



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FOTOACÚSTICA DE
PELÍCULAS DELGADAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. ARGELIA PÉREZ PACHECO.

TUTORA: DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN

COMITÉ TUTORAL: DR. MAYO VILLAGRÁN MUNIZ
DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mi Madre Evangelina Pacheco

(La vida no me va alcanzar para agradecerte cada una de las lecciones que día a día me enseñas, aún sin estar físicamente presente. Gracias por la dignidad, integridad y entereza con la que te mantuviste hasta el final, espero poder conservar tu herencia)

A mi Padre Víctor M. Pérez Torres

A mi otra madre Rosa María Bayona

A mis hermanos: Ivan y Manuel y ahora Ceci

A mi familia entera: Pérez y Pacheco

A Jorge Muñoz Fita por ser “mi amor, mi cómplice y todo”:

Por estar siempre presentes con su cariño y apoyo incondicional...

“...Los invito a que se acerquen a las estrellas, sí, tóquenlas, aunque sea en sueños. Ustedes mismos conviértanse en estrellas, de esas que brillan con luz propia y destellan cual brillantes!

Ya sea en su propio universo, o en el ajeno, si esto es posible.

¡Arriba espíritus invencibles! Vuelen con las alas poderosas de la juventud, como dice la canción, tan libres e independientes como responsables. Hoy es un buen día para despegar en

pos de sus metas...”

Evangelina Pacheco Ángeles

(Fragmento del texto escrito por mi madre, dirigido a sus alumnos del CCH-Vallejo)

AGRADECIMIENTOS.

Siempre en primer lugar le estaré profundamente agradecida a la máxima casa de estudios: la *UNAM*. Gracias a su pluralidad, su autonomía, su estado laico, su carácter público y gratuito muchos podemos disfrutar y enriquecernos de las experiencias de vida que de ella emergen.

Quiero agradecer de manera muy especial a todo el grupo del *Laboratorio de Fotofísica y Películas delgadas del CCADET-UNAM* (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico). Particularmente a mi directora de tesis, la *Dra. Rosalba Castañeda Guzmán* quien, quizá sin saberlo, motiva y alienta con su optimismo y apoyo. Gracias por todo este tiempo de enseñanza, paciencia y confianza.

Así mismo mi agradecimiento y reconocimiento al *Dr. Mayo Villagrán Muniz*, sus comentarios, sugerencias y carisma hacen imprescindible el trabajo en el laboratorio.

Al *Dr. Tupak García* por su constante disposición a apoyar así como a discutir los resultados y proponer nuevas ideas. Al *Dr. Crescencio García* por sus gratas conversaciones y su permanente espíritu de ayuda. A la *Dra. Citlali Sánchez* por su serenidad, por todas esas veces en las que estuvo presente cuando entre en crisis y pacientemente me ayudo. A *Wilder Aldama*, cuya estancia fue corta pero de gran ayuda.

A *Carlos Oliva Montes de Oca* cuyo apoyo y colaboración hicieron posible esta tesis; él más que nadie sabe de las horas, peripecias, frustraciones y vicisitudes que uno llega a pasar en el laboratorio. Gracias Carlos, hiciste que ese tiempo fuera mas grato y divertido.

Al *CCADET-UNAM* (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) el cual me ha arropado estos años brindándome todas las facilidades para desarrollar mi trabajo. Deseo agradecer de manera particular a algunos de los miembros de este Centro. Ellos son: *Alejandro Esparza* quien colaboró desde un inicio con el depósito de las películas, *Dr. Roberto Sato* por su ayuda en el uso y análisis de Raman, *Raúl Ruvalcaba* por la asesoría y todo el apoyo otorgado para el uso del láser de Nitrogeno, *Vicente Torres* por todos estos años de convivencia en el CCADET, y al *Dr. Omar Morales* por la constante ayuda brindada.

Durante todo este tiempo uno llega a valorar sobremanera el apoyo que puedan brindarles colegas, amigos etc, ya sea con una solución o con palabras de ánimo en los momentos

desalentadores en los que no se cuenta con las herramientas y/o equipos necesarios para el desarrollo de un proyecto. Es por ello que agradezco de forma especial al **Dr. José Manuel Saniger Blesa**, quien en varias ocasiones fue un aliento en este camino, Gracias.

Deseo agradecer al **Dr. Carlos Prieto** del **Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC)** por todo el apoyo brindado durante la estancia realizada en su laboratorio, así como su entusiasta y valiosa contribución para la elaboración del paper. También del ICMM-CSIC agradezco a **Isabel Ochando, Ana Espinoza** y **Eva Céspedes** por toda la ayuda recibida con el equipo de sputtering, su grata y cordial bienvenida.

Al **Dr. Javier García López** del Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla, España quien hizo posible la colaboración entre distintas instituciones.

A los miembros de mi comité tutorial y sinodales: **Dr. Mayo Villagrán Muniz, Dr. Dwight Acosta Najarro, Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dr. Héctor Murrieta Sánchez, Dra. Catalina Stern Forgach** y **Dr. Guillermo Santana Rodríguez**, por su tiempo, sus comentarios, y sugerencias

Al **Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales**, en especial al **Dr. Ricardo Vera**, gracias por todo el apoyo recibido durante mis estudios en el posgrado.

Al **CONACYT** y a la **DGEP-UNAM** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

A **Gris, Lilia** y **Esther** por su ayuda con los trámites del posgrado.

A mis compañeros del posgrado en especial a **Edgar Nuñez, Estrella Ramos, Adriana Andraca, Rubén Vilchis, Abdou Benami** por todos esos momentos compartidos de horas de estudio, discusiones, angustias, charlas, alegrías etc. Chicos de verdad son un sol en muchos momentos.

Y claro, no podía faltar mi gran compañera y amiga: **Rosita Quispe**. Nos subimos al mismo barco y terminamos juntas el recorrido. No hubiera sido lo mismo sin ti; ha sido un verdadero placer haber disfrutado de tu compañía, ¡GRACIAS!

De la Facultad de Ciencias a **Héctor Méndez, Julio Muñoz, Roberto Sayavedra** y **Javier Fernández**, ustedes hacen posible que la ciencia, la enseñanza y la amistad sean un tesoro invaluable.

A **Mauro Altschuler**, por toda esa magia que al hacer dejas.

A mis alemanes consentidos *Arvid* y *Klus*; ustedes son mis “*Zuckerkuchenschnecke*”, “*Ich liebe dich immer*”.

A la banda muégano: *Al Moi*, *Fab*, *Max*, *Kicho*, *Edgardo*, *La chulita*, *Paty*, *Geras*, *Elio*, *Mario el Ruso*, *Lu*, *Jaime*, *Maya* por todas esas veces que lo hemos dado “todo”, “todo” sin “cuatlicuearnos”. ¡Gracias!

Y vale un reconocimiento a todas aquellas personas que con sus actos contribuyen a que este mundo sea un lugar mejor, más justo más humano.

DEDICATORIA
FRASE
AGRADECIMIENTOS

RESUMEN	1
ABSTRACT	4
INTRODUCCIÓN GENERAL	6
ANTECEDENTES	9

Capítulo I: TRANSICIONES DE FASE Y PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂.

I.1. Introducción.....	14
I.2. Transiciones de fase y estabilidad.....	14
I.2.1. Transiciones de fase de primer orden.....	16
I.2.2. Transiciones de fase de segundo orden.....	16
I.3. Óxidos metálicos.....	16
I.4. Películas delgadas de óxidos metálicos.....	17
I.4.1. Películas delgadas de óxido de titanio.....	18
I.4.2. Transiciones de fase del óxido de titanio (TiO ₂).....	18
I.5. Bibliografía.....	20

Capítulo II: PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

II.1. Introducción.....	22
II.2. Descripción de la Técnica: Erosión Catódica ó <i>sputtering</i>	22
II.2.1. Sputtering con corriente directa (DC).....	24
II.2.2. Sputtering con radiofrecuencia (RF).....	25
II.2.3. Sputtering Reactivo.....	25
II.2.4. Sputtering con Magnetron.....	26
II.3. Equipo Experimental.....	27
II.4. Preparación de películas delgadas.....	29
II.5. Condiciones de depósito.....	30
II.6. Bibliografía.....	35

Capítulo III: MÉTODO FOTOACÚSTICO Y OTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

III.1.Introducción.....	38
III.2.Generación y detección de la señal fotoacústica.....	38
III.2.1. Excitación con luz modulada.....	40
III.2.2. Excitación con láser pulsado.....	41
III.3.Descripción teórica.....	43
III.3.1. Detección Fotoacústica de transición de fase.....	43
III.4. Reflectividad de Rayos X.....	45
III.5. Perfilometría.....	46
III.6.Espectroscopía de Absorción UV-Vis.....	46
III.7.Espectroscopía Raman.....	48
III.8. Bibliografía.....	50

Capítulo IV: MÉTODO DE ANÁLISIS PARA SEÑALES FOTOACÚSTICAS.

IV.1. Introducción.....	52
IV.2. La señal fotoacústica.....	52
IV.3. Sensores y detección de la señal fotoacústica.....	53
IV.4. Análisis de correlación de las señales fotoacústicas.....	55
IV.5. Arreglo experimental.....	57
IV.5.1. Longitud de onda de excitación.....	59
IV.5.2. Acoplamiento muestra-transductor.....	59
IV.6.Bibliografía.....	60

Capítulo V: ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

V.1. Introducción.....	62
V.2. Tratamiento y tipo de muestra.....	62
V.3.Resultados.....	63
V.3.1. Espectroscopía de Absorción.....	64
V.3.2.Pruebas Preliminares.....	65
V.3.2a. Umbral de Ablación.....	66
V.3.2b. En función de la temperatura ($\lambda=355\text{nm}$).....	68
V.3.2c. En función de la temperatura ($\lambda=337.1\text{nm}$).....	70

V.3.3. Resultados Fotoacústicos.....	72
V.3.4. Espectroscopía Raman.....	76
V.4. Discusión de Resultados.....	78
V.5. Resultados preliminares de otros óxidos metálicos.....	82
V.5.1. Resultados para el óxido metálico WO ₃	82
V.5.2. Resultados para el óxido metálico MoO ₃	84
V.5.3. Resultados para el óxido metálico TiO ₂ +Cu.....	85
V.5.4. Películas delgadas de WO ₃	87
V.5.5. Películas delgadas de ZnO.....	96
V.6. Bibliografía.....	104

CONCLUSIONES GENERALES..... 105

ARTÍCULO

RESUMEN

En los últimos años se ha desarrollado un especial interés en el estudio de películas delgadas de óxidos metálicos debido a sus numerosas aplicaciones tecnológicas en dispositivos de almacenamiento de información, así como celdas solares, sensores de gas, fotocatalisis, recubrimientos, etc. En el caso de dispositivos de almacenamiento de información, tales como el sistema CD-RW (disco compacto re-escribible), el funcionamiento se basa en el efecto de cambio de fase (transición del estado amorfo al estado cristalino o viceversa). En este tipo de tecnología se utiliza un haz láser enfocado como fuente de calor para elevar la temperatura de un material y así poder generar la transición del estado amorfo al cristalino de algún material en forma de capa delgada. Este fue uno de los motivos para aplicar la técnica fotoacústica a películas delgadas en estado amorfo y lograr la transición al estado cristalino con la incidencia del láser pulsado, y en función de la temperatura.

La técnica fotoacústica ha sido empleada en la caracterización de una gran variedad de materiales, sin importar la naturaleza del mismo. Particularmente ha demostrado ser una poderosa herramienta para el estudio de transiciones de fase en materia condensada (sólidos, líquidos, geles, suspensiones, polvos, etc.), sin embargo fue hasta éste trabajo que se aplicó al estudio de películas delgadas.

En el presente trabajo, se emplea la técnica fotoacústica con láser pulsado para detectar cambios estructurales “*in-situ*” y en función de la temperatura, de películas delgadas de óxidos metálicos, los cuales, son difíciles de obtener por medio de otras técnicas tales como Difracción de Rayos X ó de electrones, Espectroscopía Raman. El objetivo será detectar transiciones de fase en películas delgadas de óxidos metálicos, en particular el estudio se centra en películas delgadas de TiO_2 (óxido de titanio). Se presentan resultados preliminares de otros óxidos metálicos en bulto, así como en películas de WO_3 y ZnO .

A partir del análisis de correlación de la señal fotoacústica fue posible observar cambios por efecto de la radiación pulsada UV y transiciones de fase de las películas ya sea por efecto del mismo haz de luz pulsada incidente (fototransformaciones), como por efecto del incremento en la temperatura, durante un tratamiento térmico, adicionalmente se

detectó el umbral de ablación. La determinación del umbral de ablación permitió establecer el rango de fluencia del láser, y con ello garantizar que las películas no sufrieran daño. Estos resultados permitieron censar los cambios en la película por efecto de la temperatura y con ello se determinó la transformación de fase del estado amorfo al cristalino de las películas delgadas de TiO_2 .

Se sintetizaron y depositaron diferentes muestras variando distintos parámetros durante el crecimiento por medio de la técnica de sputtering. Potencia de sputtering, tiempo de depósito y presión parcial de oxígeno fueron los parámetros que se variaron para estudiar su influencia durante el crecimiento de las películas de óxido de titanio. De esto se encontró que: la velocidad de depósito tiene una dependencia lineal con la potencia aplicada y permanece casi constante con el tiempo de depósito. Cuando se incrementa la presión parcial de oxígeno la velocidad de depósito tiene un decremento hiperbólico. Así mismo se realizó la caracterización óptica de las películas delgadas, encontrando su espectro de absorción y su energía de brecha óptica. Todas las muestras se depositaron a temperatura ambiente para garantizar el estado no cristalino de las muestras.

Para el estudio de las películas de TiO_2 , se desarrolló un procedimiento experimental para determinar cambios en las muestras por efecto de la fluencia y de la temperatura. A fluencias menores a los 0.26 J/cm^2 no ocurrirán modificaciones en la red de TiO_2 . Por medio del análisis de correlación fue posible observar inestabilidades en las muestras a temperaturas inferiores a 200°C , las cuales fueron asociadas a la evaporación de moléculas de agua debido a la excitación UV.

Se estableció la temperatura de transición del estado amorfo al cristalino en fase anatasa, a 577 y 628°C aproximadamente para películas de espesor de 170 nm (en DC) y 168 (en RF) respectivamente, y a 599°C aproximadamente para películas de 833 y 2300 nm . Mostrando con mucha precisión el inicio (a 531 y 575°C) y final de la transición; en este rango fue posible observar varios picos probablemente asociados a diferencias estructurales muy cercanas entre los distintos granos. Los resultados obtenidos fueron corroborados por espectroscopía Raman, los cuales presentaron esta fase cristalina a partir de los 500 hasta los 800°C .

Se aplicó la técnica fotoacústica en distintas películas de óxidos metálicos, comprobando su viabilidad y reproducibilidad para detectar umbrales, fototransformaciones y transiciones de fase. Se presentan las mediciones preliminares en estos óxidos.

Finalmente se pretende que la técnica además de ser innovadora sirva como una técnica de caracterización complementaria a las ya existentes.

ABSTRACT

In recent years there has been a growing interest in the study of metal oxides based thin films. This is due to their numerous and successful technological applications, for instance, in data storage devices, solar cells, gas sensors, photo-catalysis, optical coatings, etc. In the case of data storage devices such as the CD-RW systems, this is based on the structural phase changes (transition from an amorphous to a crystalline phase or vice versa) induced in the material network. This kind of technology uses a focused laser beam as heat source in order to raise the material temperature; consequently the transition from amorphous to crystalline material occurs within the thin CD-layer. In fact, this was a primary reason for applying the photoacoustic technique to the study of amorphous metal oxide based thin films. Indeed, the main aim was to monitor possible transitions to the crystalline state with the incidence of the implemented pulsed laser source (measurements included the thin film temperature dependence).

The photoacoustic technique has been used for the research of a wide variety of materials, regardless of its nature. Particularly, this technique has proven to be a powerful tool in the study of phase transitions in condensed matter (including solids, liquids, gels, suspensions, powders, etc.). Nevertheless, to the best of our knowledge, this is the first work in which the photoacoustic technique has been successfully applied to the study of phase transitions in thin solid film samples. In the present work, we used the laser pulsed photoacoustic technique to detect structural changes of metal oxides based thin films, both in-situ and as a function of the film temperature, which is by other techniques (X-ray or electrons diffraction, Raman spectroscopy, etc.) quite difficult to obtain. The objective of this work is to detect structural phase transitions in thin films of metal oxides; this study particularly focuses on TiO₂ (titanium oxide) based thin films. Preliminary results of other metal oxides based thin films (ZnO and WO₃) and bulk materials are also presented.

From an adequate correlation analysis of the obtained photoacoustic signals, it was possible to observe the film induced phase transitions due to the incident UV pulsed laser radiation (photo-transformations), and to the temperature increase of the films during heat treatments. The ablation threshold was additionally detected, which is useful to establish an optimal range of laser fluence and thereby to ensure optimal experimental conditions

avoiding film damage. These investigations led us to accurately sense the film transformations with increasing temperatures and thus to determine the phase transformation in TiO₂ based thin films from an amorphous to a crystalline phase.

Several TiO₂ samples were synthesized and deposited by varying different parameters during the growth process according to the sputtering technique. Sputtering power, deposition time and the oxygen partial pressure were the main parameters varied in order to study their influence on the TiO₂ thin film growth. From these experiments, it was found that the deposition rate has a linear dependence with the applied power, being nearly constant with the deposition time. It was observed that the deposition rate shows a hyperbolic decrease as the oxygen partial pressure increases. Additionally, the band-gap of the film samples was determined by measuring the optical absorption spectra. All samples were deposited at room temperature to ensure a non-crystalline state of the films.

An experimental procedure to determine structural changes in the TiO₂ thin films samples, taking into account laser fluence and film temperature, was established. At laser fluences below 0.26 J/cm² no changes occurred in the TiO₂ lattice. Through the correlation analysis it was possible to observe, at temperatures below 200°C, structural instabilities in the samples; these small variations were associated with the evaporation of water molecules due to UV laser irradiation. The transition temperature from an amorphous to a crystalline (anatase) phase was established at 577 and 628°C for film thickness of 170nm (in DC) and 168nm (RF), respectively. Similarly, this temperature was established at approximately 599°C for film thickness of 833 and 2300nm. Measurements clearly showed the onset and end (from 531 to 575°C) of the phase transition process; within this range, it was possible to observe several peaks probably related to structural differences between very similar grains. The results were corroborated by Raman spectroscopy, which showed the crystalline phase from 500 to 800°C. The Photoacoustic technique was applied to several metal oxide thin films, checking their viability and reproducibility to detect power thresholds, photo-transformations and phase transitions. Preliminary measurements are presented in these oxides.

Finally, it is believed that the proposed technique, due to its accuracy and easy to implement character, will serve as an important and complementary characterization technique to existing ones.

INTRODUCCIÓN GENERAL

El efecto fotoacústico fue descubierto por Alexander Graham Bell a finales del siglo XIX y reportado por primera vez en 1880.

El método fotoacústico con láser pulsado consiste en la generación de ondas acústicas a partir de la absorción de la luz modulada o pulsada sobre un material de prueba. Este efecto, ha sido aplicado desde mediados del siglo pasado utilizando como radiación óptica la luz solar y las lámparas de mercurio, sin embargo fue hasta los años 70 en que se utilizó como fuente de excitación los láseres.

Antes del desarrollo de la tecnología láser las fuentes de excitación más utilizadas eran las lámparas de luz modulada. En esta técnica conocida, como fotoacústica convencional, los pulsos de luz que se producen tiene una duración de milisegundos y la señal fotoacústica se detecta con micrófonos convencionales de electrete en la región del audio. Las señales obtenidas son de muy baja relación señal a ruido, además de competir con el ruido ambiente, de manera que es necesario instrumentar métodos de detección sofisticados incluyendo amplificación lock-in y celdas fotoacústicas especiales (abiertas o cerradas) donde la señal acústica es confinada, pero donde los acoplamientos acústicos son malos.

En el método fotoacústico que se emplea en este trabajo, se utilizan láseres de pulsos cortos (ns), así como sensores pizoeléctricos para detectar las señales. En ésta modalidad, al excitar con pulsos cortos, son más importantes las señales mecánicas generadas (despreciando los efectos de difusión de calor) y no la onda térmica como ocurre con la técnica convencional. Además al utilizar pulsos cortos es posible excitar un amplio espectro de vibración de la muestra, de modo que se puede obtener información en varias regiones del espectro en frecuencia, dependiendo del sensor pizoeléctrico utilizado. En particular en la región entre los 100 kHz y 1 MHz se ha encontrado que las señales fotoacústicas no requieren amplificación y se pueden observar en tiempo real en el osciloscopio con una relación señal a ruido excelente.

En ambas modalidades, es decir, en la fotoacústica convencional y en la de láser pulsado, la absorción de la luz en la longitud de onda utilizada, es uno de los parámetros que determina la intensidad de la señal acústica obtenida. Los materiales de prueba pueden

absorber con diferente intensidad cada longitud de onda y esta propiedad puede variar con la temperatura.

La técnica fotoacústica con láser pulsado se ha aplicado al estudio de transiciones de fase en materia condensada obteniendo resultados muy satisfactorios respecto a las técnicas estándar de caracterización de procesos fotofísicos, sobre todo por su gran sensibilidad y su alta relación señal a ruido.

Cuando se incrementa la temperatura de un material puede ocurrir una transformación de su estado amorfo al estado cristalino por medio de la absorción de la radiación de láser pulsado. En los últimos años, se han reportado diversos trabajos acerca de la cristalización de óxidos metálicos en bulto, tales como: TiO_2 , V_2O_5 y MoO_3 . En estos tres casos, la transición de fase amorfo-cristalina fue encontrada utilizando láser continuo y la cristalización fue determinada por espectroscopía Raman.

En este trabajo se aplicó la técnica con láser pulsado, al estudio de películas delgadas de óxidos metálicos, particularmente de óxido de titanio. Los experimentos preliminares se realizaron en películas delgadas de óxido de titanio crecidas por el método sputtering. Estos resultados permitieron comprobar la viabilidad de la técnica para su aplicación así como conocer el umbral de ablación y confirmar la respuesta fotoacústica independiente del sustrato de depósito. Todas las muestras se depositaron a temperatura ambiente para obtener una estructura amorfa e inducir hacia una estructura cristalina ya sea por efecto de la incidencia del láser pulsado (fototransformación), como por efecto de la temperatura, durante un tratamiento térmico.

El análisis de las señales fotoacústicas se realizó en base a la correlación entre ellas. Este análisis involucra dos tipos de correlación, el primero (*método estándar*) compara una función $\text{PA}(t, X_1)$ con las funciones $\text{PA}(t, X_i)$ donde $i=1,2,3,\dots$. El segundo (*análisis de estabilidad*) compara funciones sucesivas $\text{PA}(t, X_i)$ con $\text{PA}(t, X_{i+1})$, 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 $R<1$ entonces el material está cambiando.

La presente tesis está dividida en 5 *Capítulos*. El *Capítulo I*, introduce de manera breve la descripción de transiciones de fase así como las características de los óxidos metálicos particularmente de las películas delgadas de óxido de titanio.

El método mediante el cual se depositaron las películas así como sus variantes se describe en *Capítulo II*. El equipo experimental usado así como las condiciones de depósito también es señalado.

El método fotoacústico y las diferentes técnicas de caracterización empleadas durante el estudio de las películas delgadas quedan descritos en el *Capítulo III*.

En el *Capítulo IV* se presenta el método de análisis utilizado para las señales fotoacústicas. Finalmente en el *Capítulo V* se presentan los resultados ópticos y estructurales de las muestras así como las graficas de correlación resultado de aplicar un incremento en la fluencia y en la temperatura a las películas delgadas de TiO_2 . Las conclusiones generales se presentan al final del presente trabajo.

Al final de cada capítulo se presenta la bibliografía utilizada.

ANTECEDENTES

En los últimos años se han realizado diversas aplicaciones de la interacción radiación-materia mediante el uso del láser. En el laboratorio de Fotofísica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM), se ha venido trabajando en la síntesis y caracterización de materiales por técnicas no convencionales y se han desarrollado algunas tecnologías muy novedosas^{1,2}. Se han desarrollado técnicas de espectroscopia láser como la fluorescencia inducida por láser (FIL) y las señales fotoacústicas inducidas por láser (SFIL), que utilizan para la excitación láseres pulsados, detectores ópticos convencionales y micrófonos piezoeléctricos para la detección acústica. La experiencia adquirida con estas técnicas^{3,4} ha permitido acercarse a problemas de investigación aplicada.

Estas técnicas se han aplicado en la caracterización de procesos fotofísicos y fototérmicos en materia condensada, particularmente en la caracterización de transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas clásicas y relaxoras^{1,5}, en colorantes orgánicos en solución, metales y cristales, así como en la determinación de constantes elásticas a partir de la velocidad de sonido, obtenida por fotoacústica^{2,6}. Últimamente el grupo de Fotofísica ha estado trabajando en transiciones de fase en el óxido TiO₂ sintetizados por Sol-Gel⁷.

Otra de las aplicaciones de la interacción radiación-materia es en sistemas vítreos, ya sea usando láseres pulsados o continuos. En particular, usando láseres continuos y vidrios calcogenuros (vidrios que se forman con algún elemento calcogenuro (S, Se o Te)⁸, por ejemplo: GeSe₂, As₂S₃^{9,10}, etc.), uno de los efectos que se descubrió fue el de la transformación del estado vítreo al estado cristalino, cuando se hacía incidir luz láser (continuo) sobre el vidrio. Actualmente se sabe que existen otros efectos que aparecen debido a la interacción de la luz láser con vidrios calcogenuros, tales como: foto-oscuramiento, foto-esclarecimiento, bi-estabilidad óptica, conjugación de fase óptica, generación de segundo armónico, etc.^{11,12,13,14,15}.

Algunas de las técnicas que se usan para almacenar información por medios ópticos, se basan en el efecto de cambio de fase de un material (transición del estado amorfo al estado cristalino o viceversa). En este tipo de tecnología se utiliza un haz láser enfocado como fuente de calor para elevar la temperatura de un material y así poder generar la

transición del estado amorfo al cristalino. En particular, para almacenar información en el formato CD-RW (disco compacto re-escribible) se usa este efecto. Los procesos de escritura y borrado, se basan en el cambio de fase reversible - generado en áreas pequeñas (entre $0.5 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$ de diámetro) o “*pits*”- entre los estados cristalino y amorfo de algún material en forma de capa delgada^{16,17}. Como las propiedades ópticas asociadas a las fases cristalina y amorfa son distintas, entonces los cambios locales se pueden detectar por cambios en la reflectancia, utilizando un láser de baja potencia¹⁸. Recientemente, se han reportado trabajos sobre transiciones de fase inducidas por láser pulsado. Con pulsos cortos (hasta de 3 ns de duración) se pueden grabar (proceso de escritura) “*pits*” amorfos en una matriz cristalina. En este caso el proceso de borrado se lleva a cabo mediante la recristalización de los “*pits*” amorfos. Con este fin los “*pits*” amorfos se calientan a una temperatura moderada que sea mayor que la temperatura de cristalización pero menor que la temperatura de fusión. Otra manera de almacenar información es grabar “*pits*” cristalinos en una matriz amorfa^{17,18}. En este caso el borrado se lleva a cabo por medio de la amorfización de los “*pits*” cristalinos. Cada “*pit*” cristalino se somete a la acción de un pulso corto que es capaz de elevar la temperatura local (mayor que la temperatura de fusión). Entonces, al terminar el pulso, el material fundido se enfría extremadamente rápido y con ello se vuelve amorfo.

En el caso de los óxidos metálicos se ha reportado la transición amorfo-cristalino utilizando láseres continuos, pero no existe argumento teórico que impida que se pueda lograr esta transición con láseres pulsados, por lo mismo se considera que es posible inducir la transición de fase en óxidos metálicos utilizando láseres pulsados. En el laboratorio de Fotofísica del CCADET-UNAM se han realizado algunos experimentos para encontrar fototransformaciones a partir de la fotoacústica pulsada aplicada al estudio de óxidos metálicos en bulto¹⁹.

Estos antecedentes fueron la base para aplicar la técnica fotoacústica con láser pulsado a películas delgadas de forma que, se comprobó la viabilidad de ésta para determinar: el umbral de ablación y las transiciones de fase del estado amorfo al cristalino de diferentes muestras depositadas por medio de la erosión catódica (sputtering). Dicho estudio además de resultar novedoso, sienta las bases para futuras aplicaciones pues hasta ahora no había sido desarrollado para películas delgadas.

BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ R. Castañeda Guzmán, M. Villagrán Muniz, J. Saniger Blesa, O. Pérez. Appl. Phys. Lett. Vol. 52 No 5, Agosto de 1998.
- ² E. V. Mejía-Uriarte, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, E. Camarillo, J. Hernández A, H. Murrieta S and M. Navarrete; Journal of Physics: Condensed Matter. Vol. 15, pp. 6889-6998 (2003).
- ³ M. Villagrán, C. Garcia-Segundo, H.F. Ranea-Sandoval, C. Gorgoza and G.M. Bilmes. Applied Physics B, Vol. 61, pag.361-366, 1995
- ⁴ M. Navarrete, M. Villagrán-Muniz, Rev. Sci. Instrum , Vol. 74, No. 1, pp. 479-81.
- ⁵ A. Huanosta-Tera, R. Castañeda-Guzmán, J. L. Pineda-Flores. Materials Research Bulletin, Vol. 38, pp. 1073-1079, 2003
- ⁶ M. Navarrete, G. Pozos, R. Castañeda, M. Villagrán Muniz. Instrumentation & Development. Vol. 4 ,Nr. 5, 2000, p.70-75.
- ⁷ M. Claudia Marchi, Rosalba Castañeda- Guzmán, **Argelia Pérez- Pacheco**, Sara A. Bilmes and Mayo Villagrán-Muniz. International Journal of Thermophysics. Vol. 25 (2), pp. 491-502, (2004)
- ⁸ N. F. Mott and E. A. Davis, Clarendon press, Oxford (1971)
- ⁹ E. Haro, Z. S. Xu, J. F. Morhange and M. Balkanski, Physical Review B, 32 (1985)
- ¹⁰ K. Tanaka, K. Ishida and N. Yoshida, Physical Review B, 54, 9190(1996)
- ¹¹ I. Abdulhalim, R. Berserman, and R. Weil, Physical Review B, 40, 12476 (1989)
- ¹² J. Hajtó, and I. Jánossy, Philosophical magazine B, 48, 311 (1983)
- ¹³ E. Haro- Poniatowski, M. Fernandez- Guasti, E. R. Mendez and M. Balkanski, Optics Communications, 70, 70 (1989)
- ¹⁴ M. Fernández-Guasti, E. Haro- Poniatowski, S. Camacho-López, Appl. Phys. Lett. 58(11) (1991)
- ¹⁵ J. Qiu, J. Si, K. Hirao, Optics letters, 26, 914 (2001)
- ¹⁶ S. Tsunashima, J. Phys. D : Appl. Phys. 34 R87-R102 (2001)
- ¹⁷ V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, J. Appl. Phys. 89 (2001)
- ¹⁸ G. M. Fisher, B. Medower, R. Revay, M. Mansuripur, Applied Optics, 41, 1998-2007 (2002).
- ¹⁹ R. Castañeda-Guzmán, R. Arrollo, M. A. Camacho-López, M. Villagrán-Muniz. XIII Internacional Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Río de Janeiro, Brasil, 5-8 Junio (2003).

CAPÍTULO I

Capítulo I: TRANSICIONES DE FASE Y PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂

I.1. Introducción

I.2. Transiciones de fase y estabilidad

I.2.1. Transiciones de fase de primer orden

I.2.2. Transiciones de fase de segundo orden

I.3. Óxidos metálicos

I.4. Películas delgadas de óxidos metálicos

1.4.1. Películas delgadas de óxido de titanio

1.4.2. Transiciones de fase del óxido de titanio (TiO₂)

I.5. Bibliografía

I.1. INTRODUCCIÓN.

En este Capítulo se describe en forma general las características estructurales de las películas delgadas de TiO_2 así como también se hace referencia de lo que es una transición de fase, de primer y segundo orden.

El interés original del presente estudio fue el de dispositivos de almacenamiento de información usando el efecto de cambio de fase. Para ello se aplicó a distintas muestras en estado amorfo radiación pulsada láser en áreas pequeñas y se fue monitoreando su respuesta acústica en función de la temperatura; de esta forma se esperó inducir la transición del estado amorfo al cristalino.

