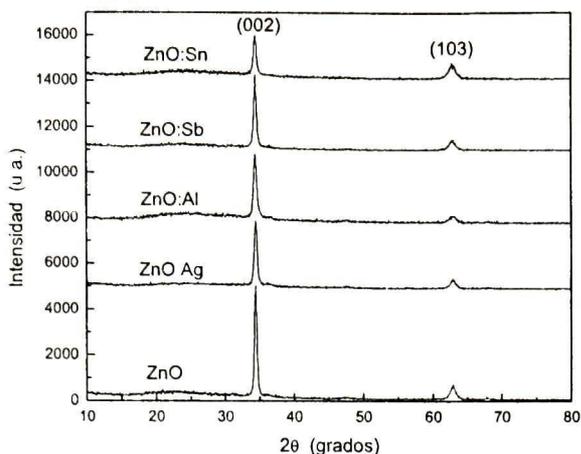


Fig. 5.1.8. Difractogramas por rayos X para todas las muestras analizadas.

La implantación de iones tiene un efecto sobre las cristalinidad de las muestras, como puede elucidarse en la Fig. 5.1.9 con el pico en  $2\theta = 34$  grados.

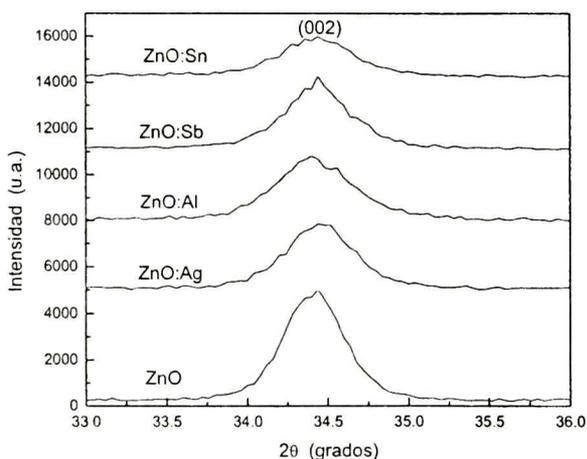


Fig. 5.1.9. Ampliación de los difractogramas en la dirección (002).

Obsérvese que la intensidad del pico en la dirección de difracción (002) disminuye, y el ancho medio FWHM (Full Width Half Maximum) aumenta después de la implantación de los iones metálicos. Esto es indicativo de una variación del tamaño de cristalito o un cambio en la cristalinidad de las muestras. Lo cual puede ser debido al daño causado por el proceso mismo de implantación y depende del tipo de ión metálico. Entiéndase por cambio en la cristalinidad, solamente al hecho de que el tamaño de cristalito cambia.

Esto influye sobre los parámetros de red del ZnO y, esto a su vez, en el traslape de las funciones de onda atómicas, lo que provoca variaciones en la separación entre las bandas de conducción y de valencia y por consiguiente en los valores de la banda de energía

prohibida. En la Tabla 5.1.2 se muestran los valores de tamaño promedio  $P$  de cristalito, para lo cual se aplicó la fórmula de Scherrer, Ec. (5.1), considerando la dirección de difracción (002)

$$P = (k\lambda) / \beta \cos\theta \quad (5.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X (1.5406Å),  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $\beta$  es el valor FWHM y  $k$  es una constante de proporcionalidad y su valor generalmente se toma como uno.

Tabla 5.1.2. Parámetros utilizados en el cálculo del tamaño de cristalito.

Muestra	2θ (grados)	FWHM (grados)	T. cristalito (nm)
ZnO:Sn	34.432	0.5374	17.2
ZnO:Sb	34.437	0.4933	18.7
ZnO:Al	34.413	0.5767	16.0
ZnO:Ag	34.449	0.5001	18.5
ZnO	34.412	0.4528	20.4

La disminución de cristalinidad está relacionada con la conductividad de las muestras, aunque los defectos intersticiales (posiciones de átomos de zinc) o vacancias de oxígeno son los principales factores relacionados con la conductividad de muestras de ZnO sin dopar. Entonces la conductividad de las muestras se deriva de las desviaciones estequiométricas, ya sea por exceso de iones metálicos y/o vacancias de oxígeno.

La movilidad Hall esta relacionada con la dispersión por impurezas ionizadas y dispersión por fronteras de grano, aunque es aceptado que la dispersión de los portadores de carga por fronteras de grano es el efecto predominante y muy significativo en la conductividad eléctrica de películas de ZnO cuando el tamaño de grano es pequeño. En este sentido, es de esperar que la conductividad de las muestras disminuya con la implantación de los iones metálicos.

#### 5.1.4. Conclusiones y comentarios.

Por medio de elipsometría espectroscópica se determinaron las propiedades ópticas de películas nanocristalinas de ZnO dopadas con iones metálicos de Al, Ag, Sb, and Sn por implantación iónica, tales como  $n(\lambda)$  y  $k(\lambda)$ , espesor, así como la posición de la banda de energía prohibida. Con el uso del modelo **aire/rugosidad/ZnO-M (capa 1)/ZnO (capa 2)/vidrio** para las películas dopadas, y utilizando una forma generalizada de la expresión del

oscilador armónico de Lorentz para la función dieléctrica efectiva del ZnO, todas las características de los espectros elipsométricos pudieron ser descritas adecuadamente.

Además de afectar la cristalinidad de las películas de ZnO, la implantación de los iones metálicos afectó apreciablemente el ancho de la banda de energía prohibida, su índice de refracción y coeficiente de extinción en la región visible. Se encuentra que la energía  $E_g$  de las películas de ZnO incrementa con el dopaje con iones de Al, y decrece con dopajes de iones de Ag, Sb, y Sn. A su vez, el índice de refracción de las películas de ZnO en la región espectral del visible incrementa con el dopaje con iones de Sb y Sn, mientras que decrece con el dopaje de iones de Al.

## 5.2. Análisis de las muestras Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.2.1. Mediciones por Reflexión y Transmisión

En la Fig. 5.2.1 se presentan espectros de  $R$  y  $T$  de las muestras analizadas; las muestras se denotan como 3x1, 3x3 y 3x6, indicando los tres alambres de oro de 0.5 mm de diámetro y 1, 3 y 6 mm de longitud, respectivamente.

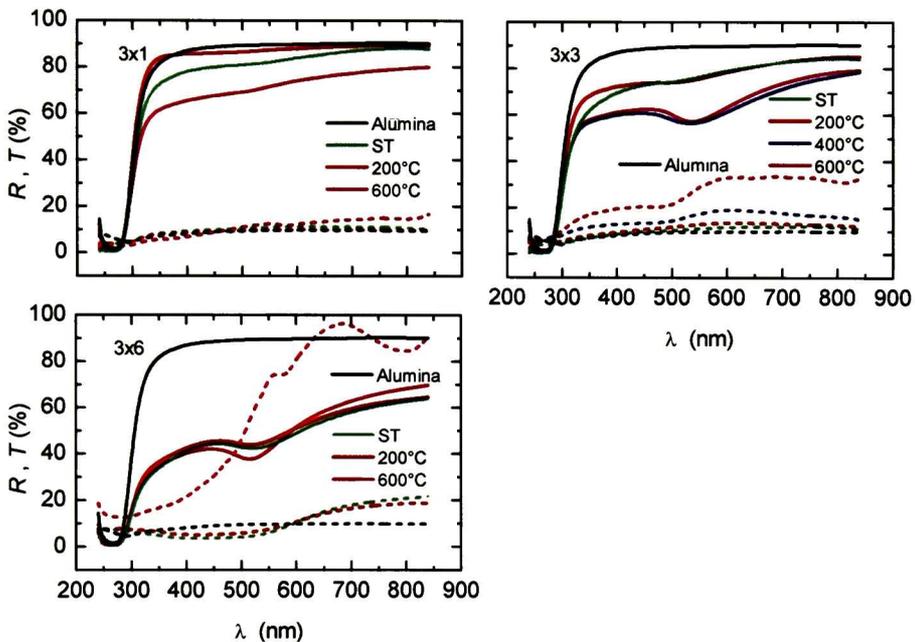


Fig. 5.2.1. Espectros de  $R$  y  $T$  para las diferentes muestras.

Puede observarse en la Fig. 5.2.1 que los espectros de transmisión presentan una banda de absorción entre 500 y 550 nm, la cual es debida a la resonancia de plasmón superficial de las partículas de oro en la matriz de alúmina; éste efecto de absorción se hace más notorio con mayor contenido de oro. De los espectros de  $R$  y  $T$  de la muestra 3x3 se aprecia que la banda de absorción se hace un tanto más aguda a 400 y 600°C, lo cual está relacionado con el tamaño de las partículas de oro; a mayor tamaño de partícula la banda será más aguda. Además, nótese que el valor mínimo de transmitancia en esta región de absorción cambia de posición hacia longitud de onda mayor ( $\sim 530$ nm), respecto a la muestra sin tratamiento (ST) y la tratada a 200°C, indicando también que el tamaño de partícula incrementa. De aquí, estudiando de las características espectrales de la banda de absorción puede obtenerse información sobre aspectos físicos de las partículas como tamaño y/o concentración de estas en la muestra.

Por otra parte, dado que las películas están depositadas sobre sustrato de vidrio y fueron tratadas a 600°C, el sustrato se reblandeció, ocasionando la probable difusión de especies entre el vidrio y las películas. Sin embargo, de mayor importancia para las mediciones ópticas es la pérdida de superficies planas en el sustrato debido al tratamiento. Lo anterior dificulta (o hace imposible en algunos casos) alinear correctamente la muestra para adquirir los espectros ópticos, ya sean de  $R$  y  $T$  o elipsométricos. De hecho, la alta reflectancia de la muestra 3x6 tratada a 600 °C en la Fig. 5.2.1, se debe a un efecto de focalización del haz por la superficie cóncava de la muestra reblandecida.

### 5.2.2. Mediciones elipsométricas

Las muestras se midieron a tres ángulos de incidencia: 59, 62 y 65°. A continuación se presentan los espectros Delta y Psi y su mejor ajuste para aquellas muestras cuya planaridad óptica fueron adecuadas. En primer lugar se modelaron los espectros elipsométricos para la muestra de alúmina sola y, posteriormente, los datos para las muestras con diferente contenido de oro y temperatura de tratamiento.

Para el análisis de los espectros elipsométricos se consideró un sistema físico del tipo aire/Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/vidrio en el que la película consiste de partículas metálicas esféricas de Au inmersas en una matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con función dieléctrica dada por la expresión de Maxwell-Garnett presentada en el Cap. 3. De este modo es posible conocer la fracción de volumen ocupado por las partículas de oro. La función dieléctrica de las partículas de Au ( $\epsilon_p$ ) fue representada por la expresión de Lorentz-Drude considerando cuatro osciladores y fijando la energía central del primero de ellos en cero.

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} \left( 1 + \sum_j \frac{A_j}{E_{center j}^2 - E^2 + iE\nu_j} - \frac{\omega_p^2}{E(E + i\nu)} \right), \quad (5.1)$$

donde  $A_j$ ,  $\nu_j$ , y  $E_{center j}$  son la amplitud, frecuencia de colisión, y energía central del  $j$ -ésimo oscilador, respectivamente.

La ecuación (5.1) se aplica para el material en bulto, pero cuando se trata de nanopartículas, la frecuencia de colisión  $\nu = 1/\tau = 1/\tau_B$  es modificada;  $\tau_B$  es el tiempo de relajación del electrón en el material en bulto, y se relaciona con el tiempo de relajación del electrón en nanopartículas  $\tau_p$  como

$$\tau_p^{-1} = \tau_B^{-1} + \nu_F / a, \quad (5.2)$$

donde  $\nu_F = 1.39 \times 10^8$  cm/seg es la velocidad de Fermi y  $\tau_B = 10 \times 10^{-14}$  seg es el tiempo de relajación del electrón para el oro en bulto y  $a$  es el diámetro de partícula.

En la Fig. 5.2.2 se presentan los espectros Delta y Psi y su mejor ajuste para una película de alúmina sobre vidrio a tres ángulos de incidencia. Los tres espectros se ajustan simultáneamente para eliminar correlación entre los parámetros de ajuste y así tener una mayor confiabilidad en los resultados. El modelo de capas utilizado es aire/alúmina/vidrio y la función dieléctrica de la alúmina fue representada con el modelo de SCI para materiales transparentes y que es similar al de Sellmeier. El espesor resultante del ajuste fue de 125.7 nm.

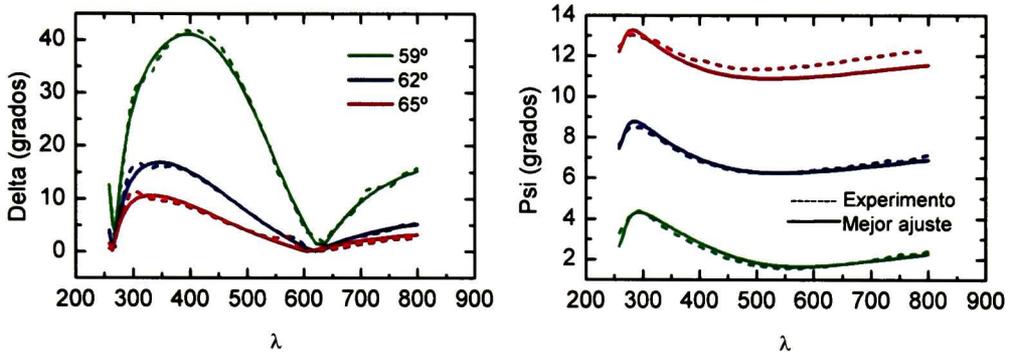


Fig. 5.2.2. Espectros elipsométricos para una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre vidrio.

En la Fig. 5.2.3 se muestran los espectros elipsométricos para las muestras 3x1 – ST y 3x1 – 600°C a dos ángulos de incidencia.

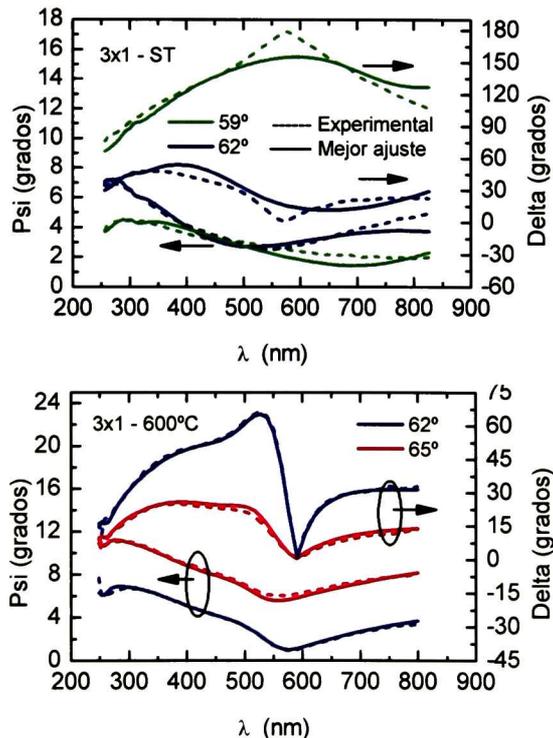


Fig. 5.2.3. Espectros elipsométricos para la muestra 3x1 – ST y 3x1 – 600 °C.

En la Fig. 5.2.4 se muestran espectros elipsométricos para la muestra 3x3 – ST a dos ángulos de incidencia y espectros de  $R$  y  $T$  para las muestras 3x3 – 200°C y 3x3 – 400°C. Se incluyen los espectros de  $R$  y  $T$  para hacer notar que también es posible realizar un estudio confiable de las muestras con tan solo dos espectros para cada muestra.

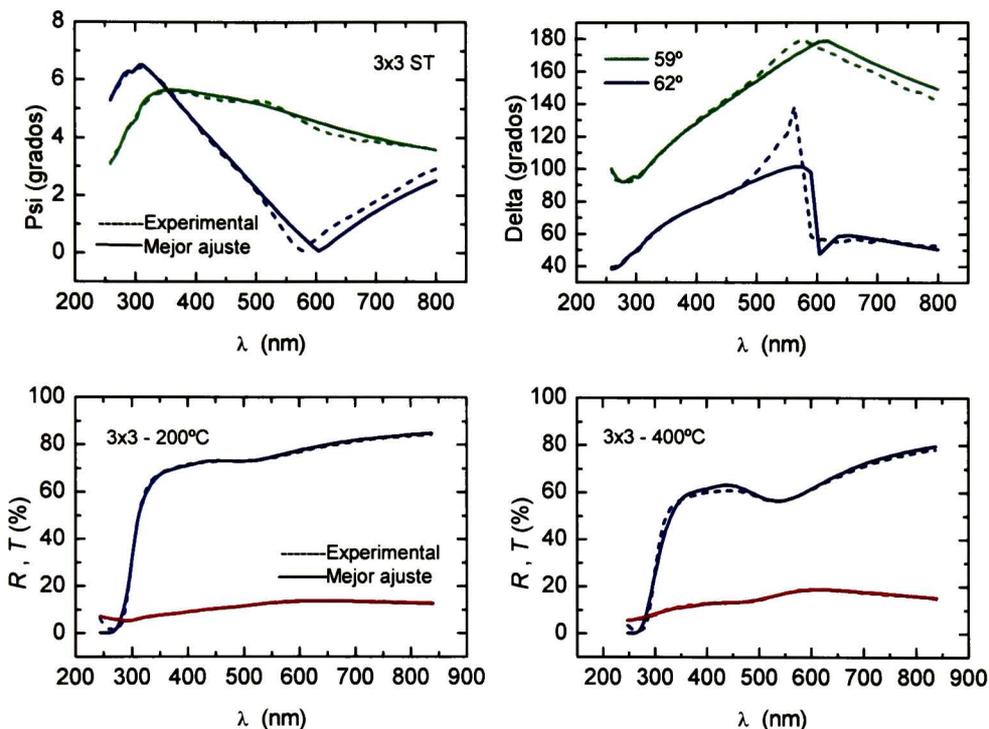


Fig. 5.2.4. Espectros de Delta y Psi para la muestra 3x3 – ST y, de  $R$  y  $T$  para las muestras 3x3 – 200°C y 3x3 – 400°C.

En la Fig. 5.2.5 se muestran los espectros elipsométricos para las muestras 3x6 – ST y 3x3 – 200°C para tres ángulos de incidencia. Los espectros de la Fig. 5.2.5 son bastante similares entre si para las dos muestras, lo que se debe principalmente a que a la temperatura de 200°C los cambios no son muy significativos. En este caso se espera que varíe la concentración de oro y tamaño de partícula.

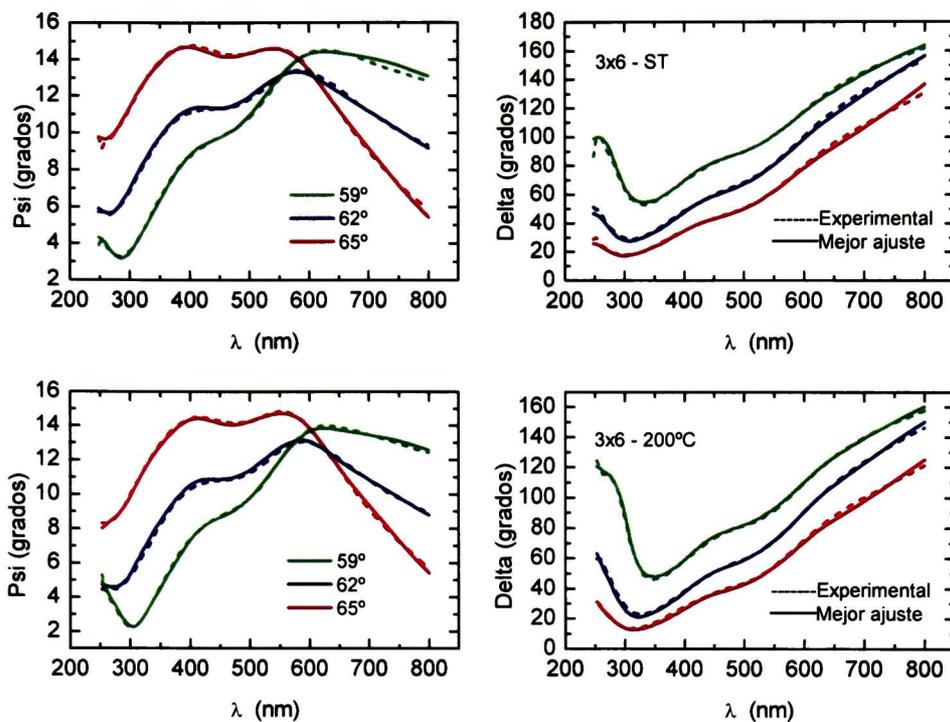


Fig. 5.2.5. Espectros elipsométricos para las muestras 3x6 – ST, 200°C.

En la Tabla 5.2.1 se muestran los valores de los parámetros de ajuste para cada una de las muestras, fracción de volumen de las partículas de oro, frecuencia de colisión del electrón en las partículas de oro, espesor de la muestra y tamaño de partícula, el cual está relacionado con el tiempo de relajación del electrón en la partícula de oro, y éste a su vez con la frecuencia de colisión por medio de la ecuación (5.2).

Tabla 5.2.1. Fracción de volumen de Au, frecuencia de colisión, espesor y tamaño de partícula.

Muestra	Frac. Vol (% Au)	Frec. Col. (eV)	Espesor (nm)	a(nm)
3x1 – ST	4.45	7.220	81.5	0.8
3x1 – 600°C	4.75	3.890	83.7	1.5
3x3 – ST	5.99	4.380	81.3	1.3
3x3 – 200	3.58	0.952	82.7	6.0
3x3 – 400	9.99	0.750	57.3	7.7
3x6 – ST	14.94	0.515	106.7	11.2
3x6 – 200	9.42	0.470	115.7	12.2

El análisis óptico que se hizo de las muestras Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permitió determinar el tamaño de partícula y, por la dificultad de analizar las muestras tratadas a 600°C no se cuentan con los datos de tamaño de partícula para ésta temperatura.

Es importante mencionar que parece haber ciertas irregularidades con algunos valores de fracción de volumen de Au y espesor de la muestra. Dado que las muestras fueron obtenidas por la técnica de co-sputtering, es de esperar que éstas no sean muy homogéneas tanto en espesor como en composición. Los sustratos son cortados en tamaño de 1x2 cm y se colocan en la cámara de sputtering; a continuación a cada una de las muestras se le da diferente tratamiento térmico. El espesor de la muestra debe variar en función de su posición del sustrato dentro de la cámara de sputtering.

En general, la fracción de volumen debe aumentar con el tratamiento térmico; éste provoca un incremento en el tamaño de partícula, que da lugar a que se detecte más oro en la zona de medición. El incremento en el tamaño de partícula se debe a la aglomeración de pequeñas partículas para formar una de mayor tamaño.

### 5.2.3. Micrografías por TEM y difracción por rayos X.

Se obtuvieron también micrografías por TEM (Transmission electron microscopy) de las muestras, en las que se aprecia como cambia el tamaño de partícula y su concentración con el contenido de oro en el blanco y tratamiento térmico posterior, Fig. 5.2.6.

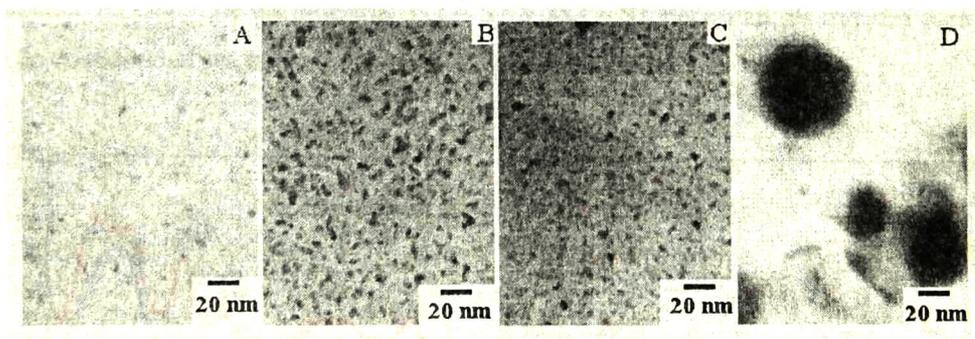


Fig. 5.2.6. Micrografías por TEM de películas de Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (A) 3x1-ST, (B) 3x3-ST, (C) 3x6-ST y (D) 3x6-600°C.

Los tamaños de partícula mostrados por las micrografías de TEM concuerdan en gran medida con los valores de tamaño obtenidos del análisis óptico de las muestras, lo que pone de manifiesto que la técnica óptica es adecuada para estudiar aspectos estructurales de las muestras.

En la Fig. 5.2.7 se muestran los valores de tamaño promedio de partícula con el tratamiento térmico, en base a las micrografías de TEM.

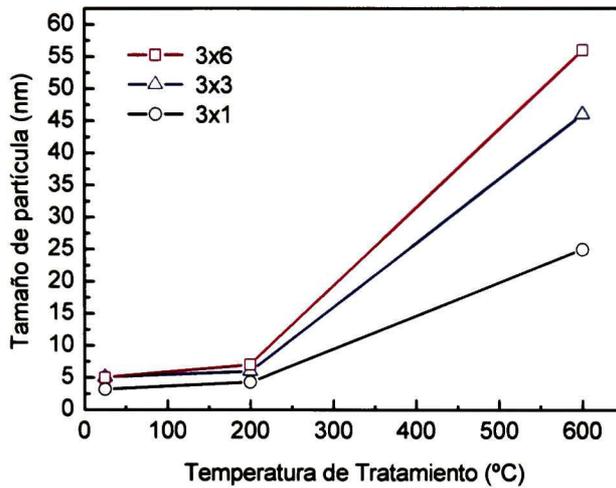


Fig. 5.2.7. Tamaño promedio de las partículas de Au.

En la Fig. 5.2.8 se presentan difractogramas de rayos X para las tres muestras que se indican, sin y con tratamiento térmico. A partir de esta figura se puede notar que la cristalinidad de las muestras cambia de manera significativa con el contenido de oro y la temperatura de tratamiento. Nótese que aun sin el tratamiento térmico, la muestra 3x6 – ST es muy cristalina, en tanto que las muestras 3x1 – ST y 3x3 – ST necesitan ser tratadas para que el grado de cristalinidad sea mayor, 3x1 – 200°C y 3x3 – 600°C.

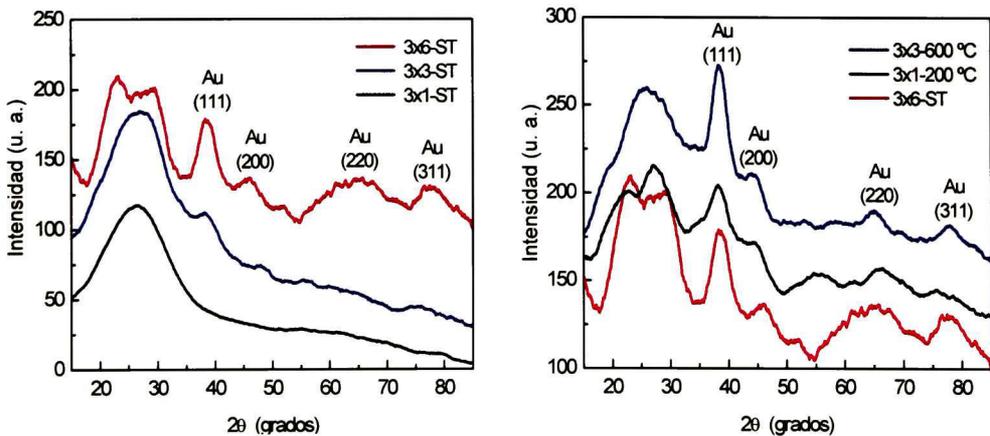


Fig. 5.2.8. Difractogramas de rayos X.

#### 5.2.4. Espectros de $R$ y $T$ generados por el modelo.

Con el propósito de conocer el efecto de los diferentes parámetros de interés sobre los espectros de  $R$  y  $T$  del sistema compuesto por nanopartículas de Au en  $Al_2O_3$ , se generaron espectros utilizando el modelo antes descrito. Los parámetros considerados fueron la fracción de volumen, frecuencia de colisión -relacionada con el tamaño de partículas, Ec. (5.2), y su forma.

En la Fig. 5.2.9 se presenta el efecto al variar la fracción de volumen, con frecuencia de colisión de 0.925 eV (6 nm tamaño de partícula esférica) y espesor de película de 83 nm. Resulta claro que la absorción aumenta con el contenido de Au a tal grado que la transición electrónica alrededor de los 400 nm se hace notoria.

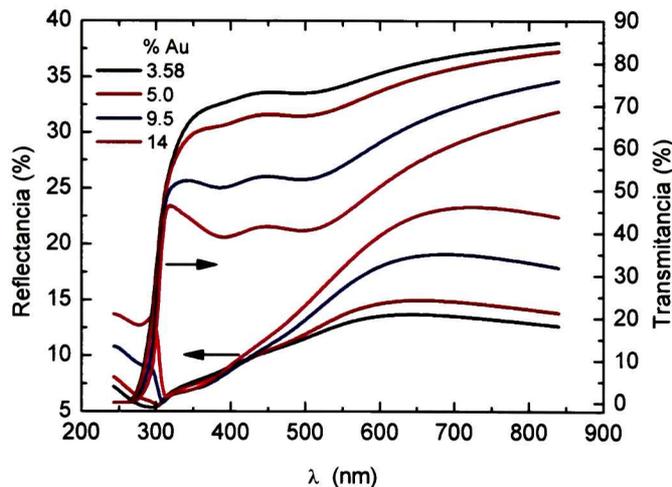


Fig. 5.2.9. Espectros de  $R$  y  $T$  al variar %Au.

En la Fig. 5.2.10 se muestran espectros de  $R$  y  $T$  generados por el modelo, variando solamente la frecuencia de colisión del electrón, fracción de volumen 3.58 %. Es notorio que la banda por absorción debida a la resonancia de plasmón se hace más aguda e intensa al disminuir la frecuencia de colisión y por tanto incrementar el tamaño de partícula. Nótese que hasta ahora no se ve afectada la posición de la banda de absorción (~500 nm) si cambia la concentración de oro y el tamaño de partícula

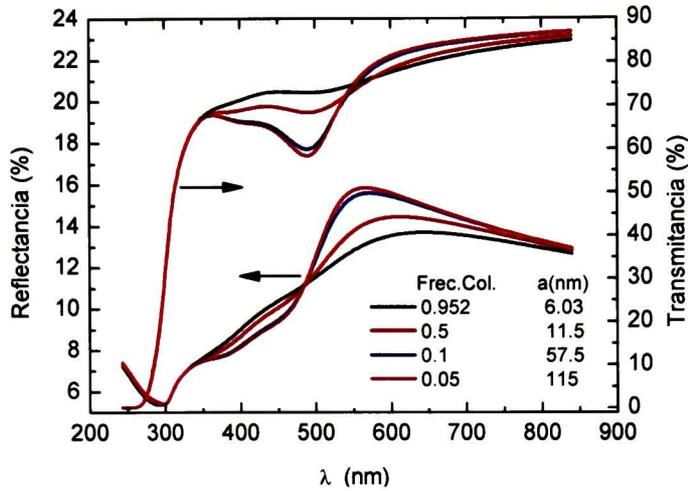


Fig. 5.2.10. Espectros de  $R$  y  $T$  al variar la frecuencia de colisión.

