



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**FOTOTRANSFORMACIÓN EN PELÍCULAS DELGADAS
DE WO_3 POR LA TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA
DE LÁSER PULSADO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

CARLOS AUGUSTO OLIVA MONTES DE OCA



**TUTOR(A):
DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN**

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Hoja de datos del jurado.

1. Datos del alumno.
Oliva
Montes de Oca
Carlos Augusto
53 19 45 41
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
099230591
2. Datos del tutor
Dra.
Rosalba
Castañeda
Guzmán
3. Datos del sinodal 1.
Dra.
Catalina Elizabeth
Stern
Forgach
4. Datos del sinodal 2.
Dr.
Marco Antonio
Camacho
López
5. Datos del sinodal 3.
Dr.
Roberto Ysacc
Sato
Berrú
6. Datos del sinodal 4.
Dr.
José Álvaro
Chávez
Carvayar
7. Datos del trabajo escrito.
Fototransformación en películas delgadas de WO_3 por la técnica de fotoacústica de láser.
pulsado.
46 p.
2008

AGRADECIMIENTOS

Esta etapa de mi vida que esta culminando, viene acompañada de nostalgia y alegría, en esta aventura han participado muchas personas, por lo cual espero no dejar de lado a nadie.

A Rubén Oliva Cisneros, gracias por tu fortaleza, tu entrega, tus consejos, tus regaños, por enseñarme a creer en mí cuando más lo necesite. Gracias por ser mi papá.

A Tomasa Montes de Oca Ramírez, te agradezco por ser una gran madre y una mujer de fortaleza inigualable, por dedicar tu vida y tus sueños para tu familia. Por estar en los momentos difíciles y también en los felices. Por ser mi fuente de inspiración para ser una persona integra y alguien de quien siempre estés orgullosa.

A Germán Oliva Montes de Oca, gracias por estar conmigo en las buenas y en las malas, por cuidarme y delatarme, por ser mi cómplice y mi verdugo, por ser un gran hermano.

A mi novia Adriana Cordoba Domínguez, gracias por tu gran apoyo y tu compañía, por inspirarme, por ayudarme y por estar cuando más lo necesito. Gracias por este amor que me nutre y me ayuda a ser persistente y luchador.

A la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, me siento orgulloso de poder trabajar en tu equipo, agradezco tu ayuda, tu paciencia y por mostrarme el apasionante mundo de la investigación. Espero poder seguir aprendiendo de ti.

Al Fis. Jorge Daniel Marroquín de la Rosa, por inspirarme a dedicar mi vida a la física, por mostrarme lo divertida y necesaria que es la ciencia.

Al Fis. Fernando Ontiveros Barrera, por ser mi amigo, por ser un sostén en mi carrera, por trabajar conmigo y por permitirme compartir tu valiosa amistad.

A la Lic. Araceli Núñez, por compartir conocimientos, café de grano y trabajo. Por los libros compartidos y por todo el tiempo que invertiste en mi tesis.

Gracias a todos los que colaboraron en este trabajo de forma directa, a la M. en C. Argelia Pérez Pacheco, por los momentos tan agradables que pasamos en el laboratorio; al M. en C. Alejandro Esparza García; al Dr. Roberto Sato Berrú; al Dr. Tupak García; a la M. en C. Rosa Quispe; al Dr. Martin Sobral; al Dr. Mayo Villagrán; a Dra. Citlali Sánchez; al M. en C. Juan Nieto; al M. en C. Zoilo Ramirez; al Dr. Crescencio Segundo. A todos ellos por aportar ideas, comentarios, sugerencias y por aguantarme.

A mis grandes amigos, Alfredo Cruz, Indira, Angélica, Perla, Barbarita, Areli, Josué, Itzel, Said, "Panelita", Andrés, Huicho, Alfonso y Francisco.

Agradecimientos

Introducción General	1
Capitulo I: Transiciones de Fase	
I.1 Introducción	3
I.2 Simetría de los cristales	3
I.3 Transiciones de fase	5
I.3.1 Transiciones de fase de primer orden	5
I.3.2 Transiciones de fase de segundo orden.....	7
I.4 Bibliografía.....	9
Capitulo II: Características del óxido de Tungsteno	
II.1 Características atómicas y propiedades estructurales	10
II.2 Características Raman	11
II.3 Bibliografía.....	12
Capitulo III: Método de análisis de señales fotoacústicas	
III.1 Introducción	13
III.2 Arreglo experimental	13
III.3 Transductor	14
III.4 La señal fotoacústica	15
III.5 Desarrollo de métodos de análisis para señales fotoacústicas	16
III.5.1 análisis de correlación de las señales fotoacústicas.	17
III.6 Conclusiones	21
III.7 Bibliografía.....	22
Capitulo IV: Películas delgadas	
IV.1 Introducción.....	23
IV.2 Proceso de Sputtering.....	23
IV.3 Bibliografía	25
Capitulo V: Espectroscopia Raman	
V.1 Introducción.....	26
V.2 Dispersión Raman Stokes y anti-Stokes	27
V.3 Bibliografía	29
Capitulo VI: Análisis de resultados experimentales	
VI.1 Introducción.....	30
VI.2 Películas delgadas y perfilometría	30

VI.3 Espectrometría UV-Vis.....	31
VI.4 Espectroscopia Raman para muestras amorfas	32
VI.5 Señales fotoacústicas	33
VI.6 Espectroscopia fotoacústica.....	34
VI.6.1 Muestra S1	34
VI.6.2 Muestra S2.....	36
VI.6.3 Muestra S3.....	37
VI.7 Espectroscopia Raman	38
VI.7.1 Muestra S1	38
VI.7.2 Muestra S2.....	39
VI.7.3 Muestra S3.....	40
VI.8 Bibliografía	43
Conclusiones Generales	44
Perspectivas.....	45
Participación de este trabajo en diferentes actividades científicas.....	46

INTRODUCCIÓN GENERAL

La *técnica fotoacústica de láser pulsado* (PA por sus siglas en inglés, photo acoustics), se basa en la interacción que sufre la materia con luz modulada de un laser, esto es, con radiación electromagnética de baja energía. Cuando hacemos incidir luz modulada sobre un material de prueba, éste absorberá energía en forma de ondas electromagnéticas, lo que provocará que se excite el estado base del material, y esto a su vez, producirá un aumento en el volumen que está siendo irradiado, por causa de los procesos no radiativos. Así, en el proceso de desexcitación no radiativo, el volumen irradiado regresa a su volumen original, provocando una onda de presión dentro del material, que se traduce como una onda acústica. A los procesos de interacción radiación-materia, donde se da una transformación de energía, sin que se involucren procesos químicos, se les designan como procesos fotofísicos.

En 1880 se observó por primera vez el efecto fotoacústico, mientras *Alexander Graham Bell*¹ realizaba experimentos sobre el *fotófono*. En un principio se utilizó esta técnica para estudiar los fenómenos de absorción óptica en gases, en donde se empleó luz monocromática. En épocas más recientes, con el creciente desarrollo de tecnología sobre láseres, se han obtenido mejores resultados en la caracterización de materiales, en una mayor diversidad de muestras, sin importar la composición del estado de agregación.

El presente trabajo, es el resultado de la aplicación de la *técnica de fotoacústica de láser pulsado* para estudiar, *in situ*, los cambios de fase estructurales por efecto de la fluencia (energía por unidad de área) y el umbral de ablación sobre *películas delgadas de trióxido de wolframio o trióxido de tungsteno* (WO_3), haciendo una comparación de los resultados obtenidos con *espectroscopia Raman*.

El creciente interés en el estudio de las películas delgadas de óxidos metálicos debe su auge a toda la aplicación tecnológica en que se ha visto envuelta esta rama de la física. En particular cabe señalar que para obtener soluciones en diversos problemas de *física teórica*, es necesario despreocuparse una de las dimensiones. Las películas delgadas son materiales que presentan esta particularidad.

Existen diferentes tipos de análisis espectroscópicos convencionales. Nuestra inclinación por utilizar la PA se basa en que es una técnica espectroscópica independiente de la naturaleza de la muestra. Además, la señal que obtenemos es de una onda acústica, mientras que la excitación la ocasionamos con una onda de radiación electromagnética, lo que favorece la relación señal a ruido, y hace que la detección se vuelva muy eficiente y libre de ruido.

Uno de los factores que interviene en las señales fotoacústicas es, el acoplamiento mecánico directo entre el transductor PZT (micrófono) y la muestra. Así, la onda acústica se relaciona con el volumen de expansión térmica ΔV_{th} y el volumen irradiado V_0 por la cual se crea la *señal fotoacústica*. La expansión del material se da por un aumento de la temperatura local donde

¹ A. G. Bell "On the production and reproduction of sound by light", *Am. J. Sci.*, Third Series, vol. XX, n°118, Oct. 1880, pp. 305- 324.

incide la radiación, después de la desexcitación, que se logra en un tiempo muy corto. Para el caso anisotrópico tenemos que:

$$\Delta V_{th} = \frac{\beta}{C_p \rho} H$$

donde β es el coeficiente de expansión volumétrico, C_p es el calor específico a presión constante, ρ es la densidad y H es el calor depositado en el volumen V_0 . Esta expansión crea una onda de presión que se desplaza hacia el interior a la velocidad del sonido. Ya que la señal eléctrica generada en el transductor es proporcional a la presión, tenemos:

$$PA_{signal} = K \frac{\beta}{C_p \rho} (1 - 10^{-A}) E_0$$

Donde A es la absorbancia óptica de la muestra, E_0 es la energía del pulso láser, y K es una constante instrumental. El volumen excitado regresa a su temperatura inicial, lo cual nos lleva a un regreso a su volumen inicial y esto produce una onda de presión en la muestra, que viaja a la velocidad del sonido característica del material en cuestión; ésta es detectada en el transductor piezoeléctrico, el cual genera una señal eléctrica. La interacción entre el haz del láser y el sistema produce una señal fotoacústica $PA(t, X_i)$, donde t indica el tamaño de la señal temporal, y X_i es el parámetro considerado para tal experimento.

Para este experimento X_i es la energía de incidencia, o la fluencia. Cada una de las señales obtenidas, puede manipularse matemáticamente para extraer la información física más importante del perfil temporal de la presión acústica, que depende de las propiedades espaciales y las características microscópicas de la región de interacción. Por lo tanto, este método experimental puede ser capaz de detectar cambios estructurales en la materia, como consecuencia de la interacción entre el haz de láser pulsado y la muestra.

En esta investigación, se usó el *método fotoacústico* para seguir las transiciones en fase que ocurren durante la incidencia de energía sobre nuestra muestra, así como el umbral de ablación, en base a la correlación entre señales acústicas. El análisis realizado, involucra dos tipos de correlación, el primero (*método estándar*) compara una función $PA(t, X_1)$ con las funciones $PA(t, X_i)$ donde $i=2,3,4,\dots$.

El segundo (*análisis de estabilidad*) compara funciones sucesivas $PA(t, X_i)$ con $PA(t, X_{i+1})$, este análisis revelará los cambios que ocurren en el espécimen en el intervalo $(X_{i+1}-X_i)$. Sea R la correlación entre el par de señales. Si $R=1$, significa que el material no sufre cambios, es decir, las funciones son idénticas. Pero si R es menor que 1, entonces el material está cambiando. El análisis de estabilidad, resulta muy sensible a los cambios locales que ocurren en el material. Este estudio hace evidente el corrimiento de fase entre diferentes señales fotoacústicas y da poco énfasis a la amplitud de la señal.

TRANSICIONES DE FASE

1.1 Introducción

Todos los cuerpos están formados por átomos, los cuales forman arreglos que interactúan entre sí. Las interacciones de estos átomos, son las responsables de crear las propiedades térmicas, mecánicas, electromagnéticas y ópticas de los materiales; cuando los átomos forman arreglos periódicos en un espacio tridimensional que tiene una repetición infinita (teóricamente), decimos entonces, que estamos, ante un cristal. La forma en que ocurre esta repetición es a lo que se conoce como simetría del arreglo.^{1,2}

Se puede describir la estructura de todos los cristales en términos de una red, como un grupo de átomos unidos en cada punto de la misma, de forma tal, que cada uno de los puntos tiene alrededores idénticos. Existen solamente catorce formas de colocar puntos en el espacio tridimensional que cumplan con el requisito de tener alrededores idénticos. Esto fue demostrado en 1848 por *Bravais** y se conocen como redes de Bravais. La red actúa como marco de referencia para describir la estructura cristalina.

Un cristal ideal se compone de átomos arreglados en una red y definidos por 3 vectores de traslación, **a**, **b**, **c** unitarios y no coplanares. Estos vectores generalmente se colocan sobre los ejes de referencia y se manejan como ejes cristalográficos como lo muestra la figura 1. Los vectores **a**, **b**, **c**, definen la red directa y cualquier punto de esta puede ser representado por una combinación lineal de los vectores base; es decir $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, donde n_1, n_2, n_3 son números enteros en el intervalo $(-\infty, +\infty)$, incluyendo el cero.²

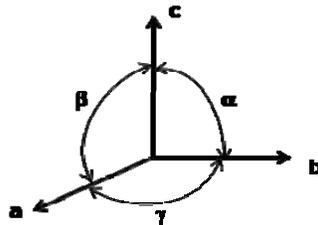


Figura 1. Ejes cristalográficos.

Los átomos que forman la red cristalina pueden agruparse en planos conocidos como planos cristalinos. La necesidad de identificar planos y/o direcciones cristalográficas es porque podemos describir sus propiedades físicas específicas con mayor facilidad³.

1.2 Simetría de los cristales

Los cristales pueden clasificarse en 32 grupos puntuales de acuerdo a su simetría cristalográfica, estos grupos puntuales se pueden dividir en 2 grupos, uno con un centro de simetría y otro sin un centro de simetría. Los cristales que poseen centro de simetría no son

polares. En cambio los cristales que no tienen centro de simetría, son cristales polares, es decir pueden exhibir polarización espontánea neta.²

Los 32 grupos puntuales (segunda columna de la tabla I) se agrupan en diversos sistemas cristalinos por la presencia de determinada combinación de ejes, por lo cual se le podría llamar la *característica simétrica* del sistema. Los grupos puntuales pueden asociarse para formar con ellos una primera clasificación, los siete sistemas cristalinos, columna de la derecha en la tabla I, ésta es la más gruesa clasificación de los cristales y cada sistema cristalino está gobernado por la presencia o ausencia de simetrías en su estructura.³

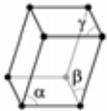
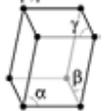
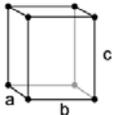
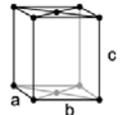
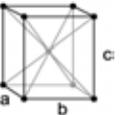
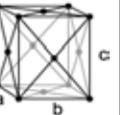
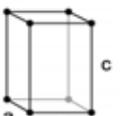
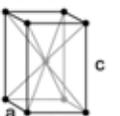
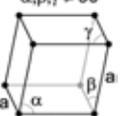
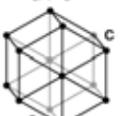
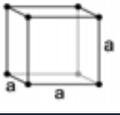
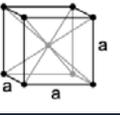
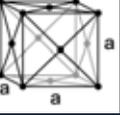
Estructura cristalina	Redes de Bravais				Grupos puntuales
Triclínico	P				1, $\bar{1}$
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 				
Monoclínico	P	C			2, m, 2/m
	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 			
Ortorrómbico	P	C	I	F	222, mm2, mmm
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	
Tetragonal	P		I		4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, $4/m^2/m^2/m$
	$a \neq c$ 		$a \neq c$ 		
Romboédrico (Trigonal)	P				3, $\bar{3}$, 32, 3m, 3m
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 				
Hexagonal	P				$\bar{6}$, 6, 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}m2$, $6/m^2/m^2/m$
	$a \neq c$ 				
Cúbico	P		I	F	23, m3, 432, $\bar{4}3m$, m3m
					

Tabla I. Grupos puntuales de los siete sistemas cristalinos y sus estructuras.⁴

Solamente se requieren de siete diferentes tipos de celdas, las cuales se mencionan en la columna de la izquierda de la tabla I, para describir todas las posibles redes cristalinas. Sin embargo, también definimos la posición en la celda de los átomos que forman el cristal, para esto utilizamos la siguiente notación: P: *Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo*. F: *Celda centrada en las caras, que tiene puntos reticulares en las caras, además de en los vértices*. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B o C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares. I: *Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices*. C: *Primitiva con ejes iguales y ángulos iguales ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices*.