Se hace referencia solo a las transiciones de fase del TiO_2 ya que el estudio se centró principalmente en este material, sin embargo las pruebas preliminares abarcan óxidos metálicos tales como: WO_3 , MoO_3 , y ZnO .

Las películas de óxido de titanio fueron el material de estudio elegido debido por un lado a que ha sido ampliamente estudiado por sus interesantes propiedades que lo hacen tener una diversidad de aplicaciones y por el otro a que solo posee 3 fases cristalinas, a diferentes temperaturas, lo que facilita la identificación de cada una de ellas. Cada una de estas estructuras posee diferentes propiedades físicas dando lugar a aplicaciones diversas. Entender el mecanismo y los factores que afectan la estabilidad y las transformación de fase es importante para hacer más eficiente cada una de ellas.

I.2. TRANSICIONES DE FASE Y ESTABILIDAD.

Los estados básicos en que puede encontrarse la materia son sólido, líquido o gas. Sin embargo la estructura de los sólidos puede variar de formas muy simples a formas muy complejas, cristalina o amorfa, de acuerdo a las condiciones geométricas impuestas por las uniones o empaquetamientos de los átomos o moléculas en el espacio¹.

Cuando hablamos de equilibrio termodinámico en sólidos, esto implica la ordenación de los átomos o moléculas en verdaderos retículos cristalinos, es necesario hablar de entropía S , ya que ésta función termodinámica está relacionada con el grado de desorden que poseen las moléculas que integran un cuerpo, o también el grado de irreversibilidad alcanzada después de un proceso que implique transformación de energía. Los sólidos no cristalinos o amorfos (en estado de no equilibrio o equilibrio metaestable) se

caracterizan por presentar estructuras químicas complejas que hacen muy difícil el ordenamiento de los átomos y moléculas.

Podemos describir el estado termodinámico de un sistema o materia con los potenciales termodinámicos clásicos (energía interna U , energía libre de Helmholtz F , entalpía H y energía libre de Gibbs G). Estos potenciales son expresados con variables de estado intensivas (T = Temperatura, P = Presión, μ = potencial químico, etc) y extensivas (U = energía interna, V = volumen, N = número de partículas, etc), las cuales caracterizan al sistema. La elección de variables para el estudio e interpretación determina el potencial. Al trabajar con las variables (T, V) es necesario usar la energía libre de Helmholtz F ; el sistema puede ser investigado con la entalpía libre G (conocida como función de Gibbs) si el sistema es descrito con variables (P, T)².

En Termodinámica, es posible mostrar que una fase estable corresponde al mínimo de los potenciales F y G . El criterio de estabilidad para una situación de equilibrio, se escribe:

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S \geq 0 \quad (1.1)$$

donde ΔU , ΔV y ΔS son variaciones virtuales de la energía interna U , volumen V y entropía S para el equilibrio. Esto es el criterio de estabilidad Gibbs-Duhem.

Podemos fácilmente deducir de la ecuación que una fase estable esta caracterizada por un potencial mínimo de F (con T y V constantes), G (con P y T constantes) H (con S y P constantes) y U (con S y V constantes) y por un máximo de la entropía (con U y V constantes)².

Las transiciones de fase pueden ser de varios tipos, en general, una transición está caracterizada por la existencia de un calor latente y por la discontinuidad de variables de estado. Una transición de fase en un sistema ocurre cuando algunas de las variables utilizadas en la descripción macroscópica (P, V, T) cambian bajo ciertas condiciones de equilibrio; ya sea por agentes externos o internos. Esto trae consigo una reestructuración en el sistema produciendo un cambio en sus propiedades (como el calor específico, potenciales, volumen) y generando una discontinuidad de la energía y la entropía en el punto de transición³.

En general, las transiciones de fase son un problema central de la ciencia de materiales: la relación entre las propiedades estructurales macroscópicas y microscópicas de la materia.

I.2.1. Transiciones de primer orden.

Cuando ocurre una transición de este tipo a una determinada temperatura o presión (T, P), se da una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre de Gibbs con respecto a P ó T . Esta derivada corresponde con la entropía (S) y volumen (V) del sistema, respectivamente. Coherentemente con el carácter isoterma de la transición se da un cambio neto en la entalpía del sistema (H) (calor latente). Obteniéndose las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1.2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.3)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_f}{T} \quad (1.4)$$

Ejemplos de transición de primer orden son los sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-vapor y sólido-vapor¹.

I.2.2. Transiciones de segundo orden.

Son aquellas en las que la primera derivada de Gibbs (G) no presenta discontinuidad en la transición pero si la presenta la segunda derivada de G con respecto a T^2 , P^2 o TP . Estas derivadas están relacionadas con la capacidad calorífica (C_p), compresibilidad isotérmica (β) y coeficiente de expansión térmica del sistema (α). Por consiguiente estas transiciones no involucran calor latente ni cambios netos en el volumen del sistema pero conllevan una discontinuidad en C_p , β y α . Uno de los pocos ejemplos de este tipo son las transiciones metal-conductor-superconductor¹.

I.3. ÓXIDOS METÁLICOS.

Los óxidos metálicos abarcan una gran cantidad de materiales con propiedades que van desde las metálicas, semiconductoras y aislantes. El campo actual de desarrollo de

óxidos conductores, superconductores, catalíticos, emisores de luz dieléctricos, etc.^{4,5}, demuestran que los óxidos metálicos constituyen una serie de materiales cuyo entendimiento representa un reto científico único y da lugar a una diversidad de aplicaciones.

Los óxidos metálicos, son compuestos que se forman como consecuencia de la reacción de un metal con el oxígeno.

La oxidación es el proceso mediante el cual un elemento o especie pierde electrones e incrementa su estado de valencia, mientras que la reducción es el proceso mediante el cual un elemento o especie gana uno o más electrones.

El proceso de oxidación, el cual libera electrones depende de la aparición simultánea de estos electrones por una reacción de reducción. A la especie que sufre la reacción de reducción se le conoce como agente oxidante. Los materiales oxidados se pueden caracterizar por la naturaleza de sus enlaces.

La importancia de estos materiales reside en el hecho de que sus aplicaciones se han difundido ampliamente en varias ramas de la tecnología moderna⁶.

1.4. PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS.

Las películas delgadas de óxidos metálicos ofrecen una fuerte y versátil diversidad de materiales para el desarrollo de las tecnologías a nivel nanométrico. El hecho de que el material en grueso y las películas tengan ciertas propiedades en común es sumamente importante si se toma en cuenta que la experimentación se hace más conveniente en el caso de las películas delgadas, sin embargo, esto no siempre es posible ya que suelen cambiar las propiedades de los materiales en función de sus dimensiones.

El depósito de películas delgadas se ha llevado a cabo con diferente propósitos desde el siglo XIX hasta nuestros días, existen un gran número de aplicaciones como por ejemplo: en la electrónica (microcircuitos), en la óptica (películas antirreflejantes, espejos, filtros), en la física del estado sólido (crecimiento de cristales, conductividad térmica y eléctrica, estudio de aleaciones) y múltiples aplicaciones en la tecnología (espejos, recubrimientos, cromado, etc.).

Existen diferentes técnicas para la síntesis de películas delgadas, dependiendo de las características que se desea obtener se usan distintos métodos. Algunas de estas técnicas

son: oxidación anódica, sol-gel, precipitación, spin coating, oxidación por plasma, ablación láser, epitaxia por haces moleculares, evaporación reactiva, erosión catódica reactiva, entre otros⁷.

En el presente trabajo se estudiarán películas delgadas crecidas por el método de erosión catódica (sputtering) asistida por magnetrón DC, en atmósfera oxidante, y RF.

I.4.1. Películas delgadas de óxido de titanio.

Las películas delgadas de óxido de titanio han recibido una considerable atención por sus numerosas aplicaciones tecnológicas tales como: celdas solares, fotocatalisis y sensores de gas⁷. Las capas delgadas de TiO_2 presentan muy atractivas características gracias a su alto índice de refracción y a su transparencia en un amplio rango del espectro (400-1100nm). Existen otras aplicaciones como guías de onda ópticas, filtros de interferencia, capacitores, etc. Gracias a sus propiedades mecánicas se utiliza también como aislador eléctrico y películas protectoras en dispositivos electrónicos, etc.⁶

I.4.2. Transiciones de fase del Óxido de Titanio.

El óxido de titanio es uno de los óxidos metálicos de transición más extensivamente estudiados. En bulto posee 3 principales fases cristalinas: brookita, anatasa y rutilo. Entre ellas, la fase brookita tiene una estructura ortorrómbica, ésta es una fase muy inestable y por tanto menos interesante. Mientras que las fases anatasa y rutilo tienen una estructura cristalina tetragonal (*Figura 1.1*) cuya densidad de masa es de 3.89 y 4.27 g cm^{-1} , respectivamente. Los datos de la estructura cristalina de la celda unidad de estas fases se muestran en la *Tabla 1.1*.

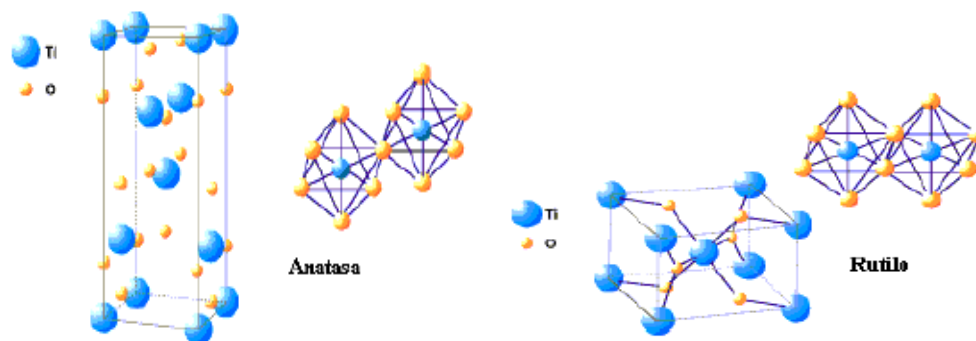


Figura 1.1. Estructura cristalina del TiO_2

Tabla 1.1. Datos de la estructura cristalina del TiO_2

	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Parámetros de red (Å)	a= 4.5936 c=2.9587	a= 3.784 c=9.515	a= 9.184 b=5.447 c= 5.145
Grupo Espacial	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Número de coordinación (Z)	2	4	8
Volumen/molécula (Å³)	31.2160	34.061	32.172
Densidad (gr/cm³)	4.2743	3.895	4.123

Ref: Shang-Di Mo and W. Y. Ching. Phys.Rev. B Vol. 51, No.19, (1995).

Rutilo es la fase termodinámicamente más estable, mientras que la anatasa y brookita son metaestables y se transforman a rutilo irreversiblemente por medio de tratamientos térmicos^{7, 8}. En general, la fase rutilo se forma a altas temperaturas, mientras que la fase anatasa se forma a bajas temperaturas⁹.

La transformación de amorfo a anatasa y de anatasa a rutilo en materiales en polvo o “bulto” tienen lugar normalmente a temperaturas entre 300-600°C y 700-1000°C¹⁰, respectivamente. Dependiendo del tamaño inicial de las partículas, el contenido de impurezas, la fase inicial, reacciones atmosféricas, temperatura, presión, etc¹¹. En película delgada estas temperaturas de transición están determinadas por el método de síntesis y las condiciones de depósito.

El óxido de titanio puede presentar diferentes estados de oxidación y de estructuras cristalinas¹². Puede presentar una variedad de colores visibles desde transparente hasta azul oscuro, si se somete a un tratamiento térmico en vacío o en alguna atmósfera reductora. Además, presenta propiedades de un semiconductor tipo n y con un ancho de banda prohibida de 3.2 eV¹³.

1.5. BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ Termodinámica y cinética de sistemas alimento en torno. Navarrete-Grau-Boix-Maupoy. Universidad Politécnica de Valencia.
- ² The Physics of Phase Transition, Concept and Applications. Papon-Leblon-Meijer. Ed. Springer. Segunda Edición.
- ³ http://es.wikiversity.org/wiki/Física_Biológica_PCLF/Herramientas_de_termodinámica_de_equilibrio.
- ⁴ Bouchikhi B., Michel C., Valmont G., Ravelet S., Lepley B., Semiconductor Science and Technology 1(1986) 143-149.
- ⁵ Sverveglieri G., Editor, Gas Sensor, Kluwer Academic Publisher (1992) pp.1
- ⁶ Alejandro Esparza García., Tesis de Maestría: “*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*”. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (2004).
- ⁷ Mena Delgadillo José. Tesis de Maestría “*Preparación y caracterización de películas delgadas de óxido de cobalto y óxido de titanio*”, FC-UNAM (1999)
- ⁸ C. N. Rao, S. R. Yoganarasimhan and P. A. Faeth, "Mechanism of Crystal Structure Transformations:II", Trans. Faraday Soc. Vol. 57, N 459, pp. 504 -507, 1961.
- ⁹ L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J.G. Bañuelos. Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 938-944.
- ¹⁰ Y.Zhang, X.Ma, P.Chen, D. Yang. J.Crystal Growth 300. (2007) 551-554.
- ¹¹ W.Li and C. Ni, H.Lin and C.P.Huang, S.Ismat Shah. J.Appli.Phys.(2004) 96, 11.
- ¹² Samsonov G.V. The Oxide Handbook (IFI/Plenium, New York, 1982).
- ¹³ L.Kopp, B.N. Harmon and S. H. Liu, Solid State Commun, 22 (1977) 677.

CAPÍTULO II

Capítulo II: PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

II.1. Introducción

II.2. Descripción de la Técnica: Erosión Catódica ó *sputtering*

II.2.1. Sputtering con corriente directa (DC)

II.2.2. Sputtering con radiofrecuencia (RF)

II.2.3. Sputtering Reactivo

II.2.4. Sputtering con Magnetron

II.3. Equipo Experimental

II.4. Preparación de películas delgadas

II.5. Condiciones de depósito

II.6. Bibliografía

II.1. INTRODUCCIÓN.

Existen diversas técnicas para el depósito de películas delgadas de óxidos metálicos; una de las más importantes es la erosión catódica, la cual, además de presentar un proceso físico relativamente sencillo, se haya entre las técnicas más rápidas de depósito (llegando a alcanzar ritmos de varios $\text{mg}/(\text{cm}^2 \text{ hr})$).

El proceso de erosión catódica comúnmente conocido como *sputtering* fué descubierto hace más de 150 años por W.R Grove¹ en el año 1852. La palabra *sputtering*, engloba a un gran número de técnicas, que van desde la simple descarga DC en materiales conductores al más sofisticado de los magnetrones de *sputtering* funcionando en RF. La técnica consiste básicamente en el bombardeo de partículas energéticas, que pueden ser iones, átomos neutros, neutrones, electrones o fotones, sobre un sólido (llamado blanco). Dependiendo de la energía cinética de las partículas que bombardean al blanco, se producirá una erosión del material, en forma de vapor. Los átomos así arrancados pueden después depositarse sobre un substrato para formar láminas delgadas o recubrimientos.

La erosión catódica es uno de los métodos para la deposición de películas delgadas que más se utiliza en la actualidad. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica, de la flexibilidad y posibilidades de personalización que ésta ofrece. Su uso está ampliamente extendido a la industria de semiconductores, de medios de grabación, del automóvil, cristalera, así como otras más específicas, como por ejemplo en la fabricación de sensores o sistemas ópticos.

Otra característica interesante del depósito de películas por medio del *sputtering* es que se puede realizar a temperatura ambiente, haciéndolo disponible para aplicaciones más exigentes tales como substratos sensibles al calor de donde se obtienen aplicaciones para electrónica flexible o recubrimientos antireflejantes de lentes de plástico.

Los depósitos de las películas presentadas en este trabajo, se llevan a cabo principalmente por erosión catódica asistida por magnetrón DC y de blancos metálicos en atmósfera reactiva (oxidante).

II.2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA: EROSIÓN CATÓDICA Ó *SPUTTERING*.

El proceso físico de erosión ocurre al interior de una cámara de vacío. En ella, en el caso convencional tipo diodo, se encuentran dos electrodos (cátodo [-] y ánodo [+])

separados por un gas a baja presión. El material que se desea depositar, llamado blanco, se coloca sobre el cátodo mientras que el sustrato es ubicado enfrente de él a fin de que intercepte el flujo de especies erosionadas. El bombardeo que se produce en el blanco ocurre debido a la generación de un voltaje DC aplicado a los electrodos (Fig.2.1)

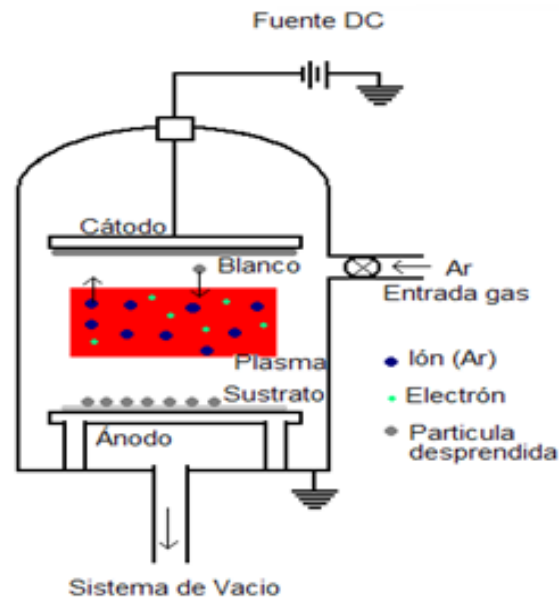


Figura 2.1. Esquema básico de un sistema de erosión catódica con electrodos planares.

Cuando se produce la descarga eléctrica, los átomos del gas comienzan a ionizarse, aparecen partículas con carga eléctrica (iones y electrones) y se crea un plasma. Los iones positivos del plasma son acelerados hacia el material de trabajo produciendo un bombardeo en la superficie del blanco. Los átomos así arrancados viajan a la superficie del sustrato y allí condensan.

Dependiendo de la energía de los iones que llegan al blanco pueden ocurrir diferentes fenómenos:

El ion puede ser **reflejado** y probablemente sea neutralizado en el proceso.

El impacto del ion puede **producir la expulsión** de un electrón del blanco, este electrón se denomina electrón secundario

El ion puede llegar a **ocultarse en el blanco**, es decir, se presenta el fenómeno de **implantación del ion**

El impacto del ion puede producir algún tipo de **reestructuración** (vacancias e intersticiales) en el material, es decir, el blanco.

El impacto del ion puede **provocar una serie de colisiones entre átomos del blanco, produciendo la expulsión** de uno de estos átomos, es decir, se lleva a cabo el proceso de sputtering.

Los valores de las energías de los iones durante el bombardeo típicamente se encuentran en un rango de 100 a 1000 eV; mientras que las energías desprendidas del blanco están entre 10 a 40 eV ². Cabe destacar que un 95% de la energía de los iones incidentes se pierde en forma de calor en el blanco y solo un 5% se trasmite a las partículas secundarias; de forma que la relación entre las partículas desprendidas, los electrones secundarios emitidos y los iones secundarios es de 100:10:1 ³.

II.2.1. SPUTTERING CON CORRIENTE DIRECTA (DC).

De las distintas configuraciones que existen para que se lleve a cabo el proceso de erosión catódica, la de diodo (dos electrodos) planar es la más simple y la más utilizada.

La descarga aplicada a los electrodos se realiza con una fuente de poder de corriente directa y el bombardeo sobre el sólido es con iones de un gas inerte. El gas comúnmente utilizado es argón (Ar) debido a su gran masa atómica y a que no reacciona químicamente con los iones energéticos dada su naturaleza inerte.

Los principales portadores de la corriente de la descarga son los iones positivos (Ar^+), en la vecindad del cátodo, y los electrones, en la vecindad ánodo, ambos provenientes del volumen del plasma. Los iones además de causar la expulsión de los átomos del blanco provocan la emisión de un pequeño número de electrones secundarios, los cuales son acelerados y entran al volumen del plasma, donde, conocidos como electrones primarios, chocan con los átomos del gas. Estos electrones producen el volumen de ionización necesario para sostener la descarga.

Uno de los parámetros clave para mantener el plasma de descarga es la presión de trabajo. A un potencial de descarga constante, la densidad de corriente en el cátodo es proporcional a la presión y con ello a la velocidad de depósito. Si la presión es muy baja, no hay suficientes iones para que el proceso de sputtering sea eficaz.

II.2.2. SPUTTERING CON RADIOFRECUENCIA (RF)

Una de las limitantes de aplicar una corriente DC a los electrodos es que excluye el uso de materiales aislantes como blanco. Las propiedades eléctricas de los aislantes no permiten la conducción de corriente DC, de tal suerte que si se coloca un blanco aislante en un sistema de sputtering DC tipo diodo, la descarga no puede ser sostenida ya que de inmediato se forma una carga eléctrica positiva en la superficie del blanco expuesta al plasma⁴. Para evitar este problema, se utiliza una fuente de corriente alterna (AC).

El sputtering de descarga con RF (radiofrecuencia) fue observado por Robertson y Clapp en 1933. Ellos se dieron cuenta de que la superficie de cristal de un tubo para descargas era atacada durante las descargas RF. En un sistema de sputtering de RF la carga espacial positiva acumulada desaparece al invertir la polaridad en cada semiciclo. En el primer medio ciclo la corriente fluye (en el plasma) en un sentido hasta que origina una carga neta en el aislante, para el siguiente medio ciclo el aislante se descarga y el flujo de corriente se invierte provocando que el aislante sea cargado nuevamente.

En la práctica la frecuencia usada es de 13.56 MHz. El sistema de sputtering en RF requiere una red de ajuste entre las impedancias de la fuente de potencia y de la descarga.

Las descargas con electrodos planos pueden operar con presiones considerablemente inferiores a las requeridas en el caso de fuentes continuas, ya que el campo eléctrico en la cámara de sputtering aumenta la posibilidad de que se produzcan colisiones entre los electrones secundarios de las moléculas de gas.

II.2.3. SPUTTERING REACTIVO

Durante el proceso de sputtering, es posible depositar materiales compuestos introduciendo a la cámara de vacío un gas reactivo o una mezcla de éste con el gas inerte. El gas reactivo empleado dependerá del compuesto que se desee formar con el material del blanco. De esta forma se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

La desventaja más importante del depósito en atmósfera reactiva es que el gas no sólo reacciona con el material pulverizado, sino también con la superficie del blanco, lo cual hace que las condiciones de crecimiento cambien, como por ejemplo la velocidad de depósito. Como sucede en el caso de la presencia de oxígeno, que ocasiona un decaimiento

de electrones, y sobre todo podemos hablar de un aumento de iones negativos, lo cual produce una cierta oxidación de la superficie del blanco⁵.

El que la reacción química se produzca entre los átomos del blanco y los del gas depende de varios parámetros: temperatura, velocidad de crecimiento de la capa, de la naturaleza del compuesto y de su estructura.

II.2.4. SPUTTERING CON MAGNETRÓN

El sputtering con magnetrón es la técnica de pulverización catódica que permite una mayor eficacia y control de los parámetros de depósito⁶. La eficiencia consiste en aumentar la densidad de iones que bombardean al cátodo (blanco), es decir, aumentar la eficiencia de ionización.

Para ello se colocan imanes permanentes localizados debajo del cátodo lo cual da lugar a campos magnético y eléctrico de varios cientos de gauss. Esto a diferencia de los procesos convencionales, produce un confinamiento magnético de las cargas en la superficie del cátodo, generándose así una mayor probabilidad de ionización, y en consecuencia un aumento en la velocidad de depósito. Este confinamiento se debe a una especie de trampa de electrones producida por la presencia de los campos eléctrico y magnético ($\mathbf{E} \times \mathbf{B}$), justo en las zonas en donde la fuerza de Lorentz actúa en dirección paralela al blanco, de manera que el movimiento promedio de los electrones atrapados, los cuales viajan en trayectorias helicoidales, forma un circuito cerrado⁷ (Figura 2.2).

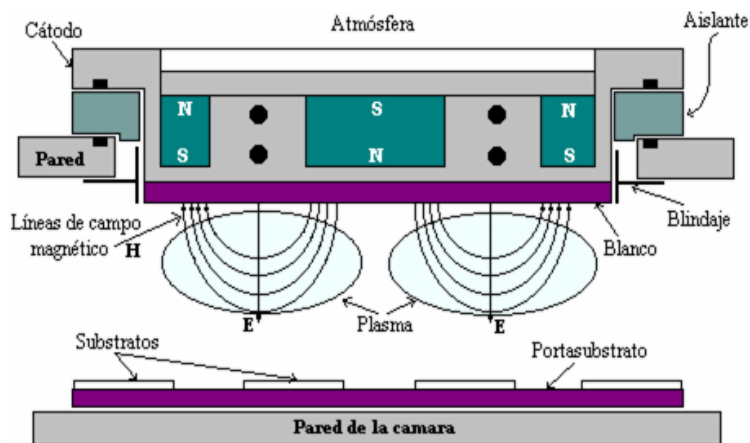


Figura 2.2. Esquema de un magnetrón planar. La trayectoria electrónica bajo un campo magnético perpendicular al campo es helicoidal.

Cuando los electrones viajan radialmente hacia el exterior pueden rebasar el perímetro del blanco. Para recoger estas cargas y evitar que lleguen al substrato, existe un ánodo alrededor del blanco. La finalidad de esto es dotar a los electrones de un largo recorrido de forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esta zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de pulverización mayor.

Típicamente, un sistema diodo opera con ~ 0.5 A de corriente eléctrica y un voltaje de ~ 2500 V, mientras que un sistema con magnetrón trabaja con ~ 5 A y ~ 500 V. El disponer de mayores corrientes se traduce en un aumento en el número de iones que colisionan con el cátodo y por lo tanto del número de átomos espureados. También hay un aumento en la probabilidad de choque entre electrones y moléculas, lo que permite operar el sistema a una presión menor^{4, 7}. El rango de presiones para un sistema tipo diodo es de 10^{-2} a 10^{-1} mbar, mientras que para un sistema con magnetrón es de 10^{-4} a 10^{-2} mbar. El que un sistema opere a una presión menor, facilita el transporte de los átomos espureados hacia el substrato.

Entre las distintas configuraciones que existen de magnetrón, las más usadas son la del tipo cilíndrico y planar. El sistema de magnetrón planar resulta más efectivo para cubrir substratos planos de forma uniforme permitiendo además trabajar a presiones más bajas (10^{-3} mbar) y voltajes menos elevados (~ 200 - 500 V)⁸.

Una de las desventajas del sistema con magnetrón es que, debido a las formas de las líneas de campo, el plasma no ataca por igual toda la zona de la superficie del cátodo, lo cual reduce la vida de este, al no aprovecharse todo el material. Típicamente, en un magnetrón convencional, se estima que solo se ataca entre un 25 y 30% del total del banco. En la actualidad existen diseños de magnetrones en los cuales se giran el blanco y/o los imanes de forma que la zona de ataque va variando sobre la superficie del blanco.

II.3. EQUIPO EXPERIMENTAL.

Para la preparación de las películas delgadas se utilizó un sistema de sputtering del laboratorio de láminas delgadas del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) y del laboratorio de películas delgadas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

En ambas instituciones las películas delgadas de óxido de titanio fueron depositadas a temperatura ambiente con el objetivo de obtener películas amorfas, sobre sustratos de Si (100) y Vidrio usando magnetrón de sputtering DC en atmósfera reactiva (oxidante) y RF. Las características del primer equipo de sputtering del ICMM-CSIC son las siguientes:

El proceso físico de erosión ocurre al interior de una cámara de alto vacío PLS 500 de Pfeiffer Vacuum, operando a una presión residual del orden de 10^{-7} mbar. La presión de trabajo se controla mediante controladores de flujo de gas de *sputtering*. El equipo de vacío utilizado (*Fig.2.3*), dispone de una bomba turbomolecular TMH 5200, que permite alcanzar un vacío base del orden de 10^{-7} mbar. La bomba turbomolecular está separada de la campana por una válvula de mariposa (throttle) que puede activarse para la reducción de la capacidad de bombeo. Esto permite mantener una presión de trabajo de alrededor de 10^{-3} mbar con un flujo de gas no muy alto y sin crear turbulencias.



Figura 2.3. Equipo de sputtering utilizado en el ICMM-CSIC.

Para remover las impurezas que pudieran encontrarse dentro de la cámara y/o en la superficie del blanco, se realizó un pre-sputtering de aproximadamente 10 minutos antes del crecimiento de las películas estudiadas.

El blanco utilizado fue de Ti metálico para el caso de la fuente DC de 99.99% de pureza, de 2" de diámetro y 3 mm (0.118") de espesor y de óxido de titanio para el caso de

la fuente RF. El gas reactivo de trabajo fue una mezcla de Argón y oxígeno, el cual fue introducido a través de los controladores del flujo.

Al interior de la cámara de vacío, se encuentran 2 magnetrones Angstrom Sciences ONYX 2, los cuales pueden ser alimentados por medio de una fuente DC a 1500W de potencia (modelo Hüttinger Electronics). Las fuentes RF trabajan con sus correspondientes circuitos de acoplo y operan a una frecuencia típica de 13.56MHz. Ambos magnetrones se refrigeran con agua durante el depósito.

En el caso de las muestras depositadas en el laboratorio de películas delgadas del CCADET-UNAM (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) se utilizó un equipo de vacío Balzers, y solo se varió como parámetro: la presión parcial de oxígeno; el tiempo, la potencia y la concentración de los gases se mantuvo constante. El equipo de vacío cuenta con una bomba mecánica, una bomba turbomolecular y una unidad de control. La fuente utilizada fue una DC US GUN II (Advanced Energy). En este caso el blanco de titanio fue de 99.995% de pureza (marca Lesker) cuyo diámetro y espesor fue de 3'' y 0.125'', respectivamente.

II.4. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.

Durante el desarrollo de este trabajo fue necesario aprender el proceso de síntesis y depósito de las películas mediante la técnica de pulverización catódica, comúnmente conocida como sputtering. Se sabe que las características de las películas dependen fuertemente de los métodos de preparación y de las condiciones de depósito, por ello se realizaron distintas pruebas variando diferentes parámetros durante el depósito. Potencia de sputtering, tiempo de depósito y presión parcial de oxígeno fueron los parámetros que se variaron para estudiar su influencia durante el crecimiento de las películas de óxido de titanio.

Así mismo se sintetizaron 3 blancos de óxido de titanio. El polvo fue de una pureza: $\text{TiO}_2 > 99\%$ $\text{Glühverlust} < 0.5\%$ purum (Anat; Titan (IV), oxid). Rampa de temperatura: 5 hrs. hasta 1000°C durante 2 horas y 6 horas para enfriamiento. La velocidad de calentamiento calculada fue de $3.3^\circ/\text{min}$. En el caso del blanco metálico de Titanio la pureza fue de 99.99%, 2" de diámetro y 0.118" (3 mm) de espesor.

Se obtuvieron películas de óxido de titanio utilizando magnetrón reactivo DC con blanco de titanio en atmósfera de oxígeno y argón; para el caso de blancos de óxido de titanio se utilizó una fuente RF. La razón Ar/O₂ se mantuvo constante durante el depósito de las muestras.

Es importante señalar que el espesor de las muestras preparadas en el ICMM fue, en todos los casos, menor de 200nm. Con el objeto de estudiar el comportamiento fotoacústico de películas con espesores mayores se adquirieron muestras ya depositadas previamente en el CCADET-UNAM cuyos valores fueron de unas cuantas micras. En las condiciones de depósito sólo se hace referencia a las muestras crecidas en el ICMM-CSIC, ya que sólo en ellas se manipularon los parámetros durante el depósito.

II.5. CONDICIONES DE DEPÓSITO.

De un total de 80 muestras obtenidas variando los parámetros señalados en la sección anterior aquí sólo se muestran, a modo de ejemplo, el comportamiento de alguna de éstas.

Las láminas delgadas de óxido de titanio sobre sustrato de Si (100) fueron depositadas por magnetrón sputtering DC con blanco de titanio. Los parámetros que se variaron fueron los siguientes:

- a. La potencia
- b. El tiempo y
- c. La presión parcial de oxígeno.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para una serie de muestras preparadas dentro de los siguientes rangos: la potencia fue modificada de 160 a 190 W, el tiempo de crecimiento se varió de 20 a 60 min, y finalmente la presión parcial de O₂ se varió en un rango de 10⁻³ y 10⁻² mbar, con concentraciones de oxígeno de 9 a 17 %. La temperatura del sustrato se mantuvo constante a temperatura ambiente.

