

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**



69

**MONOGRAFIA DE LAS PROPIEDADES DEL  
METALIZADO AL VACIO EN MATERIALES  
NO PLASTICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A**

**GERARDO CERRATO LOPEZ**

**México, D. F.**

**1979**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1979  
AÑO M.T. 68  
FECHA \_\_\_\_\_  
REC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



PRESIDENTE Prof. MANUEL GAVALDON MONT

VOCAL Prof. FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA

SECRETARIO Prof. ROBERTO RICALDE VELASCO

1er. SUPLENTE Prof. CARLOS SANCHEZ MORENO

2do. SUPLENTE Prof. EUGENIO ROLDAN PARRODI

Sitio donde se desarrollo el tema: FACULTAD DE QUIMICA

Nombre completo y firma del sustentante: GERARDO

GERRATO LOPEZ

Nombre completo y firma del asesor del tema: ROBERTO

RICALDE VELASCO



**CONTENIDO**

Introducción.....	I
I.-Generalidades del metalizado al vacio.....	4
-Equipo.....	5
-Limpieza.....	10
-Durabilidad de las películas metalizadas.....	II
-Aplicaciones.....	12
II.-El metalizado con fines ópticos.....	15
-Propiedades ópticas de películas desordenadas y amorfas.....	17
-Propiedades ópticas de películas de aleaciones metaestables de AgCu.....	25
-Propiedades ópticas de películas muy delgadas.....	32
-Propiedades ópticas de la película delgada de Au-MgF <sub>2</sub> .....	52
-Dispersión óptica de las películas homogéneas de ZnS-MgF <sub>2</sub> .....	72
-Propiedades ópticas de películas de diboro cir conio.....	85
-Propiedades ópticas de películas de Ge <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> .....	92
III.-El metalizado al vacío en la industria electrónica.....	98
-Películas evaporadas de nitratos, silicatos y óxidos en la industria electrónica.....	99
-Transistores de películas delgadas.....	112
IV.-El metalizado al vacío en la industria eléctrica ...	131
-Propiedades eléctricas y estructurales de pelí culas delgadas de oro obtenidas por evaporación al vacío y por chispeado.....	132

V.-Otras aplicaciones .....	I48
-Fricción interna y resistividad electrica de las películas de plata obtenidas por el metal zado al vacio.....	I49
Bibliografia.....	I53



## INTRODUCCION

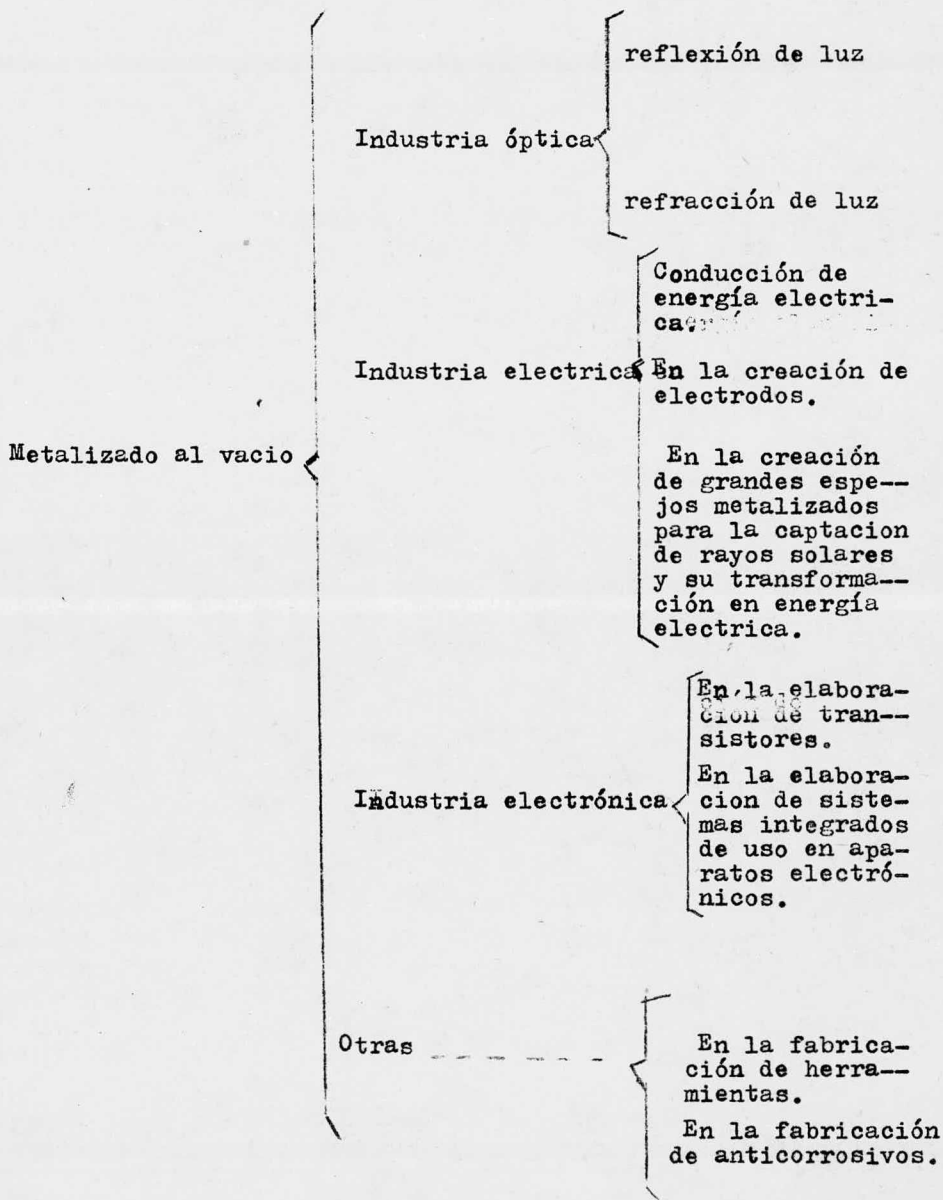
El metalizado al vacio se ha usado desde hace muchos años, pero su auge se ha incrementado desde la segunda conflagración mundial a la fecha.

El metalizado al vacio fue un factor importante en la obtención de películas metálicas que cambiaban las propiedades fundamentales de un objeto metalizado, tales como refracción, reflexión y demás propiedades ópticas, así como su conductividad tanto eléctrica como térmica.

Existe un sinúmero de metales los cuales se pueden metalizar, sin embargo solo se usan un cierto número de ellos por presentar diferentes propiedades deseables en las películas metalizadas. No obstante debido a la experimentación que se efectúa hoy en día este número de metales aumenta progresivamente en todas las ramas en las que se emplea el metalizado al vacio.

No es posible mencionar una rama en la que el metalizado al vacio sea mas importante que otra, ya que es muy diferente el uso que se le da en cada una de ellas. Sin embargo en las ramas en las que el metalizado al vacio presenta mayor importancia es en la electrónica, en la eléctrica y en el uso en reactores nucleares. Este último uso del metalizado al vacio se ha incrementado rapidamente ya que por la crisis de energéticos por los que atravieza la humanidad se vislumbra la posibilidad de reemplazar los energéticos derivados del petróleo, los cuales son usados como fuente de energía por energéticos procesados en reactores nucleares.

Ha continuación se presenta un diagrama en el cual se presenta el metalizado al vacío y sus diferentes usos en la industria.



## OBJETIVOS

El objetivo primordial del presente trabajo es el de dar a conocer las propiedades tanto ópticas como electricas y electrónicas de las películas depositadas sobre objetos no plásticos.

Este trabajo tambien tiene su origen en el hecho de que solo existen en el mercado trabajos relacionados con el metalizado al vacio sobre objetos plásticos por lo cual el desarrollo del metalizado al vacio sobre objetos no plásticos se ve realizadomas lentamente.que los primeros.

Tambien se persigue como fin primordial el del conocer las características que debe tener un metal para que sea suceptible ha ser evaporado y asi emplearse en alguna rama industrial.

En el presente trabajo tal vez no se hace mención de todas las películas metalizadas, pero si se hace mención de las más importantes, debido a las propiedades que presentan son más depuradas que las demás en el género que se desea.

## I. GENERALIDADES DEL METALIZADO AL VACIO

El metalizado al vacio consiste en la evaporación de un metal ó compuesto metálico con la ayuda de una correcta evacuación co rrecta de gases dentro de una cámara cerrada. Dicha evacuación de gases ayuda a la disminución de la temperatura de sublimación del metal ó compuesto metálico, al mismo tiempo que se obtiene con una evacuación adecuada un terminado de película impecable, tanto en su aspecto físico como en su estructura atómica; esto es, una superficie uniforme.

El grado de vacio que se requiere para éste proceso es del orden de  $10^{-3}$  torr (0.001 mm Hg) ó inferior, según sea el grado de calidad ó el uso posterior del objeto por metalizar.

Los metales mas comunmente usados como fuente de vapor metálico son en orden de importancia: Aluminio, Selenio, Cadmio, Plata, Cobre, Monóxido de Silicón, Oro, Cromo, Paladio, Cromo-Níquel, Fluoruro de Magnesio, Titanio, Platino, Niobidio y Carbón.

Un buen vacio influye también en forma directa en la velocidad del depósito de vapor metálico sobre la superficie por metalizar; entre las velocidades que comunmente se obtienen en la mayoría de los casos son del orden de 0.005 a 0.02 mm/min; y de 0.05 mm/min para el aluminio.

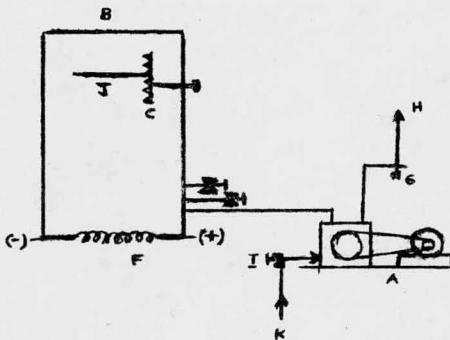
Otras variables que influyen en forma directa en la calidad del capeado son: la limpieza de la superficie y elementos interiores de la cámara de capeado, y la pureza de la fuente usada como vapor metálico. Además existe otra variable que influye en forma directa en la calidad del capeado y es la limpieza de la superficie por metalizar; de ésta superficie dependerá la mayor ó menor adhesión del vapor metálico con dicha superficie.

Por lo que se refiere a la pureza del metal ó compuesto metá-

lico, ésta puede beneficiar ó perjudicar a la capa metálica, por ejemplo: el azufre presente en el níquel en una proporción del 0.01%, destruye a éste último; en cambio un 0.06% de magnesio ó un 0.15% de aluminio presentes en el níquel, provocan una activación favorable en éste, en lo que se refiere a una mejor adhesión entre el vapor metálico y la superficie por metalizar.

### EQUIPO UNIFICADO

Para el proceso de metalizado al vacío, el equipo básico que se requiere es: una cámara de vacío, fuente de vapor de agua, una bomba de vacío, válvula de control de vapor y bomba. Dentro de la cámara se tiene una cremallera (estática ó rotatoria), la fuente de vapor metálico se obtiene por medio de una resistencia calefactora, la cual puede ser un filamento de tungsteno, el cual es calentado por el paso de corriente eléctrica a través de él; dicha resistencia también se encuentra dentro de la cámara al igual que el soporte de la superficie por metalizar. El arreglo



- A=Bomba de vacío
- B=Camara de vacío
- C=Cremallera
- D=Válvula admisoras de aire
- E=Válvula controladora de presión
- F=Resistencia eléctrica
- G=Trampa de vapor
- H=Salida de vapor
- I=Válvula controladora de vapor
- J=Sosten del objeto por capear
- K=Entrada de vapor

Fig. I Equipo básico para el metalizado al vacío

del filamento de tungsteno puede ser: cónico, espiral, tipo "canasta", horquilla y otros; los cuales se muestran en la fig.2.

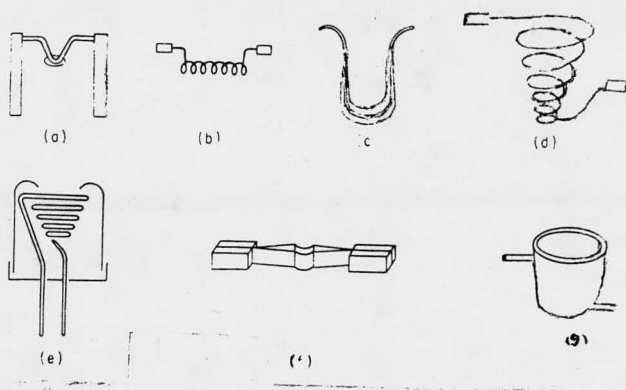


Fig.2 Tipos de resistencias utilizadas en el metalizado al vacío.

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| a) Filamento tipo horquilla          | e) Filamento tipo canasta em<br>potrado en hoja metálica       |
| b) Filamento enrollado               | f) Resistencia de hoja metálica<br>tipo "lancha".              |
| c) Filamento en U                    | g) Filamento cónico tipo ca-<br>nasta, revestido con $Al_2O_3$ |
| d) Filamento tipo canasta<br>cónica. |  |

Cuando el vapor de metal ó compuesto metálico reacciona con el filamento ó cuando se requiere evaporar grandes cantidades de metal, es mas conveniente utilizar las resistencias múltiples ó tipo "lancha".

Los sistemas actuales mas avanzados de metalizado al vacío cuentan con fuentes de vapor tipo "múltiple", electrodos y fuentes de vapor de alto voltaje para efectuar la limpieza con descargas eléctricas elevadas y un aparato de control remoto para el control del grosor de la película.

La mayoría de los sistemas usan el proceso discontinuo, aunque tambien se usan algunos procesos continuos para metalizar papel y rollos de lámina.

En las siguientes figuras se muestran algunos tipos de aparatos utilizados en el metalizado al vacio.

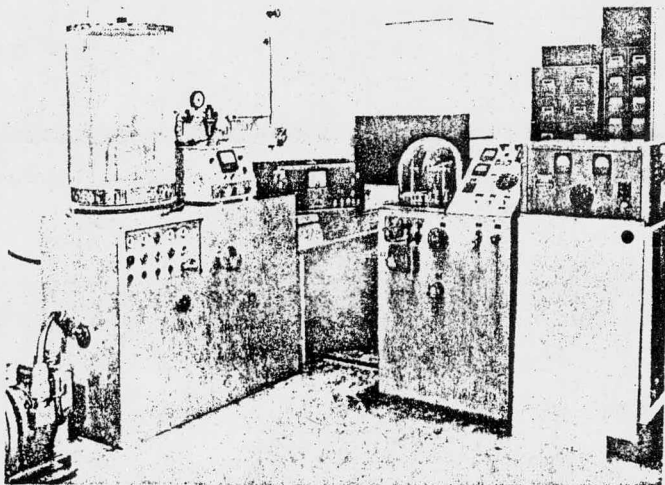


Fig.3 Equipo de metalizado con campana y bombeado difusional

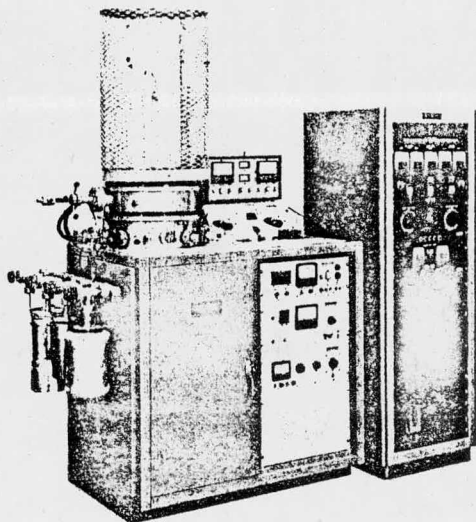


Fig.4 Equipo de metalizado con campana y bombeado de iones, mostrando la bomba de absorción



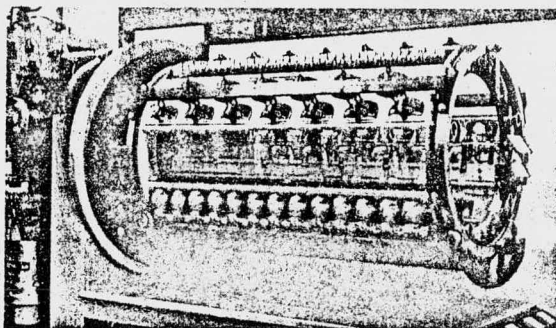


Fig.5 Equipo de metalizado con cremallera rotatoria, usado en el metalizado de artículos decorativos.

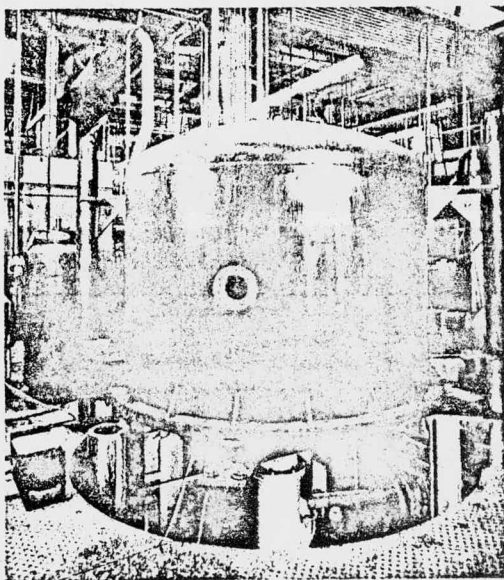


Fig.6 Equipo de metalizado para espejos de hasta 5 pies de diámetro.

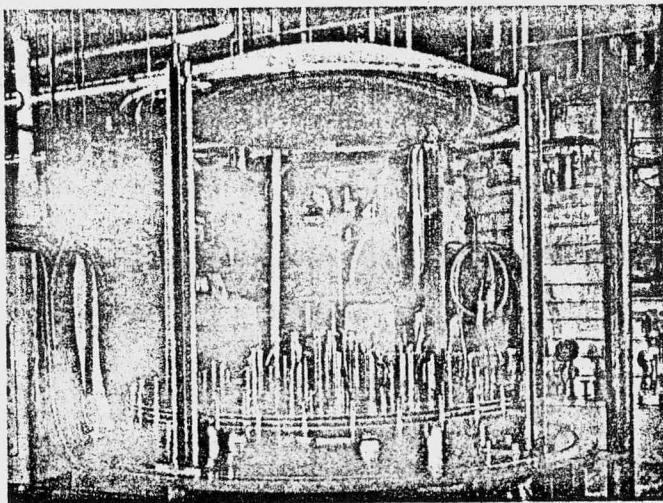


Fig.7 Equipo de metalizado para espejos

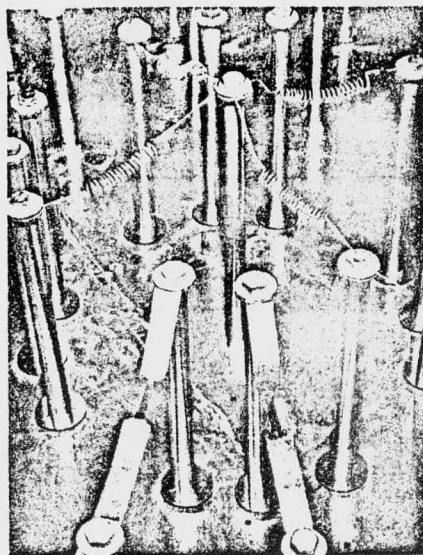


Fig.8 Filamentos y lanchas de tungsteno del equipo de metalizado.

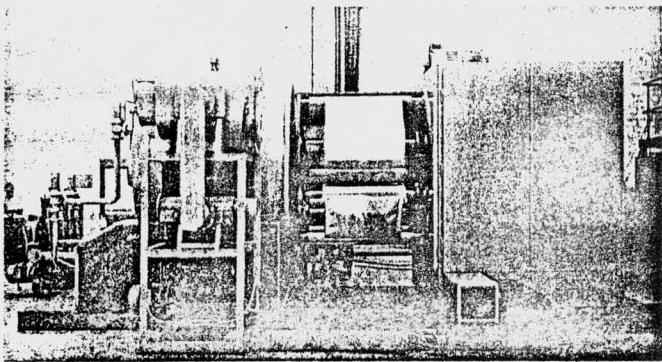


Fig.9 Equipo de metalizado para rollos continuos

#### LIMPIEZA.Descripción del proceso

La limpieza de la superficie por metalizar, es una parte muy importante en el proceso de metalizado al vacio y se requiere una técnica muy compleja para lograr la mejor adhesión entre la capa metálica y la superficie por metalizar. Esta técnica consiste en usar primero solventes no acuosos de bajos residuos y alta tensión superficial, éstos pueden ser solventes derivados de los detergentes ayudados de una agitación ultrasónica. El detergente está obligado a tener un mínimo de absorbencia, inferior al de la capa. Después que se usó el detergente se lava la superficie por metalizar con agua de alta pureza (destilada o deionizada) para lograr un enjuague prudente. Para una limpieza más eficaz se usa vapor de agua (fuera de la cámara de vacio) para piezas de cerámica y metal.

Para la limpieza de la cámara (la cual se efectúa antes del proceso de metalizado) se emplea una descarga eléctrica, la cual se lleva a cabo en un vacio de 0.01 a 0.1 torr y un potencial de 2000 a 10,000 volts (A.C. ó D.C. de acuerdo con el sistema),

los cuales son aplicados a través de los electrodos, dispuestos dentro de la cámara y aislados electricamente. La corriente eléctrica ioniza el gas residual que se encuentra dentro de la cámara y hace ver en la cámara una fluorescencia semejante a una lámpara de neón. Este bombardeo gaseoso destruye los contaminantes de la superficie por metalizar.

#### DURABILIDAD DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS POR METALIZADO AL VACIO

La durabilidad de las películas obtenidas por metalizado al vacío es de gran importancia en muchos campos de la industria, en los cuales son utilizadas. Algunas películas de metal evaporado por éste método son utilizadas como recubrimiento frontal de espejos, así tales películas deben tener la propiedad de resistir al dañado de la superficie por efecto de la limpieza, a la corrosión y a su caída cuando esten expuestos a la humedad atmosférica.

Para algunos objetivos tales como la de realzar las superficies de artículos decorativos, la película debe poseer como propiedades las de que sea coherente y poco adherente para que se pueda desprender de su base, esto es, que debe tener una fuerza atómica capaz de atraer los átomos que pudieran quedar atrapados en la base al desprender las películas; éstas mismas características se requieren en las películas utilizadas en la fabricación de máscaras metálicas.

El grado por el cual las películas evaporadas son adherentes al vidrio, a la placa metálica, etc; depende no solo de la limpieza que se pueda tener, tanto en la superficie del material por metalizar como en la cámara de vacío, ya que también se debe tener en cuenta la naturaleza de ambas capas (la evaporada y la

que sirve de base al recubrimiento), ya que la estructura de una capa condensada depende tambien de las fuerzas interfaciales en el límite de la capa. Cuando las fuerzas interfaciales es pequeña (y por lo tanto las fuerzas de cohesión tambien) dará como resultado una capa de aglomerados, en cambio cuando dichas fuerzas son grandes (y por lo tanto las fuerzas de cohesión tambien) dará como resultado una capa impecable y homogénea.

El método anterior es usado para predecir las propiedades físicas de la película.

Un método sencillo para conocer el grado de adhesión de un par de capas o de una capa a un objeto diverso es el rayado; por ejemplo: si en el rayado de un objeto metalizado se desprenden partículas de metal, se dice que es de poca adhesión; en el caso contrario en el cual hay poco desprendimiento de partículas metálicas se dice que el objeto posee gran adhesión entre la película metálica y su base.

Otro método es el de colocar una cinta de tela adhesiva transparente, presionarla y despegarla; si al despegarla se desprenden con ella partículas metálicas, dará como resultado poca adhesión de la película metálica con su base; y si por el contrario no hay desprendimiento de partículas metálicas dará por resultado una alta adhesión de la partícula metálica con su base. Este último método fué usado por primera vez por Strong para la prueba de adhesión del aluminio al vidrio.

## APLICACIONES

Como Decorativo. El metalizado al vacío tiene aplicación en la industria decorativa ya sea en la fabricación de espejos y el recubrimiento de espejos con metales nobles (oro, plata, platino,

etc;) como en la elaboración de máscaras metálicas decorativas.

En la Industria Eléctrica. En la industria eléctrica tiene gran demanda en la fabricación de resistencias eléctricas, para el recubrimiento de materiales no conductores con capas metálicas conductoras, obteniendo como resultado cables conductores con corazón no conductor.

En la Industria Electrónica. En ésta industria el metalizado al vacío tiene gran demanda, ya que por éste proceso se ha logrado reducir grandes sistemas electrónicos complejos en pequeños sistemas integrados, lo cual reduce el costo de manufactura de los mismos en forma considerable. Estos circuitos integrados tienen gran demanda para la manufactura de radios, televisores, computadoras otros artículos sofisticados.

En la Industria Óptica. En ésta industria tiene aplicaciones principalmente en la manufactura de lentes que refractan la luz también tiene aplicaciones importantes en la manufactura de espejos cóncavos, los cuales son utilizados en microscopios y telescopios; tal es el caso del telescopio instalado en Monte Palomar E.U.; que es de gran tamaño su espejo (alrededor de 200 pulgadas de diámetro).

Otras Aplicaciones. El metalizado al vacío tiene otras aplicaciones importantes en la industria de anticorrosivos, ya que por éste proceso se puede recubrir superficies metálicas corrosivas con metales anticorrosivos, logrando con esto un aumento considerable en la vida del objeto. Otra aplicación importante se encuentra en la industria dedicada a la fabricación de herramientas que están expuestas a fricciones y rayados, ya que se pueden fabricar piezas con material blando y recubiertas con material resistente a la fricción y el rayado en las partes expuestas a

ello.

Entre los inconvenientes que tiene el metalizado al vacio se encuentra el alto costo del equipo utilizado, ya que la cámara ó el equipo de vacio son en verdad de alto costo. Tambien presenta dificultades en la limpieza ya que debe ser de alta eficiencia y baja porcion de residuos.

El metalizado al vacio presenta grandes perspectivas en lo futuro ya que se está empleando en la ingenieria nuclear y en la construcción de grandes espejos cóncavos para la captación de los rayos solares.

Actualmente se han construido equipos que cuentan con varias fuentes sublimadoras y rotadores para objetos que presentan superficies irregulares, ya que anteriormente el metalizado al vacio estaba restringido a superficies planas.

## II. EL METALIZADO AL VACIO CON FINES OPTICOS

El metalizado al vacio tiene gran importancia en la industria óptica ya que permite conocer a fondo la composición de un tipo de película la cual fué depositada en un objeto con el propósito de aumentar ó disminuir sus propiedades fundamentales. Entre las propiedades que puede aumentar ó disminuir el metalizado al vacioes la reflexión al hacer incidir sobre una superficie un haz de luz; tambien se puede cambiar la refracción de dos cristales entre los cuales es colocada una película metálica .Para metalizar objetos de uso óptico es necesario emplear como fuente de vapor metálico a un metal ó compuesto metálico de composición conocida.

Un capeado sencillo ó un multicapeado de alto y bajo índice de refracción se usan para mejorar ó suprimir la reflectividad del cristal ó superficie metálica que es usada como base. La película dieléctrica que se coloca entre dos cristales parcialmente reflejantes es usada para la construcción de filtros de interferencia para la transmisión de luz dentro de una fracción de longitud de onda.

Son varias las características deseables de las películas que se usan en los sistemas más importantes de interferencia. Estas características son las siguientes:

a) La evaporación de películas dieléctricas debe ser de gran eficiencia , y la película que se obtenga de alta pureza y homogeneidad, para prevenir el decaimiento de sus propiedades ópticas (en cuanto a su eficiencia) debida a la absorción y dispersión de luz dentro de la capa.

b) El capeado puede no estar sujeto a cambios estructurales in debidos con la edad, lo cual afectaria sus propiedades ópticas



El desorden estructural de una película metálica se obtiene por la condensación de la misma a temperatura de helio líquido. Tales películas tienen una estructura monocristalina ó amorfa. La estructura de los electrones libres de los metales está generalmente influenciada por un fuerte desorden en los casos que las películas sean de verdad amorfas y su espectro es muy similar al de su correspondiente líquido.

Las propiedades ópticas de los metales, se estudian por medio de sus películas evaporadas. La teoría de que todas las películas delgadas son iguales, en cuanto a su estructura como a sus propiedades ópticas puede considerarse como falso. Para la preparación de películas especulares es necesario tener una capa base fría, ya que de lo contrario se obtendrán capas rugosas y fuertemente esparcidas. Por ejemplo en el caso de metales alcalinos, del galio, plomo e indio; el enfriamiento de la capa es en principio el camino para obtener películas amorfas. Cuando los materiales son condensados-enfriados, la regla de Ostwald, sugiere que la fase inicial es siempre una estructura empacada y compacta. El material puede entonces pasar a través de otras fases a altas temperaturas alcanzando el equilibrio.

La estabilidad de una fase amorfa (según el criterio de varios autores) y entre los resultados que se lograron establecer sobre sale el que dice que la primer etapa se encontró que es un proceso de difusión termicamente activado, donde los átomos se mueven pequeñas distancias para establecer un rango de orden pequeño. A temperaturas relativamente altas, grandes movimientos atómicos conducen a la formación de grandes rangos de orden y el tamaño se incrementa en forma directa con el aumento de tempera

Las capas de dieléctrico deteriorado tiene un decaimiento en su propiedad inicial, sobre todo aquellas que se refieren a la abra sión cuando están expuestos a la atmósfera.

c) La película evaporada debe ser de una forma uniforme y con un área específica controlada con exactitud durante la evaporación. Para los filtros de transmisión en una pequeña banda de lon gitud de onda, las variaciones microscópicas en la superficie perfectamente pulidas de la película dieléctrica, pueden también ocasionar trastornos en los resultados esperados del filtro.

Cada una de las propiedades mencionadas anteriormente es de importancia variable, sobre todo en lo que se refiere a sistemas de interferencia, particularmente en lo que se refiere a la pelí cula de dieléctrico. Por ésta razón las propiedades de las pelí culas de dieléctrico son consideradas en relación a la necesi dad de sistemas específicos de interferencia. Se ve por ejemplo que en el inciso (c), éste depende de la geometría del aparato empleado para el depósito así como el sistema empleado para con trolar el espesor de la película (monitor).

tura.

Los elementos no metálicos tales como el Si y el Ge fácilmente forman una estructura "amorfa", la cual es llamada de un gran rango amorfo. Una red de ligaduras covalentes con escasos cambios en los ángulos de las ligaduras puede fácilmente destruir todos los rangos de orden grande; mientras que para rangos de orden pequeño son mantenidos fuertemente.

La estructura del cristal en las películas del condensado-enfriado es estudiada por un sinúmero de autores y por las más variadas técnicas de difracción electrónica. Estos encontraron que aquella es igual a 4 K, solo en un pequeño rango de cristales puros (en verdad que es pequeño el rango de metales de estructura amorfa, y son: Be, Bi, Co y Ga). La mayoría de los metales presentan la estructura monocristalina cuando se encuentran como condensado-enfriado.

El modelo de difracción electrónica y la distribución radial para las películas amorfas de condensado-enfriado se aumentan, sin embargo se alcanza un tamaño crítico en donde las películas se transforman espontáneamente a un estado cristalino.

El grosor de una película amorfa depende de la temperatura, la energía de superficie y el calor de transformación. El estado amorfo no es por lo tanto exclusivamente un resultado de la cinética de formación, pero es un estado en el cual es más favorable de encontrar en pequeñas dimensiones y temperaturas bajas.

En el estado monocristalino, el tamaño del cristal se deduce del grosor del punto máximo de difracción electrónica, pero solo es válido lo anterior para un número limitado de metales (ya que es solo válida para cristales con intervalo de tamaño de 50-100 Å<sup>0</sup>, cuando la temperatura de película es de 4<sup>0</sup>K). Tales películas

por lo tanto existen como una mezcla de dos fases y un número de cristales ó gránulos limitado, puede ascender a extra-absorción.

### Proceso Experimental

Las constantes ópticas fueron determinadas por elipsometría usando un sistema de UHV. Las películas fueron evaporadas por una resistencia de tungsteno tipo "canasta", y el grosor de la película fué medido con un "monitor" de cristal de cuarzo. Las muestras se estudiaron en un rango de energía de  $0.6 \text{ eV} < \lambda \omega < 3.8 \text{ eV}$ .