Estas 7 formas de celdas unitarias, independientes entre sí, constituyen lo que se conoce como *siete sistemas cristalinos*. Tomando estas 7 celdas unitarias como base e introduciendo las variantes apropiadas, como colocar un átomo en el centro de una celda, se obtienen las 14 redes de Bravais.^{2,4}

1.3 Transiciones de fase

Normalmente cuando pensamos en una transición de fase, automáticamente imaginamos sistemas *sólidos, líquidos ó gaseosos*. Sin embargo, la naturaleza nos ha demostrado, basándose en la física y la química, que existe una amplia gama de fases, como son: *la superconductividad, la superfluidez, el orden magnético y eléctrico, plasmas*, etc. Gracias a esto, el estudio de las transiciones de fase ha cobrado un gran auge en la actualidad, pues existen todavía muchas cuestiones por entender y explicar. La mayoría de los materiales sólidos pueden existir en una fase cristalina, la cual es estable para un cierto intervalo de temperatura y presión.

Las transiciones de una fase a otra, vienen acompañadas de un cambio en el volumen y la entropía de todo el sistema. Esto trae consigo un cambio en la estructura del material y por lo tanto en su simetría. Las transiciones de fase se pueden clasificar en dos tipos: de primer y segundo orden; Las transiciones de primer orden están caracterizadas por la existencia de un calor latente en la transición y un cambio abrupto del parámetro de orden. En una transición de segundo orden, el parámetro de orden varía continuamente y no hay calor latente.⁵

1.3.1 Transiciones de fase de primer orden

Todos los estados de equilibrio, de cualquier sistema de una componente, pueden ser representados por un diagrama de fases, eligiendo dos variables termodinámicas independientes. Un punto en este diagrama representa a una u otra fase o a la coexistencia de dos o más fases. En la figura 2 (a) se muestra un diagrama de Presión vs. Temperatura (P vs. T) de un equilibrio de fase típico de sólido-líquido-gas. Las líneas visualizadas corresponden a las transiciones que separan a las diferentes fases.

Otra perspectiva se puede ver en la figura 2 (b) donde el diagrama está en función de la presión y del volumen (P vs. V). En este esquema, podemos observar una zona de color gris, representando la coexistencia de las fases. En una transición a temperatura constante (línea puntada en figura 2 (b), en la zona de coexistencia, V cambia su valor en una fase al valor

correspondiente en la otra fase a una presión constante. El equilibrio entre dos fases no implica que la temperatura y presión de ambas sean las mismas, pero sí la igualdad de los potenciales químicos.⁶

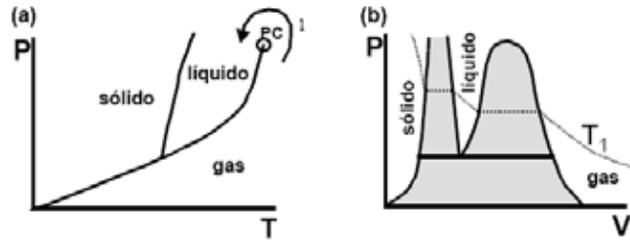


Figura 2. Diagramas de equilibrio. a) P vs T , b) P vs V , la línea punteada representa una isoterma.

Cerca del punto crítico tanto el líquido como el gas, tienen simetría traslacional y rotacional completas. Esto lo podemos ver por la existencia de este punto en la línea de equilibrio líquido-gas, que nos muestra la posibilidad de pasar de una fase a otra, rodeando este punto, sin cruzar la línea de transición (línea 1 indicada en el diagrama P vs. T de la figura 2). A pesar de la gran similitud que muestran las dos fases, son fácilmente distinguibles, ya que la densidad para cada lado de la línea de transición es diferente. Para el caso de la transición líquido-sólido, esta diferencia es notable, ya que las dos fases son diferentes cualitativamente, entre sí.

El sólido, normalmente, presenta una fase menos simétrica ya que no es ni isotrópica ni homogénea, como sucede en la fase líquida. La transición del líquido al cristal rompe la simetría del líquido, por lo cual es usual referirse a un sólido como una fase con alguna simetría rota. En este caso no hay un punto crítico que permita pasar de una a otra fase sin cruzar una línea de equilibrio. Las curvas de transición de fase están completamente determinadas por las propiedades de las fases a un lado y al otro de la curva. En una transición de primer orden, la pendiente de la curva P vs. T puede ser calculada a partir de las condiciones de equilibrio de fases y de relaciones termodinámicas sencillas, dando como resultado la conocida relación de Clausius-Clapeyron.⁶

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{l}{T\delta v} \quad (1)$$

En esta ecuación s_i y v_i son la entropía y volumen molar ($s = S/N$ y $v = V/N$); en la fase i y l es el calor latente de la transición, es decir, es la energía que el sistema va a absorber o entregar cuando ocurre la transición de fase. En general, la curva $P(T)$ tiene pendiente positiva (ver figura 2), esto quiere decir que el signo del cambio de volumen es igual al signo del cambio de entropía. El caso más familiar en que no se presenta este comportamiento es el del agua, en el que el sólido es menos denso que el líquido y por lo tanto, la línea de fusión tiene pendiente negativa.⁷

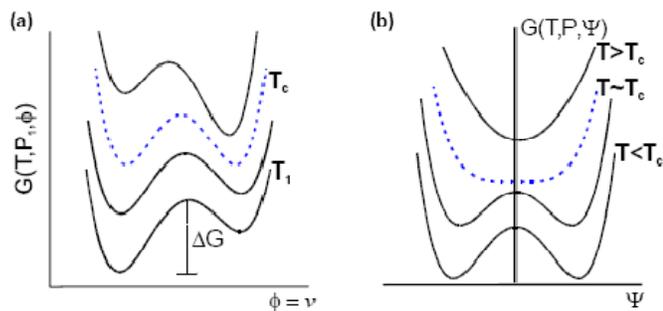


Figura 3. Esquema de la variación de la energía libre de Gibbs para diferentes temperaturas: (a) transición de primer orden en función de v , (b) transición de segundo orden en función del parámetro de orden genérico Ψ . T_c corresponde a la temperatura de transición de fase.

La energía libre de un sistema se puede escribir en función de P , T y un parámetro Φ que puede ser, por ejemplo, el volumen molar o la densidad. A una temperatura T_1 y presión P_1 el estado de equilibrio del sistema está determinado por el valor de Φ que minimiza de la energía libre $G(T_1, P_1, \Phi)$. En la figura. 3(a) se ejemplifica esquemáticamente cómo cambia el mínimo de energía libre al cambiar la temperatura en una transición de primer orden. Para $T = T_1$ el estado de equilibrio corresponde a la fase con volumen molar menor (fase 1). La probabilidad de que el sistema pase de la fase 1 a la fase 2, por medio de pequeñas fluctuaciones, está dada por $e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$ donde ΔG es la diferencia entre la energía del sistema en la fase 1 y la energía en el máximo que separa los dos mínimos (ver figura. 3(a)). En la temperatura de transición de fase, T_c , la energía libre en los dos mínimos es la misma.⁷

Para este tipo de transiciones de fase, podemos sobre-calentar o sobre-enfriar el sistema en una dada fase. Esto significa que, si a partir de T_1 , la temperatura se aumenta lentamente hasta una temperatura mayor que T_c es posible que el sistema permanezca en la fase 1. Con estas condiciones podemos decir que el sistema se encuentra en un estado metaestable. Allí, una fluctuación provocará que el sistema encuentre el mínimo real de la energía libre correspondiente a esa temperatura induciendo la transición a la fase 2. En el caso de la transición líquido-sólido del agua el tiempo que tarda el sistema en encontrar el verdadero mínimo es observable y es por eso que podemos tener agua a una temperatura menor que 0°C , es decir, sobre-enfriada, sin llegar a la transición sólida.

1.3.2 Transiciones de fase de segundo orden

Dado que el parámetro de orden se anula en forma continua en una transición de fase de segundo orden, éste puede tomar valores tan pequeños como uno quiera cuando $T \rightarrow T_c$. En 1937 L. Landau⁸ desarrolló una teoría basada en la expansión de la energía libre en potencias del parámetro de orden Ψ , para describir el comportamiento de un sistema en las cercanías de una transición de este tipo. Para un sistema homogéneo la idea de Landau se expresa, matemáticamente, de la siguiente forma 1:

$$G(P, T, \Psi) = G_0(P, T) + \alpha(P, T)\Psi^2 + \frac{1}{2}\beta(P, T)\Psi^4 + \dots \quad (2)$$

En el desarrollo en serie, se han descartado los términos impares dado que la energía libre no depende del signo del parámetro de orden. Los valores de Ψ que minimizan la energía libre son:

$$\Psi^2(P, T) = -\frac{\alpha(P, T)}{\beta(P, T)} \quad \text{y} \quad \Psi^2(P, T) = 0 \quad (3)$$

Los coeficientes $\alpha(P, T)$ y $\beta(P, T)$ deben ser tales que se cumplan los requisitos para el comportamiento del parámetro de orden en la transición de fase, es decir Ψ es no nulo y real para $T < T_c$ y nulo para $T > T_c$. Entonces, desarrollando en potencias de $T - T_c$ hasta primer orden, es decir,

$$\alpha(P, T) = \alpha_0(P) + \alpha_1(P)(T - T_c) \quad (4)$$

$$\beta(P, T) = b_0(P) + \beta_1(P)(T - T_c) \quad (5)$$

debe valer que $\alpha_0(P) = 0$, $\alpha_1(P) \neq 0$ y $b_0(P) \neq 0$. Finalmente, la energía libre se puede escribir como:

$$G(P, T, \Psi) = G_0(P, T) + \alpha_1(P)(T - T_c)\Psi^2 + \frac{b_1(P)}{2}\Psi^4 + \dots \quad (6)$$

A partir de la expresión (6), es posible calcular el calor específico y la entropía en cada una de las fases. De esta manera, es fácil darnos cuenta que, en la transición de fase descrita por esta teoría, la entropía es continua (no hay calor latente) y el calor específico presenta una discontinuidad finita en ese punto. Una característica importante de este tipo de transiciones de fase, que no es tenida en cuenta en la teoría de *Landau*, es que las propiedades físicas están dominadas por fluctuaciones en las cercanías de la transición. Por lo tanto, la teoría es aplicable siempre que se esté fuera de la zona dominada por fluctuaciones y suficientemente cerca de T_c como para que sea válido el desarrollo en serie.

Teniendo en cuenta la ecuación anterior, la energía libre como función de Ψ en una transición de segundo orden tiene un comportamiento con T , como se muestra en la figura 3(b). A temperaturas bajas, $T < T_c$. La energía libre tiene dos mínimos simétricos con respecto a $\Psi = 0$. El estado de equilibrio del sistema está determinado por el valor de Ψ que minimiza la energía libre. En este caso, el hecho que haya dos valores de Ψ que cumplen este requisito indica que hay dos estados degenerados. Al aumentar T los mínimos de energía libre se encuentran para valores de Ψ cada vez más cercanos a 0 hasta que en $T = T_c$ hay un único mínimo, $\Psi = 0$.

Cabe mencionar que, a pesar de que el parámetro de orden varía continuamente en una transición de segundo orden, en el momento de la transición de fase hay un cambio de simetría que permite indicar de forma única en que fase está el sistema. Este cambio de simetría no tiene que estar necesariamente asociado a una redistribución de átomos en el material. Por ejemplo, en el caso de la transición superconductor, el cambio de simetría está relacionado con la formación de pares de *Cooper*, es decir, con la aparición de un estado electrónico diferente.⁸

I.4 Bibliografía

1. B. A. Strukov y A. P. Levanyuk, *"Principios de ferroelectricidad"*. 1ª ed (Traducción) Ed. De la Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España. 1984. Pág. 11
2. A. Huanosta Gutiérrez, *"Temperatura de transición ferroelectrica obtenida por efecto fotoacústico; la fenomenología involucrada"*, Tesis de Licenciatura, UNAM. 2007. Pág. 8-11.
3. Notas del curso de difracción, Alfonso Huanosta Tera. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. México. 2007.
4. http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice
5. D. L. Goodstein "States of Matter", Prentice Hall 1975. P. M. Chaikin
6. H. B. Callen "Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics". New York, Willey, 1986 (2da Ed.).
7. M. A. Menghini, *"Transición de fase líquido-sólido de vórtices de primer orden con y sin cambio de simetría"*. Tesis de Doctorado, Instituto Balseiro, 2003
8. L. D. Landau, E. M. Lifshitz; *"Física Estadística. Vol. 5 del Curso de Física Teórica"*. Academia de Ciencias, U.R.S.S. Editorial Reverté, S.A. 1964 (2da ed.) Cap.14

CARACTERÍSTICAS DEL ÓXIDO DE TUNGSTENO

II.1 Características atómicas y propiedades estructurales

La configuración del WO_3 consiste de 256 átomos de los cuales 192 son átomos de oxígeno y 64 átomos de wolframio ó tungsteno).¹ El óxido de tungsteno presenta una estructura tipo perovskita cúbica donde cada esquina comparte un octaedro WO_6 , con un átomo de tungsteno en el centro de cada octaedro como se observa en la figura 1; este material muestra 5 transiciones de fase en un rango de temperatura que va desde -180°C y 900°C .²

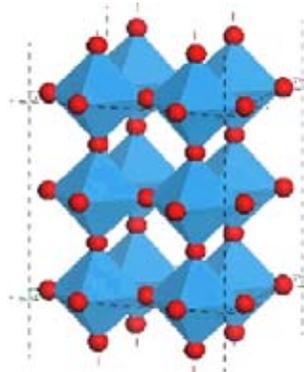


Fig. 1. Estructura tetragonal de la fase cúbica del WO_3 . El Tungsteno se encuentra en el interior de la celda.

El óxido de tungsteno presenta varias fases cristalinas al someterlo a tratamientos térmicos, las cuales pueden apreciarse en la tabla 1.

Fase	Simetría	Grupo espacial	Número de coordinación (Z)	Rango Temp. ($^\circ\text{C}$)
$\alpha\text{-WO}_3$	Tetragonal	P4/nmm	2	740 a 900
$\beta\text{-WO}_3$	Ortorrómbica	Pmnb	8	330 a 740
$\gamma\text{-WO}_3$	Monoclínica	P2 ₁ /n	8	20 a 330
$\delta\text{-WO}_3$	Triclínica	PI	8	-40 a 20
$\epsilon\text{-WO}_3$	Monoclínica	Pc	4	-273 a -40

Tabla 1. Algunas características de las diversas fases del WO_3 .

