



**Universidad Nacional Autónoma de México**  
Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales

## **Multicapas delgadas de Ge/ZnO y Ge/NaCl, crecidas por ablación láser.**

Tesis

Para optar al grado de:  
Maestría en ciencias e ingeniería de materiales.

Presenta:

**Francisco Javier Altamirano García**

Tutor principal:

Dra. Rosalba Castañeda Guzmán  
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

Miembros del comité tutor:

Dra. María Beatriz De la Mora Mojica  
Instituto de ciencias Aplicadas y Tecnología.

Dra. Monserrat Bizarro Sordo  
Instituto de Investigaciones en Materiales.

Ciudad de México, octubre 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## Agradecimientos

A toda mi familia que, aunque no siempre podemos estar juntos, sé que cuento con su apoyo, así como ellos cuentan conmigo. A la Mtra. Martha Mireya, al Dr. Federico González y al Dr. Willie, por darme sus consejo y cariño con gran calidez humana, convirtiéndose en ejemplo a seguir para mí. A mis amigos Luis Velázquez, Karina Elizalde, Leticia González, Javier Luna, Karla Gascón, Alberto Coss y Bernardo Hernández, por todos los momentos que hemos pasado juntos. A mis asesoras la Dra. Rosalba Castañeda, Dra. Beatriz de la Mora y Dra. Monserrat Bizarro por toda su paciencia que tuvieron conmigo en estos meses y por motivarme a superarme a mí mismo. A todas esas personas que ya no están conmigo pero son parte de mí.

Al Dr. Alejandro Crespo Sosa, al Dr. Armando Reyes Montero, al Dr. Juan Carlos Cheang Wong y al Dr. Roberto Ysacc Sato Berru, por aceptar ser parte de mi jurado y enriquecer este trabajo con sus comentarios y observaciones.

A todos ustedes les dedico este trabajo y les doy mis más sinceros agradecimientos.

Agradecimientos especiales:

Al Mtro. Arturo Ronquilla Arvizu y los alumnos Luis Pablo Rangel Mendieta y José Ángel Terán Hernández, por su apoyo en el mantenimiento de la cámara de vacío.

Al Dr. Stephen Muhl Saunders y la Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada, por permitirme usar sus instalaciones en el IIM UNAM.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado en la beca para maestría.

Al Laboratorio de Caracterización Espectroscópica LUCE ICAT UNAM y a la Dra. Selene Islas por apoyarme en la caracterización de las muestras usando la técnica de UV-vis-NIR.

Al Laboratorio de Microscopía Central del IFUNAM y a los técnicos académicos Fis. Roberto Hernández Reyes, Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, Arq. Diego Quiterio Vargas y Dr. Carlos Magaña Zavala. Por su apoyo en la preparación y caracterización de las muestras usando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

## Contenido

1 Resumen.....	1
2 Introducción .....	3
3 Problemática y justificación.....	4
4 Hipótesis.....	4
5 Objetivos .....	4
6 Antecedentes teóricos.....	6
6.1 Interacción película delgada y luz.....	6
6.2 Multicapas ópticas (cristales fotónicos).....	11
6.3 Depósito por láser pulsado (PLD).....	17
6.3.1 Diferencia de Nd: YAG y excímero. ....	22
6.4 Formación de salpicaduras ( <i>splashing</i> ).....	23
6.5 Propiedades de los materiales seleccionados .....	25
7 Metodología experimental .....	31
7.1 Procedimiento experimental .....	33
8 Resultados experimentales.....	38
8.1 Resultados del estudio de monocapas de Ge, NaCl y ZnO.....	41
8.2 Resultados del estudio de multicapas de Ge/NaCl y Ge/ZnO .....	46
9 Análisis de resultados.....	57
10 Conclusiones .....	58
11 Trabajos futuros.....	58
Apéndice A.....	59
A1 Métodos de caracterización.....	59
A2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	61
A3 Espectroscopia UV-vis-NIR.....	67
Apéndice B.....	68
Historia de la luz. ....	68
Referencias bibliográficas.....	71
Bibliografía .....	73

# 1 Resumen

En ciencia de materiales la posibilidad de desarrollar sistemas multicapas es un reto desde el punto de vista de la síntesis de materiales. Estos sistemas tienen diversas aplicaciones en óptica ya que permiten controlar la propagación de la luz mediante el uso de condiciones de interferencia. Así, estos sistemas se pueden utilizar como espejos de alta reflectividad (espejos de Bragg, omnidireccionales), filtros, capas antirreflejantes, divisores de haz, y separadores de haces de luz (*beam splitters*), entre otros. De igual manera, estos sistemas pueden usarse como sensores, al medir cambios en su espectro de reflectancia o transmitancia cuando están en contacto con un analito de interés. En el caso de ciertos sistemas multicapas como las fabricadas mediante polielectrolitos pueden utilizarse como membranas semipermeables. En este trabajo, se propone el estudio de sistemas de multicapas delgadas depositadas con la técnica de depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés). Los materiales seleccionados que en este caso fueron dos combinaciones de materiales, alternados para formar multicapas: Ge/ZnO y Ge/NaCl sobre sustrato de silicio cristalino tipo P y cuarzo. Estos materiales fueron elegidos debido a que presentan un alto contraste entre sus índices de refracción que es una característica favorable para las aplicaciones de multicapas en óptica, mencionadas previamente.

La técnica de PLD presenta numerosas ventajas, como poder evaporar los blancos sin la necesidad de llegar a la presión de vapor del material, permite hacer el depósito estequiométrico de compuestos complejos, así como un buen control del depósito debido a que en cada pulso se puede depositar hasta 1Å. Sin embargo, también presenta desventajas como el fenómeno de *splashing* (o salpicadura), que afecta directamente al desempeño de las películas delgadas en multicapas, ya que puede alterar la homogeneidad del espesor o bien generar interfases rugosas que perjudican su desempeño óptico.

Para las aplicaciones en óptica los sistemas multicapas requieren que las películas cumplan con ciertas características como que tengan índices de refracción diferentes, interfases planas, que el depósito de cada capa se realice sin interrumpir el proceso para evitar contaminación por lo que es necesario que las películas se depositen correctamente bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. Por ello, el estudio de los parámetros experimentales se enfocó en optimizar las condiciones que permitieran obtener estas características.

En el primer capítulo de este trabajo se hace una introducción teórica de la técnica de depósito, y algunas aplicaciones potenciales de este tipo de sistemas multicapas en óptica como los espejos de Bragg, los filtros y las capas antirreflejantes. Así mismo, se presentan algunas características que resultan de interés de los materiales usados.

Posteriormente, se describe el procedimiento seguido para hacer crecer las películas y las caracterizaciones que se llevaron a cabo. Se encontró que las mejores condiciones para hacer multicapas son presión  $P=2 \times 10^{-4}$  Torr, temperatura  $T=400^\circ\text{C}$ , la fluencia para el Ge fue de  $1.69 \text{ J/cm}^2$  irradiándolo con un láser Nd:YAG con  $\lambda=355 \text{ nm}$ , y para el ZnO se usó una fluencia de  $1.67 \text{ J/cm}^2$ , suministrada por un láser excímero de KrF con  $\lambda=248 \text{ nm}$ . Con estas condiciones se depositaron dos ciclos (un ciclo es una bicapa Ge/ZnO), dos y medio ciclo (termina en Ge), tres ciclos y cuatro ciclos. Por otra parte, la sal se depositó usando el láser Nd:YAG, con una temperatura de sustrato de  $175^\circ\text{C}$ , y presión de  $5.5 \times 10^{-6}$  Torr.

Del trabajo experimental se concluye que es posible hacer depósito de películas delgadas de Ge y ZnO, usando la técnica de PLD. Pero se requiere tener un buen control de la energía usada, la presión de la cámara de vacío y la temperatura del sustrato para disminuir lo más posible la presencia de *splashing*, por lo tanto se pueden usar Ge/ZnO para hacer las multicapas.

Para las condiciones estudiadas las mejores propiedades ópticas, de reflectividad, se obtienen cuando se depositan sobre cuarzo teniendo una reflexión que duplica a la obtenida cuando se usa silicio como sustrato, esto es debido a que en el cuarzo no hay tanto *splashing*. También se observó que al terminar los ciclos con germanio la reflexión en el infrarrojo es mayor en comparación a cuando se terminan con ZnO, debido a la diferencia del índice de refracción entre el Ge y el aire. Por otro lado, con las condiciones de depósito de cloruro de sodio se logró tener una película de Ge/NaCl mezclados homogéneamente, aunque esto no es parte de los objetivos buscados, puede ser interesante estudiar esta combinación de materiales en trabajos posteriores.

Finalmente, se discute el potencial de uso de estos sistemas para aplicaciones ópticas. Con este trabajo se sientan las bases para futuras investigaciones, como pueden ser el desarrollo de espejos de Bragg de mayor calidad debido al contraste entre índices de refracción de los materiales estudiados, el estudio de nano y microestructuras de Ge, y el estudio de materiales desarrollados con Ge/NaCl.

## 2 Introducción

Se tiene una película delgada cuando un material está formado por una capa que tiene un espesor que va desde unos cuantos nanómetros hasta unos cientos de nanómetros (dependiendo de la aplicación de la película). Lo interesante de los materiales en estas condiciones es que pueden tener propiedades completamente diferentes a las que tiene cuando está en bulto. Las películas delgadas han sido muy útiles para el avance de la tecnología y aún hay mucho que investigar en esta área de conocimiento ya que se han encontrado aplicaciones en películas delgadas de óxidos metálicos dopados[1], recubrimientos ópticos, semiconductores, aplicaciones en producción de energía solar, aplicaciones magnéticas, en ingeniería de superficies, aplicaciones médicas, etc.[2] El proceso de crecimiento de las películas delgadas se puede dividir en tres etapas, 1) formación de átomos, moléculas o iones, 2) transporte de las partículas formadas y 3) condensación de las partículas en el sustrato. Se crea la película mediante un proceso de nucleación y crecimiento[3].

Cuando se depositan capas delgadas de dos o más materiales o incluso del mismo material (como grafeno), una sobre la otra se tiene un arreglo de multicapas. Estos son de interés ya que tienen diversas aplicaciones en óptica, semiconductores, aplicaciones ferroeléctricas, magnetorresistencia gigante, etc. Debido a sus amplias áreas de aplicación, las técnicas de depósito han tenido un gran desarrollo, las más empleadas en la actualidad son: depósito por láser pulsado, depósito térmico, depósito por *sputtering*, depósito por vapor químico, epitaxia de haz molecular[4]. Las principales complicaciones a superar en el depósito de multicapas son la presencia de micro o nano estructuras que afectan las propiedades del sistema y el depósito de la capa siguiente, la difusión excesiva de los materiales, que produce el depósito de una combinación heterogénea en lugar de multicapas, la tensión las superficies que puede generar estrés y dislocaciones, que los materiales deben depositarse de manera correcta bajo las mismas condiciones, y en ocasiones se requiere que las películas tengan un espesor controlado[5].

Este trabajo se centra en el estudio de películas delgadas depositadas con la técnica de PLD y su uso para desarrollar multicapas con propiedades ópticas.