Es de destacar que todas las muestras se depositaron premeditadamente a temperatura ambiente con el fin de lograr un estado amorfo y con ello encontrar las transiciones de fase amorfo-cristalinas mediante la técnica fotoacústica.

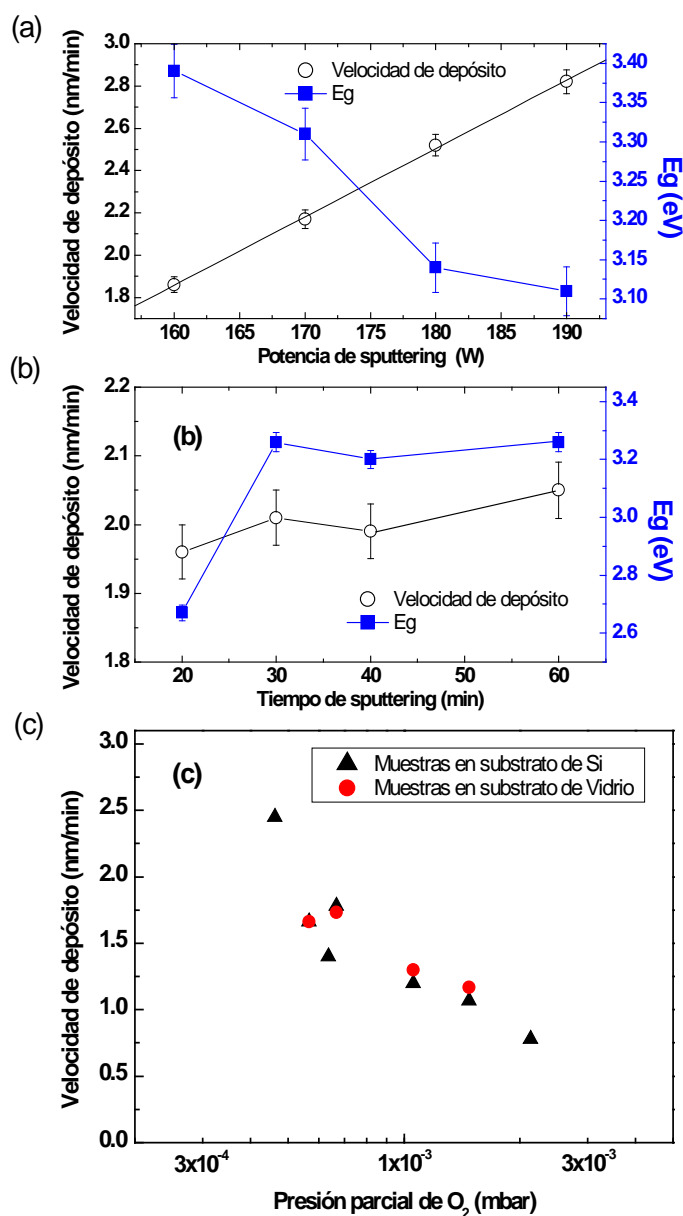


Figura 2.4. Velocidad de depósito vs. distintos parámetros de preparación: (a) Potencia de sputtering, (b) tiempo de sputtering y (c) presión parcial de oxígeno. Adicionalmente, el efecto en la energía del ancho de banda (E_g) está representado en (a) y (b).

La figura 2.4 muestra la variación de la velocidad de depósito como función de la potencia DC aplicada, el tiempo y la presión parcial de oxígeno. Como se aprecia, la velocidad de depósito tiene una dependencia lineal con la potencia aplicada y permanece

casi constante con el tiempo de depósito. Además es claro observar de la *figura 2.4b*), que la velocidad de depósito está directamente influenciada por la presión parcial de oxígeno independientemente del substrato (Si o portavidrios) donde se depositó la película.

Como se observa en la *figura 2.4c*) la velocidad de depósito tiene un decremento hiperbólico cuando se incrementa la presión parcial de oxígeno. Este rápido decremento en la velocidad de depósito, obtenido para presiones bajas, se debe a la oxidación del blanco dando como resultado una erosión baja. Así mismo este fenómeno ha sido relacionado con las reacciones químicas que ocurren entre la superficie del blanco y el gas reactivo⁹

Con el fin de conocer el ancho de banda de las muestras y la dependencia que tiene con los parámetros de preparación, se realizó la caracterización óptica de las películas delgadas. La transmisión óptica fue medida por medio de un espectrómetro (Varian Cary 4000) con un rango espectral de 200-800 nm, donde el coeficiente de absorción (α) y la energía del ancho de banda (E_g) fueron determinados. La relación entre el coeficiente de absorción (α) y la transmitancia (T) a longitudes de onda menor, cercanas a la energía de brecha óptica, está dada por la siguiente expresión:

$$\alpha = t^{-1} \ln(1/T) \quad (2.1)$$

donde t es el espesor de las películas¹⁰.

La energía de brecha óptica, se calcula mediante el método Tauc¹¹, usando la siguiente ecuación:

$$\alpha E_{\text{fotón}} = (E_{\text{fotón}} - E_g)^m \quad (2.2)$$

donde α es el coeficiente de absorción (en cm^{-1}), $E_{\text{fotón}}$ ($E_{\text{fotón}} = 1239 / \lambda$) es la energía de excitación (en electro Volts), con la longitud de onda λ en nanómetros y m es un parámetro de acuerdo con los diferentes modos de transición ($m=1/2$ para transiciones directas, $m=3/2$ para transiciones prohibidas directas, $m=2$ para transiciones indirectas y $m=3$ para transiciones prohibidas indirectas). En el caso del óxido de titanio, se asume que la transición fundamental es una transición indirecta ($m=2$), de acuerdo con los resultados teóricos y experimentales previamente reportados^{10,12}. Finalmente, la extrapolación del producto de ($\alpha E_{\text{fotón}}$) con el eje de la energía, corresponderá con el valor del gap (E_g).

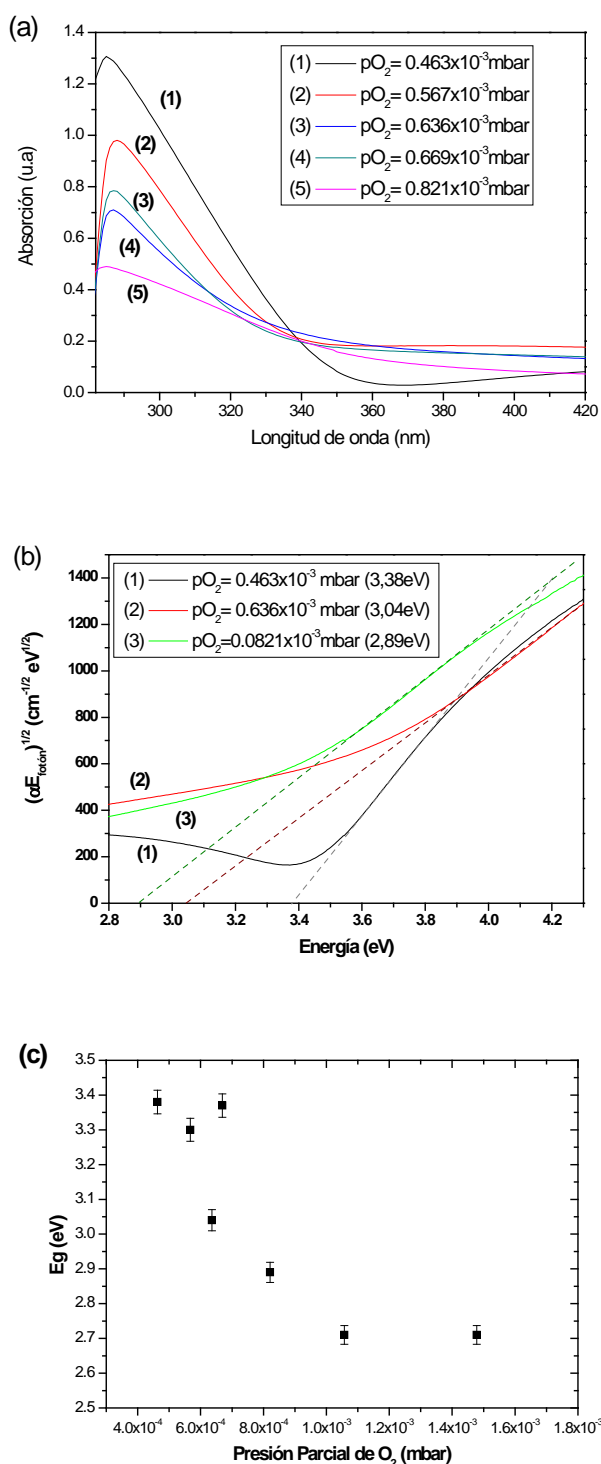


Figura 2.5. (a) Espectro de absorción de películas delgadas de TiO_2 depositadas con diferentes presiones parciales de oxígeno sobre sustrato de vidrio. (b) Determinación del band-gap de películas de TiO_2 , utilizando los espectros de UV-Vis mediante el modelo de Tauc. (c) Energía de la banda prohibida como función de la presión parcial de oxígeno.

La *figura 2.5(a)* muestra el espectro de absorción de las películas delgadas depositadas en el substrato de vidrio a diferentes presiones parciales de oxígeno. La banda de absorción se recorre a longitud de onda mayor conforme decrece la presión parcial de oxígeno. Tomando en cuenta la expresión de la ecuación (2.2), podemos obtener la energía de la brecha óptica (E_g) para cada muestra, de la gráfica $(\alpha E_{\text{fotón}})^{1/2}$ vs la energía de excitación.

La *figura 2.5 (b)* muestra las curvas experimentales para determinar el ancho de banda de las películas delgadas de TiO_2 . Se ajusta una línea recta a la sección lineal de dicho gráfico, siendo el valor del gap el cruce de dicha gráfica con el eje horizontal de las abscisas. El valor obtenido del band gap (E_g) para las muestras preparadas con diferentes potencias se presenta en la *figura 2.4(a)*; el valor de la energía aumenta linealmente con la potencia de depósito. Así mismo la *fig. 2.4 (b)* proporciona el valor de E_g para las muestras preparadas a diferentes tiempo de depósito. El valor de E_g para películas suficientemente gruesas muestra un comportamiento prácticamente constante, y para aquellas muestras más delgadas los valores son anómalos.

Finalmente, la *figura 2.5(c)* describe los resultados obtenidos como función de la presión parcial de oxígeno. Los valores obtenidos del band gap (E_g) son consistentes con lo reportado en la literatura (~ 3.2 eV) para el TiO_2 en bulto¹². Sin embargo, la variación de la energía del band gap muestra un ligero decremento con el contenido de oxígeno en las películas. Trabajos experimentales a futuro se requieren para entender con claridad este efecto; parece razonable pensar que el oxígeno extra reemplaza las posiciones intersticiales. De esta forma, el decremento de la energía del band gap con el contenido de oxígeno, puede explicarse debido al efecto generado por los átomos de oxígeno extra que tienen niveles de energía cercanos al band gap del TiO_2 que, finalmente debido a una absorción intermedia, dan un aparente corrimiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda mayor⁹.

II.6. BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ W.R.Grove, Phil.Trans Roy.Soc.London, 142 (1852), 87.
- ² Thornton, J. A., Deposition Technologies for Films and Coatings, p.p. 172
- ³ Tesis Doctoral. “*Nitruro de silicio: de la lámina delgada a las uniones cerámicas*”. Mercedes Vila Suarez (2003).
- ⁴ K. Wasa, S.H Hayakawua, Handbook of Sputter Deposition Technology. Noyes Publication (1992).
- ⁵ Tesis de Maestría. *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*. Alejandro Esparza García (2004).
- ⁶ F.M. Penning, Physica 3 (9), 873 (1936).
- ⁷ Thornton J. A., A.S Penfold, Thin Film Process, J.L. Vossen and W.Kern. Ed. Academic Press, New York (1978)
- ⁸ J.S. Chapin, Res. Develop 25 (1), 37 (1974).
- ⁹ **Argelia Pérez-Pacheco**, C. Prieto, R. Castañeda-Guzmán and J. García-López. **Thin Solid Films** (2009). Doi: 10.1016/j.tsf.2009.01.050, 2009.
- ¹⁰ Diana Mardare, M.Tasca, M. Delibas, G. I. Rusu. Appli.Surf.Sci. 156 (2000) 200-206
- ¹¹ J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum, London, 1974
- ¹² H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, P. E. Schmid, F. Lévy. J. Appli. Phys **75** (4), (1994) 2042.

CAPÍTULO III

Capítulo III: MÉTODO FOTOACÚSTICO Y OTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

III.1. Introducción

III.2. Generación y detección de la señal fotoacústica

III.2.1. Excitación con luz modulada

III.2.2. Excitación con láser pulsado

III.3. Descripción teórica

III.3.1. Detección Fotoacústica de transición de fase

III.4. Reflectividad de Rayos X

III.5. Perfilometría

III.6. Espectroscopía de Absorción UV-Vis

III.7. Espectroscopía Raman

III.8. Bibliografía

III.1. INTRODUCCIÓN.

Cuando en un medio se hace incidir radiación de una determinada energía, éste absorberá parte de esta energía produciendo excitación entre los átomos o moléculas que lo componen, pasando de su estado fundamental a uno de mayor energía. A esta interacción radiación-materia se le conoce como *absorción*. Después de un cierto tiempo estas especies excitadas decaerán regresando a su estado original, por medio de procesos radiativos y no radiativos (desexcitación).

Si la radiación tiene un carácter intermitente o periódico, este calor producirá variaciones de densidad en el medio, originando así, ondas de presión y por consiguiente ondas acústicas, que se propagan dentro del material y que pueden ser detectadas por medio de un transductor adecuado. La detección de estas ondas (detección fotoacústica u optoacústica), da lugar a métodos de análisis llamados *fotoacústicos u optoacústicos*. El efecto fotoacústico fue observado por primera vez en 1880 por Alexander Graham Bell cuando realizaba investigaciones acerca de su fonógrafo¹.

En sus inicios la técnica se centró en el estudio de fenómenos de absorción óptica en gases, pero a partir del creciente desarrollo del láser así como de detectores con alta sensibilidad se amplió el rango de aplicación de la técnica en la caracterización de una gran variedad de materiales sin importar la naturaleza de los mismos.

Una de las principales ventajas de la técnica fotoacústica sobre otras técnicas espectroscópicas convencionales es que las señales que se miden son de naturaleza diferente a las de la radiación de excitación, así que la relación señal a ruido es muy alta y en consecuencia la eficiencia de detección también lo es.

Se presenta una breve descripción del método fotoacústico, se describen los regímenes donde son usados y válidos. Así mismo se describen algunas de las técnicas empleadas en la caracterización óptica y estructural de las muestras analizadas.

III.2. GENERACIÓN Y DETECCIÓN DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA.

La técnica fotoacústica de láser pulsado se basa en la interacción de materia con radiación electromagnética de baja energía. Al aplicarse luz modulada sobre un material de prueba, la energía cedida al material vía la absorción de ondas electromagnéticas, genera esfuerzos dentro de él, provocando expansión y compresión en la zona iluminada del

material, lo que genera ondas de presión y por consiguiente ondas acústicas, ocasionadas por la disipación en forma de calor de la energía proveniente de los decaimientos no radiativos. El efecto fotoacústico puede ser explicado en forma sencilla, siguiendo el esquema de la *Figura 3.1*.

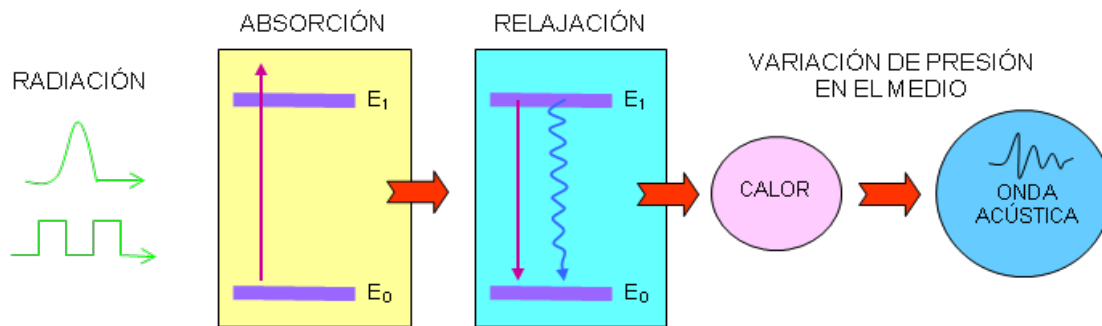


Figura 3.1. Esquema de generación del Método Fotoacústico.

Si bien es cierto que la generación del efecto fotoacústico es usualmente debido a fenómenos fototérmicos, existen otros mecanismos por los cuales también se puede obtener.

La absorción de radiación por un medio sólido, líquido o gaseoso puede dar lugar a diversos fenómenos como: fotoluminiscencia, reacciones químicas, fotoelectricidad, etc. La técnica fotoacústica permite censar todos aquellos procesos de desactivación de tipo térmico que ocurren por entrega de calor al medio. Existen diversas formas de generación de señales acústicas para estudiar estos procesos; donde la más común y adecuada es produciendo una expansión termoelástica del medio mediante una excitación pulsada o modulada.

En la *figura 3.2*, se muestran algunos de estos posibles mecanismos, donde la eficiencia de generación fotoacústica, η (energía acústica/energía lumínica absorbida) crece conforme se desciende en la lista.

En cuanto a la forma de detección, puede ser de dos tipos: directa o indirecta.

En la *detección indirecta*, no se detecta el calor directamente de la muestra, sino el efecto de calentar el aire o gas encerrado en celdas (celdas fotoacústicas) que se encuentra en la parte posterior del material. Las ondas acústicas generadas en dicho gas, se

propagaran hasta el detector, el cual es por lo general un micrófono de electrete. A esta técnica se la conoce como “fotoacústica convencional”.

En la *detección directa*, el detector se encuentra en contacto con la muestra, sin ninguna interface adicional. Por lo general se emplean detectores piezoeléctricos cerámicos, o films de fluoruro de polivinilo o de polímeros semejantes. A esta técnica se la conoce como fotoacústica pulsada u optoacústica.

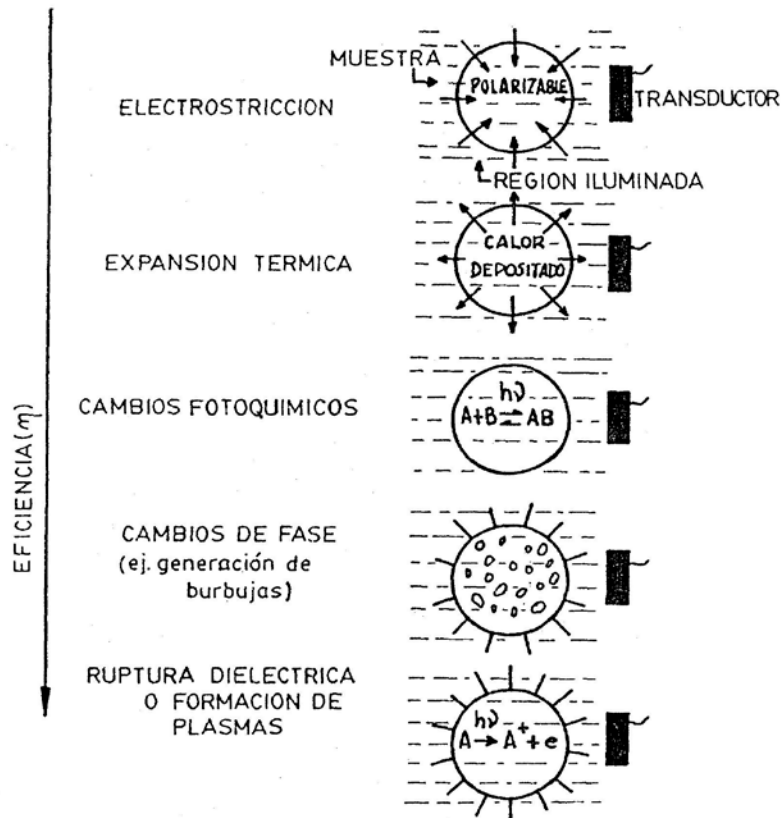


Fig. 3.2. Algunos mecanismos de generación directa de señales fotoacústicas, listadas en orden creciente de eficiencia (G.M.Bilmes, 1987).

III.2.1. Excitación con luz modulada.

En las primeras aplicaciones de la técnica, se utilizó luz solar modulada. Después se utilizaron lámparas de luz blanca, también modulada mecánicamente. En general se usan lámparas cuyos espectros van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo y cuyas potencias son del orden de los 1000 Watts. Para pulsar la luz se emplean moduladores mecánicos (obturadores que permiten modular desde 1 Hz. hasta los 4000 Hz.), que generan ondas

acústicas de baja frecuencia. Si además se cuenta con un monocromador, dado que la luz blanca tiene un espectro amplio, se puede realizar un barrido en longitud de onda de la luz, obteniéndose así, la espectroscopia fotoacústica, técnica convencional desarrollada desde mediados del siglo XX. Esta técnica está basada en la generación de una onda de calor en la superficie de la muestra, que se difundirá en el material y que por lo tanto dependerá de las propiedades termoelásticas del mismo. Así, es importante el comportamiento del material tanto por la cantidad de luz absorbida (su coeficiente de absorción óptica) como por las propiedades de difusión de calor del material. Los modelos dependen de si la luz es absorbida en toda la sección transversal de la muestra (material ópticamente delgado) ó si solo es absorbida en una pequeña longitud (material ópticamente grueso), comparada con la longitud total de la muestra, y de igual manera de si la longitud de difusión térmica es mucho mayor o menor a 1, respectivamente, (térmicamente delgado o grueso).

El hecho de utilizar moduladores mecánicos se traduce en pulsos de luz de grandes anchos temporales (del orden de ms.) y consecuentemente la respuesta del material se encontrará en las bajas frecuencias, por lo que es común encontrar micrófonos de audio para detectarlas.

III.2.2. Excitación con láser pulsado.

Utilizando luz coherente de láser pulsado (mayor energía, menor ancho de banda y direccionalidad), se simplifica la instrumentación utilizada en la técnica convencional. Los láseres pulsados tienen la ventaja de que sus pulsos pueden ser muy angostos temporalmente (desde μs hasta fs.) y la distancia de propagación acústica durante el tiempo de excitación es típicamente mucho menor que las dimensiones de la muestra, así la onda acústica generada tendrá un espectro amplio y por lo tanto el monitoreo de la señal puede realizarse también en una amplia región del espectro.

La combinación de láseres y detectores (micrófonos) de cerámicas piezoeléctricas de Plomo-Zirconio-Titanio (PZT) o películas de fluoruro de polivinilo (PVF₂), en reemplazo de los micrófonos convencionales en celdas fotoacústicas abiertas o cerradas, permite un grado de sensibilidad mayor, en medios condensados. Además se optimiza la alta relación señal a ruido propia de la técnica (relación entre la señal acústica medida con

el PZT, vista en el osciloscopio y el ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico que se puede introducir en la medición), como consecuencia de la diferencia entre las señales de excitación (ópticas) y las detectadas (acústicas) puesto que están físicamente desacopladas entre sí. En estas condiciones es evidente el buen acoplamiento acústico entre el material y el detector. Se puede evitar el calentamiento de la muestra (lo que permite trabajar con pequeños volúmenes del material), de suerte que se minimizan efectos de difusión térmica. El ruido generado es normalmente muy bajo debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia. Debido a estos bajos niveles de ruido es posible evitar blindajes y cuidados adicionales que son necesarios cuando se trabaja a bajas frecuencias, donde el ruido ambiente generado por vibraciones mecánicas, frecuencia de línea, etc., es importante en la zona de dc-10kHz. Además, el empleo de técnicas de detección con resolución temporal, permiten elegir convenientemente la parte de la señal a estudiar, donde se mejora aún más la relación señal-ruido.

Al utilizar luz láser para irradiar materiales, hay que distinguir dos casos que dependen de la potencia óptica aplicada en la superficie del material: *el régimen de ablación y el régimen termoelástico*. En el *régimen de ablación* se modifica la superficie irradiada ya que la densidad de potencia es tan alta que ocurre fusión y evaporación, transfiriendo momento por el material removido del sólido. En este régimen las fuerzas generadas son normales a la superficie irradiada y se genera plasma. En el *régimen termoelástico* no se modifica la superficie irradiada ya que los pulsos láser son de baja energía. La fuente acústica generada por el calor depositado en la superficie del material debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie², *Figura 3.3*.

Aunque en ambos regímenes es posible obtener información útil sobre las transiciones de fase, es el régimen termoelástico el de mayor interés para caracterizar materiales pues representa una técnica no destructiva.

Estas ventajas convierten a la excitación con láser pulsado en una técnica útil en la caracterización de materiales. Sin embargo, el modelo de la generación de ondas mecánicas con láser es muy reciente y estos modelos son aún muy simplificados.

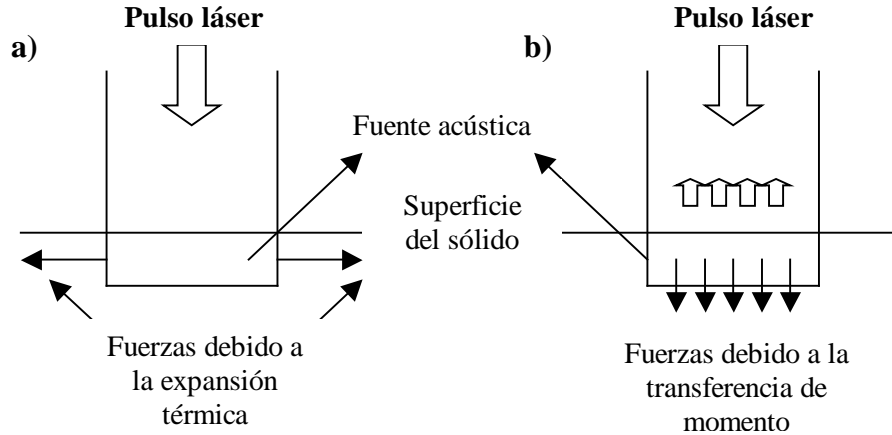


Figura 3.3. Generación por incidencia láser: a) régimen termoelástico, b) régimen de ablación.

III.3. DESCRIPCIÓN TEÓRICA.

El uso de láseres pulsados de unos cuantos nanosegundos de ancho temporal como fuentes de luz y las cerámicas piezoeléctricas como sensores, han logrado un gran avance en la técnica fotoacústica en medios condensados, por su gran sensibilidad y la optimización de alta relación señal/ruido propia de la técnica. Bajo estas condiciones es evidente la necesidad de un buen acoplamiento acústico entre la muestra y el detector. Sin embargo, aunque experimentalmente hay mucho trabajo desarrollado, el modelado matemático de la generación de ondas acústicas, por incidencia de láser pulsado, aún no está terminado.

Patel y Tam^{3,4} desarrollaron un modelo fenomenológico, el cual sigue siendo actual, pese a su generalidad. Este modelo se aplica a las muestras que tienen una baja absorción óptica y el pulso del láser de excitación es suficientemente corto como para despreciar la difusión térmica. El parámetro clave de este análisis es la conversión rápida de calor de la energía absorbida, por medio de procesos de desactivación no radiativos.

III.3.1. Detección fotoacústica de transición de fase.

Podemos inducir una transición de fase en un material por medio de la temperatura y/o la presión. Para el caso de acoplamiento directo, la generación de una onda acústica por expansión térmica está determinada por la expansión ΔV_{th} del volumen calentado V_0 .

$$(\Delta V)_{th} = \frac{\beta H}{C_p \rho} \quad (3.1)$$

donde β es el coeficiente de expansión volumétrica, H es el calor depositado en el volumen V_0 , C_p es el calor específico a presión constante por unidad de masa y ρ es la densidad. Las pérdidas térmicas de V_0 son despreciables en la ecuación (3.1), así la eficiencia acústica será:

$$M_{PA} = \beta / (C_p \rho) \quad (3.2)$$

Si la eficiencia acústica, la absorción óptica, el cambio de la reflectividad de una muestra, cambian con el tiempo o posición, la señal fotoacústica también cambiará.

Monitoreando a tiempo real el calentamiento que produce el láser, es posible observar los cambios en la señal fotoacústica cuando cambia la cristalinidad del material, lo cual causa cambios en el valor de M_{PA} , el coeficiente de absorción óptica o reflectividad⁵

Los métodos de detección fotoacústica para detectar los cambios de cristalinidad en muestras, se basan en la excitación continua de radiación modulada o pulsada. Tam (1982) demostró que la generación de señales fotoacústicas con luz pulsada puede también ser usada para detectar tales cambios.

Dado que la señal eléctrica generada en el transductor es proporcional a la presión, la amplitud de las señales acústicas viene dada por⁵:

$$PA = KE_{abs} \left[\frac{\beta}{C_p \rho} \right] \quad (3.3)$$

donde $E_{abs} = E_0 (1 - 10^{-A}) = E_0 (1 - e^{-\alpha l})$ es la energía absorbida, E_0 es la energía total del pulso láser y A es la absorbancia de la muestra a la longitud de onda de excitación, y K es una constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y la respuesta del detector.

En el diseño experimental se tienen controlados varios de los parámetros involucrados, como son la energía de excitación y la constante instrumental completa K , por lo tanto es de esperar que la fracción de la ecuación (3.3) que presenta cambios sea la eficiencia acústica, $(\beta / C_p \rho)$, los demás parámetros son prácticamente constantes. De este

modo es posible detectar las transiciones de fase en una muestra, donde el monitoreo *in-situ* y a tiempo real es otra de las ventajas de la técnica fotoacústica.

III.4. REFLECTIVIDAD DE RAYOS X (XRR).

La reflectividad de Rayos X (XRR, del inglés *X-Ray Reflectivity*) es una técnica de caracterización no destructiva, usada para estimar la densidad, espesor y rugosidad de películas delgadas en forma de monocapa o multicapas. Esta técnica conocida también como *difracción de rayos X a bajo ángulo* resulta ser una de las herramientas más efectivas para conocer espesores de películas delgadas a escalas nanométricas, del orden de 50 a 1500 Å. Teóricamente, el límite máximo para detectar espesores de películas, dada una muestra, depende de la divergencia del haz.

La técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos X a muy bajo ángulo, normalmente a unos pocos grados, sobre la superficie de la película delgada. Si la incidencia es en forma especular ocurrirá interferencia entre el haz reflejado en la interface película-substrato y el haz reflejado en la superficie de la película, dando lugar a lo que se conoce como franjas de Kiessig. De los máximos del espectro (*Fig. 3.4*) y con la ley de Bragg ($m\lambda = 2d \sin\theta$) simplificada, se puede conocer con gran precisión el espesor de las películas delgadas.

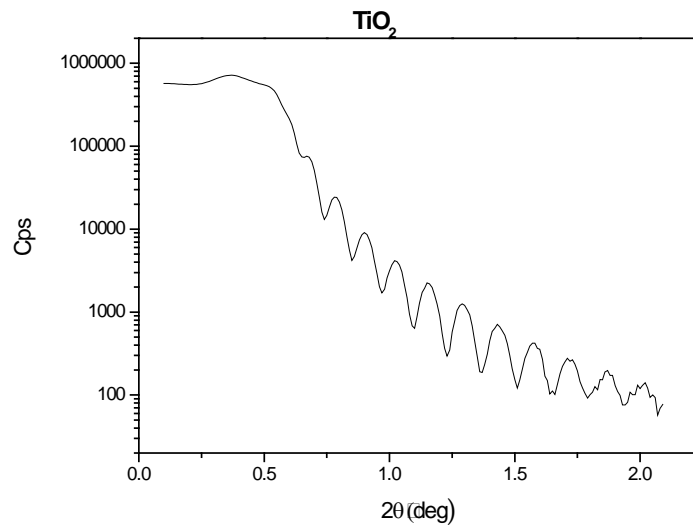


Figura 3.4. Franjas de interferencia Kiessig de una película delgada.

Estos máximos corresponden a 2θ , donde θ es el ángulo de incidencia. Al graficar el número de orden m vs $2d \sin\theta/\lambda$ se obtiene una recta. La pendiente de la recta corresponde al espesor d de nuestra película.