### Resultados Experimentales

#### a) Muestras Amorfas

Los resultados obtenidos de las mediciones hechas en películas condensadas-enfriadas de bismuto y galio, las cuales se muestran en las figs. I y II, donde se ha graficado la conductividad óptica  $\sigma(\omega)$  vs la longitud de onda. También se comparó la conductividad del líquido con la del correspondiente espectro cristalino. En ambos casos se observa un dramático cambio en la conductividad óptica. La fuerte absorción de la banda paralela en la estructura cristalina, se encuentra ausente en el estado amorfo. Los espectros son del todo similares a los correspondientes espectros del líquido, y se aproxima bastante también a la conductividad de Drude.

Las observaciones están de acuerdo con el efecto Hall, medido por Bergman para galio, pero no para bismuto; para éste se establece un coeficiente de Hall de cerca de la mitad del valor predicho del modelo del electrón libre. Este pequeño valor del coeficiente de Hall es particularmente sorprendente en vista de al

gunos resultados obtenidos ultimamente; pero esto podría ser relativo para la estructura del cristal; tal como las medidas del coeficiente de Hall fueron hechas en películas gruesas, y el estado amorfo fué estabilizado por la adición de impurezas.

#### b) Muestra Microcristalina

Cuando la película es microcristalina, los iones están desordenados en los límites aparentes de cada cara de algunas "rejillas planas". No hay periodicidad cerca del límite de los granúlos y en la parte media de éstos se encuentra una fase desordenada. El grosor de dicha fase es de  $10 \text{ \AA}$  y es independiente del tamaño del gránulo. Por lo tanto una fracción del volumen de la muestra se encuentra en forma de material desordenado.

Algunos estudios hechos en galio y bismuto muestran que el espectro de metales polivalentes (con posible excepción del berilio) son fuertemente influenciados por el orden cristalino.

Los estados "d" del espectro son poco afectados. Algunos resultados obtenidos de éstos en condensados-enfriados se muestran en las figs. I2-I5, en las cuales se ha graficado la conductividad óptica vs la energía.

Todos éstos espectros están caracterizados por razgos bien marcados en forma de bandas paralelas, las cuales se encuentran en el estado cristalino. En el condensado-enfriado, el pico está totalmente ausente en el aluminio, casi ausente en el magnesio y reducido en forma considerable en el plomo.

A continuación se muestran algunas figuras en la que se muestra todo lo descrito anteriormente; dichas gráficas están basadas en los resultados obtenidos tanto para el bismuto, galio, alu

minio, magnesio como para el plomo. En dichas gráficas se puede observar que no existe ninguna semejanza en la variación de sus coordenadas.

El espectro del aluminio aunque es de estructura simple se encuentra muy lejos de la comparación de Drude. Por medio de dos

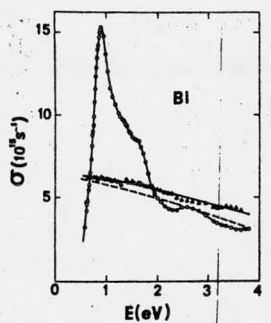


Fig. I0

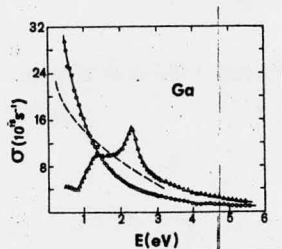


Fig. II

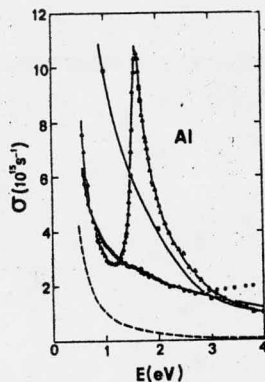


Fig. I2

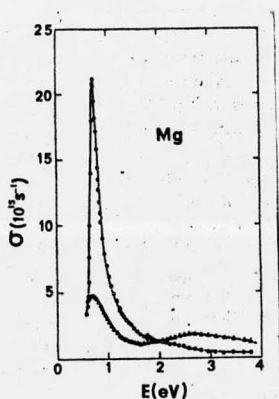


Fig. I3

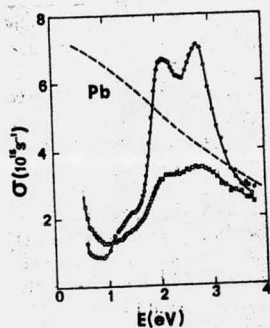


Fig. I4

Fig. I0 Conductividad óptica del bismuto amorfo ( $\Delta$ ), la fase cristalina ( $\circ$ ) y el bismuto líquido (-----) vs la energía. El ajuste de Drude (\_\_\_\_) para los datos de puntos amorfos fue  $\omega_p = 1.56$  eV y  $\tau = 1.45 \times 10^{-14}$  s.

Fig. II La conductividad óptica del galio amorfo ( $\circ$ ), la fase cristalina  $\alpha$  ( $\Delta$ ) y el galio líquido (-----) vs la energía. El ajuste de Drude (\_\_\_\_) para los datos de puntos amorfos fue  $\omega_p = 14.3$  eV y  $\tau = 7.6 \times 10^{-14}$  s.

Fig. I2 La conductividad óptica del aluminio depositado a  $20^\circ\text{K}$  ( $\circ$ ), el aluminio líquido ( $\square$ ), la fase cristalina a  $20^\circ\text{K}$  ( $\Delta$ ) y el ajuste teórico para el aluminio (\_\_\_\_) vs la energía.

Fig. I3 La conductividad óptica del magnesio depositado a  $20^\circ\text{K}$  ( $\circ$ ) vs la energía.

Δ) y la fase cristalina a 20°K (○) vs la energía.

Fig. I4 La conductividad óptica del plomo depositado a 20°K (□), la fase cristalina a 20°K (●) y el plomo líquido(----) vs la energía.

fases donde ambos constituyentes tienen una reacción de Drude con diferentes tiempos de vida y posiblemente a diferentes frecuencias.

Un modelo simple de reacción dieléctrica es la siguiente:

$$\epsilon_{eff} = (1-\alpha) \epsilon^I + \alpha \epsilon^{II} \text{------(I)}$$

En ella  $\alpha$  es la fracción de material en la fase II y  $\epsilon^I$  y  $\epsilon^{II}$  son las reacciones de Drude de los constituyentes. El resultado de la expresión (I) para algunos datos experimentales se muestra en la fig. I2 en forma de una curva. La conclusión que se obtiene es que 2.5 es muy bueno, y las discrepancias que existen a energías elevadas es una confirmación adicional de la naturaleza de las dos fases en el ejemplo que se tomo como referencia.

Las diferencias que hay entre ésta simple teoría y los resultados obtenidos experimentalmente por encima de los 2.5 eV aludidos en el aluminio es causada por el mismo efecto.

Si se tiene que la frecuencia del plasmon en los gránulos es el mismo que en el estado cristalino, se encontró que para éste ejemplo en particular, el 32% de la muestra fué cristalina; la frecuencia del plasmon en una fase desordenada fué  $1.8 \times 10^{-16}$  seg.

El tiempo de vida en los cristales corresponde a una pequeña trayectoria de 55 Å°, el cual se estableció para estudios de difracción electrónica. El tiempo de vida en la fase desordenada es considerablemente más pequeño que el del aluminio líquido. Pa

ra todos los metales estudiados, se encontró que un estado microcristalino para cuyo tiempo de vida del electron en los límites del gránulo es más pequeño que el correspondiente líquido ó metal amorfo (en el caso de que se pueda obtener).

La difracción electrónica que se ha estudiado indica un tamaño para el aluminio de  $50 \text{ \AA}$  de gránulo, y para el plomo de  $80 \text{ \AA}$  no existiendo medidas para el magnesio. La ausencia completa de absorción de absorción entre bandas y la medición del rango de energía en el aluminio es por lo tanto sorprendente, ya que un gránulo de  $50 \text{ \AA}$  de diámetro contiene 2000 átomos. Aceptando la transición entre bandas dada por el aumento del pico a  $1.55 \text{ eV}$  en el aluminio ocurre en la zona de Brillouin y se espera que tales transiciones sean sensitivas para desordenes cristalinos. Desafortunadamente no existen cálculos teóricos para grupos de este tamaño, pero algunas medidas indican que  $50 \text{ \AA}$  es el tamaño crítico para la existencia de una banda normal de electrones libres de los metales polivalentes.

El espectro mostrado por el plomo puede también describirse por la ecuación (I) si tenemos en cuenta que  $\xi^1$  es la reacción de Drude.

El magnesio tiene gránulos tan pequeños que la absorción entre bandas está serialmente afectada pero no totalmente ausente por lo tanto a éste no es posible describirlo por medio de la ecuación (I), tal como se ha descrito la respuesta dieléctrica de los microcristales.

Se ha visto un número de metales polivalentes en el estado de condensado-enfriado. En verdad que el espectro del estado amorfo fué establecido en forma parecida al de Drude, a excepción del berilio. Las mediciones hechas en muestras cristalinas mostraron que la vida del electron en el límite del gránulo fué considera



blemente menor que al de los correspondientes líquidos.

También se ha resunido algunas informaciones acerca del tamaño de gránulo necesario para dar la estructura de banda normal.

## PROPIEDADES OPTICAS DE PELICULAS DE ALEACIONES METAESTABLES DE AgCu

Las películas de aleaciones metaestables de AgCu, se obtienen en un amplio rango de concentraciones, por el enfriamiento del vapor sobre sustratos fríos y amorfos. Las propiedades ópticas de dichas películas fueron obtenidas de la reflectancia y transmitancia entre 0.5 y 0.6 eV. La influencia que tienen las condiciones de preparación también fueron cuidadosamente investigadas.

La estructura electrónica y los efectos ocasionados por ella son de gran interés e importancia teórica, ya que muchas de ellas se conocen debido al gran interés y al esfuerzo desarrollado.

Algunos experimentos ópticos y de fotoemisión pueden proporcionar información muy útil sobre la densidad electrónica de los estados en las aleaciones. El sistema AgCu es en particular importante e interesante por la posición y anchura de las bandas (de los dos componentes), pero desafortunadamente existen pocos estudios, debido a la dificultad experimental que existe. Uno de los pocos experimentos que se han hecho al respecto dió como resultado que, en la forma sólida son muy poco solubles el uno en el otro. Por lo tanto se obtienen aleaciones por coevaporación y en un amplio rango de concentraciones. Dicha coevaporación se realiza sobre una resistencia de tungsteno y enfriado sobre una superficie de sílica amorfa. El grosor de la película se obtiene por la interferencia de rayos X en la reflexión o incidencia de rozamiento; la concentración se obtiene por microanálisis.

Los estudios estructurales muestran que las soluciones sólidas

das verdaderas se obtienen solo bajo condiciones muy estrictas de temperatura, a la cual la separación de las fases ocurre, especialmente a concentraciones elevadas.

Este punto se ha enfatizado por la insuficiente caracterización de la estructura de la aleación que puede dirigir a errores importantes en la interpretación de los datos ópticos.

### Condiciones de Preparación y Estudio de la Estructura

#### a) Depósito y Temperatura de la Capa

A simple vista las películas depositadas a una velocidad de  $100 \text{ \AA}^0 \text{ s}^{-1}$  a la temperatura ambiente parecen ser homogéneas por la transmisión de la microscopía electrónica y por medio del análisis de la microprueba (ésta fué hecha con  $1 \text{ m}^2$  de área).

Para aleaciones ricas en Ag, todas las difracciones observadas son idénticas a aquellas observadas para Ag puro; igualmente para aleaciones ricas en Cu, los anillos de difracción observados son iguales a los de Cu puro, excepto para uno ó dos círculos, los cuales corresponden al óxido  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Para aleaciones de 50% de concentración, el modelo de difracción consiste en círculos de Ag y Cu puros. Esto se deduce de que como las películas depositadas son ya de fases parcialmente separadas, esto ocurre durante el depósito ó después de la formación de la película; la temperatura de la cámara es igual y por lo tanto los átomos son capaces de migrar y reacomodarse por si mismos dentro de reuniones; por otro lado sabemos que las impurezas de los átomos se encuentran en los límites de la matriz del molde y/o por la formación de racimos y pequeños cristales lizos sobre la superficie de la película, como lo sugiere las observaciones hechas de

pues del recocido.

#### b) Depósito de Substratos a baja Temperatura

Las películas evaporadas a temperaturas bajas ( $120^{\circ}\text{K}$ ), están formadas por pequeños cristales, lo cual permite el estudio de su estructura física y óptica. Entre el 35% y el 65% de éstas presentan dicha estructura cristalina.

#### c) Fijado de Películas

Si se tiene una temperatura de entre los  $250-300^{\circ}\text{C}$ , se pueden ver grandes áreas oscuras (vistas en micrografías electrónicas) la prueba del microanálisis de éstas áreas muestra que consisten en racimos de Cu enriquecido. Para aleaciones de 50% de Cu los monocristales de Cu parecen crecer en picos y en derramas (epitaxis); con éstos el molde cristalino en forma de panal, el cual es mostrado en la fig. I6 (a), el cual está dotado suplementariamente de anillos mostrados en el modelo de difracción (fig. I6 (b)).

#### c) Medidas de la Resistividad

La resistividad eléctrica de las películas de aleaciones se miden por el cuarto método, después del depósito y durante el fijamiento. En la fig. I7 se muestra que para diluir aleaciones depositadas a cierta temperatura, la concentración de impurezas puede originar también un rápido aumento (en el caso de que la concentración de impurezas también se aumente) en la resistividad, pero cuando la concentración de impurezas es muy grande el aumento, en la resistividad es muy pequeño, lo cual demuestra por

segunda vez que la separación de fases ocurre en las películas a concentraciones elevadas. En contraste con éstas, las películas depositadas a temperaturas bajas, cuya estructura es más cerrada y cuyos valores de resistividad son más elevados que los depositados a temperaturas elevadas; sin embargo no solo la resistividad se incrementa por el efecto de las impurezas ya que también se incrementa por la mala estructura cristalográfica (cristales muy pequeños). Después del fijamiento, la resistividad independientemente de la temperatura tiene un valor cercano a  $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ , el cual es el mismo valor obtenido para películas de Ag y Cu puros con estructura similar (los valores de masa ideal de Ag y Cu puros es casi igual ó sea  $1.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ).

#### d) Medidas Ópticas

La constante del compuesto dieléctrico  $\bar{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  fue determinada entre 0.5-6 eV por la reflectancia y transmitancia de la película en el aire a la temperatura ambiente y así fue conocido el grosor de la película.

La figura 18 muestra la parte imaginaria  $\epsilon_2$  de la constante dieléctrica como una función de la energía entre 2 y 6 eV para un número de aleaciones, así como para Ag y Cu puros. Para aleaciones ricas en Cu el espectro de  $\epsilon_2$  es muy similar al espectro de Cu puro. Para aleaciones ricas en Ag, ésta consiste en dos partes; la de alta energía, la cual es muy similar a la absorción entre bandas de Ag puro y una absorción suplementaria entre 2.5 y 3.5 eV debido a las impurezas de Cu. Esta contribución de las impurezas puede ser analizada en términos del modelo del límite de estados. La influencia de las condiciones de preparación en la absorción óptica fue estudiada en una aleación de Ag-Cu

(fig.I8). Para una solución real sólida (películas depositadas a baja temperatura), donde la mayoría de los átomos están aislados (los de impurezas) dentro del mol de Ag, la densidad parcial de los estados de Cu es fijado a cerca de 3 eV por debajo del plano de Fermi. Después del fijado (separación completa de fase) el espectro se puede considerar como la suma de los espectros relativos de los metales puros y la densidad parcial de Cu de los estados tiene la misma posición que la del Cu puro. Para películas depositadas a temperatura ambiente con una separación parcial de fases, la posición y la figura de las impurezas absorbidas se encuentra en los dos casos previos.

La figura I5(a) muestra una micrografía de una aleación de 55 por ciento de Cu, para la cual el tamaño de cristal es inferior a  $13 \text{ \AA}$ . El correspondiente modelo de difracción (fig.I5(b)) consta de círculos engrosados y borrosos, pero parece que ésta aleación y la mayoría de los amorfos contiene algunos cristales pequeños (microcristales)

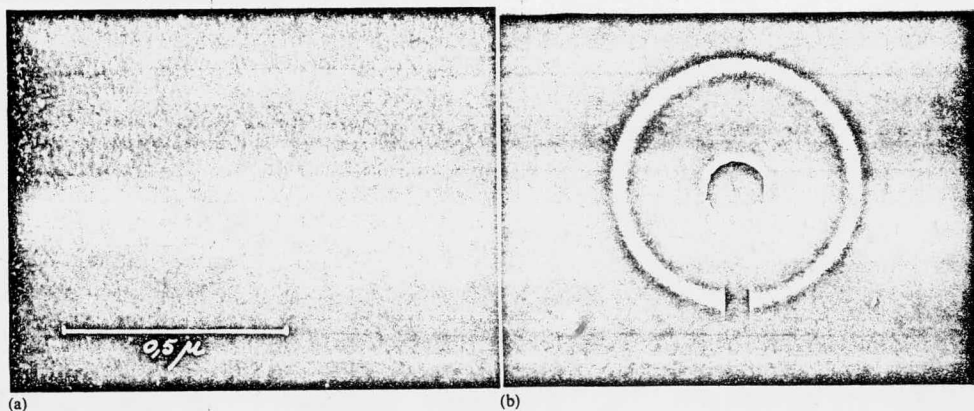


Fig. I5 (a) Micrografía electrónica, (b) modelo de difracción electrónica para un 55% de Ag a % de Cu en una aleación a baja temperatura.

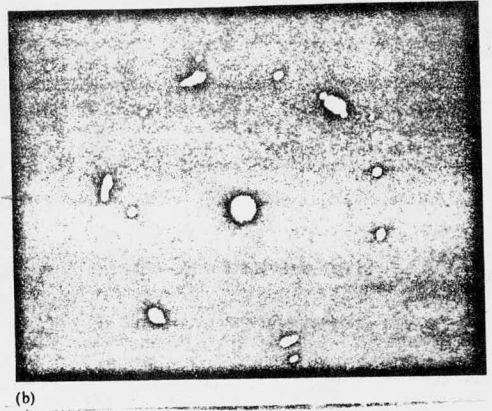


Fig.I6 Micrografía electrónica mostrando el modelo moiré de pa-  
nal(a) y el diagrama de difracción electrónica con anillo-  
s suplementariós para un Ag-50 a % de películade Cu, despues  
del analisis.

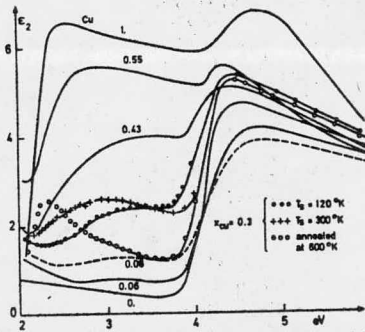


Fig.I7 Resistividad vs con-  
centración de Cu para pelícu-  
las de Ag-Cu: Depositadas a  
temperatura ambiente o, deposi-  
tadas a baja temperatura o,  
x despues del analisis.

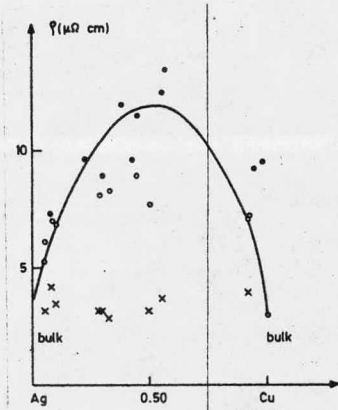


Fig.I8 La parte imagina-  
ria de constante dieléct-  
rica vs energía para a-  
leaciones de AgCu y Ag y  
Cu puros.

Se ha mostrado que el uso de las películas delgadas es un poderoso camino para estudiar soluciones sólidas metaestables de Ag-Cu obtenidas por vapor condensado. Se ha enfatizado en que es necesario un control en la estructura cristalográfica para la interpretación correcta de los datos ópticos. Se ha mostrado que el grupo de aleaciones ricas en Ag modifican la figura y posición de la absorción de impurezas ópticas. Estas observaciones son de gran importancia en la teoría de los efectos del medio ambiente local en aleaciones desordenadas que se han desarrollado recientemente.



## PROPIEDADES OPTICAS DE PELICULAS MUY DELGADAS

Existe en la actualidad gran interes por las investigaciones de superficies e interfases. Para investigaciones a gran escala no sucede lo mismo al considerar una repentina transición entre dos volúmenes medios y en una primera aproximación se puede imaginar la existencia de capas finas entre ellos. El fin que se persigue en los siguientes párrafos es el de precisamente dar a conocer la existencia de capas muy delgadas, las cuales pueden modificar las propiedades ópticas de una superficie. En otras palabras, trataremos de examinar la frecuencia de las películas delgadas y la repentina discontinuidad entre dos volúmenes medios homogéneos.

Todos los resultados obtenidos estan basados en una descripción macroscópica de las películas muy delgadas, las cuales estan caracterizadas por una constante dieléctrica  $\epsilon$  (posiblemente compleja, anisotrópica ó no homogénea en la dirección normal de la superficie de la película), y su grosor "d". El propósito de describir las propiedades microscópicas (molecular ó atómico) en forma macroscópica es el caso de que hasta ahora no se ha podido definir sus propiedades ( $\epsilon$  y d) en la forma primeramente considerada.

La descripción que se hará será de la forma siguiente:

Indicaremos primero la amplitud de lo que se indica o las reflexiones acerca de una superficie cubierta con una capa ó película muy delgada.

Enseguida se discutirán los problemas relacionados con la reflexión y las partes diferenciales de los espectros, para materiales absorbentes y no absorbentes; también se recordará la fórmula de Drude usada en elipsometría. Una cosa interesante o-

curre cuando la película muy delgada esta caracterizada por una condición de superficie; éste es el caso de aplicaciones interesantes en el restablecimiento de pequeñas anomalías cutáneas y en electroreflectancia.

En la primera parte del tema es analizada la parte útil de la polarización de superficies (SP) o las ondas electromagnéticas de superficie (SEW) para la investigación de películas superficiales muy delgadas. Después de indicar los rasgos característicos de la SEW, se hará énfasis en el método usado para su excitación óptica, la detección y su descripción por las relaciones de dispersión. En algunos casos se podrá ejemplificar algunos temas con los resultados experimentales obtenidos.

#### Caracterización de Varios Medios y sus Notaciones

Si se tienen dos masas homogéneas y medios isotrópicos,  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_1$  los cuales son separados por una capa muy delgada (algunas veces llamada la capa de transición) de una constante dieléctrica  $\epsilon$  y un grosor  $d$ . Si  $\omega$  es la frecuencia de la onda electromagnética y  $\lambda$  la longitud de onda en el vacío ( $\lambda = 2\pi c/\omega$ ), ésta es conveniente de usar en lugar de  $d$ ; una cantidad adimensional  $\eta = \omega d/c = 2\pi d/\lambda$ . En adelante se llamará película muy delgada aquella que posee un  $\eta \ll 1$ . Por lo tanto tenemos que  $\epsilon_0$  es real (en un medio no absorbente), mientras que  $\epsilon$  y  $\epsilon_1$  pueden ser complejos o no. La luz incidente a  $\epsilon_0$ , posee un ángulo de incidencia  $\theta_0$ . Para incidencias oblicuas es importante considerar la admitancia óptica, la cual es proporcional a la componente tangencial de los campos magnético y eléctrico. La admitancia óptica para la polarización se denomina  $Y_0, Y_s$ ; y para la p-polarización como  $Z_0$  y  $Z_s$  para incidencia normal ambas se reducen a  $\eta_0 = \epsilon_0^{1/2}, \eta_s = \epsilon^{1/2}$ . De acuerdo

a sus definiciones que  $\gamma = (\xi - S^2)^{1/2} / Z = \xi$  con el subíndice apropiada y con  $S^2 = \xi \operatorname{sen}^2 \phi$ . De acuerdo a la ley de Snell-Descartes, S es invariable para varios medios. Para muchos medios la constante dieléctrica es escrita como  $\xi = \xi_1 + i\xi_2$  con  $\xi_2 > 0$ .

Amplitudes Reflejadas y Trasmítidas para Películas muy Delgadas

No solo se tendrá en cuenta que  $\eta \ll 1$  pero también que  $|\xi|^{1/2} \eta \ll 1$ .

Por principio se mostraran las expresiones conocidas para amplitudes reflejadas (r) y trasmítidas (t), las cuales son válidas en términos de  $\eta^2$  y altos ordenes.

$$\gamma_s = \frac{\gamma_0 - \gamma_s + i\eta(\gamma_0 \gamma_s - \xi + S^2)}{\gamma_0 + \gamma_s + i\eta(\gamma_0 \gamma_s + \xi - S^2)}$$

$$\gamma_p = \frac{z_0 - z_s + i\eta[z_0 z_s \{1 - (S^2/\xi)\}] - \xi}{z_0 + z_s + i\eta[z_0 z_s \{1 - (S^2/\xi)\}] + \xi}$$

$$2\gamma_0 / \tau_s = \gamma_0 + \gamma_s + i\eta(\gamma_0 \gamma_s + \xi - S^2)$$

$$2z_0 / \tau_p = z_0 + z_s + i\eta[z_0 z_s \{1 - (S^2/\xi)\}] + \xi \quad \text{-----} (2)$$

Los subíndices indican la polarización de la luz incidente, el campo eléctrico del cual tiene una componente tangencial de amplitud unitaria.

Se puede advertir que el término en la expresión para  $r_p$ , es relativo al hecho de que el vector eléctrico polarizado p tiene una componente longitudinal y está asociada con las oscilaciones de carga longitudinal en el medio.

De las ecuaciones (2), es claro que serán afectadas por los campos eléctricos polarizados, tanto el reflejado como el trasmítido.

tido.

### Película Anisotrópica Homogénea

Es muy difícil discutir la situación general de la mayoría de los casos de una película delgada anisotrópica, pero se tendrá en cuenta que ésta se caracteriza por las tres constantes dieléctricas  $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$  a través de  $x, y$  y  $z$ . Por lo tanto haciendo las substituciones correctas en la expresión para la amplitud, éstas son:

(a) En  $r_s$  reemplazar  $\epsilon$  por  $\epsilon_y$  "y"

(b) En  $r_p$  reemplazar  $\epsilon$  por  $\epsilon_x$  "y"  $1/\epsilon$  por  $1/\epsilon_z$  quedando lo siguiente:

$$\gamma_p = \frac{z_0 - z_s + i\eta [z_0 - z_s \{1 - (s^2/\epsilon_z)\} - \epsilon_x]}{z_0 + z_s + i\eta [z_0 z_s \{1 - (s^2/\epsilon_z)\} + \epsilon_x]}$$

En ésta ecuación es claro que  $1/\epsilon_z$  se refiere a la componente longitudinal del vector eléctrico y  $\epsilon_y$  para la componente transversal.

### Películas no Homogéneas

Por definición, una película no homogénea se caracteriza por la constante dieléctrica  $\epsilon(z)$ , la cual es una función de la coordenada ( $z$ ). Esto muestra que las ecuaciones (2) solo son válidas en el caso que dos constantes eléctricas promedio sean substituidas por  $\epsilon$ : una es;

$$\epsilon = \frac{1}{d} \int_0^d \epsilon(z) dz$$

en términos conteniendo  $\bar{\epsilon}$  ; y la otra es:

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{\epsilon(z)}$$

en términos conteniendo  $1/\bar{\epsilon}$ .

Para una película no homogénea anisotrópica caracterizada por  $\epsilon_x(z)$ ,  $\epsilon_y(z)$  "y"  $\epsilon_z(z)$ , los resultados de la sección anterior solo son válidos con tal que tales substituciones sean llevadas a cabo:

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{1}{d} \int_0^d \bar{\epsilon}_x(z) dz \quad \text{para } \epsilon_x$$

$$\bar{\epsilon}_y = \frac{1}{d} \int_0^d \bar{\epsilon}_y(z) dz \quad \text{para } \epsilon_y$$

$$\bar{\epsilon}_z = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{\epsilon_z(z)} \quad \text{para } 1/\epsilon_z$$

Reflectancia

a) Capas no absorbentes

I) Reflexión ordinaria

En primer lugar se dan por ciertas las ecuaciones (2), las cuáles son válidas en las películas homogéneas isotrópicas. Se ha visto también como se pueden ampliar éstas a otros casos (películas anisotrópicas y/o no homogéneas).

Después de hacer uso de conceptos de álgebra elemental se llega a:

$$\frac{R_s}{R_{s_0}} = 1 + \frac{4 \epsilon_0^{1/2} \cos \phi_0}{\epsilon_s - \epsilon_0} \epsilon_2 \eta ; \quad \frac{T_s}{T_0} = 1 - \frac{2 \epsilon_z \eta}{\gamma_0 + \gamma_s}$$

donde R y T son la reflectancia y transmitancia respectivamente: (R=(r)<sup>2</sup>, etc).

Notamos también que  $R_{s_0}$  y  $T_{s_0}$  son la reflectancia y transmitancia

cia en ausencia de una película, o sea:

$$R_{s_0} = 1 - T_{s_0} = \frac{(Y_0 - Y_s)^2}{(Y_0 + Y_s)^2}$$

Algo que ha quedado claro en las expresiones anteriores es:

I.1  $T_s$  es simétrica en  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_s$ . Este es un caso especial de un teorema general de medios estratificados, el cual en consecuencia es un principio general de reversibilidad.

I.2 Las modificaciones de  $R_{s_0}$  y  $T_{s_0}$  son debidas a la presencia de capas muy delgadas, las modificaciones que causan son proporcionales a  $\epsilon_2$  y al grosor  $d$  de la película; o sea que las modificaciones debidas a tales películas son del orden de  $\eta^2$  si  $\epsilon_2 = 0$  o sea para una película no absorbente. La absorbancia  $A_s = 1 - R_s - T_s$  es proporcional a  $\epsilon_2 \eta$  que se esperaba para el significado físico de  $\epsilon_2$ .

I.3 Para una película muy delgada absorbente,  $R_s > R_{s_0}$  y  $T_s < T_{s_0}$ .

Ahora considerando la componente P se tiene que:

$$\frac{R_P}{R_{P_0}} = 1 + \frac{4z_0\eta}{z_s^2 - z_0^2} \left\{ -\text{Im} \epsilon + z_s^2 s^2 \text{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon} \right) \right\} = 1 + \frac{4z_0\eta}{z_s^2 - z_0^2} \left( \epsilon_2 - z_s^2 s^2 \frac{\epsilon_2}{\epsilon^2 + \epsilon_2^2} \right);$$

$$\frac{T_P}{T_{P_0}} = 1 - 2\eta \frac{-\text{Im} \epsilon - z_0 z_s s^2 \text{Im}(-1/\epsilon)}{z_0 + z_s} = 1 - \frac{2\eta}{z_0 + z_s} \left( \epsilon_2 + z_s^2 s^2 \frac{\epsilon_2}{\epsilon^2 + \epsilon_2^2} \right)$$

Algunas consideraciones especiales para el ángulo de Brewster

son:

$$\phi_{0B} = \tan^{-1} (\epsilon_s / \epsilon_0)^{1/2} \text{ tales como } z_0 = z_s \text{ "y" } R_p = 0$$

Si se regresa a las ecuaciones (2), si  $R=0$ , se tiene que, en forma aproximada que:

$$\gamma_p(\phi_{0B}) = i\eta \frac{\epsilon_0 + \epsilon_s - (\epsilon_0 \epsilon_s / \epsilon) - \epsilon}{2(\epsilon_0 + \epsilon_s)^{1/2}} = i\eta \frac{(\epsilon_0 - \epsilon)(\epsilon - \epsilon_s)}{2\epsilon(\epsilon_0 + \epsilon_s)^{1/2}} = R_p^{1/2} e^{i\delta_p}$$

Esta muestra que  $R_p$  es el orden de  $\eta^2$ . El cambio de fase  $\delta_p$  a la reflexión está dada por:

$$\tan \delta_P(\phi_{0B}) = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_s - \epsilon_0 \epsilon_s R_e \epsilon^{-1} - R_e \epsilon}{\epsilon_0 \epsilon_s \operatorname{Im}(1/\epsilon) + \operatorname{Im} \epsilon}$$

Una cosa importante es que  $\delta_P(\phi_{0B})$  es independiente del grosor de la película delgada. Si ésta película es no absorbente, esto es si  $\epsilon$  es real entonces  $\delta_P(\phi_{0B}) = 90^\circ$ . Este resultado fué conocido a principio de este siglo. Cuidadosas mediciones muestran que para  $\phi_0 = \phi_{0B}$ , practicamente todos los cristales son tales que  $\delta_P(\phi_{0B}) = 90^\circ$ , esto es debido a la capa de transición creada durante el pulimento.