En la Fig. 5.2.11 se muestran espectros de  $R$  y  $T$  generados por el modelo, variando solamente el factor depolarizante o factor de forma, Cap. 3. Como principal efecto se observa que la posición espectral de la banda de absorción por resonancia de plasmón cambia con la forma de la partícula.

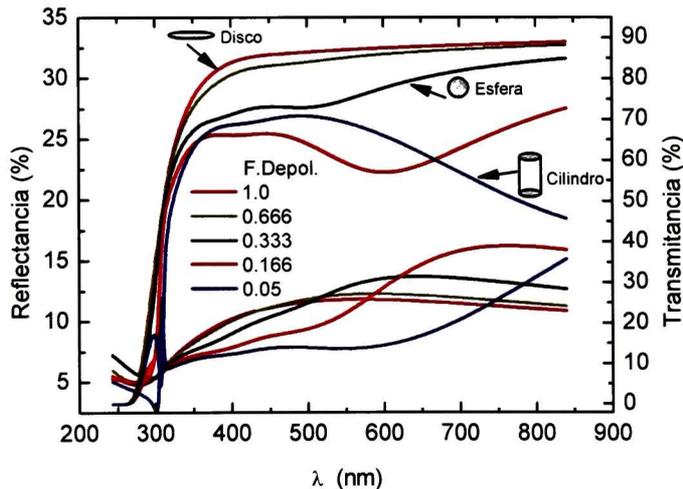


Fig. 5.2.11. Espectros de  $R$  y  $T$  al variar el factor depolarizante.

### 5.2.5. Conclusiones y comentarios.

Con el presente estudio fue posible determinar la respuesta óptica de nanopartículas de oro en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  así como parámetros microestructurales mediante el análisis de los datos elipsométricos y de  $R$  y  $T$ . Utilizando la expresión de Maxwell-Garnett se obtiene la fracción de volumen ocupada por las partículas y es posible estudiar el efecto de la forma de las partículas a través del factor depolarizante. Representando la función dieléctrica del Au con el modelo de Lorentz-Drude es posible estimar el tamaño de las nanopartículas permitiendo

variar la frecuencia de colisión. En particular, se encontró que los tamaños de partícula mostrados por las micrografías de TEM concuerdan en gran medida con los valores obtenidos del análisis óptico de las muestras. Lo anterior indica la aplicabilidad de la elipsometría para estudiar aspectos estructurales en escalas nanométricas.

Otro resultado importante es que se puede controlar el tamaño de partícula de oro después del depósito de las muestras someténdolas a un tratamiento térmico, además de que la cristalinidad de la muestra incrementa con el contenido de oro y tratamiento térmico.

Como complemento del trabajo se pueden realizar las siguientes actividades. Ya que la solubilidad del oro en la matriz de alúmina esta en función de la temperatura de tratamiento y por consiguiente el fenómeno de agregación, pero es hasta los 600°C cuando se tiene un incremento importante en el tamaño de partícula, aunque a esta temperatura el substrato de vidrio sufrió un reblandecimiento. Para evitar este problema es necesario que las muestras sean depositadas sobre cuarzo.

### 5.3. Soluciones y películas delgadas de oro-quitosano

**5.3.1. Absorbancia (UV-Vis) de oro coloidal.** Se prepararon dos soluciones ( $S_1$  y  $S_2$ ) de  $\text{HAuCl}_4$  de molaridades  $M_1 = 0.3 \text{ mM}$  y  $M_2 = 3.0 \text{ mM}$ , usando como solvente agua destilada.  $M_1$  se obtiene con 10.4 mg de  $\text{HAuCl}_4$  y aforando a 100 ml y  $M_2$  con diez veces más de  $\text{HAuCl}_4$ . Se prepara también una solución (CS) de citrato de sodio al 1% p/v.

Un parámetro importante en la preparación de oro coloidal es la relación entre las cantidades de oro y de CS. Este parámetro está relacionado con la concentración y tamaño de las partículas de oro. Para el presente trabajo se prepararon soluciones a las razones oro/CS de 0.10 y 0.21 obteniéndose soluciones estables. También se prepararon soluciones a las razones oro/CS de 0.60, 0.84 y 1.0 pero estas no fueron estables y, en aproximadamente cuatro días pierden su color y presentan sedimentación. Sin embargo, a esas últimas relaciones oro/CS es posible obtener soluciones con quitosano estables como se describirá posteriormente. El oro coloidal se obtiene después de agregar el CS a la solución del compuesto  $\text{HAuCl}_4$  y una vez que se completa la reacción, por lo que se hará referencia a la solución oro-CS como oro coloidal, entendiéndose que la reacción se ha completado.

El oro coloidal se obtuvo a las temperaturas de reacción de 70 y 95°C, utilizando las soluciones  $S_1$  y  $S_2$  y, la razón oro/CS se ajusta con la solución de CS al 1% p/v. En la Fig. 5.3.1 se muestran los espectros de absorbancia de las soluciones de oro coloidal obtenidas.

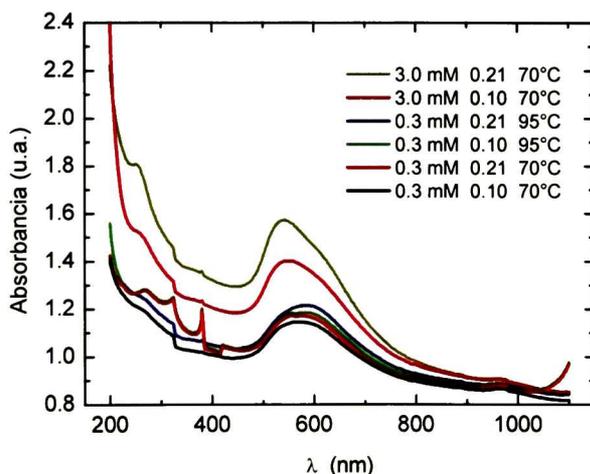


Fig. 5.3.1. Espectros de absorbancia de soluciones de oro coloidal.

En la Fig. 5.3.1 se observa una banda de absorción alrededor de los 580 nm para un grupo de soluciones, y alrededor de los 530 nm para las soluciones que se prepararon con la solución de oro 3.0 mM se observan bandas más intensas; esto es indicativo de la cantidad de

partículas en la solución y de su tamaño. Se sabe que al disminuir la cantidad de CS el tamaño de partículas de oro aumenta [17].

Las soluciones de oro coloidal se preparan a partir de las soluciones de oro 0.3 o 3.0 mM; una vez que están a la temperatura de 70 o 95°C se adiciona el citrato de sodio, esto se mantiene en agitación y, dependiendo de la razón oro/CS y la temperatura, el tiempo en que la solución cambia de color (empieza la reacción) es diferente, Fig. 5.3.2. Todas las soluciones presentan un color vino en diferente tonalidad.

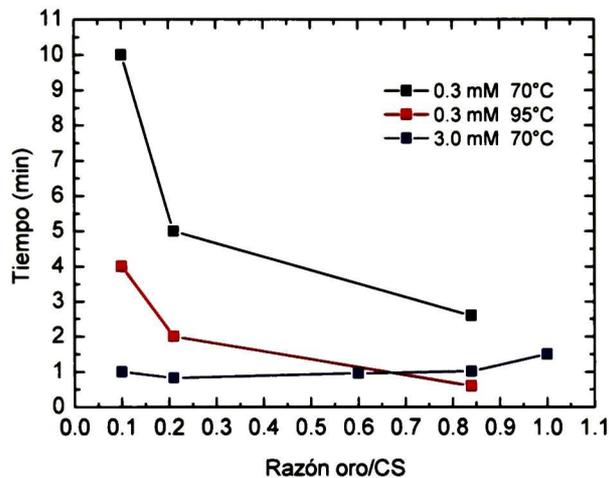


Fig. 5.3.2. Tiempo de inicio de la reacción oro-CS.

El tiempo de inicio presenta un comportamiento diferente cuando se trabaja con la solución 3.0 mM, después del valor oro/CS de 0.60; esto puede ser debido a que la cantidad de solución de CS es mayor, lo que inicialmente hace tener una solución oro-CS más diluida y por consiguiente el tiempo en iniciar la reacción aumenta.

**5.3.2. Absorbancia (UV-Vis) oro coloidal-quitosano.** En lo siguiente se hará referencia a las soluciones oro coloidal-quitosano simplemente como soluciones oro-quitosano. Para este trabajo se siguieron dos rutas al preparar las soluciones oro-quitosano. Una es preparar primero la solución oro-CS a la temperatura deseada y adicionar luego la solución de quitosano. Así se obtienen soluciones color violeta y, dependiendo de la razón oro/CS y la temperatura, es su tonalidad.

Otra forma es mezclar primero las soluciones de oro y quitosano a la temperatura deseada y posteriormente adicionar el CS. Así se obtienen soluciones color vino y, dependiendo de la razón oro/CS y la temperatura, es su tonalidad. El CS debe adicionarse gota a gota, de otro modo en la solución resultante empezarán a aparecer grumos de color blanco-

rosa pálido de quitosano con oro, independientemente de la temperatura a la que se prepara esta solución y, finalmente al cabo de dos horas de estar la solución en reposo se tiene una separación de fases, sólidos oro-quitosano y solvente; una solución así no sirve para la preparación de películas delgadas. Las proporciones en las cantidades de las soluciones fueron de 1 ml de solución de quitosano por cada 3 ml de solución oro-CS.

En las Fig. 5.3.3 se presentan espectros de absorbancia de seis soluciones oro-quitosano que se obtuvieron para preparar películas bajo las condiciones que se indican.

Los espectros de absorbancia en la Fig. 5.3.3.(a) corresponden a soluciones que se prepararon al agregar el CS al final (se obtienen tonos de color vino), mientras que en la Fig. 5.3.3.(b) se presentan aquellos de las que se les agregó el quitosano al final (tonos color violeta). Es necesario mencionar que después de medir la solución etiquetada con (5) y que es de color violeta oscuro (la más oscura que se obtuvo), la celda se manchó sin percatarse de ello hasta terminar las mediciones presentado un color azul-violeta tenue. Lo anterior, a pesar de que después de cada medición, la solución medida era retirada de la celda y ésta se limpiaba con agua dos veces para eliminar los residuos de la solución anterior; sin embargo no fue suficiente para que la celda quedara bien limpia. Por ello, las mediciones siguientes se vieron afectadas, sin embargo, el efecto fue corregido con el procedimiento que se describe a continuación.

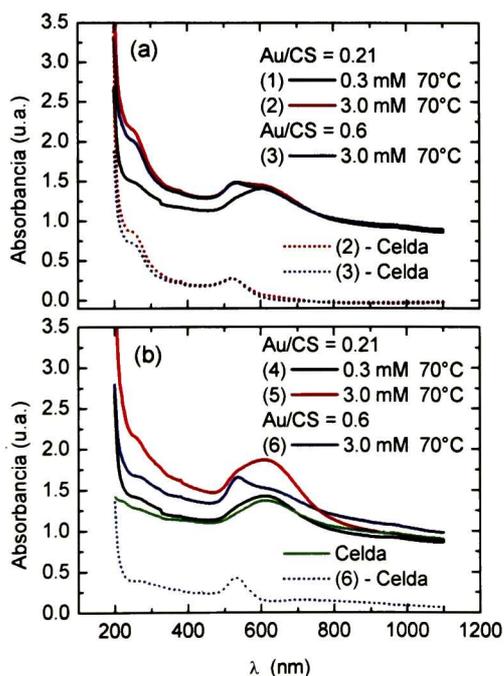


Fig. 5.3.3. Absorbancia de soluciones oro-quitosano, (a) CS al final y (b) quitosano al final.

Después de medir todas las soluciones y percatarse de la mancha en la celda se hizo una medición con sólo agua dentro de la celda obteniéndose el espectro de la Fig. 5.3.3 (línea verde) con una banda ancha alrededor de los 600 nm. Los espectros que fueron afectados corresponden a los etiquetados como 2, 3 y 6 en la misma figura. Así sustrayendo el espectro de la celda se obtienen los correspondientes a las líneas punteadas etiquetados como 2-, 3- y 6-Celda; en la Fig. 5.3.4 se muestran los espectros de absorbancia sin el efecto de la mancha en la celda.

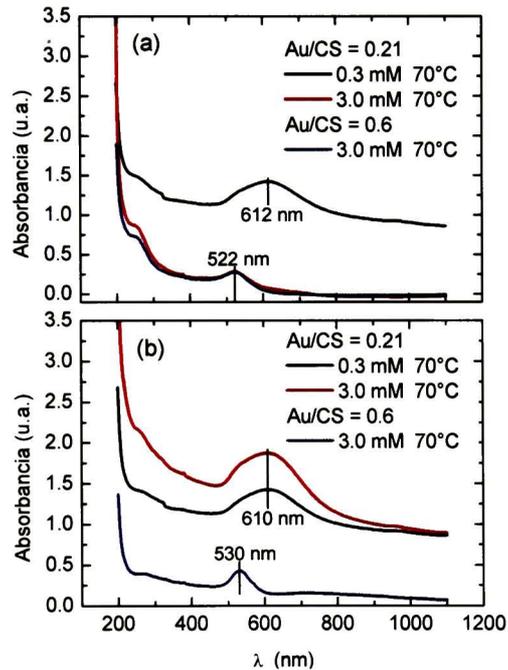


Fig. 5.3.4. Absorbancia de soluciones oro-quitosano, (a) CS al final y (b) quitosano al final.

En la Fig. 5.3.4, para la relación  $Au/CS = 0.21$  las bandas de absorción tanto en (a) como en (b) prácticamente están centradas en la misma longitud de onda, mientras que para  $Au/CS = 0.6$  se desplazan hacia longitudes de onda menor.

En la Fig. 5.3.5 se muestran espectros de absorbancia de cuatro soluciones más, a las condiciones que se indican. En el panel (a) las dos bandas están centradas en 520 nm independientemente de la temperatura de reacción, mientras que en (b) las bandas se encuentran a longitudes de onda mayor con cierta dependencia con la temperatura de reacción. Esto necesariamente está relacionado al tamaño y/o concentración de partículas de oro.

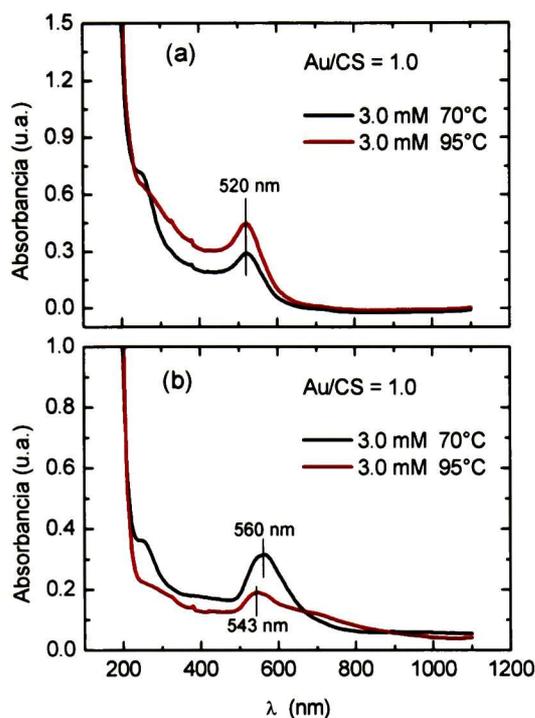


Fig. 5.3.5. Absorbancia de soluciones oro-quitosano, (a) CS al final y (b) quitosano al final.

Es de esperar que al agregar el CS de sodio al final, las partículas de oro que se forman sean de menor tamaño que al agregar al final el quitosano; esto se debe a que a través de la primera ruta se parte una solución de  $\text{HAuCl}_4$ -quitosano más diluida. Adicionalmente, el quitosano influye limitando el tamaño de las partículas aun cuando también es un agente reductor de los iones  $\text{AuCl}_4^-$  a valencia cero [49]. El quitosano evita las interacciones de atracción-repulsión entre partículas, por lo que se le considera un excelente agente estabilizador y encapsulador de partículas [14-16,18,].

Por otra parte, agregando al final el quitosano, el  $\text{HAuCl}_4$  ya ha reaccionado con el CS y se han formado partículas de un tamaño mayor, de tal manera que al agregar el quitosano básicamente se obtiene una solución más diluida de las partículas ya formadas.

Las soluciones de partículas metálicas dispersas en quitosano son posibles debido a la formación de enlaces de coordinación entre los iones metálicos y los grupos amino e hidroxilo. Las interacciones quitosano-partícula y quitosano-ión son diferentes. La capacidad que posee el quitosano para inmovilizar iones metálicos se debe a los electrones libres de los grupos amino  $-\text{NH}_2$ . En soluciones ácidas, la protonación de éstos grupos incrementa al disminuir el pH de la solución, aunque por debajo de un pH de 4 la protonación es limitada por la presencia de aniones. La inmovilización de iones metálicos por quitosano tiene su mayor eficiencia a un pH de solución entre 2 y 4. A mayor grado de deacetilación del quitosano, mayor es el número de grupos amino y, en soluciones muy ácidas existe una competencia para los grupos amino

entre cationes metálicos y protones. Esto da lugar a una disminución de la capacidad de absorción en soluciones bastante ácidas.

En la Fig. 5.3.6 se muestran espectros de absorbancia de seis soluciones a las condiciones que se indican.

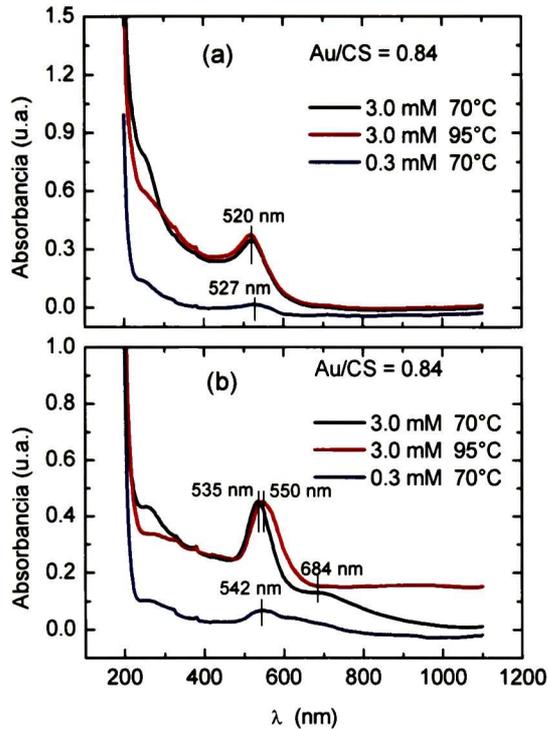


Fig. 5.3.6. Absorbancia de soluciones oro-quitosano, (a) CS al final y (b) quitosano al final.

Nuevamente, agregando CS al final, Fig. 5.3.5(a), la localización espectral de la banda prácticamente no se ve alterada, ya que para la muestra de menor concentración la banda es muy ancha y débil lo que dificulta su localización con precisión. Agregando el quitosano al final las bandas están un poco menos desplazadas hacia el rojo que en el caso de la Fig. 5.3.5. Para la concentración mayor, las bandas están muy bien definidas y la solución obtenida a 70 °C presenta una banda adicional en los 684 nm.

**5.3.3. Películas oro coloidal-quitosano.** Para preparar películas por la técnica de spin coating fue necesario eliminar solvente de las soluciones para obtener soluciones más viscosas y de un color más intenso; sin embargo, no fue posible obtener películas delgadas por esta técnica, por lo que se optó entonces por preparar nuevas soluciones oro-quitosano pero cambiando la relación entre las cantidades de las soluciones de oro y quitosano. Recuérdese que para los resultados hasta ahora presentados se utilizó 1ml de la solución de quitosano por

cada 3ml de la solución de oro; ahora se presentarán resultados de películas preparadas con 4.5 ml de solución de quitosano por cada 3ml de solución de oro.

Es importante mencionar que el citrato de sodio también reacciona con el quitosano en solución y, recuérdese que las dos formas en las que se prepararon las soluciones anteriores son: (a) mezclando primero las soluciones de oro y de quitosano y después agregar el CS (tonos de color vino). En este caso se pudieron preparar las soluciones de tonos de color vino porque el porcentaje de solución de quitosano en la solución final fue del 25% (1ml de la solución de quitosano por cada 3ml de la solución de oro) y, al agregar el CS, la reacción con el quitosano fue muy lenta; (b) mezclando primero las soluciones de oro y de CS y después de completarse la reacción agregar la solución de quitosano (se obtienen soluciones de tonos de color violeta).

Para estas nuevas soluciones en las que el porcentaje de solución de quitosano es del 60% (4.5 ml de solución de quitosano por cada 3ml de solución de oro) no fue posible obtener las soluciones de tonos de color vino, ya que al agregar el CS, la reacción con el quitosano es muy rápida y sucede que se obtiene inmediatamente una nata color blanco en la superficie y al cabo de dos o tres minutos ya se tiene un gel y no es posible mantenerlo en agitación. Solamente una solución pudo ser obtenida de esta manera. Igualmente que para el resto de las soluciones preparadas de esta manera, también se presentó una nata color blanco, pero se disolvió relativamente rápido y finalmente se obtuvo la solución oro-quitosano.

Las soluciones oro quitosano se prepararon a partir de las dos soluciones de oro de concentraciones 0.3 mM y 3.0 mM y a temperatura de 70°C. En la Tabla 3.1 se presentan los datos de interés para las soluciones oro-quitosano al utilizar ambas soluciones de oro. Todas las soluciones que se especifican en la Tabla 3.1, excepto la S<sub>7-2</sub>, fueron preparadas agregando al quitosano al final (tonos color violeta). Para la S<sub>7-2</sub> (tono color vino) no se especifica el tiempo de reacción ya que no fue posible determinarlo debido a que la reacción es muy lenta.

Tabla 3.1. Relación oro/CS y tiempo de reacción de las soluciones.

<i>Solución final</i>	<i>Relación oro/CS</i>	<i>T. de reacción (seg)</i>
Soluciones preparadas a partir de la solución de oro 0.3 mM		
S <sub>1</sub>	0.21	360
S <sub>2</sub>	0.60	300
S <sub>3</sub>	0.84	210
S <sub>4</sub>	1.00	320
Soluciones preparadas a partir de la solución de oro 3.0 mM		
S <sub>5</sub>	0.21	105
S <sub>6</sub>	0.60	85
S <sub>7</sub>	0.84	75
S <sub>8</sub>	1.00	140
S <sub>7-2</sub>	0.84	---

Para la obtención de películas delgadas por la técnica de spin-coating fue necesario evaporar solvente de la solución oro-quitosano con la finalidad de que ésta tuviera una viscosidad adecuada para poder obtener las películas. La viscosidad y la velocidad de giro del sustrato durante la preparación de la película son variables con las que se tuvo que experimentar para finalmente obtener películas de buena calidad óptica, que fueran homogéneas en espesor y que presentaran cierto color para lograr detectar la absorción debida a la resonancia del plasmón de superficie de las partículas de oro.

Se podría considerar iniciar con soluciones de oro más concentradas para obtener soluciones de color más intenso o con soluciones de quitosano más concentradas para evitar el proceso de la evaporación de solvente de la solución y llevarla hasta las condiciones de color y viscosidad deseadas, pero la concentración de oro en solución también influye en que pueda obtenerse la solución oro-quitosano y, la solución de quitosano no puede ser preparada a concentración mayor al 2% p/v; esto teniendo en cuenta también que el quitosano se diluye con soluciones ácidas al 1-2 % v/v. Finalmente, lo más conveniente para la obtención de una solución adecuada para el depósito de películas delgadas es preparar la solución oro-quitosano como se ha venido comentando y después mantenerla en agitación y con temperatura para la evaporación de solvente. La temperatura de evaporación fue de 90°C y, la solución final se obtuvo después de 7 – 8 horas de agitación. La agitación es importante para evitar que se adhiera oro-quitosano a las paredes del recipiente y perder componentes importantes.

**5.3.4.  $R$  y  $T$  (UV-Vis) de películas de oro-quitosano.** En la Fig. 5.3.7 se muestran los espectros de  $R$ ,  $T$  y  $A$  de películas delgadas de oro-quitosano obtenidas sobre sustratos de vidrio por la técnica de spin-coating. Las películas se prepararon con las soluciones  $S_5 - S_{7-2}$ , dado que son las de color más intenso; con las soluciones  $S_1 - S_4$  si es posible obtener películas por spin-coating pero no presentan un color intenso y no se logra la detección de la banda de absorción debida a las partículas de oro. La absorbancia se obtuvo a partir de la relación  $A = 100 - R - T$ . La baja reflectancia se debe principalmente al bajo contraste óptico entre el vidrio y el quitosano, excepto para la muestra con razón oro/CS de 0.20 la cual evidentemente presenta efectos de dispersión.

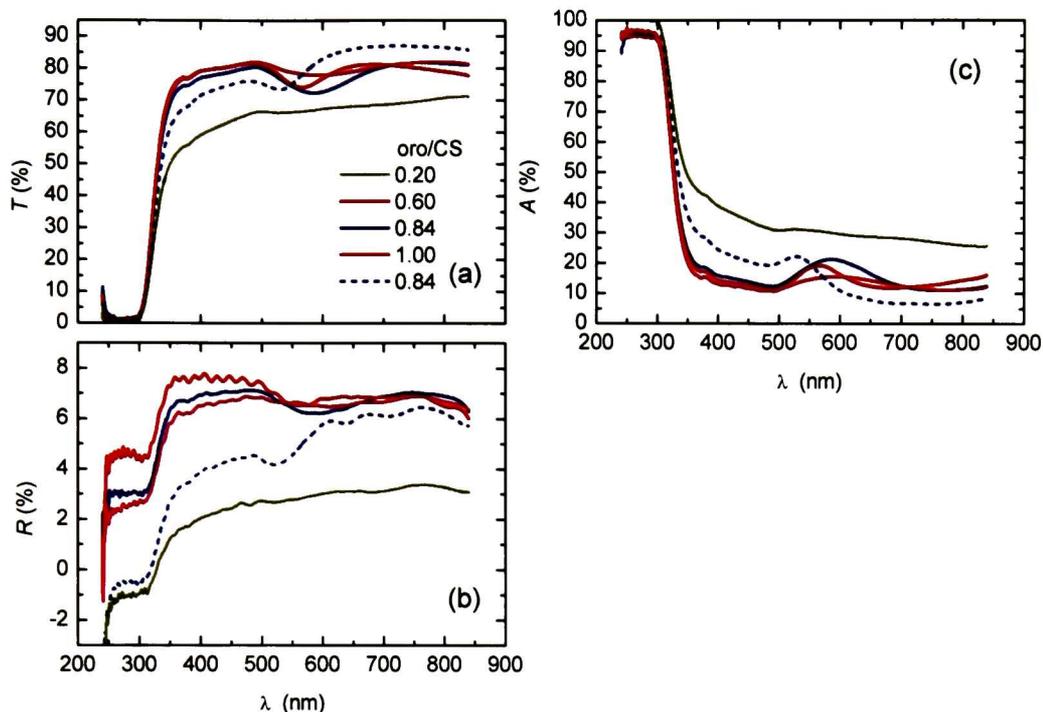


Fig. 5.3.7. Espectros de  $R$ ,  $T$  y  $A$  de películas de oro-quitosano sobre vidrio.

En la Fig. 5.3.7, considerando los espectros para la misma razón oro/CS pero de soluciones obtenidas por las diferentes rutas es notable la diferencia en la banda del plasmón de superficie, tanto en el ancho como en la posición 530 nm (CS al final) y 585 nm (quitosano al final). Como se mostró en el caso de Au en  $Al_2O_3$ , tanto las características de la banda de absorción están relacionados con tamaño, concentración y forma de las partículas. Esto está de acuerdo con los espectros de absorbancia mostrados en las Figs. 5.3.3, 5.3.5 y 5.3.6; entonces las partículas en la muestra obtenida con el CS al final son de menor tamaño que en las otras muestras.

Es claro el efecto de la relación oro/CS en los espectros de absorbancia, Fig. 5.3.7(c); a mayor valor de dicha razón, la banda de absorción se hace más ancha y se corre hacia longitudes de onda mayor. El CS provoca la reducción del compuesto  $HAuCl_4$  y la formación de partículas; entonces a mayor cantidad de CS (menor es el valor oro/CS) el proceso de reducción da lugar a una mayor cantidad de partículas y dado que la cantidad de oro en las soluciones es la misma, entonces necesariamente las partículas son de menor tamaño.

En la Fig. 5.3.8 se muestran espectros de  $R$ ,  $T$  y  $A$  de películas delgadas oro-quitosano obtenidas sobre sustratos de cuarzo. El comportamiento de los espectros es completamente similar a los discutidos en la Fig. 5.3.7; es claro el efecto de la relación oro/CS sobre el tamaño de partícula, a menor cantidad de CS mayor es el tamaño de partícula, excepto

para oro/CS = 0.84 (línea punteada), debido a que primero se mezclaron las soluciones de oro y quitosano y, fue esto lo que inhibió la formación de partículas al adicionar el CS, dando como resultado partículas de menor tamaño.