El equipo utilizado para el cálculo del espesor de las muestras fue un Difractómetro de texturas Bruker D-8, trabajando con una longitud de onda de CuK_{α} ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

III.5. PERFILOMETRÍA.

Otra técnica para medir espesores de películas delgadas, con grosores superiores a 50 nm, es la perfilometría. Mediante el desplazamiento de una punta móvil en contacto con la muestra es posible conocer su topografía.

A la punta de diamante se le aplica una fuerza constante. La punta conectada a un transductor, convierte a los desplazamientos que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra, en señales eléctricas que son transformadas a valores de altura contra vs desplazamiento. De esta forma se determinan cambios en el espesor. Para ello las muestras deben previamente de ser preparadas colocando una máscara, no muy ancha, entre el substrato y la película formando un escalón. La cinta de teflón suele ser una buena opción para formar el escalón.

III.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VIS.

Dado que el efecto fotoacústico se produce principalmente por la absorción de la luz, es indispensable elegir la longitud de onda más adecuada para la excitación del material. Esto, entre otras cosas, ayuda a simplificar la instrumentación ya que se optimiza la señal generada en el osciloscopio sin necesidad de amplificarla.

La espectroscopía de absorción óptica permite caracterizar la transparencia de la muestra y la posición del borde de absorción; además es posible conocer el índice de refracción utilizando los fenómenos de interferencia. Mediante esta técnica se obtiene información de la luz absorbida por el material con respecto a la energía incidente.

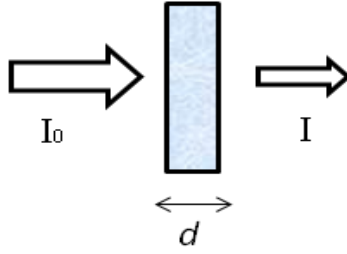


Figura 3.5 Modelo de la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra.

El espectrofotómetro mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0) (Figura 3.5). La relación I/I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión mediante la siguiente relación:

$$A = -\log (I/I_0) = -\log T \quad (3.4)$$

Por otro lado podemos expresar la absorción en términos del coeficiente de absorción, a partir de la incidencia de la radiación, de la siguiente forma:

$$I = I_0 \exp (-\alpha d) \quad (3.5)$$

donde α representa el coeficiente de absorción y d el espesor de la muestra. La relación entre el coeficiente de absorción (α) y la transmitancia (T), está dada por la siguiente expresión:

$$\alpha = d^{-1} \ln (I_0/I) \quad (3.6)$$

El espectro obtenido por esta técnica nos proporciona la transmitancia espectral de la película, de donde es posible conocer su ancho de banda de energía, para el caso de transiciones indirectas. El ancho de banda se calcula mediante el método de Tauc⁶, usando la ecuación:

$$\alpha E = (E - E_g)^2 \quad (3.7)$$

donde E es la energía incidente y E_g el ancho de banda prohibida. Haciendo un arreglo de los datos de tal forma que podamos representar a $(\alpha E)^{1/2}$ en función de la energía de los

fotones, al interpolar la parte lineal hasta cruzar al eje de energía E , obtendremos el valor del ancho de banda del material, como se describió con detalle en el capítulo II.

III.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopía Raman es una técnica fonónica de caracterización de materiales, no destructiva, que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico e/o inorgánico. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra⁷ (Figura 3.6).

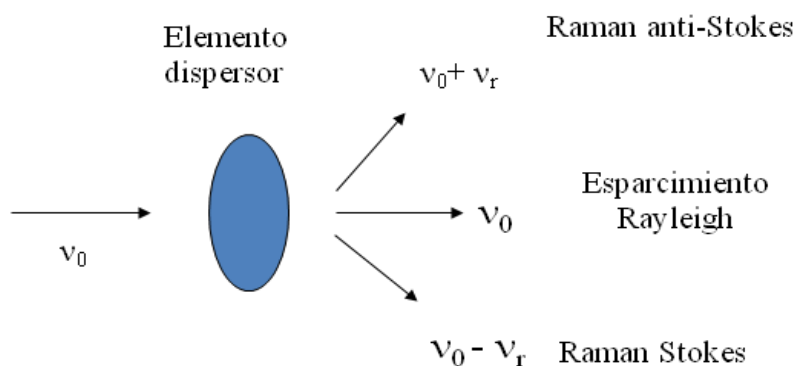


Figura 3.6. Representación esquemática de la luz esparcida cuando se hace incidir una luz de frecuencia ν_0 .

Existen dos tipos básicos de dispersión:

1. *Dispersión Rayleigh o dispersión elástica:* la luz esparcida conserva la misma frecuencia que la luz incidente.
2. *Dispersión Raman o dispersión inelástica:* La luz dispersada presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente. En este caso pueden darse dos fenómenos
 - a) Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la 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*.

pérdida de la energía causada por la creación de un fonón (proceso de Stokes) o energía ganada por el fotón causada por la absorción de un fonón (proceso anti-Stokes)⁸.

III.8. BIBLIOGRAFÍA.

¹ Bell, A. G. Am. J. Sci. 20, 305 (1880).

² Rose L.R.F., J. Acoust. Soc. Am. 75 p.p 723, (1984).

³ A.C. Tam, Reviews of Modern Physics 58 (2), (1986)

⁴ C. K .N Patel and A.C. Tam. Rev. Mod. Phys.53, 517 (1981)

⁵ Andrew C. Tam. Rev. Mod. Phys., Vol. 58. No. 2 (1986).

⁶ J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, London, New-York, Plenum, 1974.

⁷ Pérez Pueyo, Rosanna. Tesis: “*Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos*”. Universidad Politécnica de Catalunya (2005)

⁸ Alejandro Esparza García., Tesis de Maestría: “*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*”. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (2004).

CAPÍTULO IV

Capítulo IV: MÉTODO DE ANÁLISIS PARA SEÑALES FOTOACÚSTICAS.

IV.1. Introducción

IV.2. La señal fotoacústica

IV.3. Sensores y detección de la señal fotoacústica

IV.4. Análisis de correlación de las señales fotoacústicas

IV.5. Arreglo experimental

IV.5.1. Longitud de onda de excitación

IV.5.2. Acoplamiento muestra-transductor

IV.6. Bibliografía

IV.1. INTRODUCCIÓN.

Existen diversos trabajos relacionados con el análisis de la señal fotoacústica. En general 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 la mayoría de los trabajos presentados en la literatura¹ se realiza el análisis de las variaciones del nivel del primer máximo o primer mínimo de la señal. Esto se debe a 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 mostró que no había diferencias apreciables y que el análisis pico-pico, aunque mostraba un ligero corrimiento, tampoco mostraba cambios substanciales.

En el presente trabajo se propone utilizar el *análisis de correlación* para estudiar las señales fotoacústicas. Las técnicas de correlación son usadas para señales electrónicas sin necesidad de procesos electrónicos caros y nos garantizan menos sensibilidad al ruido aleatorio, ya que las funciones de correlación permiten la omisión de la parte de la señal que está relacionada con el mismo.

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

IV.2. LA SEÑAL FOTOACÚSTICA.

Las señales acústicas generadas en la muestra debido a la incidencia laser se visualizan en el osciloscopio como una curva de voltaje vs. tiempo (*Figura 4.1*). Dicha señal, se transmite a la varilla en forma de ondas transversales y longitudinales y, con un tiempo de arribo mayor, también como ondas acústicas superficiales. Las ondas longitudinales llegan primero dado que viajan en la dirección de la energía de excitación, por lo tanto es fácil discriminarlas. Las ondas de superficie llegan mucho tiempo después (ordenes de magnitud), por lo mismo también es fácil discriminarlas. Las ondas transversales, llegan casi inmediatamente después de las longitudinales, así la señal fotoacústica será la suma de ambas. La onda acústica transversal, 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.

La escala temporal de la curva, de este ejemplo, comprende de 0 a 350 μs (la frecuencia de resonancia del PZT se encuentra entre 100-200 KHz), y una escala de voltaje del orden de -2.5 a 2.5 mV, (para películas delgadas no fue necesario amplificar la señal sin embargo la escala de voltaje fue de -1 a 1 mV debido a la longitud de onda del láser que no comprendía la zona de mayor absorción de la muestra).

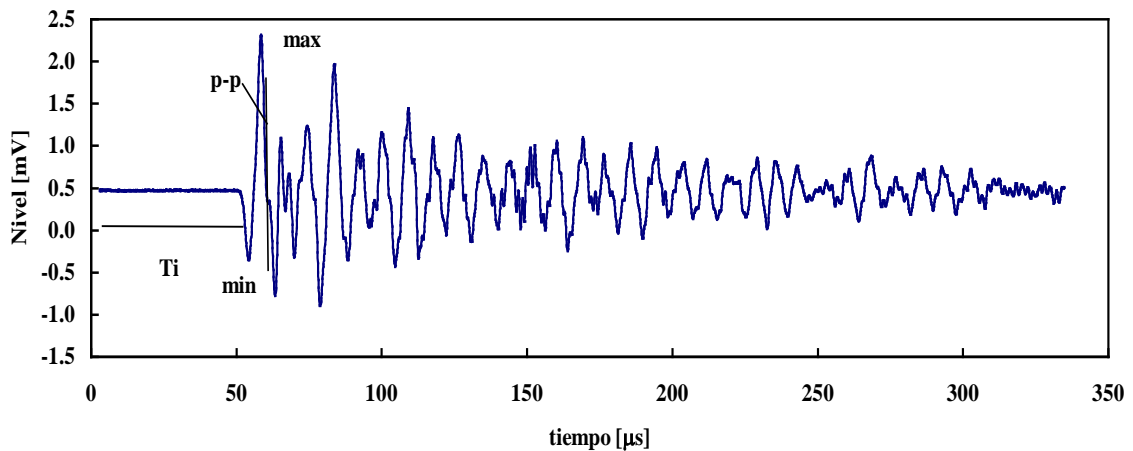


Figura 4.1. Señal Fotoacústica. *Ti* = tiempo de arribo, *p-p* = pico a pico, *Max.* = 1er. pico, *Min.* = 1er mínimo.

Las mediciones realizadas, son el promedio de cuando menos 100 señales; función que realiza el propio osciloscopio. El láser trabajando a 10 Hz, permite medir una señal cada 0.1 seg., como el osciloscopio es disparado con la señal del propio láser se tendrán 10 señales en un seg., monitoreando al menos 10 seg. se pueden promediar 100 señales. La promediación es una operación fundamental para reducir el ruido aleatorio que pudiera estar presente en las mediciones.

IV.3. SENSORES Y DETECCIÓN DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA

Los dispositivos que permiten detectar las ondas mecánicas generadas por procesos de tipo fototérmico, se pueden clasificar como: sensores de temperatura (materiales

piezoeléctricos), sensores de índice de refracción (asociados al fenómeno de lente térmica) y sensores de presión (materiales piezoeléctricos, micrófonos de condensador y de electrete).

El uso de sensores basados en materiales piezoeléctricos ha sido utilizado ampliamente para detectar señales fotoacústicas debido a su gran sensibilidad que se traduce, entre otras cosas, en su 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.

El sensor utilizado en la detección fotoacústica es un piezoeléctrico PZT (zirconato-titanato de plomo) con una frecuencia de resonancia de 150 kHz. Este transductor fue encapsulado en un conector BNC (según diseño propuesto por Patel y Tam²), cuyas dimensiones son de 51 mm de largo, y la carcasa tiene un diámetro exterior de 9.5 mm.

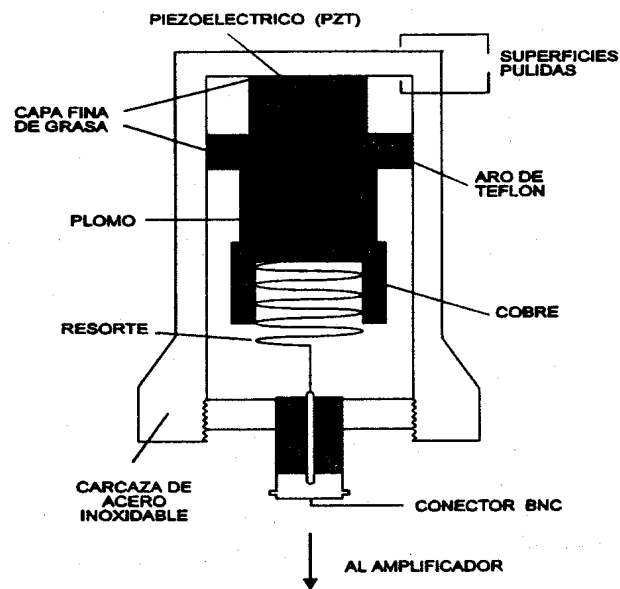


Figura 4.2. Diseño del detector fotoacústico (PZT).

El PZT es una cerámica cilíndrica de 3 mm de diámetro y 4 mm de longitud, con sus dos caras plateadas y pulidas, Fig.4.2. La parte superior del cilindro PZT está adherido a un cilindro de plomo soldado a un disco de cobre y aun resorte que va al conector. El plomo amortigua las ondas sonoras y evita la reflexión acústica en la interfase con el diafragma y la montura de cobre, reduciendo así los efectos resonantes. Una delgada capa de silicio es aplicada entre estas superficies (cilindro PZT y cilindro de plomo), para un

mejor acoplamiento. Finalmente la señal fotoacústica es transmitida mediante un resorte al punto del conector BNC, conectado al osciloscopio.

Las frecuencias de resonancia del sensor piezoeléctrico varían de acuerdo al diámetro y altura del cilindro de la cerámica PZT. Para conocer estas frecuencias de resonancia, se hace incidir en el lado plano del sensor pulsos láser, de forma que, al obtener las señales fotoacústicas en el osciloscopio, se les aplica la transformada rápida de Fourier para saber su intervalo de frecuencias de respuesta. La Fig.4.3 muestra la señal fotoacústica del sensor y el espectro de frecuencias.

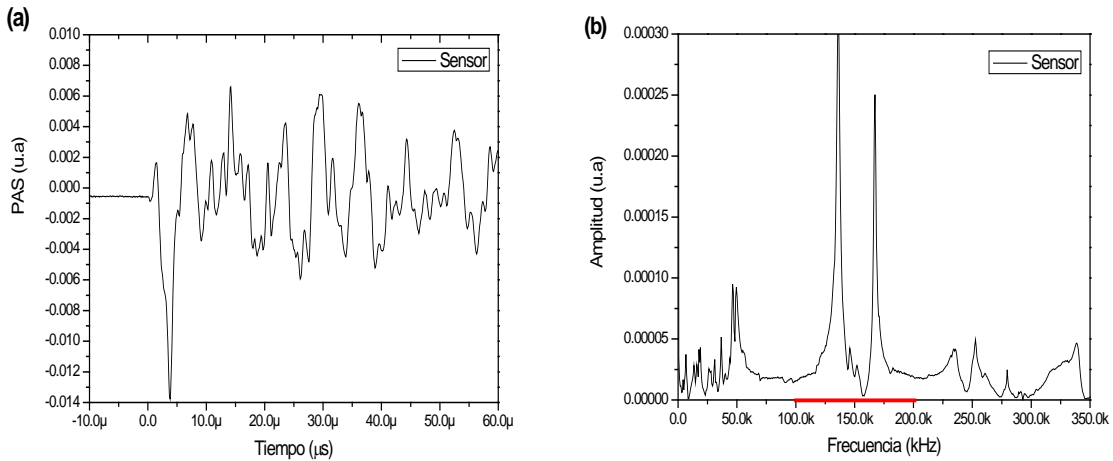


Fig. 4.3. Señal fotoacústica del sensor, a) en función del tiempo, b) en frecuencia, transformada de Fourier.

IV.4. ANÁLISIS DE CORRELACIÓN DE LAS SEÑALES FOTOACÚSTICAS.

Sea $PA(t, T1)$ la señal promedio de N señales a una temperatura $T1$ en un intervalo de tiempo t . Cuando este procedimiento se repite para diferentes temperaturas, se obtienen las funciones $PA(t, T2)$, $PA(t, T3)$, ...

Se asume que la correlación^{3,4} entre $PA(t, T1)$ y $PA(t, T2)$ revelará los cambios que ocurren en la muestra para esas temperaturas. Por lo tanto se puede construir una función $f(T)$ con los valores máximos de las funciones de correlación para cada temperatura (estos máximos representan el valor cuadrático medio de las señales^{3,4}). Esta función $f(T)$ construida a través de las señales fotoacústicas promedio, contiene la información del comportamiento de la muestra como una función de la temperatura.

Las señales fotoacústicas promedio de cada una de las n temperaturas 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 que se producen en el medio condensado debido a la variable externa aplicada se basa en el modelo mostrado en la *Figura 4.4*. En este modelo $h(t)$ representa la función de transferencia entre la señal del láser y la señal fotoacústica (PA). Las funciones $h(t)$ y $PA(t)$, para una temperatura o energía dada (T_i), no cambian para sucesivos pulsos del láser. En cambio, tendremos diferentes señales $PA_i(t)$ correspondientes a diferentes T_i . De este modo tendremos reflejados en $PA_i(t)$ los cambios de $h(t)$ (denotados por $h_i(t)$), debidos a la temperatura o la energía.

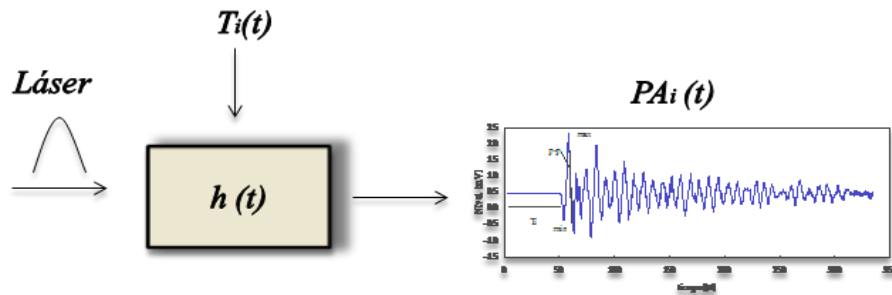


Figura 4.4. Modelo para las funciones de correlación.

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 a que hay una temperatura o energía diferente. De este modo, aunque no pueda determinarse directamente $h(t)$, podremos advertir sus cambios debido a la variación en la temperatura o la energía. La función $h(t)$ constituye una pseudo función propia del material, es decir, una función que refleja la composición y estructura del medio en estudio.

Consideremos que las señales fotoacústicas son datos de un proceso aleatorio $\{x(t)\}$ continuo y estacionario (al utilizar un arreglo experimental controlado se asegura esta última exigencia), y además, utilizamos a τ como una variable independiente, que representa cambios sucesivos de temperatura. Entonces la función de correlación definida como:

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

representa la comparación de las señales fotoacústicas que solo difieren en cuanto a la variable τ (variación de la temperatura). Por lo tanto, en la función de correlación $R_{xx}(\tau)$ se reflejan los cambios del material debido a la temperatura o energía. Adicionalmente se sabe que la función de correlación para $\tau=0$ tiene el máximo valor de correlación, es decir 1. Esta condición sería en nuestro caso una medida de estabilidad del material al ser sometido a variables externas (no ha sufrido cambios)⁵.

El análisis de estabilidad fotoacústica considera el análisis de correlación normalizado^{1,3,6} entre señales fotoacústicas de temperaturas sucesivas. En este análisis, 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 temperaturas sucesivas) 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 temperatura, ya que la última medición no tiene con quien correlacionarse, obteniendo **(n-1)** correlaciones.

En Resumen, si R es la correlación entre par de señales, cuando R=1, significa que el material no sufre cambios, es decir, las funciones son idénticas. Pero si R<1 entonces el material está cambiando.

IV.5. ARREGLO EXPERIMENTAL.

El esquema de la *figura 4.5*, muestra el diseño experimental empleado para la detección de señales fotoacústicas.

La primera parte del trabajo consistió en determinar el umbral de ablación de las películas, para ello fue necesario el empleo de un atenuador de energía o filtro neutro. Este atenuador por el cual pasaba el haz de laser, regulaba la intensidad de la energía que a su vez era monitoreada con el radiómetro. El haz del láser se enfocó por medio de una lente convergente, sobre la muestra. Estos experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

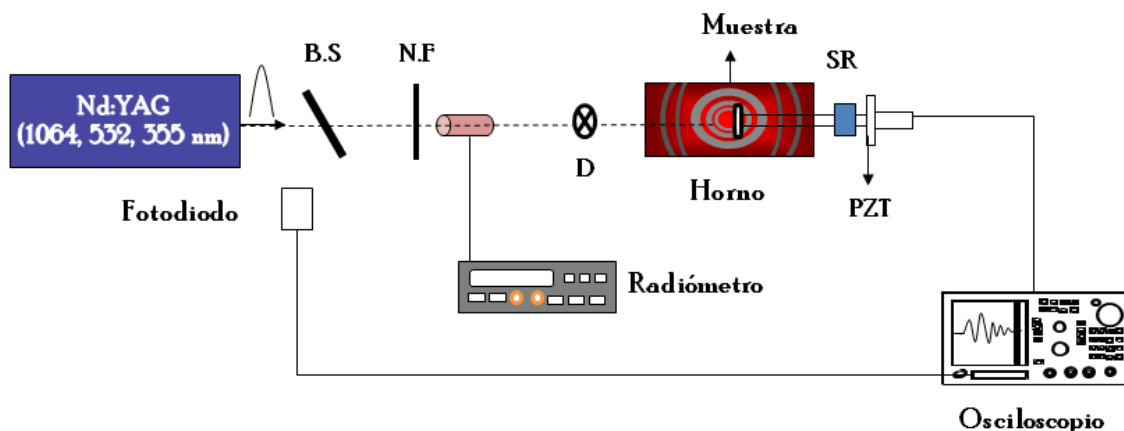


Figura 4.5. Esquema experimental. D.H: Divisor de haz, F.N: Filtro Neutro, D: Diafragma, M. E: Medidor de energía.

En el caso donde las muestras recibieron tratamiento térmico, éstas se colocaron dentro de un horno Thermolyne modelo 21100 en forma de tubo de 15.5 cm de longitud por 4.2 cm de diámetro interior, el cual está destapado de ambos extremos con una resolución de 0.5 °C. El tipo de termopar usado fue tipo K.

Para evitar el calentamiento del sensor la muestra se colocó sobre la base de una varilla de cuarzo de 6 mm de diámetro y 25 cm de largo, que fungía como guía de onda. La señal fotoacústica se transmite a través de la guía de onda, llegando al otro extremo de la varilla que está adherido al sensor, el cual transforma la señal al osciloscopio. Se ha comprobado que se pierde alrededor del 13% de la energía incidente en la varilla.

Las señales fueron registradas en un osciloscopio Tektronix TDS 5052B que permitió almacenar las señales fotoacústicas directamente en el disco duro, para su posterior análisis en la computadora.

El monitoreo de las variaciones de intensidad del láser, se llevó a cabo con un detector piroeléctrico RJ 7620 de la marca Laser Precision Corp., con un rango de medición que va desde los nanoJoules hasta los Joules. El diámetro del *spot* del láser se fijó con un diafragma de forma tal que abarcara un área constante. Los ciclos de programación variaron según el tratamiento térmico que se deseaba.

IV.5.1. LONGITUD DE ONDA DE EXCITACIÓN.

Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado Nd:YAG (1064, 532, 355nm), modelo Surelite I de Continuum, operando a una frecuencia de repetición de 10 Hz, con duración temporal de 7 ns.

El intervalo de bandas de absorción del óxido de titanio se encuentra entre los 280 y 380 nm, por tal motivo era necesario elegir la longitud de onda más apropiada para realizar los experimentos fotoacústicos. El láser más adecuado disponible fue uno de Nitrógeno, cuya longitud de onda es de 337.1 nm. Este láser modelo GL514-01, con ancho de pulso de 20 ns, y potencia de 240-260 mW @ 1 MHz, opera con un compresor de aire y un sistema de enfriamiento.

Con el láser de Nitrógeno se realizaron diferentes pruebas, sin embargo los resultados no fueron positivos pues a cada señal fotoacústica se introducía una señal de baja frecuencia debido al compresor del láser. Esto impedía obtener la señal de la muestra sin la intromisión de la señal ruidosa, aun amplificando la señal y usando un pasabandas, por ello solo se realizaron pruebas que se presentan más adelante a modo de ejemplo.

Finalmente, pese a no disponer de un láser cuya longitud de onda fuera la más apropiada para el estudio de la película de óxido de titanio, se usó el tercer armónico del Nd:YAG (355nm), pues con él fue posible obtener señales fotoacústicas de amplitud pequeña (entre -1 a 1 mV) pero sin ruido.

IV.5.2. ACOPLAMIENTO MUESTRA-TRANSDUCTOR.

Dependiendo del tipo de experimento, varía el acoplamiento. Las muestras se adhieren a una varilla de cuarzo (guía de onda) con un pegamento comercial (Kola Loca) o cerámica, éste último para el caso en que se aplica tratamiento térmico en temperaturas superiores a los 150°C. Se ha comprobado que, dicha cerámica de base de agua (OMEGA), fragua en 12 horas y no sufre cambios hasta los 1400°C. La guía de onda tiene como objetivo que el calor del horno, donde se hacen los tratamientos térmicos, no afecte al sensor.

El acoplamiento entre la guía de onda y el transductor es también con el pegamento comercial. Para altas temperaturas se utiliza un sistema de enfriamiento que se adapta a la

guía de onda en el exterior de la varilla, lo que garantiza que no haya difusión del calor del horno cercano al micrófono.

Para lograr buen acoplamiento, entre la varilla utilizada y el conector BNC, se tienen diseños de soporte de acrílico para acoplar mecánicamente el sensor y la varilla, además de mantener la varilla rígidamente horizontal dentro del horno.

IV.5. BIBLIOGRAFÍA.

¹ 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, (1997)

² C. K. N Patel and A.C. Tam. Rev. Mod. Phys.53, 517 (1981)

³ J. F. Bendat and Allan G. Piersol, “*Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis*”, **1993**, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed., New York, 63

⁴ Rosalba Castañeda, Mayo Villagrán, José Saniger, Oscar Pérez. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio. 38 (5), p.439-442 1999

⁵ D. Royer and C. Cheng. Ultrasonics, **38**, p. 891, (2000)

⁶ Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán, A. R. Sandoval. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - The International Society for Optical Engineering, vol. 3572, 1999, pp. 327.30. USA.

CAPÍTULO V

Capítulo V: ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

V.1. Introducción

V.2. Tratamiento y tipo de muestra

V.3. Resultados

V.3.1. Espectroscopía de Absorción

V.3.2. Pruebas Preliminares

V.3.2a. Umbral de Ablación

V.3.2b. En función de la temperatura ($\lambda=355\text{nm}$)

V.3.2c. En función de la temperatura ($\lambda=337.1\text{nm}$)

V.3.3. Resultados Fotoacústicos

V.3.4. Espectroscopía Raman

V.4. Discusión de Resultados

V.5 Resultados preliminares de otros óxidos metálicos

V.5.1. Resultados para el óxido metálico WO_3

V.5.2. Resultados para el óxido metálico MoO_3

V.5.3. Resultados para el óxido metálico TiO_2+Cu

V.5.4. Películas delgadas de WO_3

V.5.5. Películas delgadas de ZnO

V.6. Bibliografía

V.1. INTRODUCCIÓN.

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos al usar las funciones de correlación en el análisis de señales fotoacústicas, para seguir los cambios que ocurren en la transición amorfo-cristalina de las películas delgadas de óxido de titanio (TiO_2), así como el umbral de ablación (daño) producida por la incidencia de láser pulsado. Los resultados obtenidos por fotoacústica se comparan con espectroscopía Raman. Los resultados preliminares de distintos óxidos metálicos también son presentados al final de este capítulo.

Se define estabilidad fotoacústica a la capacidad de una sustancia para mantener sus propiedades termoelásticas constantes en un intervalo de temperatura¹. 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.

Se utilizaron 2 fuentes de excitación con longitudes de onda de $\lambda=337.1$ nm y $\lambda=355$ nm para irradiar las muestras y comparar su respuesta fotoacústica. Se implementó además un nuevo método para realizar de manera simultánea espectroscopía Raman con temperatura variable.

A continuación se describen las características de las muestras estudiadas así como el tipo de tratamiento que se realizó durante el depósito por medio de la técnica de sputtering.

V.2. TRATAMIENTO Y TIPO DE MUESTRA.

Las películas delgadas fueron crecidas por el método de erosión catódica (*sputtering*), como se describió en el Capítulo II. Para las pruebas preliminares, los substratos utilizados en el depósito de las películas de óxido de titanio, fueron obleas de silicio de 2'' de diámetro, tipo n, y con dirección (111); se utilizaron también vidrios portaobjetos (tipo soda-lime) como substrato testigo. Los blancos utilizados fueron de titanio de 99.995% de pureza (marca Lesker), de 3'' de diámetro y 0.125'' de espesor.

El tiempo de depósito fue de 150 minutos. La razón Ar: O₂ fue de 40:1 y la presión total de operación de 1×10^{-3} mbar. Las condiciones de depósito se definieron a partir de la potencia del plasma y la temperatura del substrato.

Es importante señalar que para las pruebas preliminares no se manipularon *a priori* los parámetros de depósito de las películas ni se realizó completa su caracterización, pues como primer objetivo era determinar la fiabilidad de la técnica.

En el transcurso del trabajo se fueron estableciendo las condiciones experimentales para los fines propuestos de forma que, después de realizar los experimentos fotoacústicos en diferentes muestras y obtener resultados similares, solo se presentan los resultados de 4 de ellas. Esta elección se basa en el espesor de las películas ya que 2 de ellas, crecidas en el ICMM, son de espesores de aprox. 200 nm y las otras 2, depositadas en el CCADET-UNAM, de espesores de unas cuantas micras. La siguiente tabla enmarca las características de cada una de ellas. Todas las muestras fueron depositadas a temperatura ambiente.

Tabla 5.1. Características de depósito de las muestras estudiadas.

Muestra	Presión _{gas} (mbar)	Sputtering	Potencia (Watts)	Concentración de gases	Tiempo de de pósito (min)	Espesor (nm)	Velocidad de de posito (nm/min)
M1	5.2×10^{-3}	RF	80	Ar:20	60	168	2.8
M2	6.2×10^{-3}	DC	180	Ar:24.4, O ₂ : 2.8	90	170	1.88
M3	6.7×10^{-4}	DC	100	Ar:22.2, O ₂ : 0.5	330	833	2.52
M4	5×10^{-4}	DC	100	Ar:22.2, O ₂ : 0.5	330	2300	6.96

V.3. RESULTADOS.

La parte de resultados consiste primeramente en presentar el espectro de absorción de las muestras estudiadas en el presente trabajo. Esta es una de las herramientas fundamentales para elegir de mejor manera la longitud de onda de excitación y saber el rango en el cual es posible obtener una mayor respuesta fotoacústica. Más adelante se muestran los resultados preliminares obtenidos para películas de TiO₂ depositadas en vidrio y en Silicio.

De las pruebas preliminares se estableció la fluencia y se implementó el dispositivo para la realización de los experimentos en las películas crecidas en el ICMM y en el CCADET, en función de la temperatura.

El efecto de la temperatura en las películas se monitoreo para diferentes muestras con distintas condiciones de depósito, en todos los casos la respuesta fotoacústica fue muy similar. De todas ellas se eligieron 4, las cuales se distinguieron principalmente por su espesor. En estos casos la rampa de temperatura se realizó hasta los 800 °C con el fin de monitorear la señal y comprobar si ocurrían transiciones de fase. Todas las muestras se depositaron a temperatura ambiente con el fin de lograr un estado amorfo y a partir de la rampa de temperatura encontrar las transiciones de fase mediante la técnica fotoacústica.

Finalmente se recurre a espectroscopía Raman para comprobar el estado de cristalinidad de las muestras.

V.3.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

El instrumento utilizado en la espectroscopía UV-VIS para las muestras descritas en la *Tabla 5.1* fue un UV160U, Shimadzu cuyo rango espectral abarca desde 200 nm en el UV hasta 1100 nm en el infrarrojo.

Las medidas ópticas en el rango UV-Vis confirman el intervalo de bandas de absorción del óxido de titanio en el rango del ultravioleta, comprendidas en general entre los 280 y 380 nm (*Figura 5.1*) para diferentes espesores.