Otro punto que despierta un breve comentario es el de la posibilidad de tener a  $R_s$  ó  $R_p$  nulo. De la fórmula dada sobre  $R_s = 0$  solo si  $\epsilon_0 > \epsilon_s$  y con tal que  $\sqrt{(\epsilon_0^2 \cos^2 \phi_0 - \epsilon_s^2) / (\epsilon_0 - \epsilon_s)} = 1$ . Esto fué confirmado en forma experimental por reflexión de una cara de cristal. En cambio, es posible tener  $R_p = 0$ , cuando  $\epsilon_0 < \epsilon_s$ , con tal que  $\phi_0 > \phi_{0B}$ .

Hacemos la notación que se desconoce alguna confirmación experimental sobre éste punto.

## 2) Reflexión Total

Si se tiene en cuenta que  $\epsilon_0 > \epsilon_s$ , por lo tanto  $Y_s$  y  $Z_s$  son números imaginarios, pero las ecuaciones (2) son válidas. En ésta situación tenemos que  $R_p = R_s = -1$ , y puede verificarse que  $R_s$  y  $R_p$  son más pequeños que la unidad si es complejo. La expresión para  $R_s$  es la misma que en la sección anterior. Para  $R_p$  también la fórmula dada en la sección anterior es totalmente válida con tal que  $Z_s$  sea reemplazada por  $-Z_s^2$ .

b) Capa Absorbente

Formula General



Se empieza otra vez de las ecuaciones (2), tomando en cuenta que  $Y_s$  y  $Z_s$  son ahora cantidades complejas. Los resultados a los que se llega de nueva cuenta y a los cuales llegaron McIntyre y Aspnes son:

$$\frac{R_s}{R_p} = 1 + 4\eta \operatorname{Im} \left( \frac{\epsilon - \epsilon_s}{\epsilon_0 + \epsilon_s} \right) \epsilon^{1/2} \cos \phi_0 \quad \text{-----} (3a)$$

$$\frac{R_p}{R_{p_0}} = 1 + 4\eta \operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon - \epsilon_s}{\epsilon_0 - \epsilon_s} \frac{1 - S^2(\epsilon + \epsilon_s) / \epsilon \epsilon_s}{1 - S^2(\epsilon_0 + \epsilon_s) / \epsilon_0 \epsilon_s} \right\} \quad \text{-----} (3b)$$

Es claro que ésta aproximación no será válida cuando  $\epsilon_0 \epsilon_s = S^2(\epsilon_0 + \epsilon_s)$  esto es, cuando las SEW son excitadas a la interfase  $\epsilon_0 - \epsilon_s$  en ausencia de una capa muy delgada. Aquí existe una analogía con el caso del ángulo de Brewster, el cual se ha discutido anteriormente. No existe ningún problema de comprender el porqué la presencia de la película influirá en que la sensibilidad sea mayor cuando la condición de la excitación del SEW es realizada.

## I) Aplicaciones

### I.1 Espectrometría en el infrarrojo de capas absorbidas en metales.

Los metales son materiales altamente reflectantes en el infrarrojo, por lo tanto  $\epsilon_s \gg \epsilon$  y  $\epsilon_s \gg \epsilon_0$ . Las ecuaciones 3a y 3b muestran que:

$$R_s/R_p = 1$$

y que

$$\frac{R_p}{R_{p_0}} = 1 + 4\eta \frac{\epsilon_0 S^2}{(\epsilon_0 - S^2)^{1/2}} \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon} \right)$$

Así, para primer orden en  $d/\lambda$ ,  $R_s$  no es modificado por la presencia de una capa superficial. Esto es debido al hecho que la componente tangencial del campo eléctrico es extremadamente pequeña en la superficie y no puede tener algunas modificaciones.



Un campo eléctrico p-polarizado tiene una componente, la cual es normal a la superficie y éste bajo el cuadrado de una fuerza es aproximadamente  $4\text{sen}^2\phi_0$  con respecto a la intensidad del campo incidente. Si se tiene que:  $\epsilon = (\eta - iK)^2 = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  con  $\epsilon_2 \ll \epsilon_1$ , por lo tanto

$$\frac{R_p}{R_p} = 1 - 4\text{sen}^2\phi_0 \left(\frac{d}{\cos\phi_0}\right) \frac{4\pi K}{\lambda} \left(\frac{\eta_0}{\eta}\right)^3$$

Aquí  $d/\cos\phi_0$  es el volumen de la película de área seccional unitaria que atraviesa el rayo de luz, en tanto que  $4\pi K/\lambda$  es el coeficiente de absorción de la película. Así el cambio en la reflectancia es directamente proporcional a la energía absorbida por la película, como se expresa en el teorema de Poynting.

Tenemos que  $R_p / R_{p_0}$  no es dependiente de las propiedades características del metal, esto es debido al hecho que el metal tiene una alta conductividad, sostiene un pequeño campo que desaparece. Para dar una idea del valor de  $(R_p - R_{p_0})/R_{p_0}$ , se citará el ejemplo mostrado por McIntyre; el cual considera la adsorción de una película monomolecular de un compuesto orgánico con una banda de adsorción infrarroja moderadamente fuerte ( $\eta = 1.3, K = 0.1, d/\lambda = 10^{-4}$ ) a  $\phi = 0, R' - R_0 = -1.1 \times 10^{-6}$ . Si  $\phi = 85^\circ, R - R_0$ , podría ser de cuatro veces mayor que a  $\phi = 70^\circ$ , por el simple hecho que el volumen de la película dicha anteriormente, por el rayo de luz podría ser aumentada alrededor de esa cantidad.

Se nota también que  $R_p - R_{p_0}$  es 2000 veces mayor a  $\phi = 85^\circ$  que a  $\phi = 0^\circ$ .

## I.2 Conductividad Superficial

Se tiene ahora que la superficie de la película está caracterizada por la conductividad superficial  $\Sigma = \sigma d$ . Esto es válida siempre y cuando  $d \rightarrow 0, \sigma \rightarrow \infty$ , en tal caso el producto que se obtie

ne es finito. Es claro que para campos periódicos la constante dieléctrica puede ser reemplazada por una conductividad compleja  $\bar{\sigma} = i\epsilon\omega/4\pi$ . La conductividad superficial de una película muy delgada es ahora  $\bar{\Sigma} = i\epsilon\omega/4\pi$  y el hecho que  $\bar{\Sigma}$  disminuya cuando  $d$  desaparece sugiere la conveniencia de que sea muy grande.

Regresando ahora a la amplitud reflejada dada por las ecuaciones (2) y tomando en cuenta  $\bar{\sigma} = \frac{\omega\epsilon d}{c} = i4\pi\bar{\Sigma}$  por lo tanto no hay duda que:

$$\gamma_s = \frac{Y_0 - Y_s - 4\pi \bar{\Sigma}/c}{Y_0 + Y_s + 4\pi \bar{\Sigma}/c}$$

$$\gamma_p = \frac{Z_0 - Z_s - 4\pi \bar{\Sigma}/c}{Z_0 + Z_s + 4\pi \bar{\Sigma}/c}$$

Estas ecuaciones se obtienen directamente de las ecuaciones al límite de Maxwell en una superficie discontinua. Por otra parte las ecuaciones clásicas de Fresnel, resultan cuando se considera la continuidad de la componente tangencial de los campos magnético y eléctrico, y la discontinuidad de la superficie. En presencia de una superficie continua, la densidad  $\bar{J}$  existe; no obstante que la componente tangencial del campo magnético cambia en forma abrupta y que el estado discontinuo es  $(4\pi/c)/\bar{J}$ . De acuerdo a la definición  $\bar{J} = \epsilon \bar{E}$ , ésta es mas sobresaliente que las expresiones para  $\gamma_s$  y  $\gamma_p$ . Se puede tambien mencionar que existe un desacuerdo entre Stahl y Wolters por los efectos superficiales pero los resultados a que se llega por ambas partes son idénticos, a los cuales en forma continua se hará referencia.

Se hace mención ahora a dos aplicaciones, donde la condición de conductividad comprueba su utilidad. Primero, se tomará en cuenta la densidad de corriente producida por la colisión de electrones empleados en la conducción y la superficie del conduc

tor.

Como se toma en cuenta un desorden grande, tenemos que  $J = NeL\Delta v$  donde  $N$  es el número de electrones por unidad de volumen,  $e$  es la carga del electron,  $L$  es la profundidad de la capa superficial la cual tiene como fin el de resistir la colisión de los electrones con la superficie,  $\Delta v$  es el cambio de velocidad del electron bajo la influencia del campo variable y  $w$  es la probabilidad de difusión de los electrones en la superficie.  $L$  es el orden de magnitud de la distancia atravezada por el electron, dura te un periodo variable del campo, esto es  $L \sim v/w$  donde  $v$  es el cambio de velocidad de los electrones. Un orden de magnitud es estimado para  $\Delta v$  es  $\Delta v \sim (e/mw)$ , de acuerdo a las ecuaciones de movimiento del electron libre. Tomando en cuenta que  $J \ll E$ , se ha encontrado que  $\xi \sim \omega N e^2 v / m \omega^2$ . Una solución rigurosa de  $\xi$  y la cual está basada en la ecuación de Boltzman resultando que  $\xi = (3/16) \frac{\omega N e^2 v}{m \omega^2}$ , donde  $v$  es la velocidad del electron en la superficie de Fermi, ésta superficie ó capa en realidad es muy delgada: para  $\lambda = 2.5 \mu m$ ,  $L \sim v/w = (v/c)(c/w) = (v/c)(\lambda / 2\pi) \sim 5 \times 10^{-3} \times \lambda / 2\pi \sim 20 \text{ \AA}$ .

Ahora veamos como ésta conductividad superficial modifica las propiedades ópticas del metal. Para una incidencia normal se tiene:

$$\gamma = \frac{\eta_0 - \eta - 4\pi \epsilon / c + iK}{\eta_0 + \eta + 4\pi \epsilon / c - iK}$$

donde  $\epsilon_s = (\eta - iK)^2$ . Esto muestra que puede suceder lo anterior si es reemplazado por una constante dieléctrica efectiva  $\epsilon_{ef} = (\eta_{ef} - iK)^2$  para los electrones libres, no tan alejados del infrarojo ( $w \gg 1$ ) con  $\gamma$  las veces de multiplicación de la conducción de electro-

nes, se tiene que en forma aproximada:

$$\eta \sim \frac{\omega_p}{2\omega^2 \gamma} \quad K \sim \frac{\omega_p}{\omega} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}$$

el cual puede ser escrito en forma equivalente, esto es:

$$\eta_{\text{eff}} = \eta + \frac{4\pi \epsilon}{c} = \frac{\omega_p}{2\omega^2 \gamma_{\text{eff}}}$$

con

$$\frac{1}{\gamma_{\text{eff}}} = \frac{1}{\gamma} + \frac{3}{8} \omega \frac{\gamma}{c} \omega_p$$

Usualmente se escribe I-P por  $w$ , siendo P la fracción del área de conducción de electrones la cual es reflejada hacia la superficie.

Una interpretación reciente del fenómeno de reflectancia supone que éstos son válidos con la corriente superficial, relativa a el cambio en la densidad electrónica a la superficie del metal.  $\epsilon$  es proporcional a el número de electrones  $N_s$ , en exceso en la superficie, los cuales son debidos al voltaje aplicado. La modificación de este voltaje induce una modificación de  $N_s$ , la cual a su vez modifica la reflectancia. La teoría correspondiente a la incidencia oblicua fué investigada por Kofman. La mencionada teoría principia con las ecuaciones de  $r$  y  $r$  en presencia de una superficie conductora, y calcula sus variaciones cuando es modificada  $\epsilon$  debido a la modificación del voltaje aplicado.

## 2. Elipsometría

Muchas veces la investigación de capas muy delgadas es una tarea tediosa, la cual se lleva a cabo por mediciones elipsométricas. En este caso la razón  $\gamma_p/\gamma_s = \text{tang} \psi \exp(i\Delta)$  es posible de me--

dir. Ahora si  $\gamma_p/\gamma_o = \tan \bar{\psi} \exp(i\bar{\Delta})$ , se tiene que:

$$\frac{\tan \psi}{\tan \bar{\psi}} \exp \left\{ i(\Delta - \bar{\Delta}) \right\} = 1 - 2\gamma_o S^2 \eta \frac{(E - E_s)(E - E_o) E_s}{E(E_s - E_o) \{-E_o E_s + S^2(E_o + E_s)\}}$$

Esta ecuación es la base para obtener la llamada formula de Drude.

Las mediciones experimentales de  $\delta\psi = \psi - \bar{\psi}$ ,  $\delta\Delta = \Delta - \bar{\Delta}$ ,  $\delta\psi$  son cantidades pequeñas. Por lo tanto la ecuación(4) es equivalente a:

$$\delta\psi = \gamma_o S^2 \eta \operatorname{Im} \left[ \frac{(E - E_s)(E - E_o) E_s}{E(E_s - E_o) \{-E_o E_s + S^2(E_o + E_s)\}} \right]$$

y

$$\delta\Delta = 2\gamma_o S^2 \eta \operatorname{Re} \left[ \frac{(E - E_s)(E - E_o) E_s}{E(E_s - E_o) \{-E_o E_s + S^2(E_o + E_s)\}} \right]$$

No se discutirá el problema de elipsometría para capas delgadas pero se haran dos observaciones:

(a) Aquí otra vez la expresión para  $\delta\psi - \frac{1}{\delta\Delta}$  no es válida cuando SEW se propagan ó sea  $E_o E_s = 0^2(E_o + E_s)$

(b) La razón  $\delta\psi/\delta\Delta$  es independiente del grosor de la película.

### 3. Polarizaciones Superficiales u Ondas Electromagnéticas Superficiales

#### 3.1 Interfase Simple

##### 3.1.1 Condiciones para la Existencia de SEW

Se tendrá en cuenta dos medios  $\epsilon_o$  y  $\epsilon_s = \epsilon_{s1} - i\epsilon_{s2}$ . El lado derecho de la igualdad la llamamos superficie activa del medio, si ademas  $\epsilon_{s1} < -\epsilon_o < 0$  y  $\epsilon_{s2} < |\epsilon_{s1}|$ , y si ademas  $\epsilon_o < S^2$  ( $S^2$  será dada), por lo tanto es posible tener  $Z_o + Z_s = 0$  ó sea  $\gamma_p$  ahora tiene un polo. Bajo ésta situación física se encuentran dos en lugar de tres,

las ondas que se propagan a través de la interfase  $\epsilon_0 - \epsilon_s$ . Ambas ondas desaparecen o sea que decrecen exponencialmente en su amplitud con la distancia de la interfase.

La condición para la ocurrencia de un polo de  $\gamma_p$  se escribe como:

$$S^2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{\epsilon_0 + \epsilon_s} = S^2 m \text{ ----- (5)}$$

con  $\epsilon_s > \epsilon_0$ . Esto es simétrico en  $\epsilon_s$  y  $\epsilon_0$ , y la causa de esto podría ser el que solo se propaga una onda en cada medio.

Se puede también notar que cuando  $\epsilon_s > \epsilon_0$ ,  $\gamma_p > \gamma_0$  la ecuación (5), define el ángulo de Brewster, el cual corresponde a  $Z_o - Z_s = 0$  ó sea para cero de  $\gamma_p$ .

### 3.1.2 Excitación Óptica y Detección de SEW por la Reflexión total atenuada (ATR).

Hay dos "medios" los cuales pueden ser usados para obtener la excitación óptica. En ambos se usa un prisma (ó medio cilindro ó media esfera) en el régimen de reflexión total. En uno de "estos medios", el cual fué presentado por Otto, el prisma es colocado dentro del medio, (fig. 19(a)), mientras que en otro "medio" (ó configuración) la cuál fué presentada por Kretschmann, el prisma es colocado dentro del medio de la superficie activa (fig. 19(b)).

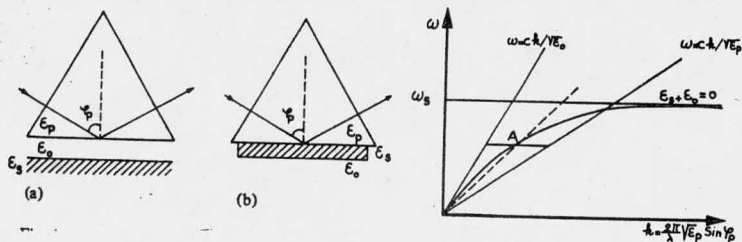


Fig. 19 La geometría de la configuración del prisma ATR. En la configuración Otto (a) el medio de la superficie inactiva  $\epsilon_0$  es adyacente al prisma. En la configuración Kretschmann (b) la super-

ficie activa del medio es adyacente al prisma.

Fig. 20  $\omega$  vs  $k$ , de acuerdo a la ecuación (7) para un dieléctrico no disperso en contacto con un material de electron libre.

La constante dieléctrica  $\epsilon_p$  del prisma y el ángulo de incidencia  $\phi_p$ , son tales como para obtener  $\epsilon_p > \epsilon_0$ . Además la cantidad  $S^2$  es dada por  $S^2 = \epsilon_p \sin^2 \phi_p$ , el cual se elige para  $S^2 > \epsilon_0$ .

De acuerdo con la definición de SEW, esto podría existir solamente para luz polarizada.

Su ocurrencia fué descubierta por mediciones hechas de  $R_p$  ó  $\psi$  vs  $\Delta$ . La ecuación (5) también puede ser escrita como:

$$\epsilon_p \sin \phi_{pm} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s(\omega)}{\epsilon_0 + \epsilon_s(\omega)} \quad \text{-----} (6)$$

Si no se tiene cuidado con la dispersión de  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_p$ . Así  $R_p$  (ó  $\psi$ ) puede medirse a frecuencia estable y variando  $\phi_p$ , ó a  $\phi_p$  fija y variando  $\omega$ . En ambos casos  $R_p$  (ó  $\psi$ ) muestran un mínimo donde la relación (6) se lleva a cabo. Algunos ejemplos son mostrados por las figuras 21 y 22.

### 3.1.3 Relaciones de dispersión

La ecuación (6) es una relación entre  $\omega$  y  $\phi_p$ , ya que es común usar un vector de onda en lugar del ángulo  $\phi_p$ . Si se tiene que  $k = \frac{\omega S}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \epsilon_p \sin \phi_p$  es claro que  $k$  es la componente a través de la interfase  $\epsilon_0 - \epsilon$  del vector onda de la radiación incidente.

La ecuación (6) puede ser también escrita como:

$$k^2 = \left( \frac{\omega}{c} \right) \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{\epsilon_0 + \epsilon_s} \quad \text{-----} (7)$$

Esta es la llamada relación de dispersión.

En la fig.(20) se presenta la relación de dispersión para el caso donde  $\zeta$  se comporta como un electron libre. Si A es un punto el cual corresponde a la excitación de SEW, este se puede alcanzar como se ha dicho anteriormente a  $w$  fijo, y variando  $K$  ó a  $\delta p$  fija por la variación de  $w$  y  $K$  de acuerdo a  $K=(w/c) \epsilon_p^{1/2} \sin \phi_p$ . En el primer caso (la línea completamente horizontal de la fig.20) la solución compleja es  $K=K_1 + iK_2$  ( $K_1, K_2$  son positivas). La segunda forma de obtener A es representada por medio de una línea interrumpida de la fig.20 y corresponde a una solución con complejos  $\omega = \omega_1 + i\omega_2$  ( $\omega_1$  y  $\omega_2$  son positivos) y de paso la razón del complejo  $K$  es siempre real. Un complejo  $K$  bajo la propagación de la luz finita o a través de la interfase  $\epsilon_0 - \epsilon_s$  y una duración finita del complejo,  $w$  del SEW

3.2 Separación de una película muy delgada de dos medios semi-infinitos

3.2.1 Condiciones para la separación del SEW

De acuerdo con la sección 3.1.1 la existencia de SEW es relativa a un polo  $\gamma_p$ . La ecuación (2) cuya correspondiente condición es:

$$Z_0 + Z_s + i\eta [Z_0 Z_s \{1 - (S^2/\epsilon)\} + \epsilon] = 0$$

Usualmente los valores correspondientes a  $w$  y  $K$  seran muy cercanos a aquellos correspondientes a  $z_0 + z_s = 0$  y los cuales son mostrados por la ecuación (7).

Esto muestra que una buena solución aproximada a la ecuación (8) puede obtenerse si se reemplaza  $Z_0$  y  $Z_s$  en el factor de  $\eta$



para sus valores en  $\eta = 0$ . Así si  $x$  es el parámetro variable (los cuales también pueden ser  $K$  ó  $w$ ), la relación de dispersión puede escribirse como sigue:

$$\frac{\partial(z_0 + z_s)}{\partial x} \partial x = i\eta \left\{ \epsilon_0 + \epsilon_s - \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{\epsilon} \right) - \epsilon \right\} = i\eta (\epsilon_0 - \epsilon) (\epsilon - \epsilon_s \epsilon^{-1}) \quad (9)$$

donde  $x$  es la derivación de  $x$  desde los valores de  $d=0$

### 3.2.1.1 $x=k$ ( $w$ =constante)

$$\frac{\partial k}{k} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{(\epsilon_0 - \epsilon_s)(|\epsilon_0 + \epsilon_s|)^{3/2}} \left( \epsilon_0 + \epsilon_s - \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{\epsilon} - \epsilon \right) \eta \quad (10)$$

donde  $k$  es el valor correspondiente a  $d=0$  y  $w$  fijo.  $\partial k$  es proporcional a  $d$ .

Las variaciones de  $\partial k$  con una  $\epsilon$  real son:

$\epsilon$	$\epsilon_s$	0	$\epsilon_0$
$\partial k$	-0+		-0+

De hecho es imposible tener  $\epsilon = 0$  para una constante dieléctrica real. Si  $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  con  $\epsilon_2 \ll |\epsilon_1|$  allí no pueden estar los valores infinitos de  $\partial k$ , ya que  $\epsilon(w_s) = -i\epsilon_2$  y la ecuación (10) muestra que:

$$\frac{\partial k}{k} = -i \frac{(\epsilon \epsilon_s)^2}{(\epsilon_0 - \epsilon_s)(|\epsilon_0 + \epsilon_s|)^{3/2}} \frac{\eta}{\epsilon_2}$$

La cual bajo la condición que para  $w=w_s$ ,  $k$  tiene la misma parte real como para  $d=0$ , pero éste se abate fuertemente. El hecho de la existencia de SEW, es difícil de ver en forma experimental en la configuración ATR.

La fig. 2I muestra los resultados experimentales obtenidos durante las investigaciones elipsométricas del opacamiento de una

superficie de Ag, por ATR en la configuración de la fig. I9(b). El medio cilindro usado tiene una constante dieléctrica de  $\epsilon_p = (1.89)^2$  a  $\lambda = 5620 \text{ \AA}$  y la película de Ag por ATR tiene un grosor de  $580 \text{ \AA}$ . La capa opaca tiene una constante dieléctrica  $\epsilon = (2.9-10.4)^2$  correspondiente a este grosor, están las curvas de la izquierda a derecha y fueron  $d=0, 2, 8, 16, \text{ y } 30 \text{ \AA}$ . Como  $R_s$  es prácticamente constante y casi la unidad, sobre todo en el rango investigado, que es prácticamente una medida de  $R_p^{1/2}$ .

3.2.1.2  $x=w$  ( $s=\text{cte}$ ). Tomando en cuenta que  $\tan \psi$  no varía con la frecuencia.

Por lo tanto la ecuación (9) se reduce a:

$$\delta\omega = \frac{2\epsilon_s \{ \epsilon_0 + \epsilon_s - (\epsilon_0 \epsilon_s / \epsilon) - \epsilon \}}{(\delta\epsilon_s / \delta\omega)(\epsilon_0 - \epsilon_s)(\epsilon_0 + \epsilon_s)^{3/2}} \eta \quad \text{---(II)}$$

De la ecuación II, se puede discutir en forma separada el caso en que  $\epsilon$  alcanza un valor nulo. Si  $\omega_0$  es la frecuencia para la cual  $\epsilon \rightarrow 0$  entonces  $\delta\epsilon_s / \delta\omega$  y  $\partial\epsilon / \partial\omega$  indicaran los valores de la derivada de  $\epsilon_s$  y  $\epsilon$ , tomadas de  $\omega = \omega_0$ . La ecuación (II) se reduce a:

$$(\delta\omega)^2 = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_s^2}{(\epsilon_0 - \epsilon_s)(\epsilon_0 + \epsilon_s)^{1/2} (\delta\epsilon_s / \delta\omega)(\partial\epsilon / \partial\omega)} \eta \quad \text{---(I2)}$$

la cual es indicativa de una desintegración de la curva de dispersión.

Un punto importante ahora es que  $\delta\omega$  es proporcional a  $d^{1/2}$  y puede alcanzar valores relativamente grandes para un valor muy

pequeño de la capa de transición. Esto se muestra en la fig. 22, en la cual se muestran los valores para las curvas calculadas de  $R_p$  vs  $w$ . La curva interrumpida es para la interfase descubierta, los círculos abiertos corresponden a  $d=1 \text{ \AA}$  y los círculos cerrados a  $d=5 \text{ \AA}$ . Los diferentes parámetros son como sigue;  $\epsilon_p = (1.89)^2$ ,  $\rho_p = 33.4$ ,  $\epsilon_0 = 1$ ,  $\epsilon_s$  y  $\epsilon_d$  son representados por la curva de dispersión electrónica libre (Drude)  $\rho - (\lambda/\lambda_p)^2 \{1 - i(\lambda/\lambda_T)\}^{-1}$  con  $P=4$ ,  $\lambda_p = 1290 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_T = 3 \times 10^5 \text{ \AA}$  para  $\epsilon_s$  y  $P=1$ ,  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_T = 2 \times 10^5 \text{ \AA}$ . La separación aparente de dos mínimos para  $R_p$  es obvio.

El objeto de este tema es para indicar como tratar en forma simple y con modificaciones en las propiedades ópticas debido a la presencia de una película muy delgada en la interfase de dos masas. Se inició con el hecho que  $\eta = 2\pi d/\lambda$  es mas pequeño que la unidad y en todas las ecuaciones empleadas se ha discutido el término de orden  $\eta^2$  y mayores. El hecho de que las ecuaciones sea lineales, ha simplificado grandemente los resultados y ha mostrado como distribuir las propiedades anisotrópicas o no homogéneas en la película.

La primera parte considera los problemas relativamente clásicos, y la electroreflectancia. La segunda parte está dedicada a una rama relativamente nueva de superficies ópticas: ondas magnéticas superficiales.

Para los pocos ejemplos mostrados, es claro que SEW son extremadamente sensitivos a alguna modificación de la interfase y solo son por lo tanto una buena herramienta para la investigación.

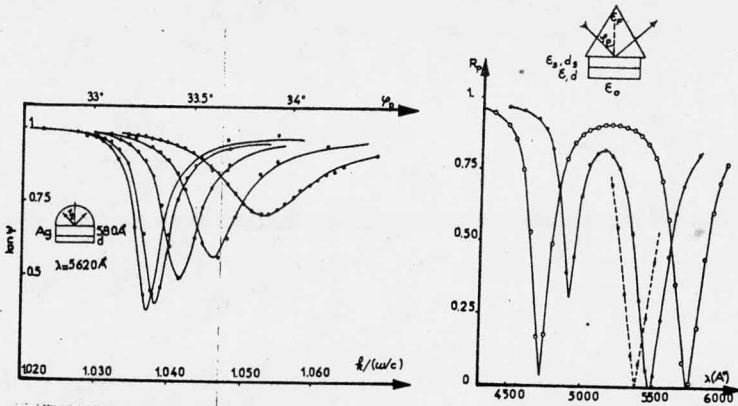


Fig.21  $\text{Tang } \psi$  vs  $k/(w/c)$  a una frecuencia fija de ( $\lambda = 5620 \text{ \AA}$ ) para un grosor de película de Ag, puro y con diferentes grosores de la mancha en ella (de izquierda a derecha).  
 Fig.22  $R_p$  vs  $\lambda$  a incidencia fija ( $\theta_0 = 33.4^\circ$ ) en la configuración Kretschmann, para el caso donde  $\epsilon = 0$ , en la proximidad del mínimo de  $R_p$ . La curva interrumpida corresponde a la interfase simple. Los círculos abiertos corresponden a una superficie muy delgada ( $d = 1 \text{ \AA}$ ) y los círculos cerrados para un grosor ( $d = 5 \text{ \AA}$ )

La preparación de las películas de oro en fluoruro de magnesio y la determinación elipsométrica de las constantes ópticas de los materiales de las películas podemos tratarlos en forma breve. Los resultados para materiales de dos composiciones son comparados, con las predicciones basadas en las expresiones de Maxwell Garnett para los complejos de los índices refractivos de los revestimientos. Esto mostró que existe una aproximación razonable entre los valores determinados experimentalmente y aquellos formulados en forma teórica, solo si es tomada en cuenta la restricción de la baja trayectoria libre de conducción de electrones.

Anteriormente las investigaciones de las propiedades ópticas de materiales en forma de revestimientos o en forma de películas delgadas había quedado restringida a mediciones de la transmitancia como una función de la longitud de onda. Después se mostró en estimaciones un tanto burdas de la dispersión de  $\eta_c''$ , la parte imaginaria del complejo del índice refractivo del revestimiento es igual a  $\eta_c = \eta_c' + i\eta_c''$ . En esta última ecuación para describir los valores de  $\eta_c'$  y  $\eta_c''$  de revestimientos de Au-MgF<sub>2</sub> en la forma de películas delgadas son determinados por elipsometría a través del espectro visible; la estructura del material es determinada por microscopía electrónica y la composición por una técnica de preparación muy cuidadosa. Tales mediciones proveen de una serie de datos dignos de confianza, los cuales pueden ser usados con seguridad para pruebas de modelos teóricos de la dispersión de materiales a los cuales se les ha efectuado un revestimiento.

La investigación de revestimientos de oro-fluoruro de magne--

sio, fueron precedidas por experimentos sobre revestimientos los cuales contenían plata como componente metálico, pero ultimamente éstas investigaciones fueron interrumpidas debido a que la plata sufrió pequeñas corrosiones atmosféricas. No obstante, los resultados en revestimientos de  $\text{Ag}(\text{MgF}_2)$ , especialmente en aquellos relativos a la técnica de preparación, los cuales se pueden discutir ya que también son aplicables a la preparación de películas delgadas de revestimientos de  $\text{Au-MgF}_2$ .

Los resultados experimentales de revestimientos de  $\text{Au-MgF}_2$  fueron usados por vez primera para probar la expresión de Maxwell Garnett dando el índice de refracción de una mezcla, en términos de los índices de refracción de los componentes. Investigaciones posteriores demostraron que los valores experimentales y los predichos teóricamente de  $\eta'_c$  y  $\eta''_c$  están dirigidos a la derivación de las expresiones para las constantes ópticas de las películas de oro. En éstas, las contribuciones para cantidades másicas de oro constantes, para el límite y la libre conducción de electrones son separadas; resultando efectos muy importantes para la restricción de la baja trayectoria libre de conducción por el tamaño de las partículas del metal en el revestimiento también son consideradas. La validez de éstas expresiones es confirmada por el hecho que, cuando éstas son combinadas con la teoría de Maxwell Garnett, proveen los valores de  $\eta'_c$  y  $\eta''_c$  para revestimientos de  $\text{Au-MgF}_2$  los cuales estaban de acuerdo con los resultados experimentales.

La ventaja de ésta aproximación comparada con el trabajo de Doremus, se apoya en la contribución de los electrones límite en las constantes ópticas del oro, las cuales no son discutidas.

Otro aspecto importante de la expresión derivada para las con

constantes de un revestimiento es que éstas no tienen parámetros incluidos en base suposiciones las cuales están en pugna con las evidencias experimentales, tales como la teoría de David quien llevó las partículas de metal a la forma elipsoidal.

Las películas de los revestimientos de  $\text{Au-MgF}_2$  son formadas por la evaporación "flash" de los gránulos, preparados por medio de la mezcla completa del metal en polvo con el dieléctrico, en las proporciones requeridas comprimiendo éstos a una presión de  $4 \times 10^7 \text{ Pa}$  en tabletas, e incrustando en un exceso de presión de argón a una temperatura justo antes del punto de ebullición del oro. La incrustación en las tabletas son examinadas (la fracción entre 30-60 mallas) siendo tomada como evaporante. Esta técnica es idéntica a la desarrollada para revestimientos de  $\text{Ag-MgF}_2$  y fue diseñada particularmente para garantizar la composición del material sintetizado es la misma que la mezcla pulverizada antes de sintetizar.