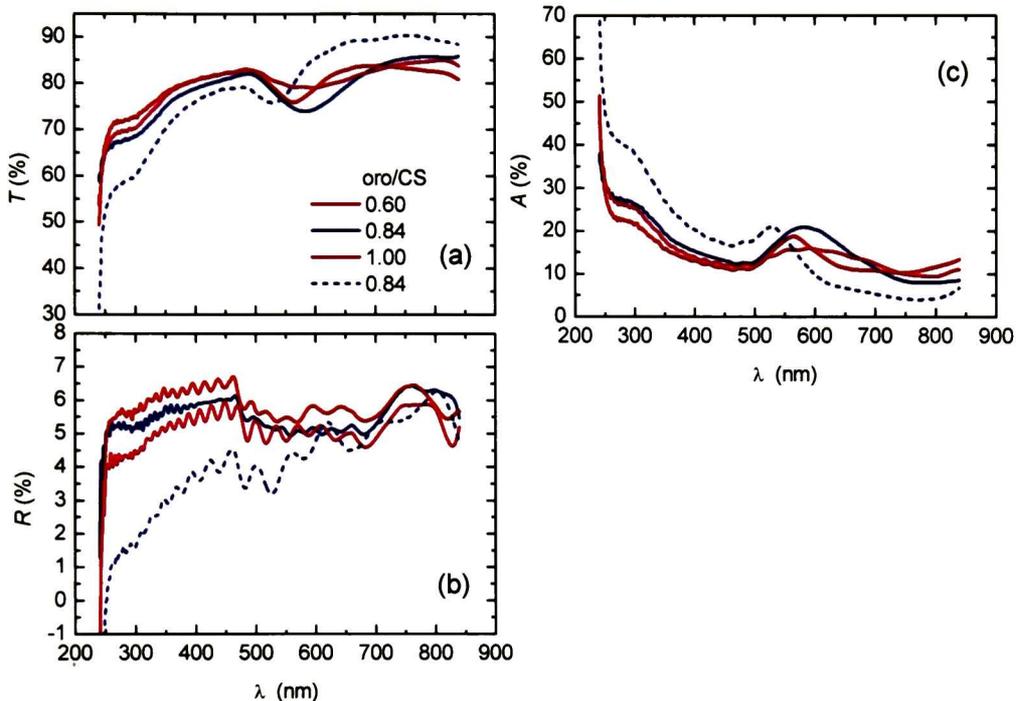


Fig. 5.3.8. Espectros de  $R$ ,  $T$  y  $A$  de películas oro–quitosano sobre cuarzo.

**5.3.5. Reflectancia (MIR), soluciones y películas.** En la literatura se han reportado cambios en las posiciones de las bandas de los grupos característicos del quitosano al medirlo como polvo o en solución [50]. En la Fig. 5.3.9 se muestran espectros de  $T$  de la materia prima, que es quitosano en polvo y; de la reflectancia  $R$  (medida por ATR) en solución y en película sobre vidrio.

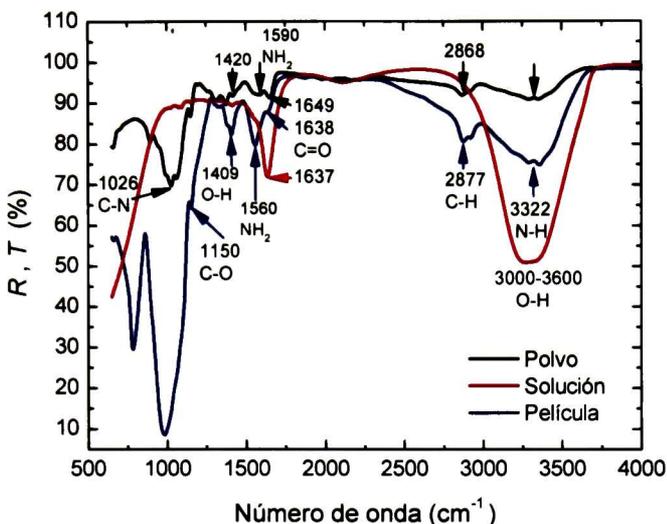


Fig. 5.3.9. Espectros de  $T$  del quitosano en polvo;  $R$  en solución y en película.

En la fig. 5.3.9 se observan las bandas características de los enlaces C-N y C=O del grupo amida, en los números de onda 1026 y 1637  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que corresponden a los modos de vibración de estiramiento. También se observa en 3322  $\text{cm}^{-1}$  la banda (doblete) producida por el estiramiento N-H del grupo amino primario ( $-\text{NH}_2$ ), la cual se encuentra traslapada por la banda característica del estiramiento del enlace O-H en la región de los 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ . El enlace O-H también produce otra banda en 1409  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración de deformación en el plano. El grupo amino primario también produce otra banda en 1560  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración de flexión tijera.

Puede observarse que la banda en 1560  $\text{cm}^{-1}$  es más intensa en la muestra en forma de película que en las otras dos muestras, esto puede deberse a que el quitosano utilizado es quitina con cierto grado de deacetilación. Es de esperar que el porcentaje de deacetilación en el quitosano en polvo y la solución es muy pequeño y por esta razón las bandas correspondientes al enlace N-H del grupo  $-\text{NH}_2$  no son tan intensas, por lo mismo no se aprecia el doblete en 3322  $\text{cm}^{-1}$  en estas muestras. En la película, el grado de deacetilación del quitosano es suficiente para que aparezcan las bandas del  $-\text{NH}_2$  en el espectro.

Después de preparar las soluciones de oro-quitosano, éstas se mantuvieron en agitación durante 7 – 8 horas a una temperatura de 90°C hasta obtener una solución de color intenso y de viscosidad adecuada para la preparación de películas por spin-coating. En la Fig. 5.3.10 se muestran espectros de  $R$  de las soluciones evaporadas.

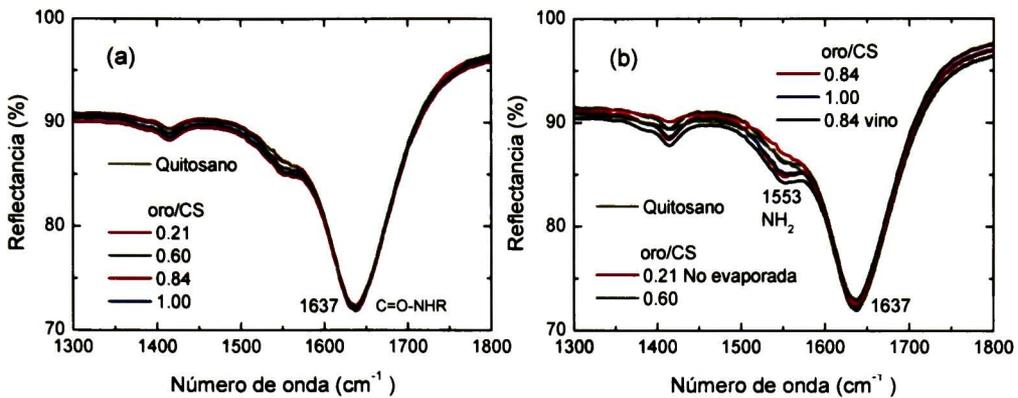


Fig. 5.3.10. Espectros de  $R$  de soluciones de oro-quitosano; solución de oro (a) 0.3 mM y (b) 3.0 mM.

En la Fig. 5.3.10(b) se incluyó una medición de una solución no evaporada con el objetivo de elucidar los cambios después de haber sido evaporada. Se presenta solo el intervalo de números de onda de  $1300 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ , región en la que se encuentra el modo de vibración del grupo amino  $-\text{NH}_2$ , grupo del quitosano con el que interactúan las partículas de oro. Para todas las soluciones se detecta una banda muy intensa en los  $1637 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo, mientras que el modo de vibración de flexión tijera del grupo  $-\text{NH}_2$  se localiza prácticamente como un hombro en los  $1553 \text{ cm}^{-1}$ . Con las soluciones evaporadas se prepararon películas sobre sustratos de vidrio y cuarzo. La velocidad de giro y el tiempo que duró el proceso se especifica en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Velocidad y tiempo de giro.

<i>rpm</i>	<i>Tiempo (seg)</i>
300	5
400	5
600	10
900	10
1200	12

Inicialmente se hace girar el sustrato con la solución oro-quitosano a 300 rpm por 5 segundos; inmediatamente después el sistema ajusta la velocidad a 400 rpm durante 5 segundos más y así sucesivamente hasta completar 12 segundos girando a la velocidad de 1200 rpm; en este punto el sistema se detiene y se retira la muestra. Todo el proceso dura 42 segundos.

Después de obtenidas las películas, éstas se ponen en un desecador por 12 horas y posteriormente se miden. En la Fig. 5.3.11 se muestran espectros de  $R$  de películas oro-quitosano sobre sustratos de vidrio.

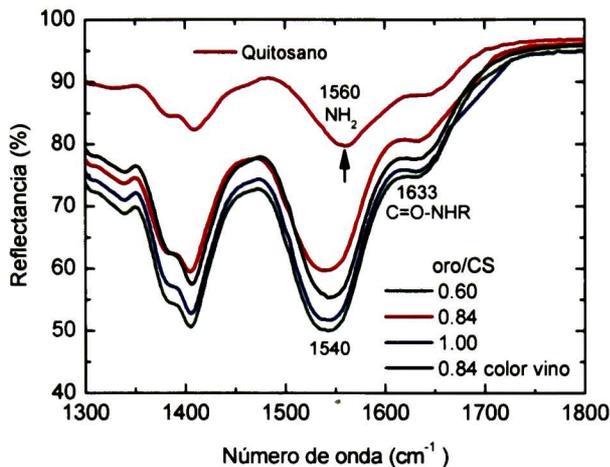


Fig. 5.3.11. Espectros de  $R$  de películas de oro-quitosano sobre sustratos de vidrio.

El cambio importante e indicativo de la interacción de las partículas de oro con el quitosano es en el corrimiento de la banda característica del grupo  $\text{-NH}_2$  hacia números de onda menor; en la Fig. 5.3.11 se muestra este corrimiento de  $1560$  a  $1540\text{ cm}^{-1}$ , efecto que se ha reportado como indicativo de tal interacción [16]. En la Fig. 5.3.12 se muestran espectros de películas oro-quitosano sobre cuarzo.

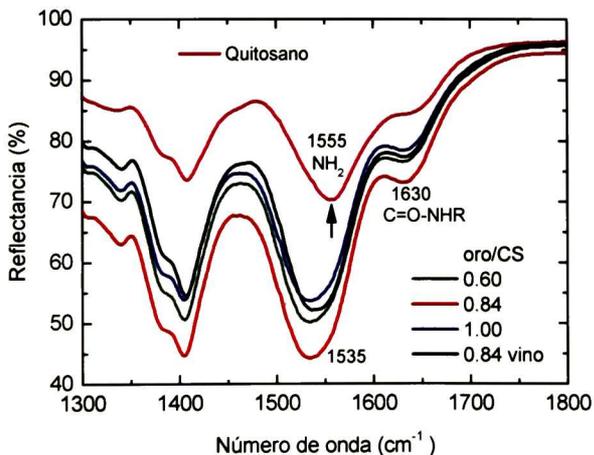


Fig. 5.3.12. Espectros de  $R$  de películas de oro-quitosano sobre sustratos de cuarzo.

Los espectros en la Fig. 5.3.12 muestran el mismo comportamiento que los correspondientes a las películas sobre vidrio. La posición de la banda del grupo  $\text{-NH}_2$  cambia de  $1555$  a  $1535\text{ cm}^{-1}$  al interactuar las partículas de oro con el quitosano. El corrimiento de la banda en números de onda es de  $20\text{ cm}^{-1}$ , tanto sobre sustratos de vidrio como en cuarzo y,

su posición e intensidad de la banda en cada caso depende de la reflectividad del sustrato en el MIR, siendo menos reflectivo el cuarzo que el vidrio.

### **5.3.6. Conclusiones y comentarios.**

Se ha encontrado que en la preparación de las soluciones oro-quitosano es de suma importancia establecer el orden en que se mezclaran los componentes: solución del compuesto  $\text{HAuCl}_4$ , solución de quitosano y solución de citrato de sodio. A través de las dos rutas que se presentaron en este trabajo para preparar las soluciones oro-quitosano se obtienen soluciones estables de tonalidades de color violeta o vino. El tamaño de las partículas es determinado por medio de las cantidades oro/CS en la solución y por el orden en que se mezclan los componentes, como se mostró en los espectros de absorbancia de las soluciones y de las películas.

Los espectros de transmitancia en el intervalo UV-Vis de las películas oro-quitosano sobre vidrio o cuarzo, muestran la banda de absorción característica de la resonancia del plasmón de superficie dependiendo su posición espectral de la concentración oro/CS. Esto es indicativo de que efectivamente se obtuvieron partículas de oro en las soluciones y que se encuentran inmersas en el quitosano.

Para el depósito de películas de oro-quitosano por la técnica de spin-coating, lo más conveniente fue eliminar solvente de la solución a fin de obtener una solución de color más intenso y más viscosa adecuada para el depósito. No es posible iniciar con soluciones de oro o quitosano más concentradas para evitar el proceso de evaporación, porque la cantidad de oro en la solución también influye en la obtención de la solución oro-quitosano y, la solución de quitosano no puede obtenerse a más del 2% p/v.

Con la técnica de ATR en el medio infrarrojo, al detectar un corrimiento en la banda de absorción característica del grupo  $-\text{NH}_2$  hacia números de onda menor, se obtuvo evidencia de la interacción del polímero con las partículas de oro, lo cual es de suma importancia para las aplicaciones de este material nanocompuesto [15].

# CAPÍTULO 6

## Resultados y Discusión II: Sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico

### 6.1 Implementación de la metodología elipsométrica de matriz de Mueller.

Ya que el estudio previo sobre el hinchamiento anómalo de películas de PMMA realizado por O. Solís [29] reveló un incremento en el error del ajuste a presiones de máximas fluctuaciones en densidad, se consideró realizar mediciones sobre otros sistemas con el propósito de elucidar los posibles fenómenos que no se habían tomado en cuenta. Así se realizaron mediciones sobre una muestra de SiO<sub>2</sub> térmico sobre silicio donde se espera que la película no cambie en espesor e índice de refracción. Los datos experimentales se analizaron considerando los modelos de la Fig. 6.1.1. Las constantes ópticas de todos los medios se tomaron de la literatura.

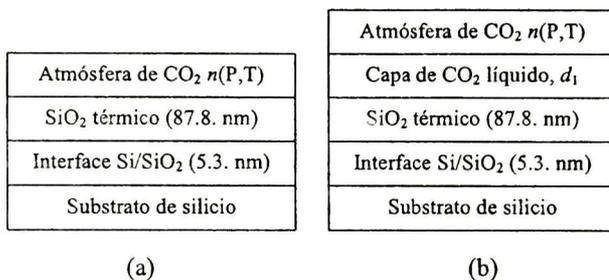


Fig. 6.1.1. Modelos de capas para el análisis de datos.

Con el modelo representado en (a) únicamente se calcularon los espectros elipsométricos considerando únicamente la variación del índice de refracción del CO<sub>2</sub> con la presión y se compararon con los espectros experimentales. En la Fig. 6.1.2 (símbolos vacíos) se muestran los resultados que corresponden al RMSE del modelo (a) etiquetado como  $n(P_{CO_2})/SiO_2/Si$  para las temperaturas de interés 35 y 50 °C.

En la Fig. 6.1.2 puede observarse que los valores más altos del RMSE se obtienen en la región de fluctuaciones de densidad máxima. Considerando la presencia de una capa de CO<sub>2</sub> densificado en la interfase entre la atmósfera de CO<sub>2</sub> y la película de SiO<sub>2</sub> ajustando el espesor correspondiente, Fig. 6.1.1(b). Este modelo es acorde con el trabajo de Wang y Sanchez sobre la adsorción anómala de CO<sub>2</sub> [26]. En la Fig. 6.1.2 se observa que con este modelo el RMSE disminuye apreciablemente (símbolos llenos) pero aún se notan los valores máximos en la región de fluctuaciones en densidad para ambas temperaturas. Por su parte, el espesor de esta capa

también muestra un comportamiento anómalo aunque mayor al esperado teóricamente [26]. Cabe mencionar que en el trabajo de Sirard esta situación también se consideró sin mencionar detalles sobre la calidad de los ajustes [23].

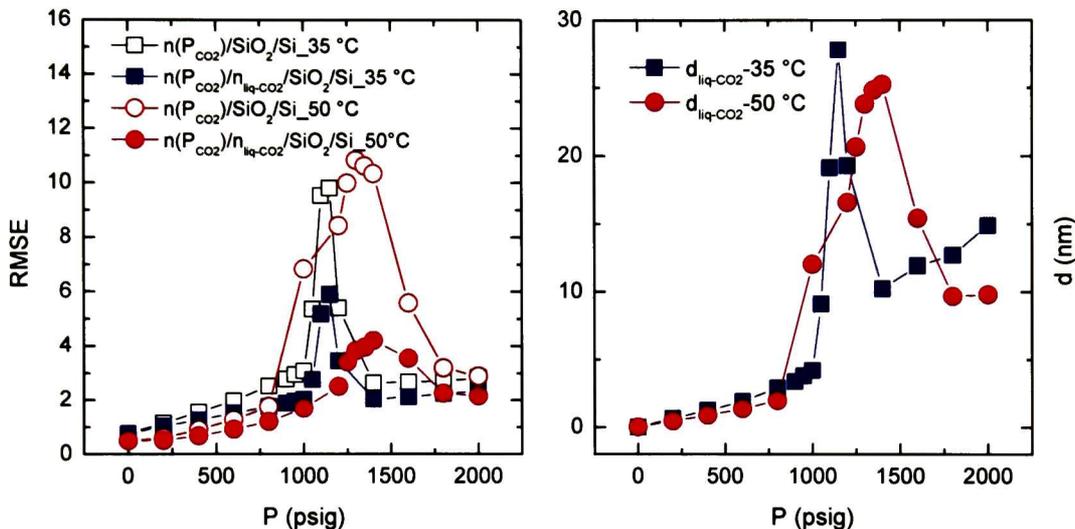


Fig 6.1.2. Valores RMSE y espesor de la capa líquida de CO<sub>2</sub> utilizando elipsometría estándar.

Ante la imposibilidad de modelar apropiadamente las mediciones elipsométricas en la región de máximas fluctuaciones de densidad para muestras tan diferentes, SiO<sub>2</sub> y PMMA se procedió a analizar el grado de polarización del haz de prueba. Esto se realiza tomando en cuenta que el elipsómetro con modulación de fase utilizado mide tres parámetros [51]:

$$N=\cos(2\Psi), S=\sin(2\Psi)\sin(\Delta); C=\sin(2\Psi)\cos(\Delta). \quad (6.1)$$

y claramente se espera que,

$$N^2+S^2+C^2=1, \quad (6.2)$$

lo que indicaría un haz completamente polarizado. Sin embargo, en un sistema real la desviación del comportamiento ideal de los diferentes componentes ópticos (polarizador, analizador, modulador, sensibilidad del detector al estado de polarización, etc.) así como errores en la alineación óptica del sistema más las imperfecciones de la muestra, tendrán como efecto que la Ec. (6.2), no se cumpla.

En la Fig. 6.1.3 se presenta la desviación de la idealidad de los espectros elipsométricos para la muestra de SiO<sub>2</sub> térmico sobre Si como función de la presión a una temperatura de 50 °C. El resultado etiquetado como “sin celda” muestra que el error en el sistema es menor al 2 % para todo el espectro considerado. Este nivel de error se mantiene al

medir la muestra dentro de la celda de alta presión (con celda) y hasta presiones de 800 psig. En las presiones críticas para esta temperatura, de 1000 a 1400 psig, la dependencia es claramente diferente. A presiones mayores nuevamente el error es menor al 2 %. Este resultado muestra claramente que el haz de prueba se ve afectado en la región de máximas fluctuaciones. Lo que implica que el modelo debe incluir tales efectos.

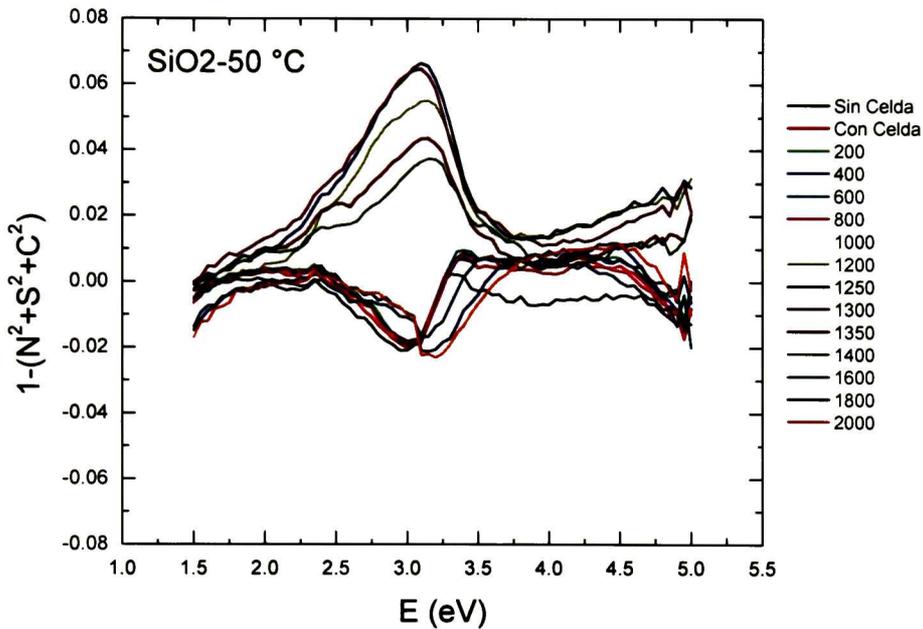


Fig. 6.1.3. Porcentaje de la depolarización del haz de prueba.

La evidencia experimental anterior conduce a considerar que para estos experimentos resulta necesario determinar la matriz de Mueller del sistema utilizando la metodología establecida en la Sección 4.4.4. Con ello se determinaría el efecto real de birrefringencia en ventanas y se investigarían otros producidos por las fluctuaciones (inhomogeneidades) en densidad a cada presión. Es necesario mencionar que el elipsómetro utilizado por Sirard [23] mide sólo dos parámetros y no es posible determinar el grado de polarización del haz,  $E_c$  (6.2). Las correcciones de los espectros elipsométricos por efectos depolarizantes se han analizado previamente para casos especiales [52,53].

Para implementar esta metodología se realizaron mediciones bajo condiciones ambientales (sin celda) en las ocho configuraciones  $C_1$ - $C_8$  sobre diferentes muestras (Si, vidrio,  $\text{SiO}_2$  térmico sobre silicio). En la Fig. 6.1.4 se presentan los 16 espectros de los coeficientes normalizados  $I_S/I_0$  e  $I_C/I_0$  para la muestra  $\text{SiO}_2$  térmico/Si.

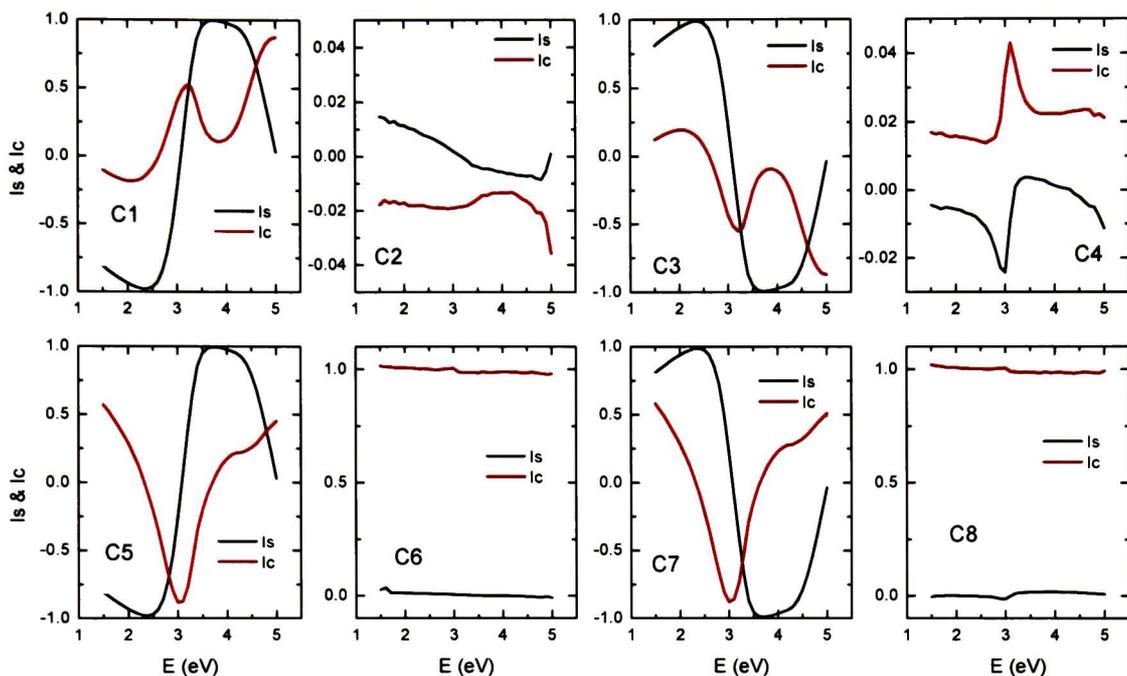


Fig. 2.4.4. Coeficientes  $I_s/I_0$  e  $I_c/I_0$  para  $\text{SiO}_2$  térmico/Si en condiciones ambientales.

De esos 16 espectros, 12 son independientes y corresponden a  $I_{S1}$ ,  $I_{C1}$ ,  $I_{S2}$ ,  $I_{C2}$ ,  $I_{S3}$ ,  $I_{C3}$ ,  $I_{S4}$ ,  $I_{C4}$ ,  $I_{C5}$ ,  $I_{C6}$ ,  $I_{C7}$  e  $I_{C8}$  las cuales cumplen el sistema de ecuaciones (4.8). Resolviendo tal sistema poniendo  $m_{11}=1$  se obtienen los siguientes espectros para los 12 elementos de la matriz de Mueller, Fig. 6.1.5.

La matriz de Mueller para un sistema isotrópico (muestra) totalmente polarizado es,

$$M_{S0} = \begin{bmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

es decir,

$$m_{11} = m_{22} = 1, m_{13} = m_{14} = m_{23} = m_{24} = m_{31} = m_{32} = m_{41} = m_{42} = 0$$

y

$$m_{21} = m_{12} = -N, m_{33} = m_{44} = C, m_{34} = S \text{ y } m_{43} = -S,$$

situación que experimentalmente se cumple de forma satisfactoria en la Fig. 6.1.5.

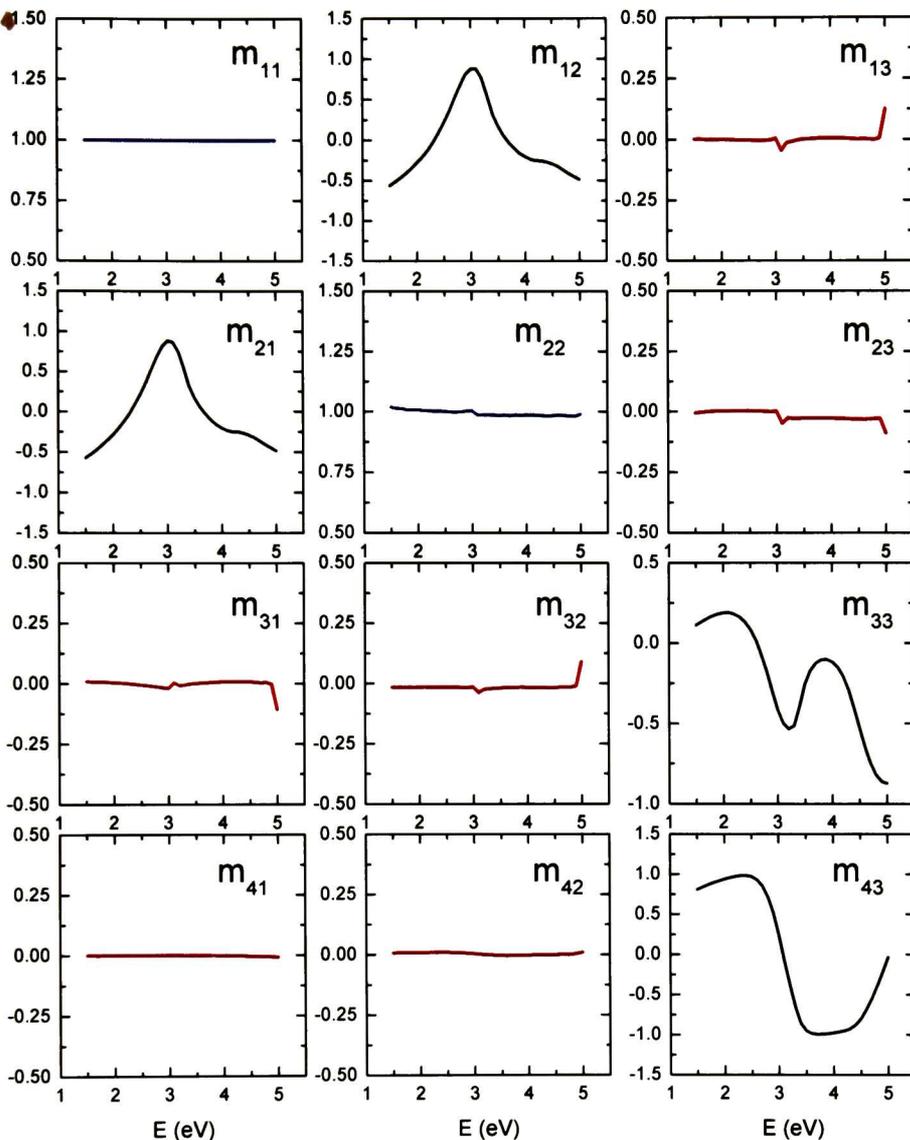


Fig. 6.1.5. Elementos de la matriz de Mueller para SiO<sub>2</sub> térmico/Si en condiciones ambientales.

El análisis de este conjunto de espectros permitirá determinar completamente el grado de aplicabilidad de la elipsometría para realizar estudios precisos en sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico.

## 6.2 Estudio del efecto de ventanas.

Para el análisis de los espectros elipsométricos obtenidos de las muestras de SiO<sub>2</sub>/Si, Si y PMMA/Si sometidas a CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas y con ello la obtención de la matriz de Mueller del sistema CO<sub>2</sub>-muestra, es necesario estudiar primero el efecto de la

presión sobre las ventanas de la celda. Las ventanas están sometidas a efectos de compresión debidos a la presión del CO<sub>2</sub> y a la presión causada por el torque sobre ellas una vez que se aseguran a la celda. Con esto se busca eliminar efectos de birrefringencia sobre el haz de prueba causados por las ventanas.

Después del estudio de los efectos de birrefringencia sobre el haz de prueba, las mediciones elipsométricas se efectuaron sobre cada muestra a las temperaturas de 35 y 50°C y variando la presión de CO<sub>2</sub> de 0 a 2000 psig; las mediciones se inician una vez que el estado del sistema es estable, el cual se precisa con el monitoreo del dc de la señal, cuando éste se mantiene estable. El valor dc cambia únicamente al cambiar el valor de la presión del CO<sub>2</sub>.