El trióxido de tungsteno pertenece al grupo de los materiales electrocromicos, los cuales fueron descubiertos en 1969 por S. K. Deb. Estos materiales presentan cambios en sus propiedades ópticas, reversibles ó persistentes cuando son sometidos a la acción de un voltaje.³ Las películas delgadas de estos materiales tienen una gran variedad de aplicaciones en optoelectrónica, microelectrónica, catálisis selectiva e ingeniería ambiental. En general el WO_3 es un material muy complicado de estudiar respecto a su estructura cristalina y su estabilidad

térmica, ya que presenta, por la pureza y las deficiencias de oxígeno, una gran cantidad de estructuras, como son: monoclinica, triclínica, tetragonal, ortorrómbica, cúbica y hexagonal.⁴

II.2 Características Raman

En la literatura podemos encontrar reportadas las siguientes temperaturas para las transiciones de fase. A 480°C se ha reportado la transición monoclinica-ortorrómbica. Para una temperatura de 740°C se presenta la transición ortorrómbica-tetragonal. La primera transición de este material, que se encuentra por encima de los 0°C se observa entre la fase triclínica y la fase monoclinica (δ -WO₃ - γ -WO₃) esta reportada alrededor de los 200°C.⁵

Diversos investigadores han reportado el análisis de la espectroscopia Raman, para las diversas fases de las películas delgadas de WO₃^{4,6-10}, así también, para el material en bulto¹¹; en la figura 2 se muestra un espectro Raman típico, para una película delgada de WO₃, depositada sobre un sustrato de Silicio (Si), por la técnica de Depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés).³

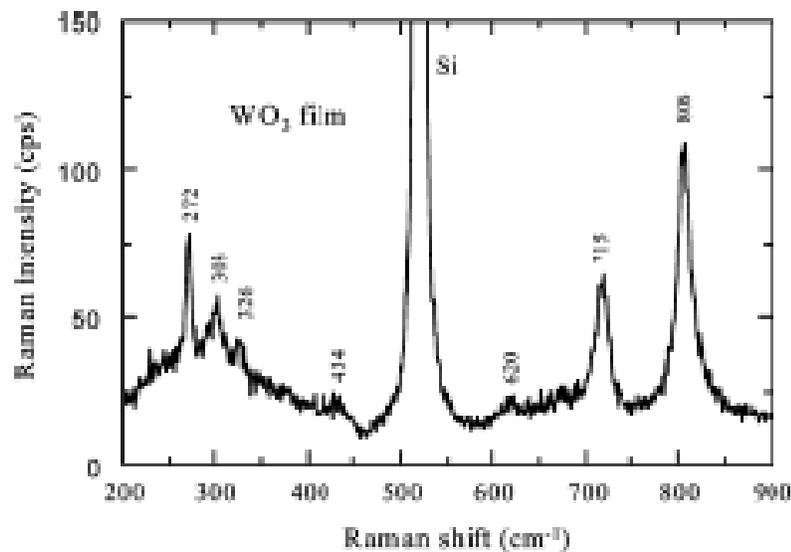


Fig. 2. Espectro Raman de una película delgada de WO₃.

Del espectro de la figura dos, podemos observar dos regiones notablemente marcadas por la separación del pico que se encuentra en 520 cm⁻¹, que corresponde a la vibración de los fonones del sustrato de Si; también al sustrato se relacionan los picos que se sitúan sobre 434 cm⁻¹ y 620 cm⁻¹. Los picos que se observan en 272 y 326 cm⁻¹ son asignados a una distorsión de la vibración δ (W⁶⁺-O). El pico que se presenta en 303 cm⁻¹ esta asociado con el silicio. Del mismo modo, la intensidad de los picos observados en la región de alta frecuencia en 715 y 806 cm⁻¹ son asignados al estiramiento de la vibración ν (W⁶⁺-O).^{3,11,12} Diversos autores^{3,5,11-13} reportan que estos picos son característicos de la fase monoclinica γ -WO₃ ó m-WO₃.

II.3 Bibliografía

1. L. A. Lugovskaya, L. A. Aleshina, G. M. Kalibaeva, A. D. Fofanov; *Acta Cryst.* **2002**, B58, 576-586.
2. E. Salje, *Acta Cryst.* **1975**, A31, 360.
3. S. K. Deb, *Appl. Opt.*, Suppl. 3, **1969**, 192.
4. C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, U. Becker; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 10430-10435.
5. E. Salje, K. Viswanathan; *Acta Cryst.* **1975**, A31, 356.
6. U. Opara Krašovec, *et al.* / *Electrochimica Acta* **46**, **2001**, 1921-1929
7. G.J. Fang *et al.*: Preparation and Electrochromic Properties of Nanocrystalline WO₃ Films. *Phys. Stat. Sol. (a)* **184**, No. 1 (**2001**)
8. S.-H. Lee *et al.* / *Electrochimica Acta* **46**, **2001**, 1995-1999.
9. K.J. Lethy, et al., Structural, optical and morphological studies on laser ablated nanostructured WO₃ thin films, *Appl. Surf. Sci.* (**2007**), doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.068
10. T. Nanba, Y. Nishiyama, and I. Yasui: Structural study of amorphous WO₃ thin films; *J. Mater. Res.*, Vol. 6, No. 6, Jun **1991**
11. Picquart *et al.* Gelation of WO₃; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **18**, 199-206, **2000**
12. Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10639.
13. Lee, S.-H.; Choeng, H. M.; Zhang, J.-G.; Mascarenhas, A.; Benson, D. K.; Deb, S. K. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 242.
14. Haro-Poniatowski, E.; Jounnae, M.; Morhange, J. F.; Julien, C.; Diamant, R.; Fernandez-Guasti, M.; Fuentes, G. A.; Alonso, J. C. *Appl. Surf. Sci.* *127-129*, **1998**, 674-678.

MÉTODO DE ANÁLISIS DE SEÑALES FOTOACÚSTICAS

III.1 Introducción

Numerosos estudios se han enfocado en tratar de determinar las relaciones posibles entre dos o más conjuntos de datos. Estas relaciones generalmente son lineales y se encuentran en términos de una función de correlación o de su transformada de Fourier, esta última es a lo que llamamos, *densidad espectral*.

La correlación y la densidad espectral proporcionan básicamente la misma información, pero desde un punto de vista histórico, evolucionaron de forma distinta. La función de correlación es producto de la matemática y la estadística, mientras que la densidad espectral se desarrolló más directamente como una herramienta de la ingeniería.¹

En este tratado, se describirá de forma breve y concisa, el arreglo experimental utilizado, así como algunos detalles técnicos de la instrumentación requerida; también se explicaran los métodos de análisis utilizados para las señales fotoacústicas, obtenidos durante la transición de fase *in situ*, por efecto de la energía, de las películas delgadas de óxido de wolframio (WO_3).

III.2 Arreglo experimental

A continuación se describe el diseño experimental empleado para la realización del presente trabajo así como de las diferentes partes de la instrumentación asociadas.

En la *figura 1*, se muestra el esquema del diseño experimental empleado para la detección fotoacústica. Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado Nd:YAG, modelo Surelite I de la marca Continuum, operando a una frecuencia de 10 Hz, con una longitud de onda de 355nm, el ancho del pulso es de 7 ns. y el haz tiene un radio que variamos dependiendo del experimento entre 1mm y 2mm, lo que se logra usando diversos obturadores en distintas posiciones del experimento.

La energía de incidencia sobre la película la podemos controlar utilizando un atenuador de alta energía (modelo 934-10 de Newport); el cual se coloca entre el láser y el medidor de energía. Para medir la energía que presenta el haz láser, utilizamos un Radiómetro RJ 7620 de la marca Laser Precision Corp., con un rango de medición que va desde los nanoJoules hasta los Joules. La muestra fue adherida con pegamento comercial (kola loca) a un detector acústico, el cual es un piezoeléctrico PZT que tiene una frecuencia de resonancia de 240 kHz. La señal fotoacústica es registrada en un osciloscopio digital de 500MHz de la marca Tektronix modelo TD5052B, y el disparo (trigger) se logra a través de un fotodiodo rápido colocado cerca del haz láser.

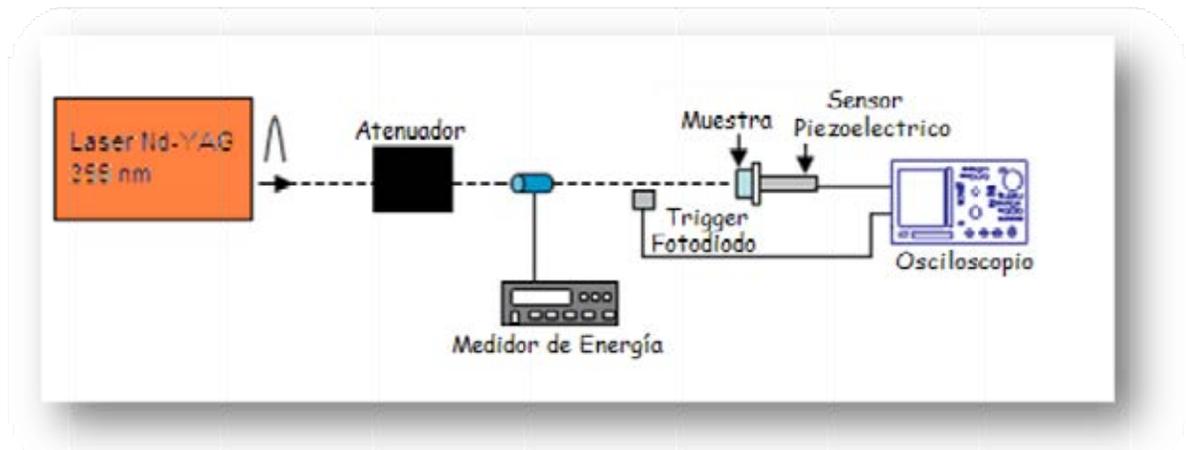


Figura 1. Esquema del montaje experimental utilizado para la medición de la fototransformación de las películas delgadas de WO_3 .

III.3 Transductor

Podemos encontrar diversos dispositivos que nos permiten detectar las ondas mecánicas generadas por procesos de tipo fototérmico; dichos dispositivos se pueden clasificar como: sensores de temperatura (materiales piroeléctricos), sensores de índice de refracción (asociados al fenómeno de lente térmica) y sensores de presión (materiales piezoeléctricos, micrófonos de condensador y de electrete).

Los sensores hechos con materiales piezoeléctricos, muestran una alta eficiencia en el acoplamiento de impedancias acústicas ultrasónicas, especialmente en sólidos y líquidos, de ahí que un transductor de este tipo sea el empleado en la parte experimental del presente trabajo, pues además se ha probado que es el más apropiado a la detección fotoacústica en modo pulsado. El transductor utilizado en la detección fotoacústica es un PZT, basado en el diseño de Patel y Tam². Sobre la base de este modelo se utilizó el transductor mostrado en la *Figura 2*.

La piezoelectricidad (del griego *piezein*, "estrujar o apretar") es un fenómeno presentado por determinados cristales naturales o sintéticos, que al ser sometidos a un efecto de compresión o de un cizallamiento, disocia los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas, por lo cual adquiere una polarización eléctrica en su masa; esto hace que aparezca una diferencia de potencial y cargas eléctricas en sus superficies enfrentadas.

El PZT es una cerámica cilíndrica de 3 mm. de diámetro y 4 mm. de longitud, con sus dos caras plateadas, cuya frecuencia de resonancia se encuentra en los 240 KHz. El cilindro del PZT se encuentra firmemente montado dentro de una carcasa de acero inoxidable. La tapa de la carcasa sirve como diafragma acústico, tiene un milímetro de espesor, y sus caras interior y exterior están pulidas para asegurar un buen acoplamiento de interfases. Las caras del PZT se conectan, por un lado, a la base de la carcasa de acero inoxidable, a través de una delgada capa de grasa, ésta asegura un buen acoplamiento acústico y elimina posibles interfaces de aire.

Por el otro lado, se conecta a través de un bloque de plomo bien pulido, que a su vez está montado sobre un soporte de cobre soldado a un resorte. El plomo amortigua las ondas sonoras y evita la reflexión acústica en la interfase con el diafragma y la montura de cobre, evitando así posibles

deformaciones a la señal de interés. Finalmente, el resorte se suelda a un conector tipo BCN. La función del resorte es importante, porque empujando fuertemente se logra un acoplamiento mecánico eficiente entre las superficies. La experiencia sugiere usar grasa de silicio entre estas superficies, mejorando aun más el acoplamiento mecánico y acústico³.

Por último, el micrófono se conecta al osciloscopio digital Tektronix TD5052B mediante un cable de BNC. Este osciloscopio permite la adquisición y promediación de un grado de señales en sincronía con cada pulso de excitación.

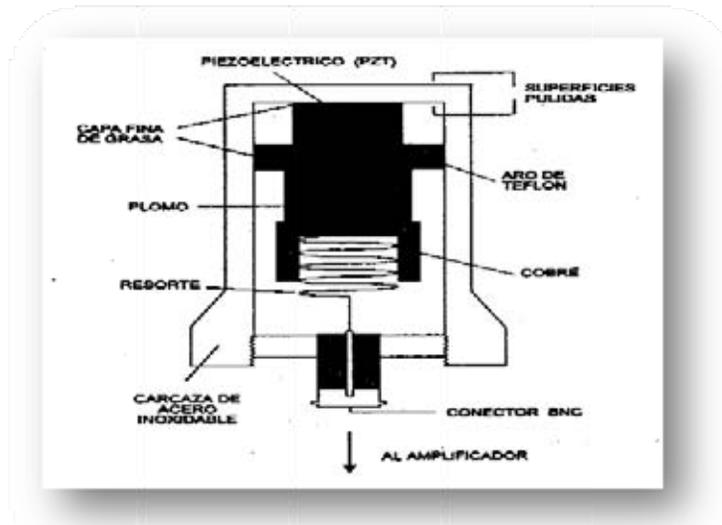


Figura 2. Diseño del detector fotoacústico (PZT).

III.4 La señal fotoacústica

Las señales acústicas generadas en la muestra, se transmiten a través del sustrato en forma de ondas transversales, longitudinales y como ondas acústicas superficiales. Las ondas longitudinales llegan primero ya que viajan en la dirección de la energía de excitación, por lo tanto es fácil distinguirlas. Las ondas de superficie llegan mucho tiempo después (ordenes de magnitud), por lo mismo también es fácil caracterizarlas. Las ondas transversales, llegan casi inmediatamente después de las longitudinales, así la señal fotoacústica será la suma de ambas. Dichas señales se visualizan en el osciloscopio, como curvas de voltaje vs. tiempo, cuya escala temporal comprende de 0 a 500 μ s (la frecuencia de resonancia del PZT se encuentra en los 240 KHz), y una escala de voltaje del orden de -5 a 5 mV, (sin necesidad de amplificar, es decir las señales tenían magnitudes mayores a 1 mV, escala mínima del osciloscopio sin utilizar el Zoom). En la *Figura 3*, se muestra una curva típica de la señal fotoacústica para una película delgada. El primer pico corresponde a la señal acústica longitudinal. La onda acústica transversal que arribó solo unos cuantos microsegundos después, se encuentra enmascarada por la onda longitudinal y por los picos subsecuentes que se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y del PZT.