Resultados de análisis químicos (por técnicas sensitivas colorimétricas de Volhard) de la composición del incrustamiento de tabletas de  $\text{Ag-MgF}_2$  son comparadas en la tabla I, con la composición de la mezcla pulverizada inicial. Esto muestra claramente que la incrustación es realizada en vacío, cantidades significantes de plata son perdidas por evaporación, considerando que la composición se mantiene constante si el proceso es llevado en un gas inerte tal como el argón a presión en exceso. Las películas de revestimientos son depositadas a un vacío superior a  $10^{-3} \text{ Pa}$ , a una velocidad de  $1.0 \text{ mm seg}^{-1}$  aproximadamente, rotando continuamente los depósitos para obtener películas uniformes en cuanto a su grosor. La posición siguiente del substrato superior es una pequeña capa la cual es depositada con una película

de cristales de la sal. Esto permite el subsecuente depósito de la película del revestimiento al ser eliminada del substrato para su examinación con el microscopio electrónico. Todas las películas de  $\text{Au-MgF}_2$  del revestimiento fueron depositadas a una temperatura de cerca de  $300^\circ\text{C}$  y fijadas inicialmente para una hora a la misma temperatura. Las mediciones ópticas para las películas, se basaron en la transmitancia y estructura física de la misma. Para correlacionar el índice refractivo y el espectro de la transmitancia con la estructura de la película fueron hechas diferentes mediciones en forma continua, después de algunos tratamientos térmicos en vacío, promoviendo el crecimiento de las películas metálicas.

Si los parámetros del depósito son cuidadosamente controlados particularmente la temperatura de calefacción y la velocidad a la cual los gránulos del revestimiento son alimentados al calentador; la composición de la película es la misma que la del evaporante (dentro del error experimental del análisis de la composición de la película), esto es mostrado en la tabla II, donde los resultados del análisis de la composición de la película de  $\text{Ag-MgF}_2$ , otra vez por el método de Volhard son comparados con la composición del correspondiente evaporante.

#### Técnica Elipsométrica

Este método de medición fue descrito por Robinson, y, en forma detallada por Stoffel y Strnat. Básicamente el aparato mostrado en la fig. 23, facilita al analista la transmisión del plano a ser colocado precisamente hacia un acimuth, el cual minimiza la radiación que alcanza el fotomultiplicador; este es perfeccionado



TABLA I

Dependencia de la composición del revestimiento en el procedimiento de síntesis

	Ejemplo No.	%Ag en peso	
		Antes de sintetizar	Después de sintetizar
Sintetizado en vacío	1	15.7	3±1
	2	28.2	15±1
	3	46.9	20±1
	4	60.3	22±1
Sintetizado en exceso de presión de argón	1	28.2	31±1
	2	38.4	39±1
	3	46.9	48±1
	4	54.1	54±1
	5	60.2	62±1

TABLA II

Composición del evaporante y película

Ejemplo No.	%Ag en peso	
	Evaporante	Película
1	3.4	3.0±1
2	9.9	10.8±1
3	15.7	16.2±1
4	28.2	30.7±1
5	54.1	52.0±1
6	60.2	59.0±1

especialmente cuando el analizador acimuth es ajustado para producir un rendimiento nulo de la fase sensitiva del detector; el plano de transmisión del analizador es el ejemenor de la elipse de la polarización de la radiación reflejada a la superficie de prueba.

La fórmula que gobierna las mediciones puede ser derivada muy simplemente en términos de los parámetros ópticos de la muestra (ver fig.24). Se ve claramente que la amplitud A de la radiación transmitida por el analizador es la siguiente:

$$A = \psi_A \gamma_L - \psi_P \gamma_{11} \text{-----(I3)}$$

donde  $\gamma_{11}$  y  $\gamma_L$  son la amplitud de la reflectancia (generalmente compleja) de la superficie de la muestra para p y s respectivamente. El polarizador y el analizador  $\psi_P$  y  $\psi_A$  forman pequeños ángulos. Así la intensidad I de la radiación transmitida por todo el sistema es la siguiente:

$$I = \frac{1}{2} \left\{ \psi_A^2 |\gamma_L|^2 + \psi_P^2 |\gamma_{11}|^2 - 2 \psi_A \psi_P \operatorname{Re}(\gamma_{11} \gamma_L^*) \right\} \text{----(I4)}$$

La función de la celda de Faraday (fig.23) combinada con la fase sensitiva del detector es útil para diferenciar esta intensidad con respecto a  $\psi_A$ . En particular unidos dentro de este coeficiente diferencial (principalmente para un valor nulo en la fase sensitiva del detector) se obtiene cuando:

$$\psi_A = \psi_P \operatorname{Re} \left( \frac{\gamma_{11}}{\gamma_L} \right) \text{-----(I5)}$$

Los errores en la localización del plano de incidencia se eliminan por un cambio de  $\delta \psi_A$  en  $\psi_A$ , esta medida corresponde al cambio de  $\delta \psi_P$  en  $\psi_P$ . Así para la ecuación (I5) queda:

$$\operatorname{Re} \left( \frac{\gamma_{11}}{\gamma_L} \right) = \frac{\delta \psi_A}{\delta \psi_P} \text{-----(I6)}$$

Si un elemento de fase está incluido dentro del rayo de luz reflejado entre el espécimen de la muestra y la celda de Faraday, esta rápida unión con el plano de incidencia se efectúa, además una diferencia de fase conocida se incluye entre los componentes  $P_{yS}$  de los elementos de la amplitud de radiación reflejada de la muestra. El nuevo cambio  $\delta \Psi_{AP}$  en el analizador correspondiente a  $\delta \Psi_A$  es el siguiente:

$$\operatorname{Re} \left( \frac{r_{11}}{r_1} e^{-iA} \right) = \frac{\delta \Psi_{AP}}{\delta \Psi_A} \text{-----} (I7)$$

de acuerdo a la ecuación (I6); para las ecuaciones (I6) y (I7) se puede obtener una ecuación para el parámetro  $r_{11}/r_1$  en términos de las cantidades medibles  $\delta \Psi_A, \delta \Psi_P, \delta \Psi_{AP}$  y  $\Delta$  o sea:

$$\frac{r_{11}}{r_1} = \frac{\delta \Psi_A + i(\delta \Psi_{AP} \operatorname{cosec} \Delta - \delta \Psi_P \cot \Delta)}{\delta \Psi_P} \text{-----} (I8)$$

Esta razón puede expresarse también en términos del índice refractivo  $\eta = \eta' + i\eta''$  y el grosor de la película del material, los índices refractivos  $\eta_a$  y  $\eta_g$  del aire y el cristal respectivamente, o sea:

$$r_{11}/r_1 = f(\eta, d, \eta_a, \eta_g, \phi) = f' + i f'' \text{-----} (I9)$$

Si la película es muy gruesa, se puede obtener  $\eta'$  y  $\eta''$  por simples expresiones analíticas en términos de  $\operatorname{Re}(r_{11}/r_1)$   $\operatorname{Im}(r_{11}/r_1)$ ,  $d, \eta_a, \eta_g$  y  $\phi$ . Por otra parte los valores de  $\eta'$  y  $\eta''$  serán determinados por procedimientos numéricos, en los cuales los valores de  $\eta'$  y  $\eta''$  se ajustan hasta obtener la siguiente función:

$$M = (1 - f'_T / f'_E)^2 + (1 - f''_T / f''_E)^2 \text{-----} (20)$$

la cual es un mínimo. El sufijo T se refiere a los valores de  $f'$  y  $f''$ , calculados para probar los valores de  $\eta'_s$  y  $\eta''_c$ , mientras E se refiere a los correspondientes valores experimentales.

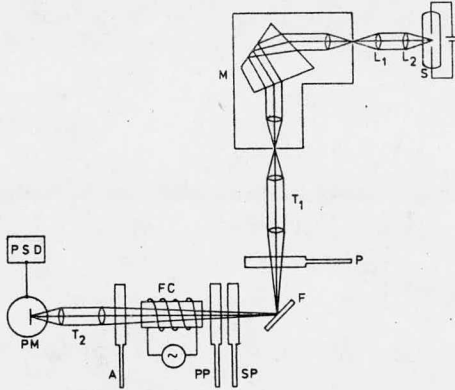


Fig.23 Arreglo del elipsómetro: S fuente de luz;  $L_1, L_2$ , lentes; M, monocromador;  $T_1, T_2$ , telescopios; P, polarizador primario; F, película; SP, polarizador secundario; PP, plato de fase; FC, celda de Faraday; A, analizador; PM, fotomultímetro; PSD, detector de fase sensible.



Fig.24 Amplitudes de los rayos transmitidos por el polarizador y el analizador, reflejados de la muestra.

### Predicciones Teóricas y Resultados Experimentales

De acuerdo a la teoría de Maxwell Garnett, el complejo de la constante dieléctrica efectiva  $K_c$  de un material a recubrir es:

$$\frac{K_c - K_0}{K_c - 2K_0} = q \left( \frac{K_M - K_0}{K_M + 2K_0} \right) \quad \text{-----(21)}$$

donde

$$K_0 = \eta_0^2 \quad \text{-----(22)}$$

es la constante dieléctrica real del material no conductor del revestimiento y:

$$K_M = K'_M + i K''_M = \eta_M^2 = (\eta'_M + i \eta''_M)^2 \text{-----} (23)$$

es la constante dieléctrica efectiva del componente metálico  $\eta_0$  y  $\eta_M$  son los correspondientes índices refractivos y  $q$  es la fracción de masa del componente metálico.

De la ecuación (21)

$$K_C = K'_C + i K''_C = K_D \frac{K_M(1+2q) + 2K_D(1-q)}{K_M(1-q) + K_D(2+q)} \text{-----} (24)$$

ademas el complejo del índice refractivo  $\eta_c$  del revestimiento es el siguiente:

$$\eta_c = \eta'_c + i \eta''_c = \sqrt{K_C} \text{-----} (25)$$

de donde

$$\eta'_c = \left\{ (|K_C| + K'_C) / 2 \right\}^{1/2} \text{-----} (26)$$

y

$$\eta''_c = \left\{ |K_C| - K'_C / 2 \right\}^{1/2} \text{-----} (27)$$

Es claro que si los valores de  $K_D$ ,  $K_M$  y  $q$  son conocidos, es posible calcular la parte real e imaginaria del índice refractivo del revestimiento; por medio de las ecuaciones (25), (26) y (27). Como una primera aproximación, el valor de  $K_M$  puede obtenerse por medio de la ecuación (23) para el índice refractivo de una masa metálica. Sin embargo se puede notar que la ecuación (21) es una forma derivada de las suposiciones básicas que hay en un gran número de partículas de una esfera de material revestido cuyo diámetro es mucho mas pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente. Esto solo bajo que, el tamaño de la partícula metálica podría idealmente no ser mayor de unos cuantos nanómetros; para la ecuación (21), la cual será válida solo en el espectro visible. Tales partículas es muy difícil de esperarlas para mostrar sus propiedades másicas y consecuentemente los valores de  $\eta'_c$  y  $\eta''_c$  para revestimientos de Au-MgF<sub>2</sub> calculados de los:

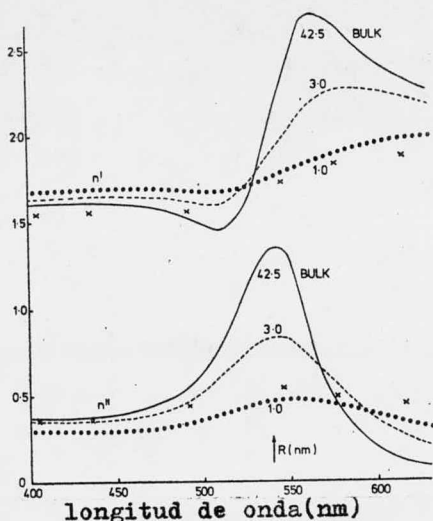


Fig.25 Dispersión de las constantes ópticas de un revestimiento de  $\text{Au-MgF}_2$  con  $q=0.2$ . Los valores experimentales son indicados por x.

valores de  $n'$  y  $n''$  apropiadas para el oro, pero no están de acuerdo con los valores experimentales de las constantes determinadas por elipsometría.

Las figuras (25) y (26) muestran marcadas diferencias entre los valores medidos de las constantes de dos revestimientos de  $\text{Au-MgF}_2$  con valores de  $q$  de 0.2 y 0.3 respectivamente y los correspondientes valores predichos en base de las constantes de la masa del oro tomadas de los datos de Shulz. Los valores del índice refractivo de  $\text{MgF}_2$  es tomado como 1.38 a través del espectro visible. La validez de la medición de revestimientos es probada por una comparación (fig.27) de las mediciones de transmitancia de películas a incidencia normal con transmitancias predichas; para las constantes de revestimientos obtenidos y el grosor de los mismos. Es claro que hay una gran semejanza entre las transmitancias teóricas y las experimentales, confirmando con esto la realidad de las constantes de revestimientos obtenidos por elipsometría.

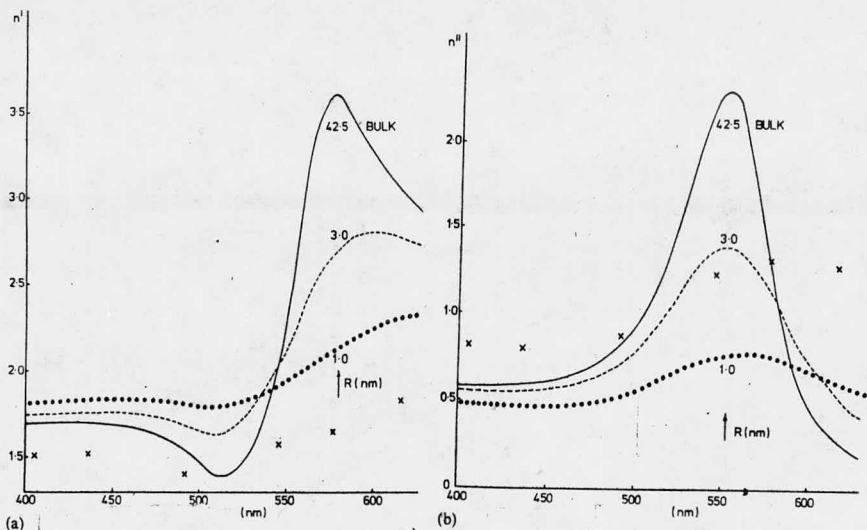


Fig.26 Dispersion de las constantes ópticas de un revestimiento de Au-MgF<sub>2</sub> con  $q=0.3$ . Los valores experimentales son indicados por x: (a) ; (b) .

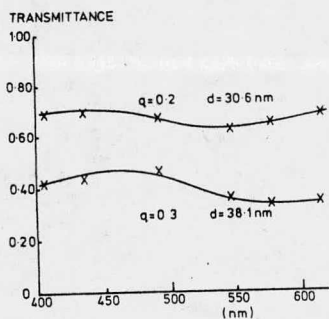


Fig.27 Transmisiones de películas delgadas de revestimientos de Au-MgF<sub>2</sub>, calculadas para mediciones constantes. Directamente las transmisiones medidas son indicadas por x.

Las microfografías electrónicas de los materiales a los cuales corresponden las figuras (25) y (26) son mostradas en las figuras

(28) y (29) respectivamente. El material con  $q=0.2$  (fig.28) cuyos diámetros de partícula se encuentran en el rango de 8-12nm. Hay la apariencia de pequeñas aglomeraciones de partículas y por consecuencia la estructura se acerca a la del revestimiento ideal a la cual la expresión de Maxwell-Garnett (Ec.24) podría expresarse para aplicarla si las constantes para la partícula de oro son usadas para  $\bar{\epsilon}$ .

La fig.29 corresponde a un revestimiento con  $q=0.3$ , los diámetros de la partícula metálica se encuentran entre 15-20 nm. Además es difícil distinguir una parte de las aglomeraciones debido a las partículas sobrepuestas.

#### Constantes de las Partículas Metálicas

Las constantes ópticas de un componente metálico de un revestimiento y su dependencia en el tamaño de partícula se atribuye a la interacción de electrones y es más fácil de visualizar en términos del modelo clásico de Drude de un electron libre en gas.

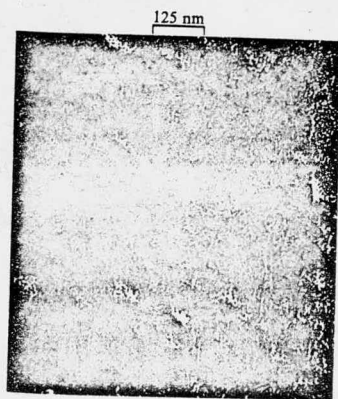


Fig.28 Micrografía de la transmisión de electrones de la estructura de un revestimiento de Au-MgF<sub>2</sub> con  $q=0.2$ ,  $d=30.6$ nm, a una temperatura de 270°C.



83 nm



Fig.29 Micrografía electrónica de la transmisión de electrones de la estructura de un revestimiento de  $\text{Au-MgF}_2$  con  $q=0.3$ ,  $d=38.1\text{nm}$  a una temperatura de  $297^\circ\text{C}$ .

Así cuando el tamaño de partículas bajo la trayectoria libre por colisión de los electrones con los átomos de la rejilla en la masa metálica, la efectividad de colisiones libres se encuentra limitada por las dimensiones de la partícula. En forma más precisa Euler mostró que las partículas metálicas con radio menor que  $R$ , bajo la trayectoria libre de colisión  $L$  de la conducción de electrones en la masa metálica, la trayectoria libre de colisión efectiva puede ser igual a  $R$ . Además la frecuencia de colisión ó parámetro húmedo  $g$  en la masa del material es la siguiente:

$$g = v_F / L$$

además en partículas con  $R \leq L$

$$g_p(v_F / R)$$

donde  $v_F$  es la velocidad del electron a la energía de Fermi. Para las ecuaciones (28) y (29)

$$\epsilon_p = g(L/R) \text{-----} (30)$$

Para introducir lo anterior del tamaño de partícula en una expresión para la frecuencia, depende de las constantes dieléctricas y del complejo del índice refractivo de una partícula metálica, esto es necesario en primer término para separar los efectos de los electrones libres y del límite. En un campo macroscópico esto es mejorado via la tan llamada ecuación combinada de material con las ecuaciones de Maxwell, ó sea:

$$D = \epsilon_p E \text{-----} (31)$$

con

$$\epsilon_p = K \epsilon_0$$

que describe la respuesta de los electrones límite al campo eléctrico aplicado E, puesto que:

$$J = \sigma E \text{-----} (32)$$

que describe la respuesta de los electrones (los símbolos los cuales no están definidos, son de una forma arbitraria). Si las ecuaciones (31) y (32) se combinan con la ecuación de Maxwell dará como resultado:

$$\nabla \wedge H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \text{-----} (33)$$

una constante dieléctrica efectiva  $K(\omega)$  puede estar definida por un campo eléctrico periódico  $E = E_0 e^{-i\omega t}$  de forma que:

$$\nabla \wedge H = \frac{\partial D_e}{\partial t} \text{-----} (34)$$

donde

$$D_e = K E$$

$$K = K_D + K_F \text{ ----- (35)}$$

y

$$K_F = i \sigma / \epsilon_0 \omega \text{ ----- (36)}$$

De acuerdo a la formulación de Drude, la conductividad ( $\omega$ ) para campos de frecuencia angular  $\omega$  es la siguiente:

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 \mathcal{E}}{g - i\omega} \text{ ----- (37)}$$

donde

$$\omega_p^2 = N e^2 / \epsilon_0 m$$

$N$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $e$  y  $m$  son las cargas eléctricas y masa respectivamente, y  $f$  es la fracción de electrones libres la cual es efectiva. Consecuentemente de las ecuaciones (35)-(37), la constante dieléctrica compleja  $K_M$  de la masa metálica es:

$$K_M = K_D - \frac{\omega_p^2 \mathcal{E}}{\omega(\omega + i g)} \text{ ----- (38)}$$

Para películas metálicas se aplica la misma expresión solo que  $g$  es reemplazada por  $g_p$  (Ec.30). Así la constante dieléctrica  $K_p$  para partículas es la siguiente:

$$K_p = \frac{K_D - \omega_p^2 \mathcal{E}}{\omega(\omega + i g_p)} \text{ ----- (39)}$$

ó de las ecuaciones (35)-(39)

$$K_p = K_B + \frac{\omega + i\gamma}{\omega + i\gamma_p} K_F \text{ ----- (40)}$$

donde

$$K_F = - \frac{\omega_p^2 \epsilon}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

Si  $K$  es eliminada de las ecuaciones (38) y (40), y la ecuación (30) es usada para  $g_p$ , la constante dieléctrica para partículas metálicas puede expresarse en términos de la masa del metal y el tamaño de las partículas metálicas. Es decir:

$$K_p = K_M - \frac{i\gamma(L-R)}{R\omega + iL\gamma} K_F \text{ ----- (41)}$$

para  $R \ll L$ . Los valores numéricos se pueden obtener para el segundo término del lado derecho de la ecuación (41), una vez que las constantes  $g$ ,  $L$  y  $\omega_p^2 \epsilon$  (tabla III) se han evaluado de la siguiente forma:

(1)  $\omega_p^2$  es calculada de su definición de la ecuación (37) y combinada con el valor de  $f=0.8$  sugerido por Sokolov.

(2) El valor de  $g$  obtenido de la ecuación (37). De hecho  $g = \epsilon_0 \omega_p^2 \frac{\epsilon}{\omega}$ .

(3) La energía de Fermi ( $E_F = 5.2$  eV) es usado para obtener un valor para la correspondiente velocidad y por lo tanto el valor de  $L$  de la ecuación (28). Es claro que  $M_M$  se puede calcular de las medidas ópticas del oro indicadas previamente,  $K_p$  puede ser también evaluado de la ecuación (41), además si el valor de  $K_p$  corresponde al tamaño apropiado de partícula, se substituye en la ecuación (24) en lugar de  $K_M$ , por lo cual pueden obtenerse valores más realistas para las constantes ópticas del revestimiento.

Comparación de los Resultados Experimentales con las Predicciones Teóricas

Con la aplicación de los conceptos teóricos anteriores para índices refractivos complejos de revestimientos de Au-MgF<sub>2</sub>, como se muestra en las figuras 25 y 26 para una fracción del volumen de oro igual a 0.2 y 0.3 respectivamente. En forma más específica las curvas representan la dispersión de la parte real e imaginaria del índice refractivo y son mostrados para varios radios de partícula R, los cuales son comparados con el correspondiente valor obtenido por elipsometría. Las curvas para R=L=42.5nm corresponden a las predicciones basadas en las constantes másicas del oro y a la teoría simple de Maxwell-Garnett.

TABLA III

Constante	Valor
M(masa atómica)	197.2
$\rho$ (densidad)	$1.932 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$
$N = \rho N_0 / M$	$5.90 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
$\zeta$	0.8
$\epsilon_0$	$4.14 \times 10^7 \text{ s}$
$E_F$	5.2 eV
$\omega_p = Ne^2 / \epsilon_0 m$	$1.81 \times 10^{32} \text{ s}^{-1}$
$g = \epsilon_0 \omega_p^2 / \epsilon_0$	$3.18 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
$L = (2E_F / mg^2)^{1/2}$	42.5 nm

En forma cualitativa la comparación entre los valores de las curvas experimentales y teóricas obviamente confirman la validez de la supuesta restricción de la baja trayectoria libre de la conducción de electrones en las partículas de oro, y es responsable de las marcadas diferencias entre los valores observados de las constantes del revestimiento y aquellos calculados de una masa de oro constante. De hecho, para ambos revestimientos, los

valores experimentales estan razonablemente cercanos a las curvas para  $R=1.0$  nm, que es el mejor resultado obtenido para revestimientos con  $q=0.2$ . Se puede observar en la región de longitud de onda cercana a los 500 nm una rápida variación de las constantes del revestimiento con el tamaño de la partícula metálica, lo cual refleja la baja contribución que hay por parte de la conducción de electrones en esta región de longitud de onda sobre la constante dielectrica efectiva del oro.

En forma cuantitativa los resultados que se han obtenido en estas películas no son del todo satisfactorios ya que, ya que se incluyen partículas con radios cercanos a 1 nm, mientras que las correspondientes micrografías electrónicas muestran que las partículas tienen un radio cercano a 5 nm. Hay dos posibles explicaciones a éstas diferencias:

Primero; la estimación sobre el tamaño de partícula de la micrografía obviamente resulta de la superposición de un número de partículas como el electron emitido a través de la película. Consecuentemente el radio obtenido de las micrografías esta probablemente sobreestimado.

Segundo; los valores de los parámetros atómicos (Tabla III) usados para substituir en las curvas de dispersión teóricas pueden no ser apropiados. Los resultados de este tipo de error son en realidad importantes cuando  $R \ll \lambda, \omega \gg \nu_F / R, \omega \gg \gamma$  y  $\omega \ll \omega_p$ . En este caso de acuerdo a las ecuaciones (40) y (41), la diferencia entre las constantes dieléctricas de la partícula, de oro y la masa del mismo es simplemente igual a un factor imaginario  $i\nu_F \omega_p^2 / R\omega^3$ .

Por lo tanto un error en  $\nu_F \omega_p^2$  podría guiar a un cambio directo en el valor sugerido de R, tal como se da en las figuras (25) y (26) los valores del índice refractivo tanto experimentales

como teóricos.

Una demostración convincente de los efectos atribuidos al tamaño de partícula se muestra en la fig.(30), la cual muestra como el índice refractivo de una película de revestimiento con  $q=0.2$  cambia con un prolongado proceso de análisis en vacío. De hecho después del proceso de análisis usual, la película se calienta por espacio de unas dos horas a  $285^{\circ}\text{C}$  en forma suave, después se calienta en forma fuerte por espacio de una hora a  $355^{\circ}\text{C}$ . Durante el primer tratamiento térmico da por resultado solo pequeños cambios en los valores de  $n'$  y  $n''$ , por lo tanto los cambios mostrados en la fig.30 son debidos exclusivamente al segundo tratamiento térmico. El incremento en el tamaño de partícula se muestra en la fig(31), obtenidos por micrografía electrónica de la estructura de la película antes y después del tratamiento térmico adicional.

Estos resultados están de acuerdo con las predicciones mostradas en la fig.(25).

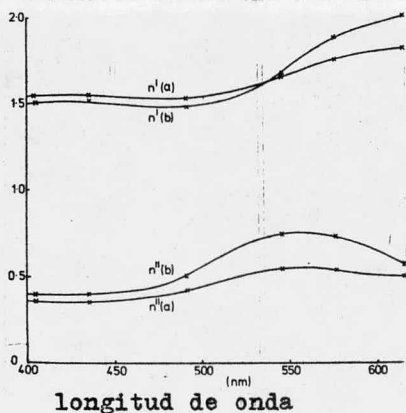


Fig.30 Dispersión de las constantes ópticas de un revestimiento de  $\text{Au-MgF}_2$  con  $q=0.2$ : (a) antes del tratamiento térmico adicional y (b) después del tratamiento térmico adicional.

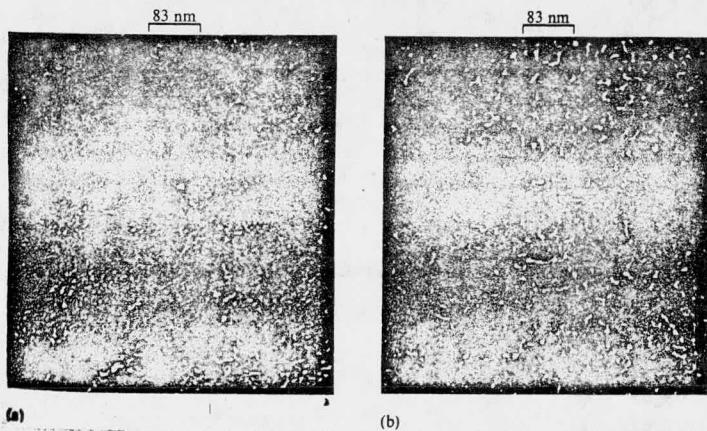


Fig.3I Micrografía electrónica de la transmisión de la estructura de un revestimiento de  $\text{Au-MgF}_2$  con  $q=0.2$ ,  $d=65.6$  nm a una temperatura de análisis de  $280^\circ\text{C}$  (a) antes del tratamiento térmico adicional (b) después del tratamiento térmico adicional.



## DISPERSION OPTICA DE PELICULAS HOMOGENEAS DE $ZnS-MgF_2$

La mezcla de películas de  $ZnS-MgF_2$  es preparada por coevaporación (evaporación con dos fuentes al mismo tiempo) ó una evaporación con una fuente múltiple. Las constantes de dispersión óptica se obtienen de los datos de reflectancia y transmitancia de las películas a diferentes composiciones en un rango del espectro de 2000 a 7000  $\text{Å}$ , así como los valores de las constantes ópticas del  $MgF_2$  y el  $ZnS$  puros. El índice de refracción de la mezcla obedece aproximadamente la relación de Lorentz-Lorentz, a la longitud de onda a la cual la absorción es pequeña. La absorción fundamental de la mezcla de películas sigue la relación  $(-E)^2$  indicando una transmisión óptica en forma indirecta, en comparación con la transmisión óptica directamente observada con la capa de  $ZnS$  puro.

La condensación átomo-átomo y el crecimiento de las películas pequeñas de vapor condensado, puede ser utilizado para obtener mezclas de películas de uno ó mas materiales solubles ó insolubles, con el índice de refracción dependiente de la composición de dichos materiales.

Algunos investigadores han estudiado la variación del índice de refracción de películas mezcladas a diferente composición. Los escasos datos obtenidos pueden ser aprovechados para conocer la conducta seguida por las constantes ópticas de las películas mezcladas. El conocimiento de los coeficientes de dispersión óptica de mezclas de películas de diferentes materiales tiene gran relevancia en el diseño y fabricación de dispositivos ópticos.

## Detalles Experimentales

Las mezclas de películas delgadas de  $\text{ZnS-MgF}_2$  fueron depositadas por evaporación y depositadas en pequeños cristales de cuarzo, delgado y pulido; en un sistema al cual previamente se le ha efectuado un vacío.

La fuente de evaporación consiste en una pequeña pastilla, formada por una mezcla conocida de  $\text{ZnS}$  y  $\text{MgF}_2$  (la concentración de  $\text{ZnS}$  fluctúa entre 0.2-0.8 partes en peso). La pastilla fue calentada por espacio de una hora a  $900^\circ\text{C}$  aproximadamente. Cuando se obtuvieron las capas con una buena calidad óptica se encontraba un vacío de  $10^{-5}$  torr.

Es recomendable mencionar que el tratamiento térmico de la pastilla se hizo con el fin de dejar libre a ésta de partículas gaseosas que pudieran encontrarse en ella, las cuales estropearían el grado de vacío alcanzado.

La temperatura alcanzada en el depósito no fue muy alta ya que ya que solo alcanzó los  $100^\circ\text{C}$  al final de la operación.

La velocidad de depósito fue controlado por un cristal delgado de cuarzo (monitor) del grosor de la película delgada.

Una pequeña mampara protegió a la superficie tomada como soporte o base de la película de posibles depósitos mientras la pastilla alcanzó la temperatura de evaporación.

La reflectancia y transmitancia de las películas fueron medidas con un espectrofotómetro Beckman DK-2 equipado con medidor del espectro de reflectancia. La transmitancia de las películas y la superficie base fueron medidas a incidencia normal al tiempo que la reflectancia fue medida con un ángulo de  $5^\circ$  de distancia de la incidencia normal, para evitar los efectos de la polarización. La medición de la reflectancia y transmitancia incluye-

ron los efectos de radiación reflejada de la superficie posterior de la capa y para determinar la reflectancia y transmitancia de la superficie frontal de la cubierta, la cual incluye la radiación reflejada de la superficie posterior del substrato base es la siguiente:

$$R = R_{oa} + \frac{R_{ob} T_{oa}^2}{1 - R_{ob} R_{ba}} \quad (42)$$

$$T = T_{oa} \frac{1 - R_{ob}}{1 - R_{ob} R_{ba}} \quad (43)$$

$$R' = R_{ob} + \frac{R_{ba} (1 - R_{ob})^2}{1 - R_{ob} R_{ba}} \quad (44)$$

$$R_{ob} = \left( \frac{\eta_s - 1}{\eta_s + 1} \right)^2 \quad (45)$$

donde  $\eta_s$  es el índice de refracción de la superficie base,  $R$  la reflectancia o radiación incidente en la película,  $R'$  la reflectancia o radiación incidente en la superficie de apoyo de la película,  $T$  la transmitancia de la radiación incidente en la superficie de apoyo de la película,  $R_{oa}$  la reflectancia de la superficie frontal de la cubierta y  $T_{oa}$  la transmitancia de la superficie frontal de la cubierta.