### **3 Problemática y justificación**

En la actualidad los sistemas de multicapas delgadas tienen diversas aplicaciones como en óptica mejorando la eficiencia de emisión de luz de dispositivos optoelectrónicos (como son pantallas, láseres, diodos...), por lo que se pueden tener dispositivos cada vez más pequeños que consumen menos energía. También tienen aplicaciones en otras áreas como es la electrónica, magnética, etc. Por lo que el estudio de multicapas está en constante evolución. El depósito de sistemas multicapas representa un reto, ya que se debe controlar el espesor y la morfología de cada capa, además de que se debe evitar que haya una difusión excesiva de los materiales, por lo que es importante investigar las diferentes técnicas de depósito y los materiales que pueden ser empleados para hacer depósito de multicapas, con la finalidad de ampliar las alternativas.

### **4 Hipótesis**

La técnica de depósito de películas por ablación láser permitirá generar interfaces suficientemente planas entre dos materiales para reproducir condiciones no absorbentes que favorezcan la máxima reflexión en una longitud de onda determinada.

Los sistemas multicapas de Ge/ZnO y Ge/NaCl depositados por PLD tienen las condiciones de cristalinidad, de estructura (interfaces planas) y síntesis necesarias para el desarrollo de dispositivos ópticos dado su alto contraste en índice de refracción.

### **5 Objetivos**

En este trabajo se busca estudiar la factibilidad de hacer crecer películas delgadas de materiales semiconductores sobre sustratos, para analizar la viabilidad de obtener sistemas multicapas con posibles aplicaciones ópticas, usando la técnica de depósito por láser pulsado. Con la finalidad de lograr este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos particulares:

1. Hacer depósito por PLD de sistemas monocapa de Ge, NaCl y ZnO para diferentes condiciones de tiempo, fluencia, temperatura y presión y caracterizarlas mediante microscopía óptica.

2. Caracterizar las películas monocapa por espectroscopía UV-vis, perfilometría, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de Rayos X, para estudiar sus propiedades estructurales, ópticas y de morfología.
3. Hacer depósito de multicapas con arreglos de 2, 3 y 4 ciclos.
4. Caracterizar las multicapas mediante microscopía electrónica para medir los espesores de cada película y por espectrometría UV-vis para estudiar las propiedades ópticas de las multicapas.

## 6 Antecedentes teóricos

### 6.1 Interacción película delgada y luz

Cuando la luz interactúa con la materia pueden ocurrir diferentes fenómenos, que en general son la reflexión, propagación y transmisión. Si un rayo de luz incide sobre un medio, una parte de ese haz se refleja en la superficie del medio, el resto entra al material óptico y se propaga a través de él. Si la luz puede llegar hasta la superficie del otro extremo puede haber una segunda reflexión de una parte de ésta y el resto es transmitida (sale del material), figura 1a. Mientras la luz se propaga por el medio puede ser adsorbida, dispersada, o puede generar luminiscencia, figura 1b. en los próximos párrafos profundizaremos más en estos fenómenos.

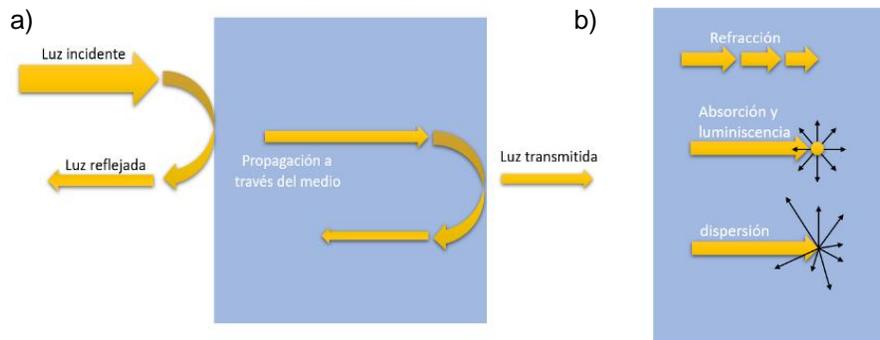


Figura 1.- a) Diagrama esquemático que representa la interacción de la luz con la materia y los fenómenos que pueden ocurrir, b) fenómenos que pueden ocurrir durante la propagación de la luz a través de la materia.

**Refracción:** Cuando la luz incide en un material su velocidad de propagación es menor respecto a la velocidad que tendría al desplazarse en el vacío, este efecto se describe con la ley de la refracción de Snell. Este fenómeno no modifica la intensidad con que se propaga la onda.

**Absorción:** Si la frecuencia de la luz es igual a la frecuencia de resonancia de los átomos en el medio, el haz se atenúa progresivamente, la transmisión está relacionada con la absorción, ya que únicamente la luz que no es absorbida puede ser transmitida. También el color de los materiales está relacionado con la absorción.

**Luminiscencia:** Se da por emisión espontánea de luz por átomos excitados de materiales en estado sólido. Una de las maneras en las que se puede llevar al átomo a un estado excitado es mediante la absorción de fotones. La luz se emite en todas las direcciones y tiene longitud de onda diferente a la de la luz absorbida.

Dispersión: Este fenómeno se da cuando la luz cambia de dirección o de frecuencia después de interactuar con el medio. Puede haber atenuación elástica e inelástica, en el primer caso la luz cambia de dirección, pero conserva su frecuencia. En el segundo si cambia de frecuencia, si la energía del fotón es mayor después de la interacción, el medio cedió energía, pero si la energía del fotón disminuye entonces el medio adquiere esa energía. La cantidad de fotones que lleva la dirección de incidencia se ve disminuida por el cambio de orientación que sufren al interactuar con la materia.

Todas las interacciones descritas en los párrafos anteriores se pueden cuantificar por algunos parámetros que determinan las propiedades del medio en un nivel macroscópico y se describirán a continuación.

La reflectividad o coeficiente de reflexión  $R$  describe el fenómeno que ocurre en la interfaz de los materiales (la reflexión), y se define como la proporción de energía reflejada respecto a la energía que incide en la superficie. Por otra parte, la transmisividad o coeficiente de transmisión  $T$ , hace referencia a la razón entre la energía transmitida e incidente. Si en un sistema se puede despreciar el efecto de absorción y de dispersión, y considerando que se conserva la energía, se cumple la siguiente igualdad.

$$R + T = 1 \quad \text{ec.1}$$

El índice de refracción  $n$  describe la relación de la velocidad de la luz en el vacío respecto a la velocidad de la luz en el medio, siempre tiene un valor mayor a 1, depende de la frecuencia del haz de luz, se describe a través de la siguiente ecuación.

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{ec.2}$$

$n$  es el índice de refracción.

$c$  es la velocidad de la luz en el vacío.

$v$  es la velocidad de la luz en el medio.

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), cuantifica la fracción de la luz incidente que es absorbida, en un espesor del material óptico. Si la luz se propaga en la dirección  $z$ ,  $I$  la intensidad de la luz  $I(z)$  decrece en esa dirección, se puede definir el cambio de la intensidad respecto a la longitud con la siguiente igualdad

$$dI = -(\alpha)dz(I(z)) \quad \text{ec.3}$$

Integrando la ecuación 3 se obtiene la ecuación conocida como ley de Beer.

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad \text{ec.4}$$

$I_0$  es la intensidad en el punto  $z=0$ .

$\alpha$  es el coeficiente de absorción.

La transmisión está relacionada con el coeficiente de absorción ya que, si la absorción es alta, la luz no alcanza a transmitirse, en la ecuación 5 se da la relación entre estos dos coeficientes para un material óptico absorbente.

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha l}(1 - R_2) \quad \text{ec.5}$$

$R_1$  es la reflectancia en la interfaz frontal.

$R_2$  es la reflectancia en la interfaz posterior.

$l$  es la longitud de adsorción del medio.

Si la reflectancia es la misma en las interfaces frontal y posterior, la ecuación para calcular la transmitancia es:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha l} \quad \text{ec.6}$$

En algunos casos la absorción de un medio se puede cuantificar a través la densidad óptica ( $O.D.$ ), esta variable está relacionada con el coeficiente de absorción por la siguiente igualdad.

$$O.D = \frac{\alpha l}{\log_e(10)} = 0.434\alpha l \quad \text{ec.7}$$

El fenómeno de la luminiscencia fue ampliamente estudiado por George Stokes durante el siglo XIX, después de la llegada de la teoría cuántica. Stokes descubrió que la luz emitida por luminiscencia tiene una frecuencia menor a la de la luz absorbida, este efecto se conoce ahora como desplazamiento de Stokes. Este proceso tiene sus bases en la física cuántica, a continuación, se describe grandes rasgos. Un fotón es absorbido por un electrón si tiene la energía suficiente para llevarlo desde el estado base hasta un estado excitado, una vez ahí el electrón cede energía para pasar a un estado de relajación y posteriormente regresar a su estado base con la liberación de un fotón. El desplazamiento de Stokes se puede entender al aplicar la ley de conservación de energía.

La dispersión de la luz se genera por variaciones en el índice de refracción a escalas menores a la de la longitud de onda de la luz, puede ser causado por impurezas, defectos, o irregularidades. Al igual que la absorción, la dispersión ocasiona atenuación de la luz, y su intensidad decrece exponencialmente acorde a la siguiente ecuación:

$$I(z) = I_0 e^{-N\sigma_s z} \quad \text{ec.8}$$

$N$  es el número de centros de dispersión por unidad de volumen.

$\sigma_s$  es la sección de los centros de dispersión.

Se puede notar la similitud que tiene la ecuación 8 con la ley de Beer. Si el tamaño de los centros de dispersión es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz, se emplea la ley de dispersión de Rayleigh, y la sección de dispersión puede variar con la longitud de onda de la siguiente manera:

$$\sigma_s \propto \frac{1}{\lambda^4} \quad \text{ec.9}$$

Esto implica que las longitudes de onda pequeñas tienden a ser más dispersadas.

Ya se mencionó la relación que tiene la transmitancia y la absorbancia, ahora nos enfocaremos en la relación que hay entre la absorbancia y la refracción, la cual está dada por el índice de refracción complejo  $\tilde{n}$  (ecuación 10).

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad \text{ec.10}$$

La parte real  $n$  corresponde al índice de refracción estudiado con anterioridad, mientras que la parte imaginaria  $\kappa$  es conocido como el coeficiente de extinción y es la parte que está relacionada con la absorción.

Para entender la relación que hay entre  $\kappa$  y  $\alpha$  es necesario partir del hecho de que la luz es una onda electromagnética que se propaga a través de un medio con índice refracción complejo. Si la luz se propaga a lo largo del eje  $z$ , la dependencia espacial y temporal del campo eléctrico es

$$E(z, t) = E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad \text{ec.11}$$

$K$  es el vector de onda.

$\omega$  es la frecuencia angular.