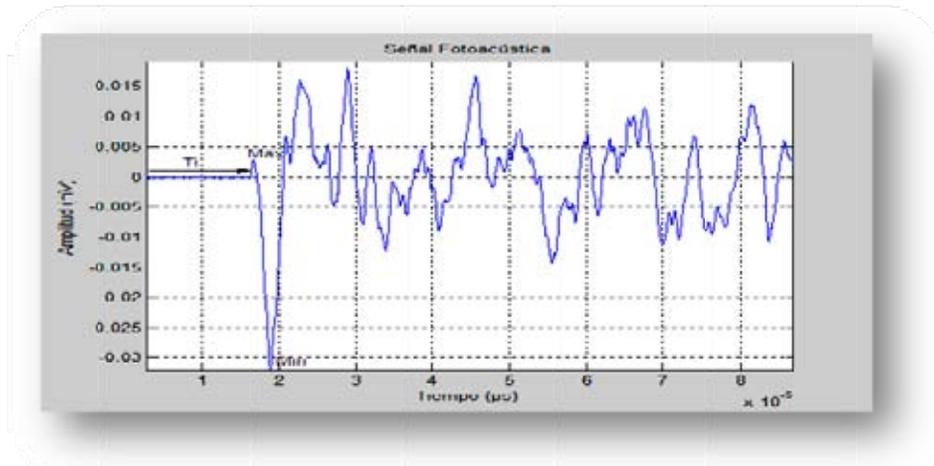


Figura 3. Señal Fotoacústica. T_i = tiempo de arribo, $p-p$ = pico a pico, $Max.$ = 1er. pico, $Min.$ = 1er mínimo.

En la literatura^{4,5}, se reporta únicamente el análisis de las variaciones del primer pico de la señal fotoacústica. Se sabe que la señal monitoreada tiende a decaer, mostrando los rebotes entre las caras del espécimen, y los rebotes entre las caras del PZT (muy atenuadas por el diseño del sensor).

Cabe mencionar que todas las mediciones que se obtuvieron para esta tesis, son un promedio de las señales obtenidas; este es un proceso muy sencillo, ya que el osciloscopio presenta una función que nos permite promediar de forma automática. Esto lo hacemos con el fin de reducir el ruido en las señales.

III.5 Desarrollo de Métodos de Análisis para señales fotoacústicas

Se han desarrollado anteriormente diversos trabajos relacionados con el análisis de la señal fotoacústica. El cuerpo de este análisis, depende de los parámetros relacionados con la señal fotoacústica, así como del tipo de dispositivo experimental empleado. Estos parámetros son: *el tiempo de arribo, el nivel del primer máximo o del primer mínimo, el ancho de los picos, la señal pico-pico, y las posibles combinaciones entre ellos.*

En casi todos los trabajos presentados en la literatura⁶, el análisis que realizan gira en torno a las variaciones del nivel del primer máximo o primer mínimo de la señal. Esto refiere que los cambios corresponden a las variaciones de la señal longitudinal, generada en la superficie del material de prueba. Un análisis comparativo, entre las variaciones del primer máximo y primer mínimo, no mostró diferencias apreciables, así como tampoco en el análisis pico-pico; aunque mostraba un ligero corrimiento, tampoco mostraba cambios substanciales. Por lo mismo, los primeros análisis se llevaron a cabo utilizando alguno de estos tres parámetros descritos, utilizándolos indistintamente.

En otro tipo de análisis, arriba mencionado, intervenía el tiempo de arribo de la señal fotoacústica o el ancho de los picos. Sin embargo, ambos se descartaron por ser poco precisos y difíciles de determinar. Así mismo, se excluyeron las combinaciones donde estos parámetros intervenían.

Uno de los análisis que demostró tener una buena sensibilidad para detectar las transiciones de fase en materiales, fue el que realizó un análisis promedio de la señal total. Este análisis se obtiene de promediar la señal después de elevarla al cuadrado (*análisis RMS*). En este análisis se consideran los rebotes de la señal acústica entre las caras de las diferentes interfaces que componen el sistema, es decir, muestra, varilla, y transductor, por tanto, permite determinar las transiciones de fase con alta sensibilidad, sin perder generalidad, pues incluye las variaciones en el nivel de todos los picos e incluso las variaciones de los anchos de los picos.^{7,8,9,10}

Pero, la experiencia indicaba que las transiciones de fase estaban asociadas a cambios en los tiempos de arribo (cambio en la velocidad del sonido), al cambio en los anchos de los picos y muy fuertemente a los corrimientos de fase que se presentaban de una temperatura a otra cuando el material estaba cambiando. En algunos casos, las señales se invertían 180°. Además era claro que para determinar la transición, el nivel de la señal importaba poco.

Por lo mismo se buscó una técnica de análisis que fuera más sensible a los cambios de fase. Se propuso utilizar el *análisis de correlación*. Las funciones de correlación permiten obtener esta sensibilidad, además de omitir la parte de la señal que esta relacionada con ruido.

La señal fotoacústica permanecerá invariable hasta que exista algún elemento que cambie las condiciones de equilibrio del material. Así, cualquier cambio debido, por ejemplo, a cambios estructurales por efecto de la incidencia de radiación láser, originaran cambios en todos los parámetros del material se observarán como cambios en la señal fotoacústica. En esta sección se presentan los resultados de aplicar funciones de correlación en el análisis de señales fotoacústicas que varían en función de la energía.⁷

III.5.1 Análisis de correlación de las señales fotoacústicas

Sea $PA(t, E_1)$ la señal promedio de n señales para una energía E_1 en un intervalo de tiempo t . Cuando este procedimiento se repite para diferentes energías, se obtienen las funciones $PA(t, E_2)$, $PA(t, E_3)$, ...

Se asume que la correlación^{1,10} entre $PA(t, E_1)$ y $PA(t, E_2)$ revelará los cambios que ocurren en la muestra para cada una de estas energías. Por lo tanto se puede construir una función $f(E)$ con los valores máximos de las funciones de correlación para cada temperatura (estos máximos representan el valor cuadrático medio de las señales¹). Esta función $f(E)$ construida a través de las señales fotoacústicas promedio, contiene la información del comportamiento de la muestra como una función de la energía.

Las señales fotoacústicas promedio de cada una de las n energías de medición, se guardan en una matriz $M(t, n)$. El índice t de los renglones indica el tamaño de la señal temporal. Estos datos fueron analizados usando un programa comercial (MATLABTM). La función de correlación para determinar los cambios de fase debidos a la temperatura se basa en el modelo mostrado en la *Figura 4*.

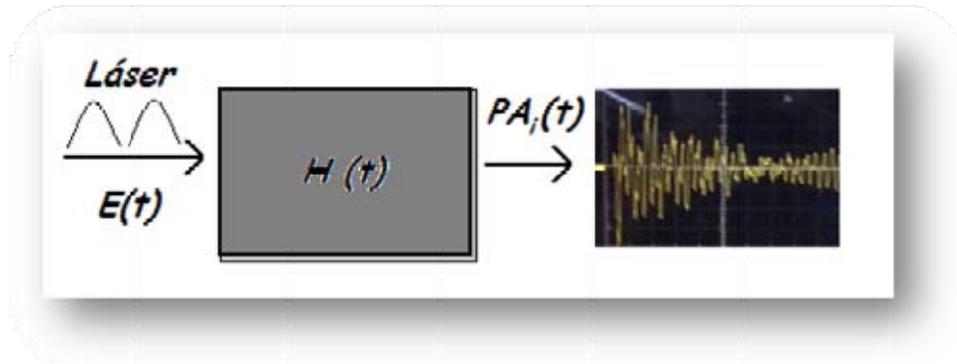


Figura 4. Modelo utilizado para las funciones de correlación.

En este modelo $h(t)$ se representa la función de transferencia entre la señal del láser y la señal fotoacústica (PA). Las funciones $H(t)$ y $PA(t)$, para una energía dada, no cambian para sucesivos pulsos del láser. En cambio, tendremos diferentes señales $PA_i(t)$ correspondientes a diferentes E_i . De este modo tendremos reflejados en $PA_i(t)$ los cambios de $H(t)$ (denotados por $H_i(t)$), debidos a la energía.

Así, al calcular la correlación entre diversos $PA_i(t)$, tendremos una medida indirecta de los cambios que ha sufrido $H(t)$. Si la correlación es la misma, significará que $H(t)$ no ha cambiado, pese que hay una energía diferente. De este modo, aunque no pueda determinarse directamente $H(t)$, podremos advertir sus cambios debido a la variación en la energía. La función $H(t)$ constituye una pseudo función propia del material, es decir, una función que refleja la composición y estructura del material. Nótese que en este análisis de correlación (*método estándar*), la señal fotoacústica obtenida para la energía E_1 se correlaciona con las señales de las energías siguientes. Esto se podría interpretar como: que tanto se aleja el sistema de la condición inicial a la energía E_1 .

Otra forma de realizar las correlaciones, es tomando como origen de las correlaciones un máximo o un mínimo del comportamiento del sistema obtenido de otro análisis. También se puede realizar el análisis entre mediciones de energías sucesivas, análisis que denota es como *estabilidad*¹¹ por su semejanza con la curva de estabilidad térmica. A continuación se presentarán algunos ejemplos de los resultados obtenidos con estos diferentes análisis de correlación.

Para verificar el funcionamiento correcto de la técnica fotoacústica en películas delgadas, se realizaron pruebas preliminares en condiciones extremas, esto es cuando existen solamente el sustrato y el pegamento, y cuando tenemos la película ya depositada sobre el sustrato. La *Figura 5* muestra la función de correlación estándar normalizada (MATLAB permite normalizar a uno o utilizar los valores reales, aquí se ha normalizado a 1), obtenida para la película delgada de WO_3 , la función de correlación estándar esta normalizada entre la $PA(E)$ que corresponde a la energía de $30\mu J$, y las $PA_i(E)$ de las siguientes energías en pasos de $30\mu J$ hasta $1500\mu J$, salvo los vectores correspondientes a las energías de 1140 y $1180\mu J$. Se observa que la función de correlación no cambia hasta una energía cercana a los $1250\mu J$, donde se registra un cambio notable. Esto corresponde a una variación en $h(t)$ debido a un cambio de la energía.

Cuando hacemos un análisis de funciones de correlación, se comparan pares de señales, en este caso, para diferentes energías de irradiación, tal que iniciando en los extremos se van recorriendo un intervalo τ , traslapando las señales. Este intervalo, τ , en MATLAB corresponde a la

razón de muestreo de la medición, desde $-t$ a $+t$, siendo t el tiempo total que dura la medición, de modo que en $\tau=0$ las señales están encimadas, por lo tanto se tiene el máximo de correlación.

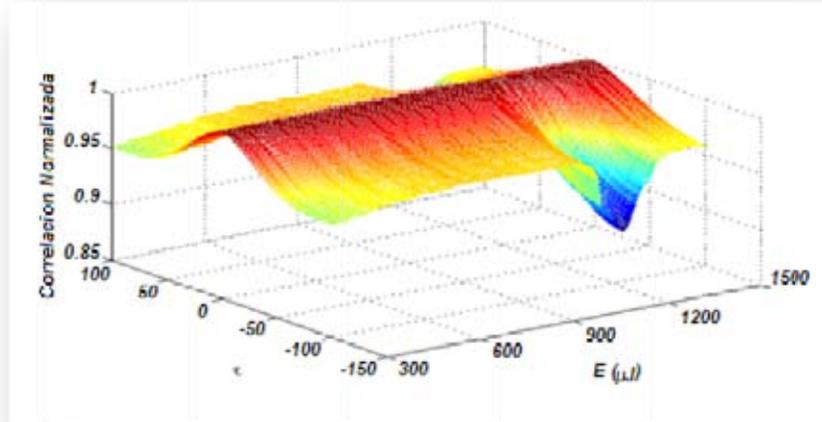


Figura 5. Función de correlación normalizada de señales fotoacústicas para una película delgada de WO_3 .

Para poder observar mejor los cambios en la correlación, en la Figura 6 se han graficado los valores máximos de las funciones de correlación de las señales fotoacústicas. Esta gráfica corresponde al perfil de la curva mostrada en la Figura 5. La ordenada muestra los valores de la correlación estándar y de estabilidad, un valor cercano a uno (valor máximo de la correlación) significa que no existe un cambio significativo en el material, por el contrario, un valor cercano a cero indica un cambio notable. La Figura 6 muestra claramente la fluencia a la cual ocurre un cambio significativo durante la transición de fase de la película delgada. Se observa un pico que comienza en los 0.15 mJ/mm^2 y finaliza en 0.17 mJ/mm^2 .

Mediante el análisis de espectroscopia Raman, podemos ver que existe una transición de fase para el pico que se muestra en la figura 7, esto lo observamos haciendo una comparación de los primeros espectros Raman tomados antes de cualquier tratamiento, con el espectro después de tratar la muestra.

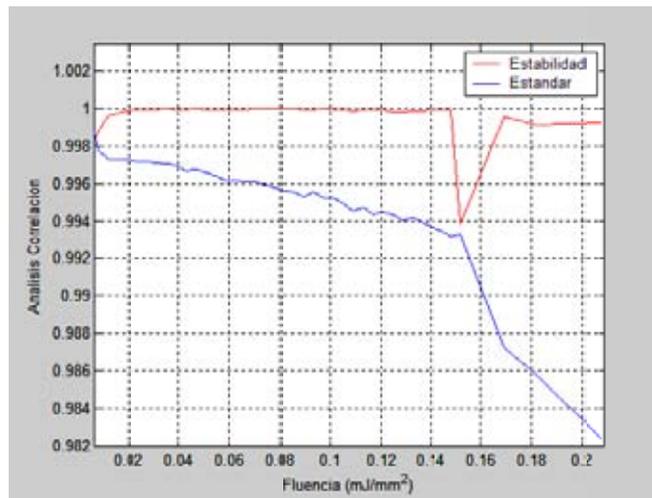


Figura 6. Análisis de correlación fotoacústica para una película delgada de WO_3 .

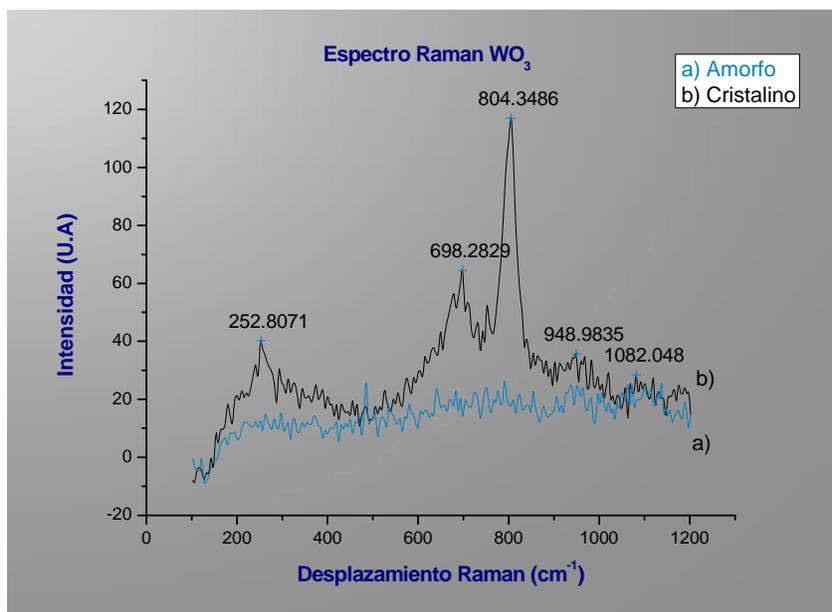


Figura 7. Proceso de comparación entre espectros Raman.