Los valores del índice de refracción y el coeficiente de extinción de las películas se calculan usando los valores de reflectancia y transmitancia usando las ecuaciones siguientes:

para  $\eta_f > \eta_s$ ;

$$T_{oa}^2 = \frac{16 \eta_s (\eta_f^2 + k_f^2) e^{-\alpha d}}{\left\{ (1 + \eta_s)^2 + k_f^2 \right\} \left\{ \eta_f + \eta_s \right\}^2 + k_f^2 \left\{ 1 - 2 \alpha d R_{fs} e^{-\alpha d} \cos \beta + R_{fs}^2 R_{fs}^2 e^{-2 \alpha d} \right\}} \quad (46)$$

$$R_{0a}^2 = \frac{R_{as}^2 - 2R_{as}R_{ss}e^{-\alpha d} \cos \gamma + R_{ss}^2 e^{-2\alpha d}}{1 - R_{as}R_{ss}e^{-\alpha d} \cos \beta + R_{as}^2 R_{ss}^2 e^{-2\alpha d}} \quad (47)$$

donde el coeficiente de absorción es:

$$\alpha = 4\pi K_f / \lambda \quad (48)$$

$$\beta = 4\pi n_f d / \lambda + \delta_{as} + \delta_{ss}$$

$$\gamma = 4\pi n_f d / \lambda + \delta_{as} + \delta_{ss}$$

$$R_{as}^2 = \frac{(n_f - 1)^2 + K_f^2}{(n_f + 1)^2 + K_f^2}$$

$$R_{ss}^2 = \frac{(n_f - n_s)^2 + K_f^2}{(n_f + n_s)^2 + K_f^2}$$

$$\delta_{as} = \text{tang}^{-1} \left( \frac{2K_f}{n_f^2 - 1 + K_f^2} \right)$$

$$\delta_{ss} = \text{tang}^{-1} \left( \frac{2n_s K_f}{n_f - n_s + K_f} \right)$$

donde  $n_f$  es el índice de refracción de la película,  $K_f$  es el coeficiente de extinción de la película,  $n_s$  es el índice de refracción de la capa base,  $d$  es el grosor de la película y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación.

Para  $n_f < n_s$ , el ángulo de fase ocurre en la interfase de la película-capas base y es aumentado en  $\pi$ , lo cual provoca un cambio en el signo en los términos que contienen coseno (de las fórmulas de transmitancia y reflectancia) ó sean las ecuaciones (46) y (47) respectivamente.

Las ecuaciones (46) y (47) no se pueden resolver en forma satisfactoria para  $n_f$  y  $K_f$  en términos de  $T_{0a}$  y  $R_{0a}$ , por lo tanto éstos fueron incluidos en las ecuaciones de las mismas, ajustadas hasta obtener el mejor resultado que esté de acuerdo con los valores obtenidos en forma experimental de reflectancia y

transmitancia.

El coeficiente  $\alpha$  de la película fué determinado por la ecuación (48).

### Resultados y Discusiones

La longitud de onda depende del índice de refracción de las películas de  $\text{ZnS-MgF}_2$  a varias composiciones, al igual que los índices de refracción del  $\text{ZnS}$  y  $\text{MgF}_2$  puros, lo cual se muestra en la fig.32. Los valores del índice de refracción para  $\text{ZnS}$  y  $\text{MgF}_2$  puros se obtuvieron en trabajos recientes.

Es evidente que la dispersión en películas con alta concentración de  $\text{ZnS}$  es mayor que aquellas películas con alta concentración de  $\text{MgF}_2$ , lo cual se puede observar en la figura 32. La trayectoria seguida se debe al hecho que la dispersión del  $\text{ZnS}$  sea  $\eta=3.58$  a  $\lambda=2000 \text{ \AA}$  y  $\eta=2.33$  a  $\lambda=7000 \text{ \AA}$ ; mientras que del  $\text{MgF}_2$  puro es  $\eta=1.43$  a  $\lambda=2000 \text{ \AA}$  y  $\eta=1.37$  a  $\lambda=7000 \text{ \AA}$ . En la figura 33 se muestra la variación del índice de refracción de la mezcla de películas de  $\text{ZnS-MgF}_2$  como una función de la longitud de onda.

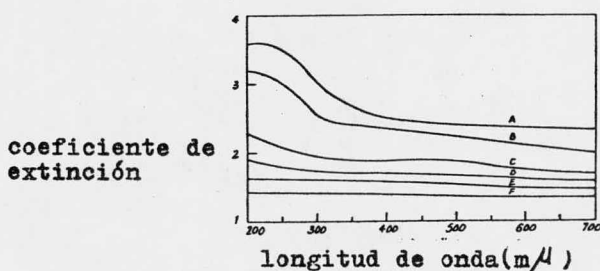


Fig.32 El índice refractivo como una función de la longitud de onda para películas de  $\text{ZnS-MgF}_2$  a varias composiciones (A) película de  $\text{ZnS}$  puro; (B) (C) (D) y (E) corresponden a la mezcla de películas conteniendo 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 partes en peso. (F) película de  $\text{MgF}_2$  puro

El aumento en el coeficiente de extinción con el aumento en la concentración de ZnS es por igual mostrado en la fig.33, en la cual dicho aumento ya se esperaba.

La forma de la curva del coeficiente de extinción vs la longitud de onda para películas de ZnS es muy similar a aquellas obtenidas en trabajos recientes, excepto en la región visible del espectro. Miloslavskii hizo algunas investigaciones sobre las propiedades de las películas de ZnS depositadas a diferentes temperaturas de substrato. En estos trabajos también se hacen observaciones de la banda de absorción para películas de ZnS preparadas a temperatura ambiente. La absorción en la región visible del espectro se atribuye a la presencia de quasi-superficies. Por encima de una concentración de 0.6 partes en peso de ZnS la naturaleza de las curvas de coeficiente de extinción vs la longitud de onda (fig.33) de la mezcla de películas es muy similar al de la película de ZnS puro. Una disminución en la concentración de ZnS hasta 0.4 ó menor, no solo disminuye la absorción e en forma rápida ya que también las curvas de vs aparecen más cerradas en comparación con las obtenidas de las películas de  $MgF_2$  en la misma región del espectro, ó sea el valor de es comparativamente mucho mayor. La figura 34 muestra la variación

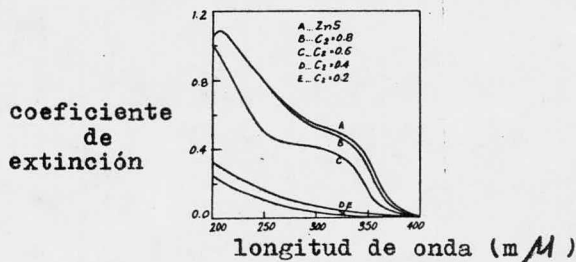


Fig. 33

del índice de refracción de las películas de  $ZnS-MgF_2$  con la concentración  $C_2$  (relación en peso) de  $ZnS$  a diferentes longitudes de onda a las cuales la absorción de la radiación en la película es pequeña; los valores del índice refractivo de la mezcla de películas de  $ZnS-MgF_2$  unidas corresponde a los valores del índice calculados en base a la teoría de Lorentz-Lorenz, usando la fórmula para el índice refractivo de una película mezclada:

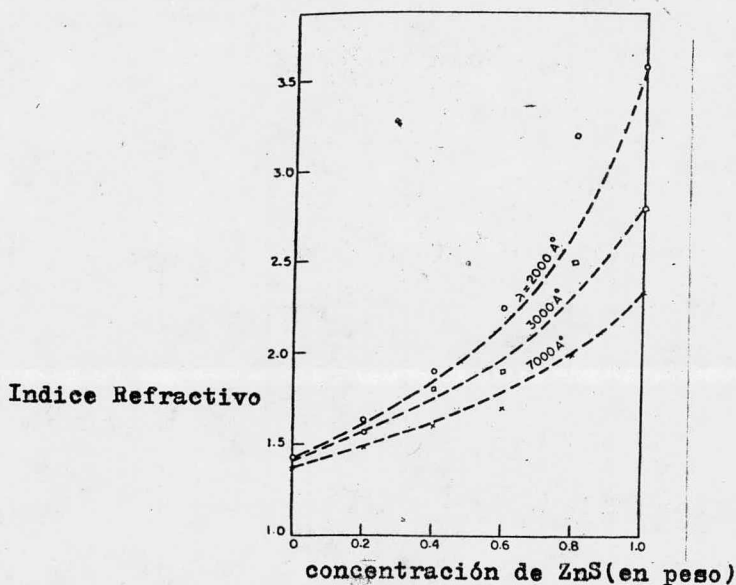


Fig.34 Índice refractivo de películas de  $ZnS-MgF_2$ , a diferentes longitudes de onda, como una función de la concentración de  $ZnS$ .

$$\eta^2 = \frac{\frac{\eta_1^2}{A} \left( \frac{1}{C_2} - 1 \right) + \frac{\eta_2^2}{B} \frac{a_2}{a_1}}{\frac{1}{P_1} \left( \frac{1}{C_2} - 1 \right) + \frac{1}{P_2} \frac{a_2}{a_1}} \quad (49)$$

donde  $Q_i = (\eta_i^2 + 2)^{-1}$  ;  $i=1,2$ ;  $\eta_1$  y  $\eta_2$  son los índices refractivos de  $MgF_2$  y  $ZnS$  respectivamente y  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son las correspondientes densidades.



Los valores experimentales del índice refractivo de las películas mezcladas se desvía considerablemente a las longitudes de onda y particularmente la concentración a las cuales la absorción de luz es mas alta.

La variación del coeficiente de extinción  $K_f$  de las películas con la concentración  $C_2$  de  $ZnS$  a diferentes longitudes de onda se muestra en la figura 35. Las curvas pueden dividirse en tres grupos, dependiendo de la variación de  $K_f$  con  $C_2$ . En los rangos de concentración de 0.0-0.4 y 0.8-1.0,  $K_f$  aumenta muy poco con la concentración, mientras que en el rango de concentración de 0.4-0.8, estos valores aumentan rapidamente con la concentración.

La absorción fundamental de la mezcla de películas de  $ZnS$ - $MgF_2$  la dispersión de las curvas del coeficiente de absorción mostradas en la fig.36.

La absorción del  $MgF_2$  puro se encuentra en la región ultravioleta del espectro. Williams reportó que la absorción fundamental del  $MgF_2$  está cercano a 10.8 eV (1150  $\text{Å}^0$ ), el cual se obscurece por la presencia de un exciton de transición a 11.8 eV. La variación de la absorción de la mezcla de películas con la concentración de  $ZnS$  es mostrada en la fig.37

La curva punteada en la figura 37 es una extrapolación de la curva observada experimentalmente con concentraciones bajas ( $< 0.2$ ) de  $ZnS$  en  $MgF_2$ . La figura muestra que la absorción varía en forma exponencial con la concentración.

Sin embargo si el sustrato se encuentra a una temperatura am



coeficiente de  
extinción

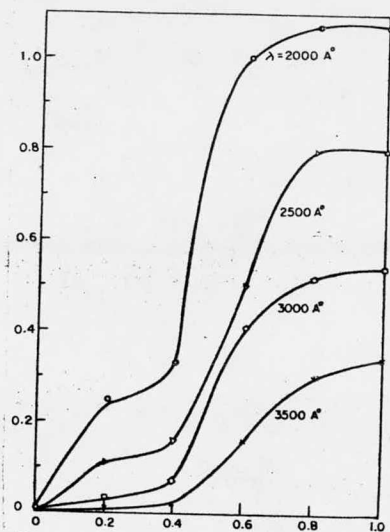


Fig.35 Coeficiente de extinción de películas de  $ZnS-MgF_2$  a diferentes longitudes de onda, como una función de la concentración de ZnS.

coeficiente de  
absorción(cm)

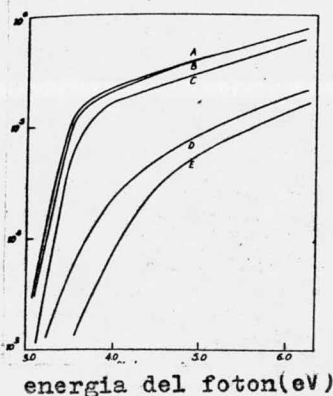


Fig.36 Coeficiente de absorción como una función de la energía del fotón para películas de  $ZnS-MgF_2$  a varias composiciones: (A) película de ZnS puro; (B), (C), (D) y (E) corresponden a las concentraciones de 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 partes por peso de ZnS respectivamente

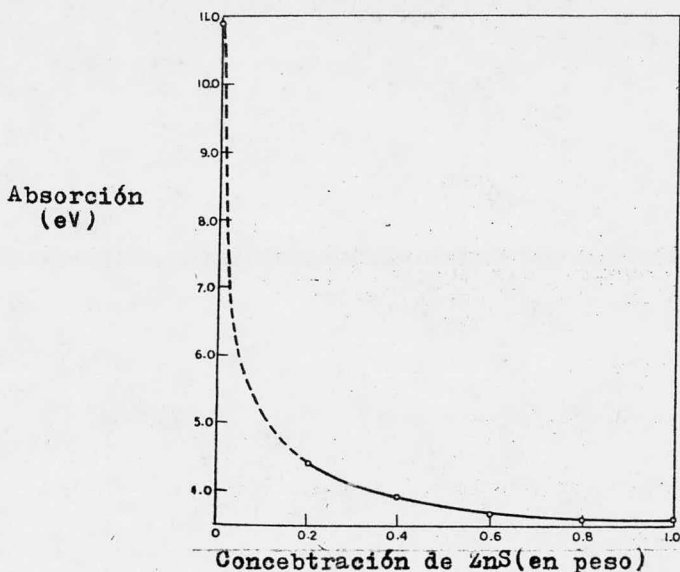


Fig.37 Absorción fundamental de las películas de  $ZnS-MgF_2$ , como una función de la concebración de ZnS (relación en peso)

biente durante el depósito, el tamaño de la partícula es muy pequeño ( $\leq 50 \text{ \AA}$ ).

Ambas modificaciones de ZnS, es decir el zinc y la wartzita tienen extremos de valencia y conducción a  $K=(0,0,0)$ . Es por lo tanto de esperarse que la banda de absorción fundamental en el ZnS sea del tipo directo. Los resultados revelan que en el ZnS puro y en las películas de  $ZnS-MgF_2$  las transiciones son del tipo indirecto; se entiende esto en base a que las películas anteriores en su mayoría son de partícula pequeña ( $< 50 \text{ \AA}$ ), a la vez que la estructura de las películas es altamente desordenada ó de semejanza amorfa.

En el caso de materiales de estructura parecida a la amorfa es de esperarse que la conservación del vector momentum  $K$  ya que  $\Delta K \sim K$  al menos cerca de la banda. Así  $K$  no es un buen número

ro cuántico y la transición entre bandas en el diagrama E-K no será vertical (el momentum no se conserva)

Se puede ver en la fig.37 que la banda de absorción de la mezcla se desplaza a través de grandes longitudes de onda, tanto como se aumenta la concentración de ZnS. Esta observación sugiere una aplicación de las películas gruesas con aumento exagerado de absorción que pueden emplearse en filtros de frecuencia variable.

Por lo tanto puede controlarse la absorción fundamental de una película con el simple hecho de variar el grosor de la película.

En la misma fig.37 se muestra que la absorción varía en forma directa aunque no lineal con el aumento en la concentración de ZnS en  $MgF_2$ .

En la misma se puede observar como disminuye la absorción en forma violenta al aumentar la concentración de 0 a 0.4.

Un aumento posterior de la concentración (después de 0.4), el valor de la absorción se acerca cada vez más al valor de la absorción del ZnS puro. El rápido descenso en el valor de la absorción es debido al gradiente que existe entre los valores de los dos componentes.

La variación de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs la energía ( $h\nu$ ) se puede observar en la fig.38. En dicha figura se puede observar líneas rectas para películas que contienen 0.4 ó menos partes por peso de ZnS, indicando con esto que la transición óptica es de tipo indirecto.

Se puede notar que para películas de ZnS puro, existe una mezcla de zinc-wurtzita y zinc-wurtzita, dependiendo de la temperatura del sustrato durante el depósito. A temperaturas bajas de

substrato ( $\leq 200^{\circ}\text{C}$ ) se obtienen películas con estructura de zinc.

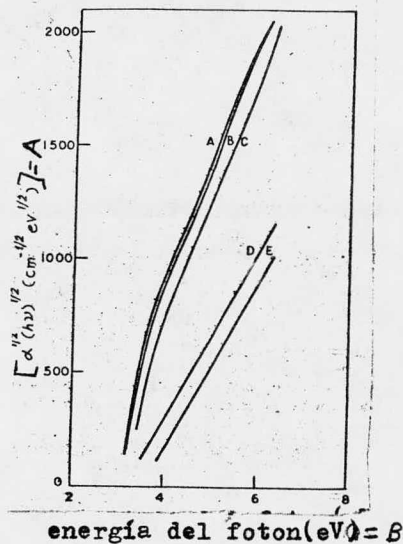


Fig.38 la función  $[ \alpha(A\beta) ]^{1/2} (\text{cm}^{-1/2} \text{ev}^{-1/2}) = A$  vs  $B$  para diferentes composiciones: (A) ZnS puro; (B), (C), (D) y (E); corresponden las concentraciones de 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 partes en peso de ZnS respectivamente.

Finalmente se concluye lo siguiente:

(1) El índice refractivo de la mezcla de películas homogéneas de  $\text{ZnS-MgF}_2$  sigue la relación de Lorentz-Lorenz a todas las longitudes de onda a la cual la absorción es pequeña.

(2) La dispersión del coeficiente de extinción de la mezcla de películas sigue una conducta similar a la de las películas puras.

(3) La absorción fundamental cambia en forma continua desde  $\text{MgF}_2$  a  $\text{ZnS}$ , pero no en forma lineal con el aumento en la concentración de  $\text{ZnS}$ . Un rápido descenso en la absorción ó un incremento en la concentración desde 0 a 0.4 es el resultado de la gran diferencia en la absorción fundamental de los dos materiales.

(4) Las transiciones ópticas a la absorción fundamental de la

mezcla de películas son de tipo indirecto, las cuales aparecen como consecuencia del elevado desorden y pequeño tamaño de partícula( 50 A<sup>0</sup>) de la mezcla de películas.

## PROPIEDADES OPTICAS DE PELICULAS DE DIBORO/CIRCONIO

Las propiedades ópticas de las películas de diboro-circonio fueron investigadas en un rango de energía de 4.1 a 11.3 eV. Las constantes ópticas fueron determinadas por mediciones de la reflectancia, hechas para ángulos de incidencia cercanos a el normal y oblicuos.

La energía de transición entre bandas y la frecuencia se deducen de éstos resultados.

El diboro-circonio es un compuesto de transición con una estructura hexagonal, típica de los diboros de los metales de transición. De éstos existen tres fases reconocidas químicamente;  $ZrB$ ,  $ZrB_{12}$ , y  $ZrB_2$ ; de los cuales solo el último muestra una estabilidad tanto térmica como química, y además cuenta con una elevada conductividad térmica y eléctrica. Los experimentos muestran que la oxidación es insignificante a temperaturas inferiores a los  $600^{\circ}C$  y unicamente es significativa a temperaturas superiores a los  $900^{\circ}C$ . Las propiedades ópticas así como las películas no son en su totalidad conocidas. La estabilidad de este compuesto a temperaturas elevadas y su resistencia a la oxidación son factores que conducen a una investigación de sus propiedades ópticas para aplicaciones en la fuerza térmica del medio ambiente.

### Procedimiento Experimental

El diboro-circonio evaporado (99.999% de pureza) fue evaporado por un bombardeo electrónico en un vacío de  $10^{-5}$  N/m<sup>2</sup>. El polvo de  $ZrB_2$  se coloca en el Sloan de un bote de acero inoxidable el cual forma parte de un evaporador de ciclo rápido Veeco (modelo VE-820 M). Los discos de cuarzo comercial (de 2,54 cm de

diámetro) cortados en forma microscópica, limpiados por un procedimiento estándar en una solución de Alconox y desengrasado con facilidad por vapor. Dichos discos de cuarzo fueron usados como base a las películas. Estos se mantuvieron a una temperatura ambiente durante el ciclo de revestimiento.

La opacidad obtenida fue tomada como base fundamental para decidir el grosor de la misma ( $900 \text{ \AA}$ ); el espesor de la película depositada fue medido por una microbalanza calibrada de cristal de cuarzo, montada en el plano de los substratos de cuarzo. El resultado de las películas obtenidas fue el de películas de aspecto metálico y apariencia brillante.

Mientras que estudios previos mostraron una estabilidad excepcional del  $\text{ZrB}_2$  para temperaturas relativamente bajas. Por esta razón se ha investigado la existencia de un óxido ó cualquier otra mancha que se forme durante el proceso de revestimiento.

Las muestras se alejan de la cámara de capeado e inmediatamente se colocan en un aparato de prueba de luz ultravioleta al vacío (VUV) para la medición de la reflectancia de la superficie frontal. Minutos después de la preparación de la película se toman las pruebas de reflectancia en el VUV y las mismas pruebas se toman por espacio de varios días.

No se detectó ningún cambio en la reflectancia durante el periodo de pruebas, indicando con esto que esta presente una superficie limpia de cualquier óxido ó mancha.

La reflectancia de espejos opacos de  $\text{ZrB}_2$  se miden para ángulos de incidencia de  $20$  a  $70^\circ$ . El rango espectral de  $4.1$  -  $11.3 \text{ eV}$  se determinó por medición del espectro en un medidor de gas hidrógeno que se encuentra en un monocromador Mc Pherson a inci--

dencia normal. Las mediciones se hicieron en un reflectómetro del tipo utilizado por Smith, utilizando un foco recubierto de fósforo, para detectar la radiación transferida a un fotomultímetro del tipo EMI 9635B. La muestra se coloca de tal manera que el rayo incidente proporcione con el mismo una lectura directa. Después el foco y la muestra se rotan, manteniendo un eje común entre ellos, para así poder tomar datos de refractancia angular.

Se usa un programa de computadora para resolver la ecuación de Fresnel para la reflexión de una superficie metálica opaca como una función del ángulo de incidencia y así posteriormente obtener el valor de las constantes  $\eta$  y  $K$ .

Con el fin de evitar errores se señala la existencia de óxidos metálicos opacos, ya que es la causa principal de los mismos aunque su existencia no se ha comprobado, al menos en forma satisfactoria. La variación en la reflectancia de las películas de  $ZrB_2$  de una muestra y otra fue muy pequeña (alrededor del 10% aproximadamente) pero las constantes ópticas obtenidas se tomaron de una curva de reflectancia promedio.

El cálculo de las constantes ópticas  $\eta$  y  $K$  para películas de  $ZrB_2$  se muestran en la fig. 39 como una función de la energía para un rango de 4.1 a 11.3 eV. Como se mencionó anteriormente no existen resultados ópticos para compuestos de boro, los cuales permitan una comparación entre los mismos. Alguna dependencia aparente entre el coeficiente de extinción y la naturaleza de las curvas  $\eta$  y  $K$  con el aumento de energía tiene alguna influencia en la frecuencia para un material conductor, y la cual se obtiene por igualdad entre  $\eta$  y  $K$  cuando es muy pequeña.

La parte real e imaginaria del complejo de la constante dieléctrica se calculan para  $\epsilon = \eta^2 - K^2 + i2\eta K$ . Esta y la ener-



gia disminuyen de  $-\text{Im}(\epsilon^{-1})$ , la cual es proporcional a la transi-  
 ción por unidad de longitud de fase de un electron rápido de  
 gas el cual puede ocasionar oscilaciones resonantes (plasmons)  
 de un material (como se muestra en la fig.39) en función de la e-  
 nergia. Cuando el valor de  $\epsilon_0$  es pequeño y  $\epsilon_1$  es cero,  $\text{Im}(\epsilon^{-1})$  tie-  
 ne un máximo en la energía del plasma  $E_p$  la cual es:

$$E_p = \hbar(4Ne^2/m^*)^{1/2} \text{-----} (50)$$

donde  $N$  es el número de electrones por unidad de volumen y  $m^*$  es  
 la masa efectiva del electron. Exceptuando la presencia de una  
 fuerte transición entre bandas cerca de la frecuencia del plas-  
 ma, los electrones de valencia deberían comportarse como electro-  
 nes libres cuando están sometidos a la oscilación del plasma, y  
 la pérdida de energía estaría en función del número total de e-  
 lectrones de valencia. Un cálculo hecho para conocer el número  
 de electrones de valencia de  $ZrB_2$  se basa principalmente en los  
 electrones  $4d^2 5s^2$  del circonio y los electrones  $2s^2 2p^1$  para los  
 átomos de boro. Para los diez electrones por molécula de  $ZrB_2$  y

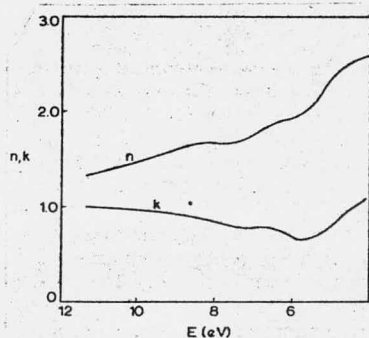


Fig.39  $\eta$  y  $\kappa$  como una función de la energía E

teniendo en cuenta que  $m$  es la masa del electron libre, de la ecuación (50) se obtiene la energía del plasma que es:  $E_p = 21.2$  eV.

De la figura (40) se observa que  $\epsilon_1$  se aproxima a cero para una energía superior al rango de 4.1 a 11.3 eV y la función en forma similar se aproxima a un máximo de energías elevadas. Una extrapolación lineal de las curvas  $\eta$  y  $K$  de la fig.(39) ó la curva  $\epsilon_1$  de la fig.(40), podría ser la energía apropiada del plasma de cuatro electrones por molécula de  $ZrB_2$ . Un segundo cálculo de la energía del plasma se basa en las constantes ópticas  $\eta$  y  $K$ , usa la aproximación de Waldrom y Juenker y del cual se obtiene un valor de 14 eV. Sin embargo no hay ninguna razón para justificar el uso de extrapolación lineal y la diferencia de éste resultado en el, cual se requieren elevadas energías para resolver la sucesión de ecuaciones.

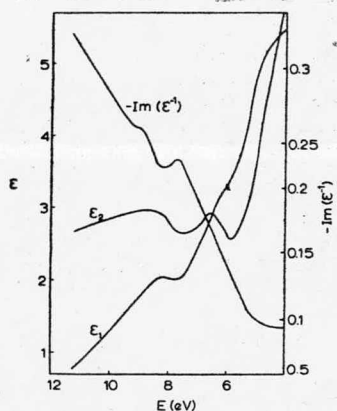


Fig.40 El ascenso de la constante dieléctrica compleja  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  y el descenso de la función  $-\text{Im}(\epsilon^{-1})$ ; como una función de la energía  $E$ .

La función  $\epsilon_2$  está directamente relacionada con la densidad de estados para transiciones de banda a banda, y un máximo en la energía dependiente es una indicación de la transición de electrones.

Ya que  $E_2 = 2\eta k$ , una variación pequeña en la curva  $\eta$  mostrará picos en  $K$  para las  $E_2$  máximas, correspondiendo éstos a un máximo. De las figuras 39 y 40 se puede ver que el máximo correspondiente para  $K$  y  $E_2$  se encuentra localizado cerca de 6.75 eV, la cual es la energía probable de una transición entre bandas en el ZrB. La fig. (41) muestra la dependencia de la conductividad óptica con la energía  $\sigma$ , la cual es proporcional al factor  $\eta k / \lambda$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda en el vacío. La fig. 42 muestra una gráfica similar para el coeficiente de absorción, definido por:  $\alpha = 4\pi k / \lambda$ .

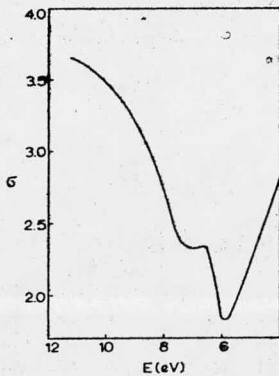


Fig. 41 Conductividad óptica, como una función de la energía.

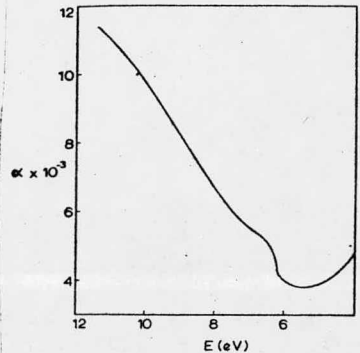


Fig. 42 Coeficiente de absorción, como una función de la energía.

El máximo de éstas dos últimas funciones es indicativo de los fenómenos de absorción. La conductividad muestra claramente un máximo alrededor de 6.75 eV, mientras que el coeficiente de absorción (en la escala de la fig. 42) muestra una "giba" cercana a esta misma energía. Estos datos, correlacionados con indican una transición entre bandas próxima a 6,75 eV. El máximo en la fig. 42 está cercano a 1 eV por encima de la energía de transición entre bandas, o sea 7.75 eV, pero se nota una fuerte indicación

transición cercana.

Las constantes ópticas del diboro-circonio se obtienen, resumiendo finalmente, en el ultravioleta y cercano a éste; por mediciones de la reflectancia como una función del ángulo de incidencia también se puede obtener. Los resultados se pueden repetir según la opacidad de la película. No se ha observado alguna oxidación con el tiempo en la película. La energía del plasma del  $ZrB_2$  se obtiene de los datos de la película y en ella se localiza una transición entre bandas.

## PROPIEDADES OPTICAS DE PELICULAS DE $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$

Fisicamente las películas de  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  son robustas, transparentes en rango de longitud de onda de 1.5 a 15  $\mu\text{m}$ , cuyo índice refractivo varía de 2.4 a 3.4 por la variación de  $x$  de 0.35 a 0.5 ; dicha variación se obtiene usando técnicas convencionales. Estas películas son importantes para el desarrollo de multicapas resistentes al dañado por la aplicación de láser infrarrojo de alto potencial.

El diseño óptico de aparatos de uso en el infrarrojo es limitado, ya sea por la naturaleza de los materiales (los cuales son transparentes en ésta región de longitud de onda) ó por el número de materiales aprovechables en el uso de revestimientos dieléctricos por multicapas. Para adquirir su función óptica normal (o sea reducción ó reflexión), se requiere el uso de revestimientos adicionales para proteger las películas, tal es el caso de sales alcalinas, las cuales protegen las películas del vapor de agua atmosférico. Se ha comprobado que películas vitreas tales como el  $\text{As}_2\text{S}_3$  dan mayor protección a substratos higroscópicos que las capas cristalinas convencionales.

Los índices refractivos de la mayoría de los materiales comúnmente usados en la óptica infrarroja son muy grandes, desde aproximadamente 1.5 para las sales alcalinas hasta aproximadamente 4.0 para el  $\text{Ge}$ . Para el revestimiento de materiales y diseño funcional de las multicapas se requiere una gran variedad de índices refractivos.

En experimentos previos para obtener películas delgadas vitreas con cambios de proporción relativa de sus dos componentes  $\text{As}$  y  $\text{Se}$ ; fué parcialmente efectiva en un rango limitado de valo-

res .Las películas de Ge-Se parecen tener mas perspectivas, ya que poseen índices refractivos muy diferentes (en forma individual) (aproximadamente de 4.0 a 2.5 respectivamente).

No obstante que las aleaciones de Ge-Se son amorfas, se pueden películas delgadas vitreas, por lo tanto es conveniente su estudio y así poder determinar sus propiedades físicas y su índice refractivo.

### Experimentación

Las películas usadas en la experimentación fueron evaporadas y depositadas sobre vidrio ó cristales de cloruro de sodio; para la evaporación se usa una pistola de rayo electrónico, la cual está montada en un sistema de vacío.