$K$  y  $\lambda$  están relacionadas por la siguiente igualdad

$$K = \frac{2\pi}{\lambda/n} = \frac{n\omega}{c} \quad \text{ec.12}$$

Generalizando para materiales absorbentes

$$K = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n - i\kappa) \frac{\omega}{c} \quad \text{ec.13}$$

Sustituyendo para conocer el campo eléctrico en función de  $z$  y  $t$

$$E = E_0 e^{i\left(\frac{\omega \tilde{n} z}{c} - \omega t\right)} = E_0 e^{-\kappa \omega z} e^{i\left(\frac{\omega n z}{c} - \omega t\right)} \quad \text{ec.14}$$

La intensidad óptica de una onda de luz es proporcional al cuadrado del campo eléctrico  $I \propto EE^*$ , ( $E^*$  es el complejo conjugado del campo eléctrico), por lo que se puede deducir de la ecuación 14 que la intensidad decae exponencialmente en el medio en una proporción de  $2(\omega\kappa/c)$ , comparando este resultado con la ley de Beer tenemos que:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad \text{ec.15}$$

Se puede relacionar el índice de refracción de un medio con su constante dieléctrica relativa  $\epsilon_r$  por la siguiente ecuación.

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad \text{ec.16}$$

Si  $n$  es complejo,  $\epsilon_r$  también es complejo.

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \epsilon_1 + i\epsilon_2 \\ \tilde{n}^2 &= \epsilon_r \end{aligned} \quad \text{ec.17}$$

Haciendo algebra se puede llegar a conocer las componentes de la constante dieléctrica en función de  $n$  y  $\kappa$ .

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad \text{ec.18}$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad \text{ec.19}$$

Y

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ec.20}$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ec.21}$$

De todo esto podemos ver que el índice de refracción y el coeficiente de extinción complejos están relacionados y que si conocemos las componentes imaginaria y real de la constante dieléctrica podemos conocer  $n$  y  $\kappa$  y viceversa.

Se pueden despreciar  $\kappa$  y  $\epsilon_2$  para materiales transparentes en la región visible del espectro (como el vidrio), debido a que el coeficiente de absorción es muy pequeño en esas longitudes de onda, por lo que el índice de refracción y la constante dieléctrica tienen únicamente su componente real, pero si el material tiene una significativa absorción es necesario conocer las dos componentes del índice y la constante.

## 6.2 Multicapas ópticas (cristales fotónicos)

Un cristal fotónico es un material en el que las propiedades ópticas dependen del arreglo periódico de sus átomos y del índice de refracción de los materiales que lo componen. En estos materiales se puede controlar en qué longitud de onda se desea transmitir o reflejar. El arreglo de los materiales fotónicos se define por la orientación de su periodicidad, que puede ser en una, dos o tres direcciones (ver figura 2) [6].

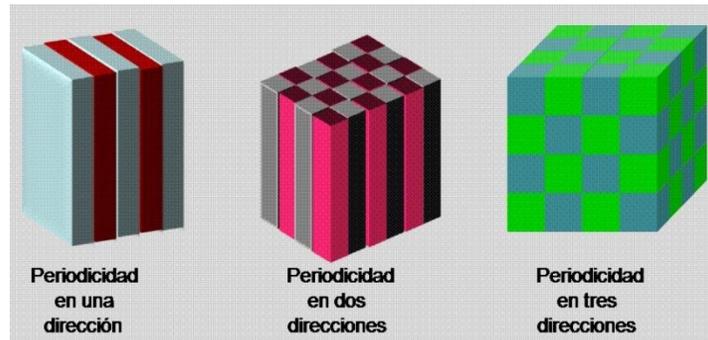


Figura 2.- Diagrama representativo de capas periódicas en cristales fotónicos.

En nuestro caso nos enfocaremos en sistemas de una dirección formados por ciclos de dos materiales diferentes (bicapas). Las estructuras multicapas tienen una gran utilidad en dispositivos ópticos debido a la gran reflectividad que pueden tener en una longitud de onda seleccionada. En los siguientes párrafos se describen brevemente los espejos de Bragg y filtros ópticos que son dos dispositivos de interés que se pueden diseñar mediante el depósito de películas delgadas.

Partimos de las ecuaciones de Maxwell[7]:

$$\nabla \times E + \frac{\partial B}{\partial t} = 0 \quad \text{ec.22}$$

$$\nabla \times H - \frac{\partial D}{\partial t} = J \quad \text{ec.23}$$

$$\nabla \cdot D = \rho \quad \text{ec.24}$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad \text{ec.25}$$

$E$  es el vector del campo eléctrico (V/m).

$H$  es el vector del campo magnético (A/m).

$D$  es el desplazamiento eléctrico (C/m<sup>2</sup>).

$B$  es la inducción magnética (Wb/m<sup>2</sup>).

$\rho$  es la densidad volumétrica de carga eléctrica (C/m<sup>3</sup>).

$J$  es la densidad de corriente eléctrica (A/m<sup>2</sup>).

La relación entre la energía y la frecuencia de la onda está dada por la siguiente ecuación:

$$E_f = h\nu \quad \text{ec.26}$$

$E_f$  es la energía del cuanto (fotón).

$h$  es la constante de Planck.

$\nu$  es la frecuencia de la onda electromagnética.

La frecuencia y la longitud de onda están relacionadas de la siguiente manera:

$$c = \lambda\nu \quad \text{ec.27}$$

$c$  es la velocidad de la luz.

$\lambda$  es la longitud de onda.

Por lo que podemos deducir que la energía está relacionada con la longitud de onda.

$$E_f = hc/\lambda \quad \text{ec.28}$$

Empezaremos desarrollando las ecuaciones que describen a un cristal fotónico y después pasaremos a describir un espejo de Bragg. Los componentes de  $D_i$  del campo de desplazamiento  $D$  se relacionan con el componente  $E_i$  del campo eléctrico  $E$  mediante la siguiente ecuación:

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j + \sum_j k \chi_{ijk} E_j E_k + O E^3 \quad \text{ec.29}$$

Debido a que los materiales que se van a usar son dieléctricos y no poseen cargas libres ni corriente  $\rho=f=0$ , para facilitar el estudio también podemos tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Se pueden considerar únicamente los primeros términos de la ecuación 29.
- El material es macroscópico e isotrópico,  $E(r,t)$  y  $D(\vec{r},t)$  están relacionadas por un escalar que es la constante dieléctrica  $\varepsilon(r,t)$ .
- Los materiales no absorben por lo que la constante dieléctrica  $\varepsilon(r)$  tiene únicamente componente real.
- Para la mayoría de los materiales dieléctricos la permeabilidad magnética tiene un valor próximo a cero, por lo que  $B=H$ .

Tomando en cuenta las consideraciones antes descritas las ecuaciones de Maxwell quedan de la siguiente manera:

$$\nabla \cdot H(r, t) = 0 \quad \text{ec.30}$$

$$\nabla \cdot \varepsilon(r)E(r, t) = 0 \quad \text{ec.31}$$

$$\nabla \times E(r, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial H(r, t)}{\partial t} = 0 \quad \text{ec.32}$$

$$\nabla_x H(r, t) - \frac{\varepsilon(r)}{c} \frac{\partial E(r, t)}{\partial t} = 0 \quad \text{ec.33}$$

$H$  y  $E$  son función del tiempo y del espacio, pero como las ecuaciones de Maxwell son lineales, se pueden separar las dependencias si se expanden los campos en grupos de modos armónicos, escribiendo un modo armónico de la siguiente forma:

$$H(r, t) = H(r) e^{i\omega t} \quad \text{ec.34}$$

$$E(r, t) = E(r) e^{i\omega t} \quad \text{ec.35}$$

Si se sustituyen las ecuaciones 34 y 35 en las ecuaciones de Maxwell, se pueden obtener las ecuaciones de las partes espaciales, las ecuaciones de divergencia quedan de la siguiente manera:

$$\nabla \cdot H(r) = \nabla \cdot E(r) = 0 \quad \text{ec.36}$$

Para que la ecuación de onda sea plana  $H(r) = a e^{(ik \cdot r)}$  se necesita que  $a \cdot k = 0$ . Los rotacionales quedan:

$$\nabla_x E(r) + \frac{i\omega}{c} H(r) = 0 \quad \text{ec.37}$$

$$\nabla_x H(r) + \frac{i\omega}{c} \varepsilon(r) H(r) = 0 \quad \text{ec.38}$$

Si dividimos la ecuación 37 entre  $\varepsilon(r)$  y tomamos el rotacional para eliminar  $E(r)$  se logra desacoplar las ecuaciones, obteniendo la siguiente expresión:

$$\nabla_x H \left( \frac{1}{\varepsilon(r)} \nabla_x H(r) \right) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 H(r) \quad \text{ec.39}$$

Esta ecuación es clave para el estudio de cristales fotónicos, conociendo  $\varepsilon(r)$  en forma periódica que correspondería a diferentes materiales, se puede calcular  $H(r)$  y posteriormente  $E(r)$ :

$$E(r) = \left( \frac{-ic}{\omega \varepsilon(r)} \right) \nabla_x H(r) \quad \text{ec.40}$$

El lado izquierdo de la ecuación 40 se puede notar un operador hermitiano, convirtiéndose este en un problema de autovalores:

$$\Theta H(r) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 H(r) \quad \text{ec.41}$$

Los autovalores de  $H$  son los parámetros de campo de modos armónicos y los autovalores  $(\omega/c)^2$  son proporcionales al cuadrado de la frecuencia de esos modos[8].

Los espejos de Bragg consisten en multicapas formadas por películas delgadas de dos materiales dieléctricos con diferentes índices de refracción depositadas cíclicamente sobre un sustrato, se busca que las capas tengan el mismo espesor óptico. Con esto se logra tener un gran número de reflexiones producidas en cada interfaz, si las reflexiones tienen interferencias constructivas entre ellas se logran valores elevados de reflectividad en una longitud de onda seleccionada. La ecuación que relaciona el espesor de las capas con la longitud de onda es la siguiente:

$$l_H n_H = l_l n_l = \frac{\lambda}{4} \quad \text{ec.42}$$

$l_H$  es el espesor de la película con índice de refracción alto.

$n_H$  es el índice de refracción de material con índice de refracción alto.

$l_l$  es el espesor de la película con índice de refracción bajo.

$n_l$  es el índice de refracción de material con índice de refracción bajo.

Para aproximar la reflexión porcentual que se va a obtener con la combinación de materiales se emplea la siguiente ecuación[9].

$$R_{max} = \left( \frac{1 - \left(\frac{n_s}{n_a}\right) \left(\frac{n_H}{n_l}\right)^{2N}}{1 + \left(\frac{n_s}{n_a}\right) \left(\frac{n_H}{n_l}\right)^{2N}} \right)^2 \quad \text{ec.43}$$

$R_{max}$  es la reflexión porcentual máxima.

$n_s$  es el índice de refracción del sustrato.

$n_a$  es índice de refracción del aire.

$N$  es el número de ciclos.