El análisis de correlación permite una interpretación ligeramente diferente. Considérese que las señales fotoacústicas son datos de un proceso aleatorio $\{x(t)\}$ continuo y estacionario, esto último lo podemos lograr al utilizar un arreglo experimental controlado, y además, ahora utilizamos a τ como una variable independiente, representando cambios sucesivos de señales en el tiempo. Entonces la función de correlación definida como:

$$R_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt \quad (1)$$

Lo cual nos permite la comparación de señales fotoacústicas que sólo cambian en cuanto a la variable τ (en este caso, variación de la energía). Por lo tanto, la función de correlación $R_{xx}(\tau)$ refleja los cambios del material debido a la energía de incidencia. Adicionalmente, se sabe que la función de correlación en $\tau = 0$ tiene el máximo valor de correlación, es decir el valor 1. Esta condición sería en nuestro caso una medida de la estabilidad del material. De hecho la estabilidad fotoacústica se puede pensar como una medida análoga a la estabilidad térmica del sistema, donde sólo se están contemplando los parámetros térmicos y elásticos del material.¹¹

El análisis de estabilidad fotoacústica considera el análisis de correlación normalizado^{1,7} entre señales fotoacústicas de temperaturas sucesivas. En él, se seguirá considerando que si la correlación entre las señales es igual a 1, el material no sufre cambios, y si la correlación es menor a 1, entonces el material esta cambiando.

Este análisis hace evidente el corrimiento de fase entre diferentes señales fotoacústicas (de variaciones en la energía) y da poco peso a la amplitud de la señal. Así, este análisis no será muy sensible a la amplitud. En el análisis de estabilidad se pierde un intervalo de energía, ya que la última medición no tiene con quien correlacionarse, obteniendo **(n-1)** correlaciones

III.6 Conclusiones

Utilizamos un método fácil y sumamente confiable para detectar los cambios en la fase del material en cuestión; comprobamos que la fotoacústica es capaz de detectar esta evolución en tiempo real. El análisis de correlación mostró ser muy sensible a cambios estructurales muy pequeños; los resultados que se obtuvieron, fueron comprobados utilizando la espectroscopia Raman.

Es importante mencionar que la ventaja de la fotoacústica respecto a la espectroscopia Raman, es que el monitoreo de la fotoacústica es en tiempo real, mientras que en la espectroscopia Raman el análisis se debe de hacer antes y después de aplicar un tratamiento de energía.

III.7 Bibliografía

1. J. F. Bendat, Allan G. Piersol, *"Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis"*, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed., New York, 1993. P. 63
2. C. K. N. Patel and A. C. Tam. *Rev.Mod.Phys.*53, 517, (1981).
3. Pérez Pacheco Argelia; *"Caracterización de Geles por el Método Fotoacústico con Láser Pulsado"* Tesis de Licenciatura. UNAM. México. 2003
4. A. Rosencwaig, *A New Tool for Investigation in Solid*, *Anal. Chem.* 47, (1975).
5. R. M White. *Generation of elastic waves by transient surface heating*. *J.Appl.Phys.*, 34, (1963).
6. R. Castañeda Guzmán *"Fotoacústica aplicada al estudio de transiciones de fase en materia condensada: transiciones de fase estructurales en cerámicas ferroeléctricas"*. Tesis de Maestría. UNAM. México. 1997
7. R. Castañeda Guzmán; *"Análisis de Transiciones de Fase en Materia Condensada por Fotoacústica de láser pulsado"*. Tesis de Doctorado, UNAM. México. 2002
8. Scruby C.B., Dewhurst R.J., Hutchins D.A., and Palmer S.B. *"Quantitative studies of thermally generated elastic waves in laser-irradiated metal "* (1980) , *J. Appl Phys.*, 51 (12), p.p. 6210
9. Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, A. R. Sandoval. *"Phase transition on pure and alloy metals by photoacoustic"*. 1999, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - The International Society for Optical Engineering, 3572, pp. 327.30.
10. Rosalba Castañeda, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. *"Detección Fotoacústica de transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas"*., *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio.* 38 (5), 1999. Pp.439-442.
11. Rosalba Castañeda, Santiago J.Pérez Ruiz, Mayo Villagrán, José M.Saniger Blesa., *Thermal Stability and Phase Transitions by Photoacoustic Signal Analysis*, *Analytical Sciences*, April 2001, VOL.17 Special Issue 2001. The Japan for Analytical Chemistry.

PELÍCULAS DELGADAS

IV.1 Introducción

Las películas delgadas son materiales en los cuales predominan dos de sus tres dimensiones: al ancho y el largo, sobre la tercera que es el espesor; cuando hacemos referencia a “películas delgadas” hablamos, en la práctica, de un material que tiene un espesor menor a unos cuantos micrómetros.

Las películas delgadas se han depositado para diferentes propósitos desde el siglo XIX hasta nuestra fecha, pasando desde intereses académicos hasta un sinfín de aplicaciones, tales como recubrimientos anti-reflejantes, filtros de interferencia, lentes para sol, recubrimientos decorativos, así como en la manufactura de tubos de rayos catódicos, y más recientemente en circuitos electrónicos.¹ Hay una gran variedad de materiales mediante los cuales es posible la obtención de películas delgadas metálicas y dieléctricas, así como, una amplia gama de tecnologías mediante las cuales se llevan a cabo.

Existen dos procesos diferentes para crecer películas delgadas: los físicos y los químicos. Dentro de los procesos químicos encontramos: *Proceso de vapor químico (CVD)*, *Sol-Gel* y *Rocío Piroclítico*; mientras que en los procesos físicos tenemos: evaporación térmica, evaporación reactiva activada, metalizado por iones (ion plating), erosión catódica (sputtering) y depósito de películas delgadas por ablación láser (PLD).²

Los óxidos metálicos constituyen una diversa y fascinante cantidad de materiales, con propiedades que van desde metálicas, semiconductoras y aislantes. Debido a esto, han experimentado un gran auge en aplicaciones como: la pasivación de superficies metálicas contra la corrosión, catálisis para la oxidación parcial de hidrocarburos, sensores de gas de estado sólido para control y monitoreo de contaminación, fallas de materiales dieléctricos por su conductividad superficial, estabilidad de interfaces electrolito/electrodo en celdas de combustible, entre otras.³

Aunque las películas delgadas de óxidos metálicos son usadas frecuentemente para proteger la superficie de metales de la oxidación atmosférica o de la corrosión química, debido a sus propiedades eléctricas (alta constante dieléctrica), también han adquirido una gran importancia en la fabricación de capacitores y un sinfín de aplicaciones tecnológicas⁴.

Es por esto que resulta imprescindible y de singular importancia, lograr la consolidación de tecnologías que nos permitan el entendimiento de las bases físicas y químicas del comportamiento de las superficies de las películas delgadas, en particular, de los óxidos metálicos, y el análisis de sus propiedades físico-químicas.

IV.2 Proceso de Sputtering

Para el crecimiento de las películas delgadas, utilizadas en este trabajo, empleamos el método de sputtering o erosión catódica, el cual se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío,

especialmente diseñada, para poder controlar todos los parámetros involucrados. El fenómeno de sputtering fue observado por primera vez en 1852 por Grove W. R..³

El proceso de erosión catódica ó sputtering, como bien lo dice su nombre, es la erosión de un material (llamado blanco) por la colisión con partículas energéticas de un gas inerte (Argón, Xenón, gases nobles), donde el gas inerte es ionizado, para así, erosionar el blanco. La presión de la atmósfera dentro de la cámara es variable, ya que depende de los parámetros del sistema.

Algunos autores señalan que las condiciones de presión deben comprenderse entre 10^{-1} - 10^{-2} Torr, y el voltaje debe de ser del orden de los kilovolts. La cámara consta de un arreglo planar de electrodos, donde se aplica una diferencia de potencial. En el electrodo positivo (cátodo) es donde se coloca el blanco, y el sustrato es colocado en el electrodo negativo (ánodo) del sistema. El gas por la presencia del campo eléctrico se ioniza y genera un plasma en los confines del campo, los iones (Ar^+) cercanos al cátodo se aceleran hacia este, por efecto del campo y golpean el blanco, las energías de esta colisión son de varios kilovolts, por lo que desprenden material del blanco. El material desprendido se vaporiza y después de un tiempo corto de adhiere al sustrato por el mecanismo de adsorción. Un esquema de este sistema se muestra en la figura 1:

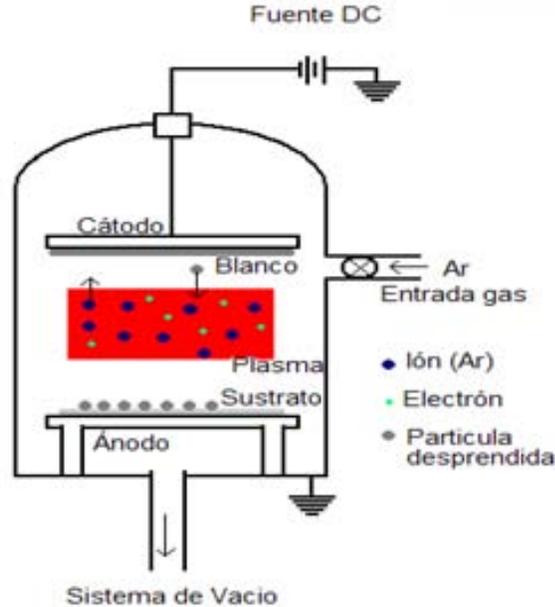


Figura 1. Esquema básico del sistema de erosión catódica.

El *método de sputtering*, es un método estadístico que se da como un resultado de la transferencia de *momentum* entre un ion y los átomos de un blanco sólido, por efecto de las colisiones que se llevan a cabo. Este proceso se comenzó a utilizar en recubrimientos y capas reflejantes para espejos, desde 1912.⁵

IV.3 Bibliografía

1. http://www.canalsocial.net/GER/ficha_GER.asp?id=6080&cat=fisica
2. L. Eckertová, "*Physics of thin films*", 1984. Plenum Press, 2nd Ed. p.17.
3. A. Esparza, "*Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido de titanio y óxido de tungsteno, por la técnica de erosión catódica para su aplicación al sensado de gases*", 2004, Tesis de Maestría, Cinvestav-IPN-UNAM.
4. Young, L., "*Anodic oxides films*", 1991, Academic Press Inc., New York. p. 12
5. L. Eckertová, "*Physics of thin films*", 1984. Plenum Press, 2nd Ed. p.315.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

V.1 Introducción

La espectroscopia Raman es una técnica que se basa en la utilización de fotones, esta técnica nos proporciona de forma rápida y con una alta resolución, la información química y estructural de cualquier compuesto orgánico, inorgánico o material, con lo cual es fácilmente identificable. Esta técnica es no-destruktiva, lo cual ha hecho que sea muy popular y versátil, ya que tampoco depende de las propiedades físicas de la muestra.

El análisis de la espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática (láser) de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características intermoleculares se desean determinar, y después examinamos la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz que es dispersada tiene la misma frecuencia que la luz que incidió sobre la muestra, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia, esto es resultado de la interacción de la luz con la materia.

La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se le conoce como dispersión Rayleigh y esta no aporta nada de información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. De esta dispersión se pueden diferenciar dos casos, uno tiene una frecuencia mayor y el otro caso presenta una frecuencia menor a la frecuencia incidente. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, que caracterizan la naturaleza química y el estado físico de la muestra, que son independientes de la radiación incidente.¹

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones en los niveles de energía.² Los átomos e iones que forman moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones tienen frecuencias características que están determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces a los que están sometidas. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 1.³

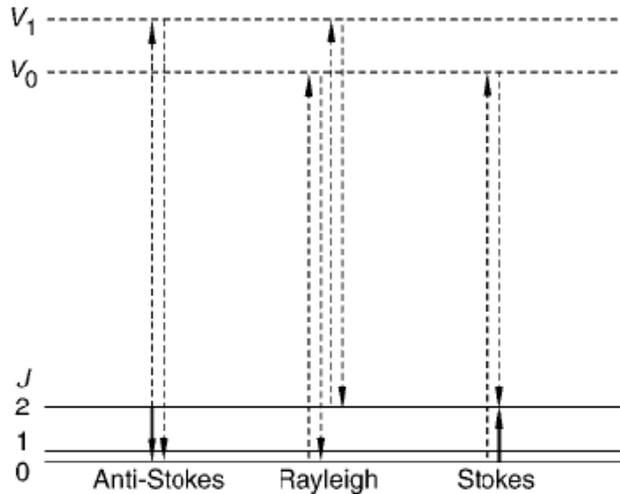


Figura 1. Procesos dispersivos Raman y Rayleigh, que involucran a los estados virtuales V_0 y V_1 .

V.2 Dispersión Raman Stokes y anti-Stokes

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) es mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte de estos fotones, atraviesan el material pero existe una pequeña fracción de fotones que son dispersados (aproximadamente 1 fotón por cada 10^6 fotones incidentes). Esto quiere decir, que el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior que no está permitido, el cual tendrá que abandonar rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

En este proceso podemos distinguir los siguientes casos:

1. Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado que tiene la misma frecuencia que el fotón incidente, decimos que existe un choque elástico, ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh;
2. Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:

-Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente

antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r que caracterizan a su estructura atómica y la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos, representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda el cual se expresa en cm^{-1} .

$$\nu = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Como se observa en la figura 2, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.⁴

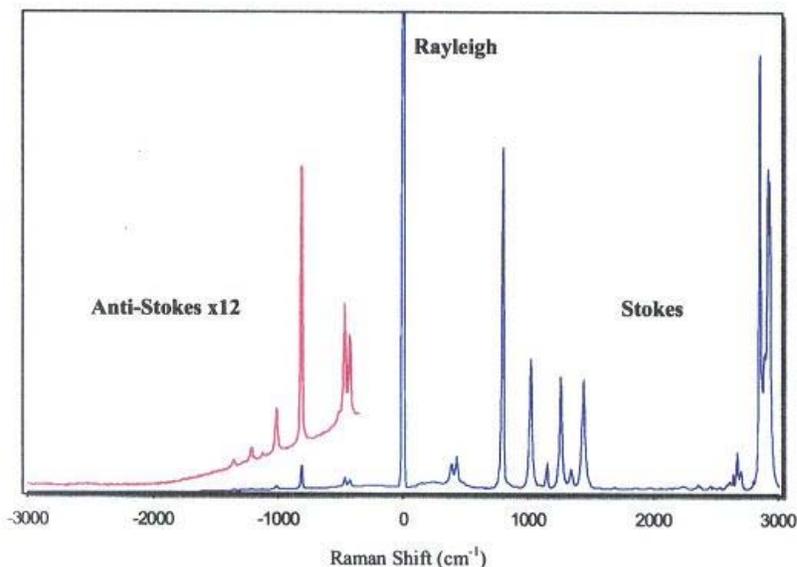


Figura 2. Bandas Rayleigh o principal, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.⁴

Es importante resaltar, que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje.¹ Así, en el eje de las abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$\nu = \frac{\nu - \nu_0}{c}$$

La ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann nos dice que, a temperatura ambiente, el 99% de las moléculas se encuentran en su estado base de energía, lo que podemos asociar con un estado vibracional de baja energía.⁵ Esto se hace evidente, ya que existe un mayor número de dispersión Raman Stokes que Anti-Stokes, teniendo como resultado que se trabaje con la parte positiva del espectro Raman (ver figura 2).

V.3 Bibliografía

1. R. Pérez Pueyo, *"Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos"*, 2002, Tesis de Doctorado, UPC.
2. S. O. Kasap, H. Ruda, Y. Boucher, *"An illustrated dictionary of optoelectronics and photonics: Important terms and effects"*, 2002, © 1999 S. O. Kasap, 2nd ed., 118
3. J. M. Hollas, *"Modern spectroscopy"*, 2004, John Wiley & Sons Ltd, 4° Ed., 127
4. K. Lizuka, *"Elements of photonics. Volume II. For fiber and integrated optics "*, 2002, Wiley-Interscience, 815-818.
5. G. Turrel, *"Raman microscopy developments and applications"*. 1996, London Academic Press. 1ra Ed.

ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI.1 Introducción

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al utilizar las funciones de correlación en el análisis de señales fotoacústicas, para seguir los cambios ocurridos durante la fototransformación de películas delgadas de óxido de wolframio, así como su umbral de ablación (daño), producido por la incidencia de un haz láser modulado. Los resultados obtenidos por fotoacústica se comparan con espectroscopia Raman.

Definimos el umbral de ablación o daño, en términos de la fluencia, como la energía mínima a la cual la muestra no sufre ningún cambio superficial o estructural por acción de la energía incidente.

VI.2 Películas delgadas y perfilometría

Las películas fueron depositadas en una atmósfera resultante de una mezcla de argón y oxígeno. Las concentraciones para esta atmósfera son a una razón de trabajo de Ar:2O_2 ; la cual cambiará dependiendo de las características que se requieran para cada muestra. Se creó un grupo de muestras en las cuales se variaron los distintos parámetros de depósito. El primer grupo fue producido variando la temperatura de depósito; de este grupo se obtuvieron los espectros Raman que se muestran en la figura 1. De esta gráfica establecemos que la película a temperatura ambiente (P1) es la que presenta una ausencia de fase cristalina, por lo cual resulta la idónea para nuestro experimento. Con estas condiciones se crearon tres series de películas delgadas, que son las que se utilizarán para este trabajo.

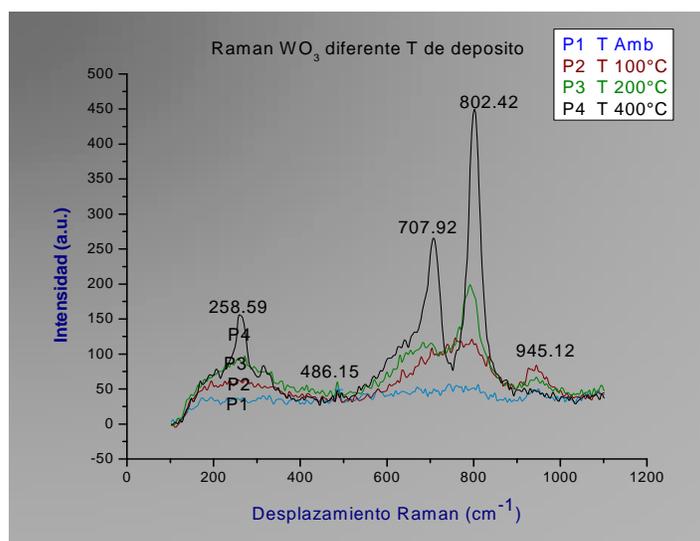


Figura 1. Diferentes espectros Raman, para diversos parámetros de temperatura de depósito.

De esta gráfica observamos que las condiciones con que fue depositada la película P1, es la que presenta un comportamiento idóneo para este trabajo; por lo cual se utilizaron los parámetros de esta prueba como los parámetros óptimos con los que se depositarían las

subsecuentes muestras. De las películas que fueron creadas se mantiene como constante la temperatura de depósito y sus características se muestran en la tabla 1.

Serie	Espesor	Presión	Tiempo depósito	Potencia	Temperatura de depósito
S1	4129 Å	0.96×10^{-3} mbar.	2 min.	250 W	T_{amb}
S2	5224 Å	0.98×10^{-3} mbar.	2 min.	250 W	T_{amb}
S3	10285 Å	1.03×10^{-3} mbar.	6 min.	250 W	T_{amb}

Tabla 1. Condiciones de depósito y espesor de las películas.

Las películas fueron depositadas sobre un vidrio portaobjetos (tipo soda-lime), como blanco se utilizó una oblea de tungsteno de 3" de diámetro y 0.125" de grosor, de la marca Lesker con una pureza del 99.995%. El espesor de las películas lo medimos utilizando un perfilómetro de la marca Sloan dektak IIA, sobre un escalón que se hace a la película, producto de cubrir dicha área para que no haya depósito en esa zona (Figura 2). La velocidad de depósito es de aproximadamente 200 a 260 nm/min, para las series S1 y S2; mientras que para la serie S3 es un poco menor la velocidad de depósito. Es importante señalar que existe una dependencia entre el tiempo de depósito y el espesor de la capa sobre el sustrato; a simple vista, las películas de óxido de wolframio presentan una ausencia de color, pero cuando se inclina un poco la muestra a un cierto ángulo, se observa una coloración diferente en distintas zonas, las cual es atribuible a la no-uniformidad del espesor de la película depositada.

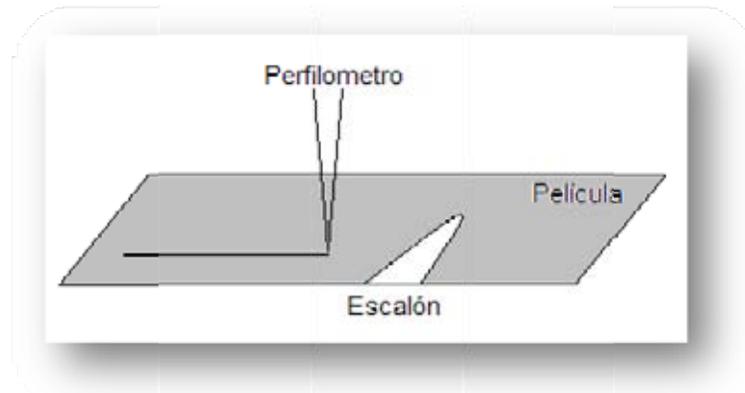


Figura 2. Esquema para medir el espesor de las películas delgadas, depositadas sobre vidrio.

VI.3 Espectrometría UV-Vis

La figura 3, muestra una curva típica de absorción de las películas delgadas de WO_3 , ésta nos confirma cual es la longitud de onda óptima con la que hay que irradiar la película, y que corresponde a la longitud de onda que absorbe más la muestra $\lambda = 320$ nm. De aquí observamos que para la longitud de onda ($\lambda = 355$ nm) del láser Nd-Yag que utilizamos, la absorción para esta película delgada está dentro de un rango de **22.89%**.

La prueba de absorbancia reveló, que el máximo de intensidad está dado en una longitud de onda, para la cual no contamos con un láser. En el laboratorio se tuvo acceso a un láser Nd-

YAG de la marca Continuum, con longitud de onda de 355 nm. Motivo por lo cual fue necesario trabajar con una absorbancia menor al 25%.

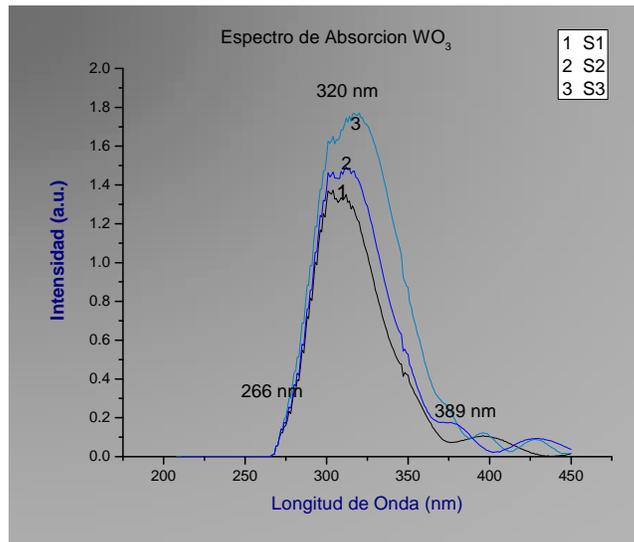


Figura 3. Espectros de absorción para diferentes espesores de muestras.

Podemos observar en la gráfica 3, que el espectro de absorción también depende del espesor de las películas, ya que se observa que la película más delgada absorbe menos mientras que la película más gruesa tiene una absorción más alta.

VI.4 Espectroscopia Raman para muestras amorfas

En la figura 4 presentamos las curvas típicas del espectro Raman para películas delgadas de óxido de wolframio, en ausencia de fase (sistema amorfo). En esta gráfica mostramos los espectros para las series de películas que se utilizaron en este trabajo.

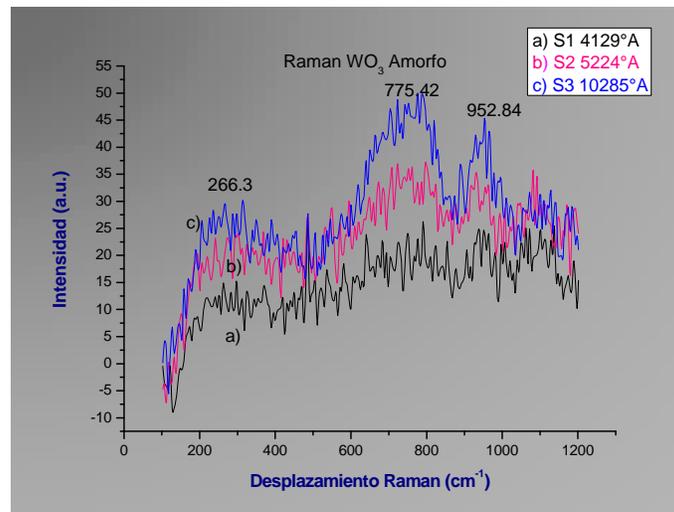


Figura 4. Espectros Raman de las películas de WO_3 que muestran una ausencia de fase cristalina.

VI.5 Señales fotoacústicas

Después de la preparación de las películas, y una vez hecho el montaje experimental, procedemos a hacer una evaluación de las señales fotoacústicas, en la figura 5 se muestra la señal fotoacústica de el micrófono; en la figura 6 se muestra el micrófono con una muestra de vidrio (sustrato); y en la figura 7 se muestra el micrófono con el sustrato y la película.

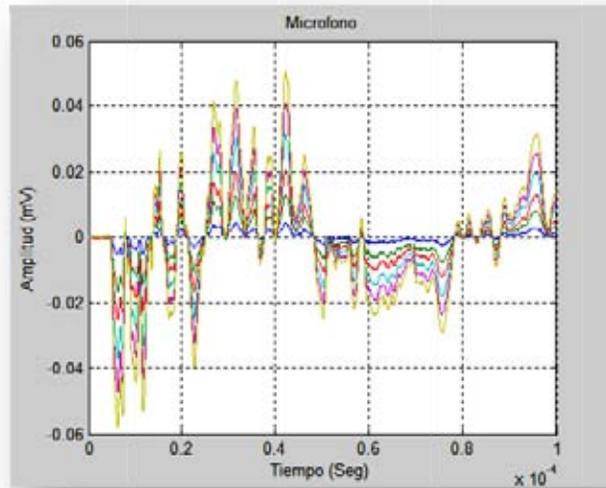


Figura 5. Señal fotoacústica del micrófono para un intervalo de energías.

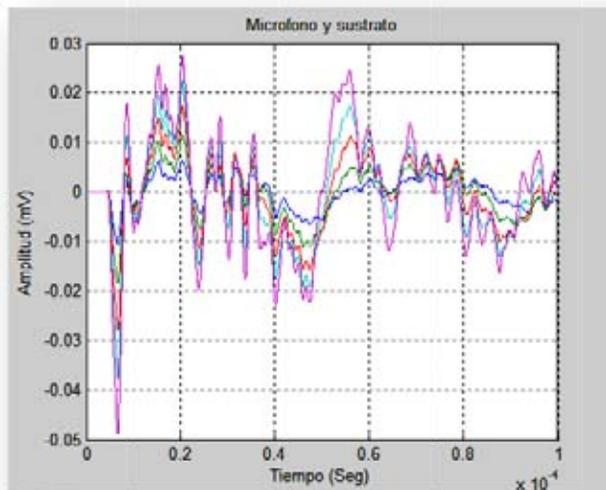


Figura 6. Señal fotoacústica del micrófono y el sustrato para diferentes energías.

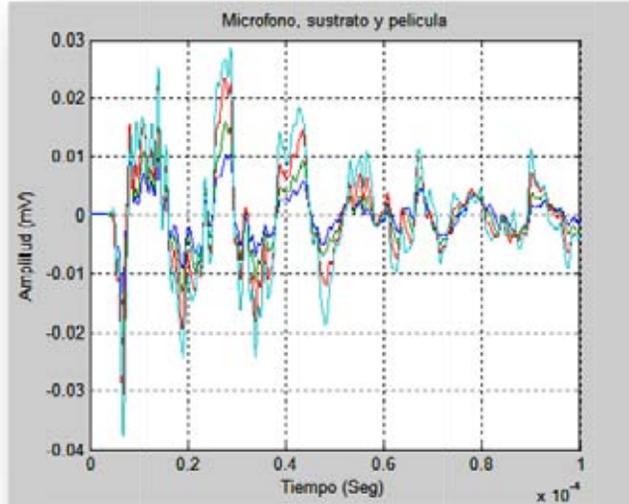


Figura 7. Señal fotoacústica del micrófono y la película delgada de WO_3 para diferentes energías.

De estas graficas inducimos que existe una respuesta fotoacústica para la película delgada, ya que la prueba donde se encuentra el sustrato sin película da una señal diferente, que cuando la muestra es un sustrato con película depositada. También podemos observar un muy ligero corrimiento en la llegada de la señal, lo que nos indica que cuando hay película, la señal tarda un tiempo mayor en llegar al piezoeléctrico. Este retardo es apenas perceptible, pero nos deja ver que la técnica fotoacústica es capaz de detectar a la película delgada. Las diversas señales que se visualizan corresponden a diferentes energías, se puede observar que para las energías más altas, la señal fotoacústica esta mejor definida.

VI.6 Espectroscopia fotoacústica

En esta parte del trabajo, se presentan los resultados de la espectroscopia fotoacústica que obtuvimos para la transición de una fase amorfa a una fase cristalina, en películas delgadas de óxido de wolframio, por efecto de la energía de incidencia sobre un área establecida (fluencia). Se hace una verificación de los datos obtenidos por fotoacústica con los datos obtenidos por espectroscopia Raman.

VI.6.1 Muestra S1

En la figura 8 se muestran las graficas de las funciones de correlación estándar y de estabilidad normalizadas, para la muestra S1 (4129 Å).

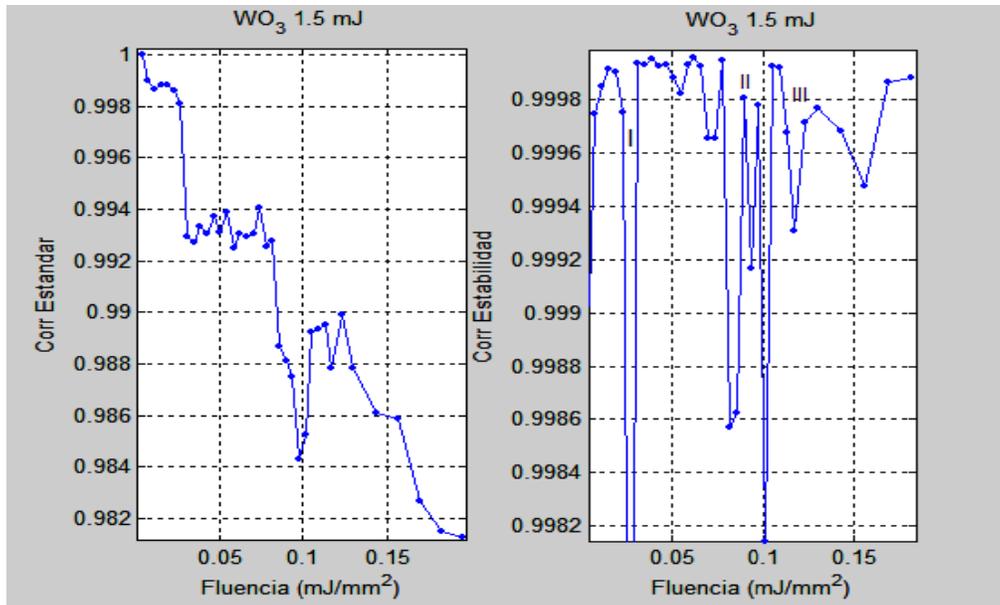


Figura 8. Análisis de correlación fotoacústica para películas delgadas de WO_3 , de 4129 Å.