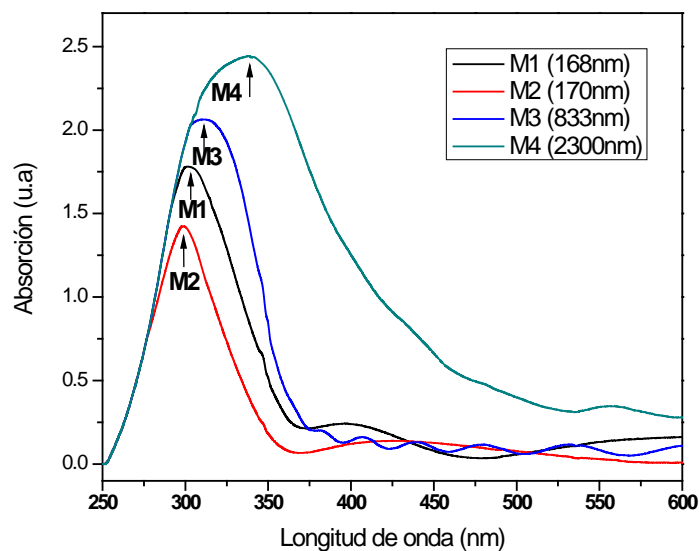


Figura 5.1. Espectro de Absorción óptica de distintas muestras de óxido de titanio.

Pese a no contar con el láser más apropiado, fue posible obtener señales fotoacústicas utilizando un láser pulsado Nd:YAG de la marca Continuum, con longitud de onda de 355nm.

Podemos observar de la *gráfica 5.1* que, para las muestras depositadas con corriente directa (*dc*), el espectro de absorción se recorre hacia longitudes de onda mayores conforme aumenta el espesor de las películas, de forma que el máximo de absorción para la muestra **M2** se encuentra en 299 nm, para la **M3** en 311 nm y para la **M4** se localiza en 340 nm; lo cual muestra que existe una dependencia lineal entre el espesor de las películas y la longitud de onda que absorben. Así mismo se observa que, el espectro de la muestra depositada con radiofrecuencia (*rf*) se encuentra recorrido hacia longitudes de onda mayor que el espectro de la muestra M2, a pesar de que el espesor de ésta es ligeramente menor que el de la muestra M2, lo que presupone que para muestras depositadas con radiofrecuencia el espectro de absorción es mayor que para las que son depositadas con corriente directa.

Hay que recordar que mediante el espectro de absorción o transmisión es posible encontrar distintos parámetros de las muestras tales como: el índice de refracción, el espesor, y el gap óptico, como queda señalado en el Capítulo II.

V.3.2.PRUEBAS PRELIMINARES.

En esta sección se presentan los resultados preliminares de las películas delgadas cuyas características se señalan en la sección de *tratamiento y tipo de muestra*. Dichas pruebas tenían como objetivo principal determinar si la técnica fotoacústica con láser pulsado era capaz de detectar el umbral de ablación de una película delgada de óxido de titanio, por tal motivo no se manipularon *a priori* los parámetros de depósito de las películas ni se realizó completa su caracterización

Conociendo el umbral de ablación fue posible establecer el rango de fluencia en el que no ocurrían cambios en la película por efecto de la incidencia láser. A partir de estos resultados se procedió a realizar los experimentos fotoacústicos en función de la temperatura. La rampa de temperatura para las pruebas preliminares fue hasta los 300°C; esto debido a que uno de los substratos de depósito fue vidrio soda-lime.

A modo de ejemplo se incluyen los resultados de utilizar como fuente de excitación un láser de Nitrógeno, cuya longitud de onda es de 337.1 nm.

V.3.2a. Umbral de ablación

Como se mencionó anteriormente, al hacer incidir luz sobre un material pueden ocurrir mecanismos de generación de ondas elásticas que pueden ser de dos tipos: las que modifican la superficie irradiada (*régimen de ablación*) y las que no lo hacen (*régimen termoelástico*). En el régimen de ablación los pulsos son de alta potencia modificando la superficie irradiada, mientras que en el régimen termoelástico, los pulsos cortos son de baja potencia, de forma tal que el sólido no se funde.

Para encontrar el umbral de ablación de la película, la muestra se pegó en la varilla de vidrio, misma que se unió al detector PZT. El haz del láser se enfocó, por medio de una lente convergente, sobre la muestra. Manteniendo el voltaje de salida del láser constante (=1.35 kV), se regula la intensidad de la energía incidente por medio de un atenuador de energía o filtro neutro, y con el radiómetro se monitorea esta intensidad.

La señal fotoacústica se monitorea en función de la fluencia, comenzando en el régimen termoelástico hasta llegar al régimen de ablación de la película en cuestión.

El dispositivo experimental que se utilizó para determinar el umbral de ablación de la película delgada de óxido de titanio es el mostrado en la *Figura 4.5*. Con ello se buscaba encontrar el valor de la fluencia tal que no afectara la película y por tanto garantizar que los posibles cambios fotoacústicos se debieran a la película en sí y no al sustrato.

Para verificar el correcto funcionamiento de la técnica fotoacústica en las películas delgadas se realizó el mismo procedimiento experimental, para diferentes muestras del mismo material.

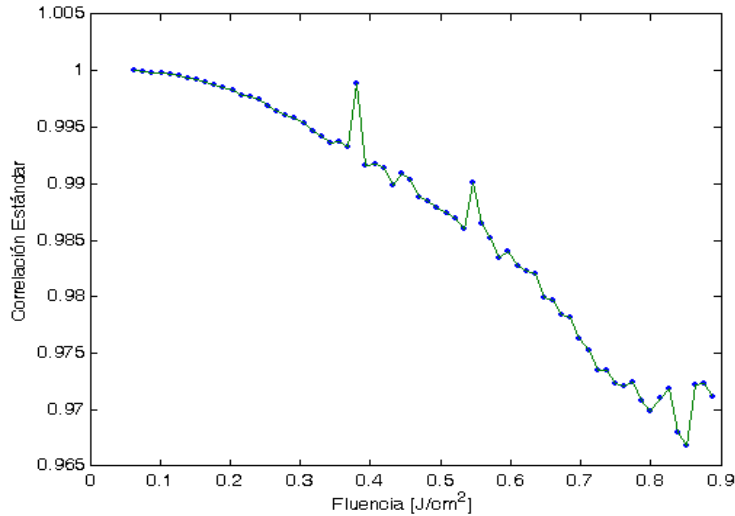
En el caso de la película delgada de óxido de titanio, se empleó un láser pulsado Nd:YAG operando con una longitud de onda de 355 nm. Esto debido a que el TiO₂ absorbe la luz en esta región.

Los gráficos de la *Figura 5.2 (a)* y *(b)* muestran los resultados fotoacústicos obtenidos para determinar el umbral de ablación de la película delgada de TiO₂.

El tipo de análisis que se realizó a las señales fotoacústicas fueron el de correlación estándar normalizado *(a)* y el de estabilidad *(b)*, ambos en función de la fluencia. Cabe

destacar que dichas graficas reflejan el comportamiento que se obtuvo en cada una de las distintas muestras del mismo material.

a)



b)

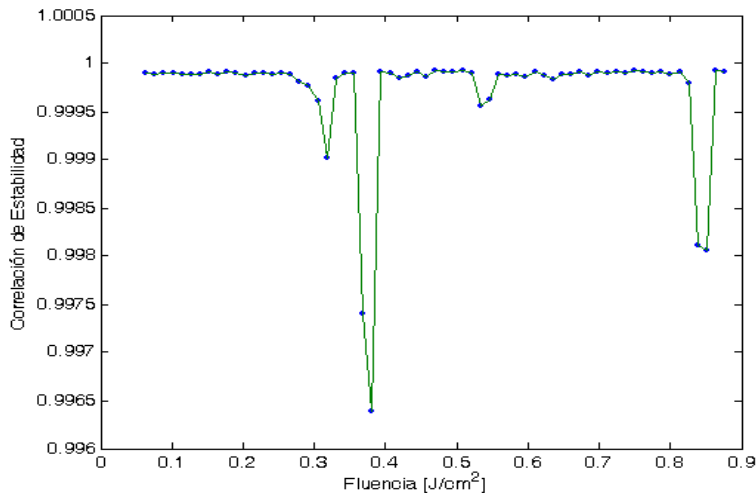


Figura 5.2. Análisis de correlación fotoacústica de película delgada de TiO_2 : (a) Correlación estándar en función de la fluencia, (b) Correlación de estabilidad en función de la fluencia.

En ambas gráficas (a) y (b), en el eje de las “y” se muestran los valores de correlación estándar y de estabilidad respectivamente, 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.

En el análisis de correlación estándar normalizada (a) se aprecia un decaimiento en la señal con cambios abruptos alrededor de los 0.4 J/cm^2 , así como también alrededor de los 0.55 y adelante de los 0.8 J/cm^2 . Este decaimiento, en general, puede estar asociado a las variaciones por el incremento de la intensidad de energía, así como también a las posibles inestabilidades que sufre el haz del láser.

El análisis de estabilidad fotoacústica, compara señales sucesivas al ir incrementando la fluencia, por tanto se desprecian los efectos derivados de la variación de energía, debido a que da poco peso a la amplitud de la señal. Es aquí donde se perciben con mayor claridad los cambios en la señal por efecto de la variación de la fluencia.

Se aprecian cambios sustanciales entre los 0.26 y $0.4 \text{ [J/cm}^2]$ de fluencia y adelante de los 0.8 J/cm^2 . Estos cambios pueden estar asociados a fototransformaciones, es decir, transiciones de fase por efecto de la luz pulsada o al umbral de daño de la película. Al final de este tratamiento en función de la fluencia se observó en el microscopio el estado de la película comprobando que ésta ya había sufrido ablación y por tanto había desprendimiento de la muestra, sin embargo no se llegó a realizar el estudio detallado de cada uno de estos picos pues en este caso, solo se deseaba garantizar la no modificación de la superficie irradiada.

A partir de estos resultados es posible afirmar que la película delgada de TiO_2 permanecerá invariante cuando se le hace incidir un haz de longitud de onda de 355 nm cuya fluencia no sobrepase los 0.26 J/cm^2 .

V.3.2b. En función de la temperatura ($\lambda=355\text{nm}$)

Una vez conocido el umbral de ablación de la película, se procedió a realizar el experimento para ver los cambios fotoacústicos que ocurren en la película delgada de óxido de titanio por efecto de la temperatura. En este caso se colocó la muestra dentro de un horno Thermolyne modelo 21100 en forma de tubo.

Se realizaron las pruebas en dos películas de óxido de titanio crecidas por el método de sputtering pero en diferentes sustratos (silicio y vidrio portaobjeto). Los sustratos utilizados en el depósito de las películas fueron obleas de silicio de $2''$ de diámetro, tipo n, y con dirección (111); se utilizaron también vidrios portaobjetos (tipo soda-lime) como sustrato testigo. La potencia de depósito fue de 150W y el espesor de 207nm .

El análisis de las señales fotoacústicas nuevamente se realizó a través del análisis de correlación. Las Figuras 5.3 (a) y (b) muestran el análisis de correlación estándar normalizada y de estabilidad respectivamente de las películas delgadas de óxido de titanio depositadas tanto en vidrio como en silicio.

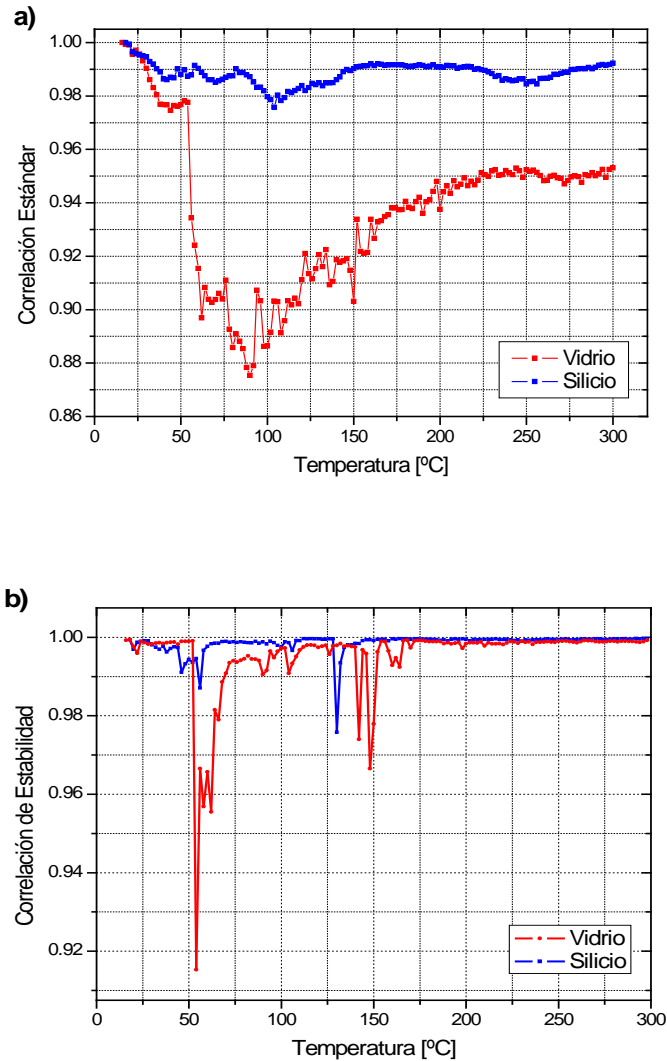


Figura 5.3. Análisis de Correlación a) estándar y b) de estabilidad, de película delgada depositada en vidrio y en silicio, en función de la temperatura.

La rampa de temperatura en el caso del vidrio fue de 16°C hasta 300°C, y la velocidad de calentamiento fue de 2°C por minuto; para en Silicio fue de 18°C hasta 300°C con la misma velocidad de calentamiento. La intensidad de la energía del láser se mantuvo

constante ($\sim 10\mu\text{J}$), y mediante el horno Thermolyne se controló la temperatura a la que se sometieron las muestras.

Es interesante observar las graficas de correlación (*Fig.5.3*) de ambas películas, ya que, a pesar de presentar notables similitudes existen importantes diferencias.

Por un lado tenemos que la respuesta fotoacústica es más intensa en la muestra depositada en el substrato de vidrio que en la de silicio, esto resulta razonable debido a que el vidrio absorbe mayor radiación UV que el silicio. Por otro lado observamos, en la gráfica de estabilidad, como los cambios más sobresalientes ocurren primeramente en el substrato de silicio, esto puede deberse a su espesor, ya que, al ser menor (0.02mm con respecto a 0.5mm) permite que la respuesta fotoacústica llegue primero.

Pese a estas diferencias es claro que la influencia del substrato en las mediciones es pequeña debido a que las variaciones principales en la señal, se dan aproximadamente en las mismas regiones, para las dos muestras. En ambas gráficas se pueden apreciar dos cambios abruptos, uno alrededor de los 50°C y el otro alrededor de los 140°C . Después de los 160°C aproximadamente, la señal se mantiene estable. Más adelante se discute con detalle el origen de estos cambios.

V.3.2c. En función de la temperatura ($\lambda=337.1\text{nm}$)

Previo a mostrar los cambios que ocurren en las películas delgadas de TiO_2 por efecto de la temperatura, se presentan los resultados obtenidos de dos películas delgadas con diferentes espesores ($M1= 168\text{ nm}$ y $M3= 833\text{nm}$) en estado amorfo. Dichos resultados se obtuvieron de aplicar radiación pulsada de longitud de onda de 337.1 nm . El láser de Nitrógeno con un ancho de pulso de 20 ns y frecuencia de repetición de 10 Hz , no rebasa los $60\ \mu\text{J}$, y enfocado en áreas de aproximadamente 0.06 cm^2 corresponde a fluencias del orden de 10^{-5} J/cm^2 . Los valores de fluencia garantizan la no modificación de la superficie irradiada de las muestras.

Pese a ser una longitud de onda más conveniente que la de 355 nm para el estudio de las muestras, según lo analizado en los espectros de absorción el problema sustancial de uso de esta fuente fue la introducción de una onda de baja frecuencia en la señal fotoacústica, la cual no fue posible eliminar aún con el uso de filtros. Por este motivo los

análisis de correlación presentan diversas perturbaciones las cuales pueden ser discriminadas en virtud de que los cambios más importantes son claramente identificados.

En la figura 5.4 (a) y (b) se muestra el análisis de correlación estándar y el de estabilidad de dos películas de TiO₂, con espesores de 168nm y 833nm, respectivamente. La rampa de temperatura fue de 10°C/min hasta los 850°C, motivo por el cual sólo se estudiaron películas depositadas en silicio.

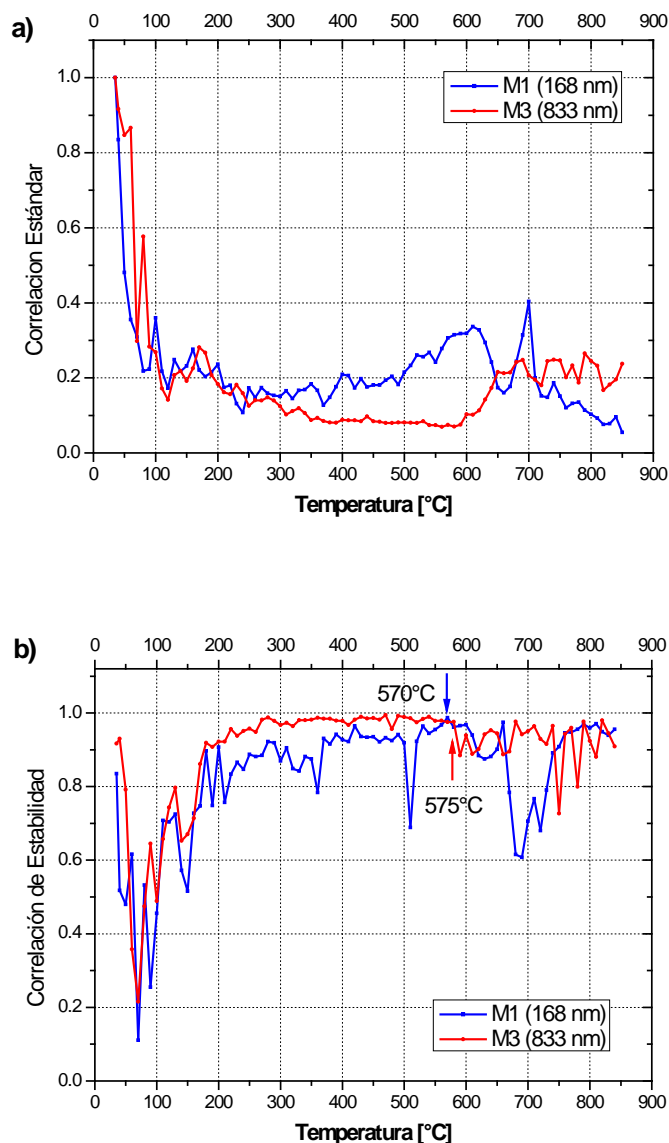


Fig.5.4. Análisis de correlación a) estándar y de b) estabilidad para dos películas de TiO₂, usando como fuente de excitación un láser de Nitrógeno ($\lambda= 337.1 \text{ nm}$)

Como se aprecia en la *figura 5.4*, el comportamiento de la señal es muy similar para ambos casos de forma que, en el análisis estándar inicia el decaimiento de las señales a partir de los 50°C con fluctuaciones hasta los 200°C aproximadamente. Después no se aprecian cambios sustanciales sino hasta después de los 570°C, aproximadamente.

Este comportamiento se hace más evidente en el análisis de estabilidad donde, podemos considerar, se presenta un solo pico alrededor de los 60°C, otro en los 150°C para ambas muestras. Pese a observarse distintas fluctuaciones en la señal, asociadas a la introducción de la señal de baja frecuencia, podemos considerar el siguiente bloque de cambios más sobresalientes que inicia con un ligero decaimiento continuo en los 570 y 575°C aproximadamente para el caso de las muestras M1 y M3, respectivamente (*Figura 5.4 (b)*).

No se toman en cuenta los cambios (picos) cuando se da en un solo punto, ya que no representan un proceso en el comportamiento general durante el tratamiento y puede deberse a un error de medida o bien dado que se están realizando medidas cada 10°C x min. y hay poca resolución, como es el caso del pico que aparece en los 500°C de la gráfica de estabilidad de la película con espesor de 833nm.

Nuevamente se obtienen cambios por efecto de la temperatura antes de los 200°C, como se dio en el caso de las pruebas preliminares, y aparentemente no ocurren cambios sino hasta después de los 570°C. A continuación se dará una discusión de estos resultados y de los obtenidos usando un láser Nd:YAG@355nm.

V.3.3. RESULTADOS FOTOACÚSTICOS.

Pese a no encontrarse en el rango de absorción máxima de longitud de onda del TiO₂, la $\lambda = 355\text{nm}$ permitió la excitación de las películas para obtener señales fotoacústicas y estudiar su comportamiento en función de la temperatura.

La amplitud de las señales disminuyó pero no se requirió de amplificación, el valor de la fluencia permaneció constante y menor de 0.26 J/cm²; se expandió el área irradiada mediante un diafragma, para abarcar mayor superficie de la muestra.

La muestra se pegó a la guía de onda con la cerámica base de agua (OMEGA), la cual a su vez se acopló al micrófono con la Kola loca. Se utilizó un sistema de refrigeración colocado en la varilla, para asegurar la no difusión del calor hacia el micrófono. El diseño

experimental fue el mismo de la *figura 4.5*. La rampa de temperatura también fue de 10°C/min hasta los 800°C.

Después de realizar diversas pruebas para cada muestra, se presentan los datos correspondientes a las 4 películas, mencionadas con anterioridad (*Tabla 5.1*).

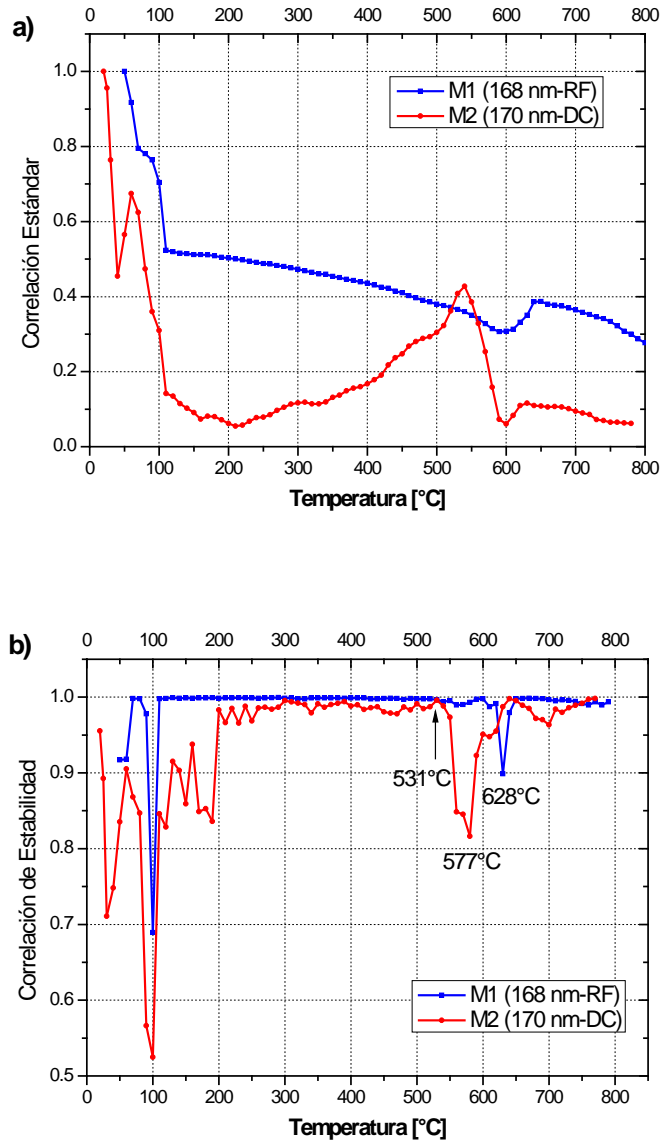


Fig.5.5 Análisis de correlación a) estándar y de b) estabilidad para muestras M1 y M2, usando como fuente de excitación un láser Nd:YAG ($\lambda= 355 \text{ nm}$)

Las graficas del análisis estándar y de estabilidad se agruparon en dos para mostrar el comportamiento de las muestras M1 y M2 (primer grupo, *Figura 5.5*) y de la M3 y M4 (segundo grupo, *Figura 5.6*).

En el primer grupo en la grafica estándar, *figura 5.5 (a)*, notamos una bajada en los primeros 100°C, después aparece una abrupta subida en la muestra M2 centrado en los 539°C. Este comportamiento se hace más evidente, en el análisis de correlación de estabilidad, *figura 5.5 (b)*, el rango donde ocurren modificaciones en las muestras por efecto de la temperatura. Este rango incluye 2 picos sobresalientes en temperaturas inferiores a 200°C, los cuales son a 50 y 100°C aproximadamente para ambas muestras.

Más adelante podemos distinguir principalmente en la muestra M2 el inicio de la siguiente etapa de cambio importante. Se determina que esto ocurre para las dos muestras a los 531°C, ya que a partir de aquí el valor de los máximos de correlación es diferente de 1. La muestra M1 permanece prácticamente constante y a pesar de que el pico mas notorio después de los 200°C ocurre a los 628°C, se aprecia el inicio de esta ligera perturbación a esa misma temperatura. De estos resultados podemos por tanto distinguir, en ambos casos, dos picos sobresalientes, los cuales ocurren a los 577 y 628°C para M2 y M1, respectivamente. Esta diferencia de temperatura en las respuestas fotoacústicas, pudiera estar relacionada con el método de depósito, ya que como se mencionó, la muestra M1 fue depositada por RF (radio frecuencia) y la M2 por DC (corriente directa)

En este caso es importante analizar también lo que ocurre en la gráfica de correlación estándar, ya que ambas muestras presentan una bajada en los 50°C continuando nuevamente hasta los 100 y 200°C para la M1 y la M2, respectivamente.

En el segundo grupo se presentan resultados muy similares para las muestras M3 y M4 (833 y 2300nm) crecidas en el CCADET-UNAM. La caída en los primeros 100 °C de la grafica de correlación estándar, *Figura 5.6 (a)*, corresponde a las oscilaciones presentes en la gráfica de estabilidad ocurridas a esa temperatura. Más adelante aparecen variaciones importantes después de los 575°C, con un pico sobresaliente, para ambos casos, centrado en los 599°C, siendo más evidentes para la película M3.

Podemos establecer en general a partir de las curvas de correlación estándar y de estabilidad que, las películas delgadas de TiO₂ estudiadas en este trabajo, presentan resultados bastante similares. A temperaturas menores a 200°C ocurren inestabilidades en

la señal, las cuales podemos considerar inician en 50 °C. Después de este rango las muestras permanecen estables con el incremento de la temperatura hasta llegar a los 531 °C para las películas menos gruesas (M1 y M2) y 575 °C para las más gruesas (M3 y M4).

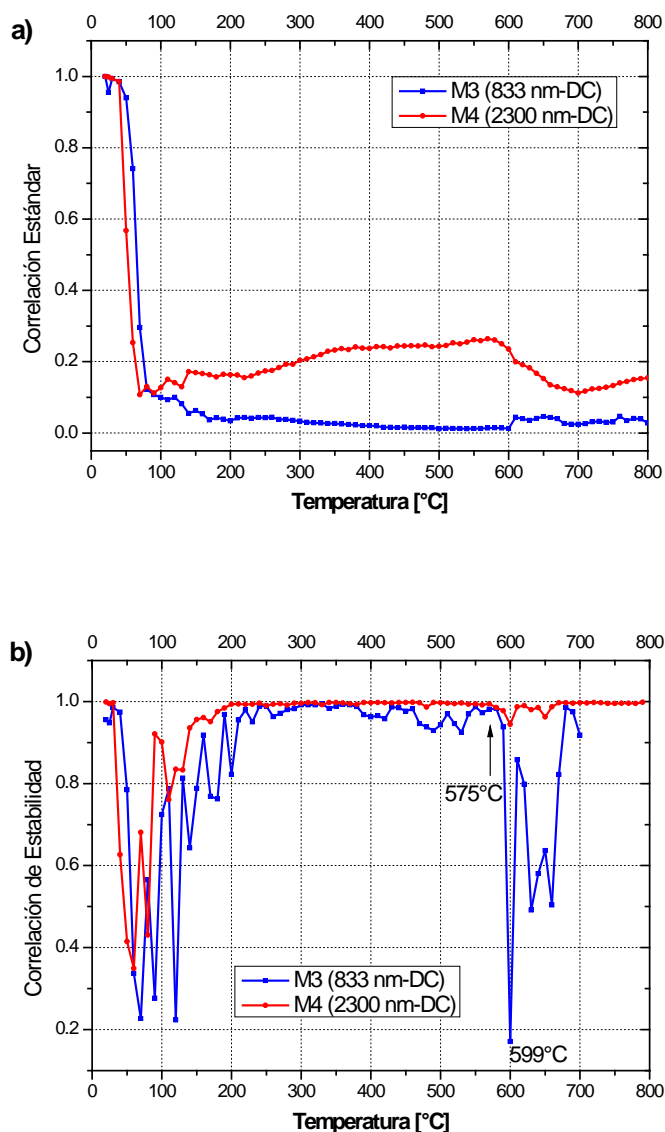


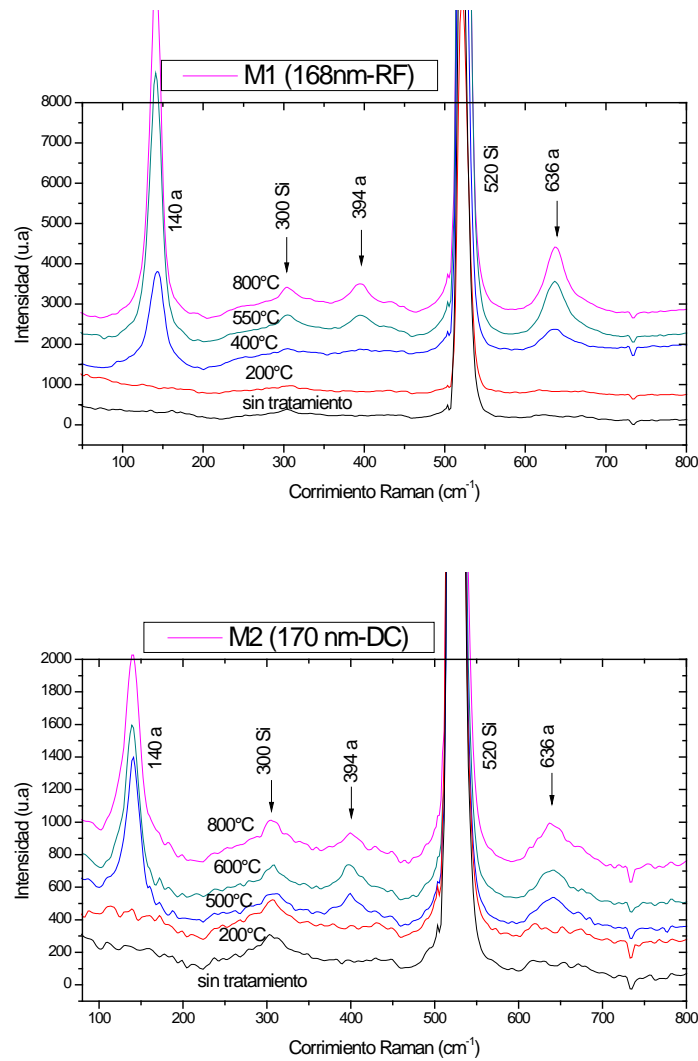
Fig.5.6. Análisis de correlación a) estándar y de b) estabilidad para muestras M3 y M4, usando como fuente de excitación un láser Nd:YAG ($\lambda= 355$ nm)

Con el fin de conocer y determinar si los cambios fotoacústicos ocurridos en las películas se debían a transiciones de fase, se realizaron medidas por medio de espectroscopía Raman, antes y después del tratamiento térmico. Así mismo se calentaron

las muestras a temperaturas intermedias y se obtuvieron sus espectros. Los espectros adquiridos se muestran más adelante.

V.3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos por fotoacústica se realizó espectroscopía Raman a las muestras antes y después del tratamiento térmico. Así mismo se calentaron las muestras a temperaturas intermedias y se obtuvieron sus espectros (Fig.5.7).