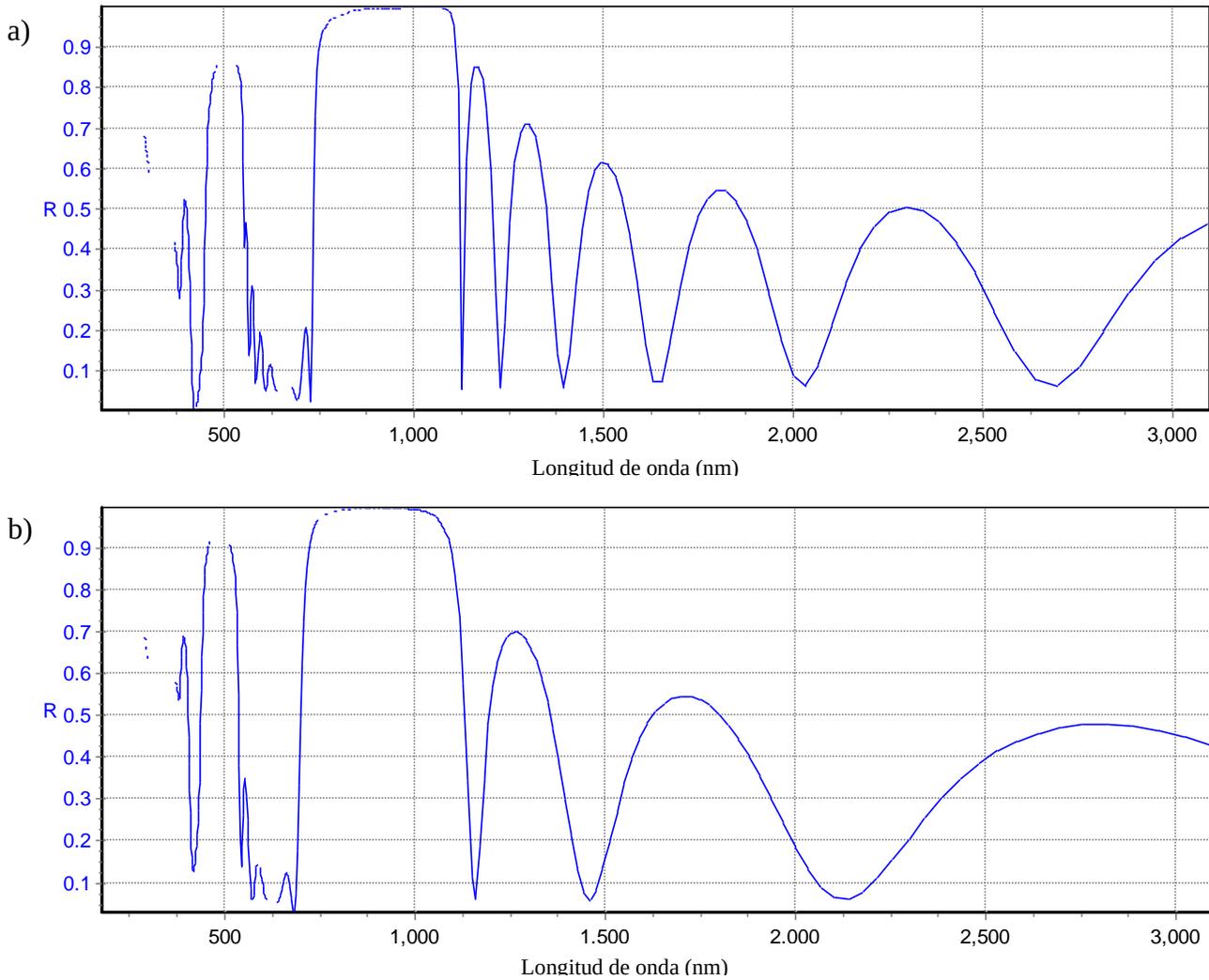


Figura 3.-Espectro de reflexión de un espejo de Bragg ideal simulado con el programa DeltaPsi2. Enfocado en un ancho de banda de va desde 750 hasta 1150 nm. a) Cuatro ciclos de Ge/ZnO. b) Cuatro ciclos de Ge/NaCl.

La figura 3 es el espectro de reflexión de un espejo de Bragg simulado con el programa DeltaPsi2. En a) se ve el comportamiento de 4 ciclos Ge/ZnO y en b) el comportamiento de cuatro ciclos de Ge/NaCl, estas gráficas servirán para compararlas con los espectros experimentales que se obtengan por espectroscopía UV-vis-NIR.

Por otra parte un filtro óptico se tiene cuando al pasar la luz a través de un medio multicapas disminuye el rango de longitudes de onda que pueden transmitirse (figura 4) [10].

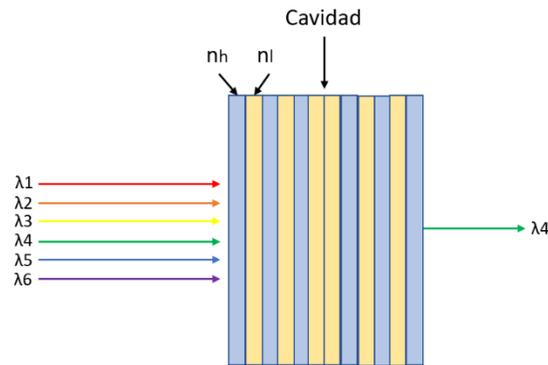


Figura 4.- Representación esquemática del funcionamiento de un filtro óptico tipo Fabry-Perot.

Un tipo especial de filtros son los conocidos como filtro de Fabry-Perot, está formado por dos espejos de capas dieléctricas contrapuestas, arreglados de tal manera que están separados por una cavidad, que es un espacio calibrado a una distancia  $h$ , formada por dos capas que tienen el mismo índice de refracción (figura 4). Cuando un rayo de luz incide en el dispositivo llega hasta la cavidad, la atraviesa y en la interfaz es reflejado, vuelve a recorrer la cavidad pero ahora en sentido contrario y al llegar a la interfaz se vuelve a reflejar, y así sucesivamente, generando múltiples reflexiones. Estas reflexiones interactúan con los haces que entran al sistema teniendo interferencias que pueden ser constructivas si las señales reflejadas tienen una longitud de onda igual a un múltiplo entero de la longitud de onda incidente, permitiendo que esta longitud de onda se transmita. Si las señales no cumplen con la condición antes mencionada hay interferencia destructiva[11].

### 6.3 Depósito por láser pulsado (PLD)

Usualmente con la frase ablación láser se hace referencia a la remoción de material mediante el uso de un láser pulsado. Desde el descubrimiento del láser en la década de los 60's se intentó usar como una fuente de energía para el crecimiento de películas delgadas por evaporación, aunque en un principio la tecnología era muy limitada tanto para el láser pulsado como para el de onda continua. A finales de la década de los ochenta la técnica de PLD tomó importancia debido a que resultó ser un método rápido y reproducible de crecimiento de películas de óxidos superconductores de alta temperatura. Debido a sus características esta técnica se hizo muy atractiva y tuvo un desarrollo rápido en las décadas posteriores, en la actualidad se emplea para depositar películas aislantes, semiconductoras, poliméricas, entre muchas otras.

La aceptación de la técnica de depósito por láser pulsado en el desarrollo de películas delgadas se debe a su simplicidad, es un proceso de depósito por vapor físico que se realiza en una cámara de vacío, que tiene algunas características en común con depósito por *sputtering* y epitaxia de haz molecular. En PLD se enfoca un láser pulsado en un blanco del material que se va a depositar. Para una densidad de energía suficientemente alta del láser en cada pulso se evapora una pequeña cantidad de masa de blanco creando una pluma de plasma de la que sale proyectado el material hacia el sustrato, creando así el flujo del material para el crecimiento de las películas.

Algunas características que hacen a la técnica de PLD interesante para crecer películas de materiales complejos son la transferencia estequiométrica de material desde el blanco, reacción hipertérmica entre los cationes ablacionados y el gas de fondo del plasma de ablación, compatibilidad con presiones que van desde ultra alto vacío (UHV por sus siglas en inglés), hasta 1 Torr. Se pueden depositar películas multicapa usando un único blanco del material estequiométrico o de varios blancos con cada uno de los componentes.

Debido a que el material es expulsado con una alta direccionalidad hacia adelante de la pluma el espesor de la película no es uniforme. La distribución del material depositado es simétrica respecto a la normal de la superficie del blanco y se puede describir como  $\cos^n(\theta)$ , donde  $n$  puede tomar valores entre 4 y 30, para tener una cobertura uniforme en una superficie grande se puede rotar el sustrato.

El plasma se genera cuando incide sobre la superficie del blanco una densidad de energía mayor a la energía umbral. Hay tres tipos de densidad de energía umbral:

Umbral de daño. Se define como la irradiancia necesaria para generar una modificación apreciable sobre la superficie del material.

Umbral de ablación. Es la irradiancia mínima para evaporar el material.

Umbral de plasma. Es la irradiancia mínima para evaporar y posteriormente ionizar el material, generando emisión óptica, el umbral de ablación es menor al de plasma.

Estos umbrales dependen de las propiedades físico/químicas del blanco, como son su densidad, pureza, composición y son muy sensibles a las cualidades de la superficie. También dependen de las características del láser como su longitud de onda, densidad de energía, anchura del pulso, distancia focal.

Para la formación de plasma se necesita que el material absorba la radiación del láser, parte de la radiación se usa para calentar la superficie del material superando los calores de fusión y vaporización del sólido, mientras que otra parte de la energía se pierde por reflexión en la superficie o se pierde por conducción térmica. Una vez que la superficie se calienta, se produce la eyección de partículas, debido a que el calor no es conducido de la manera correcta en el interior de la muestra por lo que se alcanzan la temperatura y presión críticas en el interior antes de que se vaporice la superficie del material, generando explosiones, este proceso genera un vapor entre la superficie del material y la radiación del láser, la eyección de materia va acompañada de un sonido característico producido por la onda de choque con el gas que rodea al plasma. Hay dos regímenes de interacción materia-láser:

- Con irradiancias moderadas (por debajo de  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>), se forma un vapor poco denso que es transparente.
- Con irradiancias mayores a la mencionada anteriormente, el vapor absorbe fuertemente la radiación láser, formando ruptura dieléctrica en el vapor y formar con ello plasma.

El vapor está formado por átomos, iones y electrones que al interactuar con el haz se termalizan y se ionizan, generando un plasma de elevada temperatura y densidad electrónica.

La transferencia de energía entre el vapor del material y el láser se da a través de un proceso conocido como *bremstrahlung* inverso (de alemán “*bremsen*” frenado y “*strahlung*” radiación). Con este término se identifica a la emisión de luz por parte de los electrones que se ven frenados por la presencia de campos electromagnéticos, siendo la aceleración el proceso inverso. En este proceso se da la absorción de fotones por parte de los electrones libres, que adquieren energía del láser durante las colisiones con átomos ionizados y neutros generando la ionización y excitación del vapor.

Para que exista el plasma y sea intenso, debe de haber una alta concentración de electrones. Existen dos formas de describir la existencia y aumento en la cantidad de electrones en el proceso de formación del plasma.

- Crecimiento en cascada: Establece que la cantidad de electrones aumenta por una ruptura en cascada, o sea que aumentan de manera exponencial respecto al tiempo. En este caso los electrones absorben la radiación láser incidente, si los electrones adquieren suficiente energía pueden ionizar al sólido o vapor lo cual se puede describir mediante el siguiente balance



En este método de crecimiento se requiere la existencia de un electrón inicial en el volumen focal, y que los electrones adquieran energía mayor a la de ionización del gas.