En la Fig. 6.2.1 se muestran 12 de los 16 elementos de la MM de una muestra estándar de SiO<sub>2</sub>/Si medida sin la celda y con la celda sin introducir CO<sub>2</sub>. Los datos dentro de la celda fueron adquiridos previamente a los experimentos efectuados a las temperaturas indicadas. Los etiquetados con el número 1 corresponden a ciertas condiciones de torque mientras que los datos etiquetados como 2 fueron obtenidos después de cambiar los O-rings de las ventanas y aplicar un torque diferente. Para esta evaluación no se utilizó una oblea de Si para evitar el efecto de anisotropía superficial [54].

Las condiciones de torque en las ventanas se establecieron de la siguiente manera. Lógicamente se requiere aplicar una fuerza mínima al ajustar las ventanas tal que sea suficiente para evitar fugas del CO<sub>2</sub> en el intervalo de 0 – 2000 psig. Después de esto, se puede seguir aplicando un torque mayor sin llegar a dañar las ventanas. Se establece un punto de referencia que se toma como la posición del soporte de la ventana sin que ésta esté apretada, a partir de allí los soportes se giran y las ventanas se aprietan. La condición de ventanas etiquetada como W1 es girando los soportes en 210° y la condición W2 girando 270°.

Como se mostró anteriormente, para un sistema isotrópico como es el caso, se espera que los elementos de matriz  $m_{13}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{31}$ ,  $m_{32}$ ,  $m_{41}$  y  $m_{42}$  sean todos iguales a cero y que  $m_{22}=1$ . El grado de cumplimiento de las condiciones anteriores en las mediciones sin celda, define el nivel en el error experimental que se obtendrá en estos elementos. Lo anterior se cumple para una muestra y un sistema óptico totalmente perfectos; sin embargo, deficiencias en la muestra o en el sistema óptico impedirán que dicha condición se cumpla.

En particular, debe notarse que  $m_{22}$  exhibe una disminución gradual con la energía mostrando una discontinuidad alrededor de 3.0 eV. Este comportamiento se observó en todas las mediciones efectuadas sobre las diferentes muestras (Si, SiO<sub>2</sub>/Si y PMMA/Si) a las mismas condiciones, por lo que es inherente al sistema elipsométrico relacionándose al modulador

fotoelástico del equipo y observada en otros trabajos [57,58]. Este error sistemático afecta a todas las mediciones, siendo más notorio en aquellos elementos de matriz que deben ser cero como puede observarse en la Fig. 6.2.1. Sin embargo, dicho error debe distinguirse de cambios abruptos como los observados en  $m_{13}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{31}$  y  $m_{32}$  (en particular los datos en color magenta), los cuales se originan en el calculo numérico debido a que coincidentemente para esta muestra las mediciones de  $I_s$  en las configuraciones C1, C3, C5 y C7 cruzan el valor cero en este intervalo de energías de forma similar a como lo hace  $m_{43}$  en la Fig. 6.2.1.

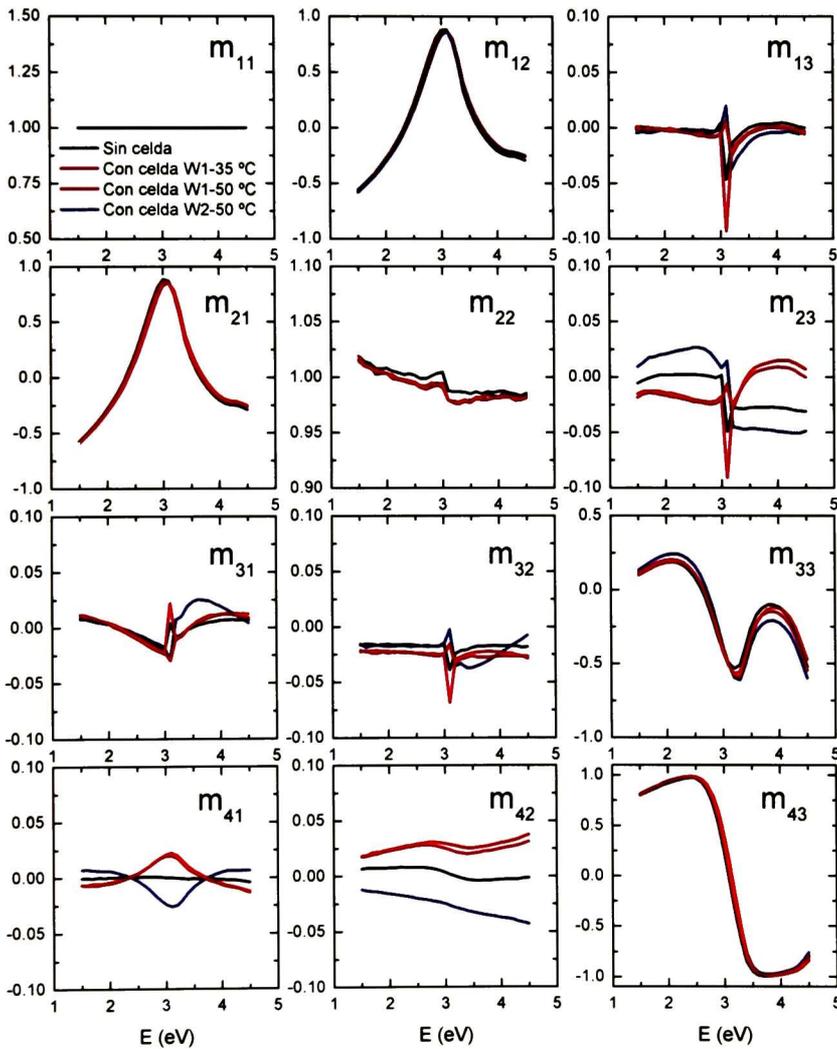


Fig. 6.2.1. Matrices de Mueller de una muestra estándar de  $\text{SiO}_2$  térmico sobre Si, determinadas a partir de mediciones en diferentes condiciones de ventanas (W1 y W2).

Dentro del error experimental discutido anteriormente, las matrices de Mueller parecen tener la forma de una muestra isotrópica entre ventanas [55],

$$M_G = W_1 T_S W_0 = \begin{bmatrix} 1 & -N & 0 & N\delta_{S_{w0}} \\ -N & 1 & S\delta_{S_{w1}} & -\delta_{S_{w0}} - C\delta_{S_{w1}} \\ 0 & S\delta_{S_{w0}} & C - S\delta_W & S + C\delta_W \\ -N\delta_{S_{w1}} & \delta_{S_{w1}} + \delta_{S_{w0}}C & -S - C\delta_W & C - S\delta_W \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

Donde  $\delta_{S_{w1}}$ ,  $\delta_{S_{w0}}$  y  $\delta_W$  son parámetros de la birrefringencia inducida por esfuerzos en las ventanas. Aun cuando el efecto de las ventanas puede apreciarse en diferente medida sobre todos los elementos  $m_{ij}$ , Fig. 6.2.1, es claro que bajo condiciones diferentes (O-rings y torque) se producen diferentes efectos, por ejemplo el efecto se invierte sobre los elementos  $m_{23}$ ,  $m_{41}$  y  $m_{42}$ . Por su parte, bajo las mismas condiciones en las ventanas el efecto es prácticamente el mismo.

### 6.3 Estudio de las muestras Si y SiO<sub>2</sub>.

Efectuando las mediciones en las ocho configuraciones C1-C8 se obtienen 16 espectros de los coeficientes normalizados  $I_s/I_0$  e  $I_c/I_0$ ; para las presiones de CO<sub>2</sub> de interés se obtienen espectros como los mostrados en la Fig. 6.3.1 que corresponden a la muestra SiO<sub>2</sub> térmico sobre Si.

Para cada una de las presiones se obtienen los 16 espectros de  $I_s$  e  $I_c$ , de los cuales 12 son independientes; a saber,  $I_{s1}$ ,  $I_{c1}$ ,  $I_{s2}$ ,  $I_{c2}$ ,  $I_{s3}$ ,  $I_{c3}$ ,  $I_{s4}$ ,  $I_{c4}$ ,  $I_{c5}$ ,  $I_{c6}$ ,  $I_{c7}$  e  $I_{c8}$  y, resolviendo el sistema de ecuaciones iniciando con un valor de  $m_{11} = 1$  se obtienen los espectros de 12 elementos de la MM para cada presión. En la Fig. 6.3.2 se muestran los espectros de los elementos de matriz para la muestras de Si y SiO<sub>2</sub>/Si para la temperatura de 35°C y con las condiciones de torque W1 en las ventanas.

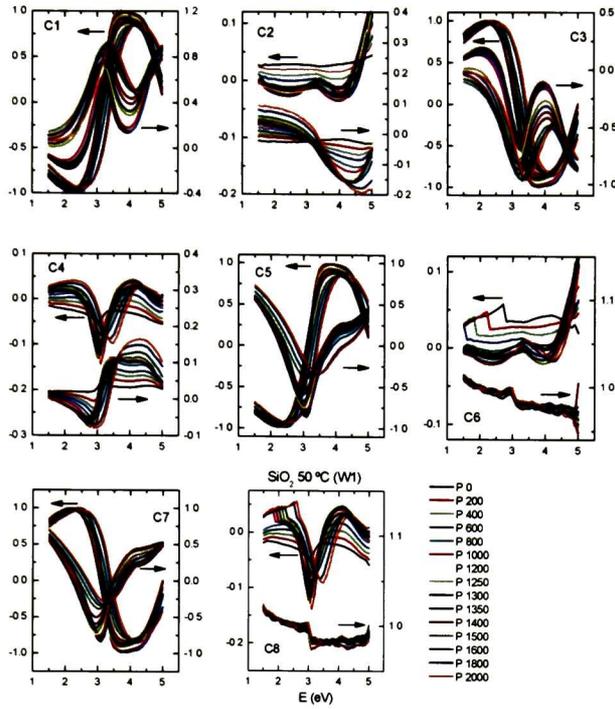


Fig. 6.3.1. Coeficientes  $I_s$  e  $I_c$  en las ocho configuraciones para cada presión de análisis ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ).

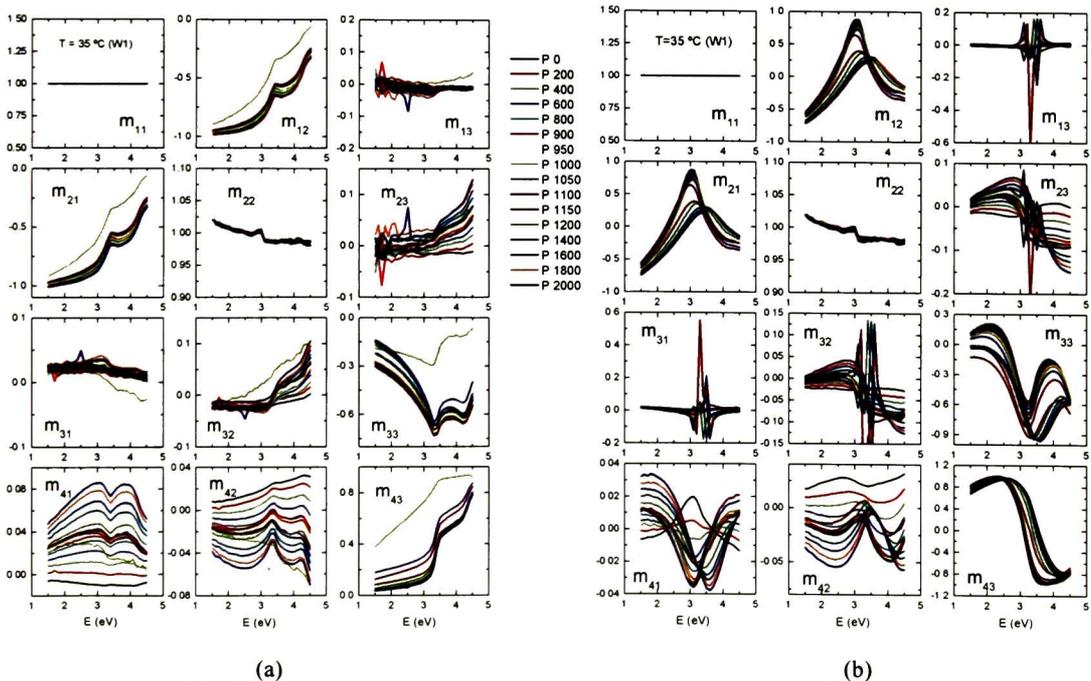


Fig. 6.3.2. Elementos de la MM de las muestras (a) Si y (b)  $\text{SiO}_2$ , a  $35^\circ\text{C}$  y condición de torque W1.

En la Fig. 6.3.3 se muestran los elementos de matriz para las muestras de Si y  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  para una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ .

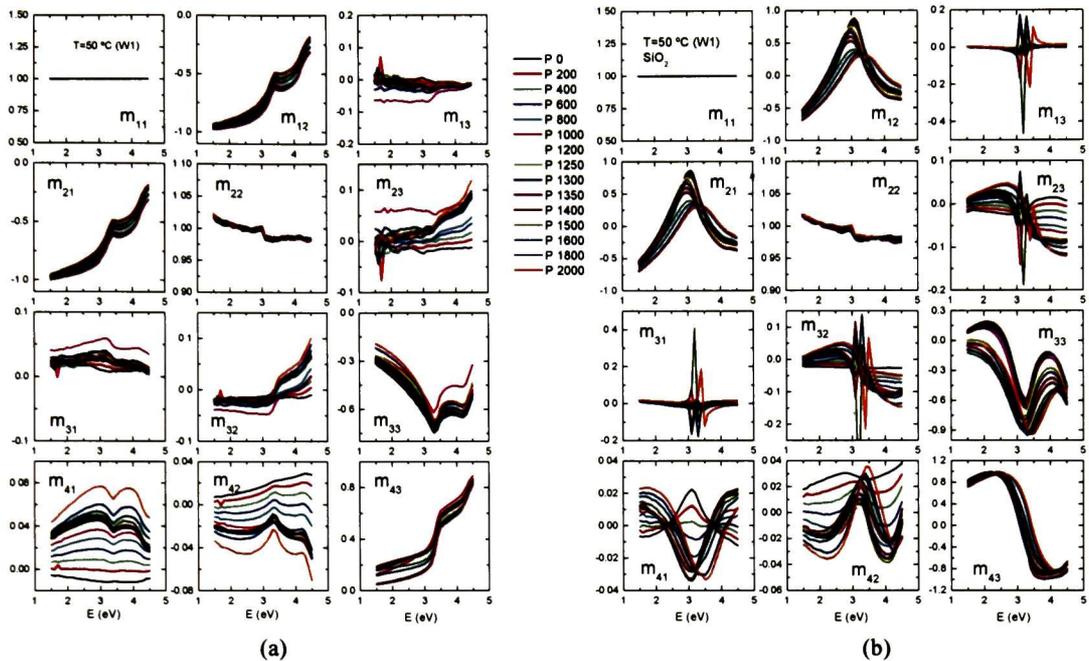


Fig. 6.3.3. Elementos de la MM de las muestras (a) Si y (b) SiO<sub>2</sub>, a 50°C y condición de torque W1.

Después de aplicar otras condiciones de torque sobre las ventanas (W2) de la celda se midieron nuevamente las muestras de Si y SiO<sub>2</sub>/Si y se calcularon los elementos de la MM. En la Fig. 6.3.4 se muestran estos elementos para una temperatura de 50°C como función de la presión.

Claramente los espectros de la Fig. 6.3.4 cambian con las condiciones de torque sobre las ventanas. Algunos elementos más que otros son más sensibles al efecto de la presión sobre las ventanas, siendo más apreciables los cambios en  $m_{32}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{41}$  y  $m_{42}$ .

Hasta el momento se ha mostrado que el haz de prueba esta siendo afectado por la birrefringencia inducida en las ventanas por efecto de la presión debida al CO<sub>2</sub> y al torque sobre éstas y, son precisamente los parámetros de la birrefringencia inducida por esfuerzos en las ventanas  $\delta_{sw1}$ ,  $\delta_{sw0}$  y  $\delta_w$ , los que hay que determinar para obtener la MM del sistema de acuerdo con la expresión (6.4).

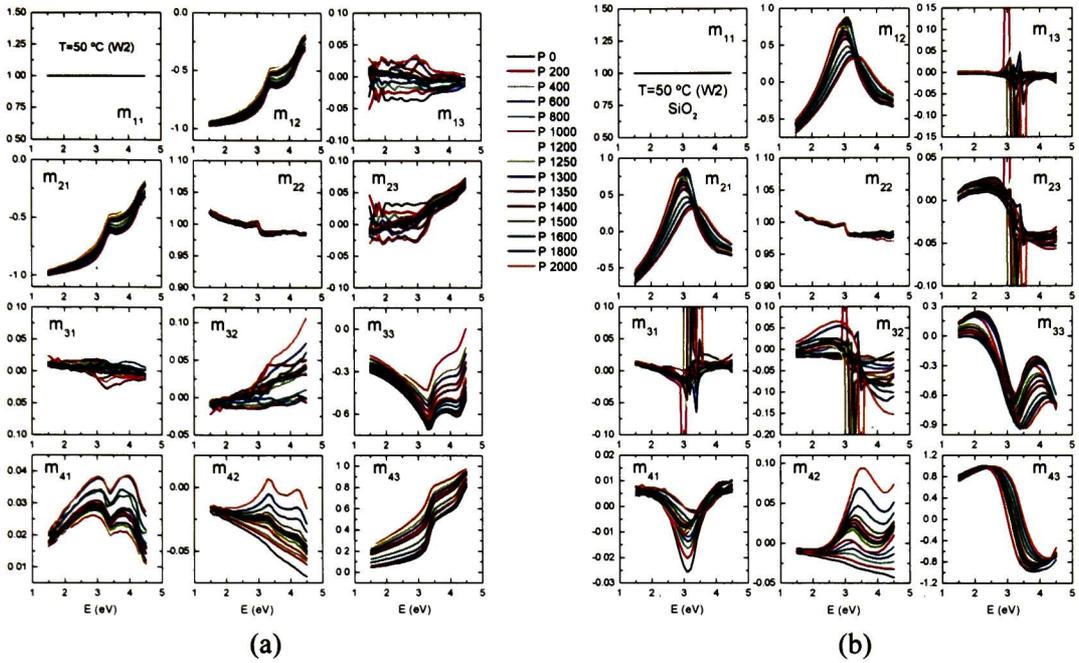


Fig. 6.3.4. Elementos de la MM de las muestras (a) Si y (b) SiO<sub>2</sub>, a 50°C y condición de torque W2.

### 6.3.1. Parámetros de ventanas, $\delta_{sw1}$ , $\delta_{sw0}$ y $\delta_w$ .

Considerando la expresión de la matriz de Mueller para una muestra isotrópica entre ventanas, Ec. (6.4), el parámetro  $N$  puede determinarse del promedio de los elementos de matriz  $m_{12}$  y  $m_{21}$ , lo que permite obtener a  $\delta_{sw1}$  como,

$$N = -\frac{m_{12} + m_{21}}{2}; \quad \delta_{sw1} = \frac{m_{41}}{-N}. \quad (6.5)$$

Realizando las operaciones con los datos experimentales para la muestra de Si bajo las diferentes condiciones de temperatura y torque, en la Fig. 6.4.1 se muestran los valores de  $\delta_{sw1}$  como función de la presión y la longitud de onda. Claramente puede observarse que los valores de  $\delta_{sw1}$  presentan una dependencia bien establecida ya sea como función de la longitud de onda o de la presión. Este resultado permite suponer que efectivamente los elementos de la matriz de Mueller obtenidos corresponden a una muestra isotrópica entre ventanas con birrefringencia. Debe notarse que se exhibe un comportamiento de  $\delta_{sw1}$  similar con la presión y la energía de fotón a las dos temperaturas de 35 y 50 °C, para las mediciones obtenidas con las mismas condiciones en las ventanas, W1.

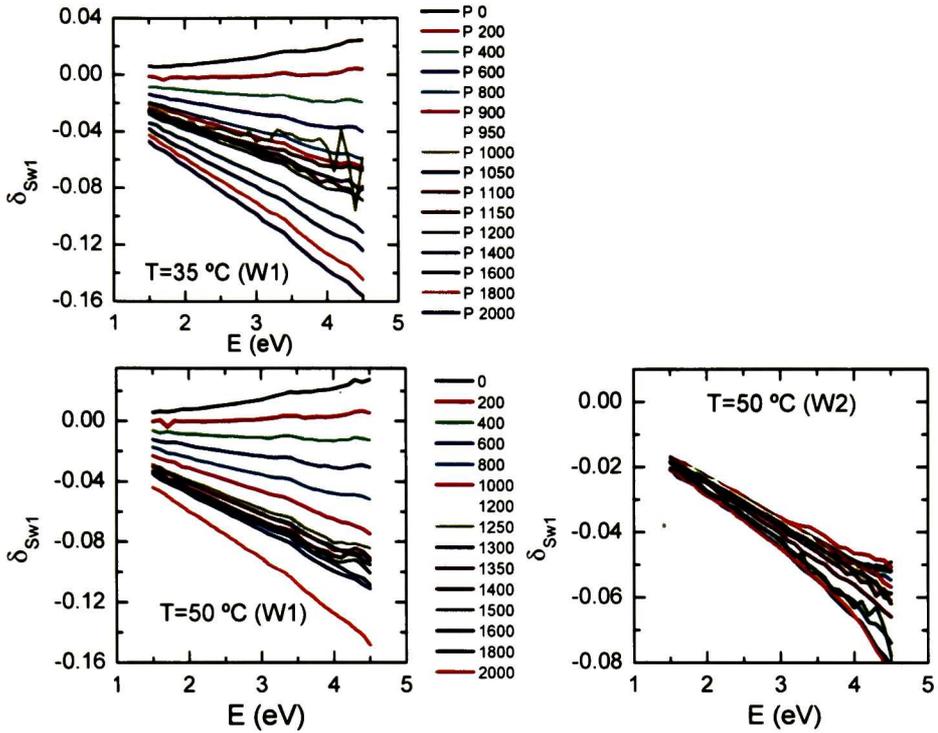


Fig. 6.3.5. Parámetro de ventanas  $\delta_{w1}$  calculado de los datos experimentales para el Si.

Considerando que los cálculos sobre las mediciones corresponden a matrices del tipo de la expresión (6.4), los ángulos elipsométricos quedan determinados por las siguientes relaciones:

$$\cos(2\Psi) = -\frac{(m_{12} + m_{21})}{2} \quad (6.6)$$

$$-\frac{m_{43}}{m_{33}} = \tan(\Delta + \Delta_w) = \frac{\tan \Delta + \delta_w}{1 - \tan \Delta \delta_w}, \quad \tan \Delta_w = \delta_w,$$

y el grado de polarización a partir de,

$$p = \left( \frac{m_{12} + m_{21}}{2} \right)^2 + m_{33}^2 + m_{43}^2 = N^2 + (S^2 + C^2)(1 + \delta_w^2). \quad (6.7)$$

De este modo, como la matriz de Mueller se ha obtenido a primer orden en los parámetros de birrefringencia de ventanas, en esta misma aproximación el grado de polarización del sistema queda en términos de los parámetros  $N$ ,  $S$  y  $C$ , ya que el término cuadrático ( $\delta_w^2$ ) se desprecia. El corrimiento en  $\Delta$  puede parametrizarse en términos de su dependencia con la energía de fotón [56],

$$\Delta_w = A_{\Delta 1} E + A_{\Delta 2} E^3 \quad (6.8)$$

donde  $A_{\Delta j}$  son parámetros ajustables.

### 6.3.2. Depolarización (Si, SiO<sub>2</sub>/Si).

En las Fig. 6.3.6 se presenta el grado de depolarización ( $1-p$ ) del haz de prueba que se tuvo durante las mediciones sobre Si y SiO<sub>2</sub> a las temperaturas de 35 y 50°C y la condición W1 en ventanas, como función de la presión calculado con la ecuación (6.7).

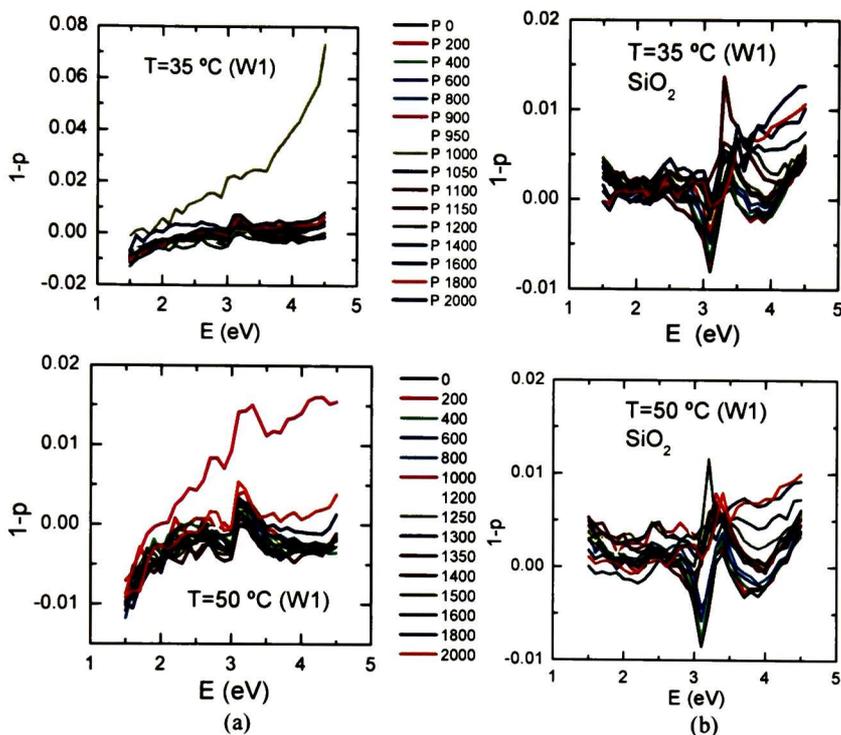


Fig. 6.3.6. Grado de depolarización en (a) Si y (b) SiO<sub>2</sub>, a 35 y 50°C en condiciones W1.

Nótese en la Fig. 6.3.6 que, salvo para la presión de 1000 psig tanto para las dos temperaturas, 35 y 50 °C en Si, el grado de depolarización no es mayor al 1%.

En la Fig. 6.3.7 se muestra el grado de depolarización durante las mediciones sobre Si y SiO<sub>2</sub> para 50°C y condición W2 en ventanas.

En general, los espectros muestran que el haz se mantiene polarizado con la excepción a presiones en un intervalo bien definido. A la presión de 1000 psig el sistema empieza a comportarse inestable, lo que se evalúa cualitativamente con el monitoreo del dc de la señal y, como resultado experimental, se sabe que el tiempo en estabilizarse es mayor a 35 que a 50°C. Una vez estabilizado el sistema, éste se desestabiliza por pequeños lapsos de tiempo de manera impredecible, lo que lleva a tener estas variaciones en el grado de depolarización.

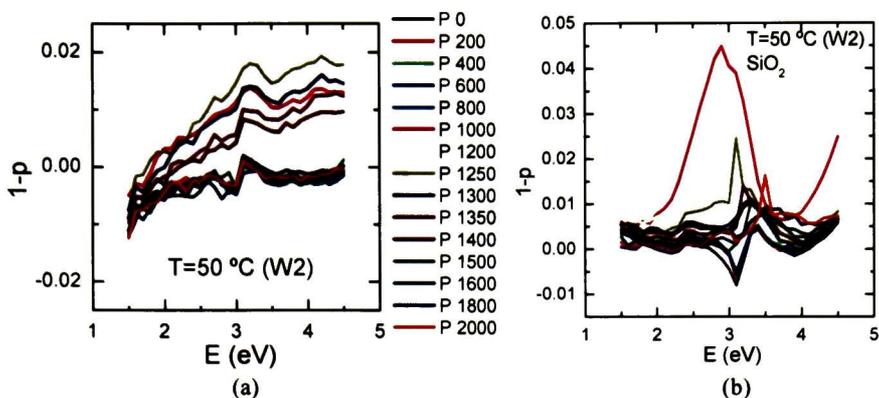


Fig. 6.3.7. Grado de depolarización en (a) Si y (b) SiO<sub>2</sub>, a 50°C en condiciones W2.

## 6.4 Estudio de la muestra PMMA/Si.

A diferencia de las muestras Si y SiO<sub>2</sub>/Si, el PMMA es un polímero que se hincha bajo la acción del CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas y, será este un efecto adicional que hay que tener en cuenta al momento del análisis de los datos elipsométricos. En cuanto a los elementos de la MM, éstos se calculan como ya se ha mostrado. En la Fig. 6.4.1 se muestran los 12 elementos de la MM para una muestra de PMMA/Si a una temperatura de análisis de 35°C y con las condiciones de torque W2.

Los elementos de la matriz de Mueller para el sistema PMMA/Si son similares a los del SiO<sub>2</sub> térmico debido a que son de espesor similar, Fig. 6.3.4(b). En la Fig. 6.4.2 se muestran los 12 elementos de la MM para una muestra de PMMA/Si a una temperatura de análisis de 50°C y con las condiciones de torque W2.

Similarmente los elementos de matriz para la temperatura de 50°C presentan el mismo comportamiento que en el caso de SiO<sub>2</sub> térmico con las mismas condiciones de temperatura y torque. Su diferencia con los elementos de matriz adquiridos para 35°C Fig. 6.4.1, son los valores que adquiere  $I_s$  e  $I_c$ , siendo más notorio esto en los elementos  $m_{41}$  y  $m_{42}$ .

Se ha mostrado para Si y SiO<sub>2</sub>/Si que el haz de prueba prácticamente no sufre depolarización salvo para algunos valores de presión del CO<sub>2</sub>; es de esperar que suceda algo similar para el caso de PMMA/Si.