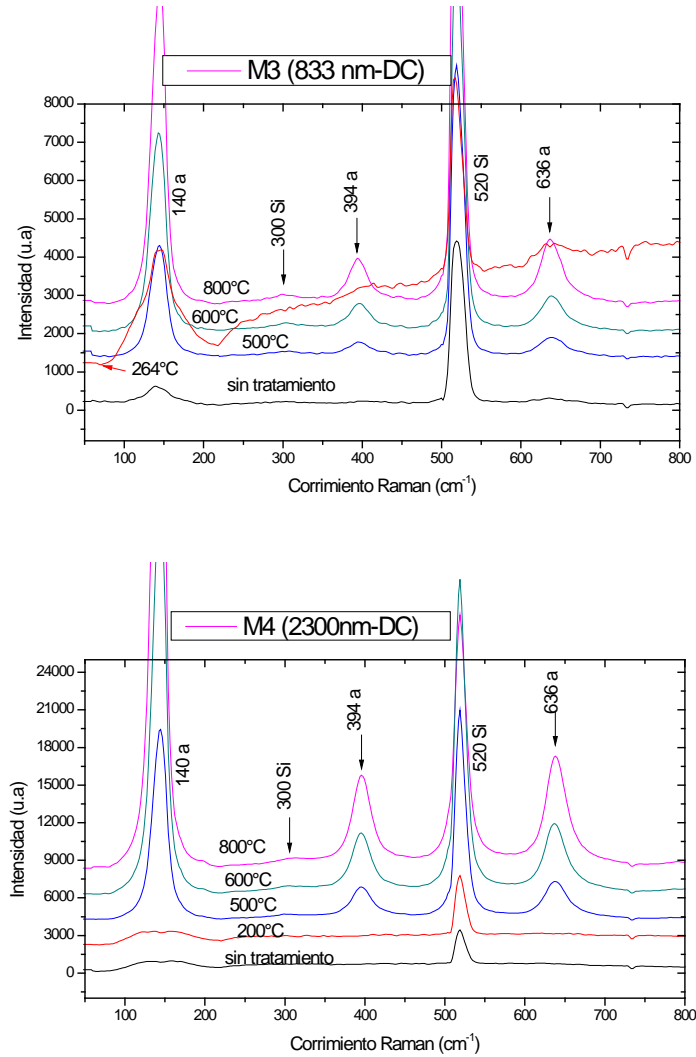


Figura 5.7. Espectros Raman a distintas temperaturas para las Muestras 1, 2, 3 y 4, en orden descendente.

Espectroscopía Raman permitió confirmar el estado amorfo de las películas estudiadas en ausencia de tratamiento térmico y comprobar su estado cristalino después de aplicar temperatura.

La *figura 5.7* muestra los espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas, para cada una de las películas analizadas, en ella se comparan en general los espectros de las muestras a: temperatura ambiente, 200, 500, 600 y 800°C. Las primeras 2 temperaturas, confirman la no cristalinidad de las muestras, la de 500°C el inicio de la fase cristalina que se define y se mantiene hasta los 800°C. La intensidad de las bandas Raman va aumentando

conforma aumenta la temperatura. También se realizaron medidas a 400°C, sin embargo, a pesar de que se presenta la banda más intensa del TiO₂, 140 cm⁻¹ y en algunos casos la de 636 cm⁻¹ no quedan del todo definida la fase anatasa del TiO₂. Esto puede explicar los ligeros cambios que se presentan en los dos grupos en el análisis de correlación de estabilidad en el rango de 200 a 500°C aproximadamente, siendo más notorios para las muestras M2 y M3.

Como se aprecia en cada una de los gráficos Raman, todas las muestras sin tratamiento térmico presentan una fase en estado amorfo. Esta fase amorfa permanece hasta temperaturas mayores a los 500°C. En el caso de las películas M1 y M2 la banda correspondiente a los 140 cm⁻¹ no aparece sino hasta que la muestra alcanza temperaturas más elevadas. Para las muestras M3 y M4 aun a pesar de presentar esta banda ensanchada no queda definida sino hasta alcanzar nuevamente temperaturas mayores a los 500°C.

De igual manera, para los diferentes casos, en los espectros Raman a temperaturas inferiores a los 500°C no se aprecian las bandas Raman comúnmente asociados con la fase anatasa del TiO₂. Es hasta temperaturas después de los 500°C cuando aparecen en la región comprendida entre 100 y 800 cm⁻¹, las bandas localizadas alrededor de los 140, 394, y 636 cm⁻¹. Estas bandas corresponden a la fase anatasa del óxido de titanio³.

V.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Como se mencionó en el apartado anterior, en cada muestra estudiada se apreciaron cambios, en el análisis de correlación estándar y de estabilidad, desde temperatura ambiente hasta los 200 grados aproximadamente; después el comportamiento de la muestra se mantuvo estable hasta llegar a los 530°C.

Para verificar si este comportamiento a bajas temperaturas era debido a un cambio en la estructura de las películas, se realizaron pruebas para cada una de ellas hasta 300°C. Un nuevo método que se implementó fue el de realizar espectroscopía Raman a cada muestra en función de la temperatura. Mediante una platina (Marca INSTEC, Modelo STC200) en donde se colocó la muestra se varió la temperatura por medio de un controlador, así dada una temperatura se sacaban los espectros Raman. Estas pruebas no presentaron ninguna modificación estructural en las muestras, de forma que los espectros en este rango de temperaturas permanecieron sin cambios.

Para dar una explicación del porque de los cambios que sufren las muestras en los primeros 200°C se procedió a realizar distintos experimentos. El primero de ellos consistió en comprobar que dichos cambios eran debido a modificaciones en la película de TiO₂ y no al sustrato. Esto fue confirmado de inmediato pues al realizar la misma rampa de temperatura, bajo las mismas condiciones, al sustrato (silicio) únicamente, no se obtuvo la misma respuesta. De hecho el análisis de correlación estándar y de estabilidad permaneció prácticamente constante.

En el mismo sentido de dar una respuesta a lo ocurrido en las muestras, se verificó si el proceso en ese rango de temperaturas era reversible o no. Para este fin, se eligió una muestra y se le aplicó el tratamiento térmico hasta 250°C. Después dejando enfriar la muestra, se repitió el proceso hasta llegar a los 300°C. El resultado fue muy similar, las fluctuaciones volvieron a aparecer en temperaturas inferiores a 200°C.

A continuación se enlistan algunas de las hipótesis que surgieron durante el presente estudio:

- Puede deberse a la evaporación del H₂O existente en la muestra.
- Puede que ocurra un cambio en el acoplamiento entre la cerámica y el sustrato, debido nuevamente a la evaporación del agua existente en la cerámica.
- Las variaciones que se presentan antes de los 200°C pueden deberse, ente otras cosas, a la inestabilidad térmica que presenta el horno antes de alcanzar su estabilidad e iniciar con la rampa de temperatura programada.

Al margen de los errores técnicos que se pudieron presentar como se señala en el último punto, un hecho interesante se reveló al consultar diversas fuentes de la literatura.

Wang et al. [*J.Phys.Chem. B. (1999), 103, 2188-2194*]^{4,5} reportaron que la iluminación ultravioleta a superficies de TiO₂ puede producir un alta superficie hidrofílica. La transición entre las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas de las superficies de TiO₂ es atribuida a la formación y excitación de grupos hidroxilos de la superficie. La radiación UV causa reducción de iones de titanio en Ti⁴⁺ a Ti³⁺ y la producción de vacancias de oxígeno en la superficie del TiO₂. La subsiguiente adsorción disociativa de vapor de agua de estas vacancias de oxígeno da como resultado la formación en la superficie de grupo hidroxilo.

Wang et al postularon que los electrones y huecos producidos por la radiación UV son atrapados por la superficie y los iones O^{2-} , producen Ti^{3+} y vacancias de oxígeno, respectivamente. Esto resulta en la adsorción de moléculas de agua a los sitios de defecto y se forman dominios hidrofílicos, mientras que en el resto de la superficie permanece oleofílica.

Si la muestra permanece por un largo tiempo en la obscuridad en condiciones ambientales, la quimiadsorción de grupos hidróxidos es remplazada por el oxígeno del aire para cambiar las propiedades del TiO_2 de hidrofílico a hidrofóbico. La presencia de O_2 bloquea la conversión de la humedad de la superficie de hidrofóbica a hidrofílica. En otras palabras, la irradiación por largo tiempo de UV, cuando el tamaño de los dominios hidrofílicos es grande, el tamaño de los dominios oleofílicos es pequeño. Por tanto, las superficies son relativamente hidrofílicas y oleofóbicas cuando es expuesta a la luz UV por largo tiempo⁶ [*Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40 (2006), 287-29].

Por tanto, estas investigaciones nos permiten atribuir los cambios en las películas durante el tratamiento térmico a temperaturas inferiores a $200^{\circ}C$, a la evaporación de moléculas de Agua presentes en la superficie por efecto de la irradiación UV así como al reacondo derivado de ello de las moléculas de TiO_2 después de la evaporación. Las superficies se vuelven hidrofílicas cuando es irradiada por UV y se vuelve oleofóbicas cuando la exposición de radiación es por un periodo largo. Otra conclusión interesante que se puede derivar de esto es que, en cuanto a sus aplicaciones, la fotoconductividad del TiO_2 está influenciada por la humedad y está conectada a su vez a la actividad fotocatalítica.

Cabe destacar, que los experimentos que revelaron la reversibilidad del proceso, confirman que las películas vuelven a ser hidrofílicas cuando son expuestas nuevamente a la radiación UV.

- **Explicación para altas temperaturas.**

Según lo revelado por las curvas de correlación, después de los $200^{\circ}C$, las muestras estudiadas no sufren cambios por efecto de la temperatura sino hasta después de los 530 y $575^{\circ}C$ aproximadamente. También fue posible distinguir picos sobresalientes, para cada muestra, los cuales se presentaron a los $628^{\circ}C$ para la muestra M1, a $577^{\circ}C$ para la M2, y a $599^{\circ}C$ para la M3 y M4.

La rampa de temperatura se realizó hasta los 800°C con el objetivo de encontrar las transiciones de fase de la película de TiO₂. Se sabe que las temperaturas de transición dependen fuertemente de las técnicas de fabricación y las condiciones de depósito ya que éstas tienen una fuerte influencia en la microestructura y en las propiedades vibracionales y eléctricas del material⁷, por ello era de esperar que las temperaturas reportadas en la literatura no necesariamente iban a corresponder con los cambios fotoacústicos de las curvas.

Para confirmar el estado de cristalinidad o no de las películas se realizó espectroscopía micro Raman a las muestras. Los espectros mostraron que, no es sino hasta después de los 500°C que se forma con claridad la fase anatasa del óxido de titanio. Un hecho revelador es que algunas de las muestras contenían en áreas particulares elementos cristalinos los cuales fueron definidos al aumentar la temperatura, de forma tal que al terminar la rampa, la fase cristalina ya estaba formada del todo. Así mismo no fue posible obtener la fase más estable termodinámica del TiO₂, es decir, la fase rutilo.

Hay evidencias que la cristalinización ocurre a temperaturas más elevadas para películas delgadas que para materiales en forma másica^{8,9} [Martin, N. *TSF-2000*; Ragay, J *CS-1991*], la influencia sobre la temperatura de transformación del tipo microestructura (la porosidad, espesor, crecimiento columnar, etc.) u otros factores, tales como el tamaño cristalino, no está aún del todo definido¹⁰.

El hecho de que la transformación de fase ocurra a temperaturas menos elevadas en el caso de las muestras delgadas que en las gruesas, puede deberse al tamaño de grano. El tamaño de grano en las muestras gruesas es algo mayor que en las delgadas, esto facilita el inicio de la transformación de fase como en el caso de las nanopartículas de TiO₂¹¹. W.Li et al.¹¹ estudiaron la dependencia del tamaño de partícula en las transiciones de fase de nanopartículas de TiO₂, encontrando que el tamaño de partículas de la fase anatasa y rutilo aumenta conforme aumenta la temperatura (y que la transición de fase ocurre más fácilmente cuando el tamaño de las partículas es pequeño). Las nanopartículas con tamaño pequeño tienen una menor estabilidad térmica. En estado sólido, la tensión superficial es diferente de la energía libre superficial debido a la escasa movilidad de los átomos. Las partículas con tamaño pequeño poseen un área superficial grande.

V.5. RESULTADOS PRELIMINARES DE OTROS ÓXIDOS METÁLICOS

La técnica fotoacústica ha sido empleada también para estudiar algunos óxidos metálicos en bulto, así como en películas de WO_3 y ZnO . Estos estudios fueron realizados por primera vez, por el grupo de Fotoacústica del laboratorio de Fotofísica del CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico), del cual formo parte. A continuación se presentan los resultados.

V.5.1. Resultados para el óxido metálico WO_3 .

En la *figura 5.8* se muestra la curva de correlación normalizada, donde se observa una región de variaciones entre 60 y 130°C , en donde el pico más pronunciado se encuentra en los 65°C , pero un pico muy ancho (que bien pueden ser dos) se presenta alrededor de los 100°C .

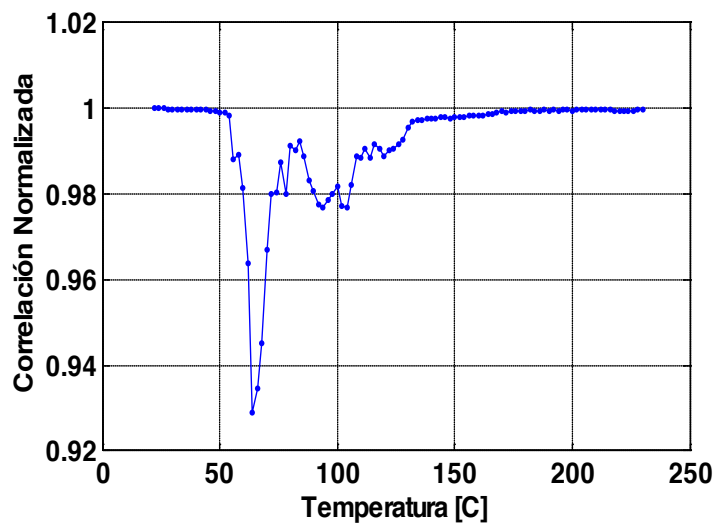


Figura 5.8. Curva de Correlación normalizada en función de la temperatura en WO_3

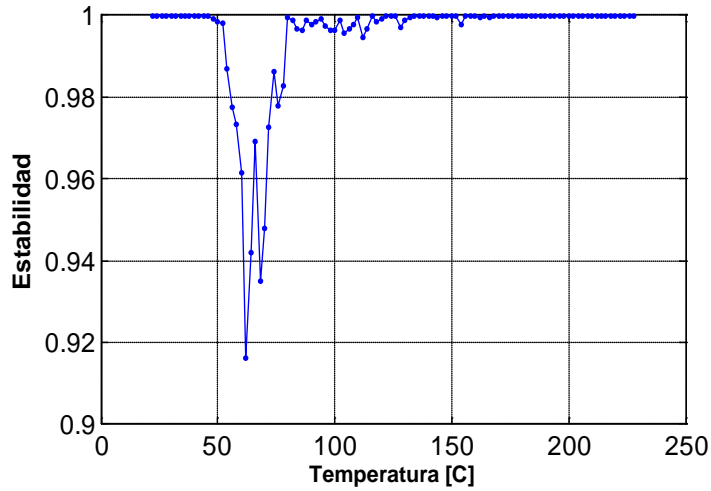


Figura 5.9. Curva de Estabilidad térmica en WO_3 .

En la *figura 5.9* se muestra la estabilidad térmica calculada con los mismos datos de la señal fotoacústica para este material, donde se observa que el material es absolutamente estable hasta los $60^{\circ}C$, mostrando 2 grandes picos entre los 60 y $80^{\circ}C$, posteriormente el material empieza a estabilizarse y para los $130^{\circ}C$ es totalmente estable. Observe que todas las transiciones ocurren antes de los 130 grados, pero las transformaciones principales aparecen antes de los $80^{\circ}C$.

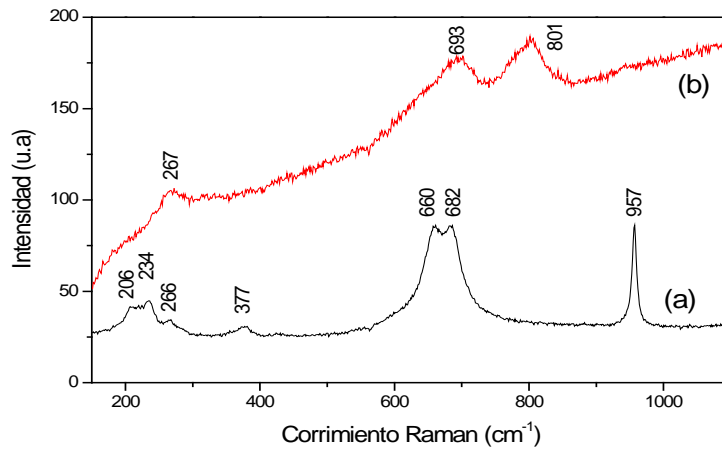


Figura 5.10. Espectro Raman de WO_3 , realizados a 5 mW usando la longitud de onda del láser de 514.5 nm. (a) WO_3 como se obtiene antes de ser irradiado, (b) WO_3 después de ser calentado a $230^{\circ}C$.

En la *figura 5.10* se presentan los espectros Raman de este material, en *a)* para el material antes del tratamiento térmico y en *b)* para el material después de aplicársele una temperatura de 230°C.

V.5.2 Resultados para el óxido metálico MoO₃

Presentamos en este óxido, primero en la *figura 5.11* los espectros Raman para antes y después de que el material fue expuesto a una alta densidad de energía, equivalente a una alta temperatura para la zona irradiada. Observe que el material cuando fue sintetizado ya presenta una fase cristalina y se vuelve más amorfo después de la irradiación, mostrando una transformación.

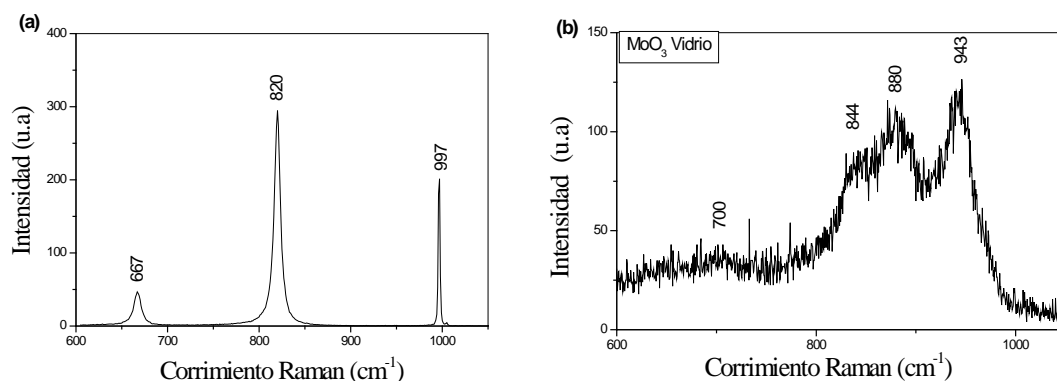


Figure 5.11. Espectros Raman de MoO₃ medidos a 5 mW utilizando una longitud de onda de 514.5 nm. (a) antes del tratamiento térmico y (b) después de ser irradiado con densidades de alta energía.

En la *figura 5.12* se muestra el análisis de correlación de las señales fotoacústicas, mostrando una gran variabilidad antes de los 200°C, la variación más pronunciada se encuentra en los 50°C. Un pico muy notable se presenta en los 120°C.

La *figura 5.13* muestra que este material es absolutamente estable después de los 140°C, mostrando además, una serie de picos muy juntos antes, precisamente, de que se estabilice térmicamente. Esto quiere decir que el material solo cambia de amplitud entre los 130 y los 200°C que es la variación que muestra la curva de correlación estándar, y no debido a una transformación de fase.

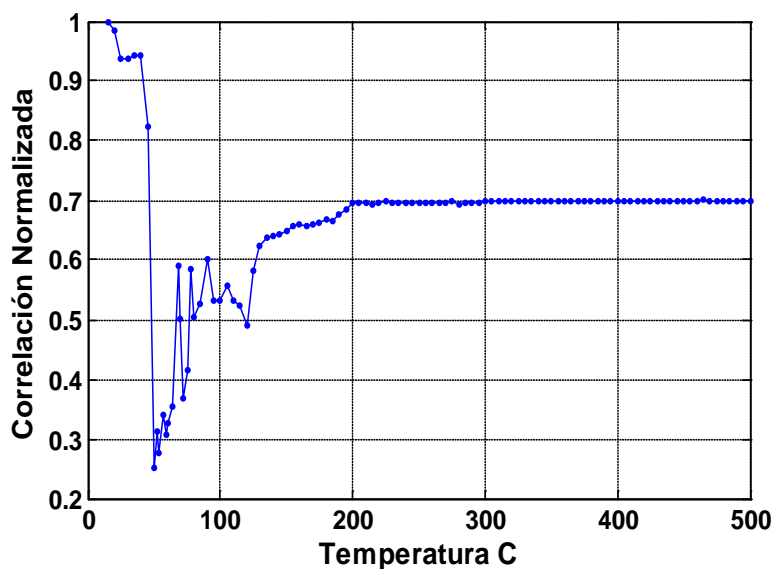


Figura 5.12. Curva de correlación estándar normalizada en función de la temperatura para el MoO_3

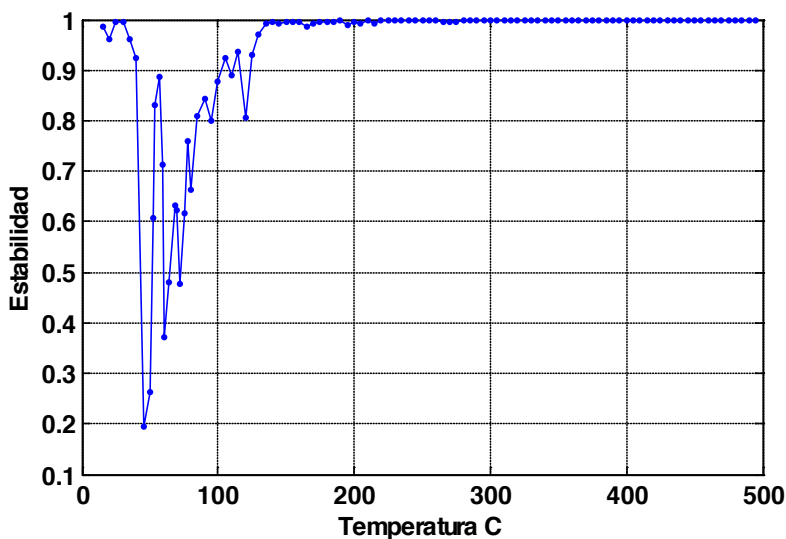


Figura 5.13. Curva de Estabilidad térmica en MoO_3

V.5.3 Resultados para el óxido metálico TiO_2+Cu

Para este material sólo mostramos los resultados fotoacústicos. En la figura 5.14 se presenta la curva de estabilidad del material mostrando que es estable prácticamente desde los 100°C.

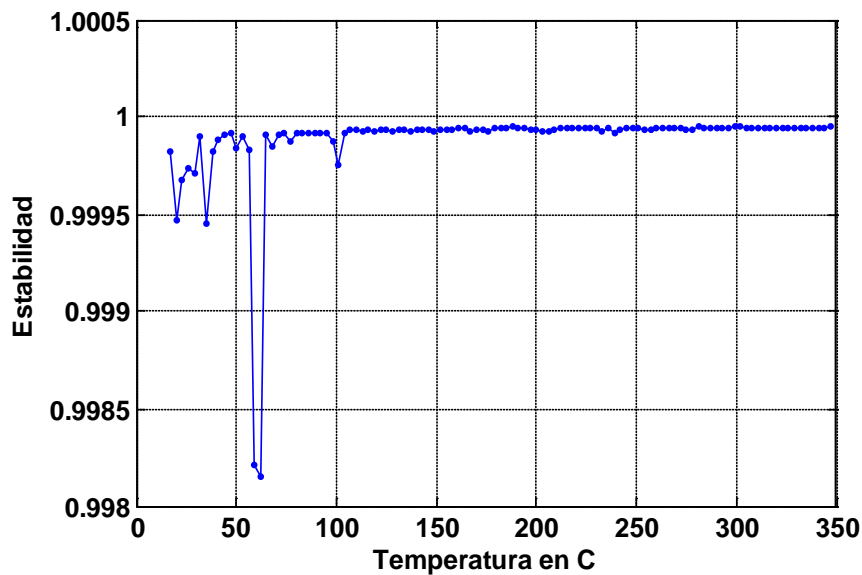


Figura 5.14. Curva de Estabilidad térmica en TiO_2+Cu .

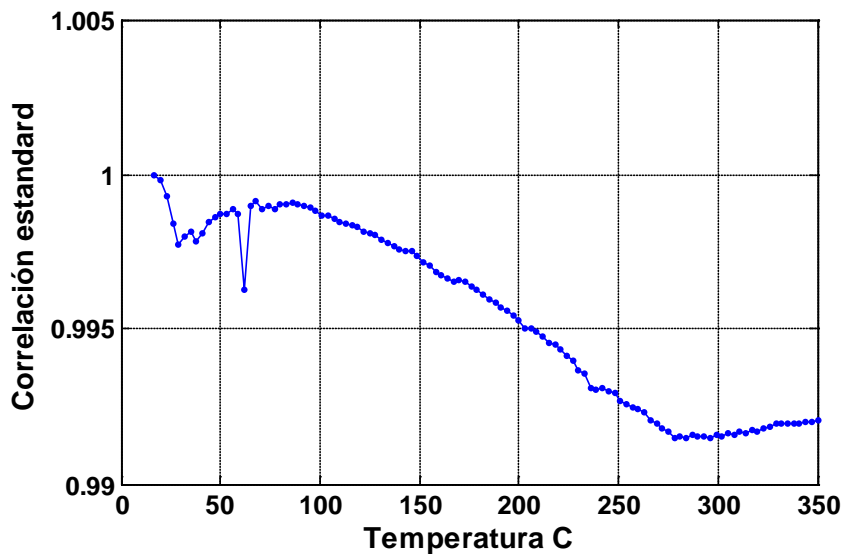


Figura 5.15. Curva de Correlación Normalizada en TiO_2+Cu

En esta gráfica (Fig.5.14) se observan cambios desde ambiente hasta los 70°C, además de un pequeño pico en 100°C. El pico más pronunciado se encuentra en los 65°C, mostrando la transición de fase en esta temperatura. En la figura 5.15 se presenta la curva de correlación normalizada estándar, mostrando básicamente los mismos resultados de ambiente a los 70°C, donde se muestra la transición principal en los 65°C.

V.5.4. PELÍCULAS DELGADAS DE WO₃.

Las películas delgadas de WO₃ fueron depositadas por la técnica de erosión catódica (sputtering), utilizando un blanco de Tungsteno comercial con una pureza de 99.995% (marca Lesker), de 3 pulgadas de diámetro y 0.125 pulgadas de espesor.

La temperatura de depósito utilizada fue variando, con lo cual obtuvimos diversas series de películas. El sistema utilizado fue construido por la Unidad de Películas Delgadas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM (CCADET-UNAM).

Se creó un grupo de muestras con diferentes parámetros de depósito. El primer grupo fue creado variando la temperatura de depósito; de donde obtenemos los espectros Raman de la *fig. 5.16*. 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 utilizaran para este trabajo, cuya temperatura de depósito se mantuvo constante. Las tres series de películas se muestran en la *tabla 5.2*.

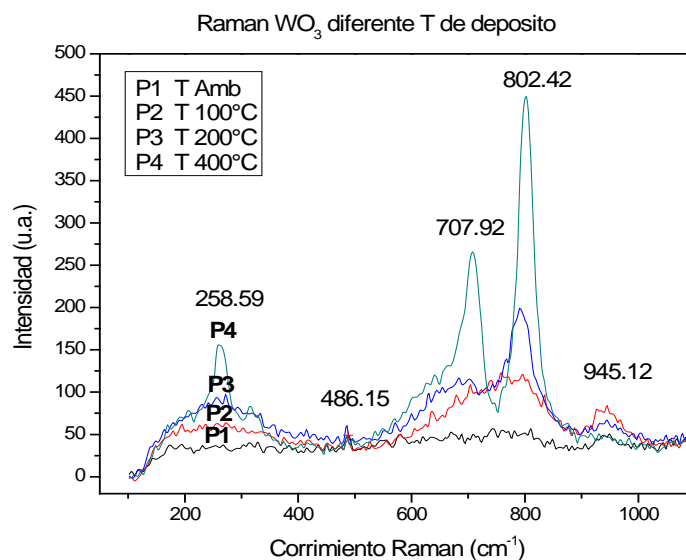


Figura 5.16. Espectros Raman para películas de WO₃ depositadas a distintas temperaturas.

Tabla 5.2. Condiciones de depósito y espesor de las películas de WO_3 .

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}

La *figura 5.17* nos muestra la curva típica de absorción de las películas delgadas de WO_3 , esta nos muestra la longitud de onda óptima con la que hay que irradiar la película. De aquí observamos que la absorción máxima para esta película delgada se encuentra en $\lambda = 320$ nm.

La prueba de absorbancia reveló, que el máximo de intensidad esta 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%.

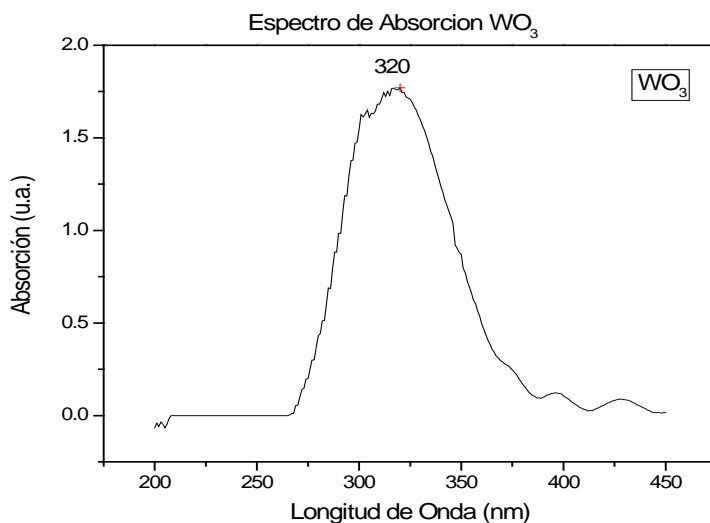


Figura 5.17. Espectro de Absorción para una muestra de WO_3 .

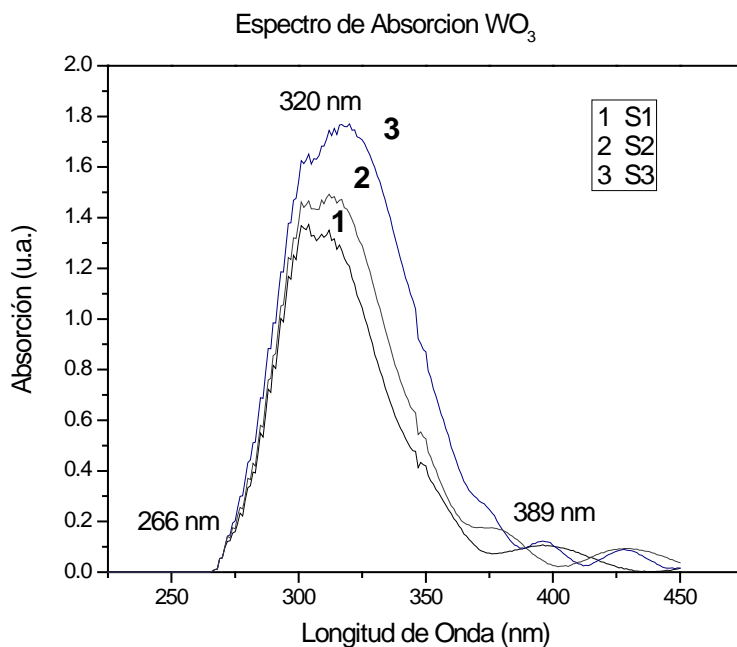


Figura 5.18. Espectros de absorción para diferentes espesores de muestras.

Podemos observar en la *gráfica 5.18*, que el espectro de absorción también depende del espesor de las películas, ya que la película más delgada absorbe menos mientras que la película más gruesa tiene una absorción más alta.