- Ionización multifotónica: Implica la absorción simultánea de una cantidad suficiente de fotones por parte de átomos o moléculas para su ionización, esta ionización se describe con el siguiente balance:



Esta ionización se da si la energía total de los n fotones es mayor a la de ionización de los átomos.

El plasma que se genera se expande en todas direcciones debido al aumento de densidad, presión y temperatura respecto a la atmósfera que lo rodea. La velocidad inicial de expansión es del orden de  $10^5$  m/s, esta velocidad dependerá de la irradiancia y de la energía cinética de las partículas. La velocidad de expansión radial depende de la cantidad de material

ablacionado y de la presión de la atmósfera. La velocidad de expansión axial en el eje de propagación depende de los mismos parámetros que la radial y también está influenciada por el ritmo de absorción de energía óptica del frente de onda. La relación entre estas dos velocidades define la geometría del plasma.

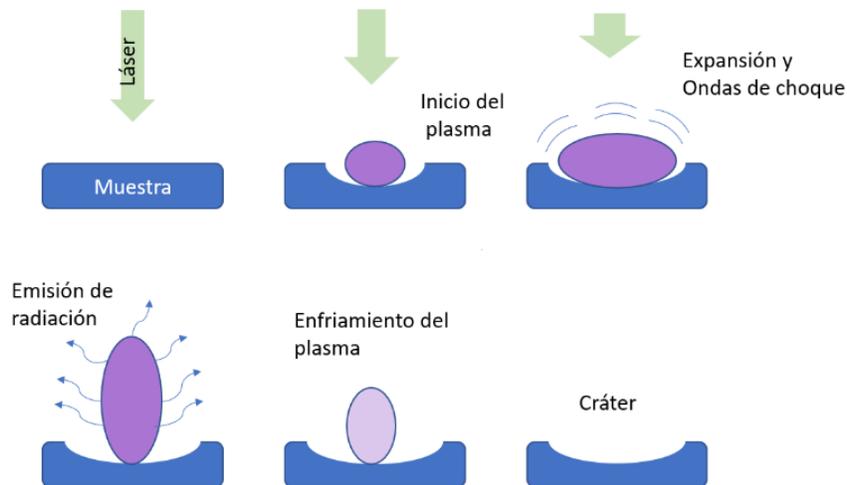


Figura 5.- Proceso de formación y extinción del plasma debido a la interacción del láser con el blanco.

La evolución del plasma se describe a través de diferentes regímenes estacionarios desde que se forma hasta que se extingue, existen tres modelos que describen los procesos de propagación y expansión del plasma.

- Onda de combustión generada por láser, LSC (*laser supported combustion wave*).
- Onda de detonación generada por láser, LSD (*laser supported detonation wave*).
- Ondas de radiación generadas por láser, LSR (*laser supported radiation wave*).

Estos modelos dependen de las características del blanco (coeficiente de absorción, presión de vapor, reflectividad...), las características del láser (energía, longitud de onda, ancho de pulso...), y de las condiciones termodinámicas de la atmósfera. El plasma inicial está débilmente ionizado por lo que es transparente al láser, cuando aumenta la densidad electrónica en el plasma, empieza a absorber al láser por lo que ya no puede incidir en la superficie del blanco. A este fenómeno se le conoce como plasma *shielding* (apantallamiento), con este fenómeno se obtienen plasmas muy energéticos, lo que produce el calentamiento de la muestra por transferencia de calor desde el plasma al blanco.

Los plasmas se caracterizan por tener altas temperaturas del orden de 15,000K a 20,000K debido a esto, la técnica se ha empleado para simular procesos astronómicos como el nacimiento o la muerte de las estrellas. También tienen alta densidad electrónica (mayor a  $10^{18}$  electrones por centímetro cúbico), por estas razones la extinción del plasma se da mucho tiempo después de que terminó el pulso del láser. Durante el tiempo de extinción del plasma se dan recombinaciones de iones-electrones y relajación hasta el estado fundamental de los átomos excitados. Esta relajación produce a emisión de luz en longitudes de onda discretas que son características de cada material del que está formado el blanco. El espectro luminoso tiene una fuerte dependencia con el tiempo debido que el láser es pulsado, en tiempos cortos el plasma se ve de color blanco debido al efecto de *bremstrahlung* y la recombinación del plasma[12].

Si se selecciona una adecuada longitud de onda de ablación, una fluencia adecuada y un blanco absorbente, una alta densidad de energía es absorbida por un volumen pequeño de material, resultando en una evaporación que no es dependiente de la presión de vapor de los cationes constituyentes. Pero si el material no es buen absorbente en la longitud de onda del láser y la fluencia del láser es baja los pulsos solo calentarán al material teniendo una evaporación térmica, en este caso el flujo del material quedará determinado por la presión de vapor del blanco. La ablación es dependiente del coeficiente de absorción del material por lo que depende de la longitud de onda del láser.

La cantidad de material depositado en la película depende de varios factores por ejemplo la separación entre el sustrato y el blanco, la presión del gas de fondo (atmósfera), el tamaño del spot y la fluencia del láser. En condiciones normales el rango de depósito por pulso está entre 0.001 a 1Å, por lo que en PLD se puede tener un control del proceso de depósito pulso a pulso, lo que es ideal para multicapas que requieren de un control preciso.

### 6.3.1 Diferencia de Nd: YAG y excímero.

Un láser es una fuente de radiación monocromática, se utiliza para evaporar y ionizar la muestra en PLD. Existen varios láseres como el Nd:YAG (neodimio granate de itrio/aluminio), que es un láser de estado sólido, los iones de neodimio sirven como medio activo y están presentes como impurezas en el YAG, actúan por un modulador electroóptico *Q-switched*. Por otra parte, están los láseres excímeros (excímero viene de excitación de dímeros), estos láseres emiten directamente en UV, y pueden alcanzar tasas de repetición de cientos de Hz manteniendo energías de 500 mJ/pulso. Son láseres en los que el emisor está formado por gases como F<sub>2</sub> ( $\lambda=157$  nm), KrF ( $\lambda=248$  nm) y XeF ( $\lambda=351$  nm). En la siguiente tabla (tabla 1), se mencionan algunos láseres, listando con sus longitudes de onda, frecuencia, energía de fotón, y densidad electrónica crítica  $n_c=m\epsilon_0\omega^2/e^2$ .

Tabla 1.- listado de láseres y sus algunas de sus propiedades, que pueden ser utilizados en la técnica de PLD.

Láser	$\lambda$ (nm)	$\omega$ (s <sup>-1</sup> )	$\hbar\omega$ (eV)	$n_c$ (cm <sup>-3</sup> )
CO <sub>2</sub>	10600	$1.78 \times 10^{14}$	0.12	$10^{19}$
I	1315	$1.46 \times 10^{15}$	0.96	$6.5 \times 10^{20}$
Nd:YAG	1064	$1.78 \times 10^{15}$	1.17	$10^{21}$
Ti:Sa	800	$2.36 \times 10^{15}$	1.55	$1.8 \times 10^{21}$
KrF	248	$7.59 \times 10^{15}$	4.99	$1.8 \times 10^{22}$

## 6.4 Formación de salpicaduras (*splashing*).

En el proceso de depósito por ablación láser se puede dar la eyección de partículas de tamaño micro, esto se observa cuando el láser tiene una profundidad de penetración grande en el blanco, debido a que el tiempo requerido para transformar la energía del láser en energía térmica es más corto que el tiempo necesario para evaporar una capa con espesor del orden de *skin Depth* (profundidad de piel). Cuando estas partículas se depositan en el sustrato ocasionan problemas en la formación de multicapas. Figura 6.

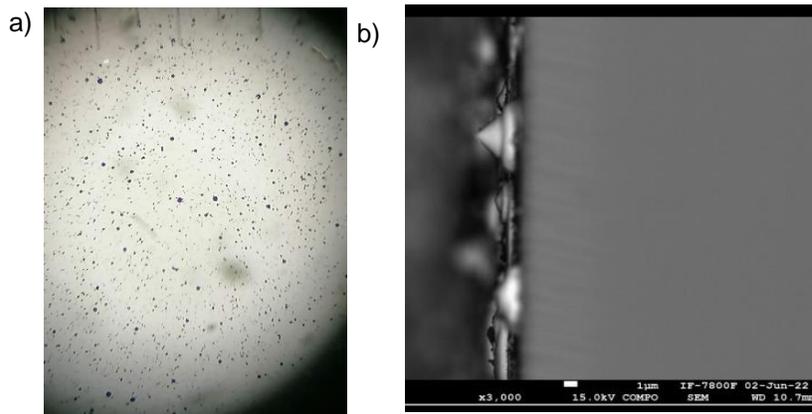


Figura 6.- a) *splashing* observado con microscopio óptico con un aumento de 10x. b) *Splashing* observado en un corte transversal de la muestra con un microscopio electrónico con un aumento de 3,000x y un voltaje de 15kV, Ambas imágenes fueron obtenidas durante el estudio de las películas de germanio depositadas sobre cuarzo.

Con la finalidad de reducir estos problemas se puede usar un blanco muy denso, una longitud de onda que sea fuertemente absorbida por el blanco, reducir la densidad de energía del láser, usar filtros de velocidad, aumentar la distancia del sustrato al blanco, usar una presión de gas inerte, colocar el sustrato fuera de la normal respecto al blanco (*off-axis*) entre otras técnicas.

Cuando el haz del láser incide sobre la superficie de un blanco el campo electromagnético penetra en el material sin tener ninguna transformación durante una distancia, esta región de penetración se llama región óptica o *skin depth*.

Esta profundidad de penetración es inversamente proporcional a la frecuencia del láser y a la conductividad del blanco, como se puede apreciar en la siguiente ecuación. El *skin depth* también se puede conocer si se conoce el coeficiente de absorción por la siguiente relación  $\alpha^{-1} \propto L_0$ .

$$L_0 = \frac{252}{\sigma f K_m} \quad \text{ec.46}$$

$\sigma$  es la conductividad eléctrica.

$f$  es la frecuencia de pulso del láser.

$K_m$  es la permeabilidad del blanco.

Hay una región en la que la energía del láser se convierte en energía térmica, esta zona se conoce como región de profundidad térmica y se puede calcular con la ecuación 47.

$$L_{th} = 2\sqrt{D_{th}\tau_p} \quad \text{ec.47}$$

$L_{th}$  es la zona que gana energía en forma de calor.

$D_{th}$  es la difusión térmica.

$\tau_p$  es la duración del pulso láser.

En base al modelo de Ready se puede estimar con la siguiente ecuación la máxima densidad de potencia que puede absorber una superficie sin generar *splashing*.

$$P_{max} = \frac{L_0 H_{ev} \rho}{t_r} \quad \text{ec.48}$$

$P_{max}$  es la densidad de potencia máxima sin generar *splashing*.

$L_0$  es la profundidad de *skin Depth*.

$\rho$  es la densidad másica del blanco.

$H_{ev}$  es el calor de vaporización.

$t_r$  es el tiempo de relajación de los electrones calientes[13].