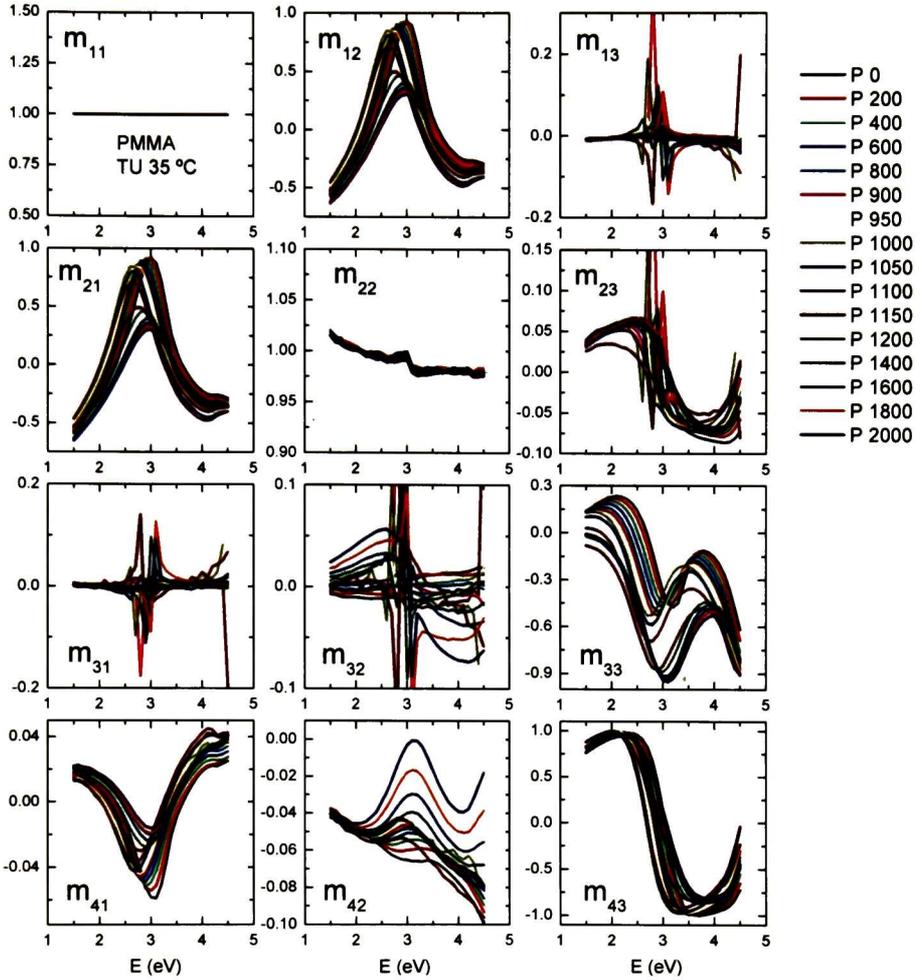


Fig. 6.4.1. Elementos de la MM de la muestra PMMA/Si para 35°C y condiciones de torque

W2.

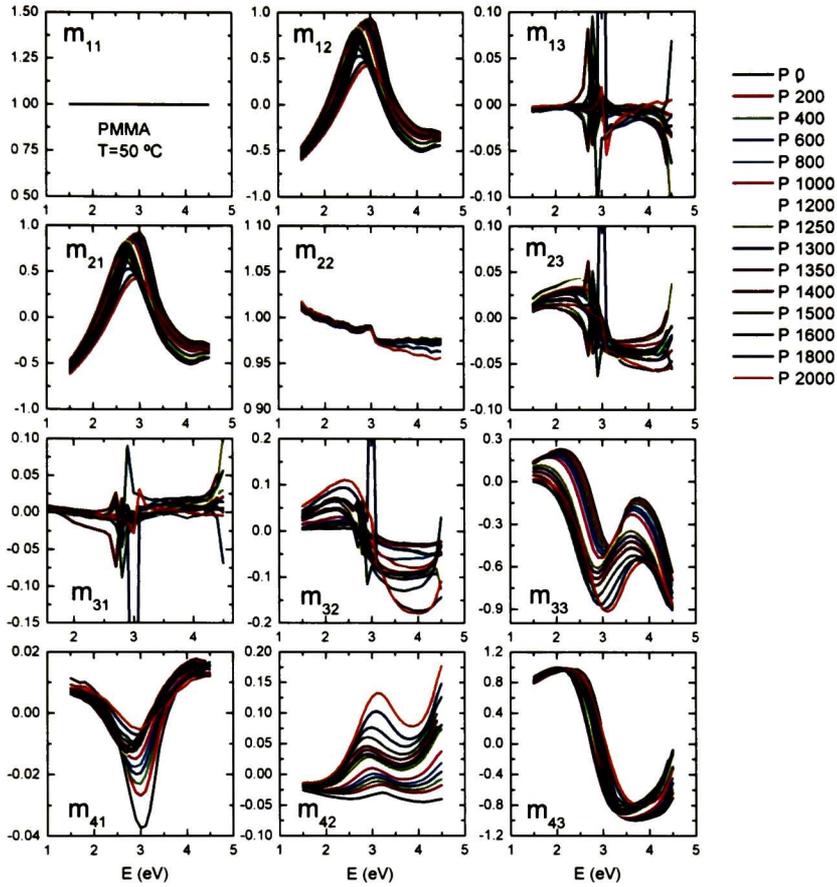


Fig. 6.4.2. Elementos de la MM de la muestra PMMA/Si para 50°C y condiciones de torque W2.

### 6.4.1. Depolarización (PMMA).

En la Fig. 6.4.3 se muestra el grado de depolarización durante las mediciones sobre PMMA/Si para 50°C y condición de torque W2.

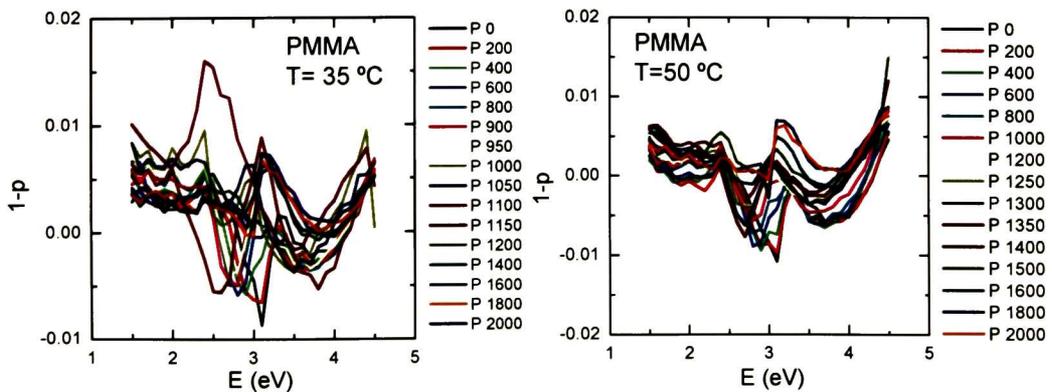


Fig. 6.4.3. Grado de depolarización PMMA/Si a 50°C en condiciones W2.

De manera similar al caso de las muestras Si y SiO<sub>2</sub>/Si, los espectros muestran que el haz se mantiene prácticamente polarizado para cada una de las presiones y, aquellos aumentos en el grado de depolarización como es el caso para las 1100 psig a 35°C de la Fig. 6.4.3, posiblemente sean debidas a desestabilizaciones del sistema como se ha comentado.

Hasta el momento ha sido posible la determinación de la MM dada por la expresión (4) para los diferentes sistemas estudiados. El siguiente paso es obtener los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  por medio de la MM y de acuerdo con las ecuaciones (6) y (8) y, entonces con esto hacer el análisis de las muestras bajo la acción del CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas, en base a modelos con los que se intente describir físicamente los fenómenos asociados a este tipo de sistemas.

### 6.5 Modelos físicos y análisis de datos elipsométricos.

Los modelos considerados para el análisis de los datos elipsométricos se muestran en la Fig. 6.5.1. En el modelo de ajuste para el óxido térmico y la oblea de Si se incluye una capa de CO<sub>2</sub> líquido con índice de refracción 1.23, tal y como se representa en (a) y (b). Dicha capa se consideró con el propósito de representar la adsorción anómala reportada con los estudios teóricos de Xiaochu y Sánchez. Para la muestra de PMMA se utilizó el modelo en (c) primero sin la capa de CO<sub>2</sub> líquido pero sí su absorción al interior del polímero, es decir una película compuesta PMMA+CO<sub>2</sub> cuyo espesor e índice de refracción varían con la presión.

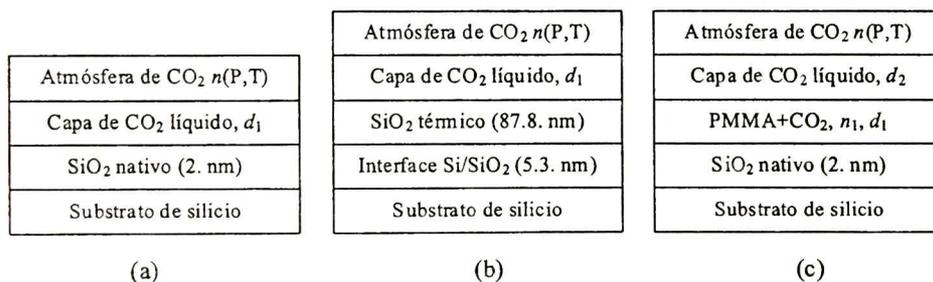


Fig. 6.5.1. Modelos utilizados para el análisis de datos.

En la Fig. 6.5.1 se indican los espesores ( $d$ ) e índices de refracción ( $n$ ) como los parámetros de ajuste para cada una de las capas de los modelos. Para el índice de refracción de la capa PMMA+CO<sub>2</sub> se utilizó la expresión de Cauchy con la siguiente dependencia con la energía de fotón,

$$n = A_n + B_n E^2, \tag{6.9}$$

donde  $A_n$  y  $B_n$  son parámetros ajustables. Es necesario mencionar que ambos parámetros se ajustaron sólo para las mediciones a presión atmosférica, sin permitir que  $B_n$  variara con la presión mientras que  $A_n$  se ajustó para cada presión. Este procedimiento se decidió ya que al permitir que  $B_n$  varíe con la presión se obtienen valores negativos dando lugar a una dispersión del índice de refracción que no es compatible con un material transparente. La bondad del ajuste se determina del error cuadrático medio (MSE) dado por,

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N_d - M} \sum \left[ (\Psi_j^{\text{exp}} - \Psi_j^{\text{mod}})^2 + (\Delta_j^{\text{exp}} - \Delta_j^{\text{mod}})^2 \right]}, \quad (6.10)$$

donde  $N_d$  es el número de pares  $(\Psi, \Delta)$  a las longitudes de onda consideradas y  $M$  es el número de parámetros ajustables en el modelo.

En la Fig. 6.5.2 se presentan ajustes típicos de los espectros elipsométricos calculados de acuerdo a la MM y a las ecuaciones (6.6) y (6.8) a diferentes presiones para tres muestras a la temperatura de 35°C. Las líneas continuas corresponden a los datos experimentales y las discontinuas a los espectros de ajuste.

En los tres casos es notorio que los espectros calculados por el modelo para presiones de 0, 900, 1400 y 2000 psig reproducen adecuadamente los datos experimentales, de hecho algunos quedan superpuestos según la escala de la Fig. 6.5.2. Sin embargo, para presiones alrededor de 1150 psig la desviación de los ajustes es notoria.

Los valores de los parámetros de ajuste como función de la presión se presentan en la Fig. 6.5.3. En el caso de las muestras de Si y SiO<sub>2</sub> independientemente de las condiciones en las ventanas (W1 o W2), el error en el ajuste muestra un máximo en la región crítica de presiones para cada temperatura (35 o 50 °C), así como el espesor de la capa adsorbida de CO<sub>2</sub> líquido.

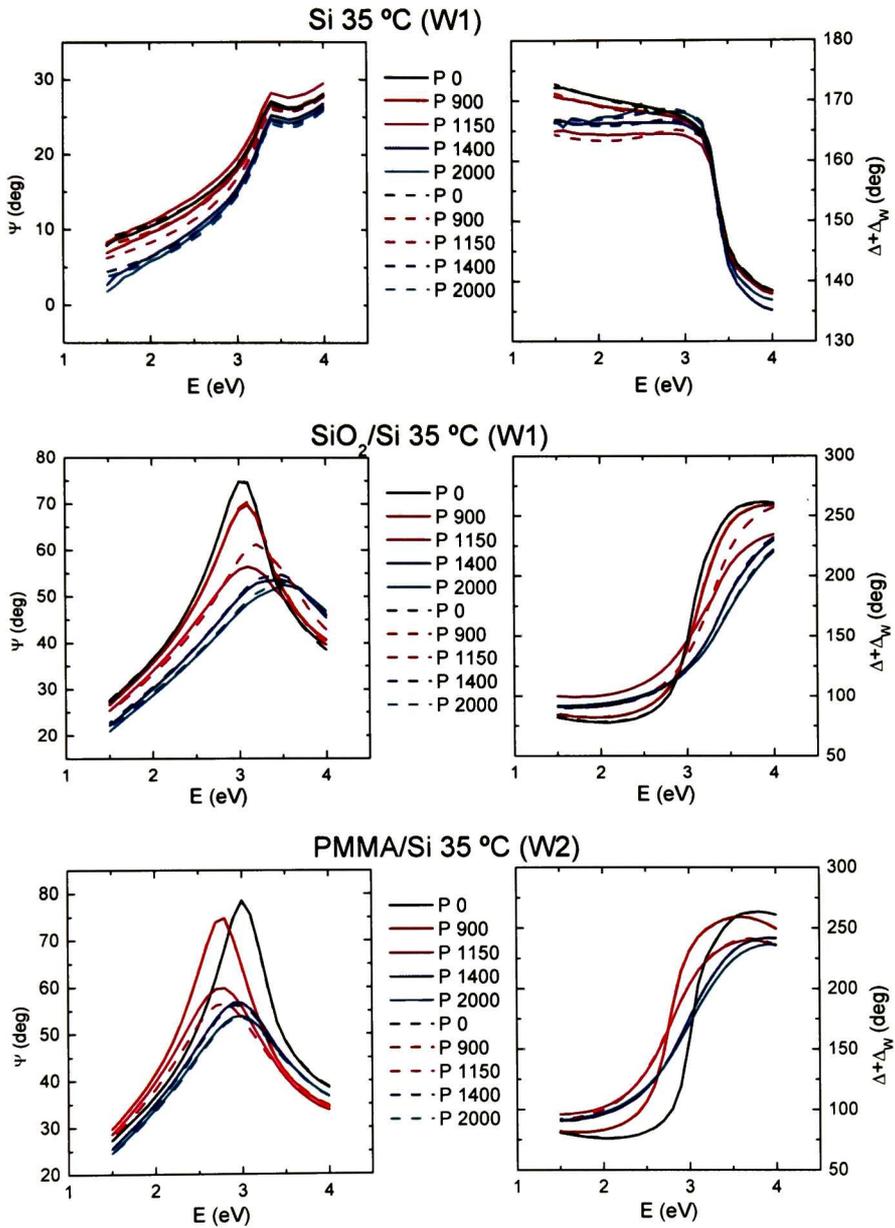


Fig. 6.5.2. Espectros elipsométricos experimentales y mejores ajuste para las diferentes muestras.

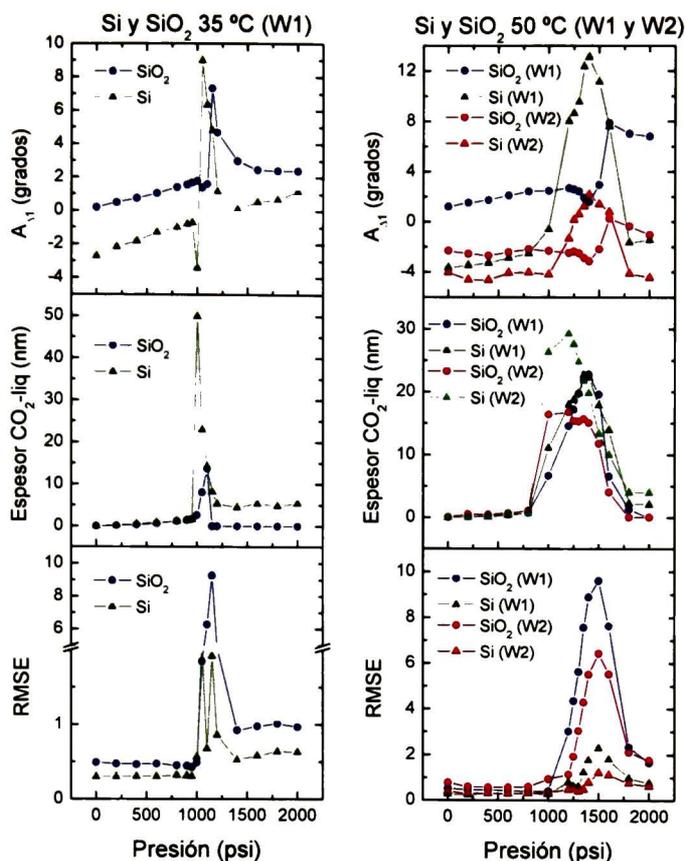


Fig. 6.5.3. Parámetros y error del ajuste como función de la presión.

Hay que enfatizar que la depolarización se desvía considerablemente de cero en las mediciones de Si a 1000 psi, lo cual influye en el valor tan alto (50 nm) del espesor de la capa de CO<sub>2</sub> líquido. Por su parte, el parámetro de ventanas  $A_{\Delta 1}$  que representa el corrimiento en  $\Delta$  presenta un comportamiento errático en ese intervalo, siendo que a presiones menores exhibe una dependencia lineal con la presión y en el caso de mediciones a 35°C dicho comportamiento lineal continúa a presiones mayores. Por su parte Sirard no reporta los valores obtenidos para este parámetro.

Para el caso de la película de PMMA, el modelo sin capa de CO<sub>2</sub> líquido reproduce el hinchamiento anómalo previamente reportado y que se refiere al máximo en espesor y el mínimo en el parámetro  $A_n$  del índice de refracción. Sin embargo, nuevamente el error del ajuste presenta un máximo en la región de presiones críticas así como el parámetro de ventanas, Fig. 6.5.4.

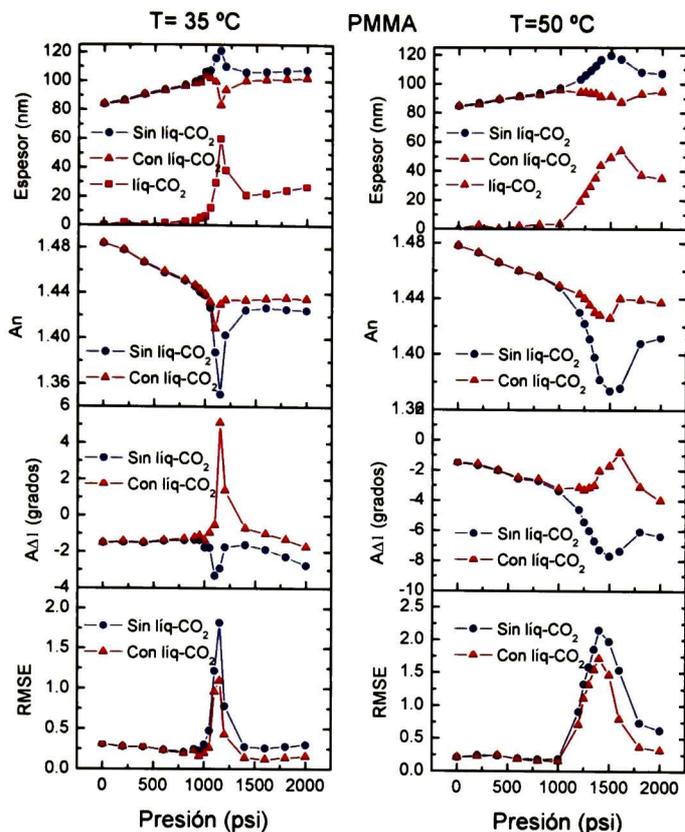


Fig. 6.5.4. Parámetros y error del ajuste como función de la presión. Los datos en azul se obtuvieron sin incluir la capa de  $\text{CO}_2$  líquido.

Considerando una capa de  $\text{CO}_2$  líquido, el comportamiento anómalo se traslada al espesor de dicha capa, manteniéndose el máximo en el RMSE y el comportamiento errático del parámetro de ventanas en la región de presiones críticas. El hecho de que el RMSE sea similar para ambos modelos fuera de la región crítica, indica que el modelo sin capa de  $\text{CO}_2$  líquido es más representativo del sistema físico ya que contiene un parámetro menos.

La información suplementaria de un trabajo reciente sobre el hinchamiento anómalo de polímeros estudiado por elipsometría [59], revela que el RMSE presenta una dependencia similar al mostrado en las Figs. 6.5.3 y 6.5.4. Sin embargo los autores no discuten al respecto.

Previamente se ha mostrado que el efecto de birrefringencia de ventanas presenta un comportamiento monótono con la presión, Fig. 6.3.5, por lo que es de esperarse que  $A_{\Delta 1}$  presente un comportamiento similar. Para determinar éste último parámetro en la región crítica de presión, se ajustan los datos como se muestra en la siguiente Fig. 6.5.6.

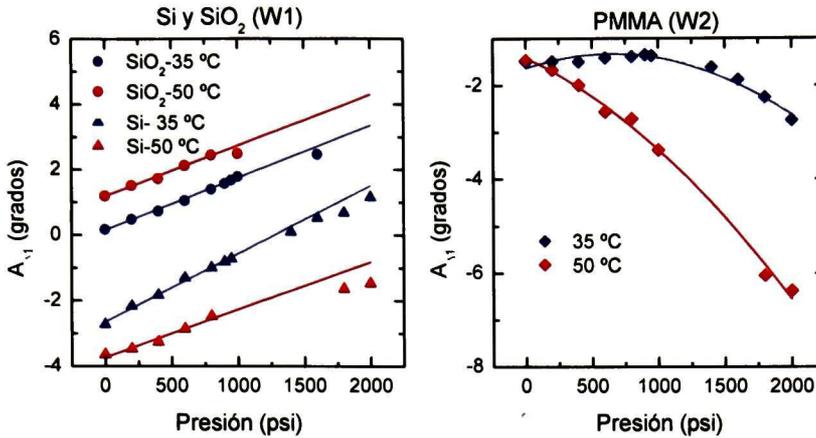


Fig. 6.5.6. Parámetro de ventanas como función de la presión.

Los puntos son datos determinados del análisis elipsométrico y las líneas continuas son ajustes para determinar los valores en las regiones de comportamiento errático. Los valores de este parámetro, interpolados o extrapolados con las líneas continuas, se mantienen fijos en lo que sigue del análisis. El objetivo es obtener ajustes adecuados de los espectros elipsométricos en la región de presión crítica, para lo cual se hacen este tipo de análisis.

Por otra parte, existen trabajos en los que reportan deflexiones fuertes sobre un haz láser al pasar a través de CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas, dando lugar a efectos de espejismo.

## 6.6 Gradiente de temperatura en CO<sub>2</sub> supercrítico.

Bajo condiciones supercríticas, un gradiente de temperatura provocará un gradiente de densidad que a su vez dará lugar a amplias variaciones en el índice de refracción. Lo anterior tendrá un efecto muy importante sobre la trayectoria de un haz propagándose en tales condiciones. Así, se han reportado deflexiones fuertes sobre haz láser al pasar a través de CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas dando lugar a efectos de espejismo [60,61]. Este fenómeno es mayor en la región crítica de presiones. La relación entre la densidad y el índice de refracción es,

$$n^2 = \frac{1 + 2R\rho}{1 - R\rho}, \quad (6.11)$$

donde  $R=0.006797 \text{ m}^3/(\text{kg mol})$ . De este modo calculando la densidad como función de la presión con la ecuación de estado, se obtienen las isothermas como se muestra en la Fig. 6.6.1.

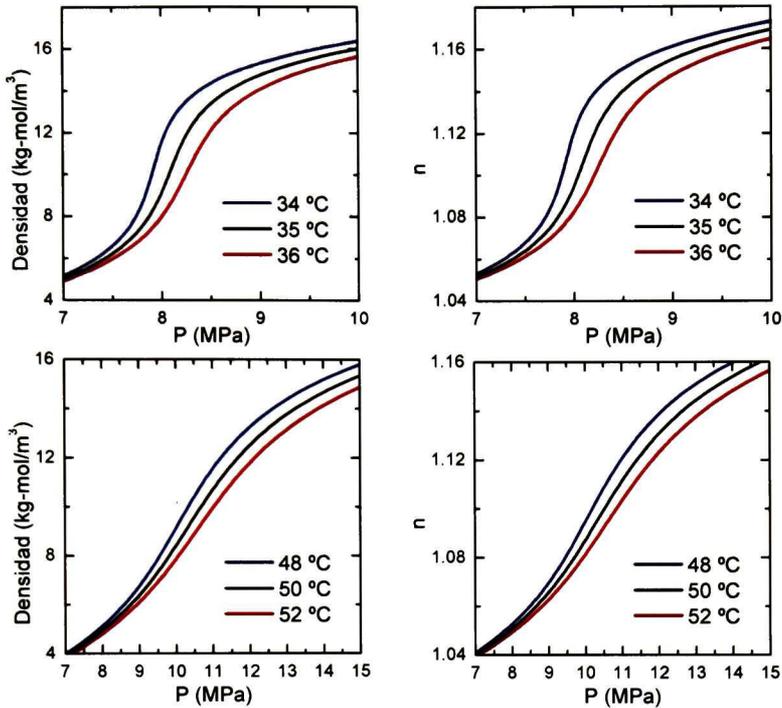


Fig. 6.6.1. Variación de la densidad de CO<sub>2</sub> calculadas con la ecuación de estado e índice de refracción calculado con la Ec. (6.11)

Da acuerdo con la forma en que se calienta la celda se espera que donde está la muestra la temperatura sea menor. Esto provocará un gradiente de temperatura de tal forma que el índice de refracción aumente hacia el centro y parte baja de la celda donde se encuentra la muestra, provocando que el haz de prueba se desvíe de la trayectoria original e incidiendo por tanto a un ángulo diferente a 70°, Fig. 6.6.2.

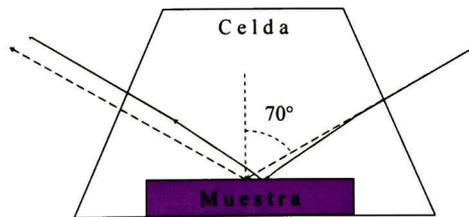


Fig. 6.6.2. Esquema de la muestra dentro de la celda y la incidencia del haz de prueba.

Una vez que se refleja en la muestra el haz encuentra un gradiente opuesto y “recupera” la trayectoria para salir bien por la ventana, aparentemente sin ser desviado. El gradiente así formado es estable pues a la vista no se aprecian cambios de brillo que pudieran

provocar corrientes de convección. Más aún, como se monitorea el dc de la señal, éste se mantiene estable y únicamente cambia al pasar de un valor de presión a otro.

En el trabajo de H. Tang et al, se reportan desviaciones de más de 5 grados en un haz láser producidos por un gradiente de temperatura [60]. Para modelar este efecto se permite variar el ángulo de incidencia durante el ajuste. Ya que  $A_{\Delta 1}$  se mantiene fijo, el número de parámetros ajustables es el mismo. En la Fig. 6.6.3 se puede notar que el error del ajuste disminuye un poco pero lo más importante es que el ángulo de incidencia presenta un mínimo en la región crítica de presiones.

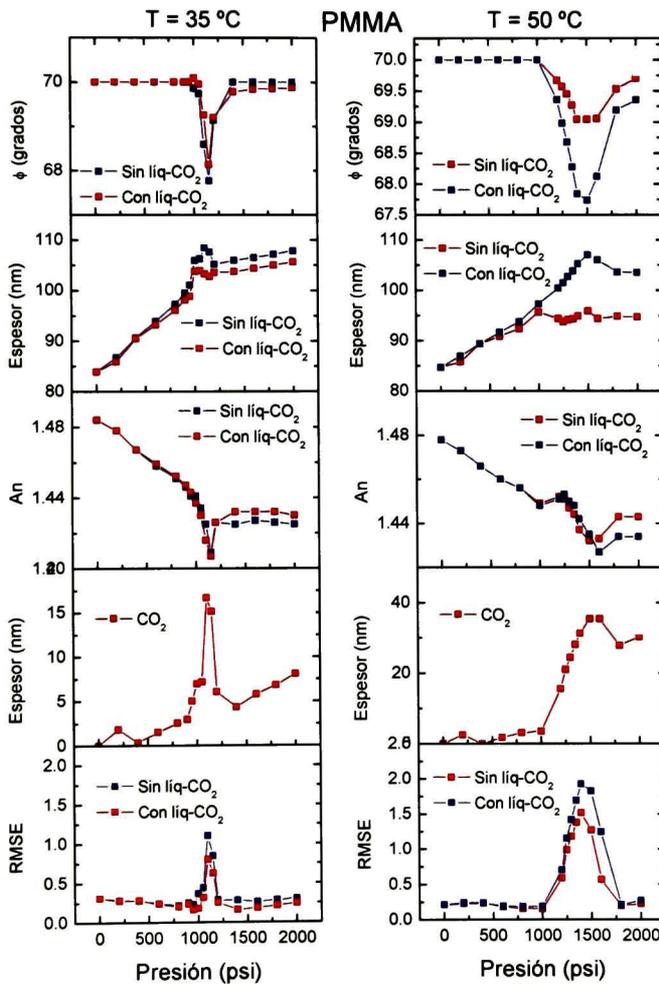


Fig. 6.6.3. Parámetros y error del ajuste como función de la presión.

La disminución del ángulo de incidencia en la región crítica de presión se interpreta como un gradiente de temperatura mayor el cual tiene sentido debido a las inhomogeneidades en densidad propias de los fluidos supercríticos. Nuevamente el modelo sin capa de CO<sub>2</sub> líquido se prefiere. Con este modelo el hinchamiento anómalo se ve reducido y más parecido al que reportan Koga [62] y su grupo, Fig. 6.6.4.

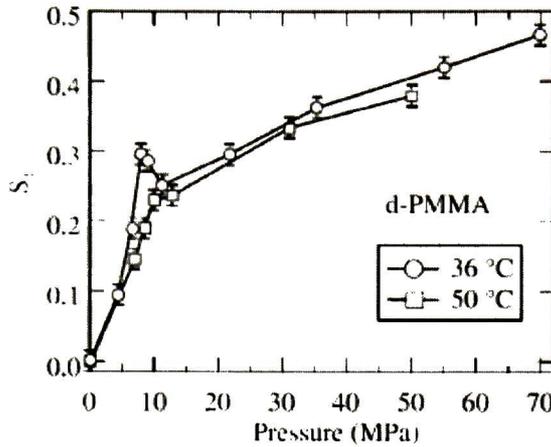


Fig. 6.6.4. Porcentaje de hinchamiento del polímero como función de la presión del CO<sub>2</sub> determinado por refracción de neutrones [62].

Además del PMMA, el grupo de Koga ha estudiado el hinchamiento anómalo de varios polímeros utilizando reflexión de neutrones; estos experimentos se efectúan incidiendo el haz de neutrones por la parte posterior del substrato de silicio, ya que de otro modo, el haz sería fuertemente absorbido en el CO<sub>2</sub> a altas presiones [62].

En la Fig. 6.6.5 se muestran los resultados de los parámetros RMSE, espesor de la capa de CO<sub>2</sub> líquido y el ángulo de incidencia como función de la presión para Si y SiO<sub>2</sub>/Si.