Para esta serie llegamos a un máximo de energía de irradiación de 1.7 mJ, mientras que el área de irradiación fue de 7.6944 mm². De estas graficas observamos que existen dos cambios sustanciales y muy notables, los cuales son identificados con I y II, mientras que el tercer cambio o decaimiento en la señal de correlación de estabilidad (III) fue provocado por el umbral de ablación de la película delgada. Estos dos decaimientos son corroborados en la grafica de correlación estándar, solo que después de el punto 0.15 mJ/mm² no se llega a una estabilidad, esto lo atribuimos a que es haz del láser no es uniforme (figura 9), por lo cual sólo una porción de la película irradiada, llega al umbral de ablación, esto ocasiona que mientras se siga irradiando a la muestra, ésta podrá seguir ablacionando, en las zonas adyacentes a la irradiación.



Figura 9. Fotografía del área irradiada, que muestra la no uniformidad del haz láser para la muestra S1.

También de la figura 9 podemos observar que la zona irradiada, cambia su tonalidad al resto de la película, lo que nos indica un cambio en la estructura molecular de ésta, este cambio en la tonalidad de la zona irradiada, es atribuible a la naturaleza electrocrómica del material.

VI.6.2 Muestra S2

En la figura 10 se muestran las graficas de las funciones de correlación estándar y de estabilidad normalizadas, para la muestra S2 (5224 Å).

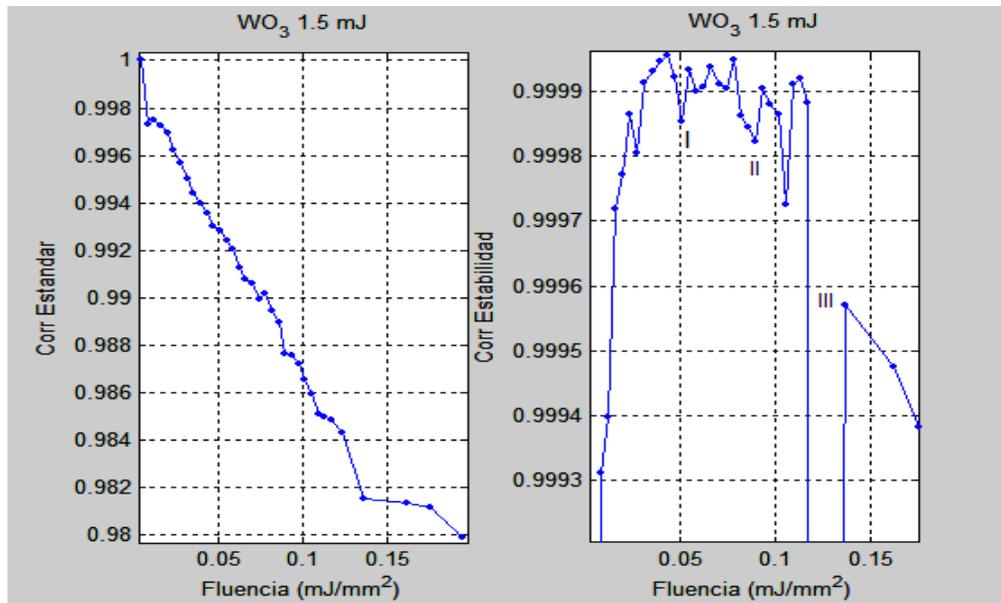


Figura 10. Análisis de correlación fotoacústica para películas delgadas de WO_3 , de 5224 Å.

Para esta serie se llegó a un máximo de energía de 1.8 mJ, el área de irradiación fue de 7.6944 mm^2 . En la gráfica podemos observar que la película pierde su estabilidad, después de 0.05 mJ/mm^2 , esto es, que la película comienza a tener un cambio en su estructura después de este punto. Un segundo cambio se visualiza en el punto 0.105 mJ/mm^2 esto nos muestra que existe un segundo cambio estructural en la muestra. Antes de estos cambios se visualizan zonas donde no hay estabilidad, estas zonas podemos asociarlas con ruido experimental, producto de cambios de energía en la potencia del láser.

En la gráfica 11 se muestra la fotografía de la película después de la irradiación, en esta figura se puede ver claramente que el haz del láser no es uniforme, esto implica que los cambios estructurales, sólo se dan en zonas muy específicas. En estas zonas se nota claramente la ausencia de película, esto es, donde la película comienza a sufrir ablación y desprenderse del sustrato.

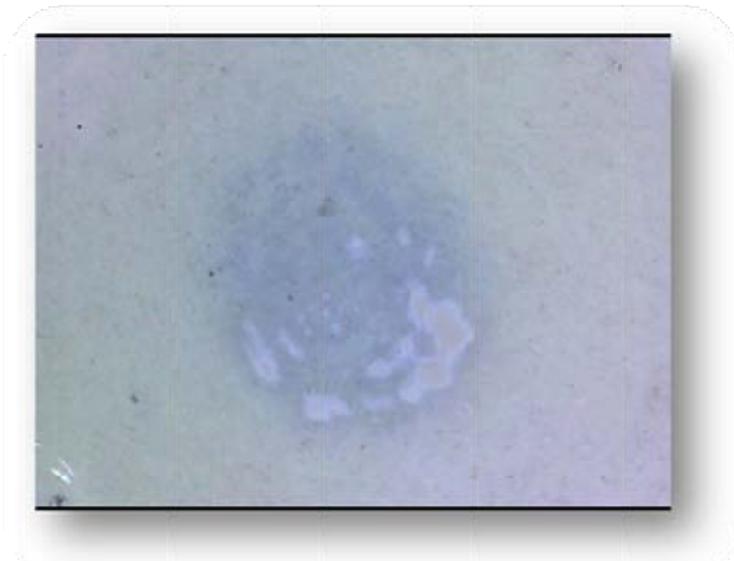


Figura 11. Fotografía que muestra la zona de irradiación y las zonas donde se ha desprendido la película del sustrato para la muestra S2.

VI.6.3 Muestra S3

En la figura 12 se muestran las graficas de las funciones de correlación estándar y de estabilidad normalizadas, para la muestra S3 (10285 Å).

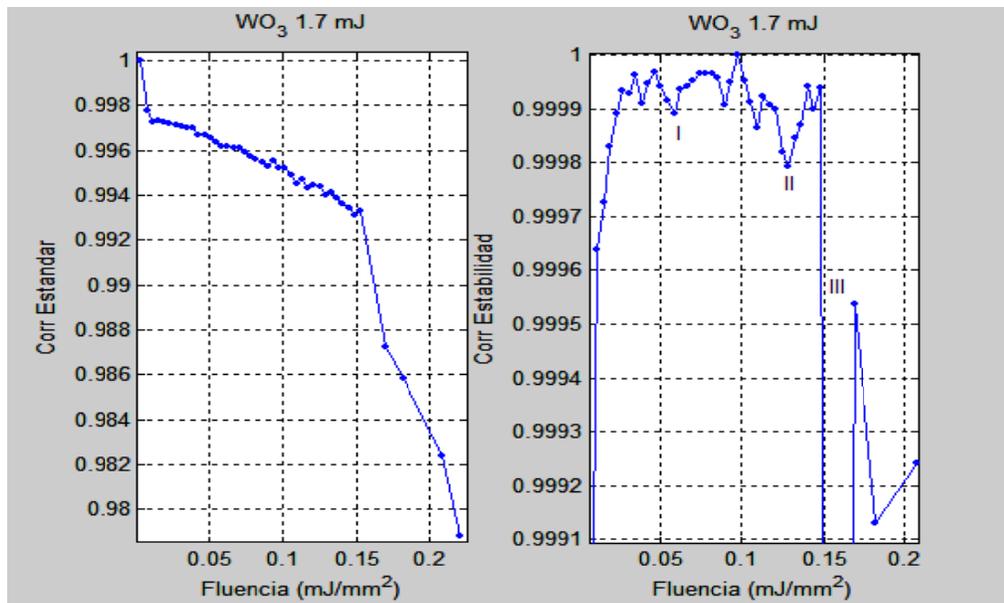


Figura 12. Análisis de correlación fotoacústica para películas delgadas de WO_3 , de 10285 Å.

En esta gráfica se observa claramente como el sistema pierde su estabilidad para una fluencia superior a 0.053 mJ/mm^2 , que es donde la grafica de correlación estándar muestra una caída mas pronunciada, y se corrobora en la gráfica de correlación de estabilidad, donde marcamos un primer punto mínimo (I), que atribuimos a un cambio en la estructura amorfa de la

película delgada, también se observa un segundo mínimo (II) el cual asociamos con otro reacomodo de la estructura atómica de este material. El mínimo marcado como (III) esta asociado con el umbral de ablación para la película, para este umbral de fluencia, la película es desprendida del sustrato, lo que origina un cambio considerable en la señal fotoacústica.

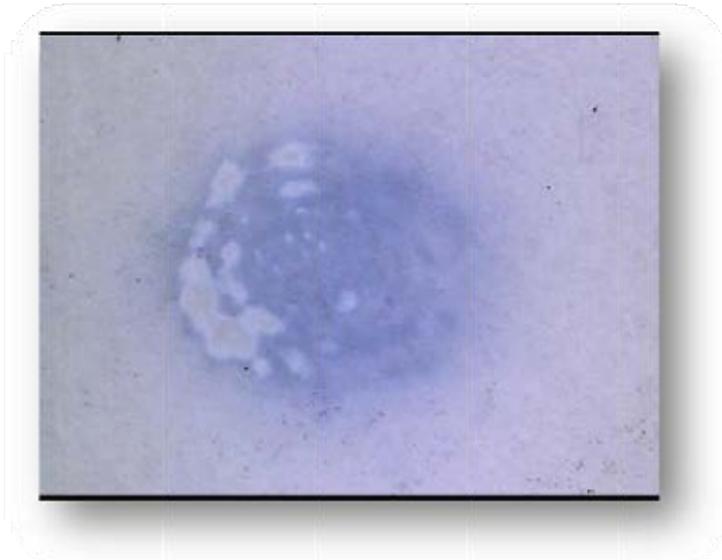


Figura 13. Fotografía que muestra la zona de irradiación y las zonas donde se ha desprendido la película del sustrato para la muestra S3.

VI.7 Espectroscopia Raman

En este apartado, se mostrará la información y los espectros obtenidos de la espectroscopia Raman, a su vez se realizará una comparación de los espectros para cada muestra antes y después de la irradiación láser.

VI.7.1 Muestra S1

La figura 14 presenta en la curva a) una señal muy ruidosa además de presentar picos anchos y no bien definidos, lo cual podemos asociar con una ausencia de fase², para esta curva se pueden observar dos anchos de banda muy significativos en 770 cm^{-1} y 950 cm^{-1} los cuales se asocian con los modos de vibración $\text{O-W}^{6+}\text{-O}$ y $\text{W}^{6+}=\text{O}$ respectivamente; según U.O.Krašovec³, *et al.* y S.-H. Lee, *et al.*⁴ estos modos de vibración hacen que sea evidente la ausencia de una fase cristalina. Después de someter la muestra a constantes irradiaciones láser y encontrar el umbral de fototransformación, así como el umbral de ablación, la curva b) nos muestra que la película delgada sufrió un cambio, el cual podemos observar por el estrechamiento y el corrimiento del ancho de banda en la región alrededor de los 795 cm^{-1} . En la grafica también podemos observar que la intensidad no cambia, solo ocurre el estrechamiento en 795 cm^{-1} después de la fototransformación.

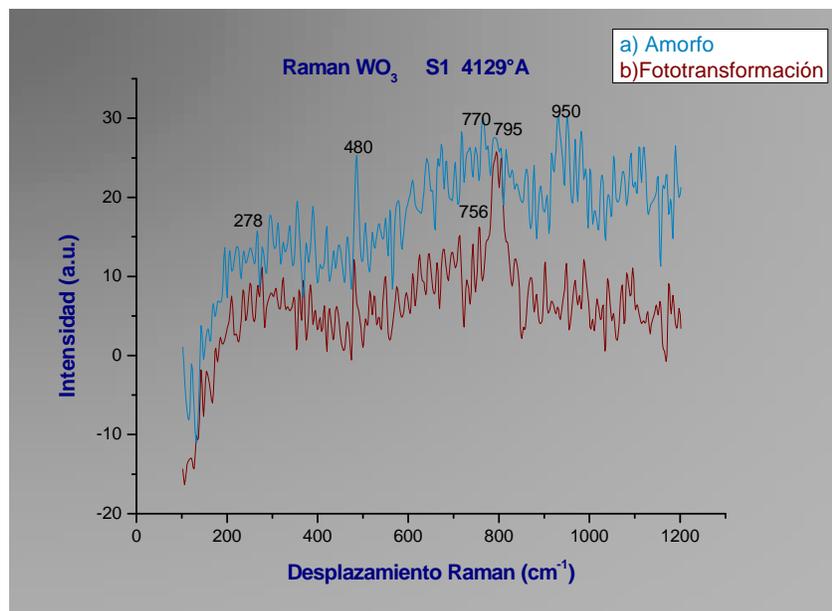


Figura 14. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S1, a) antes del tratamiento fotoacústico y b) después del tratamiento fotoacústico hasta 1.7mJ.

VI.7.2 MUESTRA S2

En la figura 15 la curva a) presenta características similares al espectro Raman de la muestra S1, por lo cual podemos hacer un análisis similar al aplicado a la curva a) de la figura 14, pero después de hacer el análisis fotoacústico con el tratamiento de energía, se puede observar una mayor definición, así como un mayor corrimiento hacia a la derecha del pico centrado en 803 cm^{-1} , el cual se encontraba centrado anteriormente en 762 cm^{-1} ; uno de los picos Raman observado para la fase monoclinica del WO_3 se centra en 806 cm^{-1} , por lo cual observamos una clara tendencia hacia esta fase estructural, la creciente aparición de otros picos en la muestra como los visualizados en 679 cm^{-1} , 643 cm^{-1} , 369 cm^{-1} y 243 cm^{-1} nos permite suponer la coexistencia de otras fases estructurales de este material. En la figura 15 las curvas a) y b) están normalizadas, ya que para esta muestra es notable el cambio en la intensidad de la señal Raman. La normalización de las curvas nos permite ver con mayor claridad la definición de los picos. La figura 15.a se presenta para hacer una comparación de las intensidades que muestran las curvas. En esta grafica se observa que la intensidad de la curva que se obtiene después de la fototransformación, aumenta respecto al espectro Raman original de la película.