## 6.5 Propiedades de los materiales seleccionados

En la actualidad los materiales usados con más frecuencia para hacer espejos de Bragg son AlN/GaN, AlInN/GaN silicio poroso, AlGaAs/GaAs, entre otros. En este trabajo se propone el uso de germanio y cloruro de sodio, también se plantea usar la combinación germanio, óxido de zinc. En los siguientes párrafos se describen cada uno de estos materiales a la par que se exponen las características que hacen a estos materiales interesantes.

Los tres materiales antes mencionados son semiconductores, esto implica que su brecha óptica entre 0 y 4eV[14] valores que están entre las bandas de conducción y de valencia, y su conductividad (o resistividad que es inversa), se encuentre intermedia a la de un aislante y la de un conductor, con la peculiaridad que dependiendo de las condiciones puede cambiar para aproximarse más al comportamiento de uno o de otro.

El germanio es un semiconductor elemental perteneciente al grupo IV de la tabla periódica, como semiconductor intrínseco su resistividad cambia en función de la temperatura, pero también se puede dopar para tener un semiconductor extrínseco, dependiendo del tipo de impurezas agregadas puede ser un semiconductor tipo P o tipo N. Existen semiconductores binarios, se llaman así debido a que están compuestos por dos elementos diferentes, estos compuestos se forman por enlaces parcialmente iónicos, lo cual genera cambios en las propiedades de los semiconductores, aumenta la interacción de Coulomb entre los iones y la energía de la brecha fundamental en la estructura de banda electrónica. Un ejemplo de este tipo de semiconductores es el óxido de zinc que es un compuesto II-VI, generalmente los semiconductores de óxido son poco usados debido que el proceso de crecimiento es complicado, pero el ZnO es una excepción a esta regla, por lo que es ampliamente usado en transductores.

En lo referente al cloruro de sodio, es un compuesto iónico muy abundante conocido mejor como sal común, se puede considerar como semiconductor debido a que en estado sólido es un buen aislante pero al estar fundido o disuelto en agua los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  tienen mayor libertad de moverse y conducir la electricidad.

Otras características que resultan interesantes y que son fundamentales para el desarrollo de este proyecto son las propiedades ópticas de los materiales empleados, es importante conocer

en qué longitud de onda absorbe y emite cada uno de los materiales, esta información resulta útil para el proceso de ablación, ya que, como se expuso en los párrafos anteriores, si el material ablacionado absorbe bien la longitud de onda del láser, la película delgada que se deposita tiene mejores propiedades ópticas. En la figura 7 se muestra el espectro de emisión/absorción para cada elemento. Es importante mencionar que estos espectros son característicos de cada elemento y no cambian aunque estén en un compuesto complejo.

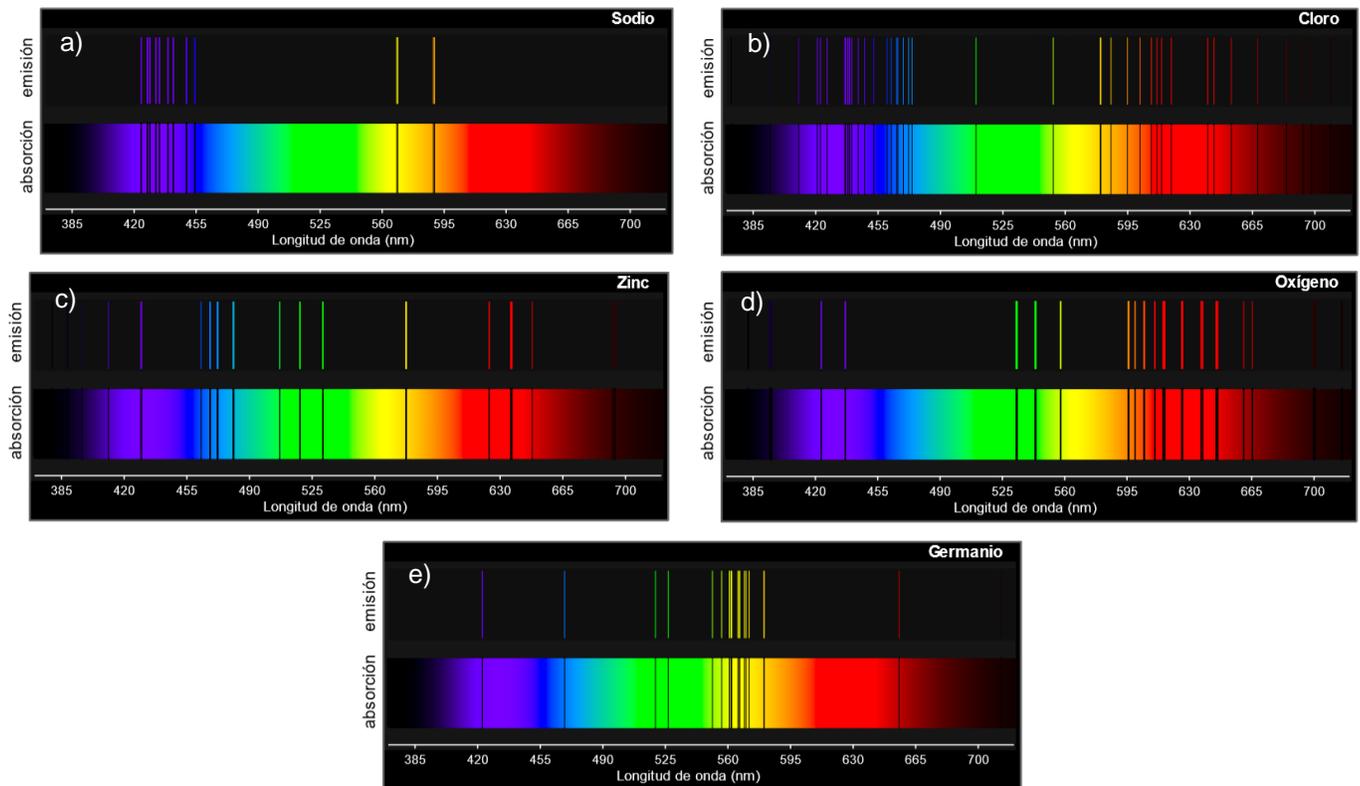


Figura 7.- Espectros de emisión/absorción para a) Sodio, b) cloro, c) Zinc, d) Oxígeno y e) Germanio[15].

El índice de refracción es otra característica de cada material que es importante, el índice de refracción cambia para cada longitud de onda y como se mencionó en capítulos anteriores es factor clave para estimar el espesor de las películas delgadas. En la figura 8a, 8b y 8c podemos ver como es el comportamiento de los índices de refracción para el NaCl, el Ge y ZnO en función de la longitud de onda. El índice de refracción del Ge es mayor que el del NaCl y del ZnO (tabla 2), esto es ventajoso ya que al sustituir los índices de refracción para el Ge, el ZnO y el NaCl en la ecuación 43 podemos tener reflexiones en el ancho de banda seleccionado mayores al 90% desde 2 ciclos (bicapas).

Tabla 2.- Lista de índices de refracción y el espesor de la película necesaria para tener máxima reflexión en determinada longitud de onda, para algunos materiales seleccionados[16].

$\lambda$ (nm)	1064		785		655		532		355		266	
material	n	L (nm)	n	L (nm)	n	L (nm)	n	L (nm)	n	L (nm)	n	L (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.754	151.618	1.7608	111.455	1.764	92.786	1.772	75.052	1.795	49.431	1.832	36.295
ZnO	1.940	137.078	1.9628	99.984	1.981	82.651	2.036	65.311				
SiO <sub>2</sub>	1.449	183.511	1.4536	135.009	1.456	112.442	1.46	91.064	1.476	60.116	1.498	44.365
NaCl	1.527	174.129	1.5362	127.750	1.54	106.331	1.547	85.956	1.583	56.06	1.631	40.77
BK7	1.506	176.568	1.5111	129.872	1.514	108.128	1.518	87.563	1.54	57.614	1.552	42.828
Si			3.714	52.840	3.847	42.565	4.123	32.258	5.61	15.819	1.988	33.45
Ge			4.763	41.203	5.294	30.931	5.062	26.274	4.02	22.077	1.72	38.662

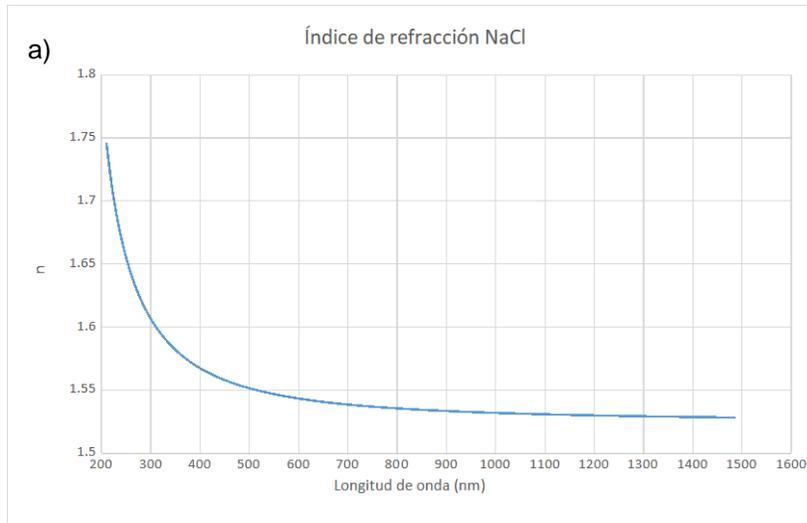


Figura 8a.- Comportamiento del índice de refracción respecto a la longitud de onda, para el cloruro de sodio.

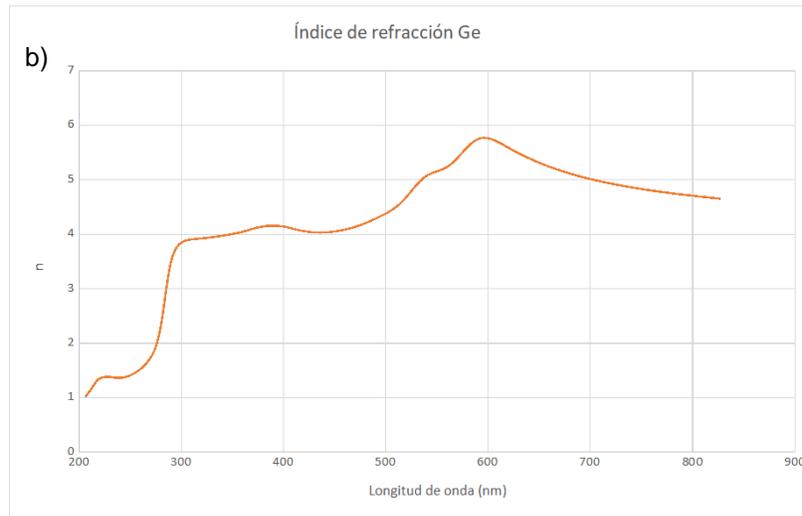


Figura 8b.- Comportamiento del índice de refracción respecto a la longitud de onda, para el germanio.