Como se mencionó anteriormente, en el trabajo de Sirard el ángulo de incidencia también es un parámetro ajustable, sin embargo no se reportan los valores que obtienen. Es de esperarse que el gradiente de temperatura de lugar a un índice de refracción ligeramente mayor al del CO<sub>2</sub>, esto a la presión y temperatura nominal en la región justo por encima de la muestra. Esto se puede representar con una capa de espesor e índice de refracción a determinar. Aun cuando podría sobreparametrizarse el modelo, los límites de confianza son aceptables indicando que no existe una gran correlación entre ellos. De hecho, durante la búsqueda de modelos apropiados se pueden obtener parámetros fuertemente correlacionados para los cuales el software de ajuste (WVASE32, J.A. Woollam, Co.) arroja límites de confianza con valores muy grandes. Así uno puede revisar la matriz de correlación y eliminar el parámetro que se juzgue necesario.

Para ejemplificar lo anterior, en la Tabla 6.1 se presentan las matrices de correlación para dos ajustes utilizando el modelo con el mayor número de parámetros, es decir, considerando la capa que representa el gradiente de temperatura.

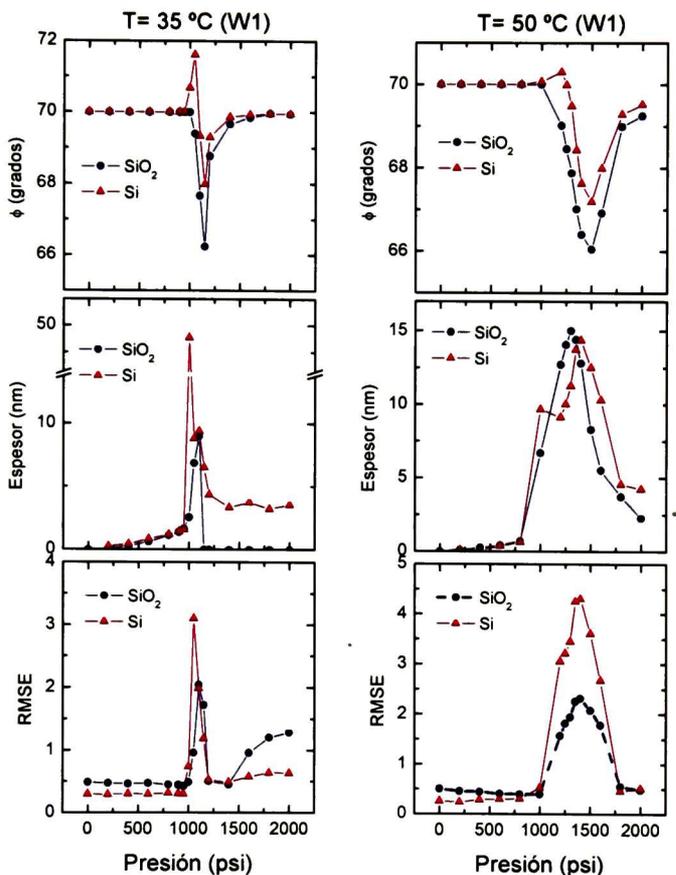


Fig. 6.6.5. Parámetros de interés para Si y SiO<sub>2</sub>.

Tabla 6.1. Matrices de correlación de parámetros correspondientes a dos ajustes.

SiO <sub>2</sub> - 35°C-1100psig					SiO <sub>2</sub> - 35°C- 1150psig				
	<i>d</i> -CO <sub>2</sub>	<i>n</i> -grad	<i>d</i> -grad	$\phi$		<i>d</i> -CO <sub>2</sub>	<i>n</i> -grad	<i>d</i> -grad	$\phi$
<i>d</i> -CO <sub>2</sub>	1.00	0.768	0.585	0.789	<i>d</i> -CO <sub>2</sub>	1.00	0.560	0.840	0.754
<i>n</i> -grad	0.768	1.000	0.268	0.932	<i>n</i> -grad	0.560	1.000	0.349	0.885
<i>d</i> -grad	0.585	0.268	1.000	0.238	<i>d</i> -grad	0.840	0.349	1.000	0.576
$\phi$	0.789	0.932	0.238	1.000	$\phi$	0.754	0.885	0.576	1.000

Aún cuando en la Tabla 6.1 se observan correlaciones altas, éstas aún arrojan límites de confianza aceptables como se puede ver en las Tablas 6.2 y 6.3 donde se presenta la variación de los parámetros y ajuste al aumentar la complejidad del modelo.

Tabla 6.2. Variación del RMSE, parámetros de ajuste y límites de confianza al incrementar la complejidad del modelo para SiO<sub>2</sub>-35 a 1100 psig.

RMSE	A <sub>Δ1</sub>	d-CO <sub>2</sub>	φ	d-grad	n-grad
6.287	1.604±2.2	13.61±2.4	-	-	-
2.042	1.90043*	9.00±0.78	67.66±0.2	-	-
1.495	1.90043*	12.32±1.2	69.36±0.44	275.92±17	1.077±0.0012

\*Parámetro fijo A<sub>Δ1</sub> obtenido del análisis de la Fig.6.5.6.

Tabla 6.3. Variación del RMSE, parámetros de ajuste y límites de confianza al incrementar la complejidad del modelo para SiO<sub>2</sub>-35 a 1150 psig.

RMSE	A <sub>Δ1</sub>	d-CO <sub>2</sub>	φ	d-grad	n-grad
9.265	7.315±4.1	0.00±5.7	-	-	-
1.722	1.98043*	0.00±0.89	66.23±0.17	-	-
0.5871	1.98043*	1.45±0.7	67.67±0.17	211.72±11	1.112±0.00049

\*Parámetro fijo A<sub>Δ1</sub> obtenido del análisis de la Fig. 6.5.6.

De acuerdo a los valores mostrados en las Tablas 6.2 y 6.3, el modelo más complejo presenta el menor RMSE y, en principio puede considerarse que es el más apropiado. Hay que tener presente que lo más importante es que el modelo trate de representar los fenómenos físicos involucrados y las condiciones experimentales y, en ese contexto, es claro que el modelo de capas propuesto aún resulta muy simplificado respecto a la complejidad real; sin embargo, los valores RMSE han disminuido bastante. Los resultados se muestran en la Fig. 6.6.6, donde Espesor grad corresponde al espesor de la capa justo por encima de la muestra.

Nótese que los valores RMSE de la Fig. 6.6.6 son mucho menores que los mostrados en la Fig. 6.5.3. En la Fig. 6.6.7 se muestran los valores del CO<sub>2</sub> para la capa representativa del gradiente de temperatura.

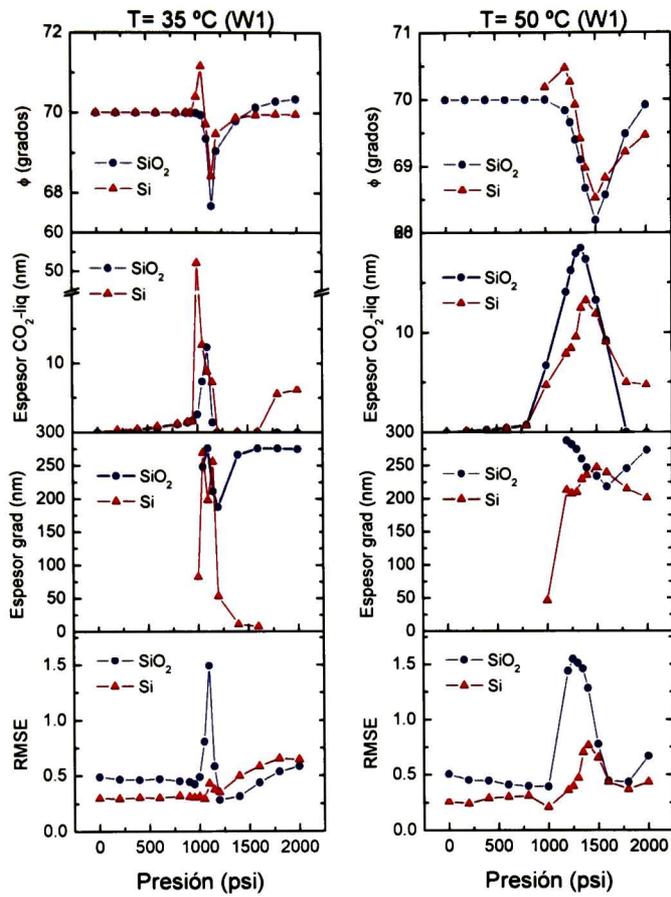


Fig. 6.6.6. Parámetros obtenidos al incluir la capa que representa el gradiente de temperatura.

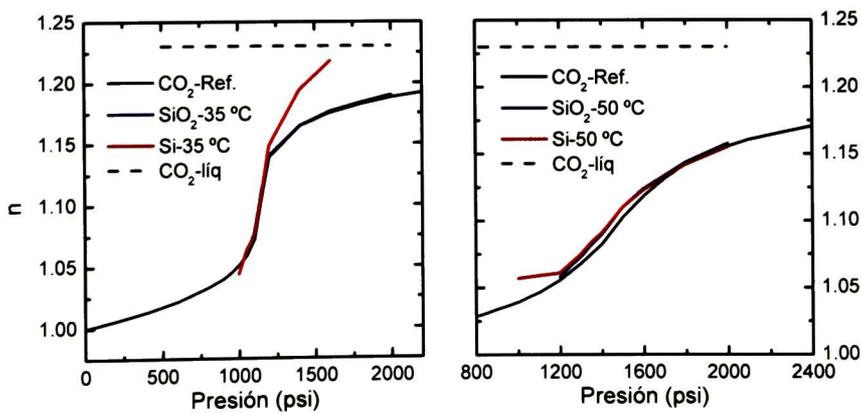


Fig. 6.6.7. Índice de refracción del  $\text{CO}_2$  para la capa que representa el gradiente de temperatura.

Hasta el momento el modelo considerado es más complejo que al inicio del análisis de datos y, seguramente más representativo del sistema real, dado que los valores RMSE son bastante aceptables y así asegurar que los ajustes de datos son adecuados.

## **6.7. Comentarios y conclusiones.**

Se implementó la metodología para determinar 12 de los 16 elementos de la matriz de Mueller del sistema bajo estudio utilizando el elipsometro con modulación de fase con que se cuenta en la Unidad. La metodología implementada se aplicó al estudio de sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico. El efecto de birrefringencia inducida en las ventanas por el grado de torque y la presión ha sido evaluado tanto experimentalmente como a través del análisis de datos.

Para el estudio de la adsorción crítica y del hinchamiento anómalo de polímeros se encontró que la determinación precisa de los espesores correspondientes a tales fenómenos queda incierta ya que el error de los ajustes aumenta justamente en la región de presiones de interés. Dicho incremento en el error puede deberse a un gradiente de temperatura al interior de la celda, el cual da lugar a variaciones en el índice de refracción provocando una deflexión del haz de prueba. Representando tal deflexión con un ángulo de incidencia diferente al nominal en mediciones sobre Si y SiO<sub>2</sub> térmico es posible reducir el error de ajuste al incluir una capa justo por encima de la muestra con un índice de refracción ligeramente mayor al del CO<sub>2</sub> a la P y T nominal.

En el caso de muestras poliméricas como el PMMA estudiado, la disminución de su índice de refracción con el aumento de la presión impide un contraste óptico apreciable que permita determinar los parámetros de la capa que representa el gradiente de temperatura.

Para presiones menores o mayores a la región crítica es posible realizar estudios con gran precisión utilizando la metodología de matriz de Mueller implementada.

Sobre las perspectivas del trabajo se puede comentar lo siguiente. Aunque con la metodología de matriz de Mueller se han tomado en cuenta efectos de anisotropía, birrefringencia de ventanas, esparcimiento y depolarización del haz de prueba, aun no ha sido posible disminuir los valores RMSE en la región crítica de presión de tal manera que su comportamiento siga una línea recta en toda la región de presión (0-2000psig) de valores mínimos, sin embargo los resultados mostrados y valores RMSE obtenidos indican que el nivel de entendimiento de los sistemas bajo estudio es muy bueno.

Quedaría entonces realizar simulaciones numéricas que permitan determinar el gradiente de temperatura considerando las condiciones experimentales utilizadas. Con ello se determinaría la trayectoria del haz de prueba dentro de la celda y el gradiente en el índice de refracción; con esto se tendrían dos parámetros conocidos y fijos para emplearse en el modelo de análisis.

# CAPÍTULO 7

## Conclusiones y Perspectivas

### 7.1. Conclusiones

Empleado técnicas ópticas de caracterización fue posible determinar diferentes parámetros ópticos y microestructurales de películas compuestas. Así también, implementando y aplicando la espectroscopia elipsométrica de matriz de Mueller se realizaron estudios in situ en sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico. A continuación se resumen las conclusiones particulares de cada tema abordado en el presente trabajo:

- **Películas de ZnO implantadas con iones.** Utilizando espectroscopia elipsométrica fue posible determinar las constantes ópticas  $n$  (eV) y  $k$  (eV), la posición del gap, espesores de capas y rugosidad en películas de ZnO implantadas con iones de Al, Ag, Sb y Sn. También se encontró que la implantación decrece la cristalinidad de las películas lo que se refleja en un ensanchamiento de los espectros de  $n$  y  $k$ .
- **Películas compuestas de Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Para estas películas fue posible determinar la respuesta óptica mediante el análisis de los datos elipsométricos así como de reflectancia y transmitancia utilizando la expresión de medio efectivo de Maxwell-Garnett. De este modo se determinó la fracción volumétrica de las partículas de Au, cuya función dieléctrica se representó con la expresión de Lorentz-Drude. Esto último permitió estimar el tamaño de las nanopartículas a través de la frecuencia de colisión. Los tamaños de partícula mostrados por las micrografías de TEM concuerdan en gran medida con aquellos obtenidos por el análisis óptico.
- **Películas de oro-quitosano.** Para este estudio primero fue necesario preparar soluciones del compuesto H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, citrato de sodio (CS) y de quitosano. A través de la experimentación se determinaron las condiciones adecuadas para depositar las películas nanocompuestas utilizando la técnica de spin-coating con muy buena homogeneidad.
  - El tamaño de las partículas de Au es menor si se adiciona CS a una mezcla de soluciones de oro y quitosano que el obtenido al mezclar primero el CS con el ácido cloroaúrico y después agregar la solución de quitosano.
  - Los espectros ópticos de películas depositadas sobre vidrio y cuarzo muestran que agregando quitosano al final, se obtienen partículas de Au para razones oro/CS

mayores a 0.2. Incrementando tal razón, el tamaño de las partículas aumenta hasta un cierto valor para después disminuir.

- Los espectros de infrarrojo muestran un corrimiento en la banda de absorción característica del grupo  $\text{-NH}_2$  hacia números de onda menor, dando evidencia de la interacción del polímero con las partículas de oro, lo cual es de importancia para las aplicaciones de este material compuesto.
- **Sistemas en  $\text{CO}_2$  supercrítico.** La implementación de la metodología de matriz de Mueller permitió estudiar *in situ* sistemas en  $\text{CO}_2$  supercrítico. Esta metodología podrá aplicarse a mediciones *ex situ* de muestras anisotrópicas o con rugosidades a diferentes escalas, así como al estudio *in situ* de otros fenómenos. Las conclusiones particulares son:
  - El efecto de birrefringencia inducida en las ventanas por el grado de torque y la presión experimentalmente se eliminó del parámetro elipsométrico de amplitud ( $\Psi$ ) y el que afecta a la fase ( $\Delta$ ) puede separarse durante el análisis de datos.
  - El análisis de datos para los sistemas estudiados proporciona resultados acordes a los reportados por otros autores que han estudiado los fenómenos anómalos de adsorción e hinchamiento de polímeros.
  - Sin embargo, se ha mostrado que deben tomarse en cuenta otros fenómenos como el provocado por la presencia de un gradiente estable de temperatura en el interior de la celda. Esto daría lugar a variaciones en el índice de refracción provocando una deflexión del haz de prueba. Representando tal efecto como una variación en el ángulo de incidencia, la calidad de los ajustes mejoró considerablemente.
  - Adicionalmente, dicho gradiente causaría que el índice de refracción del  $\text{CO}_2$  en las cercanías de la superficie de la muestra fuera ligeramente mayor al nominal para la presión y temperatura nominal. Se mostró evidencia de esto último en el caso de adsorción anómala, sin embargo, la disminución del índice de refracción del PMMA con el aumento de la presión impide un contraste óptico apreciable que permita determinar los parámetros de la capa que representa el gradiente de temperatura.
  - Para presiones menores o mayores a la región crítica es posible realizar estudios con gran precisión utilizando la metodología de matriz de Mueller implementada.

## 7.2. Perspectivas

Las perspectivas que se derivan de este trabajo son:

- **Implantación de iones en películas delgadas.** Para estos sistemas es posible considerar un mayor número de capas para representen de mejor manera el perfil de concentración producido por la implantación. Sin embargo, se debe elegir adecuadamente los parámetros por ajustar para evitar correlaciones entre ellos que impidan obtener una solución confiable.
- **Películas compuestas de Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Como trabajo a futuro se propone la obtención de películas de Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> controlando los parámetros de depósito para obtener películas homogéneas y así aplicar los modelos de análisis presentados en este trabajo.
- **Películas de oro-quitosano.** El trabajo experimental realizado sirve como base para la obtención de soluciones oro-quitosano con diferentes tamaños y concentraciones de nanopartículas de oro. También, podría explorarse la aplicación de las películas ya depositadas ya sea en la detección de iones metálicos en solución a través de espectros de absorbancia in situ (corrimiento del plasmón de superficie) o dispersión Raman ex situ.
- **Sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico.** Realizando simulaciones numéricas podría determinarse el gradiente de temperatura considerando las condiciones experimentales utilizadas. Con ello se determinaría la trayectoria del haz de prueba dentro de la celda y el gradiente en el índice de refracción; los cuales podrían incluirse en el modelo de análisis. Las simulaciones también podrían orientarse a diseñar un sistema de control de temperatura diferente que disminuyera el gradiente generado

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. L. Hartnagel *et al.*, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Ed. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995.
- [2] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures*, *Cryst. Res. Technol.* 35(2000)10 1193-1202.
- [3] S. H. Jeong, B. N. Park, S. B. Lee, J. H. Boo, *Structural and optical properties of silver-doped zinc oxide sputtered films*, *Surface & Coatings Technology*, Article in Press, SCT-10665.
- [4] M. J. Alam, D. C. Cameron, *Preparation and properties of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films by sol-gel process*, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 19(4), Jul/Aug 2001.
- [5] T. David, S. Goldsmith, R.L. Boxman, *p-Type Sb-doped Thin Films Prepared with Filtered Vacuum Arc Deposition*, <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0502/0502150.pdf>.
- [6] X. W. Sun, H. S. Kwok, *Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition*, *Journal of Applied Physics* 84(1999)1.
- [7] Craighead H. G., *Optical properties and solar selectivity of metal-insulator composite films*, Ph.D. Thesis Cornell Univ., Ithaca, NY.
- [8] Stepanov, A., Marques, C.; Alves, E.; Silva, R.; Silva, M.; Ganeev, R.; Ryasnyansky, A.; Usmanov, T., *Ion synthesis and optical properties of gold nanoparticles in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix*, *Technical Physics*, Volume 51, Number 11, November 2006, pp. 1474-1481(8).
- [9] Takeda Yoshihiko, Plaksin Olega., Wang Haisong, Kono Kenichiro, Umeda Naoki, Kishimoto Naoki, *Surface Plasmon Resonance of Au Nanoparticles Fabricated by Negative Ion Implantation and Grid Structure toward Plasmonic Applications*, *Optical Review*, Vol.13; No.4; page 231-234(2006).
- [10] Reyes-Esqueda J. A., Salvador A. B., Zanella R., *Size control of Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by DP Urea: optical absorption and electron microscopy as control probes*, Departamento de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [11] Jun Matsuoka, Hiroshi Yoshida, Hiroyuki Nasu and Kanichi Kamiya, *Preparation of Gold Microcrystal-Doped TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Through Sol-Gel Process*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 9, 145–155 (1997).
- [12] R. Antoine, M. Pellarin, B. Palpant, M. Broyer, B. Prével, P. Galletto, P. F. Brevet, and H. H. Girault, *Surface plasmon enhanced second harmonic response from gold clusters embedded in an alumina matrix*, *Journal of Applied Physics* Volume 84, Number 8 15 October 1998.

- [13] A. Sugunan *et al.*, Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped gold nanoparticles, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 335-340.
- [14] Ying Du *et al.*, A simple method to fabricate a chitosan-gold nanoparticles film and its application in glucose biosensor, *Biochemistry* 70 (2007) 342-347.
- [15] Davis S. dos Santos Jr., *et al.*, Gold Nanoparticles Embedded, Self-Sustained Chitosan Films as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering, *Langmuir* 2004, 20, 10273-10277.
- [16] Haizhen Huang *et al.*, Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 39 (2004) 31-37.
- [17] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson and James Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, 11, 55-75.
- [18] K. Yang *et al.*, One-Step synthesis and characterization of chitosan-mediated micro-sized gold nanoplates through a thermal process, *IET Nanobiotechnology*, 2007 1 (6) 107-111.
- [19] Marguerite Rinaudo, "Chitin and Chitosan: Properties and applications", *Prog. Polym. Sci.*, 31 (2006) 603-632.
- [20] Ki Myong Kim *et al.*, "Properties of Chitosan Films as a Function of pH and Solvent Type", *Journal of Food Science*, Vol. 71, Nr. 3, 119-124, 2006.
- [21] Maartje F. Kemmere and Thierry Meyer, *Supercritical Carbon Dioxide: in Polymer Reaction Engineering*, Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-31092-4.
- [22] Okitsugu Kajimoto, *Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions*, *Chemical Reviews*, Vol. 99, Num. 2, February 1999.
- [23] Sirard S. M., Ziegler K. J., Sanchez I. C., Green P. F. and Johnston K. P., Anomalous properties of poly(methyl methacrylate) thin films in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, 35 (2002) 1928-1935.
- [24] Koga T., Jerome J. L., Seo Y.-S., Rafailovich M. H., Sokolov J. C., Satija S. K., Effect of density fluctuating supercritical carbon dioxide on polymer interfaces, *Langmuir*, 21 (2005) 6157-6160.
- [25] Koga T., Seo Young-Soo, Zhang Y., Shin K., Kusano K., Nishikawa K., Rafailovich M.H., Sokolov J.C., Chu B., Peiffer D., Occhiogrosso R., Satija S. K., Density-fluctuations-induced swelling of polymer thin films in carbon oxide, *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002) 125506-1.
- [26] Xiaochu Wang and Isaac C. Sanchez, Anomalous Sorption of Supercritical Fluids on Polymer Thin Films, *Langmuir* 2006, 22, 9251-9253.
- [27] E. Kondo, E. Ukai, and S. Aruga. Condensation and cleaning of an organometallic copper compound to/from porous low-dielectric constant thin films in supercritical carbon dioxide. *phys. stat. sol. (c)*, 5 (2008) 1219-1222.

- [28] V.Q. Pham, N. Rao, C. K. Ober. Swelling and dissolution rate measurements of polymer thin films in supercritical carbon dioxide. *J. of Supercritical Fluids* 31 (2004) 323–328.
- [29] Oscar Omar Solís Canto, tesis de maestría titulada “Estudio del hinchamiento anómalo de películas delgadas poliméricas mediante elipsometría espectroscópica en CO<sub>2</sub> supercrítico”, CINVESTAV-QRO, Marzo de 2007.
- [30] Huang Feng-Hsin, Li Meng-Hui, Lee Lloyd L., Starling Kenneth E., Chung Frank T. H., An accurate equation of state for carbon oxide, *J. Chem. Eng. of Jpn.* 18 (1985) 490-496.
- [31] Azzam R. M. A., Bashara N.M, *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland Publishing, The Netherlands, 1977.
- [32] B. Santic, F Scholz. On the evaluation of optical parameters of a thin semiconductor film from transmission spectra, and application to GaN films. *Meas. Sci. Technol.* 19 (2008) 105303 (7pp).
- [33] Daven Compton *et al.*, The Third Order Nonlinear Optical Properties of Gold Nanoparticles in Glasses, Part I, *Gold Bulletin* 2003-36/1.
- [34] *Optical Thin Film Software: a user’s guide*, Scientific Computing Internacional.
- [35] Rolf E. Hummel and P. Wibmann, *Handbook of Optical Properties, Volume II*, CRC Press, Inc., 1995.
- [36] <http://ssim.eng.wayne.edu/ssim/management/SOPs/RCA%20SOP%20FINAL.doc>
- [37] <http://www.uccs.edu/~tchrste/courses/PHYS549/549lectures/sputtertech.html>
- [38] A. Mendoza-Galván *et al.*, Effect of metal-ion doping on the optical properties of nanocrystalline ZnO thin films, *Journal of Applied Physics* 99, 014306 (2006).
- [39] J. García-Serrano, A. G. Galindo, U. Pal, Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: XPS and FTIR spectroscopic studies, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 82 (2004) 291-298.
- [40] [http://www.laurell.com/product\\_detail.asp?Type=Full&ID=1140](http://www.laurell.com/product_detail.asp?Type=Full&ID=1140)
- [41] <http://www.sci-soft.com/FilmTek%203000.htm>
- [42] <http://www.jobinyvon.com/Thin-Film/Metrology/Spectroscopic-Ellipsometers>
- [43] G. E. Jellison Jr., *Thin Solid Films* 234, 416 (1993)
- [44] Emad Zawaideh (SCI, Scientific Computing Internacional), United States Patent, patent number 5,999,267.

- [45] D.M. Kolb and H.-J. Schulz, in *Current Topics in Materials Science* Vol. 7, ed. E. Koldis, (North-Holland 1981), p.226.
- [46] P.L. Washington H.C. Ong, J. Y. Da, and R.P.H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3251 (1998).
- [47] S.H. Jeong, B.N. Park, S.B. Lee, J.-H. Boo, *Surf. & Coating Technol.* **193**, 340 (2005).
- [48] S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.-H. Boo, *Thin Solid Films* **435**, 78 (2003).
- [49] Dongwei Wei *et al.*, Mass synthesis of single-crystal gold nanosheets based on chitosan, *Carbohydrate Research*, 342 (2007) 2494-2499.
- [50] Z. Osman, A. K. Arof, FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 993-999.
- [51] G. E. Jellison, *Thin Solid Films* 313–314 (1998) 33.
- [52] U. Rossow, Depolarization/mixed polarization corrections of ellipsometry spectra. *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 97-101.
- [53] Uwe Richter, Application of the degree of polarization to film thickness gradients, *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 102-107.
- [54] C. Chen, et al, *Thin Solid Films* 455 (2004) 14-23.
- [55] G. E. Jellison, Jr., and F. A. Modine. Two-modulator generalized ellipsometry: theory. *Appl. Opt.* Vol. 36, No. 31 (1997) 8190-8198.
- [56] Jellison Jr. Gerald E., Windows in ellipsometry measurements, *Applied Optics*, 38 (1999) 4784-4789
- [57] A. Laskarakis, S. Logothetidis, E. Pavlopoulou, M. Gioti. Mueller matrix spectroscopic ellipsometry: formulation and application. *Thin Solid Films* 455 –456 (2004) 43–49.
- [58] M. Kidelmo, *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (c)* 5 (2008) 1382-1385.
- [59] Y. Li, E. J. Park, K. T. Lim, K. P. Johnston, P. F. Green, Role of interfacial interactions on the anomalous swelling of polymer thin films in supercritical carbon dioxide, *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45 (2007): 1313-1324.
- [60] H. Tang, E. Gulari, E. W. Rothe, Large mirage effect in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Supercritical Fluids* 18 (2000) 193–200.
- [61] J. P. Jain, E. W. Rothe, Superior mirage effect in supercritical CO<sub>2</sub>: Experiment and model, *J. Supercritical Fluids* 35 (2005) 260–264.

[62] T. Koga, Y. S. Seo, K. Shin, Y. Zhang, M. H. Rafailovich,, J. C. Sokolov, B. Chu, and S. K. Satija. The Role of Elasticity in the Anomalous Swelling of Polymer Thin Films in Density Fluctuating Supercritical Fluids. *Macromolecules* 2003, 36, 5236-5243



## Effects of air annealing on the optical, electrical, and structural properties of indium-tin oxide thin films

C. Trejo-Cruz <sup>a</sup>, A. Mendoza-Galván <sup>a,\*</sup>, A.M. López-Beltrán <sup>a,b</sup>, M. Gracia-Jiménez <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Cinvestav-Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, 76230 Querétaro, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Ciudad Universitaria, 80010 Culiacán, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 Sur, 72570 Puebla, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 March 2008

Received in revised form 24 February 2009

Accepted 27 February 2009

Available online xxxx

#### Keywords:

Optical properties

Ellipsometry

Resistivity

Indium-tin oxide

### ABSTRACT

The effects of air annealing on the optical, electrical, and structural properties of indium-tin oxide thin films were investigated using spectroscopic ellipsometry in the UV–visible range, reflectance–transmittance spectra at normal incidence in the infrared range, electrical resistivity measurements, and X-ray diffraction. It was found that annealing at 300 °C produces an overall shift to lower photon energies of the optical constant spectra, which is related to the increase in electrical resistivity. The electrical measurements performed in the 25–300 K range show a metallic behavior with large residual resistivity, quantity that increases with annealing temperature and is closely related with the change in the relative intensity of the main diffraction peaks. Also it is shown that under certain conditions of film deposition onto indium-tin oxide, some of its properties can change in a similar way as in air-annealing processing.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Currently, indium-tin oxide (ITO) thin films are used in several applications like flat panel displays, solar cells, electrochromic and energy-efficient windows, among others. However, there are still some aspects on its electronic and optical properties that from both, fundamental and technological, points of view are not well understood and more knowledge should be gained [1–4]. Although the optical properties of ITO films have been reported using spectroscopic ellipsometry [5–8] or reflectance and transmittance spectra [9–11], these studies have been limited either to a certain spectral range or do not include effects of thermal annealing. In those works, several dispersion relations Lorentz and Drude based, together with multi-layer models and effective medium expressions of different complexity have been used to represent the optical response of ITO films [5–9]. Also, infrared reflectance has been used to study the relationship between carrier concentration, plasma frequency and sheet resistance of polycrystalline and nanoparticle ITO films [9,11]. Other more recent works have reported the effects of annealing on the ITO electrical and optical properties, but these studies were devoted to improve the properties in either vacuum or a N<sub>2</sub> atmosphere [12–14].