Las aleaciones evaporadas se prepararon con selenio de una pureza de 99.999% de pureza, vendido por Fluka A.G. y de un cristal de germanio de la Hoboken-Belgium. Las cantidades usadas se pesaron en una balanza analítica Mettler B5, y las cantidades pesadas fueron colocadas dentro de tubos sellados de cuarzo, a los que posteriormente se les hace un vacío. Después el material que se encuentra en los tubos es derretido y calentado al rojo en un horno eléctrico. El material derretido fue agitado por espacio de 30 minutos y posteriormente retirado del horno. El tubo se dejó enfriar en forma natural hasta alcanzar la temperatura ambiente y después es abierto. Las aleaciones obtenidas en este caso fueron evaporadas sobre resistencias de carbon tipo "lan--cha".

El grosor de la película de Ge-Se, fue medido con un margen de error inferior al 1%, empleando un aparato Varian-A-scope y el espectro de transmisión fue medido con un Unicam SP 200G que es

un espectrofotómetro de infrarrojo ( $\lambda = 2.5-15.0 \mu\text{m}$ ) y también fue empleado un espectrofotómetro Cary 14 ( $\lambda = 0.6-2.5 \mu\text{m}$ ).

El índice refractivo  $n$  es determinado por medio de las condiciones de interferencia  $2nt = \lambda p$ , donde  $p$  es el número de orden de la banda de longitud de onda,  $\lambda$  y  $t$  son la longitud de onda y el grosor respectivamente. El modelo de difracción en rayos  $X$  fue obtenido usando un difractómetro de rayos  $X$  Philips PW 105L la película y el sustrato fueron colocadas en el lugar que ocupa normalmente una muestra de polvo.

Las exámenes hechos al microscopio electrónico se hicieron empleando un instrumento Cambridge Research.

La superficie anterior se examina rápidamente pero la posterior solo es examinada rompiendo el vidrio revestido.

Las concentraciones relativas de germanio y selenio se determinaron usando un microanalizador de prueba (electrónico) de los laboratorios Applied Research, modelo EMA. Cuando no hubo variación en la proporción de Ge/Se a través del grosor de la película, las muestras fueron nuevamente revestidas con carbono y el perfil de la concentración como una función del grosor se obtiene usando el microscopio electrónico Cwikscan 100. Los resultados se confirmaron con los análisis hechos cerca del interior y las superficies exteriores del sustrato, usando el analizador de microprueba JEOL JXA50.

Un total de 27 películas fueron examinadas, variando el grosor de 0.9 a  $2.7 \mu\text{m}$  y a la vez alternando las condiciones y los detalles.

## Resultados

Se ha establecido que las películas que contienen 50% de ger-

manio pueden ser evaporadas. Por análisis de la aleación inicial y el material en la "lancha" después de la evaporación mostró que toda tiene la misma composición para  $x < 0.5$ .

Las películas con un contenido superior al 50% de Ge no tuvieron éxito. Inicialmente la evaporación parecía normal, pero se llegó a un momento, el cual causó el cese de la evaporación; no obstante que quedó material en el crisol. Este material sobrante solo es evaporado al aumentar la potencia del rayo electrónico hasta fundir y formar una pequeña esfera, la cual se mueve dentro del crisol rápidamente conforme es evaporado ó sea su comportamiento es similar a la del germanio puro.

El análisis de tales películas muestra que el material inicial depositado contiene cerca de 50% de germanio y que después se deposita una transición de germanio puro. La interfase es claramente visible en todas las micrografías electrónicas de todas las secciones de las películas.

Las películas con alto contenido de Ge, poseen una apariencia gris metálica y con el aumento progresivo de Se en las películas, se tornan éstas de un color rojo oscuro. Las bandas de absorción fueron encontradas en la región de 2.0-15.0  $\mu$ m. Las películas se adhieren firmemente al vidrio y no se despegan al sumergirlas en nitrógeno líquido; a la vez de que no fueron dañados por el manejo normal.

El examen de la difracción de rayos X en las películas no redujo evidencias de cristalinidad.

El examen bajo el microscopio electrónico con una resolución de 25 nm mostró que las películas poseen superficies lisas y una estructura interna no visible.

El índice refractivo de las películas fue casi constante en



la región de 2.0-12.0  $\mu\text{m}$  (fig.43). Películas que tienen menos de 30% de germanio mostraron muy poco cambio en el índice refractivo, como una función de la composición. No obstante el índice refractivo aumenta rápidamente, aproximadamente de 2.5 a 3.1 como el contenido de germanio aumenta de 35-50%.

Este rápido cambio en el índice refractivo como una función de la composición implica que pueden producirse películas con cualidades apreciablemente diferentes pero con propiedades físicas similares. El índice refractivo es independiente de la velocidad de depósito en el rango de 0-200 nm/min e independiente del grosor, en un rango de 1.0 a 2.5  $\mu\text{m}$ .

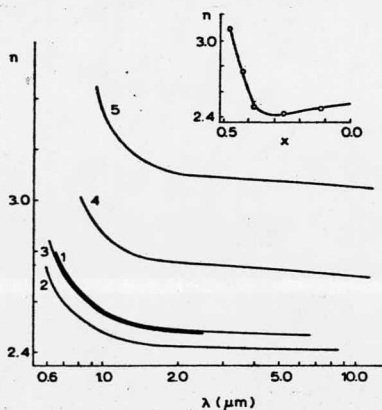


Fig.43 Índice refractivo de las películas de  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  como una función de la longitud de onda, para varios valores de  $x$ : curva 1,  $x=0.11$ ; curva 2,  $x=0.26$ ; curva 3,  $x=0.37$ ; curva 4,  $x=0.42$ ; curva 5,  $x=0.48$ .

Gráfica anexa: índice refractivo de películas de  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  a 2.5  $\mu\text{m}$  como una función de  $x$ .

Físicamente las películas vitreas de  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  se forman usando técnicas de evaporación convencionales. Estas películas son transparentes en el infrarojo y su índice refractivo varía de 2.4-3.1 al variar un poco las proporciones de Ge y Se.

Con el uso de tales se puede llegar a producir multicapas die

léctricas estables, en, las cuales las propiedades físicas de las capas minimiza la fuerza de colocación cuando el dispositivo está sujeto a radiaciones láser de alta potencia.

Estos materiales parecen tener gran importancia en el desarrollo de aparatos ópticos, los cuales consisten en una capa dieléctrica cuyo índice refractivo varía sinusoidalmente, evitando alguna discontinuidad de las propiedades físicas y minimizando la separación de las películas en una multicapa.

### III. El METALIZADO AL VACIO EN LA INDUSTRIA ELECTRONICA

El metalizado al vacio tiene gran auge en ésta industria ya que gracias a el dicha industria es de las que ha logrado mayores avances ultimamente,

A continuación se nombran algunos de los componentes caracteristicos de dicha industria asi como sus propiedades.

## PELICULAS EVAPORADAS DE NITRATOS, SILICATOS y OXIDOS PARA LA INDUSTRIA ELECTRONICA

Las películas evaporadas de nitratos, silicatos y óxidos; exhiben propiedades que agilizan el desenvolvimiento de la industria electrónica, con la evaporación de metales y aleaciones metálicas. Las películas de nitratos, silicatos y óxidos, de los materiales empleados son por lo general mas duros y refractarios que las aleaciones metálicas; tambien poseen una amplia serie de propiedades y cualidades que no se pueden lograr por medio de aleaciones metálicas. Estas diferencias conducen a obtener un mejor aprovechamiento de los aparatos empleados; por ejemplo: operar a temperaturas relativamente altas, aumentar el tiempo de vida de un aparato, lograr combinación de propiedades únicas, tales como transparencia y baja resistencia. Las propiedades de cada una de esas películas de los materiales, se puede controlar por medio de varias técnicas y procedimientos de metalizado al vacio.

Algunos ejemplos del empleo de la película metálica en la industria electrónica son: en resistores, potenciómetros, almacenes de información en computadoras, fotoconductores, termómetros, etc; cada uno de los elementos mencionados anteriormente poseen propiedades de operación características y representan un avance en la tecnología de películas delgadas. Especificamente la aplicación de la película delgada tiene efectos en la reducción del tamaño físico, mayor precisión y altas velocidades.

La mayoría de éstas propiedades fueron llevadas a la práctica hasta hace aproximadamente diez años.

La mayoría de éstas propiedades e investigaciones recientes revelan que un grupo de películas de algunos materiales son a--

propiedades para el uso en sistemas electrónicos ya que prometen completar y extender el mejoramiento obtenido por películas de metal ó aleación de metales. Entre los materiales encontrados se destacan los nitratos, silicatos y óxidos metálicos. Los estudios en la preparación y evaluación de éstos, indican que fueron tomadas ciertos rasgos característicos los que se tomaron en cuenta para la preparación de éstas películas, con propiedades superiores a las demás películas anteriormente conocidas.

### Películas de Nitratos

Beattelle estudió un número de nitratos de metales de transición. Entre éstos, la película de cromo-titanio (abreviado CTN), es la película que presenta un mejor comportamiento en las pruebas de resistencia; de ésta se han desarrollado un sinúmero de películas con concentraciones. Las películas de CTN son preparadas por tres procesos diferentes:

En el primer proceso, una aleación de cromo y titanio en forma de película, por un proceso de metalizado al vacío y colocada sobre un substrato de alúmina ó zircon. El evaporante para el depósito es una aleación de 35% de cromo y 65% de titanio (porcentajes en peso). El vacío durante el depósito es de alrededor de  $10^{-4}$  mmHg y la velocidad de depósito se encuentra en un rango de 1-100 Å/seg.

El segundo proceso consiste en el calentamiento de la película en una atmósfera de amoníaco, a una temperatura de 900 a 1200 grados centígrados, durante 10 minutos. El tiempo parece suficiente para afectar las propiedades de la película, pero la temperatura a la que se encuentra parece afectar sus propiedades críticas.

El tercer proceso es áquel en el cual la película de la aleación de cromo-titanio, se expone durante varios días a la atmósfera.

Los electrodos empleados estan de acuerdo al proceso utilizado, así por ejemplo: para el depósito de películas de cromo-titanio se emplean electrodos con llama de oro, que presentan gran estabilidad, resistencia a la humedad y baja resistencia eléctrica. De igual forma los electrodos de níquel son directamente electroplateados en presencia de la película de nitrato.

Las películas de CTN formadas, presentan gran resistencia al impacto y además pueden colorearse (esto es de esperarse ya que es una de las características de los nitratos), son duras, resistentes a la abrasión y estables a temperaturas elevadas. Se pueden emplear como recubrimientos de piezas de cerámica, son adherentes al vidrio (bajo ciertas condiciones).

La relación entre las propiedades de las películas de CTN y los detalles de preparación son presentados en la fig. 44. La representación de la fig. 44 comunmente se usa para explicar las características de la película, muestra el TCR como una función de la resistencia. Las líneas de la misma figura muestran los valores de las dos variables de película (grosor y temperatura de nitración).

Las líneas casi verticales (aquellas rotuladas con los valores de grosor), son líneas a través de las cuales el grosor es constante y a diferentes temperaturas de nitración proporcionan diferentes valores de TCR y resistencia de película. Las líneas casi horizontales (aquellas rotuladas con temperatura específica de nitración) representan líneas a través de las cuales las películas son nitradas a una misma temperatura; en éstos casos

diferentes valores de TCR y resistencia de película reditúa diferentes valores de grosor.

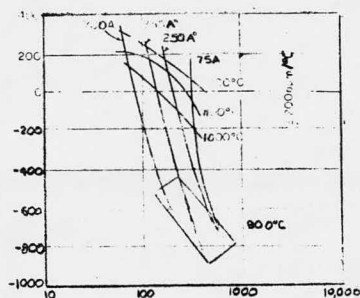


Fig.44 Gráfica de la resistencia del coeficiente de temperatura y resistencia de película para diferentes grosores de película y temperatura de nitración.

Así por rectificación con el grosor de la película y la temperatura, es posible en forma teórica obtener los valores de TCR y resistencia de película (en el área comprendida por las cuatro líneas). Lo anterior es válido para valores de TCR desde  $-800$  ppm/ $^{\circ}$ C a  $+300$  ppm/ $^{\circ}$ C y de resistencia de película desde  $60 \Omega$  a  $800 \Omega$ /area. Cuando se requiera altos valores de resistencia de película, se puede interpolar éste para diferentes valores de TCR; para poder interpolar en forma correcta se emplean diferentes métodos entre los que se encuentran el de enmascaramiento, el de caracoleo o ferpeado.

Las pruebas de conducción de carga en resistores de CTN a  $I/2$  W protegidos con revestimientos orgánicos, muestran que ocurren cambios de  $1$  por ciento en la resistencia durante  $1000$  horas a potencia total y una temperatura de  $150^{\circ}$ C. Otras pruebas indican que los resistores de CTN reúnen las propiedades físicas, mecánicas y eléctricas necesarias para su empleo en resistores de precisión a temperaturas elevadas.

Dichas películas de CTN son también una parte importante en la fabricación de elementos de potenciómetros. En base a los resultados obtenidos de algunos experimentos se concluye que dicho compuesto (CTN) es satisfactorio, y que se puede emplear en elementos de potenciómetros como en transductores rotatorios y en contactos de secadores de materiales de diseño convencional.

La mayor ventaja que se obtiene al usar elementos con esta película es un aumento considerable en la vida del aparato (principalmente en potenciómetros)

Una posibilidad futura de estas películas y la cual aun no se ha experimentado es la base de su empleo como películas superconductoras.

La posibilidad de la existencia de nitratos superconductores es por el hecho de que las mismas poseen y están caracterizadas por temperaturas por temperaturas-curie elevadas.

#### Películas de Cromo-Silicon

Estas películas son una combinación de cromo y silicon. Inicialmente los experimentos hechos con películas mostraron que las películas del tipo "silicidas" son más estables que las películas nitradas en atmósferas oxidantes; y además no crean cargas apreciables cuando están expuestas al aire sin alguna protección, para miles de horas y algunos cientos de grados centígrados.

Las películas de cromo-silicon pueden obtenerse por diferentes técnicas de metalizado al vacío. Entre éstas la más empleada es la evaporación "flash". Este método consiste en espolver la aleación sobre un alambre precalentado. La fig. 45 muestra un arreglo experimental de dicho método. El alambre precalentado de



tungsteno (mostrado en la esquina izquierda de la parte baja de la fig.45) es calentado a  $2000^{\circ}\text{C}$ , para llevar a cabo la evaporación. El mecanismo para pulverizar la aleación sobre el alambre caliente se muestra en la porcion izquierda de la fig.45; y consiste de una tolva de almacenamiento, un orificio de control, un vibrador y un vertedero. Cuando la aleación de cromo-silicon se ha goteado sobre el alambre caliente, ocurre una vaporización instantanea. En consecuencia es falso que la composición de la película se encuentra cercana a la del polvo inicial.

La mayoría de las películas experimentales de cromo-silicon fueron depositadas sobre substratos de Vycor. Las películas que revisten una mayor importancia, desde el punto de vista de la electrónica, son aquellas que estan formadas de 24% de cromo y 76% de silicon (porcentajes en peso). Se ha comprobado tambien que dichas películas son mas adherentes, duras y mas estables si son depositadas sobre substratos calentados entre los  $200-500^{\circ}\text{C}$  que aquellas películas depositadas sobre substratos calentados entre los  $50-100^{\circ}\text{C}$ ; por lo tanto se concluye que la temperatura del substrato influye directamente en las propiedades eléctricas de la película formada.

Las propiedades afectadas por cambios en la temperatura del substrato se muestran en la fig.46. Los rectángulos de la fig.46 unen los datos experimentales de las películas, cada rectángulo representa una temperatura de substrato diferente. El rectángulo (1) es para substratos calentados de  $250-300^{\circ}\text{C}$ , el rectángulo (2) para la temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  y el rectángulo (3) para la temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ . El cambio en la posición de los rectángulos muestra que las películas poseen una resistencia elevada (a TCR bajos) cuando son depositadas sobre substratos calentados a tem

peraturas altas. La resistencia varia de 100 a 10,000  $\Omega$ /area.

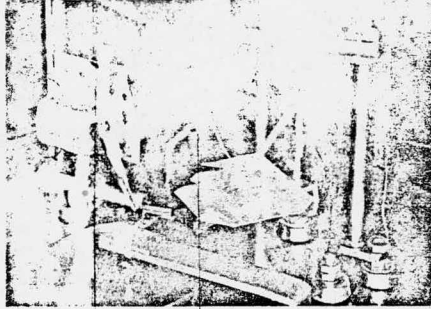


Fig.45 Aparato de metalizado al vacio para el depósito de aleaciones.

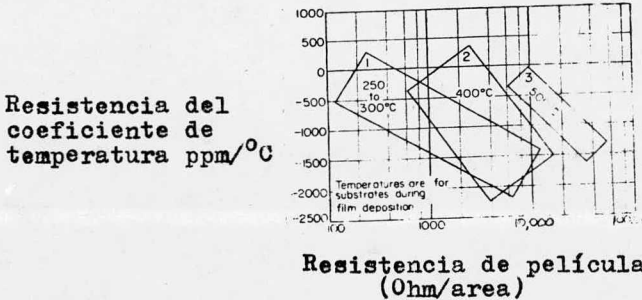


Fig.46 Características eléctricas para películas de cromo-silicon, con alto contenido de silicon.

peraturas altas. La resistencia varía de 100 a 10,000  $\Omega$ /area.

La variable que controla mejor el cambio en el TCR con el cambio en la resistencia de película es el grosor. O sea que de una buena elección del grosor de la película y la temperatura del substrato se puede obtener un rango de resistencias de 100 a 10,000  $\Omega$ /area, a TCR relativamente bajos.

Para obtener datos de los cambios en la resistencia, se calien

tan las películas de cromo-silicon a temperaturas elevadas y se mide la resistencia a intervalos periódicos.

Las películas se mantienen inicialmente a una temperatura 200 grados centígrados por espacio de 400 horas, después se vuelven a calentar a 250°C por espacio de otras 600 horas. Algunas películas se mantienen otras 3200 horas a 250°C en forma adicional. Los cambios que se obtienen en la resistencia de éstas se muestran en la tabla IV. Estos resultados indican que las películas de cromo-silicon son totalmente estables aun sin protección.

Debido a la cantidad limitada de datos, la investigación de las películas de cromo-silicon no se ha completado en forma absoluta. Por ejemplo: no obstante los resultados iniciales de las investigaciones, las cuales sugieren ó indican que estas películas exhiben defectos por concepto del voltaje, ruido elevado ó fotoefectos a grado tal que no se explican los cambios debidos a éstos efectos.

#### Películas de Oxido de Indio

No obstante que muchos óxidos son aislantes, el óxido de indio tiene una resistividad la cual se encuentra en el rango de los semiconductores. Cuando el óxido de indio se encuentra en forma de película la resistividad es aun mas baja, la cual es de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$   $\Omega$  cm. En la tabla V se resumen una serie de propiedades de las películas de óxido de indio y por una comparación de éstos datos con los detalles típicos y aislantes como el vidrio. Desde el punto de vista, tanto óptico como eléctrico, se pueden notar que los datos mostrados en ésta última tabla que las películas pueden tener un grosor de algunos miles de Angstroms, que

poseen alta transmitancia y que exhiben baja resistencia. Por lo

TABLA IV

Cambios permanentes en la resistencia de las películas de cro-mo-silicon durante la prueba de 200 y 250°C

Condiciones de la prueba: con la temperatura de 200°C el tiempo fué de 400 hr, y para 250°C el tiempo fué de 600 hr. En la siguiente prueba de 250°C el tiempo fué de 3800 hr, encontrandose en vacio, presion atmosférica y sin carga eléctrica.

Tipo de prueba	Cambio de parámetro en la resistencia	
	Para un total de 1000 hr	Para un total de 4200 hr
A presión at-- mosférica	el 60% de las películas probadas cambiaron menos del 1%. El 90% de las películas cambiaron menos del 5%.	algunas no cambia- ron mas allá de algunas unidades por ciento. Otros grandes cambios.
En vacio (basado en solo dos películas)	las dos 0.05%	

tanto éstas películas son mas ásperas y menos supceptibles a ser frotadas. Adicionalmente de los razgos que se muestran en la tabla V, otros razgos son tambien importantes, entre éstos se en--  
cuentran: que ni el óxido de indio ni el substrato necesitan es-  
tar a temperaturas de 125 a 200°C durante su preparación.

El proceso para obtener películas de óxido de indio puede ser de dos formas: en la primera el indio es metalizado, depositado en vacio sobre un substrato de vidrio, pero bajo condiciones muy diferentes a las requeridas para obtener espejos. El evaporante (indio) se calienta en forma convencional, pero la atmósfera del sistema es necesario que sea de oxígeno a 1M de presion. Otro razgo de este metalizado es el que las velocidades de depósito

son relativamente bajas y son del orden de  $I/10$  a  $I A^{\circ}/seg.$

TABLA V

Propiedades fundamentales de películas de óxido de indio que tienen baja resistencia y alta transmitancia óptica

Material	Composición química		Grosor de película $A^{\circ}$	Resistencia de película ( $\Omega$ -area)	Resistividad ( $\Omega$ -cm)
	Superficie*	Masa†			
películas de óxido de indio sobre vidrio	$In_2O_3$	$In_2O_3$	1000-2000	100-200	0.002-0.02
películas de metales típicos sobre vidrio			25-50	100	0.0001-0.001
vidrio sin película					10

Trasmitancia óptica (%)		Reflectancia óptica (%)	
rango visible	rango infrarrojo	rango visible	rango infrarrojo
70-80	507	10-25	50
70-80	-	20-30	-
92	-	8	-

\*Determinada por difracción electrónica †Determinada por difracción de rayos X

Estos dos factores parecen ser esenciales de la película de indio, la cual posteriormente se transformará en la película de óxido con propiedades óptimas.

La segunda forma de obtener la película de óxido de indio empieza con el calentamiento de los substratos con la película de indio sobre ellos a una temperatura de 175 a 200°C por espacio de algunas horas y en presencia de aire. Las películas del óxido también se pueden formar a temperaturas bajas, por ejemplo: de 125-150°C; sin embargo los tiempos de conversión para alcanzar la resistencia y transmitancia óptimos son grandes.

En tanto que algunas mediciones estáticas, tales como la resistencia y el TCR se obtienen energizando eléctricamente las películas para disipar 1300 W/ft<sup>2</sup> con movimiento de corriente de aire pero con un voltaje térmicamente controlado; esto es para limitar la temperatura de la película en 120°C. Estas mediciones y pruebas proporcionan resultados como los que se muestran en la tabla VI; la resistencia de los calentadores experimentales no cambió más que algunos tantos por ciento durante el ciclo de prueba.

Por lo tanto se puede concluir que el óxido de indio no es lo suficientemente estable como para usarse en la industria electrónica. Sin embargo, la necesidad de obtener películas con mayores cualidades requiere de trabajos de investigación y de experimentación aun adicionales.

Queda por lo tanto implícito que éstas se pueden emplear como calentadores en función de descongelar, quitar neblinas y algunas funciones de deshielo. Esto puede incluir eliminadores de condensados tanto en uso industrial como residencial, también en los calentadores de proyectiles, aeronaves y automóviles.

TABLA VI

Estabilidad eléctrica de calentadores experimentales de óxido de indio.

Resistencia del coeficiente de temperatura	Cambio permanente de la resistencia durante el ciclo de temperatura*.	Cambio permanente de la resistencia durante la prueba de potencia†.
Algunos cientos de partes por millon por grado centígrado.	Promedio de algunos por ciento (rango de valores de 1 a 50%)	Promedio de algunos por ciento (rango de valores de 0 a 30%)

\*Para uno de los tres ciclos de  $-70$  a  $+40^{\circ}\text{C}$

†Para películas individuales de una de las tres condiciones de prueba siguientes: carga continúa de  $500 \text{ W/ft}^2$ ; carga intermitente,  $1300 \text{ W/ft}^2$ ; sin carga a  $140^{\circ}\text{C}$ . Rango de duración de las pruebas de 60 a 260 hr.

Quizá la aplicación mas prometidora de estas películas es su aplicación en un electrodo transparente para el uso en la electroluminiscencia ó amplificadores de luz. Esta aplicación es posible, por el hecho de que ni el substrato ni la película requieren del calentamiento de  $125-200^{\circ}\text{C}$  para obtener de la película resultados satisfactorios. De aquí es posible aplicar directamente las películas de óxido a plásticos electroluminosos sin destruir las propiedades electroluminosas del plástico. En la actualidad se usa el aluminio metalizado como electrodo, el cual es aplicado directamente al electroluminoso, pero el aluminio requiere de un grosor bastante bajo para no disminuir las propiedades electroluminosas del plástico electroluminoso. Por lo tanto es preferible utilizar una película de óxido de indio de algunos miles de Angstroms de grosor, el cual es mas durable que la película de aluminio de  $50 \text{ \AA}$ .

En resumen se puede decir que las películas de nitrato, silicato y óxido parecen ser mas difíciles de obtener que las alea

ciones metálicas usadas. También se puede especificar que dichas películas amplían el uso de las películas delgadas. Cada película de éstas se fabrica en forma planar y se usa el enmascaramiento para proteger la película.

No obstante la dificultad de obtención, la necesidad de mejorar distintos aparatos ópticos y eléctricos debido a las propiedades únicas que presentan ocasionaron el desarrollo de nuevas técnicas de fabricación, ya que estudios hechos revelan que éstas pueden revolucionar la industria electrónica.



## TRANSISTORES DE PELICULAS DELGADAS

El transistor de película delgada posee características estables y una buena calidad.

Se tratará de describir la teoría básica de operación de los transistores de película delgada (TFDs), los cuales se basan en capas semiconductoras policristalinas y a la vez se hará mención de los factores que controlan la calidad del aparato.

### Teoría del Efecto del Campo Transistor

La teoría del efecto del campo transistor del cristal simple (FET), fue desarrollada por Borkan y Weimer, basada en la teoría de que las bandas de energía en la interfase del semiconductor-aislante, a cero voltaje; o sea que no hay transporte de carga a la interfase.

En la fig. 47(a) se presenta un diagrama esquemático, en el cual se muestran los símbolos usados para estas mediciones. En la fig. 47(b) se muestra una vista seccional, dando al voltaje un dispositivo de realzamiento de n-canal, mientras que la fig. 47(c) es la figura de características  $I_d - V_d$ .

En esta aproximación,  $V(x)$  es una función lineal de la distancia  $(x)$ ; mientras que la densidad de corriente  $J_d$  se puede obtener de:

$$\int_0^L J_d dx = \int_0^{V_d} \frac{G_S(x)}{h} dV_x \quad \text{-----(51)}$$

donde  $G_S(x)$  es la conductividad del semiconductor, la cual es igual a:

$$G_S(x) = q M \left( n_0 + \frac{V_g - V_x}{q} C_g \right) \quad \text{-----(52)}$$

Resolviendo la integral de la ecuación(51), se obtiene lo siguiente:

$$I_d = \frac{W}{L} C_g M_c \left\{ (V_g + V_0) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right\} \text{-----(53)}$$

donde  $C_g$  es la capacitancia por unidad de área,  $M_c$  es la conductividad móvil de la carga en el semiconductor y  $V_0 = \eta q / C_g$ , donde  $n_0 q$  es la carga por unidad de área en el semiconductor para cero voltaje, definido por la densidad de carga multiplicada por el grosor de la película;  $q$  es la carga del electron.

Como  $V_d$  aumenta, permaneciendo  $V_g$  fijo, se llega al estado en que  $V_d \gg V_g$ . El electrodo es por lo tanto efectivamente negativo con respecto a la corriente y la película se agota en la proximidad de la corriente, dando la parte AB de la fig.47(c). Se llega a la saturación (BC de la fig.47(c)) cuando se cierra la corriente.

Esta condición corresponde al agotamiento de transportadores de corriente, los cuales ocurren cuando:

$$V_d = V_g + V_0 \text{-----(54)}$$

en el cual  $V_0$  es el llamado cortador de voltaje y es determinado por la densidad de ~~carga original~~ en el semiconductor. La corriente en la saturación se obtiene con la substitución en la ecuación (53) la ecuación(54), con lo que se obtiene lo siguientes

$$I_{ds} = \frac{W}{L} C_g M_c \frac{V_d^2}{2} \text{-----(55)}$$

Mas allá del punto A la ecuación(51) no es recomendable.

Newmark y Johnson han tratado el caso del agotamiento, el cual ocurre cuando  $V_g \leq V_d$ . La modificación física de este campo de agotamiento dentro del semiconductor ocasiona dentro de éste u-

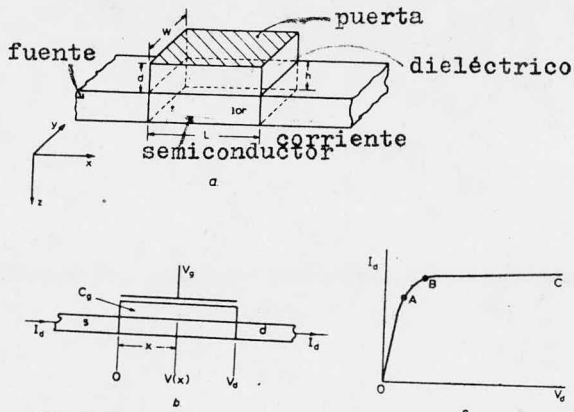


Fig.47 (a) geometría del TFT; (b) una sección de carga del TFT mostrando el voltaje; (c) una curva típica  $I_d - V_d$ .

na zona de **depresión**. Esto se muestra en la fig.48, en la cual la capa de agotamiento está representada por las líneas inclinadas (semiconductor tipo-n) para una profundidad . Todos los donadores en el semiconductor son supuestamente ionizados para una densidad de carga en la region de agotamiento (el espacio de carga) y es  $N_d q$ , donde  $N_d$  es la carga donadora y  $N_d = \eta_0 / h$  en ausencia de cargas de atrapamiento.

Resolviendo la ecuación de Poisson en las regiones de espacio de carga se llega a una expresión para  $\lambda$ , y de aquí se establece la conductancia de la película. La integración de esta conductancia sobre un rango de voltaje de 0 a  $V_d$ , se llega a una expresión para  $I_d$ . Usando los parámetros para una combinación de CdSe-SiO<sub>2</sub> en el cual  $N_d = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ,  $\mu_c = 0.01 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ ,  $V_g = 5 \text{ V}$ ,  $d = 1400 \text{ \AA}$ ,  $h = 1000 \text{ \AA}$ , la variación de  $I_d$  con respecto a  $V_d$  representado en la fig.49, para (a) para la teoría simple de las ecuaciones (51) y (53), (b) el modelo de agotamiento parcial, en el cual el conductor es considerado y consiste en el realzamiento y agotamiento en serie. Esta será la teoría completa, contando el agotamiento

to parcial, en el cual el conducto es considerado de que existe muy poca diferencia entre la curva  $I_d - V_d$  con ésta colocación de los parámetros.

La teoría anterior se basa en que los conductos homogéneos, tal como existiría en una capa de cristal simple; en la práctica los transistores de películas delgadas emplean un semiconductor policristalino con muchas intersecciones con el canal del conducto. Estas intersecciones representan una interrupción física de los caminos libres de electrones o también como una trampa hacia ellos, usualmente como aceptor. La forma de trampear en los límites grandes de agotamiento, en el cual la densidad de carga causa un espacio de carga de trampa, el cual se representa como un obstáculo potencial para un intento electrónico en el límite de carga. La conducción bajo estas condiciones, fué analizada por Petritz y fué revisado por Anderson.

La fig. 50 muestra un obstáculo material del tipo n, (en el inciso (a)), mientras que la fig. 50(b) muestra el resultado de la aplicación del voltaje de carga. Según Miles y Green-Miles creen que Fermi resolvió esto para los cristales de la interfase por la alta densidad de atrapamiento de los estados en el límite intercrystalino. La altura  $\phi_0$  de la barrera es constante a temperatura constante y la barrera es considerada como dos diodos opuestos. En ausencia de voltaje la corriente neta en una u otra dirección de carga, la barrera será una corriente termo-iónica, la cual es igual a :

$$J_{10} = J_{20} = \frac{1}{4} n \bar{c} q \exp\left(-\frac{q \phi_0}{kT}\right) \quad (56)$$

donde  $\bar{c}$  es la velocidad térmica de carga, que es aproximadamente  $(kT/2\pi m_i^*)^{1/2}$ ,  $m_i^*$  es la masa inerte efectiva y  $n$  la densi-

dad de carga del cristal.