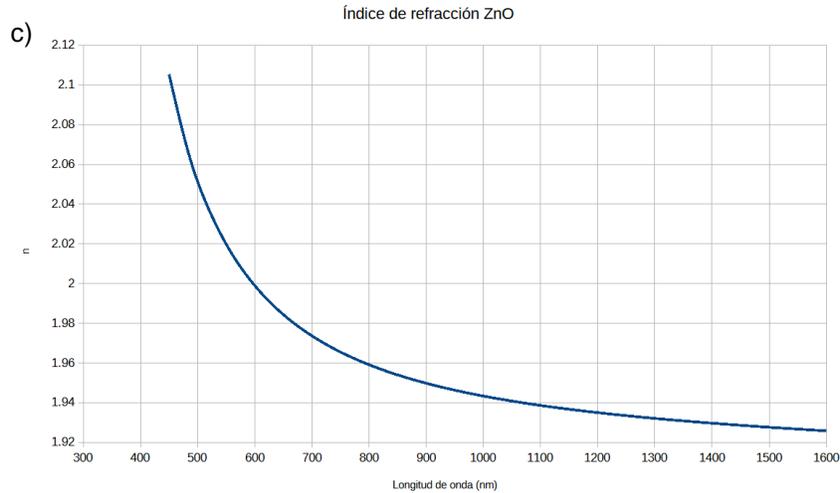


Figura 8c.- Comportamiento del índice de refracción respecto a la longitud de onda, para el óxido de zinc.

Otra característica de los materiales que tiene un papel importante es la estructura cristalina. Por una parte el germanio y la sal pertenecen al mismo grupo espacial Fd-3m, ambos tienen red cúbica centrada en la cara (fcc), todos sus ángulos internos  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  miden  $90^\circ$ , el parámetro de red del NaCl mide  $5.62 \text{ \AA}$  y el del Ge  $5.65 \text{ \AA}$ , con lo que podemos notar que hay una diferencia porcentual en sus parámetros de red del 0.53%. Debido a estas características se espera un buen acople en las interfaces de las películas, lo que resultaría en una baja o nula tensión y dislocaciones entre las capas de cada material.

Por otra parte el óxido de zinc tiene una estructura cristalina hexagonal, pertenece al grupo espacial P63mc, sus ángulos son  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$ , y sus parámetros de red  $a=3.24 \text{ \AA}$ ,  $b=3.24 \text{ \AA}$  y  $c=47.58 \text{ \AA}$ . Se plantea usar al ZnO a pesar de la diferencia en los parámetros de red y la estructura cristalina respecto al germanio, debido a que en el laboratorio ya hay experiencia en el depósito de películas de este material.

Se hizo el estudio de difracción de rayos x sobre películas de Ge y ZnO para ver con qué estructura se depositan. En las figuras 9 y 10 se muestran los resultados obtenidos.

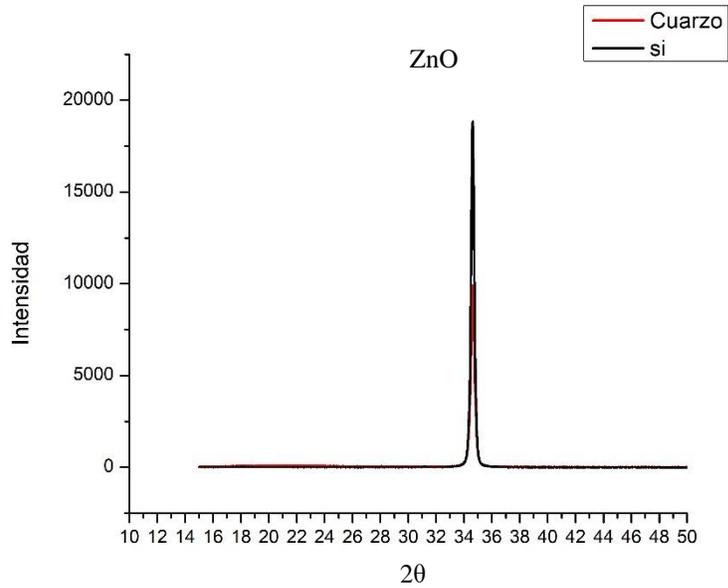


Figura 9.- Comparación de los espectros de difracción de rayos x de ZnO depositado sobre Si y cuarzo, se aprecia un pico muy bien marcado en 35° que corresponde al plano cristalográfico 002, relacionado a la estructura wurtzita.

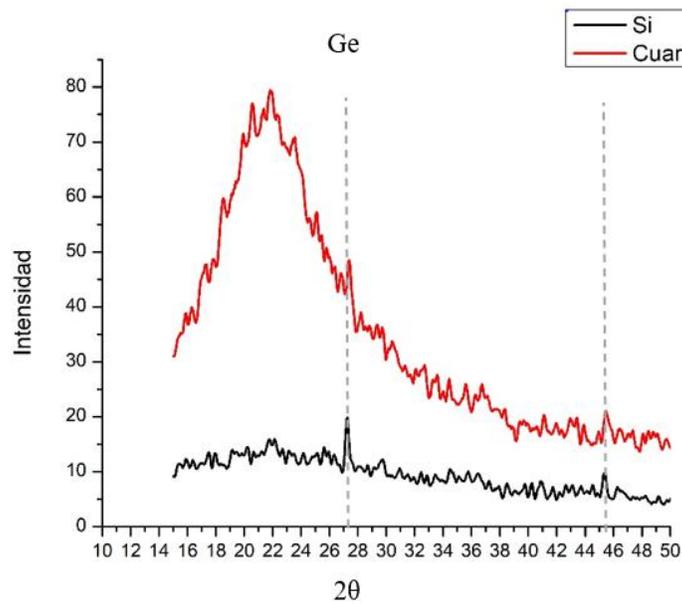


Figura 10.- Comparación de los espectros de difracción de rayos x de Ge depositado sobre Si y cuarzo, con líneas punteadas se marca los picos de 27.3° y 45.34°, que corresponden a los planos cristalográficos con índices 111 y 220, relacionados a la estructura cúbica centrada en las caras.

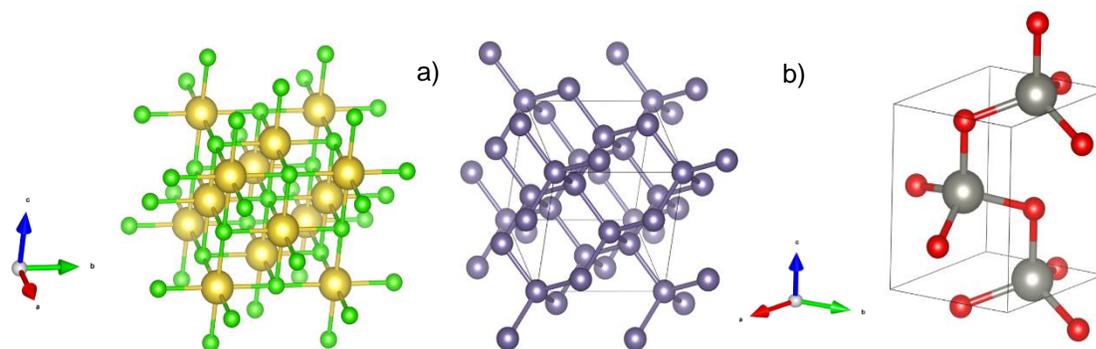


Figura 11.- Estructura cristalina del cloruro de sodio (a) y del germanio. b) Estructura cristalina del oxido de zinc[17].

En la figura 11 se muestra una representación esquemática de las estructuras cristalinas de cada uno de los materiales.

Tabla 3.- Condiciones para el depósito de los materiales propuestos reportadas por algunos autores.

Material depositado	Fluencia (J/cm <sup>2</sup> )	Presión (Torr)	Temperatura (°C)	Frecuencia de pulso (Hz)	Autores
Ge	1.5	10 <sup>-6</sup>	T. Ambiente	---	X. Ma, C. Wang[18].
Ge	0.2	10 <sup>-9</sup>	120, 170, 230, 400	1	Ali Oguz, et al[19].
Ge	5	10 <sup>-4</sup>	T. Ambiente	4	R. K Pan. Et al[20].
Ge	2	10 <sup>-4</sup>	T. Ambiente	5	Martín Sánchez J. Et al[21].
ZnO	3	0.3	400	10	Martínez Saucedo Mónica[22].
NaCl	1	10 <sup>-5</sup>	-----	10	A. Arrieta. Et al[23].

Debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y de superficie se ha estudiado con anterioridad el depósito de estos materiales, aunque las técnicas para hacer crecer las películas más usadas son por *sputtering*, epitaxia molecular y depósito químico, en la tabla 3 se listan los trabajos hechos de depósito de cloruro de sodio, germanio y oxido de zinc por PLD, buscando diferentes aplicaciones para cada material. Por ejemplo, las películas de Ge se usan en dispositivos electrónicos, las de NaCl para dosimetría termoluminiscente y las ZnO se usan para hacer óxidos dopados. Los datos reportados por dichos autores fueron usados como punto de partida para hacer el depósito de las películas.

## 7 Metodología experimental

En este capítulo se describe los pasos a seguir, los equipos usados para depositar y caracterizar las mono y multicapas.

Blancos usados para el depósito de películas delgadas:

- Germanio policristalino tipo n, pureza del 99.999%. Marca Goodfellow.
- Óxido de zinc, pureza del 99.999%. Marca Kurt J. Lesker company.
- Cloruro de sodio. Sal comercial.

Equipo utilizado para el depósito de películas delgadas:

- Láser Nd:YAG marca Ekspla, modelo NL300,  $\lambda=1064$  nm, energía de salida máxima  $\sim 1$ J, duración de pulso  $\sim 3-6$ ns. y armónicos dobladores de frecuencia a 532 nm y 355 nm.
- Láser Eximer marca Coherent, potencia máxima media 40W, energía de salida 0.5 J/pulso, duración del pulso  $\sim 10-50$ ns. Longitud de onda emitida 193-351 nm.
- Espejos con recubrimiento dieléctrico marca Thorlab D=25.4 mm para  $\lambda=355$  nm y  $\lambda=248$  nm.
- Lentes con recubrimiento dieléctrico marca Thorlab D=25.4 mm, f=500 mm para  $\lambda=355$  nm y  $\lambda=248$  nm.
- Medidor de energía/potencia del láser marca Coherent modelo labmax\_top, y sensores de alta energía de láser, marca Coherent para Nd:YAG de alta energía ( $14$  J/cm<sup>2</sup>), @  $\lambda=1064, 532, 355$  y 266 nm. Y para excímero de alta energía ( $520$ mJ/cm<sup>2</sup>) @  $\lambda=248$  nm.
- Cámara de vacío con bomba mecánica y turbomoleclar de dos etapas (a 12000 rpm y 27000 rpm) marca Alcatel modelo ACT600T, medidor de vacío, controlador de temperatura.
- Microscopio electrónico marca Jeol modelo JSM-7800F ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.
- Microscopio óptico marca leica modelo DM1000.