In the case of electrical properties, there is a lack of available temperature-dependent resistivity measurements for ITO films, which undoubtedly are valuable because information on the conduction mechanism can be extracted [2,9]. Since temperature is a source for ITO degradation and consequently device failure [3], the effect of

annealing on the temperature-dependent electrical properties is of great interest. Furthermore, as applications of ITO films include the deposition of coatings with specific properties (spectral selectivity, transparency, etc.), it is of importance to evaluate the effect of annealing on the ITO optical properties in a wide spectral region. In this work, the optical constants of ITO films are reported in a wide spectral range together with resistivity measurements at low temperatures. In this way, the effect of air annealing on film properties ranging from ultraviolet wavelengths to dc is studied in a unified scheme and extended to include changes in the structural properties. Also, it is shown that similar effects to air annealing on the ITO properties can be unintentionally produced when techniques like sputtering are used to deposit films onto ITO. This should be considered for a precise device characterization.

### 2. Experimental details

ITO films with a sheet resistance of 10 Ω □ deposited on Corning 1737 aluminosilicate glass slides, as specified by the supplier (Delta Technologies, Ltd.), were annealed in air at temperatures in the range of 100–500 °C for 1 h. The glass substrate was characterized etching the ITO film by using an aqueous solution of HCl and HNO<sub>3</sub> for 40 min. After this, the glass slide was immersed in an aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, cleaned in deionized water with ultrasound stirring and finally dried with nitrogen gas.

The optical properties were investigated using variable angle spectroscopic ellipsometry (SE) measurements in the spectral range of 1.5–5.0 eV and reflectance–transmittance spectra in the infrared range. SE measurements were performed at incidence angles of 60, 65,

\* Corresponding author. Tel.: +52 442 211 99 22; fax: +52 442 211 9939.  
E-mail address: [amendoza@qro.cinvestav.mx](mailto:amendoza@qro.cinvestav.mx) (A. Mendoza-Galván).

and 70°, with a phase modulated ellipsometer (Jobin Yvon Uvisel DH10). For these SE measurements, the back side of the glass substrate was roughened to avoid back reflection, which introduces spurious non-polarized light in the probe beam.

SE measures the change in the polarization state of a light beam when it is reflected from a sample. Such change is determined by the complex reflectance ratio between the Fresnel coefficients for polarization parallel ( $r_p$ ) and perpendicular ( $r_s$ ) to the incident plane, and is expressed in a parametric form by the ellipsometric angles  $\Psi$  and  $\Delta$  through the relation [15],

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (1)$$

Thus, theoretical ellipsometric spectra can be calculated from the construction of an optical model for the coefficients  $r_p$  and  $r_s$ , which are compared to experimental data by a regression fitting procedure. This allows to determinate thicknesses and optical constants of various films in multilayered samples.

Infrared measurements were performed with a Bruker Optics Equinox 55 system. For reflectance spectra at near normal incidence, the specular accessory was used with an optical quality gold sample as reference. Transmittance spectra at normal incidence were available only in the near infrared range due to absorption of glass substrate at longer wavelengths. Also, reflectance and transmittance spectra at normal incidence were acquired in the UV–visible spectral range of 240–840 nm with a thin film metrology system (Scientific Computing International, Inc.). The electrical resistivity was measured from room temperature down to 25 K by the van der Pauw method in a cryogenic system attaching copper wire electrodes to the ITO films with silver paste. Atomic force microscopy was used to evaluate the surface roughness in a scan area of  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  using a Veeco Dimension 3100 Nanoscope IV in the contact mode with a silicon nitride tip (Veeco NanoProbe™ Model DNP-S10). X-ray diffraction data were acquired with a Rigaku/Dmax-2100 system provided with a thin film accessory at an angle of incidence of  $1.5^\circ$  from sample surface using copper radiation (0.154 nm).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Optical properties

Fig. 1 shows the experimental and best fit ellipsometric spectra for two films: one not annealed and other annealed at 300 °C. Spectra are for the incident angle of 65°, continuous lines correspond to experimental spectra and discontinuous lines to the best fit. The latter were obtained using an air–rough layer–ITO film–glass substrate system. For that, the ITO optical constants were modeled using a generalized Lorentz oscillator expression considering the parameters of two oscillators [16]. The optical constants of glass were obtained from SE measurements carried out on a bare substrate. For the roughness layer the Bruggeman's effective medium expression with a 50%–50% mixture of voids and ITO was considered as is usual for modeling SE data [15]. The measured data at the three angles of incidence were simultaneously fitted, obtaining a film thickness of 130 nm and a rough layer 3 nm thick for the not-annealed film. The latter value is in good agreement with the rms roughness of 2.7 nm obtained from atomic force microscopy. The resulting optical constants for ITO will be discussed below.

As is known, for a transparent or weakly absorbent film (which is expected for ITO films in the visible range) interference cause maxima and minima in  $\Psi$  spectra at wavelengths where the phase factor  $\beta$  is a multiple integer of  $\pi$  [15],

$$\beta = 4\pi \left( \frac{d}{\lambda} \right) \sqrt{N_f^2 - n_a^2 \sin^2 \phi} \quad (2)$$

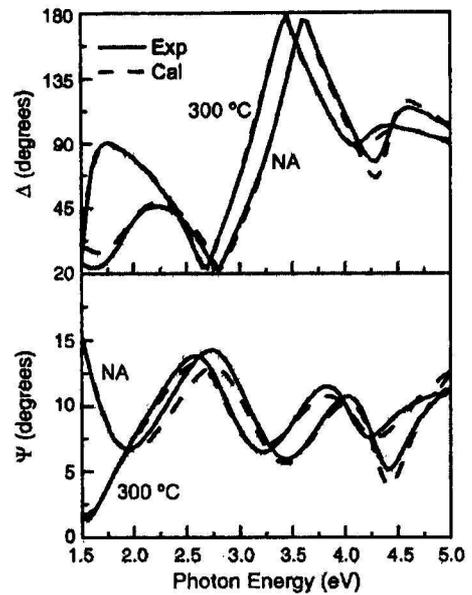
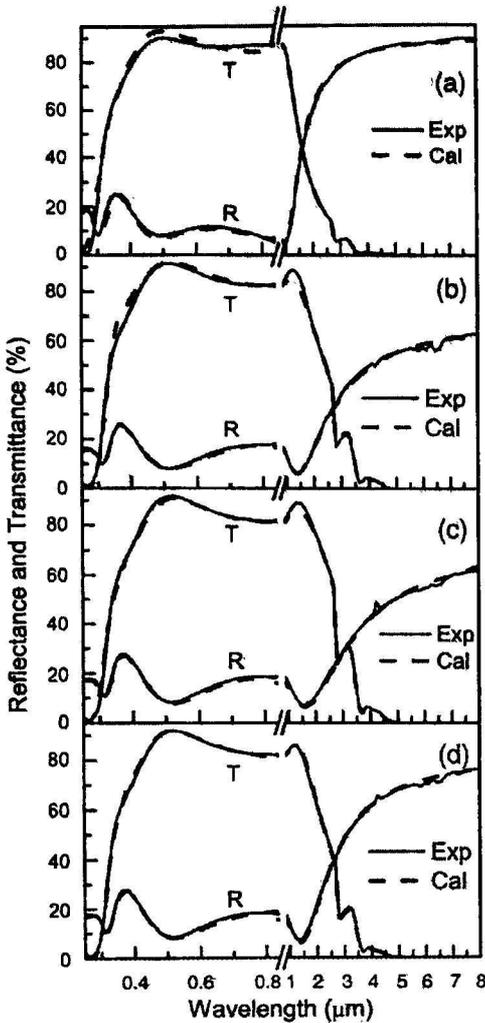


Fig. 1. Experimental and best fit ellipsometric spectra of not-annealed (NA) and annealed at 300 °C ITO films.

where  $d$  and  $N_f (=n+ik)$  are the ITO thickness and complex refractive index, respectively,  $n_a=1$  the refractive index of air,  $\phi$  is the angle of incidence, and  $\lambda$  the wavelength of incident light. It should be noticed in Fig. 1 that the main effect of annealing on SE data is the shift to lower photon energies in the spectral position of the maxima and minima in  $\Psi$  as well as the shift of the abrupt change in  $\Delta$  spectra at about 2.7 and 3.5 eV. According to Eq. (2), such shift would imply an increase in either film thickness or refractive index. Because the former case is unlikely, the shift in spectra after annealing is due to the change in the complex refractive index of the ITO film. In fact, the fitting procedure reported nearly the same value of film thickness for both, not-annealed and annealed samples. However, the roughness layer thickness increased from 3 nm to 5.6 and 8.7 nm after annealing at 300 and 500 °C, respectively. Such increase in the surface roughness is related to the increase in grain size with annealing temperature as determined from X-ray data. That is, values of 24, 28, and 32 nm of the grain size were obtained for not annealed, annealed at 300 and 500 °C, respectively. In Fig. 1 it is noteworthy that all the features in experimental spectra are well reproduced by the fitted data, which supports the reliability of the resulting optical constants.

The UV–visible–IR transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) experimental spectra for several samples are shown in Fig. 2. For clarity purposes, the spectra are shown only for wavelengths shorter than 8  $\mu\text{m}$  and the change in scale at 0.85  $\mu\text{m}$  should be noticed. In Fig. 2 the steep decrease in  $T$  at about 0.3  $\mu\text{m}$  is largely influenced by absorption of the glass substrate. Because the band gap of ITO is located around this range, its precise determination would be difficult from  $T$  spectra alone. That was one reason why we used SE to obtain ITO optical constants in the UV–visible range because as a reflection probe, light traveling through the substrate does not influence the measurement. In this range, both  $T$  and  $R$  spectra clearly show interference oscillations, which shift to longer wavelengths with annealing, in agreement with the shift already discussed for SE spectra of Fig. 1. In fact, the dotted  $R$  and  $T$  spectra of Fig. 2 in the range of 240–840 nm were calculated with the model and parameters obtained in the analysis of SE data. It should be noticed that the annealing shifts the transparency window (between 0.4 and 1  $\mu\text{m}$ ) to longer wavelengths. Regarding the infrared range in Fig. 2, the  $R$  spectra show the



**Fig. 2.** UV-visible-IR reflectance and transmittance spectra of a not-annealed ITO film (a) and annealed at 300 °C (b), 400 °C (c), and 500 °C (d). Calculated spectra in the UV-visible range were obtained with the model and parameters of the ellipsometric analysis.

characteristic minimum near to the plasma frequency in the range of 1–2 μm. As can be seen, the *R* spectrum for the not-annealed sample shows high values of about 90% in the long wavelength region due to free carriers in the ITO film. For the annealed samples, the *R* values decrease to about 60% for the annealing at 400 °C and then there is a slight increase for the film annealed at 500 °C. In the case of *T* spectra, the two absorption bands at about 2.8 and 3.7 μm are due to the glass substrate, which completely absorbs the radiation for wavelengths longer than 5 μm.

**Table 1**  
Drude parameters  $\epsilon_\infty$ ,  $\omega_p$ , and  $\gamma$  for ITO films obtained from fitting *R* and *T* infrared spectra;  $E_g$  is the band gap energy obtained from ellipsometry results.

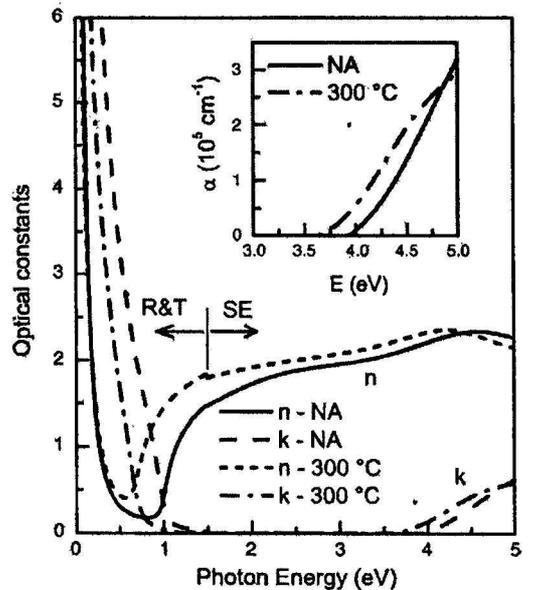
Annealing	$\epsilon_\infty$	$\hbar\omega_p$ (eV)	$\hbar\gamma$ (eV)	$E_g$ (eV)
Not annealed	3.89	0.99	0.069	4.55
200 °C	3.55	0.98	0.087	4.40
300 °C	3.75	0.66	0.122	4.30
400 °C	3.90	0.57	0.091	4.18
500 °C	4.12	0.69	0.080	4.25

The spectra of Fig. 2 in the infrared range were analyzed using the same optical system as in the ellipsometry measurements, fixing the rough layer and film thicknesses to the aforementioned values. For this spectral range, the optical constants of the glass substrate were obtained from *R* and *T* measurements by numerical inversion of Fresnel equations, considering incoherent summation of multiple reflections. Whereas, the complex dielectric function of ITO film was modeled using the Drude expression,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (3)$$

In Eq. (3)  $\epsilon_\infty$  is the high energy dielectric constant,  $\omega_p$  the Drude frequency, and  $\gamma$  the collision frequency for free electrons. It has been reported that in ITO films,  $\gamma$  shows a power law dependence  $\gamma \sim \omega^{3/2}$  due to ionized impurity scattering for frequencies higher than the reduced plasma frequency ( $\omega_p/\epsilon_\infty^{1/2}$ ) and lower than the band gap [9,10,14]. However, as is commonly found,  $\gamma$  is very small compared to  $\omega_p$  and the single collision time also gives good results [10,11]. The plasma frequency  $\omega_p$  is obtained from Drude parameters according to the relationship,  $\omega_p^2 = \omega_D^2 / \epsilon_\infty - \gamma^2$ . The obtained values for these parameters of all analyzed samples are listed in Table 1.

The optical constants obtained using the models discussed above are shown in Fig. 3; *n*-refractive index and *k*-extinction coefficient. Results for photon energies lower than 1.5 eV are from *R* and *T* infrared spectra and for higher energies are from SE data. It can be noticed that they match well at 1.5 eV, the edge for both sets of measurements. Free carrier absorption is accounted by the extinction coefficient *k* for photon energies lower than 1 eV where clearly  $k > n$ . After annealing, the *k* spectrum shifts to lower energies and in general *n* increases for photon energies higher than 0.7 eV. The insert in Fig. 3 shows the absorption coefficient calculated as,  $\alpha = 4\pi k / \lambda$ , its values and line shape are in complete agreement with those reported in the literature [10]. In order to calculate the band gap energy  $E_g$  from the absorption coefficient, the common procedure of fitting the linear part in the  $\alpha^2$  vs.  $\hbar\omega$  curve does not apply, because it assumes transitions between the filled valence band and the empty conduction band,



**Fig. 3.** Optical constants of ITO films not annealed (NA) and annealed at 300 °C. The insert shows the absorption coefficient for these films.

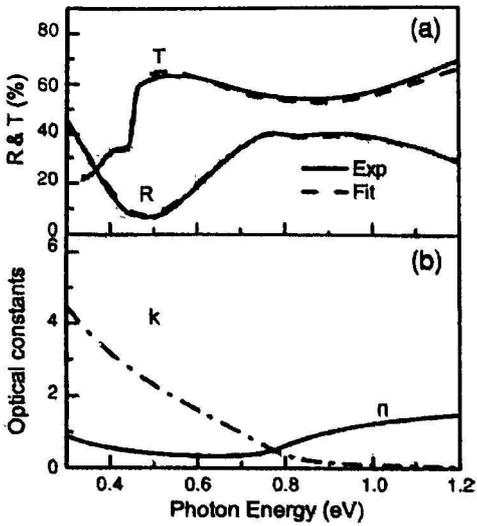


Fig. 4. (a) Experimental and best fit reflectance and transmittance spectra of NiO deposited onto ITO-coated glass substrate by reactive magnetron dc-sputtering at a substrate temperature of 300 °C. (b) Resulting optical constants of ITO after deposition.

which actually is not the case and the calculated  $E_g$  in that way, underestimates the true value. Therefore, we used the expression for the rate of quantum-mechanical transitions previously reported for highly doped semiconductors [10]. Such expression considers the widening of the band gap caused by the unavailability of the lowest states in the conduction band, i.e. the Burstein-Moss effect. In that model, the latter effect is partially compensated by the electron-electron and electron-impurity scattering, because such many-body effects shift downwards the conduction band and upwards the valence band [10]. Also, optical transitions between the initial and final states are broadened mainly due to ionized impurity scattering, given rise to the S-shaped gradual absorption coefficient as a function of the photon energy. With such model the  $E_g$  values shown in Table 1 were obtained. It should be mentioned that a good estimation of  $E_g$  for

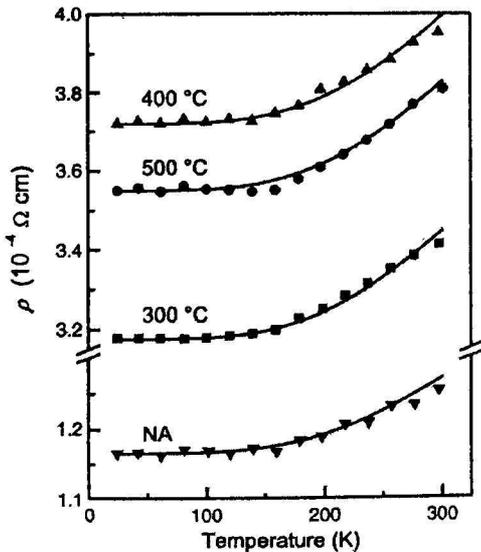


Fig. 5. Temperature dependence of the electrical resistivity for not-annealed (NA) and annealed films at the indicated temperatures. Continuous lines are calculations with Eq. (4).

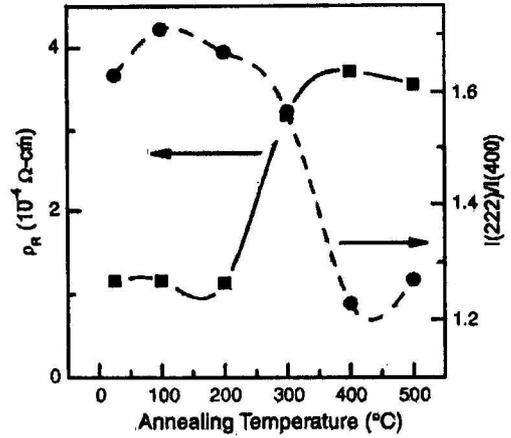


Fig. 6. Residual resistivity  $\rho_R$  at 25 K as a function of annealing temperature and ratio of intensity diffraction peaks (222) and (400).

highly doped semiconductors, can be obtained from the position of the inflection point in the  $\alpha$  vs.  $h\nu$  curve. As can be seen in Table 1 there is a general tendency to decrease the  $E_g$  value with annealing temperature. Summarizing the results, as seen in Fig. 3 the effect of air annealing on the optical constants is an overall shift to lower photon energies.

The importance of the present study also could be of interest in processes where films of other materials are deposited onto ITO-coated glass substrates, an example is given next. In Fig. 4 the R and T spectra of a NiO film deposited by reactive magnetron dc-sputtering onto ITO-coated glass as substrate are shown. In this case, the substrate was subjected to a temperature of 300 °C and deposition time was of 4 min in an Ar + O<sub>2</sub> atmosphere with a flux ratio of 20–25 sccm. NiO deposition was confirmed by X-ray diffraction data and more details have been reported elsewhere [17]. The spectra in Fig. 4 were fitted with an air-NiO-ITO-glass system with a NiO film thickness of 110 nm and refractive index of 2.3 as reported in the literature for the infrared range considered [18]. As was shown above, in the infrared range the Drude expression gives a good description of the complex dielectric function of ITO films. However, considering the Drude parameters in Table 1 for the not-annealed ITO film, it was not

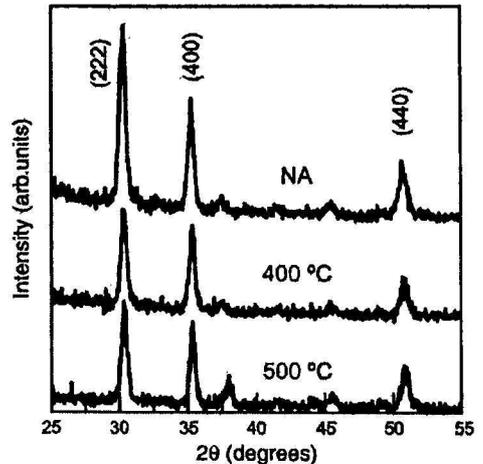


Fig. 7. X-ray diffraction data for the not-annealed ITO film (NA) and annealed at 400 °C and 500 °C for 1 h.

possible to achieve a good fit of the data in Fig. 4. This indicated that the ITO properties changed due to deposition conditions, substrate temperature of 300 °C and oxygen present in the sputtering chamber. The fitted spectra in Fig. 4 were obtained with Drude parameters of  $\epsilon_{\infty} = 4.07$ ,  $\hbar\omega_p = 0.76$  eV, and  $\hbar\gamma = 0.075$  eV. In particular, the decrease in  $\omega_p$  reflects a similar effect to that of air annealing reported here. Hence, as ITO is largely used in several applications due to its excellent properties of conductivity and transparency, it should be considered that depending on processing conditions, the ITO properties can change during deposition of other films. Otherwise one could arrive to mistaken interpretations when characterizing the deposited films.

### 3.2. Electrical and structural properties

In order to gain additional information about the effect of annealing on the electrical resistivity, measurements in the temperature range of 25 to 300 K were performed and the results are shown in Fig. 5. The measurements for not annealed and annealed at 100–200 °C samples are nearly the same, but annealing at temperatures of 300 and 400 °C the resistivity values increase by a factor of 2.7 and 3.5 respectively. However, for the annealing at 500 °C the resistivity slightly increases probably due to the grain size increase; this behavior agrees with the increase of values in  $R$  spectrum of Fig. 2(d). Also it is noticed that all measurements show the same temperature dependence, that is, a linear decrease from 300 K down to about 150 K, and a nearly temperature-independent value for lower temperatures. Such metallic behavior is due to the high carrier concentration in ITO films and can be described with the Bloch–Grüneisen formula [19],

$$\rho(T) = \rho_R + C \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \left( \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \right), \quad (4)$$

where  $\theta_D$  is the Debye temperature,  $\rho_R$  the residual resistivity, and  $C$  a constant. In Fig. 5 the continuous lines correspond to calculations using Eq. (4) with  $\theta_D = 1500$  K and  $\rho_R$  depending on the annealing temperature. It can be seen that the decrease of resistivity from 300 to 25 K is only of 6–9% indicating a large residual resistivity  $\rho_R$  in the films. The latter suggest highly disordered films, with the larger  $\rho_R$  values indicating higher disorder. Hence, the observed changes in the room temperature resistivity are completely determined by the changes in  $\rho_R$ . In ITO films  $\text{Sn}^{4+}$  ions and oxygen vacancies introduce disorder. Further, the temperature coefficient of resistivity in the linear part (above of 150 K) changes at about  $7.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$  for samples annealed at temperatures up to 200 °C to  $1.6 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$  for those annealed at 300 °C or higher.

It has been shown by *ab-initio* calculations of the electronic band structure in ITO that the high dispersion in the lowest conduction band with single character s-type explains the pronounced Burstein–Moss shift (with sufficient doping), the high mobility of conduction states [4], and gives rise to a metallic behavior for frequencies lower than the plasma frequency. All these features are clearly exemplified by the high  $E_g$  values, the free electron behavior of reflectance in the mid-infrared range, large plasma frequency and low resistivity values of the analyzed films in this work.

In Fig. 6 the variation of the residual resistivity  $\rho_R$  with annealing temperature is shown and a clear increase at 200–300 °C can be seen. Previous works have reported the increase of room temperature electrical resistivity of ITO films after thermal annealing in air or oxygen [3,5]. In one of these papers, larger annealing times of 10 h were performed obtaining an abrupt increase in resistivity for annealing temperature in the same range of 200–300 °C [3], as our result in Fig. 6 for an annealing time of 1 h. In that work two mechanisms for the decrease in resistivity were distinguished, one due to the decrease in carrier concentration for annealing at temperatures lower than 250 °C and another to a decrease in the mobility for higher annealing temperatures associated to grain

boundaries scattering due to the chemisorption of oxygen [3]. The latter was deduced on the basis of previous results for ZnO films where mobility is governed by grain boundaries and ionized impurity scattering for carrier concentrations lower and higher than  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , respectively [20].

In our case, considering the relation  $\omega_p^2 = n_e e^2 / (\epsilon_0 m^*)$  between the Drude frequency, carrier concentration ( $n_e$ ) and effective mass ( $m^*$ ) together with the empirical relation  $m^* \sim n_e^{1/3}$  [21], the variation of  $\omega_p$  with annealing temperature in Table 1 reflects the change in  $n_e$ . Using the latter relations the estimated value for  $n_e$  is  $4.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  for the not-annealed sample and of  $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  for the film annealed at 400 °C, according to the change in resistivity of Fig. 5. Because neither the carrier concentration is as low as  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  nor the metallic character was lost for the annealing conditions used, conduction is not governed by grain boundaries, a mechanism for which a negative temperature coefficient of resistivity is expected [21]. Therefore, the increase of resistivity after annealing in the 200–300 °C range is due to neutralization of ionized impurities and the removal of oxygen vacancies due to oxygen gained during annealing, which also could create oxygen interstitials. Thus, the carrier concentration is decreased which diminishes the Burstein–Moss effect on  $E_g$  as is shown in Table 1. Those neutralized impurities and oxygen interstitials act as scattering centers increasing the disorder.

Fig. 7 shows X-ray diffraction data for samples not annealed and annealed at 400 and 500 °C. As expected, the peaks correspond to those of  $\text{In}_2\text{O}_3$  and some have been labeled accordingly. It can be noticed that the main effect of the annealing is a change in the relative intensity between the (222) and (400) peaks, which has been plotted in Fig. 6 as  $I(222)/I(400)$ . It has been reported that depending on the sputtering conditions during ITO deposition, growth in the (222) direction is preferred when the thermalization distance is smaller than the substrate gap and films with more reduced oxygen vacancies and low resistivity are obtained [13]. Accordingly, the decrease of oxygen vacancies produces a decrease of the  $I(222)/I(400)$  ratio and more resistive films. This behavior is clearly seen in Fig. 6 where residual resistivity increases abruptly for annealing temperatures of 200–300 °C while the intensity ratio decreases, which shows a close relation between the electrical and structural properties.

### 4. Conclusions

The optical and electrical properties of ITO films have been obtained and analyzed using analytical expressions. Annealing in air promotes oxygen incorporation into the film, which deactivates tin donors and removes oxygen vacancies with the effect of decreasing carrier concentration. This diminishes the Burstein–Moss effect on the band gap and produces a change in the relative intensity of ITO main diffraction peaks. Also, it was shown that these effects should be taken into account in deposition processes of films onto ITO involving the presence of oxygen and at temperatures as those here considered.

### Acknowledgements

A.M. López-Beltrán and A. Mendoza-Galván acknowledge the technical assistance of P. García-Jiménez in sputtering deposition of nickel oxide. This work was partially supported by Conacyt of Mexico.

### References

- [1] S.C. Brewer, S. Franzen, Chem. Phys. 300 (2004) 285.
- [2] Z.Q. Li, J.J. Lin, J. Appl. Phys. 96 (2004) 5918.
- [3] Y.-N. Kim, H.G. Shin, J.K. Song, D.H. Cho, H.S. Lee, Y.G. Jung, J. Mater. Res. 20 (2005) 1574.
- [4] O.N. Mryasov, A.J. Freeman, Phys. Rev., B 64 (2001) 233111.
- [5] T. Gerfin, M. Grätzel, J. Appl. Phys. 79 (1996) 1722.
- [6] J.A. Woollam, W.A. McGahan, B. Johns, Thin Solid Films 241 (1994) 44.
- [7] R.A. Synowicki, Thin Solid Films 313–314 (1998) 394.

- [8] T.F. Stoica, M. Gartner, M. Lasourdo, V. Teodorescu, M. Blanchin, T. Stoica, M. Zaharescu, *Thin Solid Films* 455–456 (2004) 509.
- [9] J. Ederth, P. Johnsson, G.A. Niklasson, A. Hoel, A. Hultåker, P. Heszler, C.G. Granqvist, A.R. van Doorn, M.J. Jongerius, D. Burgard, *Phys. Rev.*, B 68 (2003) 155410.
- [10] I. Hamberg, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) R123.
- [11] S.H. Brewer, S. Franzen, *J. Phys. Chem.*, B 106 (2002) 12986.
- [12] C.-H. Yang, S.-C. Lee, S.-C. Chen, T.-C. Lin, *Mater. Sci. Eng.*, B 129 (2006) 154.
- [13] A. Mohammadi Gheidari, F. Behafarid, C. Kavei, M. Kazernad, *Mater. Sci. Eng.*, B 136 (2007) 37.
- [14] L. Lin, F. Lai, Y. Qu, R. Gai, Z. Huang, *Mater. Sci. Eng.*, B 138 (2007) 166.
- [15] H.C. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [16] E. Zawaideh, U. S. Patent No. 5889592, 30 Mar. 1999.
- [17] A. Mendoza-Galván, M.A. Vidales-Hurtado, A.M. López-Beltrán, *Thin Solid Films* 517 (10) (2009) 3115.
- [18] R.J. Powel, W.E. Spicer, *Phys. Rev.*, B 2 (1969) 2182.
- [19] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, University Press, Cambridge, 1972.
- [20] T. Minami, *MRS Bull.* 25 (2000) 38.
- [21] A.K. Kulkarni, S.A. Knickerbocker, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 14 (1996) 1709.