Aplicando a  $V$  (fig.50(b)) en un rango de  $\Delta V$  será dejado a través del diodo "anterior" y  $V-\Delta V$  a través del diodo "posterior", así se tiene que:

$$J_1 = J_0 \exp\left(\frac{q\Delta V}{KT}\right) \quad \text{-----} \quad (57a)$$

y

$$J_2 = J_0 \exp\left(\frac{-q(V-\Delta V)}{KT}\right) \quad \text{-----} \quad (57b)$$

La corriente total será:

$$J = J_1 + J_2 = J_0 \exp\left(\frac{q\Delta V}{KT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{qV}{KT}\right)\right) \quad \text{-----} \quad (57c)$$

Esta conduce a una corriente la cual está saturada, a valores altos de  $V$ , a valores de  $J$  que corresponden al valor máximo de  $\Delta V$ . Es claro que  $\Delta V = \phi_0$  cuando la corriente es:

$$J = \frac{1}{4} m q \bar{c}$$

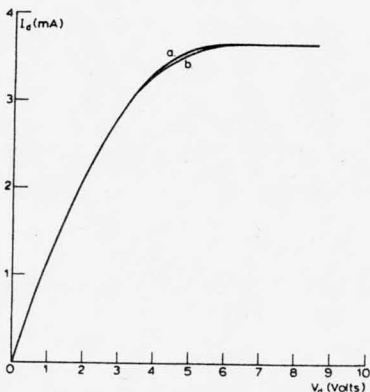
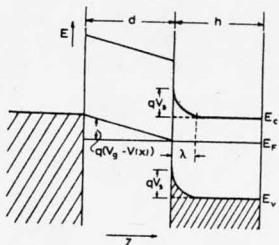


Fig.48 Estructura de la banda para el caso de depresión  
 Fig.49 Características del  $I_d - V_d$  teórica: (a) teoría simple  
 (b) modelo de depresión parcial.

y corresponde a la eliminación de la barrera. La J-V característica se determinará simplemente siguiendo la ley de Ohm por la resistividad de la película.

Sin embargo, en los transistores de película delgada con pequeños gránulos policristalinos, el d.p. a través de cada barrera para valores de la fuente de corriente  $V_d$  será tal que  $qV \ll kT$ . Se puede tomar por lo tanto a  $\Delta V \approx 0$  y reemplazar a  $\exp(-qV/kT)$  por el primer término de la expansión; por lo tanto se tiene que

$$J = \frac{1}{4} \frac{q^2 \bar{c}}{kT} V \exp\left(-\frac{q\phi_0}{kT}\right) \quad (58)$$

donde  $V = V_d / N_1 L$  ( $N_1$  es el número de barreras por unidad de longitud de la película y  $L$  es la distancia de la línea de corriente). La densidad de carga  $\eta$  en la masa cristalina es  $\eta_0/h$ , donde  $h$  es el grosor de la película y  $\eta_0$  la densidad de carga por unidad de área en el cristal. La movilidad de la carga  $M_j$  debida al límite la cual es igual a  $M_j = M_c M_j / (M_c + M_j)$  donde  $M_c$  es la movilidad en la masa del cristal. La conductividad se puede escribir como:

$$G_s = \eta_{c0} q M_b \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) \quad (59)$$

pero también

$$\eta_{b0} = \eta_{c0} \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) \quad (60)$$

donde  $\eta_{b0}$  es la densidad de carga en la parte alta de la barrera o sea la densidad de cargas libres en el límite intercristalino.

Combinando las ecuaciones (9) y (10), la elevación de la barrera es la siguiente:

$$G_s = \eta_{b0} q M_b \quad (61)$$

Por lo tanto la elevación de la barrera de la ecuación 10 queda:

$$\phi = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{n_{c0} + \Delta n}{n_{b0} + \Delta n} \right) \text{-----} (62)$$

donde  $\Delta n$  es la densidad de carga resultante de la aplicación del voltaje. En general  $n_{c0} \gg n_{b0} \leq \Delta n$ , se observa que  $\phi$  variará con  $\Delta n$  y de aquí con el voltaje, el cual es un modulante de las cargas en la película.

Esta según Graeffe y Fisher la consideran como la teoría de la barrera del transistor.

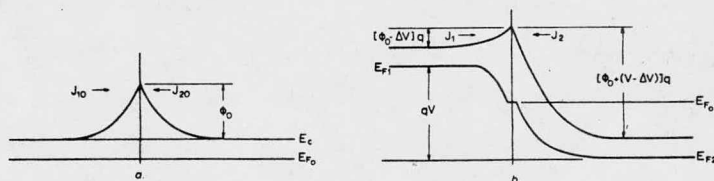


Fig.50 El modelo de la barrera:(a) la barrera potencial en un material tipo-n con la ausencia de campo  
(b) la barrera modificada por la aplicación del potencial V.

### Teoría del Realzamiento de la Barrera

Cuando el voltaje aplicado se presenta la densidad de carga por unidad de área en la parte superior de la barrera la cual es igual a:

$$n_b = n_{b0} + \Delta n - \Delta n_{BT} \text{-----} (63)$$

donde  $n_{b0}$  es la densidad por unidad de área, para  $V_g = 0$ ,  $\Delta n$  es la densidad de carga inducida (igual a  $C_g V_g / q$ ) y  $\Delta n_{BT}$  es la cantidad de carga inducida, la cual está incluida en los límites de

de integración. Se define un parámetro de barrera  $\delta_b$ , como la razón de la duración de las cargas libres por la carga inducida, o sea:

$$\Theta_b = \frac{\Delta n - \Delta n_{bT}}{\Delta n} \text{-----} (64)$$

Usando la ecuación (11) se tiene que:

$$G_s = (\eta_{b0} + \Theta_b \Delta n) q / M_b \text{-----} (65)$$

Graeffe supuso que  $\Theta_b$  es constante para la variación de  $V_g$ ,  $\Delta n_b$  varía proporcionalmente a  $V_g$ , como  $\Delta n$  es proporcional a  $V_g$  a través de  $\Delta n = C_g V_g / q$ . Como  $\Delta n_b$  dependerá de la variación de o distribución de el espacio y energía en la banda, tal que la variación de la densidad con la energía fué igual que la curva por efecto del campo. el cual se refiere a la superficie potencial por la aplicación del voltaje. No hay absoluta evidencia de la distribución de energía en los estados del límite de los granulos, pero experimentalmente a  $\Theta$  constante podría proporcionar una conductividad la cual es una función lineal de  $V_g$ . Van Heek estableció tal linealidad en los transistores de CdSe para  $V_g \sim 5-15$  V, pero no puede considerarse esto como una evidencia definitiva para la distribución requerida.

Sin los datos necesarios se considera a  $\Theta_b$  como una constante y por lo tanto se tiene que:

$$G_s(x) = q M_b \left[ \eta_{b0} + \frac{\Theta_b \{ V_g - V_{c(x)} \}}{q} \right] C_g \text{-----} (66)$$

Substituyendo a  $G_s(x)$  en la ecuación (51) e integrando, se obtiene:

$$I_d = \frac{\omega}{L} C_g M_b \Theta_b \left\{ (V_g + \frac{V_{b0}}{\Theta_b}) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right\} \text{-----} (67)$$



donde  $V_{bo} = \eta_{bo} q / C_g$

Usando ésta para definir el efecto de la movilidad del campo se tiene que:

$$M_{FE} = M_b \theta_b \text{ ----- (68)}$$

La saturación de la corriente ocurre cuando  $V_d = V_g + V_{bo} / \theta_b$

y se obtiene de:

$$I_{ds} = \frac{\omega}{L} M_{FE} \frac{V_d^2}{2} \text{ ----- (69)}$$

La transductancia  $g_m$  es

$$\left( \frac{\delta I_d}{\delta V_g} \right)_{V_d \text{ const}} = g_m = \frac{\omega}{L} C_g M_{FE} V_d \text{ ----- (70)}$$

### Teoría de la Terminación de Barrera

La terminación de las cargas atrapadas en la interfase del semiconductor-aislante reduce la densidad de flujo en el semiconductor. Así el espacio de carga en el semiconductor se reduce y se puede aplicar los métodos de Neumark y Johnson para el cálculo de la terminación de la barrera. No obstante, para una carga total atrapada, en la interfase es una función desconocida de  $V_g$ , tales cálculos de un valor incierto.

En vista de la pequeña diferencia que muestra la fig. 49, entre los modelos simples y de terminación parcial, se tiene que es poca la ganancia al intentar una solución analítica.

### Estados Lentos

En la sección anterior se introduce el efecto de atrapamiento de los estados en la interfase del conductor-aislante y en los límites intercrystalinos los tan llamados estados "rapidos", bajo el parámetro de atrapamiento  $\theta$ . Los transistores están suje--

tos a un segundo tipo de atrapamiento de duración relativamente constante debida a los tan llamados estados "lentos". Los efectos prácticos son aquellos en los cuales un cambio repentino en el voltaje produce un incremento en la corriente  $I_d$  seguido de un decaimiento con el valor antes obtenido. Sewell y Anderson mostraron que en la combinación de  $\text{InSb-SiO}_x$ , los estados lentos son debidos a los centros de atrapamiento de electrones en el aislante adyacente a la interfase. En todos los transistores de películas delgadas prácticas, el aislante es amorfo y es probable que este mecanismo sea la causa dominante del decaimiento generalmente observado en los mismos; o sea la gran densidad de estados localizados en la banda de un aislante amorfo.

Anderson examinó estados lentos en transistores de  $\text{CdSe/cuarzo}$  y  $\text{CdSe/vidrio}$  por medio de un rayo electrónico (evaporación). Los resultados para transistores típicos con cuarzo dieléctrico es mostrado en la fig. 51, en la cual la densidad atrapada es repre-

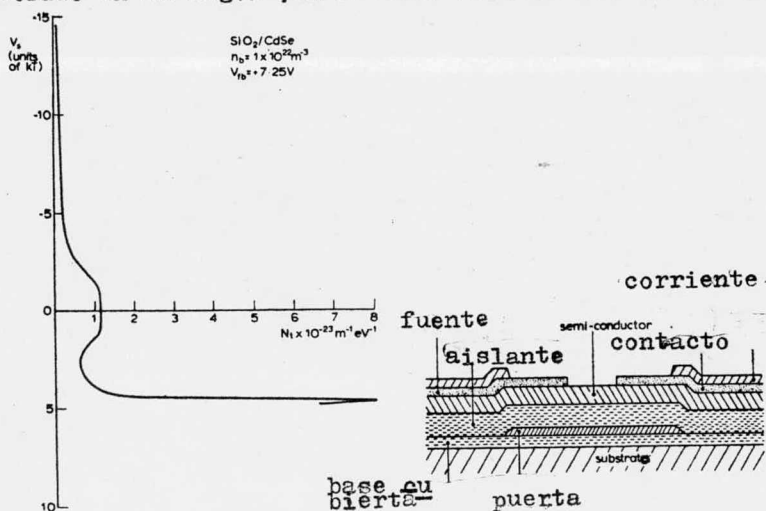


Fig. 51 La densidad de atrapamiento de estados "lentos" experimentales como una función de la superficie potencial reducida vs.  $V_s$ .

Fig. 52 La estructura del TFT.

fuente y corriente es para degradar las características FET. En general una fuente de resistencia parásita tiene un gran efecto en las características que tienen una corriente de resistencia similar. Fisicamente esto es, porque una resistencia en serie con la corriente no solo afecta la caída de potencial pero también reduce el valor efectivo del voltaje con respecto a la película, o sea asciende a tornarse negativa. La resistencia reduce la fuente efectiva de corriente del voltaje y se satura a bajos voltajes.

Cuando la resistencia de los contactos no es lineal con respecto al cambio de voltaje, tal como es el caso de las barreras de Schottky, se observan efectos similares pero con características no iónicas que se superponen sobre las características del transistor.

#### Ruidos Característicos

En el caso de silicio/ $\text{SiO}_2$  aislados (FET), se genera un ruido de voltaje, el cual tiene una amplitud inversamente proporcional a la frecuencia. Este ruido  $I/f$  fue mostrado por Fu y Sha con origen en el atrapamiento de carga en el óxido, o sea estados lentos. La figura 56 muestra una gráfica de un ruido de voltaje vs la frecuencia para un MOSFET comercial (MT 101) y un TFT  $\text{CdSe/SiO}_2$ .

El ruido  $I/f$  también será generado en el TFT.

En la figura 57 se muestra el ruido de voltaje como una función del voltaje. El marcado ascenso en ruidos de voltaje de baja frecuencia para voltajes en la región de 18 V y es consistente con la densidad de estados lentos mostrados en la figura 57.

la iluminación en la corriente saturada de un transistor sin cápsula se muestra en la fig.54.

### Transductancia

Un parámetro importante del efecto transistor es la transductancia  $g$ , y es la siguiente:

$$g_m = \left( \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \right)_{V_d \text{ const}} \text{-----} (71)$$

Para el caso anterior, con la modulación de la barrera, la ecuación 67 con  $\theta_b$  como constante se obtiene:

$$g_m = \frac{\omega}{L} C_g M_b \theta_b V_d \text{-----} (72)$$

la cual es independiente de  $V_g$ . O sea que el transistor normalmente opera en la región de saturación. Al final se tiene  $V_d = V_g + V_{bo}/\theta_b$  y substituyendo esto en la ecuación 67 y diferenciando se tiene

$$g_m(\text{max}) = \left( \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g} \right)_{V_d} = \frac{\omega}{L} C_g M_b \theta_b \left( V_g + \frac{V_{bo}}{\theta_b} \right) \text{-----} (73)$$

en la cual se tiene  $\theta_b$  como constante. Así, esta aproximación  $g_m(\text{max})$  podría ser aproximadamente lineal (para primer orden) a  $V_g^{1/2}$ , si se tiene que  $\theta_b$  es constante y que el cambio de posición en el caso en el cual  $V_g = V_{fb}$  en la banda de voltaje.

En la figura 55 se muestra una representación de  $g_m(\text{max})$ , mostrando una región casi lineal, empezando a un valor de  $V_g$  en la región de la banda de voltaje de cerca de 3 V; como se muestra en la figura 55,

### Contactos

Se conoce bien que el efecto de los contactos resistivos a la

grandemente a materiales semiconductores combinados con películas aislantes de alta calidad.

### Transistores de CdSe

Su estructura se muestra en la fig.52.

Para obtener éstos se efectúa primero un chispeado de cuarzo el cual proporciona una superficie lisa reproducible, la cual actúa como una barrera para la difusión de iones fuera del sustrato. Esto es seguido por (1) la evaporación de tiras de aluminio (2) la evaporación del cuarzo por chispeado hasta alcanzar un grosor de  $1400 \text{ \AA}^{\circ}$  (3) la evaporación del CdSe hasta un grosor de  $1300 \text{ \AA}^{\circ}$ , (4) la evaporación del cromo y los contactos de corriente con un grosor de  $1000 \text{ \AA}^{\circ}$  y (5) la condensación de los contactos de corriente con el aluminio evaporado.

La corriente se obtiene de una fuente, la cual consiste de un alambre, con una anchura de cauce de  $40 \mu\text{m}$ .

Con esto, las películas de semiconductor son de baja resistencia con un rango de resistividad de  $0.1-1 \mu\text{cm}$ . Para poder analizar las películas se pueden dejar éstas en nitrógeno seco a  $350^{\circ}\text{C}$  por espacio de  $1 \frac{1}{2}$  h; esto promueve el crecimiento de los cristales y la resistividad de  $10^5$  a  $10^6 \mu\text{cm}$ .

### Características

Las características típicas  $I_d - V_d$  para los transistores se muestra en la fig.53(a). La transferencia de características  $I_{ds}$  contra  $V_g$  con  $W_d = 10 \text{ V}$  son mostradas en la fig.53(b) para dos diferentes temperaturas.

El CdSe se conoce bien por ser fotosensitivo, y el efecto de

de Egerton, Lile, Ling y Sewell los cuales obtuvieron densidades de estados rápidos de  $10^{12}$ - $10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$  y todavía observaron modulación de la conductividad en estructuras de TFT; parece que la modulación de la barrera persiste mas allá, a la cual la carga atrapada en la superficie tendrá cubierta, por parte de la región del espacio de carga en la masa del cristal. Así, en la elección de la combinación semiconductor-aislante, desde el punto de vista de los estados rápidos, los requisitos para la operación de los TFTs por modulación de la barrera parecen ser un poco mas rigurosos que en el caso de un cristal simple. Con estados rápidos menos importantes, semiconductores mas prácticos y evaporados a un vacío normal, formarían una capa de óxido el cual poseen la mayoría. Este óxido puede formar parte de la película aislante y una transición entre el semiconductor determinada esencialmente por efectos de la interfase.

Para  $\text{SiO}_2$  obtenido termicamente sobre un cristal simple de Si esta densidad puede ser tan baja como del orden de  $10^9$   $\text{cm}^{-2}$ . Sin embargo en películas evaporadas y delgadas, los efectos son generalmente mas altos en la masa del material equivalente. Así la selección del semiconductor podría estar limitada a materiales en los cuales el aumento de grano y analizando los defectos causados por el tratamiento térmico a temperaturas razonables después del depósito ó de otro por el depósito sobre el sustrato calentado.

### Estados Lentos

Los estados lentos son un gran problema en los transistores de películas delgadas, frecuentemente ocurren a densidades grandes ( $\gg 10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ ) como virtualmente para eliminar toda la modula-

ción de la conductividad del tipo pasajero rápido. Estos están invariablemente asociados con el aislante y pueden llegar a tomar la forma de trampas de electron, trampas huecas o iones móviles. La guía más útil para un buen aislante es el de seleccionar uno con una absorción por debajo de la absorción límite, o sea uno el cual sea transparente y descolorido cuando sea depositado.

Este rango es muy pequeño y en el cual impera el monóxido de silicón; de acuerdo con los descubrimientos de Sewell. En suma es necesario para asegurar que el aislante no está contaminado con iones los cuales pueden moverse a través de él y bajo la influencia de un campo. En general los iones sodio son los contaminantes más generales de este género de óxidos, mientras que los haluros alcalinos ocurren más frecuentemente que los iones móviles. Es también importante hacer notar que el aislante es estequiométrico, tanto que hay pocos incompletos para actuar como centros de atrapamiento.

De acuerdo con la teoría de Davis y Mott y con los resultados mostrados en la fig. 51, se encontrará siempre un pico en la densidad de los estados en la densidad de Fermi. Así la combinación semiconductor-aislante es tal que hay un rango de banda sin alcanzar el nivel de Fermi. Esta norma es útil para semiconductores de banda corta, tal es el caso  $\text{InSb}$  y al mismo tiempo explican el éxito de gran parte de materiales tales como  $\text{CdS}$  y  $\text{CdSe}$ .

En resumen, mientras a primera vista parece razonable elegir un semiconductor de alta movilidad (y por lo tanto bajo cauce) para un buen funcionamiento del transistor, por lo tanto prevalecen las consideraciones necesarias para la reducción de la densidad de estado de rápida a lenta. Esto tiende a favorecer

sentada contra el potencial de superficie  $\psi_s$  en unidades de  $kT$  a  $300^\circ\text{C}$ .

Es de interes notar que los resultados estan de acuerdo con las predicciones de Davis y Mott para la distribución de energía en los estados de una banda para un semiconductor amorfo en el cual la presencia de un pico en la densidad de los estados en la banda media fija es efectivamente el nivel de Fermi (energía) en esta posición.

Este es el rango de energía de aproximadamente 15 V y representa una posición con una estabilidad térmica extremadamente buena.

#### Selección de la Combinación Semiconductor-Aislante

##### (a) Estados Rápidos

En el caso de un transistor de cristal sencillo es necesario ordenar la modulación de la ganancia de conductividad, para reducir la densidad de estado rápido en la interfase semiconductor-aislante para valores pequeños. Este valor está relacionado con la cantidad máxima de carga que se induce en el semiconductor para el electrodo, el cual es determinado por las propiedades y grosor del aislante. En el caso de películas policristalinas en los límites intercristalinos. La modulación de la barrera depende de la penetración del campo dentro de la región de los espacios de carga hacia el límite, el cual modifica la altura de la barrera por la alteración de la densidad de carga en el límite de la región. La extensión para la cual las cargas atrapadas en la superficie de la región de pantalla intercristalina de los espacios de carga del semiconductor. O sea, de los resultados



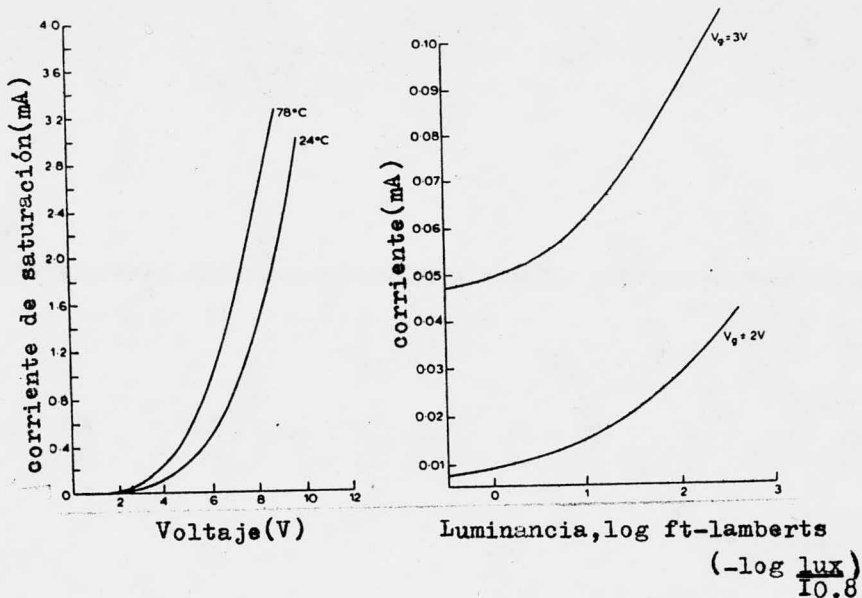


Fig.53  $I_{ds}$  como una función del voltaje para 24 y 78°C

Fig.54  $I_d$  como una función de la iluminación para diferentes voltajes.

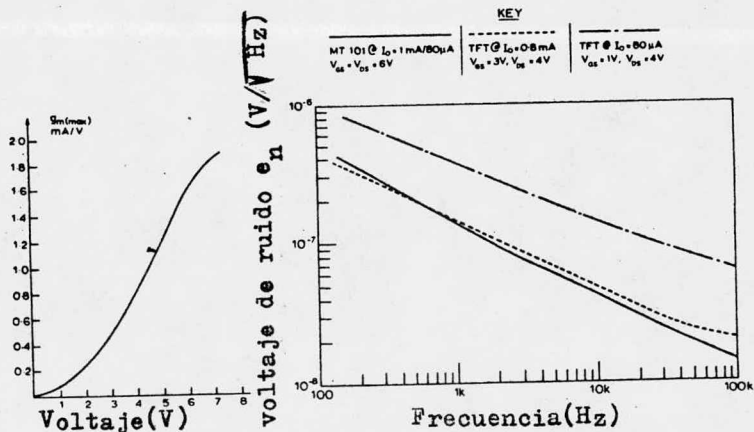


Fig.55  $g_m$ (max) como una función del voltaje para una TFT típica.

Fig.56 El voltaje de ruido como una función de la frecuencia para un MOSFET y TFT comerciales.

para estos transistores. La presencia de éste proporcionará una gran confirmación de la densidad de estados de Davis y Mott de un aislante amorfo.

Se encontró que para frecuencias por encima de 1 KHz, el pico está ausente, de acuerdo con la definición de estado lento, como en aquellos que tienen un tiempo de atrapamiento no mayor de 1 ms. La magnitud actual del ruido de voltaje de las curvas mostradas es similar a aquellos obtenidos en los MOSFETs comerciales de cristal simple.

#### Parámetros del diseño de TFT

Para un par dado de semiconductor-aislante las características eléctricas del TFT serán determinadas por su geometría.

Resultados típicos de 10 transistores idénticos de CdS depositados sobre un registrador de ocho celdas intercambiables, el cual a la vez se encuentra en una bomba de pistón se presenta en las figuras 58, 59. La figura 58 muestra una histograma de  $I_{ds}$  expresado en microamperes por área. Los valores obtenidos para algún transistor mostrados en dicha figura son multiplicados por  $L$  y divididos entre  $L$ . Se puede ver que la tendencia de las características es tal que el 90% de los transistores están dentro de un rango de  $10-20 \mu A/\square$ , mientras que todos se encuentran en un rango de  $10-25 \mu A/\square$ . Esto corresponde a un rango de  $R$ ; para un transistor de 3 mm de ancho y 25  $\mu m$  de cauce de corriente, de  $830 \Omega$  a  $2 K\Omega$ .

La figura 59 muestra un histograma de  $R_{0.5}$  en ohms por área para el mismo valor de  $V_d$ . Un transistor de las mismas dimensiones podría tener un rango de  $20 K\Omega$  a  $1 M\Omega$  con el 50% en el

rango de 100-500 K $\Omega$ .

Estos resultados fueron obtenidos en forma relativamente rudimentaria y son meramente citados para indicar los ordenes de magnitud establecidos en la práctica con transistores de CdSe /SiO<sub>2</sub> teniendo a  $h=1300 A^{\circ}$  y  $d=1200 A^{\circ}$ .

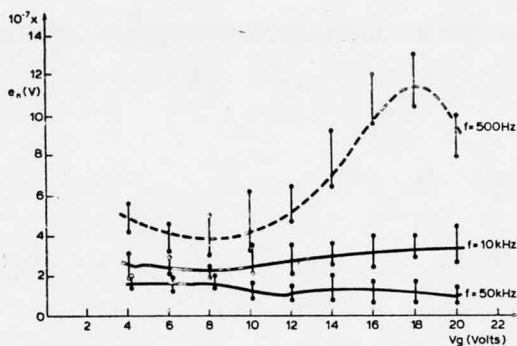
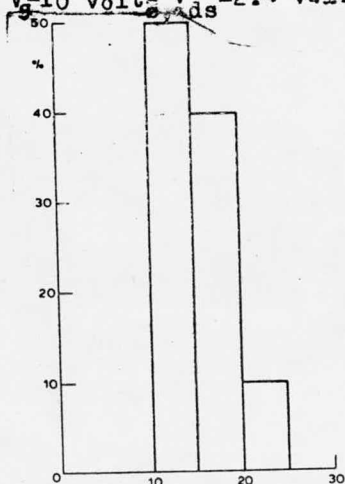


Fig.57 El voltaje de ruido como una función del voltaje

distribución de  $I_{ds}$  en un experimento sencillo para  $V_g=10$  volts,  $V_{ds}=2.5$  volts



Distribución de R en un experimento sencillo para  $V_g=10$  volts,  $V_{ds}=2.5$  volts

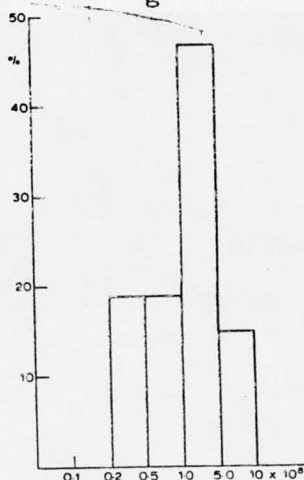


Fig.58 Un histograma de  $I_{ds}$  para diez aparatos  
Fig.59 Un histograma de  $R_{off}$  para diez aparatos

#### IV. EL METALIZADO AL VACIO EN LA INDUSTRIA ELECTRICA

El metalizado al vacio en la industria eléctrica es muy importante ya que gracias a él se ha logrado reducir el costo de los cables electricos conductores de energía eléctrica y de mejorar la conductancia de materiales aislantes por naturaleza.

A continuación se mencionan las películas mas importantes utilizadas en ésta industria.

## PROPIEDADES ELECTRICAS Y ESTRUCTURALES DE PELICULAS DELGADAS DE ORO OBTENIDAS POR EVAPORACION AL VACIO Y POR CHISPEADO

Los resultados de algunas investigaciones sobre las propiedades electricas y estructurales de películas delgadas de oro, depositadas sobre cristal de borosilicato y cristales de sal mineral por evaporación al vacío y por chispeado se pueden analizar. Las características estructurales fueron investigadas en función del grosor de la película, temperatura del sustrato (aquella usada como base a la película), y tiempo de análisis. Tales investigaciones mostraron que la estructura cristalina de la película delgada de oro obtenida por chispeado esta mas ordenada que aquella obtenida por evaporación al vacío; mientras que los cambios durante el posterior tratamiento térmico es mas rápido en las películas evaporadas que en aquellas obtenidas por chispeado.

Muchos trabajos de investigación han mostrado que las principales propiedades de las películas delgadas estan ultimamente con el método por el cual se pueden obtener.

Las diferencias en las propiedades físicas de las películas obtenidas por evaporación al vacío y chispeado se demuestran en forma clara y en detalle lo cual reditúa resultados que se pueden aplicar en forma práctica.

### Técnica Experimental

La técnica usada en la preparación de películas delgadas se muestra en la Fig.60. Esta consta de dos partes que proveen la posibilidad de preparar las películas delgadas por chispeado o por evaporación con rayo electrico. Cuando se requieren velocidades pequeñas, las cuales son objetos de algunos experimentos

.-una segunda parte del arreglo se puede adaptar como una prueba de crisol, con una lámina de molibdeno como fuente de calentamiento. En éstos experimentos, las películas de oro fueron evaporadas de una fuente de calentamiento de cerámica a  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1200^{\circ}\text{C}$  y  $1400^{\circ}\text{C}$ , con las correspondientes velocidades de depósito de 0.5, 1 y 5  $\text{A}^{\circ}/\text{seg}$ . El chispeado de las películas de oro se obtienen por bombardeo con iones  $\text{A}^{+}$  de 15 KeV de energía a una densidad de corriente de  $0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

Una fuente de iones magnetron se usa para la producción de iones y unos lentes Pierce para enfocar el rayo de iones sobre el blanco. La velocidad de depósito del material chispeado es de  $0.5 \text{ A}^{\circ}/\text{seg}$ . En ambos casos la presión del gas residual durante el depósito es de  $1 \times 10^{-5}$  torr. La velocidad de depósito se controla con un monitor de cristal de cuarzo. Después del depósito la película se mide (con respecto al grosor) usando un Talystep-.

El oro fué depositado sobre cristal de borosilicato y en forma más reciente sobre cristales de sal mineral. Antes de que se deposite sobre el substrato cristalino se remueven las impurezas, estas se quitan usando una mezcla de ácidos sulfúrico-crómico, agua destilada y después alcohol, respectivamente en este orden. Las capas que sirven de base al depósito en primer término y antes del depósito se calientan por espacio de una hora a una temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  y una presión de  $10^{-5}$  torr.

Las propiedades estructurales de las películas se examinan por técnicas microscópicas de la transmisión electrónica. En la preparación de muestras para la microscopía electrónica se usan soluciones acuosas HF 1:1 y agua destilada respectivamente para separar las películas depositadas sobre el substrato de NaCl.

Para las mediciones de la resistividad eléctrica se usa el puente Wheastone. Los contactos de plata fueron avaporados sobre el substrato antes del depósito de la película. El análisis de las películas se lleva a cabo en un vacío de  $10^{-5}$  torr y a una temperatura de 250 y 500°C, usando un analizador de tiempo de algunas horas, hasta que la resistencia de las películas permanezca constante.

### Crecimiento y Formación de las Películas

Investigaciones de la estructura de las películas delgadas muestra que las películas continuas se pueden formar con un grosor de algunos cientos de Angstroms. Durante el proceso de formación de algunos tramos de película se observa que el grosor depende del proceso.

En los experimentos, el grosor dependiente de la formación de la película muestra que una película de 20 Å de grosor, consiste de pequeños núcleos tridimensionales, uniformemente distribuidos en el substrato. La distribución uniforme de los núcleos muestra que no hay estados macroscópicos en el substrato, el cual podría causar una diferente densidad en la nucleación. Cuando el grosor de la película es de 80 Å, la magnitud de los núcleos y su número se ve incrementado en forma significativa. El crecimiento de los núcleos forman grandes islas, las cuales se unen unas con otras. Cuando el grosor de la película es de 100 Å se forma una nueva estructura, la cual consiste en un gran número de canales anchos y vacíos, uniformemente distribuidos a través de la película. Con el crecimiento de la película en el grosor se obtiene una red de canales menos anchos (ya que son aquellos parcialmente llenos) pero igualmente distribuidos en forma

uniforme. Solo cuando el grosor de la película es tan grande, tal como  $300 \text{ \AA}$ , se obtiene una película completamente continua. Estas etapas en el crecimiento del grosor de las películas delgadas se establece gracias a los experimentos llevados por la evaporación y el chispeado; en los cuales se notan diferencias en el tamaño del gránulo (Nota: llamase gránulo a la unidad estructural que forma la película) en películas evaporadas es de  $100 \text{ \AA}$  mientras que las obtenidas por chispeado el gránulo es de  $200 \text{ \AA}$ . Esto se muestra en la figura 61, la cual muestra las microestructuras de las películas obtenidas por chispeado y por evaporación de un mismo grosor, en las cuales se emplea como substrato cristal de borosilicato.