En la *figura 5.19* se muestran las graficas de las funciones de correlación estándar y de estabilidad normalizadas, para la muestra S1 (4129 Å).

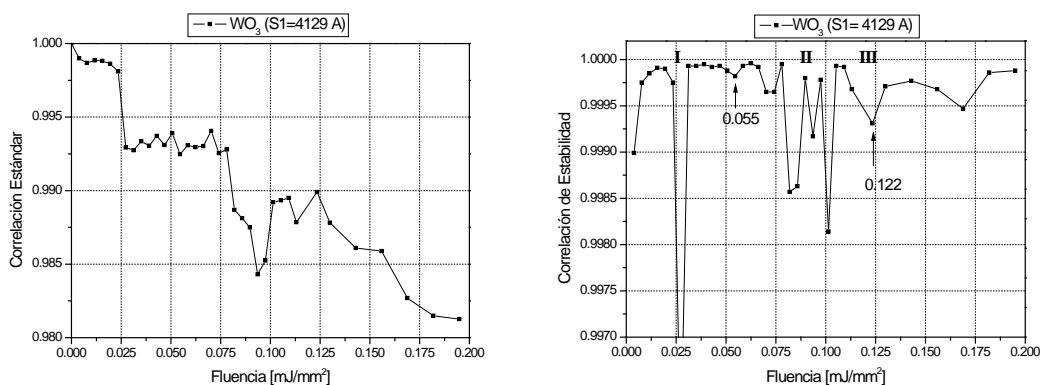


Figura 5.19. Análisis de correlación fotoacústica para películas delgadas de WO_3 , de 4129 Å. La primera corresponde a la correlación estándar y la segunda a la de estabilidad.

Para esta serie llegamos a un máximo de energía de irradiación de 1.5 mJ, mientras que el área de irradiación fue de 7.6944 mm². De estas graficas observamos que existen dos zonas con cambios sustanciales muy notables, las cuales son identificadas con I y II, en la gráfica de correlación de estabilidad, 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 (I y II) son corroborados en la grafica de correlación estándar.

En la gráfica de estabilidad, se observa que, después de el umbral de ablación (0.122 mJ/mm²) no se obtiene una respuesta completamente estable, esto lo atribuimos a que el haz del láser no es uniforme, 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.

En la *figura 5.20* se muestran las graficas de las funciones de correlación estándar y de estabilidad normalizadas, para la muestra S2 (5224 Å).

Para esta serie se llegó a un máximo de energía de 1.5 mJ, el área de irradiación fue de 7.6944 mm². En la gráfica podemos observar que la película presenta un primer pico a los 0.051 mJ/mm² continuando con una serie de oscilaciones adelante, esto es, que la película comienza a tener un cambio en su estructura después de este punto. Podemos considerar un segundo cambio en el punto 0.105 mJ/mm² (II), 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. Así mismo se presentan un decaimiento muy notorio centrado en 0.13 mJ/mm² (III) el cual es identificado como el umbral de ablación.

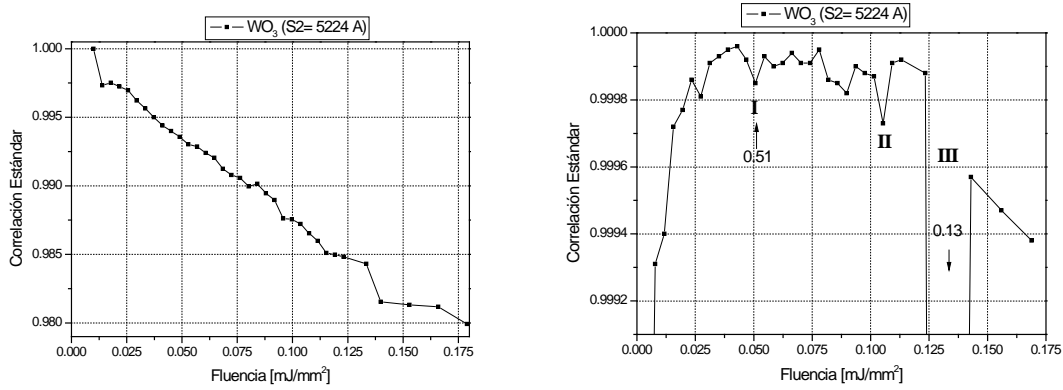


Figura 5.20. Análisis de correlación fotoacústica para películas delgadas de WO_3 , de 5224 Å.

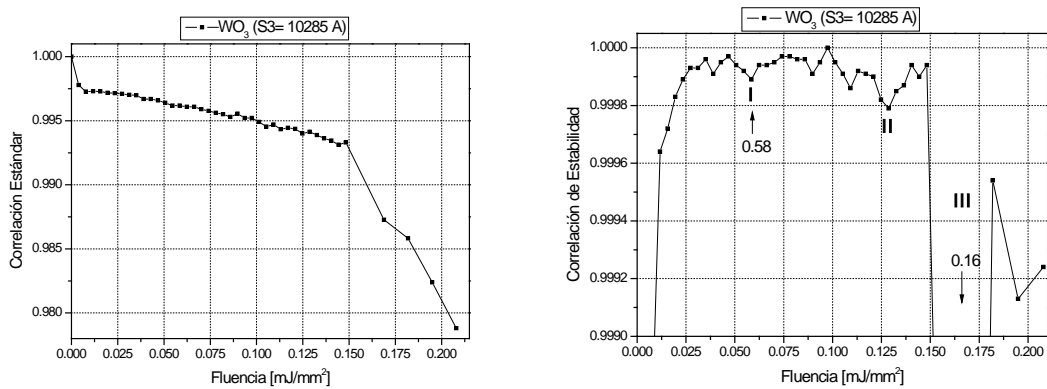


Figura 5.21. Análisis de correlación fotoacústica para películas delgadas de WO_3 , de 10285 Å.

En la figura 5.21 se muestran las graficas de las funciones de correlación estándar y de estabilidad normalizadas, para la muestra S3 (10285 Å).

En esta gráfica se observa claramente como el sistema pierde su estabilidad para una fluencia superior a 0.15 mJ/mm^2 , que es donde la gráfica de correlación estándar muestra una caída más pronunciada, y se corrobora en la gráfica de correlación de estabilidad. Un primer punto mínimo (I), es atribuido 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) está 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.

A modo de resumen tenemos que: A partir de los resultados fotoacústicos obtenidos de distintas muestras de WO_3 fue posible determinar que para la muestra S1 el umbral de

fototransformación se encuentra situado alrededor de $5.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ mientras que el umbral de ablación se hace presente en $12.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Para la muestra S2 se encontró que el umbral de fototransformación se presenta en $5.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ y el umbral de ablación en $13.3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Para la muestra S3 el umbral de fototransformación está presente en $5.8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ y el umbral de ablación en $16.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Se puede observar que los valores para el umbral de fototransformación de las tres series de muestras, presentan un comportamiento muy similar, sin embargo el valor del umbral de ablación es ligeramente diferente; esto lo atribuimos al espesor de las muestras que, como es de esperar estas requerirán una mayor fluencia para desprender la muestra del sustrato conforme aumenta su espesor.

El desprendimiento de las películas, es decir la ablación, para cada una de las muestras, fue observado tomando fotografías de las zonas irradiadas. Éstas revelaron que el haz no fue uniforme, lo que implica que los cambios estructurales solo se dieron en zonas muy específicas.

Los espectros Raman se muestran a continuación para cada una de las películas. Es importante señalar que pese a que se llegó a obtener el umbral de ablación de las distintas muestras, los espectros que aquí se presentan se obtuvieron de zonas donde aun no había desprendimiento de la película.

La *figura 5.22* presenta en la curva a) el espectro de la muestra S1, el cual presenta una señal muy ruidosa además de presentar picos anchos y no bien definidos, lo cual podemos asociar con una ausencia de fase¹², 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 O-W⁶⁺-O y W⁶⁺=O respectivamente; según U. O. Krašovec¹³, *et al.* y S.-H. Lee, *et al.*¹⁴. 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 gráfica también podemos observar que la intensidad no cambia, solo ocurre el estrechamiento en 795 cm^{-1} después de la fototransformación.

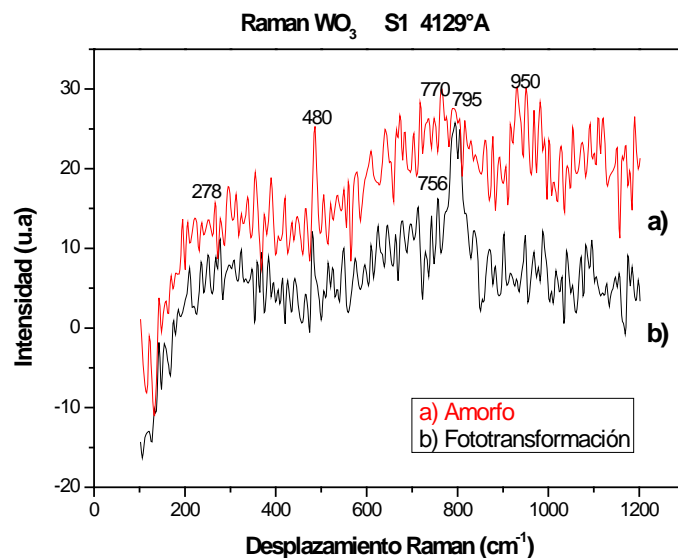


Figura 5.22. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S1, a) antes del tratamiento fotoacústico y b) después del tratamiento fotoacústico hasta 1.5 mJ.

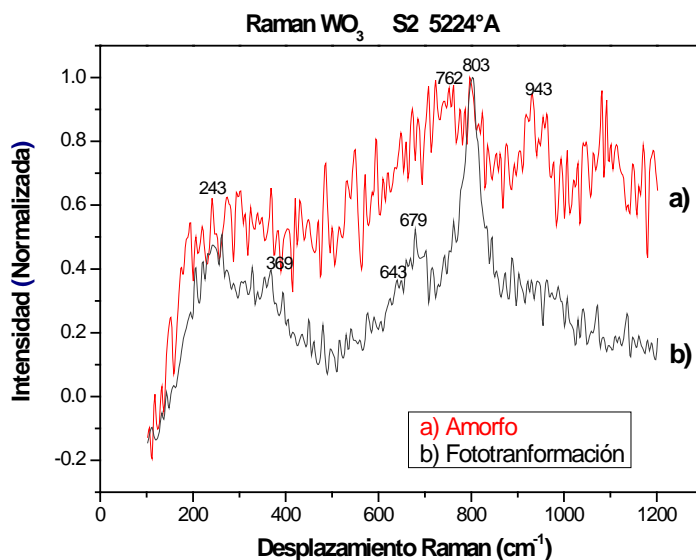


Figura 5.23. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S2, a) antes del tratamiento fotoacústico y b) después del tratamiento fotoacústico con un máximo de energía de 1.5 mJ.

En la figura 5.23 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 5.22, 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 5.23* 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.

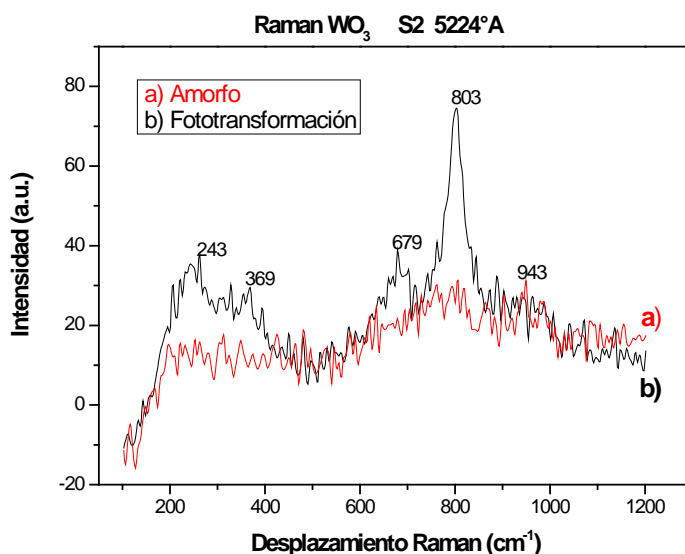


Figura 5.24. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S2, las curvas presentan la intensidad original.

La *figura 5.24* se presenta para hacer una comparación de las intensidades que muestran las curvas. En esta gráfica se observa que la intensidad de la curva que se obtiene después de la fototransformación, aumenta respecto al espectro Raman original de la película.

La muestra S3 presentó las características más 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 más 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 5.25*, 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.

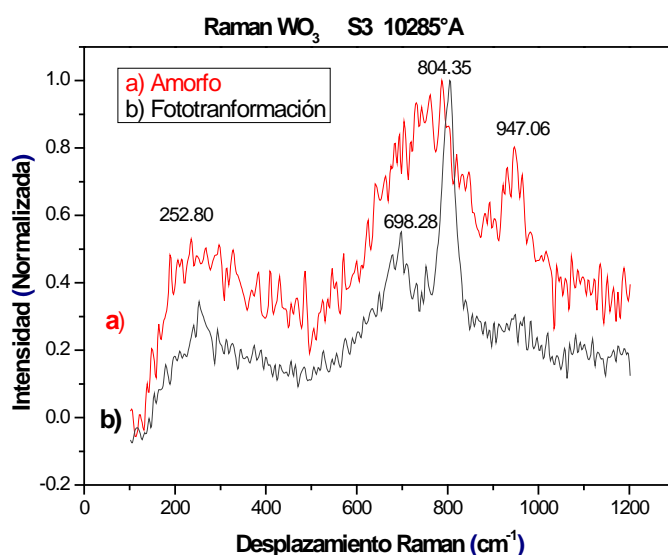


Figura 5.25. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S3, a) antes del tratamiento fotoacústico y b) después del tratamiento fotoacústico con un máximo de energía de 1.7 mJ; donde se observa claramente el proceso de cambio estructural sufrido por la muestra.

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.*¹⁵. 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.*¹⁶ 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.*¹⁷ reportan que el

espectro Raman de la fase monoclinica está caracterizada por la aparición de picos en 808, 715, 370 y 270 cm^{-1} .

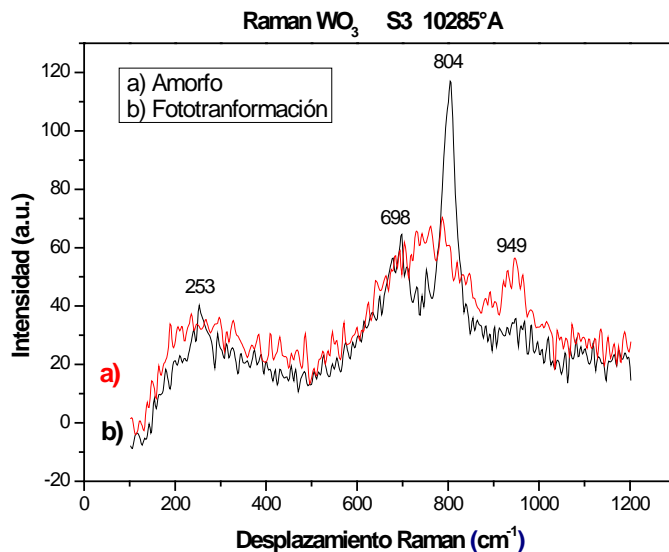


Figura 5.26. Evolución del espectro Raman, obtenidos para la muestra S3, las curvas presentan la intensidad original.

La figura 5.26 presenta los espectros Raman obtenidos para la muestra S3 en estado amorfo y después de la fototransformación. En esta gráfica la intensidad no está 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.

Por tanto, 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 de WO_3 .

V.5.5. PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO.

Se sintetizaron películas de ZnO de 1.5 micrómetros de espesor sobre obleas de Si por la técnica de spray pirolisis ultrasónico (SPU), mostrando que ésta técnica es más

simple y se obtienen películas con mayor control y calidad que con las técnicas convencionales, además se encontraron indicios de que con esta técnica se obtienen películas cristalinas que presentan piezoelectricidad. Se obtiene los espectros de RX (Rayos X) y morfología de las películas. Se utiliza la técnica fotoacústica de láser pulsado (FLP) para determinar las transiciones de fase estructurales de las muestras en función de la temperatura para condiciones específicas de depósito.

Se presentan los resultados para un primer tratamiento térmico (una rampa de temperatura que va de ambiente a 650 °C a una velocidad de 5 °/min) y para una segunda medición, mostrando como varían las características estructurales en la muestra después de un tratamiento térmico, esto es, se muestra como el tratamiento térmico define con mayor claridad la transición ferro-paraeléctrica, a través de las variaciones de la señal fotoacústica. Se presentan los espectros de absorción de las muestras y se determina que una buena longitud de onda para realizar la FPL es 355 nm. La fotoacústica de láser pulsado se llevó a cabo con un láser de Nd:YAG en su tercer armónico, con pulsos de 5 ns de duración y una frecuencia de repetición de 10 Hz. La potencia del láser se determinó *a priori* para garantizar que el material no sea dañado por el pulso láser.

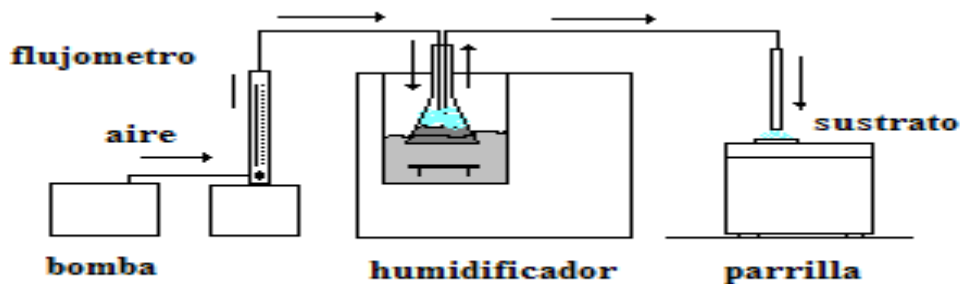


Figura 5.27. Esquema del sistema de spray pirolisis ultrasónico.

El Spray Pirolisis Ultrasónico (SPU) se consigue con un transductor piezoeléctrico con el que se excita mecánicamente la solución precursora, se genera una nube de diminutas burbujas de vacío (cavitación), la cual es transportada, por medio de un flujo de aire controlado al sustrato caliente (*figura 5.27*)^{18, 19, 20}. La característica más importante

del spray ultrasónico que lo distingue del spray neumático, es el mucho menor tamaño de la gota y la suave y lenta velocidad con la que se deposita el precursor sobre el sustrato.

Síntesis de las películas.

Para la obtención de películas de óxido de zinc se utilizó acetato de zinc deshidratado $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ como precursor y metanol como solvente. Se depositaron películas sobre sustratos obleas de Si tipo N. La temperatura del sustrato se midió con un termómetro digital marca Omega, con termopar tipo K en contacto con la parrilla de cerámica. La limpieza de los sustratos se realizó con solución 1:3 de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, después con ácido fluorhídrico al 10% y finalmente, con agua destilada en una cubeta de limpieza ultrasónica. En este sistema de depósito se distinguen cinco parámetros determinantes en la calidad de las películas obtenidas: distancia de la boquilla al sustrato, temperatura del sustrato, flujo del gas portador, tiempo de depósito y concentración de la solución precursora. En la *tabla 5.3* se presentan los rangos de operación del sistema de SPU para la obtención de películas de óxido de zinc, en los cuales se obtienen películas de características aceptables. Las condiciones de depósito se pueden manipular para producir películas de diferente uniformidad, transparencia, espesor y resistencia, obtenido un espesor promedio de 1.5 micrómetros, medido con un perfilómetro.

TABLA 5.3. Rangos de operación del sistema spray-pirolisis

Parámetro	Rango de operación
Distancia de la boquilla al sustrato	1-1.5 cm
Temperatura del sustrato	425 a 450 °C
Flujo del gas portador	328 a 492 ml/min
Tiempo de depósito	90-180 segundos
Concentración de la solución precursora	0.05 a 0.4 M

Resultados.

El depósito de las películas se realizó sobre un sustrato de silicio tipo N, orientación (100) de resistividad de 6 Ω -cm. Los depósitos obtenidos muestran anillos concéntricos de colores, lo cual indica diferentes espesores hacia las orillas, esto es debido al tubo de vidrio de sección transversal circular que se usa como aplicador, ver *figura 5.28*.

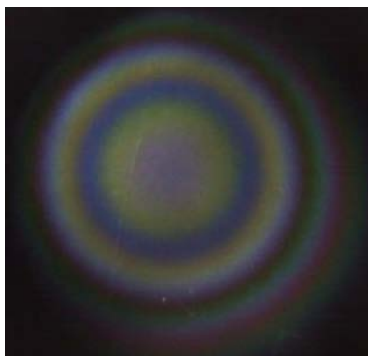


Figura 5.28. Fotografía de un depósito de ZnO sobre Si, visto por microscopio óptico

De las películas obtenidas se puede observar que son policristalinas y se ajustan bien a una estructura hexagonal de tipo wurtzita siendo la orientación preferencial la (002). En la figura 5.29 se muestra el espectro de difracción de rayos X de las películas obtenidas a diferentes concentraciones, desde 0.1M hasta 0.3M. Se observa una preferencia de la estructura policristalina por una orientación (002) conforme se incrementa la concentración de 0.1M a 0.3M.

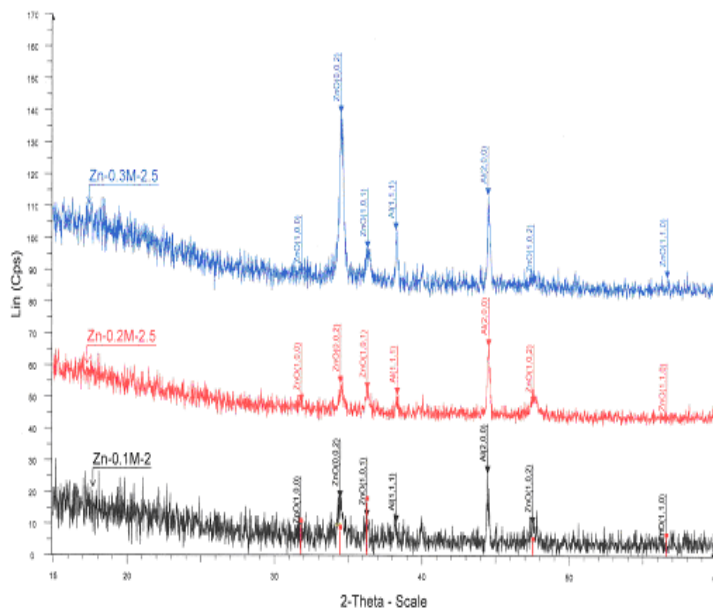


Figura 5.29. Espectro de difracción de rayos X de películas de ZnO a diferentes concentraciones (Lab. Rayos X del CIDS).

Mediciones preliminares mostraron que las películas crecidas por SPU, presentaban piezoelectricidad, pero será las mediciones posteriores las que lo corroboren. Sin embargo

esta característica implica que la transformación de fase que observamos es de ferroeléctrica (piezoelectrica) a paraeléctrica.

El perfil temporal de la presión acústica producido por un pulso láser, depende de las propiedades espaciales y las características microscópicas de las regiones donde la onda ultrasónica interactúa con el sistema físico. Por esta razón los experimentos fotoacústicos son útiles para detectar cambios estructurales en el material como una consecuencia de la interacción de la modulación del rayo láser con la red cristalina.

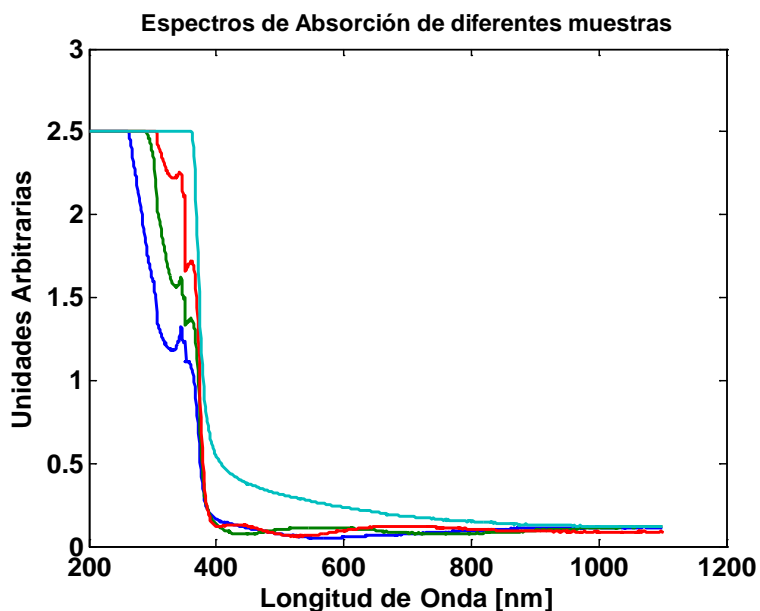


Figura 5.30. Espectro de absorción de muestras diferentes de ZnO.

Para los objetivos de este trabajo, primero se midieron los espectros de absorción de varias muestras de ZnO, figura 5.30, donde se observa que este material tiene buena absorción para longitudes de onda inferiores a 400 nm. Así nuestra primera conclusión es que, para medir umbrales de fototransformaciones y de ablación, así como para medir transformaciones de fase en función de la temperatura, para el ZnO, es recomendable utilizar luz láser cuya longitud de onda sea inferior a los 400 nm. Las longitudes con las que contamos en el laboratorio de Fotofísica son 355, 266 y 248 nm. Optamos por utilizar 355 nm de un Nd: YAG, en la disposición del diseño experimental de las otras películas medidas en este trabajo (figura 4.5). Se hicieron pruebas preliminares para determinar una fluencia apropiada que no dañará la película, y se realizaron los tratamientos térmicos

monitoreando in situ la señal fotoacústica. Se realizaron dos tratamientos de ambiente a 650 °C, sin mover la película.

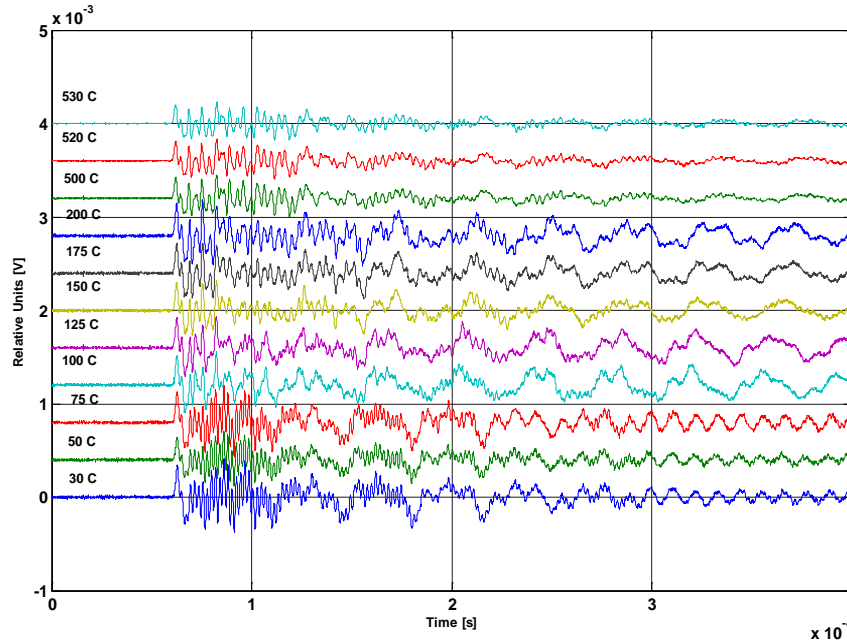


Figura 5.31. Señales Fotoacústicas para diferentes temperaturas de película delgada de ZnO.

La figura 5.31 muestra las señales fotoacústicas medidas para diferentes temperaturas, observe como es posible identificar cambios, directamente en la señal del osciloscopio.

En la figura 5.32 se presenta la curva de correlación que muestran la transición de fase de la muestra 0.1 Molar, se observa que existen dos transiciones, una asociada, probablemente, a la evaporación de agua entre 50 y 200°C, y un pequeño cambio alrededor de 570°C, asociado a la transformación de fase de ferroeléctrica a paraeléctrica (pierde su característica de piezoeléctrica).

En la figura 5.33 se muestra la medición de la misma muestra durante un segundo tratamiento térmico donde se observa una curva mucho más estable y se definen mejor los picos de las transiciones, aquí es claro que es probable que exista una transición estructural a baja temperatura y no solo evaporación de agua, pues se definen muy bien dos picos, además la transición ferroeléctrica se define en los 525 °C, más de acuerdo con la literatura, pero para bulto. Esto sugiere que falta mucho trabajo que realizar en estos materiales.

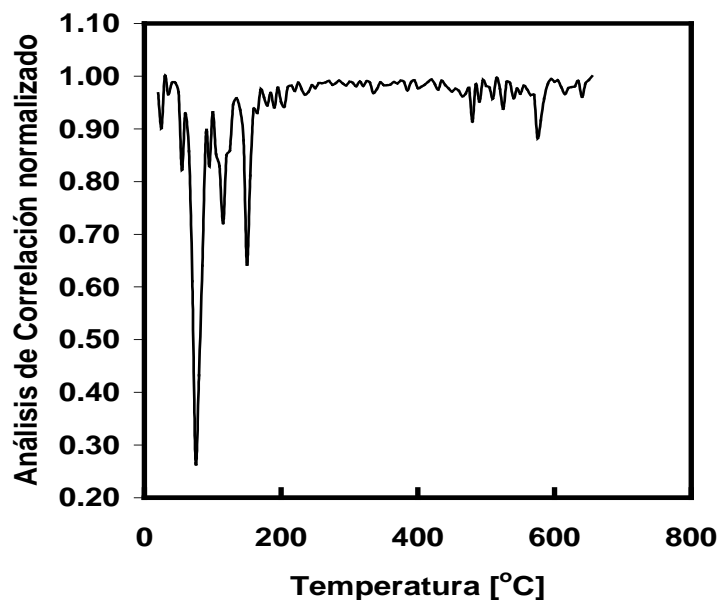


Figure 5.32. Curvas del análisis de correlación de la señal fotoacústica en función de la temperatura, tratamiento uno, muestra 0.1 Molar

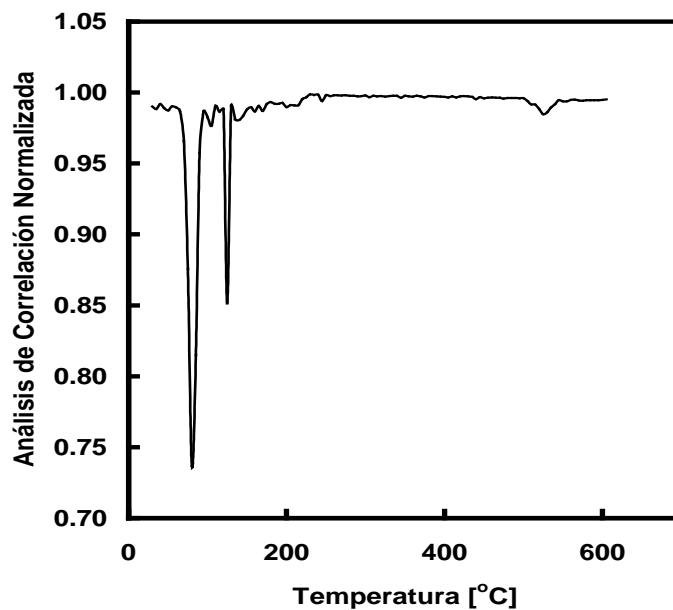


Figure 5.33. Curvas del análisis de correlación de la señal fotoacústica en función de la temperatura, después de un segundo tratamiento, muestra 0.1 Molar.

En este trabajo se ha mostrado que la fotoacústica de láser pulsado es una técnica sensible y versátil para detectar transiciones de fase en películas delgadas de ZnO y para seguir el comportamiento estructural ante tratamientos térmicos. Se observa de las mediciones presentadas aquí, que las películas por spray pirolisis ultrasónico mejoran su respuesta ferroeléctrica después de un tratamiento térmico, donde se definen mejor las fases y se evaporan impurezas, sin embargo la fotoacústica muestra dos cambios estructurales a bajas temperaturas (abajo de los 200°C) que no desaparecen con el tratamiento térmico. En las películas sintetizadas por spray pirolisis ultrasónico, se obtienen películas con temperatura de Curie en 520°C. Falta investigar a que corresponde los cambios en temperaturas inferiores a 200°C. Así mismo falta investigar la piezoelectricidad en estas películas.