# Effect of metal-ion doping on the optical properties of nanocrystalline ZnO thin films

A. Mendoza-Galván and C. Trejo-Cruz

CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro, Apartado Postal 1-798, Querétaro, Querétaro 76001, Mexico

J. Lee and D. Bhattacharyya

Department of Mechanical Engineering, The University of Auckland, Private Bag 92019, Auckland, New Zealand

J. Metson

Department of Chemistry, The University of Auckland, Private Bag 92019, Auckland, New Zealand

P. J. Evans

Australian Nuclear Science and Technology Organization, PMB 1, Menai, NSW 2234, Australia

U. Pal<sup>a)</sup>

Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal J-48, Puebla, Puebla 72570, Mexico

(Received 2 August 2005; accepted 14 November 2005; published online 10 January 2006)

Optical properties of metal (Al, Ag, Sb, and Sn)-ion-implanted ZnO films have been studied by ultraviolet-visible spectroscopy and spectroscopic ellipsometric techniques. The effects of metal-ion doping on the optical band gap ( $E_g$ ), refractive index ( $n$ ), and extinction coefficient ( $k$ ) of nanocrystalline ZnO films have been studied for the similar implantation dose of all the metal ions. The ellipsometric spectra of the ion-implanted samples could be well described by considering an air/roughness/ZnO- $M$  (layer 1)/ZnO (layer 2)/glass model. The band gap of ZnO films increases with Al ion doping and decreases with doping of Ag, Sb, and Sn ions. The refractive index of ZnO films in the visible spectral region increases substantially on Sb and Sn ion doping, while it decreases to some extent with Al ion doping. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2158503]

## I. INTRODUCTION

With a wide direct band gap (3.37 eV at room temperature) and high exciton binding energy (60 meV), ZnO is one of the most promising oxide semiconductors with applications in light-emitting devices,<sup>1,2</sup> window materials in solar cells, display devices,<sup>3,4</sup> high-temperature, high-power transistors,<sup>5</sup> and gas sensing.<sup>6,7</sup> Its piezoelectric properties are being explored for fabricating various pressure transducers and acoustic wave and optoacoustic devices.<sup>8,9</sup> However, the possibility of practical application of any semiconductor lies on the effective manipulation of its physical properties. An effective method for manipulating the physical properties of semiconductors involves impurity doping. Considerable work has been reported on the doping of ZnO with several dopants to tailor its electrical and optical properties. While the doping of different metals was successful for controlling the electrical properties of ZnO in thin films<sup>10-12</sup> and bulk forms<sup>13,14</sup> and has been widely reported, there are no reports of systematic studies of the optical properties of metal-doped ZnO, either in bulk or in thin-film forms.<sup>15,16</sup>

In the present work, we report on the optical properties of ZnO thin films doped with Al, Ag, Sb, and Sn by low-energy ion implantation. Utilizing ultraviolet-visible (UV-Vis) optical absorption and spectroscopic ellipsometry tech-

niques, the optical constants of the ZnO thin films doped with different metals of similar contents were determined. The effects of metal-ion implantation on the morphology and crystallinity of the ZnO films have been studied by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray-diffraction (XRD) techniques.

## II. EXPERIMENT

ZnO thin films were deposited by radio frequency (rf) magnetron sputtering on microscopic glass substrates at room temperature. A ZnO target (99.9%) of 150 mm diameter was sputtered at 20 mTorr argon pressure and 250 W rf power for 40 min at a substrate to a target distance of 13 cm. The substrates were biased with -50 V during deposition. The thickness of the ZnO films was measured with an alpha-step profilometer. Ion implantation was carried out by using a metal vapor vacuum arc (MEVVA) ion source, a high-current device, which can readily produce ion-beam currents of several hundreds of milliamperes on target. Using Ag, Al, Sn, and Sb (>99.9% purity) rods as targets, the implantation of metal ions into ZnO films were performed after 2000 conditioning shots at the chamber base pressure of  $2 \times 10^{-6}$  mbar and extraction potential of 40 kV. Using a 40 mA beam current, the metal ions of about  $1.0 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> nominal dose were implanted. A Philips XL-30S scanning electron microscope (SEM) was used for the morphological observations of the planar and cross-sectional

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed; FAX: +52-222-2295611; electronic mail: upal@sirio.ifuap.buap.mx

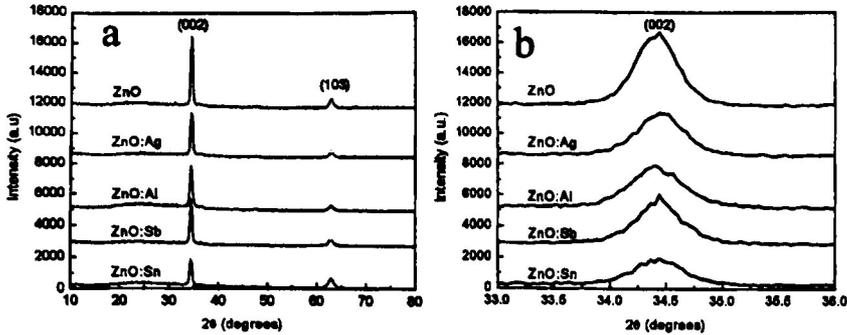


FIG. 1. (a) XRD patterns of the undoped and ion-implanted ZnO films; (b) a close view of the (002) diffraction peak of the doped and undoped ZnO films showing the variation of peak intensity and line broadening on metal-ion doping.

views of the implanted and unimplanted samples after gold coating over them. XRD studies were performed using a Rigaku/Dmax-2100 x-ray diffractometer equipped with a Cu anode ( $\text{Cu } K\alpha=0.154\,06\text{ nm}$ ). Depth profiling of each sample was carried out using a dynamic secondary-ion-mass spectrometry (SIMS) (CAMECA ims-5f) with  $^{133}\text{Cs}^+$  as the primary ion, with a net accelerating voltage of 2.2 kV and a beam current of 15 nA. A  $10\text{ }\mu\text{m}$  diameter area of the samples was analyzed from the center of a  $250\times 250\text{ }\mu\text{m}^2$  area rastered by the primary ions. To achieve the low incident energy and minimize matrix effects, secondary ions were collected as the  $\text{MCs}^+$  species.<sup>17</sup>

Spectroscopic ellipsometry (SE) measurements were carried out with a Jobin Yvon Uvisel DH10 system in the spectral range of 1.5 – 5.0 eV. In order to eliminate light reflection from the back side of the substrate, this side was sandblasted prior to the SE measurements. For each sample, data were acquired at three angles of incidence:  $\phi=60^\circ$ ,  $65^\circ$ , and  $70^\circ$ . Also, the reflectance ( $R$ ) and transmittance ( $T$ ) measurements at normal incidence were carried out with a FilmTek 3000 Scientific Computing International Inc. (SCI) thin-film metrology system in the range of 300–830 nm.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Structure, morphology, and composition

XRD spectra of all the doped and undoped films (Fig. 1) revealed an intense (002) and weak (103) diffraction peaks of wurtzite phase ZnO, indicating that the films were highly oriented along the  $c$  axis. While the surface morphology of the samples (Fig. 2) revealed the formation of nanometer-size grains, their cross-sectional views revealed the formation of columnar structures. To monitor the effect of ion implantation on the crystallinity of the films, the intensity of the (002) diffraction peak was monitored. The intensity of the (002) diffraction peak decreased and its full width at half maximum (FWHM) increased on implanting the metal ions (see Table I), indicating a decrease in crystallinity of the samples. Such a decrease in crystallinity on ion implantation might be the result of metal-ion doping or ion-beam-induced damage produced during implantation. Though both the effects can contribute to the decreased crystallinity of the samples, from the cross-sectional SEM images of the doped samples, we could not detect any significant change in their morphology except some breaking of columnar grains of undoped ZnO films on implantation. In fact, such a reduction of

crystallinity on doping of metals/semiconductors has been observed even in sputter-deposited composite films.<sup>18,19</sup> The reduction of crystallinity in the samples was further monitored by measuring the average particle size in the samples from the (002) diffraction peaks using the Scherrer formula:

$$P = (K\lambda)/\beta \cos \theta, \quad (1)$$

where  $P$  is the average crystallite size,  $\lambda$  is the wavelength of the x ray ( $\lambda=1.5406\text{ \AA}$ ),  $\theta$  is the diffraction angle,  $\beta$  is the FWHM, and  $K$  is a constant of proportionality usually taken as equal to unity. The average particle size obtained for the samples are presented in Table I. The average particle size of ZnO decreased on metal-ion doping. The ionic radius of Zn and doped elements in the wurtzite ZnO crystals are expected to be  $r(\text{Zn}^{2+})=74\text{ pm}$ ,  $r(\text{Ag}^{+})=126\text{ pm}$ ,  $r(\text{Al}^{3+})=50\text{ pm}$ ,  $r(\text{Sb}^{5+})=63\text{ pm}$ , and  $r(\text{Sn}^{4+})=69\text{ pm}$ . Therefore, a maximum lattice deformation is expected for Al doping due to its biggest ionic radius. However, either from the cross-sectional SEM images or from the values obtained through the Scherrer formula (Table I), we could not detect any systematic change in the average particle size for the doped samples, which indicates that the lattice deformation or the size of the crystallites depends not only on the ionic radius of the doped elements but also on their charge distributions.

SIMS depth profile analysis of the samples revealed different depths of penetration for different metal ions. While

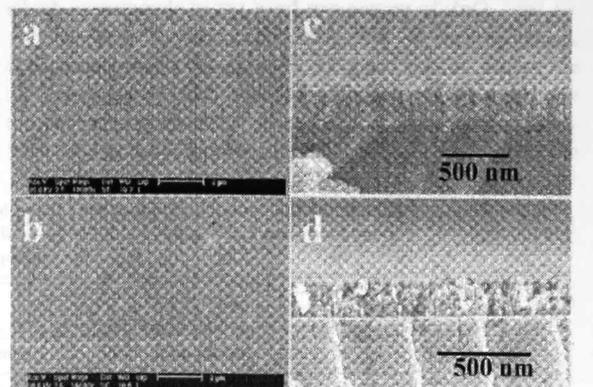


FIG. 2. Typical surface [(a) and (b)] and cross-sectional morphology [(c) and (d)] of the pure and Al-implanted ZnO samples, respectively. While (a) and (c) correspond to the surface and cross-sectional SEM images of the pure ZnO, the micrographs (b) and (d) correspond to the corresponding micrographs of Al-implanted ZnO films.

TABLE I. Parameters obtained for the (002) diffraction lines and calculated particle size values.

Sample	$2\theta$ (degrees)	FWHM (degrees)	Integrated area	Average particle size, $P$ (nm)
ZnO	34.412	0.4528	2437	20.4
ZnO:Ag	34.449	0.5001	1617	18.5
ZnO:Al	34.413	0.5767	1755	16.0
ZnO:Sb	34.437	0.4933	1590	18.7
ZnO:Sn	34.432	0.5374	1145	17.2

the Al ions penetrated most, the larger Sb ions penetrated the least depth. The depth profiles for metal ions in the samples are presented in Fig. 3. The penetration depth for each of the ions in the films is listed in Table II.

### B. Optical properties

The SE measurements provide the change in the polarization state that an incident light beam with a known polarization state suffers when it is reflected by a surface. This change is expressed as the ratio between the complex reflection coefficients for polarization parallel  $r_p$  and perpendicular  $r_s$  to the plane of incidence,<sup>20</sup>

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta). \quad (2)$$

As shown in Eq. (1), the spectroscopic measurements are expressed in terms of the ellipsometric angles  $\Psi$  and  $\Delta$  as the functions of the photon energy. Thus, the construction of a physical model for the coefficients  $r_p$  and  $r_s$  allows the determination of several parameters by fitting the calculated spectra using Eq. (2) with the experimental spectra. In particular, the optical constants, refractive index ( $n$ ), extinction coefficient ( $k$ ), and thicknesses of unknown layers can be obtained. In the case of anisotropic films, Eq. (2) makes sense only if the principal axes are in the plane of incidence.<sup>20</sup> This requirement is fulfilled in the present case, as our x-ray data revealed that the crystallographic  $c$  axis is highly oriented perpendicular to the sample surface.<sup>21</sup> Thus, the ZnO dielectric function has two components: one parallel ( $\epsilon_{\parallel}$ ) and another perpendicular ( $\epsilon_{\perp}$ ) to the  $c$  axis.<sup>22</sup> However, it has been pointed out that for this configuration ( $c$  axis perpendicular to the sample surface), the  $\epsilon_{\parallel}$  component contributes relatively little to the SE measurements.<sup>23</sup> Therefore,

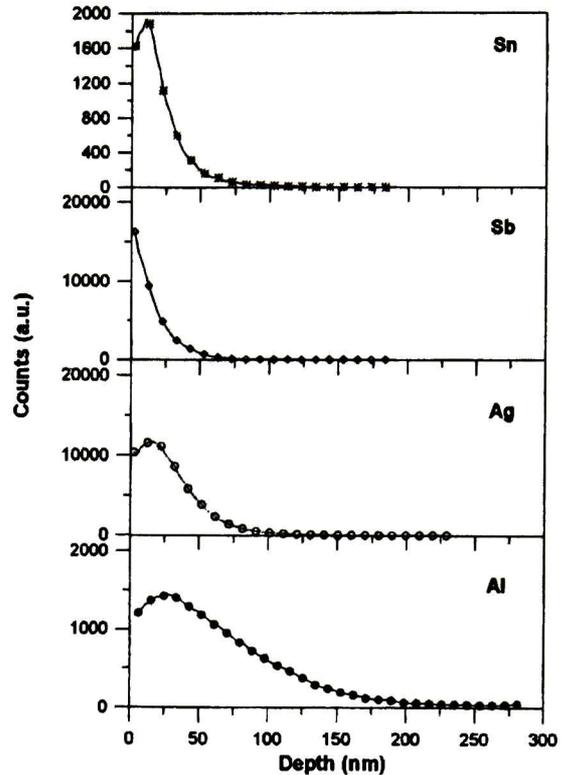


FIG. 3. SIMS depth profiles of the metal-ion-implanted ZnO films.

the analysis is carried out considering the films as isotropic, i.e., with an *effective* optical response.

Figure 4 shows the experimental and best-fit ellipsometric spectra for the measurements taken at the three angles of incidence on the undoped ZnO sample. The symbols correspond to experimental data and the lines to the best-fit ellipsometric spectra. It can be noted in Fig. 4 that for all the angles of incidence,  $\psi$  and  $\Delta$  spectra show interference oscillations for photon energies lower than about 3.3 eV, which corresponds to the band-gap energy of ZnO.

The best-fit calculated spectra (Fig. 4) were obtained, considering an air/roughness/ZnO/glass system, where the surface roughness was modeled with Bruggeman's effective medium approximation,<sup>20</sup> comprised of a mixture of 50%-50% volume fractions for air and ZnO [see Fig. 5(a)]. The

TABLE II. Surface roughness ( $r$ ), thickness of the metal-doped ( $t_1$ ) and undoped ( $t_2$ ) ZnO layers, and effective band-gap values for the samples obtained from best-fit ellipsometric spectra. The  $t_1$  values estimated from the SIMS depth profiles of the samples are included for comparison.

Sample	$r$ (nm)	$t_1$ (nm)	$t_2$ (nm)	$t_1$ (nm) estimated from SIMS depth profiles	$E_g$ (eV)
ZnO	15.5	...	277	0.0	3.33
ZnO-Ag	7.9	51	197	75	3.13
ZnO-Al	14.1	136	131	170	3.45
ZnO-Sb	9.8	41	203	50	2.99
ZnO-Sn	18	45	240	70	3.31

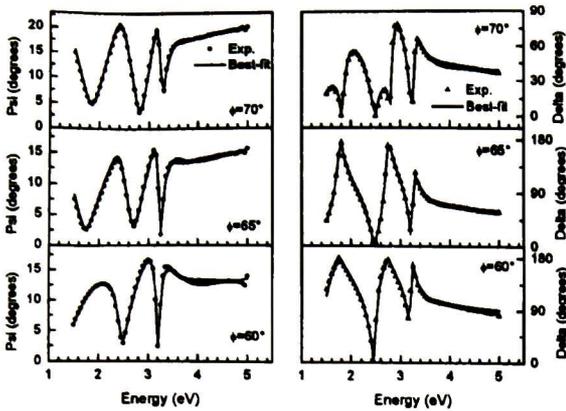


FIG. 4. Ellipsometric spectra for the undoped ZnO film for different angles of incidence.

effective dielectric function of the undoped ZnO film was represented by a generalized form of the Lorentz harmonic oscillator expression, patented by SCI, which is consistent with the Kramers-Kronig relationship.<sup>24</sup> In this case, the optical constants of ZnO were represented, considering the parameters of two oscillators. The fitting was performed using simultaneously the measurements at the three angles of incidence. The optimum values of film thickness and roughness producing the best fit for the experimental spectra are listed in Table II, while the optical constants obtained for the films are discussed below.

In Fig. 6, the ellipsometric spectra of metal-doped ZnO samples obtained for an incident angle of  $65^\circ$  are presented. There are noticeable differences between the SE data of the metal-doped (Fig. 6) and undoped samples (Fig. 4) for  $\phi = 65^\circ$ . The differences are most apparent for the samples implanted with Ag, Sb, and Sn metal ions, where the interference oscillations revealed by the undoped sample are strongly damped. For instance, the delta spectrum for the ZnO sample shows a sharp deep minimum and a sharp high maximum in the 2–3 eV spectral range; while the delta spectrum of the ZnO–Sb sample shows broad and less intense features in the same spectral range. A similar behavior can be observed in the spectra of the other metal-implanted samples. The latter indicates that the metal-implanted samples have a different optical response.

Considering the points mentioned in the previous paragraph and taking into account that the implanted metal ions

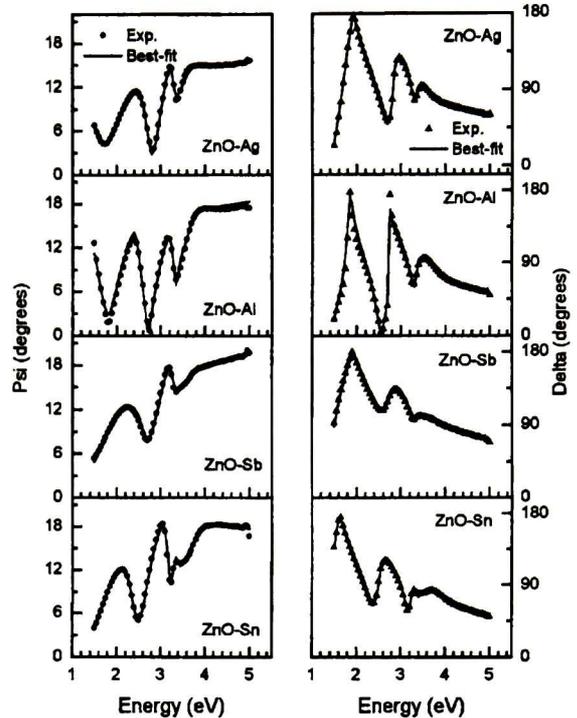


FIG. 6. Ellipsometric spectra of metal-doped ZnO samples for  $65^\circ$  incidence angle.

did not penetrate throughout the film thickness (as revealed from the SIMS profiles in Fig. 3), the optical system considered to describe the SE data in Fig. 6 comprised of two layers and a characteristic surface roughness, i.e., an air/roughness/ZnO–M (layer 1)/ZnO (layer 2)/glass system, which is represented schematically in Fig. 5(b). In this model, the layer underneath the surface corresponds to the metal-implanted region, and the second layer corresponds to an undoped ZnO material. The unknown parameters for this model are the optical constants of the ZnO–M layer, the roughness value ( $r$ ), and the thicknesses  $t_1$  and  $t_2$  of the doped and undoped layers, respectively. For layer 2, the optical constants were those obtained from the fitting of the SE data in Fig. 4. The effective dielectric function for the ZnO–M layer was represented again by the generalized Lorentz expression as described earlier. For these samples, the fitting was carried out considering simultaneously the SE measurements at the three angles of incidence, obtaining similar results to those shown in Fig. 6. The values obtained for the best-fit unknown parameters ( $r$ ,  $t_1$ , and  $t_2$ ) are presented in Table II.

In spite of the simplicity of the model considered to analyze the SE results, it can be noted that all the features in the experimental spectra (Fig. 6) are adequately described. Furthermore, the values obtained for the thicknesses of the ZnO–M layers ( $t_1$ ) presented in Table II agree well with the trend of the maximum penetration depth of the metal ions obtained from SIMS depth profiles (Fig. 3).

The effective optical constants, refractive index ( $n$ ), and extinction coefficient ( $k$ ), for the undoped and doped ZnO

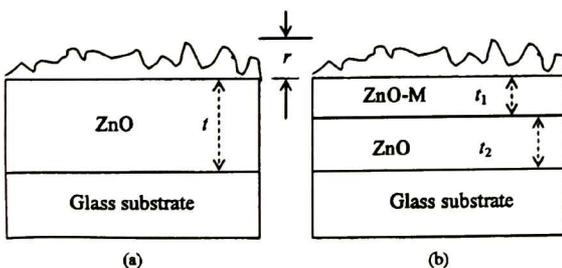


FIG. 5. Layered models used to analyze the ellipsometric spectra: (a) for the un-doped ZnO sample; (b) for metal-doped ZnO samples.

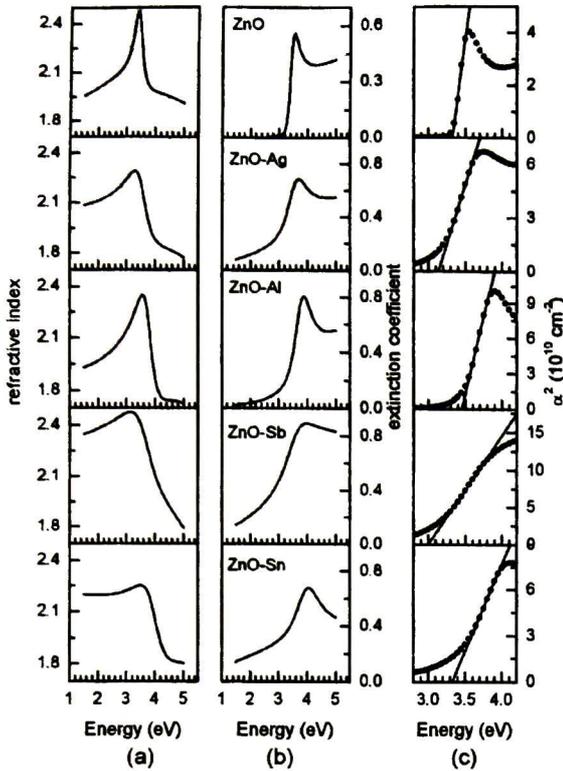


FIG. 7. (a) Refractive index and (b) extinction coefficient spectra for the undoped and metal-doped ZnO samples. (c)  $\alpha^2$  vs photon energy plots of the corresponding samples used to determine their optical band gaps.

films obtained from the analyses of the SE spectra are shown in Fig. 7. The  $n$  and  $k$  spectra for the ZnO films show good agreement with data previously reported for single crystals and thin films.<sup>22,25</sup> In particular, sharp maxima in  $n$  and  $k$  around the band-gap energy are clearly seen and are associated with excitonic-like transitions.<sup>22,25</sup> For the ZnO- $M$  lay-

ers, the optical constants show broad maxima around the band gap, but at different photon energy values. The broadness could be associated with some degree of amorphization of the ZnO matrix in the metal-implanted layers. In fact, the integrated area below the (002) diffraction line (Table I), which could be considered as a measure of crystallinity, decreased for doped samples, and the effect is most pronounced for the Sn-doped sample.

From the  $k$  spectra in Fig. 7(b), the absorption coefficient  $\alpha = 4\pi k/\lambda$  ( $\lambda$  = wavelength) was calculated, and plotting  $\alpha^2$  vs  $E$ , the optical band gap ( $E_g$ ) was obtained by fitting the linear portion for each spectrum, as shown in Fig. 7(c). The  $E_g$  values obtained in this way are listed in Table II. For the undoped sample, the  $E_g$  value of 3.33 eV agrees well with reported literature values. The optical band gaps for the ZnO- $M$  layers are 3.13, 3.45, 2.99, and 3.31 eV for  $M$  = Ag, Al, Sb, and Sn, respectively. Clearly, there is an increasing redshift in the band gap for the implantation of Sn, Ag, and Sb ions, respectively, and a blueshift for the Al ions. Such a redshift of the optical band gap in sputter-deposited Ag-doped ZnO films has been reported by Jeong *et al.*<sup>15</sup> Also, a gradual blueshift of the band gap and the degradation of crystallinity with increasing Al content in sputter-deposited ZnO films is reported.<sup>26</sup> It must be noticed that the refractive index of ZnO films in the visible spectral range increases on Sb and Sn doping.

In Fig. 8 the reflectance ( $R$ ) and transmittance ( $T$ ) spectra of the samples measured at normal incidence are presented. It can be noticed that  $T$  for the undoped ZnO film is very high (about 90%). On metal-ion implantation, the  $R$  and  $T$  spectra are drastically modified. However, the occurrence of interference oscillations in these spectra indicates good optical quality of the materials. The transmittance of the implanted ZnO films decreased gradually for Al, Ag, Sn, and Sb doping, attaining a value of about 60% for Sb doping. Such a decrease in optical transmittance has also been observed in Ag-doped ZnO sputtered films by Jeong *et al.*<sup>15</sup> On the other hand, the maxima of the  $R$  spectra attain higher values in the

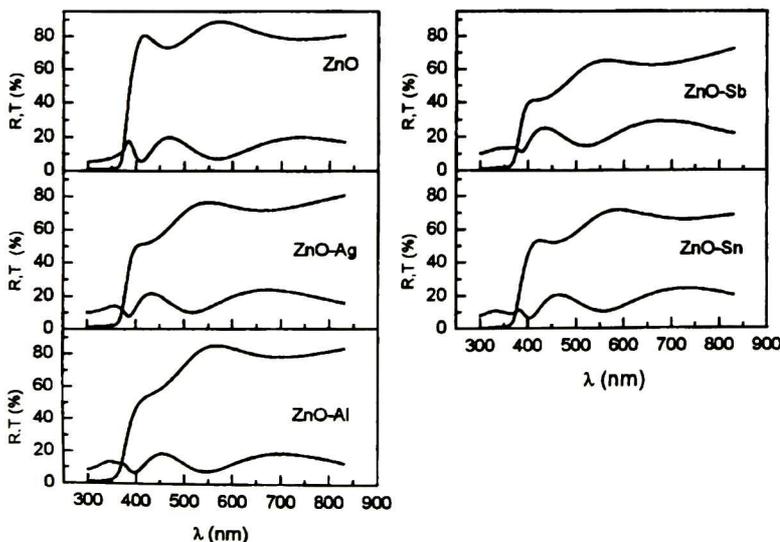


FIG. 8. Reflectance and transmittance spectra of ZnO samples.

long-wavelength range in the same order as  $T$  decreases. This latter result is related with the fact that for low photon energies the refractive index decreases for Sb, Sn, Ag, and Al doping, as can be noticed in Fig. 7(a). Thus, the effective optical constants obtained from the SE analyses give a good description of the linear optical response of the ion-implanted ZnO films studied here.

#### IV. CONCLUSIONS

Optical properties of nanocrystalline ZnO thin films doped with Al, Ag, Sb, and Sn by low-energy ion implantation are determined by spectroscopic ellipsometry. Considering a simple air/roughness/ZnO- $M$  (layer 1)/ZnO (layer 2)/glass model for the doped films and utilizing a generalized form of the Lorentz harmonic oscillator expression for effective dielectric function of ZnO, all the features in the ellipsometric spectra of the films could be well described. Apart from affecting the crystallinity of the ZnO films, implantation of the metal ions strongly affects their band gap, the refractive index in the visible region, and the extinction coefficients.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the CONACyT, Mexico (Grant No. 46269) and the Australian Institute of Nuclear Science and Engineering (AINSTU0603). We acknowledge the assistance of Dr. Z. Li, Dr. K. Prince, C. Depagne, and D. Button and the facilities extended by the Research Center for Surface and Materials Science, the University of Auckland.

- <sup>1</sup>K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, and K. Yano, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **36**, L1453 (1997).  
<sup>2</sup>D. C. Look, *Mater. Sci. Eng., B* **80**, 383 (2001).  
<sup>3</sup>K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* **102**, 1 (1983).

- <sup>4</sup>G. A. Emelchenko, A. N. Gruzinsev, V. V. Masalov, E. N. Samarov, A. V. Bazhenov, and E. E. Yakimov, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **7**, S213 (2005).  
<sup>5</sup>W. Gao, Z. Li, R. Harikisun, and S.-S. Chang, *Mater. Lett.* **57**, 1435 (2003).  
<sup>6</sup>E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1869 (2002).  
<sup>7</sup>J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, and M. H. Hon, *Sens. Actuators B* **84**, 258 (2002).  
<sup>8</sup>Y. Yoshino, T. Makino, Y. Katayama, and T. Hata, *Vacuum* **59**, 538 (2000).  
<sup>9</sup>J. B. Lee, H. J. Kim, S. G. Kim, C. S. Hwang, S.-H. Hong, Y. H. Shin, and N. H. Lee, *Thin Solid Films* **435**, 179 (2003).  
<sup>10</sup>S. Bose, S. Ray, and A. K. Barua, *J. Phys. D* **29**, 1873 (1996).  
<sup>11</sup>W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai, *J. Appl. Phys.* **70**, 7119 (1991).  
<sup>12</sup>S. B. Qadri, H. Kim, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **88**, 6564 (2000).  
<sup>13</sup>H. Czernastek, *Opto-Electron. Rev.* **12**, 49 (2004).  
<sup>14</sup>J. J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, and C. A. Wolden, *Thin Solid Films* **473**, 35 (2005).  
<sup>15</sup>S. H. Jeong, B. N. Park, S. B. Lee, and J.-H. Boo, *Surf. Coat. Technol.* **193**, 340 (2005).  
<sup>16</sup>N. R. Aghamalyan, E. A. Kafadaryan, R. K. Housepyan, and S. I. Petrosyan, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 80 (2005).  
<sup>17</sup>J. B. Metson and K. E. Prince, *Surf. Interface Anal.* **28**, 159 (1999).  
<sup>18</sup>O. Vazquez-Cuchillo, U. Pal, and C. Vazquez-Lopez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **70**, 369 (2001).  
<sup>19</sup>U. Pal, N. Koshizaki, S. Terauchi, and T. Sasaki, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **8**, 403 (1997).  
<sup>20</sup>G. E. Jellison, Jr., *Thin Solid Films* **234**, 416 (1993).  
<sup>21</sup>R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland, Amsterdam, 1977), Chap. 4.  
<sup>22</sup>D. M. Kolb and H.-J. Schulz, in *Current Topics in Materials Science*, edited by E. Koldis (North-Holland, Amsterdam, 1981), Vol. 7, p. 226.  
<sup>23</sup>D. E. Aspnes, *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 1275 (1980).  
<sup>24</sup>E. Zawaideh, U.S. Patent No. 5889592 (1999).  
<sup>25</sup>P. L. Washington, H. C. Ong, J. Y. Da, and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3261 (1998).  
<sup>26</sup>S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, and J.-H. Boo, *Thin Solid Films* **435**, 78 (2003).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. CUAUHTÉMOC TREJO CRUZ TITULADA: ESTUDIOS ÓPTICOS EN PELÍCULAS DELGADAS COMPUESTAS Y SISTEMAS EN CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS CATORCE DÍAS DEL MES DE MAYO DE 2009.



Dr. Arturo Méndez Galván



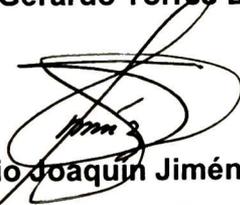
Dra. Rebeca Castanedo Pérez



Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada



Dr. Gerardo Torres Delgado



Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval



Dr. José Martín Yáñez Limóm



Dr. J. Gabriel Luna Bárcenas



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000009038