Diferencias similares se observan en el tamaño de gránulo en las cuales se emplea como substrato cristales simples de  $\text{NaCl}$ .

#### La Influencia de la Temperatura de Depósito

Las propiedades estructurales de las películas se ve fuertemente influenciadas por la temperatura del substrato durante el proceso de depósito. Por variación de la temperatura del substrato es posible obtener estructuras desde amorfas hasta monocristalinas. Tales efectos de la temperatura en la estructura pueden observarse en películas obtenidas por evaporación sobre substratos de cristal microscópico (vidrio borosilicato) y cristales de sal mineral. Los resultados se muestran en la figuras 62 y 63. Las películas depositadas a temperatura ambiente muestran una temperatura fina de gránulo y está caracterizada por anillos de difracción difusa. El tamaño de los cristales fue de  $100 \text{ \AA}$  (sobre vidrios de borosilicato) y  $160 \text{ \AA}$  (sobre cristales de  $\text{NaCl}$ ). Un aumento en la temperatura del substrato se obtiene un gran



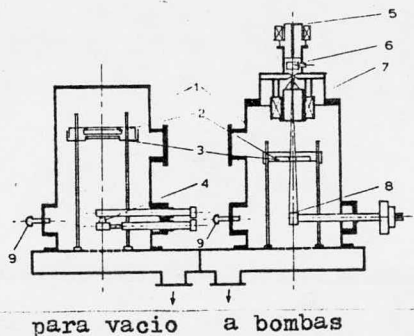


Fig.60 Diagrama esquemático de un sistema de evaporación al vacío:1 cámara de vacío;2 calentador del sustrato;3 sustrato;4 pistola electrónica;5 válvula de entrada de gas;6 fuente de iones;7 bobina magnética;8 blanco; 9 válvula de vacío.

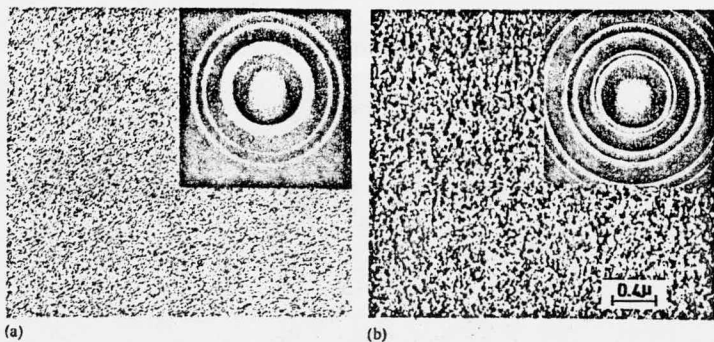


Fig.6I Estructura de películas depositadas de Au sobre cristal a temperatura ambiente;(a) por evaporación al vacío (b) por chispeado con rayo de iones

en el tamaño de gránulo. Micrografías electrónicas de las películas depositadas a  $300^{\circ}\text{C}$  muestran que las películas están compuestas de muchos cristales grandes, con tamaños desiguales. Entre cristales de tamaño de cerca de  $450 \text{ \AA}$  (para películas depositadas sobre sustrato de borosilicato) pueden observarse gránulos de  $1500 \text{ \AA}$ . La mayoría de los gránulos formados sobre cristales de sal mineral son de cerca de  $1000 \text{ \AA}$ , pero también están presentes gránulos de hasta  $3000 \text{ \AA}$ . Difractogramas de las muestras, se caracterizan por anillos bien marcados de difracción. En algunos lugares del mismo son visibles manchas. El anillo 220 de difracción es paralelo a la superficie del sustrato y es a la vez más intenso, indicando con esto que el mismo posee más cristales  $(\text{III})_{\text{A}}$ , paralelos a la superficie del sustrato.

Las estructuras del cristal se pueden obtener cuando son depositadas sobre sustrato con temperaturas sobre la temperatura epitaxial (para oro  $T_{\text{ep}} = 380^{\circ}\text{C}$ ).

La estructura del oro evaporado sobre cristal de borosilicato, se muestra en la figura 62(c), el cual representa un semi-cristal con un gran número de imperfecciones. En este caso el difractograma consiste de anillos visibles borrosos de difracción, sobre los cuales aparecen manchas. La distribución de las manchas de difracción revela la existencia de películas monocristalinas con la orientación  $(100)_{\text{Au}}$  paralela a la superficie del sustrato. Las manchas extras sobre el difractograma sugieren la presencia de microgemelos en la película. Cuando el cristal de NaCl se usa como sustrato, fig. 63(c), fue obtenida una mejor estructura monocristalina en el proceso de evaporación de películas de oro.

Cambios Estructurales Durante el Fijado

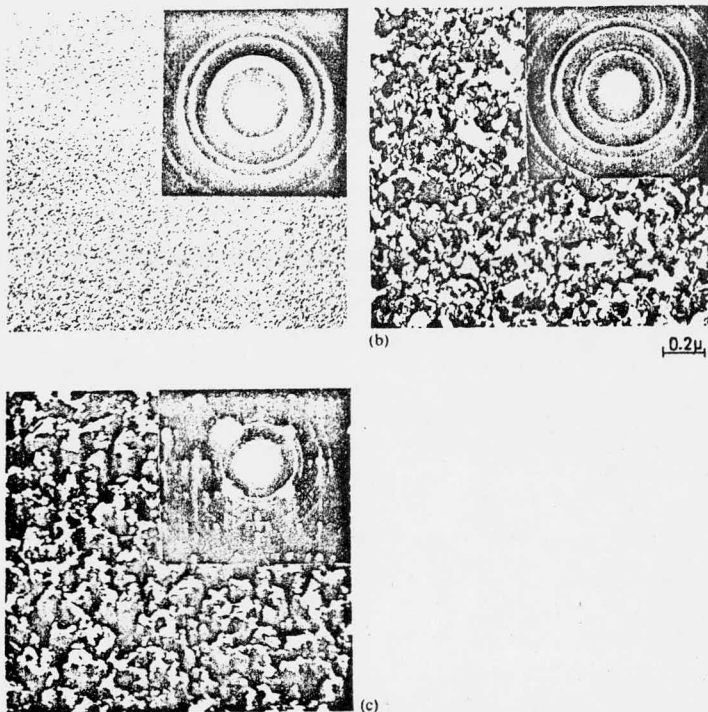


Fig.62 Micrografías de la transmisión electrónica de películas de oro evaporadas sobre vidrio, La temperatura del sustrato durante el depósito fué (a) 25°C, (b) 300°C y (c) 500°C.

El análisis de las películas delgadas de Au fué llevado a 500°C en un vacío de  $10^{-5}$  torr. Los cambios observados en la estructura del cristal, durante el chispeado de películas delgadas cuando fué usado como sustrato cristales de sal mineral se muestra en la fig.64. La figura 64(a) muestra la estructura de la película antes del fijado y representa pequeñas estructuras monocristalinas homogéneas, consistentes en cristales con tamaño pequeño, del orden de 200 Å. El tratamiento térmico, reditúa un aumento en el tamaño del gránulo, el tamaño del gránulo es una función de la temperatura y del tiempo de fijado. Después de 2

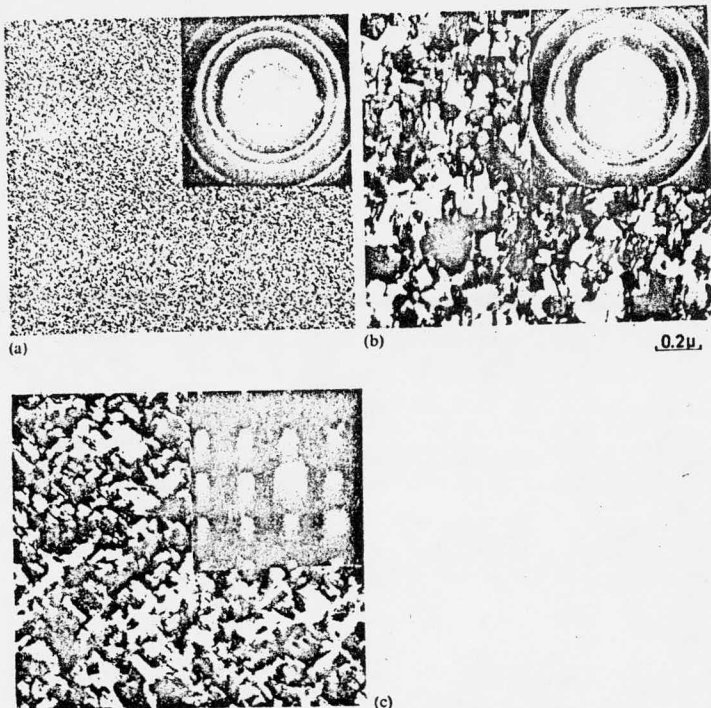


Fig.63 Micrografia electrónica de películas delgadas de Au evaporadas sobre cristal de sal; a(a) temperatura ambiente (b)  $300^{\circ}\text{C}$  y (c)  $500^{\circ}\text{C}$ .

minutos de fijado, figura 5(b); el aumento de los cristales para un tamaño de cerca de  $1300 \text{ \AA}$ , después de 60 min fig.64(c). Se han encontrado algunas dificultades con un extenso tiempo de fijo a esta temperatura por causa de la evaporación parcial de la sal mineral. Difractogramas de estas muestras que con el aumento del tiempo de fijado, los anillos de difracción quedan claros. Durante este periodo el crecimiento de los gránulos cristalinos originan la orientación  $(111)_{\text{Au}}$   $(001)_{\text{NaCl}}$  del anillo 220 para que quedar mas intenso.

Las micrografías electrónicas del oro depositado sobre vidrio borosilicato, muestra una fina estructura de gránulo amorfo. No

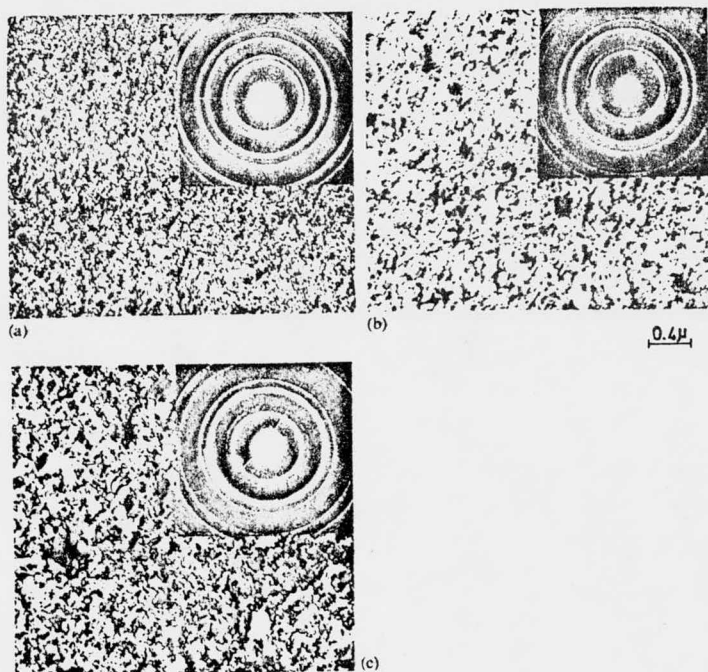


Fig.64 Estructura de películas delgadas de oro (a) depositadas  
 (a) depositados a  $25^{\circ}\text{C}$  sobre cristal; (b) analizado a  $500^{\circ}\text{C}$   
 $^{\circ}\text{C}$  para 2 min; (c) analizado a  $500^{\circ}\text{C}$  por una hora.

obstante solo dos minutos antes del fijado puede detectarse una cristalización no homogénea, fig.65(a). Aparte de los cristales con un tamaño inferior a  $350 \text{ \AA}$ ; grandes cristales (de cerca de  $3000 \text{ \AA}$ ) pueden distinguirse con facilidad aquí y en la muestra también. Durante un fijado adicional, los cristales se juntan uno con otro, formando grandes gránulos cristalinos, y después de 30 min la película contiene algunos gránulos grandes; fig.65(b) de  $1.1-1.3 \text{ \mu}$  en tamaño, sumergidos en una intensa matriz de pequeños gránulos. Con el objeto del fijado adicional éstos gránulos continúan creciendo, hasta alcanzar un tamaño de  $1.6 \text{ \mu}$  después de 60 min; fig.65(c). Difractogramas de ésta muestra revelan una estructura bien ordenada, caracterizada por manchas de difracción en el anillo 220 de difracción.

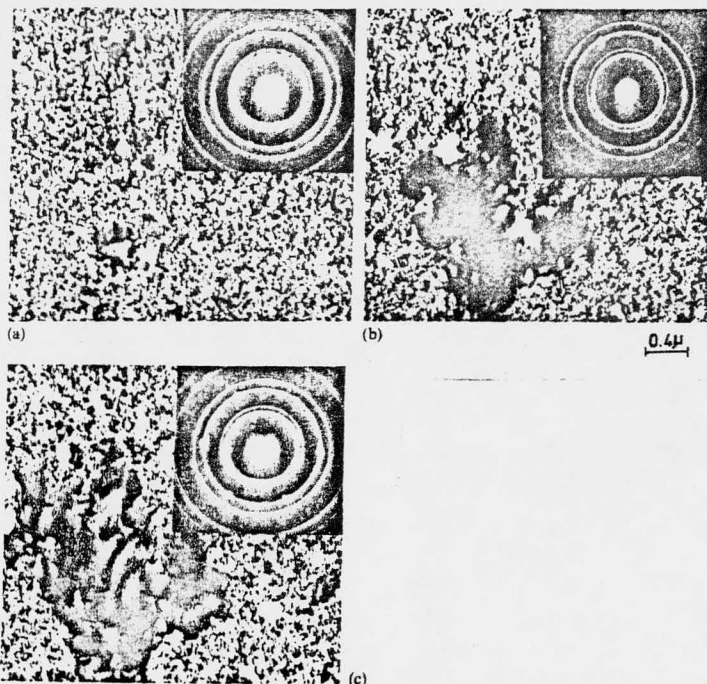


Fig.65 Cambios estructurales de películas chispeadas de Au sobre substratos de vidrio y analizados (a) para 2 min (b) para 30 min y (c) para una hora a 500°C.

La orientación de los gránulos cristalinos es con  $(111)_{Au}$  paralelo a la superficie del substrato.

Las investigaciones hechas sobre la estructura de la película delgada de Au evaporada y depositada sobre cristal de boro-silicato y cristales de sal mineral, fig.66, muestran que las propiedades estructurales de estas películas están de un grosor de por encima de los 1000 Å y son muy similares a aquellas películas chispeadas. A temperatura ambiente ambas son estructuras finas y policristalinas. Su difractograma está caracterizado por anillos similares de difracción.

El gran tamaño en el gránulo de las películas evaporadas es de 100 Å sobre vidrio borosilicato y 160 Å sobre substrato de

NaCl. Después de 60 min de fijado el tamaño de gránulo alcanza 900 Å sobre vidrio borosilicato y 1200 Å sobre cristal de NaCl.

La comparación de los resultados experimentales de los análisis estructurales revelan que el cambio del gránulo cristalino en películas evaporadas son un poco más rápidos que aquella películas obtenidas por chispeado. Esta observación sugiere que hay una diferencia en la velocidad de migración superficial de los átomos, esto también es válido para mediciones de la resistividad.

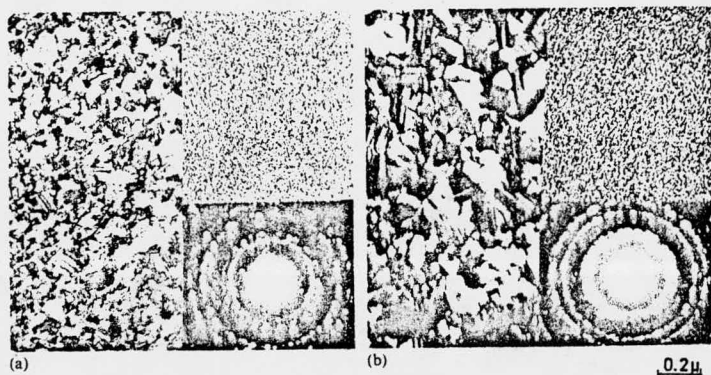


Fig.66 Micrografía electrónica de películas evaporadas de Au sobre (a) vidrio y (b) cristales de NaCl, analizados por espacio de una hora a 500°C.

#### Dependencia de la Resistividad con el Grosor

La conductividad eléctrica de películas delgadas metálicas aumenta con la disminución del grosor de la película.

Los resultados obtenidos para mediciones de la resistividad de películas delgadas de oro se presentan en la fig.67. Substratos de vidrio borosilicato se usan en algunos experimentos de

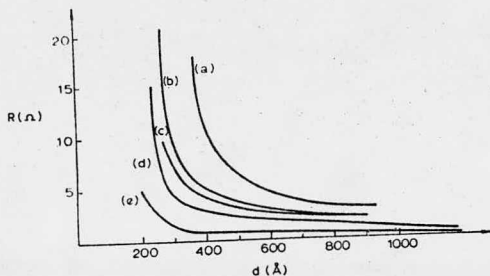


Fig.67 Variación de la resistividad eléctrica de películas de Au, evaporadas a una velocidad de depósito de (a) 0.5 Å<sup>0</sup>/seg, (b) 1 Å<sup>0</sup>/seg y (c) 5 Å<sup>0</sup>/seg. (d) La misma variación para películas producidas por chispeado con 15 keV de iones A<sup>+</sup> a una velocidad de depósito de 0.5 Å<sup>0</sup>/seg. (e) Curva teórica.

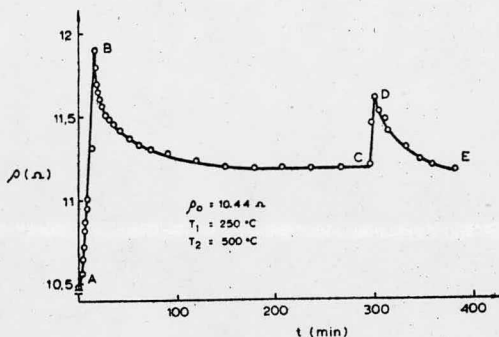


Fig.68 Variación de la resistividad de una película de 500 Å<sup>0</sup> de grosor durante el proceso de fijado.

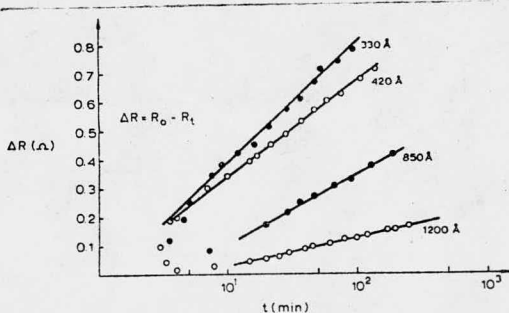


Fig.69 El cambio en la resistividad de una película de oro chispeada, de diferentes grosores como una función del tiempo de fijado.



este tipo.

La apariencia general de las curvas corresponden a los dife--  
rentes depósitos con procedimientos similares. El rápido decreci  
miento en la resistividad a pequeños grosores se debe a la tran  
sición desde una estructura discontinua a una película continua.

A grandes grosores la resistividad decrece despacio, acercando  
se a la resistividad de la masa.

Una conclusión general se obtiene por la comparación de la c  
curva de resistividad obtenida; los valores de resistividad de  
la película evaporada son altos para bajas velocidades de depó--  
sito. En suma, el grosor crítico de transición disminuye con el  
incremento de las velocidades de depósito. Los valores de resis--  
tividad para películas chispeadas del mismo grosor estan por de  
bajo de los correspondientes valores de las películas evapora--  
das. La curva teórica calculada para una trayectoria del elect--  
tron  $I$  de  $400 \text{ A}^0$ , con una resistividad másica del Au igual  
a  $2.39 \text{ cm}$  y el coeficiente de dispersión de electrones pa--  
ra el interior de la superficie de la película igual a cero,  
está situado por debajo de todas las curvas obtenidas experimen  
talmente. El parecido general de las curvas teóricas y experimen  
tales está de acuerdo con la teoría básica de la resistividad  
de la película que se he establecido como una selección apropia  
da.

#### Cambios en la Resistividad Electrica Durante el Fijado

Las impurezas incorporadas y los defectos estructurales for--  
mados durante el depósito reduce la trayectoria libre del elec--  
tron en las películas delgadas, así contribuyen en forma conside  
rable para aumentar la resistividad electrica. No obstante el

proceso de fijado incluye la migración y anulación de los defectos obtenidos durante el depósito; el arreglo y ordenamiento de los microcristales así como los gránulos crecidos debido a la difusión, da la pauta a un rápido decaimiento en la resistividad eléctrica. Una curva del fijado típico se muestra en la fig. 68

Por principio, mientras la temperatura de la muestra aumenta hasta  $250^{\circ}\text{C}$ , el proceso sigue el mismo camino que la temperatura de la resistividad eléctrica (A-B). Con un fijado adicional a esta temperatura la resistividad de la película disminuye casi exponencialmente y después permanece constante (B-C). Si la temperatura se vuelve a aumentar, por ejemplo a  $500^{\circ}\text{C}$ , lo mismo se puede observar (C-D-E).

La magnitud de la resistividad cambia durante el proceso de fijado y difiere marcadamente para diferentes grosores de película. Esto se muestra en la fig. 69, para películas chispeadas. La dependencia lineal de la resistividad con el tiempo de fijado, sostiene la predicción teórica concerniente al carácter exponencial del proceso de fijado (B-C). La inclinación de las líneas se disminuye con el aumento en el grosor de la película, esto se debe a que la resistividad eléctrica es menor para grosores grandes. La energía de activación también varía con el grosor, los cuales están de acuerdo con los experimentos llevados al respecto. Esto indica que el ordenamiento durante el fijado es más efectivo en películas más delgadas.

Los resultados de las mediciones de la resistividad como una función de la temperatura se muestra en la fig. 70. Esta muestra que el cambio de la resistividad eléctrica de muestras previamente fijadas, es una función lineal de la temperatura, para películas tanto chispeadas como evaporadas, indican que la muestra

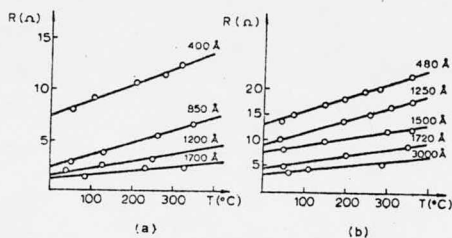


Fig.70 Resistividad electrica de diferentes grosores de película fijada de oro vs la temperatura. Las películas fueron obtenidas (a) por chispeado y (b) por evaporación al vacío. El fijado fué hecho a 500°C por espacio de 5 h.

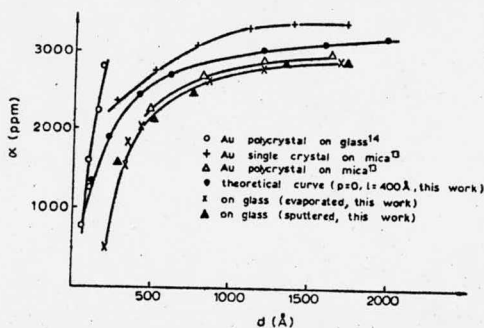


Fig.71 La dependencia de los valores de la TRC de las películas delgadas de oro con el grosor de las mismas.

se ha fijado completamente. Por comparación de éstos resultados es evidente que para el mismo grosor de película, el valor de la resistividad de la misma y la velocidad de cambio de la misma resistividad es mas gchic para películas chispeadas que para películas evaporadas-. Esta diferencia se puede deber al hecho confirmado por examen de la estructura, ya que las películas evaporadas están compuestas de pequeños gránulos, resultando una mayor probabilidad del espaciamiento del electron en los límites del gránulo. En la fig. 7I se muestran valores de coeficiente de la resistividad de temperatura (TRC), calculada de acuerdo a los valores obtenidos en la fig. 70. Resultados obtenidos por otros experimentos también se muestran en esta misma figura (para películas de estructura policristalina y epitaxial sobre mica y vidrio), lo mismo que para curvas calculadas .

La curva teórica fué obtenida usando la ecuación

$$\alpha = \alpha_0 \left\{ 1 + \frac{3l}{\theta d} (1-p) \right\}^{-1}$$

Con una trayectoria libre del electron  $l$  de  $400 \text{ \AA}$ , un coeficiente de dispersión electrónica  $P=0$  y con la TRC de la masa por  $\alpha_0=3400 \text{ ppm}$ . Se puede ver que los puntos experimentales de la TRC están generalmente de acuerdo con la curva calculada. Los valores experimentales de la TRC, para películas evaporadas y chispeadas son prácticamente los mismos. Esto indica que la diferencia en la estructura cristalina observada no afecta los valores de la TRC en forma significativa.

## V. OTRAS APLICACIONES

A continuación se mencionan algunas otras aplicaciones que no obstante de tener una importancia menor a las anteriores no deja de ser usado para el desarrollo de algunos métodos industriales.

## FRICCIÓN INTERNA Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DE PLATA EN VACÍO

La medición de la fricción interna en materiales sólidos es uno de los más útiles en técnicas para la investigación de defectos de rejillas en sólidos.

Tales estudios para películas metálicas fueron hechos por Weis y Postnikov.

Las mediciones de la recuperación de la resistencia eléctrica es también un poderoso instrumento para la investigación de la naturaleza de defectos estructurales.

Todos los detalles y mediciones mencionados son para temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Esto se funda en que los procesos de medición se encuentran en un rango de 80 a 160°C.

### Experimentación

La plata es evaporada sobre sustratos de mica a temperatura ambiente a una presión de  $3 \times 10^{-7}$  a  $2 \times 10^{-6}$  Torr, con una velocidad de depósito de  $30 \text{ \AA} \text{ seg}^{-1}$ . El grosor de las películas de plata depositadas sobre el sustrato de mica fue de entre 2 y  $3 \mu\text{m}$ ; tales películas fueron cortadas hasta obtener un fragmento de película de 1.5 mm de ancho y 15 mm de largo; a la vez que la tira de la película fue despegada del sustrato al contacto con el agua. Una punta de la película desnuda fue afianzada a un bloque de cobre. A.d.c. tiende a a.c. voltaje fue aplicada entre la punta libre de la tira y un electrodo de corriente en la cara de él.

La tira fue forzada a oscilar a la frecuencia de la a.c. (componente) del voltaje aplicado. La frecuencia de resonancia  $f_r$  es la siguiente:

$$S_0 = \frac{\alpha_0^2 d}{4\pi l^2} \left( \frac{E}{2\rho} \right)^{1/2} \quad \text{-----(71)}$$

donde  $\alpha_0 = 1.875$ ,  $d$  es el grosor,  $l$  la longitud,  $E$  el módulo de Young y  $\rho$  la densidad de la película. El voltaje de excitación fué mantenido a la frecuencia de resonancia, la cual está en un rango de 100-300 Hz. Esto fué aplicado para una muestra con una oscilación forzada y una oscilación libre controlada, en forma repentina y alternada. A tiempo constante  $\gamma$  la determinación de la amplitud de onda de una oscilación libre la cual es la siguiente  $\gamma = 1/\delta$ , donde  $\delta$  es la disminución logarítmica. Como la fricción interna  $Q^{-1}$  es igual a  $\delta/\pi$ , se puede obtener el valor de  $Q^{-1}$  por la medición de  $\gamma$  y  $\delta$ .

El desplazamiento del final libre de la tira fué detectado por el cambio de la capacitancia de la tira y algun otro contra electrodo. Un r.f. cargado de 3 MHz, fué de sonido modulado por el cambio de capacitancia. La señal desmodulada de la amplitud de la oscilación fué amplificada y rectificada. La disminución de amplitud de onda de la señal fué amplificada con un comparador de ventana cuyo aumento ó disminución igual se coloca a  $V$  y  $V/e$  respectivamente.

El pulso de entrada fué medido por un controlador digital AD/A de conversión con una muestra sostenida por un circuito continuo y a tiempo constante.

La muestra y el conductor se colocan en un horno eléctrico colocados éstos en un recipiente a vacío. El efecto del gas residual sobre la disminución de la amplitud de onda es despreciable en la región de  $10^{-5}$  torr. El voltaje de excitación se mantiene a su máximo con una amplitud constante a través del experimento. La máxima amplitud sobre la película es más ó menos  $1 \times 10^{-5}$ ,

por mediciones del desplazamiento de la punta libre de la tira usando un microscopio experimental.

La resistencia eléctrica de la película se mide por el método de la prueba del cuarto punto.

Otra tira diferente de plata del mismo lote se coloca sobre un bloque de cobre capeado con nitrito de boro adyacente a la tira usada para la medición de la fricción interna, para mantener la diferencia de temperatura lo mas pequeña posible.

La fig. 71 muestra la fricción interna de una película de plata de 2.6  $\mu$  m de grosor como una función de la temperatura, la cual fué aumentada a velocidad constante de 1.8  $\text{min}^{-1}$ .

Se observa un máximo aparente alrededor de 90°C, el cual desaparece completamente en el ciclo de enfriamiento despues del fijado por 2 h a 450°C. Un choque se observa despues del fijado como a 230°C.

La fig. 72 muestra un cambio irreversible en la fricción interna de una película de plata de 2.70  $\mu$  m de grosor. La película fué primeramente calentada a 90°C, cuando un máximo está presente y entonces se enfria a 50°C.

Un segundo calentamiento aumenta a otro máximo cuya posición de cambio es 100°C.

La resistencia electrica de la película de plata depositada se mide simultaneamente con la fricción interna.

El cambio de resistencia AR, aparece para un valor inicial de 15°C, para una película de plata de 2.5  $\mu$  m de grosor, y el cual está mostrada en la fig. 73, simultaneamente con la fricción interna, obtenida al mismo tiempo. Los cambios irreversibles de la resistencia y la fricción interna ocurren durante el ciclo de calentamiento sobre los 110°C. El comportamiento del fijado se



parece el uno al otro.

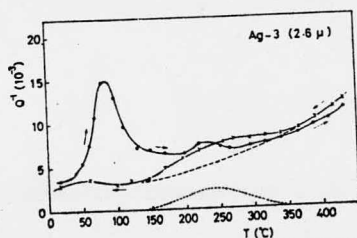


Fig.72 Fricción interna de la película de plata durante el calentamiento. Con una velocidad de calentamiento de  $1.8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . El fijado fué por espacio de 2 h con una temperatura de  $450^{\circ}\text{C}$ .

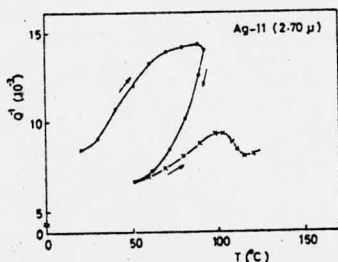


Fig.73 Los cambios irreversibles de la fricción interna de una película de plata. Con una velocidad de calentamiento de  $1.8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

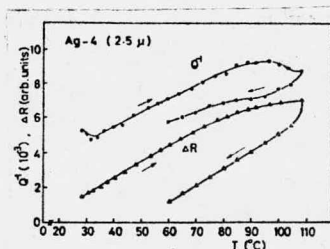


Fig.74 Los cambios irreversibles de la fricción interna y la resistencia, medidos en forma simultánea. Con una velocidad de calentamiento de  $1.7^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

BIBLIOGRAFIA

Vacuum Deposition of Thin Films

Holland L.

Vacuum Metallurgy

R. Bunshah

Metalurgia Especial

Herengel Jean

Metals Handbook

Vol.2

American Society for Metals Park

Thin Solid Films

Vol.24

1974(april)

Thin Solid Films

Vol.35

1975

Thin Solid Films

Vol.34

1976

Uses of Vacuum Systems

Practical of vacuum Systems

1959

Ultrahigh Vacuum and its Applications

Richard W. Roberts

1968

National Symposium of Vacuum Technology

1954