V.6. BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ Rosalba Castañeda Guzmán, 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
- ² “Determination of Titanium oxide thin film ablation threshold by pulsed laser photoacoustic technique”. **Argelia Pérez Pacheco**, Rosalba Castañeda Guzmán, Alejandro Esparza García. XV International Materials Reserch Congress 2006, Cancún, Mex.
- ³ V. V. Yakovlev, G. Scarel and C. R. Aita, S. Mochizuki. *Applied Physc. Lett.* Vol. 76, No. 9 (2000).
- ⁴ Rong Wang, Nobuyuki Sakai, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe and Kazuhito Hashimoto. *J.Phys.Chem. B.* (1999), 103, 2188-2194.
- ⁵ A. Kolouch, M. et al. *Problems of Atomic Science and Technology*, (2006), 6. Plasma Physics (12), p.198-200
- ⁶ Marcin Janczarek, Jan Hupka, Horst Kisch. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40 (2006), 287-292
- ⁷ W.F Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z Yin and Q. Chen. *J. Phys. D. Appli. Phys.*33 (2000).
- ⁸ Martin, N., Roseseau, Ch. *Thin Solid Films* (2000), 377, 550.
- ⁹ Ragay, J Lotif, W. *Colloids and Surface* (1991), 61, 97.
- ¹⁰ Tesis doctoral de Fco. Gracia Torres. “*Películas basadas en TiO₂ y Mo_x/TiO₂ con aplicaciones fotoeléctricas y ópticas*”. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (2005).
- ¹¹ W.Li and C. Ni, H.Lin and C.P.Huang, S.Ismat Shah. *J.Appli.Phys.*, (2004) 96, 11.
- ¹² E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, A. Kuzmin, J. Purans, *Solid State Ionics* 123 (1999) 67
- ¹³ U. Opara Krašovec, et al. / *Electrochimica Acta* 46, (2001) 1921-1929
- ¹⁴ S.-H. Lee et al. / *Electrochimica Acta* 46, (2001) 1995-1999
- ¹⁵ 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
- ¹⁶ G.J. Fang *et al.*: Preparation and Electrochromic Properties of Nanocrystalline WO₃ Films. *Phys. Stat. Sol. (a)* **184**, No. 1 (2001)
- ¹⁷ C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, U, Becker; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 10430-10435.
- ¹⁸ J.B. Mooney, S.B. Radding “Spray Pyrolysis Processing, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1982 12:81-101
- ¹⁹ Youngjin Lee, Hagbong Kim¹ and Yongrae Roh², Deposition of ZnO Thin Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40 (2001) 2423-2428
- ²⁰ Severino Muñoz-Aguirre, Takamichi Nakamoto and Toyosaka Moriizumi, Physical Electronics Department, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.

CONCLUSIONES GENERALES.

Durante el desarrollo de la presente tesis se sintetizaron y depositaron películas delgadas de óxido de titanio por la técnica de sputtering (erosión catódica). Mediante la variación de distintos parámetros durante el depósito fue posible confirmar que las características de las películas delgadas se verán fuertemente influenciadas por éstas condiciones. Potencia de sputtering, tiempo de depósito y presión parcial de oxígeno fueron los parámetros que se variaron para estudiar su influencia durante el crecimiento de las películas de TiO_2 . De esto se encontró que: la velocidad de depósito tiene una dependencia lineal con la potencia aplicada y permanece casi constante con el tiempo de depósito. Cuando se incrementa la presión parcial de oxígeno la velocidad de depósito tiene un decremento hiperbólico. Así mismo se realizó la caracterización óptica de las películas delgadas, encontrando su espectro de absorción y su energía de brecha óptica. Todas las muestras se depositaron a temperatura ambiente para garantizar el estado no cristalino de las muestras.

Algunas de las técnicas que se usan para almacenar información por medios ópticos, se basan en el cambio de fase de un material (transición del estado amorfo al cristalino) por ello se estudiaron diversas muestras en estado amorfo mediante el método fotoacústico con láser pulsado.

Trabajos anteriores han demostrado que la técnica fotoacústica es una herramienta muy sensible y eficaz para el estudio de la materia condensada; particularmente en la caracterización de transiciones de fase en cerámicas ferroeléctricas clásicas y relaxoras, en colorantes orgánicos en solución, metales y cristales, transición sol-gel, así como en la determinación de constantes elásticas a partir de la velocidad de sonido. A partir de este trabajo se inicia el estudio a películas delgadas por medio de la técnica fotoacústica con láser pulsado, la cual demostró ser altamente eficaz en el análisis y caracterización de películas delgadas de TiO_2 , entre otras.

Para el análisis de señales fotoacústicas se aplicaron 2 tipos de correlación: *el método estándar y el de estabilidad*. El *análisis de estabilidad* resulta muy sensible a los cambios locales que ocurren en el material.

Se realizaron pruebas preliminares para determinar la viabilidad de la técnica de donde se obtuvo que:

- La técnica fotoacústica es lo suficientemente sensible para detectar el umbral de ablación y posiblemente la transformación de fase amorfo-anatasa de películas delgadas de óxido de titanio.
- A partir de los resultados fotoacústicos analizados por correlación, es posible afirmar que la película delgada de óxido de titanio, permanecerá invariante cuando se le hace incidir un haz de longitud de onda de 355 nm cuya fluencia no sobrepase los 0.26 J/cm^2 .
- Durante un tratamiento térmico, los cambios fotoacústicos obtenidos en las películas delgadas de TiO_2 , depositadas en distintos sustratos presentaron ligeras diferencias. Estas diferencias fueron atribuidas a la naturaleza misma de los sustratos, en cuanto a su espesor y absorción.
- Pese a ello, la influencia del sustrato en las mediciones es pequeña debido a que las variaciones principales en la señal, se dan aproximadamente en las mismas regiones, para las dos muestras. Esto permite confirmar que la respuesta fotoacústica se debe principalmente a las películas y poco al sustrato.
- En las películas delgadas analizadas se encontraron cambios fotoacústicos importantes entre los 50 y 150°C .

De las pruebas preliminares fue posible establecer el rango de fluencia para garantizar la no modificación de las superficies irradiadas e implementar el dispositivo experimental para la realización de los experimentos en las películas crecidas en el ICMM y en el CCADET, en función de la temperatura.

Se realizó espectroscopía de absorción UV-Vis para las muestras estudiadas; las curvas de absorción mostraron que las longitudes de onda más apropiadas para excitar las muestras con haz láser pulsado se encuentran en el rango del UV. De esta forma se garantiza una buena señal fotoacústica para monitorear los cambios que ocurren en las muestras por efecto de la fluencia y/o de la temperatura.

El efecto de la temperatura en las películas se monitoreó para diferentes muestras con distintas condiciones de depósito, en todos los casos la respuesta fotoacústica fue muy

similar. De todas ellas se eligieron 4, las cuales se distinguieron principalmente por su espesor. Estas fueron clasificadas en dos grupos, el primero abarcó las películas más delgadas (M1= 168nm y M2= 170 nm) y el segundo, las más gruesas (M3= 833nm y M4= 2300nm).

Como primera instancia, el uso de un láser de Nitrógeno de $\lambda=337.1$ nm permitió conocer el comportamiento de 2 de las 4 muestras estudiadas pese a la intrusión de una señal de baja frecuencia. Los análisis de correlación presentaron diversas perturbaciones las cuales se discriminaron en virtud de que los cambios más importantes se identificaron. Estos fueron alrededor de los 60, 150°C y más adelante iniciando en 570 y 575°C aproximadamente, para el caso de las muestras M1 y M3, respectivamente.

Un láser Nd:YAG fue el que se utilizó para el estudio de las Muestras 1 a 4. El análisis de correlación presentó resultados similares para temperaturas inferiores a 200°C en los dos grupos de muestras. Para las muestras delgadas (M1 y M2) el inicio del siguiente cambio importante fue a los 531°C, siendo más notorio en la muestra de 170 nm. De aquí fue posible distinguir dos picos sobresalientes, en cada caso, estos ocurrieron a los 577 y 628°C para la muestra M2 y M1, respectivamente. Estas diferencias en temperatura probablemente puedan estar asociadas con el método de depósito, ya que la muestra M1 fue depositada por RF (radio frecuencia) y la M2 por DC (corriente directa).

Para las muestras gruesas (M3 y M4) el inicio de este cambio se presentó a los 575°C, continuando hasta los 679°C. El pico más sobresaliente, para ambos casos, ocurrió a los 599°C. Cada uno de los picos obtenidos en cada muestra, fue asociado a la transición de fase amorfo-anatasa del óxido de titanio. De igual forma, fue posible distinguir el inicio y final de la transición, de donde se observaron varios picos probablemente asociados a diferencias estructurales muy cercanas entre los distintos granos.

Se realizaron diferentes medidas en función de la temperatura mediante espectroscopía Raman; la estructura cristalina del TiO₂ en fase anatasa se presentó, en todos los casos al llegar a los 500°C y se mantuvo aún al llegar a los 800°C. Esta diferencia en las medidas Raman y en el análisis fotoacústico revela que con fotoacústica hay mucho más precisión del momento en el cual ocurre la transformación amorfo-cristalina. La transformación del estado amorfo al cristalino puede ocurrir en algunos granos de la película

delgada, de forma que se puede presentar la transición justo en alguno de ellos y por tanto micro raman, detectarlo.

Tanto para las pruebas preliminares como para las 4 muestras, se presentaron fluctuaciones antes de los 200°C, mas adelante con el incremento en la temperatura el inicio de un nuevo cambio se observó después de los 500°C.

A partir de lo reportado por diversos autores se predice que lo observado mediante el método fotoacústico durante el tratamiento térmico en los primeros 200°C se debe a la evaporación de moléculas de agua presentes en la superficie por efecto de la irradiación UV, así como al reacomodo derivado de ello, de las moléculas de TiO₂ después de la evaporación.

La radiación UV causa reducción de iones de titanio en Ti⁴⁺ a Ti³⁺ y la producción de vacancias de oxígeno en la superficie del TiO₂. La subsiguiente adsorción disociativa de vapor de agua de estas vacancias de oxígeno da como resultado la formación en la superficie del grupo hidroxilo.

Así mismo se estima que la diferencia a la cual ocurre el inicio de la transición amorfo-anatasa en toda la red de TiO₂ en las muestras delgadas (M1 y M2) con respecto a las gruesas (M3 y M4) es debido al tamaño de grano. La transición de fase ocurre más fácilmente cuando el tamaño de las partículas es pequeño.

Como un resultado adicional se implementó un nuevo método para realizar de manera simultánea espectroscopía Raman con temperatura, el cual puede servir para trabajos a futuro.

Por último se presentaron resultados preliminares de algunos óxidos metálicos en bulto así como de películas delgadas de WO₃ y ZnO, mostrando nuevamente que la técnica fotoacústica es una herramienta muy útil y sensible para detectar fototransformaciones y transiciones de fase en películas delgadas así como para seguir el comportamiento estructural ante tratamientos térmicos.



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf

Influence of the growth conditions on the stoichiometry and on the optical properties of titanium oxide thin films prepared by reactive sputtering

Argelia Pérez-Pacheco^{a,*}, C. Prieto^b, R. Castañeda-Guzmán^a, J. García-López^c

^a Laboratorio de Fotofísica CCADET, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, A.P. 70-186, C.P. 04510, México

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

^c Centro Nacional de Aceleradores, Parque Tecnológico Cartuja'93, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2008

Received in revised form 8 January 2009

Accepted 12 January 2009

Available online xxx

Keywords:

Sputtering

Thin films

Titanium oxide

Rutherford back-scattering spectroscopy

Optical properties

ABSTRACT

Titanium oxide thin films are deposited at room temperature by reactive DC sputtering onto glass and Si (100) substrates. Different conditions of deposition were varied such as sputtering power, deposition time and oxygen partial pressure to study their influence on the titanium oxide thin films growth. The absolute amount of oxygen and the relative O/Ti composition of films have been determined by Nuclear Reaction Analysis and Rutherford Backscattering Spectroscopy, respectively. Additionally, the band-gap was determined by measuring the optical absorption and its behavior correlated with the oxygen film content. From the present study, it is possible to establish that the optical band-gap energy depends mainly on the sputtering oxygen partial pressure used at the preparation and that films prepared with a partial oxygen pressure of 4×10^{-2} Pa allows titanium oxide with near stoichiometric composition. Additionally, from the optical point of view, band-gap energies of 3.4 eV are obtained for near stoichiometric films and a decrease is observed for samples prepared with higher oxygen concentrations.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium oxide (TiO₂) is a wide band-gap semiconductor that in thin film form presents very attractive features due to its high refractive index and transparency in a wide spectral range (350–1100 nm). Besides, this material shows good stability in adverse environments, all these properties are of special interest in diverse technological applications such as: photocatalysis, solar cells, gas sensors, hard coating, self-cleaning windows, etc. [1–3].

Bulk TiO₂ has three main crystalline phases: brookite, anatase and rutile. Rutile is the thermodynamically most stable phase at all temperatures, while anatase and brookite forms are metastable phases below ~800 °C [4]. Consequently, rutile phase can be obtained from anatase, as well as brookite, by applying a thermal treatment.

There are several techniques to prepare TiO₂ thin films, going from sol gel [5,6] or anodization using a liquid phase to evaporation, ion beam techniques, chemical vapour deposition and DC or RF magnetron sputtering in vacuum environment. The sputtering technique is one of the methods most commonly used for thin films deposition at present time; its popularity is due to the simplicity of involved physical processes, to the versatility of this technique, and to the possibilities to control several parameters during the deposition procedure. Another interesting feature is that sputtering thin film

deposition can be performed at room temperature, which makes it available for demanding applications on heat sensitivity substrates as for flexible electronic or antireflection coating on plastic lenses.

It is well known that properties of titanium oxide films are strongly dependent on the preparation methods and deposition parameters [3,7] due to obtained stoichiometry and microstructure. For this reason, it is essential to characterize their properties according to the deposition parameters.

In this work, it is presented the influence of the reactive sputtering growth parameters on the stoichiometry and on the optical properties of titanium oxide films.

2. Experimental details

Titanium oxide thin films were deposited at room temperature glass and Si (100) substrates using reactive DC magnetron sputtering. The base pressure provided by the vacuum system was in the 10^{-5} Pa range and pre-sputtering was performed at least for 10 min before the films growth to remove any impurities from the target surface. Metallic titanium with a purity of 99.99% (from Goodfellow) was used as sputtering target (2 in. diameter and 3 mm thickness). The reactive sputtering gas formed by a mixture of argon and oxygen was introduced through mass flow controllers. The 2 in. magnetron sputtering source (from Thin film Technologies GmbH) was operated by means of a 1500 W with a DC power supply (from Hüttinger GmbH). The gas flow rates of Ar and O₂ were adjusted by two

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56 22 86 02x1217; fax: +52 55 56 22 86 51.
E-mail address: ekargy@hotmail.com (A. Pérez-Pacheco).

independent mass flow controllers to obtain several pressures during the sputtering deposition process.

Sputtering power, deposition time and oxygen partial pressure were varied to study its influence on the titanium oxide thin films growth. Different samples were prepared in the following ranges: power was modified from 160 to 190 W, the growth time was varied from 20 to 60 min, and finally, the oxygen partial pressure was varied in the 10^{-2} and 10^{-1} Pa ranges with oxygen concentrations from 9% to 17%.

Under these conditions, the as-deposited titanium oxide films do not present large range order structure when measured by X-ray diffraction. In general, oxide films appear as amorphous after preparation by sputtering at room temperature that can be transformed to the most stable crystalline phase by a thermal treatment. In the case of titanium oxide, that amorphous state could be understood as an incipient formation of the anatase phase because under a simple post-annealing treatment [8] films crystallize in the anatase phase.

Several characterizations have been performed after sample preparation: (i) Samples thickness was determined by X-ray reflectivity (XRR) using a Bruker D-8 diffractometer working with the $\text{Cu K}\alpha$ wavelength ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). (ii) The area density of O and Ti was determined in samples deposited over Si substrates by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and Nuclear Reaction Analysis (NRA) experiments carried out at the Centro Nacional de Aceleradores (Sevilla, Spain) with 2 MeV $-\text{He}^{2+}$ incident ions. The beam diameter was about 1 mm and dispersion angle was 165° . Spectra were analyzed using the SIMNRA simulation software package [9]. (iii) Optical properties of thin films were characterized by a UV-visible spectrophotometer (Varian Cary 4000) within the 200–800 nm spectral range, from which the absorption coefficient (α) and the band-gap energy (E_g) have been determined.

3. Results and discussion

3.1. Deposition conditions

Fig. 1 shows the variation of deposition rate as a function of applied DC power, deposition time and oxygen partial pressure. As expected, it can be concluded that deposition rate has a linear dependence with the applied power being nearly constant with deposition time. Moreover, it is clear from Fig. 1(c) that the obtained deposition rate is directly influenced by the oxygen partial pressure and that no differences can be found between films over Si and glass substrates.

As observed in Fig. 1(c), deposition rate has a hyperbolic decreasing when the partial pressure increases. This rapid decrease of the deposition rate, obtained for lower partial pressures, is due to target oxidation, resulting in a low sputtering yield of the oxide [10]. Likewise, this phenomenon has been related to the chemical reaction occurring between the target surface and the reactive gas [11].

3.2. Rutherford backscattering spectrometry

The elemental composition of titanium oxide thin films should be determined in a precise mode since it determines the structure of the films, as well as their physical properties [12]. The composition of samples deposited on silicon at different oxygen partial pressures has been analyzed by RBS to determine the areal density of both Ti and O species. Additionally, the absolute amount of oxygen present in the films has been independently measured more precisely by the NRA technique. The $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ nuclear reaction was carried out using an 855 keV deuterium beam and the released protons were collected with a detector located at 150° . A 13 μm thick mylar foil was placed before the detector in order to stop the backscattered deuterons to avoid saturation of the counting electronics. The total number of O atoms/ cm^2 was calculated by direct comparison with $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$

reference samples. On those conditions, a standard error of less than 4% is obtained.

Fig. 2(a) shows the obtained RBS spectrum of a titanium oxide film on Si substrate together with the simulation as well as the contribution of the different elements. Additionally, film density estimation can be done from the areal density of atoms of oxygen and titanium obtained through RBS and NRA, and the actual film thickness determined by X-ray reflectivity. The obtained densities are around 2.5 g/cm^3 , which roughly correspond to 60% of the bulk value of TiO_2 .

Fig. 2(b) presents the RBS- obtained oxygen/titanium ratio vs. the preparation oxygen partial pressure; all studied samples have oxygen content higher than the corresponding to the stoichiometric value. In the studied range, the O/Ti ratio remains nearly constant (and equal to 2.1) up to an oxygen partial pressure lower than 7×10^{-2} Pa from which it grows linearly. RBS measurements give the actual amount of Ti and O in

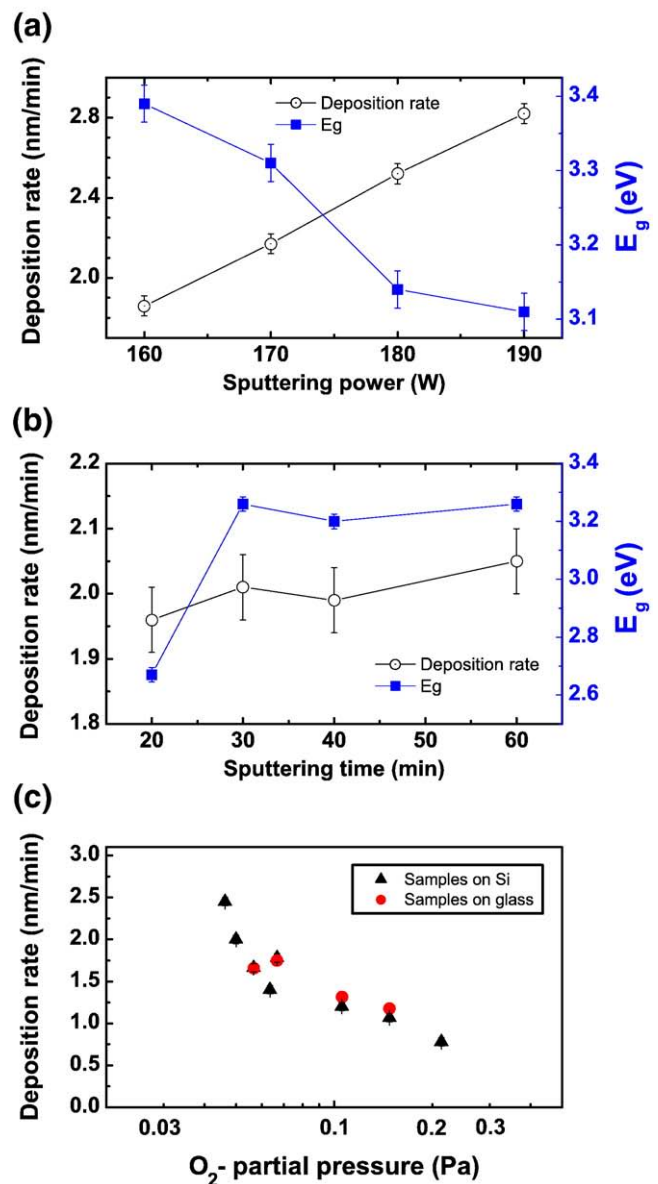


Fig. 1. (a) Deposition rate vs. sputtering power for samples made with a oxygen pressure of 7×10^{-1} Pa during 30 min. (b) Deposition rate vs. sputtering time for samples made with a power of 170 W and a oxygen pressure of 7×10^{-1} Pa. (c) Deposition rate vs. the oxygen partial pressure with a power of 160 W during 30 min. Additionally, the effect on the band-gap energy (E_g) is given in (a) and (b).

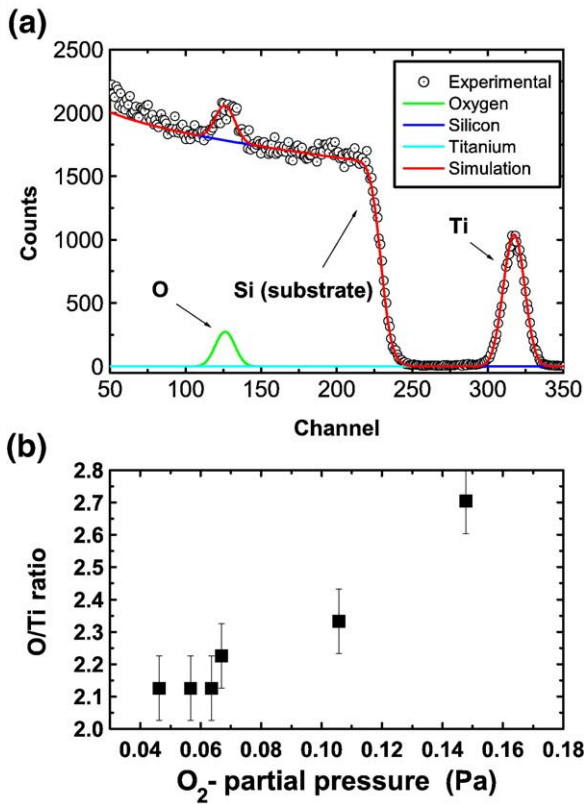


Fig. 2. (a) Rutherford backscattering spectroscopy experimental data and simulation obtained for a titanium oxide film deposited on a Si substrate under an oxygen partial pressure of 0.636×10^{-1} Pa. (b) Dependence of O/Ti ratio vs. the preparation oxygen partial pressure.

the film within a typical uncertainty of 5%. On this way, even if error bar is considered, the smallest values obtained for the O/Ti ratio would provide slightly over-stoichiometric samples. Nevertheless, due to the oxygen atmosphere in the preparation process, some amount of O_2 may be occluded at the film, which would increase the oxygen amount even if they are not forming titanium oxide. It can be concluded that an oxygen partial pressure between 4×10^{-2} and 7×10^{-2} Pa provides TiO_2 films and that for higher pressures the O_2 occlusion becomes strongly activated. This behavior is in agreement with that reported by Ravi Kumar et al. [13] for a lower range of O/Ar ratios.

3.3. Optical characterization

In order to characterize the band-gap dependence from the preparation parameters, the optical transmission was measured in the 200–800 nm wavelength range using a UV-VIS spectrophotometer. The relationship between the absorption coefficient (α) and the transmittance (T) at short wavelengths, close to the optical band-gap, is given by the following expression,

$$\alpha = t^{-1} \ln(1/T) \quad (1)$$

where t is the thickness of the film [14].

The optical band-gap was calculated with the Tauc method [15] using the well know equation,

$$\alpha E_{\text{phot}} = (E_{\text{phot}} - E_g)^m \quad (2)$$

where α is the absorption coefficient (in cm^{-1}), E_{phot} ($E_{\text{phot}} = 1239/\lambda$) is the excitation energy (in eV), with the wavelength λ in nanometers and m is a parameter accounting for the different band-gap transition modes (being $m=1/2$ for direct allowed transition, $m=3/2$ for direct

forbidden, $m=2$ for indirect allowed and $m=3$ for indirect forbidden [16]). In the case of TiO_2 , we have assumed that the fundamental absorption has an indirect transition ($m=2$), according to previously reported theoretical and experimental results [11,17]. Finally, the extrapolation of the (αE_{phot}) product to zero value gives an absorption energy, which corresponds to the E_g band-gap.

Fig. 3(a) shows the absorption spectra of thin films deposited on glass substrates at different oxygen partial pressures. It can be observed that the absorption band is shifted to higher wavelength as the oxygen partial pressure is decreased. Taking into account the expression of Eq. (2), the $(\alpha E_{\text{phot}})^{1/2}$ magnitude can be represented vs. excitation energy to obtain the band-gap energy (E_g) for each sample.

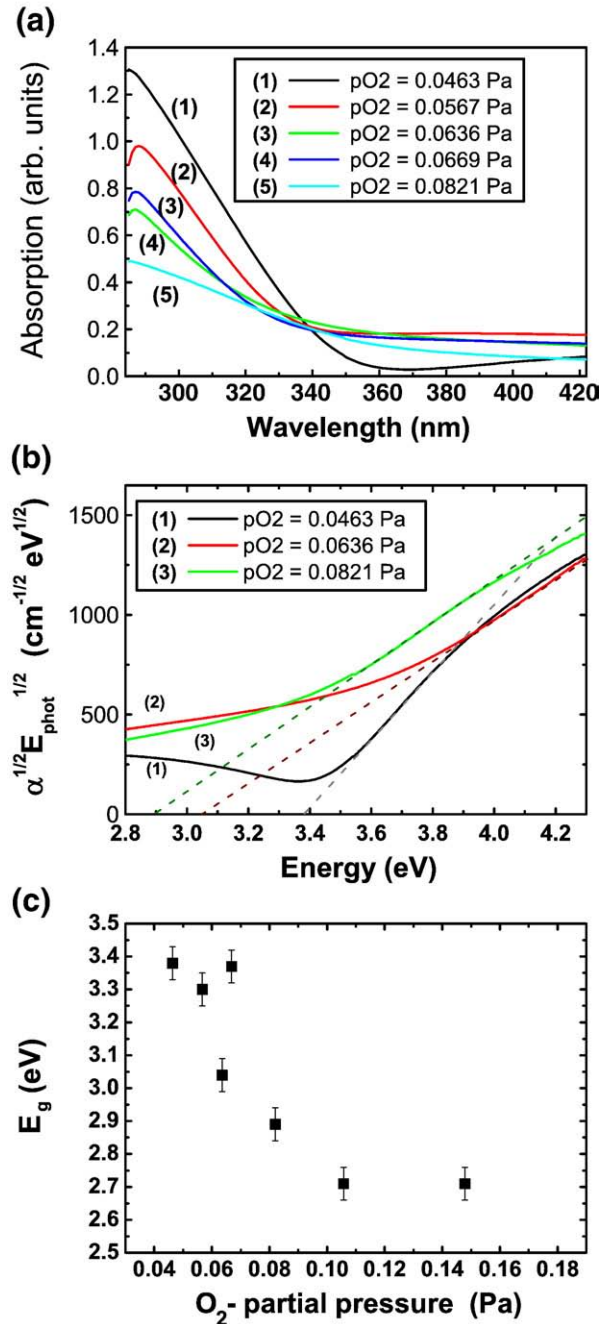


Fig. 3. (a) Optical absorption spectra of several titanium oxide films deposited with different oxygen partial pressures on cover glass substrates. (b) Determination of the band-gap for titanium oxide thin films. Curves are plots of $(\alpha E_{\text{phot}})^{1/2}$ experimental magnitudes vs. excitation energy and straight lines are the corresponding extrapolations. (c) Optical band-gap dependence with the preparation oxygen partial pressure.

Fig. 3(b) show the experimental $(\alpha E_{\text{phot}})^{1/2}$ curves to determine the band-gap of titanium oxide films. The obtained band-gap energies are given in Fig. 1(a) for samples prepared with different sputtering powers showing a slightly variation. Additionally, Fig. 1(b) provides also E_g for samples prepared under different deposition times. Sufficiently thick films show a nearly constant behaviour, but only very thin films have anomalous small values.

Finally, Fig. 3(c) depicts the obtained results as a function of the preparation oxygen partial pressure. Band-gap obtained values are consistent with those reported in the literature (~3.2 eV) for bulk TiO₂ [14]. Nevertheless, the variation of the band-gap energies shows a slow decrease with the oxygen content in the film. Even if further experimental work is needed to understand this effect, it seems reasonable that extra-oxygen was placed in interstitial positions. On this way, the decrease of band-gap energy with oxygen content could be explained as due to the effect generated by the extra oxygen atoms having energy levels lying at the TiO₂ gap that, finally due to an intermediate absorption, gives an apparent shift of the absorption band edge through higher wavelength.

4. Conclusions

We have studied the deposition parameters of titanium oxide thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering at room temperature. A variation of the optical band-gap energy has been found to depend on the preparation oxygen partial pressure which has been correlated to the oxygen to titanium ratio that presents over-stoichiometric values. The variation of the band-gap energy shows a slow decrease with the oxygen film content that is explained by the oxygen filling of traps with energies lying in the TiO₂ forbidden energies.

Acknowledgements

One for the authors (A. Pérez-Pacheco) wishes to thank Dr. Omar Morales for his useful remarks and comments. We thank our colleagues in the thin-films laboratory of ICMM-CSIC to provide all facilities to carry out this investigation. Part of this work was supported by CONACyT (México) and by the Spanish DGICYT (MAT2006-01004).

References

- [1] Sung-Hwa Kim, Chang-Know Hwangbo, *Thin Solid Films* 475 (2005) 155.
- [2] A. Karuppasamy, A. Subrahmanyam, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 064318.
- [3] A. Dakka, J. Lafait, M. Abd-Lefdil, C. Sella, *Moroc. J. Cond. Matter* 2 (1999).
- [4] G. Scarel, C.J. Hirschmugl, V.V. Yakovlev, R.S. Sorbello, C.R. Aita, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3.
- [5] K.-N.P. Kumar, J. Keizer, A.J. Burgraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, S. Morooka, *Nature* 358 (1992) 48.
- [6] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillart, J.M. Herrmann, *Thin Solid Films* 429 (2003) 13.
- [7] Cheol Ho Heo, Soon-Bo Lee, Jin-Hyo Boo, *Thin Solid Films* 475 (2005) 183.
- [8] A. Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi, S.A. Agnihotry, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2285.
- [9] M. Mayer, SIMNRA Users Guide, Technical Report IPP 9/113, Max-Planck-Institute für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.
- [10] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandassa, C. Balasubramanian, *Phys. Status Solidi, A. Appl. Res.* 143 (1994) 85.
- [11] S.H. Mohamed, O. Kappertz, J.M. Ngaruiya, T.P. Leervad-Pedersen, R. Drese, M. Wutting, *Thin Solid Films* 429 (2003) 135.
- [12] P. Baroch, J. Musil, J. Vleck, K.H. Nam, J.G. Han, *Surf. Coat. Technol.* 193 (2005) 107.
- [13] A.B. Ravi-Kumar, S. Uthanna, B. Srinivasulu-Naidu, P. Sreedhara-Reddy, *J. Indian Inst. Sci.* 81 (2001) 573.
- [14] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 200.
- [15] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, London, 1974.
- [16] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. de Gryse, G.B. Marin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5232.
- [17] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, P.E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.