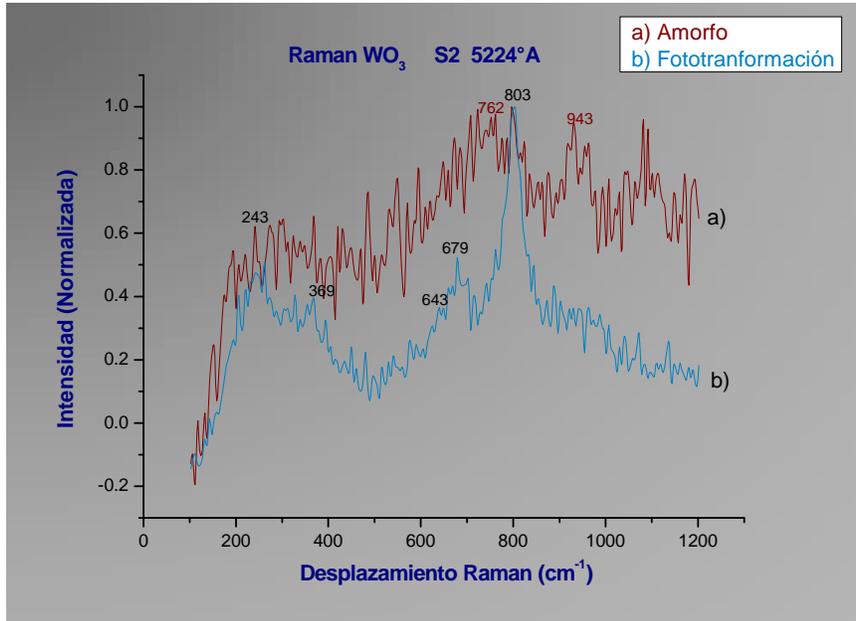


Figura 15. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S2, a) antes del tratamiento fotoacústico y b) después del tratamiento fotoacústico con un máximo de energía de 1.8mJ.

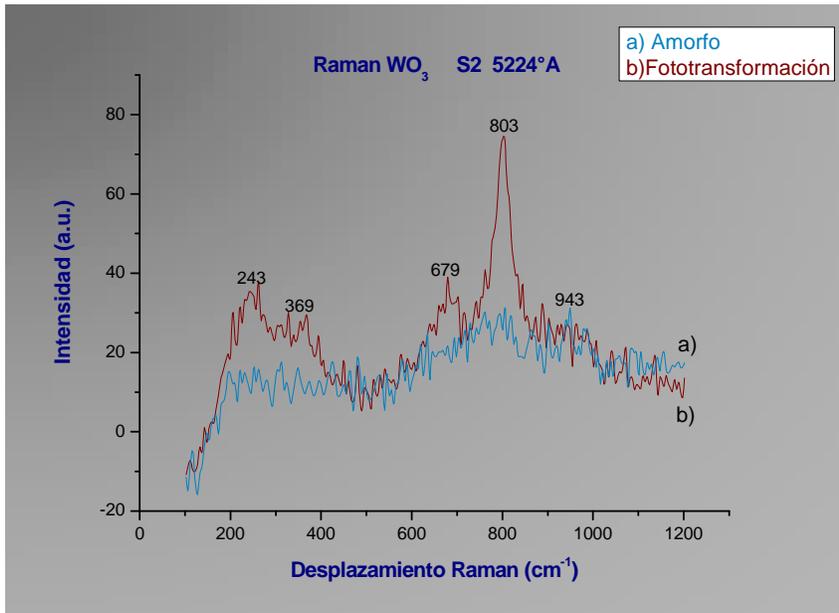


Figura 15.a. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S2, las curvas presentan la intensidad original.

VI.7.3 Muestra S3

La muestra S3 presentó las características mas interesantes para el estudio de este material, ya que por el proceso de depósito, esta película delgada presentó una fase amorfa, pero en contraste con las otras muestras, el espectro Raman se observa menos ruidoso, además son

mas notables, así como angostos los picos centrados en 770 cm^{-1} y 950 cm^{-1} . Después de la incidencia láser que provoca la fototransformación, la figura 16 b), muestra el desdoblamiento de la banda centrada en 770 cm^{-1} , en dos picos significativos para 804 cm^{-1} y 698 cm^{-1} ; lo cual sigue el comportamiento encontrado en las muestras S1 y S2, el desplazamiento de estos picos hacia 806 cm^{-1} y 715 cm^{-1} , los cuales son los picos Raman comúnmente asociados con la fase monoclinica del WO_3 . Esto nos permite ver una clara evolución de la muestra, hacia esta nueva fase estructural.

El pico visible en 253 cm^{-1} , anteriormente observado en 243 cm^{-1} , también presenta un corrimiento hacia la derecha, el cual se espera encontrar centrado en 270 cm^{-1} , lo cual corroboraría los antecedentes predichos.

En la literatura algunos investigadores como K. J. Lethy, *et al.*⁶ reportan que los picos centrados en 807 , 717 y 270 cm^{-1} son típicos de las películas delgadas de WO_3 policristalino, en presencia de cualquiera de las fases cristalinas monoclinica ó triclinica. G. J. Fang *et al.*⁶ mencionan que los picos centrados en 804 , 714 , 324 y 270 cm^{-1} son característicos de la fase triclinica. Así mismo C. V. Ramana *et al.*⁷ reportan que el espectro Raman de la fase monoclinica esta caracterizada por la aparición de picos en 808 , 715 , 370 y 270 cm^{-1} .

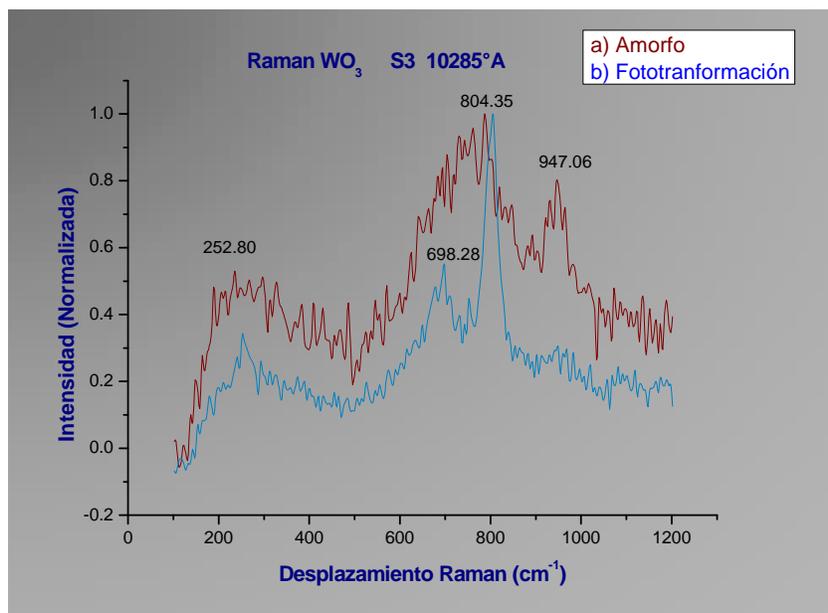


Figura 16. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S3, a) antes del tratamiento fotoacústico y b) después del tratamiento fotoacústico con un máximo de energía de 1.7 mJ ; donde se observa claramente el proceso de cambio estructural sufrido por la muestra.

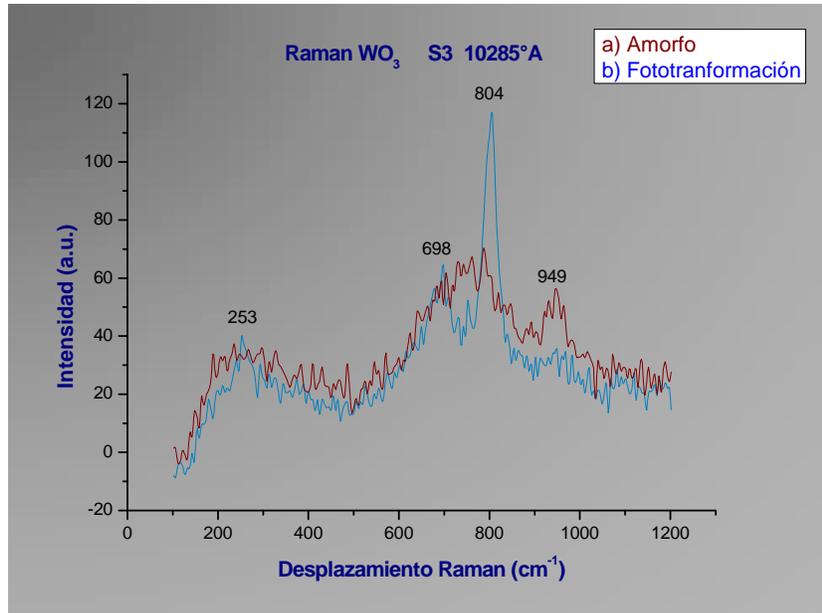


Figura 16.a. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S3, las curvas presentan la intensidad original.

La figura 16.a presenta los espectros Raman obtenidos para la muestra S3 en estado amorfo y después de la fototransformación. En esta grafica la intensidad no esta normalizada; esto nos permite observar el cambio notable que existe respecto a la intensidad de los espectros. En el espectro después de la fototransformación, la intensidad se incrementa de forma considerable, además de existir una mayor definición de los picos. Esto nos permite concluir con más exactitud que la muestra sufrió un cambio de fase.

Bibliografía

1. R. M White. *Generation of elastic waves by transient surface heating*. J.Appl.Phys., 34, (1963).
2. E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, A. Kuzmin, J. Purans, Solid State Ionics 123 (1999) 67.
3. U. Opara Krašovec, *et al.* / Electrochimica Acta 46, (2001) 1921-1929
4. S.-H. Lee *et al.* / Electrochimica Acta 46, (2001) 1995-1999.
5. K.J. Lethy, et al., Structural, optical and morphological studies on laser ablated nanostructured WO₃ thin films, Appl. Surf. Sci. (2007), doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.068
6. G.J. Fang *et al.*: Preparation and Electrochromic Properties of Nanocrystalline WO₃ Films. Phys. Stat. Sol. (a) 184, No. 1 (2001)
7. C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, U, Becker; J. Phys. Chem. B 2006, 110, 10430-10435.

CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo se hizo un estudio de los umbrales de ablación y fototransformación para películas delgadas de trióxido de tungsteno ó wolframio (WO_3). Estas películas fueron crecidas por el proceso de depósito denominado sputtering, que permite ir variando los parámetros de depósito. Esto contribuye a la formación de muestras con características diversas, como son el espesor, el grado de oxidación y la fase estructural. La técnica fotoacústica de láser pulsado demostró ser una herramienta altamente eficaz en el análisis y caracterización de películas delgadas de WO_3 . En trabajos anteriores dicha técnica ha demostrado ser muy eficiente para el estudio de la materia condensada; por lo cual, este trabajo contribuye con una nueva técnica de caracterización para películas delgadas, que no había sido utilizada anteriormente en estas.

El arreglo experimental utilizado en el presente trabajo fue muy sencillo, ya que se utilizó la misma energía de irradiación para producir tanto la señal fotoacústica como los cambios estructurales en el material. Por su sencillez, la fotoacústica de láser pulsado, sobresale de otras técnicas de caracterización, donde intervienen muchos factores y se requieren dispositivos experimentales complejos.

Las películas que se sintetizaron presentaron una homogeneidad reproducible. Esto permitió obtener tres bloques de muestras con diferentes espesores y una estructura similar. La estructura de estas muestras fueron analizadas por espectroscopia Raman, y el resultado fue una ausencia de fase cristalina (películas amorfas). Estas muestras fueron sometidas a espectrometría UV-Vis, lo cual nos proporciono las longitudes de onda para las cuales la absorbancia era máxima, y obtuvimos que para la muestra S1, el máximo se encuentra en 304 nm; para la muestra S2, en 310 nm y para S3 el máximo se localizo en 320 nm; lo cual demostró que existe una dependencia lineal entre el espesor de las películas y la longitud de onda que absorben. Otro punto importante por recalcar, es el corrimiento hacia longitudes de onda menores cuando el WO_3 se presenta en películas delgadas, ya que algunos investigadores reportan que, para este material en bulto, el máximo de absorción se encuentra centrado en 532 nm.

Mediante el uso de la técnica fotoacústica fue posible determinar que para la muestra S1 el umbral de fototransformación se encuentra situado alrededor de $5.5 \mu J/cm^2$ mientras que el umbral de ablación se hace presente en $15.2 \mu J/cm^2$. Para la muestra S2 se encontró que el umbral de fototransformación se presenta en $5.1 \mu J/cm^2$ y el umbral de ablación en $12.3 \mu J/cm^2$. Para la muestra S3 el umbral de fototransformación esta presente en $5.8 \mu J/cm^2$ y el umbral de ablación en $15.2 \mu J/cm^2$. Se puede observar que los valores de las tres series de muestras, presentan un comportamiento muy similar, independientemente del espesor de las mismas. Las series S1 y S2 muestran, además, un segundo cambio alrededor de $8 \mu J/cm^2$, mientras que la muestra S3 presenta este mismo cambio alrededor de $10 \mu J/cm^2$.

Los espectros Raman obtenidos después de la irradiación láser de las tres series de muestras, presentaron un notable cambio, el cual es atribuible a una transición de fase estructural, con una tendencia notable hacia la mezcla de dos fases cristalinas, la monoclinica y la triclinica del WO_3 . Esto lo pudimos constatar por la investigación que se esta haciendo en todo el mundo, de películas delgadas de este material. El segundo cambio en el espectro de la curva fotoacústica, nos corrobora que existen dos transiciones de fase. Esto lo verificamos con el espectro Raman, ya que se presentan los picos característicos para las dos fases mencionadas anteriormente. Encontramos en la literatura que existe una controversia, ya que los mismos picos Raman son utilizados por diversos autores para caracterizar dos fases diferentes. Este trabajo nos lleva a pensar que el estado final es una mezcla de dos fases diferentes.

PERSPECTIVAS

El trabajo presentado anteriormente nos da la oportunidad de seguir sobre esta línea de investigación. Concretamente se pueden numerar los puntos de investigación en un futuro.

- Hacer un estudio detallado de cual es el rango de las condiciones óptimas durante el depósito, para obtener películas delgadas de óxidos metálicos en estado amorfo.
- Estudiar las transiciones de fase del trióxido de Wolframio, en función de la temperatura. Corroborando las temperaturas para cada transición de fase, obteniendo así información detallada de las temperaturas.
- Hacer una revisión que incluya la determinación de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas correspondientes al material en cuestión, para posibles aplicaciones tecnológicas.
- Optimizar la corroboración por espectroscopia Raman, obteniendo espectros característicos para cada temperatura de transición.
- Incluir espectroscopia por difracción de rayos x, para tener una comparativa más completa de las fases que presenta el material.
- Extender la técnica de caracterización fotoacústica a películas delgadas de otros óxidos metálicos; también existe la posibilidad de trabajar con películas de compuestos no metálicos.

PARTICIPACIÓN DE ESTE TRABAJO EN DIFERENTES ACTIVIDADES CIENTÍFICAS



- 4° Congreso estudiantil de posgrado, Centro de ciencias aplicadas y desarrollo tecnológico (CCADET), UNAM, México D.F. Agosto 2007. Presentando el trabajo “Fototransformación de películas delgadas de óxido de Wolframio (WO_3) por fotoacústica de laser pulsado”.
- 3^{er} Congreso Materia 2007. Morelia, México 2007. Presentando el trabajo: “Phototransformation of wo_3 thin films using photoacoustics technique”
- L Congreso Nacional de Física. Boca del Rio, Veracruz, México 2007. Presentando el trabajo: “Fototransformación y umbral de ablación de películas delgadas de WO_3 por la técnica de fotoacústica”