- UV-vis-NIR marca Agilent Technologies modelo Cary 5000 UV-Vis-NIR. Ubicado en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica Del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM.
- Perfilómetro óptico marca Zigo Mx™ modelo OMP-0570 que se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

## 7.1 Procedimiento experimental

Al inicio de los depósitos se limpian los sustratos y los blancos, se lavan con acetona pura para retirar rastros de grasa u otro contaminante que puedan tener en la superficie (el blanco de sal no se lava debido a que puede absorber una gran cantidad de agua o se puede disolver), posteriormente se secan usando nitrógeno comprimido. Posteriormente se colocan en el porta-blancos y porta-sustratos respectivamente y se introducen en la cámara de vacío, se mide la distancia que hay entre el sustrato y el blanco procurando que sea de  $4.2 \pm 0.01$  cm. En la figura 12 se muestra un diagrama esquemático del sistema PLD usado. En la misma figura con el número 1 se etiqueta al láser Nd:YAG con 2 a los armónicos que se usan ya que como se mencionó en la introducción el láser irradia en infrarrojo y se usó el ultravioleta. El haz del láser se dirige hacia la cámara de vacío usando los espejos E1 y E2 que tienen recubrimiento dieléctrico y se enfoca con la lente L1 de cuarzo que tiene distancia focal de 50 cm. En 3 está el láser excímero, que es dirigido al blanco usando los espejos E3 y E4 que también tienen recubrimiento dieléctrico, y se enfoca con la lente L2 que es de cuarzo y tiene una distancia focal de 50cm. En la cámara se hace vacío con una bomba de vacío mecánica que alcanza una presión de  $10^{-3}$  Torr, posteriormente se enciende la bomba turbomolecular que es de dos etapas, en la primera alcanza presiones de  $10^{-5}$  Torr y en la segunda etapa puede alcanzar presiones de  $10^{-7}$  Torr o más bajas si se deja funcionando por un tiempo prolongado. El sustrato se puede calentar usando unas lámparas de potencia.

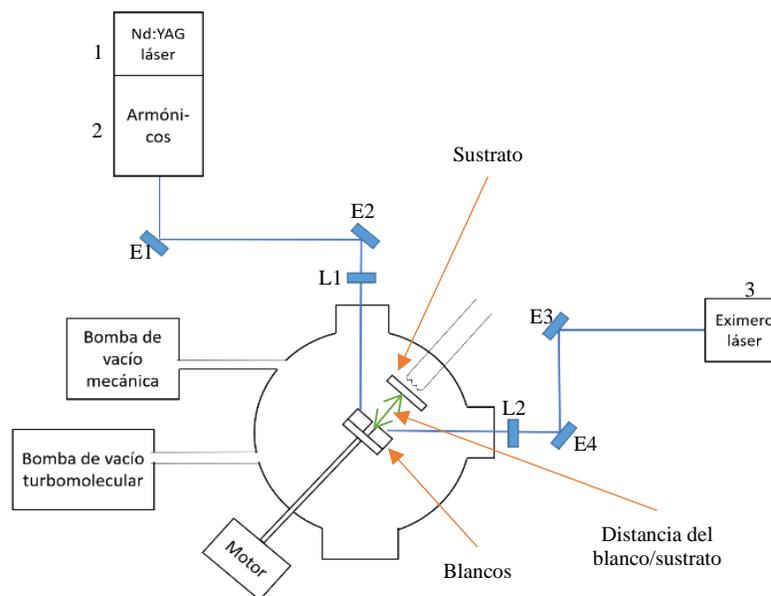


Figura 12.- Diagrama esquemático del sistema de PLD, se representan los dos blancos a los que se les hace incidir la energía de cada uno de los láseres.

Para medir el área del spot es necesario sujetar papel fotosensible enfrente del blanco y hacer incidir el haz del láser sobre él para generar una marca, una vez que se tiene la marca del spot se utiliza una regla con graduación de 0.1mm para tomar una fotografía digital como la de la figura 13, para aproximar el área utilizando el programa imageJ, esto es necesario para calcular la fluencia con que se irradia a los blancos. El área se puede considerar constante, siempre y cuando las lentes no se muevan, por lo que para cambiar la fluencia se tiene que controlar únicamente la energía del láser.

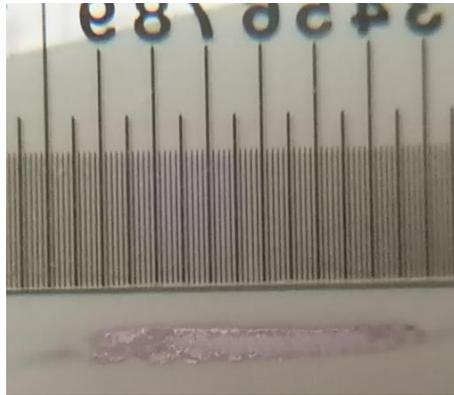


Figura 13.- Fotografía tomada con microscopio óptico, para medir el área del spot del láser excímero.

Para hacer el depósito de germanio, cloruro de sodio y óxido de zinc se partió de los datos reportados en diferentes artículos y tesis, en la tabla (3) se listan condiciones usadas por algunos autores consultados para depositar los materiales.

Una vez tenidas las películas de Ge, NaCl y ZnO se observaron con microscopía electrónica. Para preparar las muestras se hace un corte que pasa por la mitad del sustrato con la finalidad de tener una zona representativa del depósito ya que en las orillas es más delgado por la alta direccionalidad de la técnica de depósito. Posteriormente se limpiaron con aire comprimido y se cubrieron con una ligera capa de carbón para evitar que las muestras se saturen de electrones.

Para los estudios de UV-vis y perfilometría se limpiaron las muestras con aire comprimido para evitar que tengan partículas de polvo que afecten los resultados.

Al observar con microscopio óptico y electrónico las películas depositadas bajo las condiciones listadas en la tabla 3, se aprecian salpicaduras de tamaños mayores a una micra, por lo que se cambió la energía de depósito mediante el siguiente procedimiento para cada uno de los materiales. Primero se hizo incidir el haz del láser con energía baja de tal manera que no haya plasma, posteriormente se subió la energía gradualmente hasta ver que aparece plasma en la superficie del blanco. La energía en la que se ve la pluma se conoce como energía umbral de ablación (para el germanio la fluencia umbral es de  $1.3 \text{ J/cm}^2$ , para la sal  $1 \text{ J/cm}^2$  para el óxido de zinc  $1.2 \text{ J/cm}^2$ ). Ya que se conoce el área del spot y la fluencia necesaria para tener un depósito de películas con *splashing* bajo, se hace vacío hasta alcanzar una presión de  $2.2 \times 10^{-4}$  Torr y se calienta el sustrato hasta  $400^\circ\text{C}$ . Una vez configurado el sistema se hace el depósito de las películas, proponemos el arreglo de ZnO sobre Ge o NaCl sobre Ge, por lo que el arreglo queda como en la figura 14.

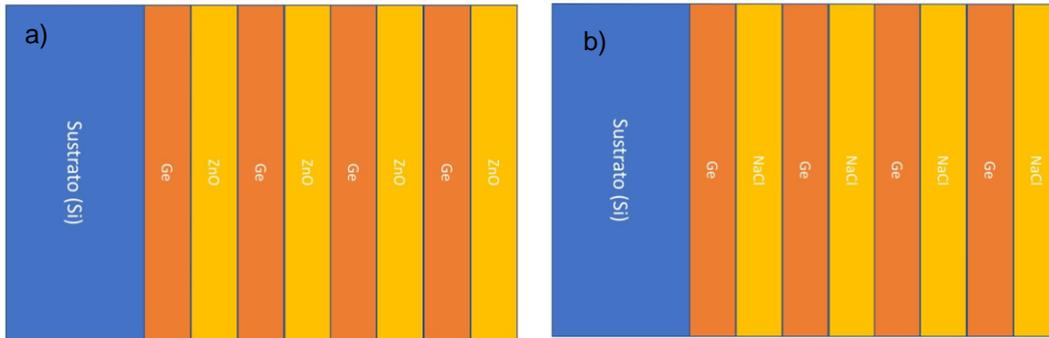


Figura 14.- a) representación esquemática del depósito de las películas de Ge y ZnO sobre el sustrato. b) Representación esquemática de las películas de Ge y NaCl depositadas sobre el sustrato.

Al interior de la cámara de vacío quedan los blancos uno a lado del otro, separados una distancia de 1cm, el blanco de Ge se irradia con el láser excímero,  $\lambda=248 \text{ nm}$  y al blanco de NaCl (o ZnO), se le hace incidir la energía de un láser de Nd:YAG,  $\lambda=355 \text{ nm}$ .

Otra complicación que se notó fue que las películas tenían espesores poco uniformes y en el centro del sustrato se depositaban multicapas muy delgadas, pero al observar las orillas del sustrato, en un extremo aumentaba el espesor de la capa de un material pero desaparecía el otro material y viceversa. Esto se debe a que uno de los materiales crece a la izquierda del porta-muestras mientras que el depósito del otro queda a la derecha, teniendo una pequeña zona de traslape en el centro (que es la zona en la que se pretende hacer crecer las películas con las propiedades adecuadas para hacer los dispositivos ópticos), donde las películas son muy delgadas. Para corregir este efecto se instaló un servomotor sobre el porta-blancos en el interior de la cámara de vacío, se hizo una nueva pieza que sujeta los blancos de aluminio que

tiene forma de "L", los blancos se colocaron en cada extremo de la pieza y se adaptó al servomotor de tal manera que al girar la pieza un ángulo de 90°, el blanco B quede en la posición donde estaba el blanco A y lograr que las películas queden depositadas una sobre la otra, figura 15.

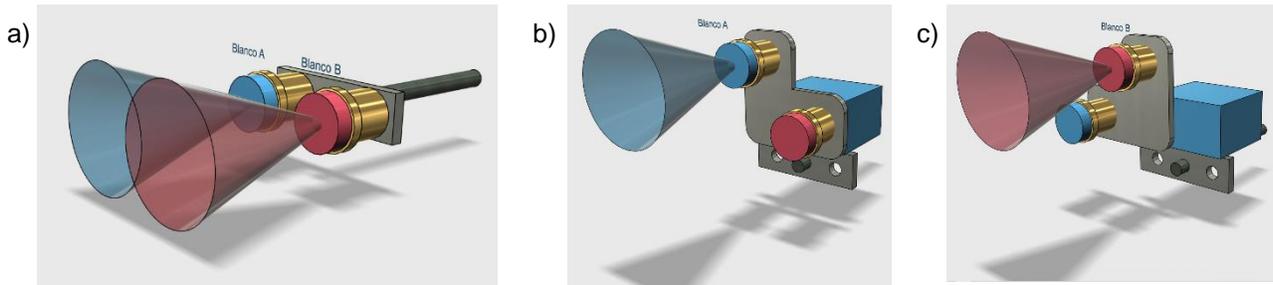


Figura 15.- Se muestra la configuración de los blancos dentro de la cámara de vacío, con los conos se ilustra la materia expulsada. a) Configuración inicial de los blancos (uno a lado del otro), se puede apreciar la pequeña zona en que coinciden las películas depositadas de cada blanco. b) Representación de la configuración de los blancos con el servomotor. c) Se muestra el cambio al colocar el blanco B en la posición del blanco A, con lo que se consigue que las películas se depositen una sobre la otra.

Los sustratos fueron colocados en el porta-sustratos de tal manera que se podía hacer depósito sobre silicio y sobre cuarzo al mismo tiempo y así tener las mismas condiciones para ambos, como se puede apreciar en la figura 16.

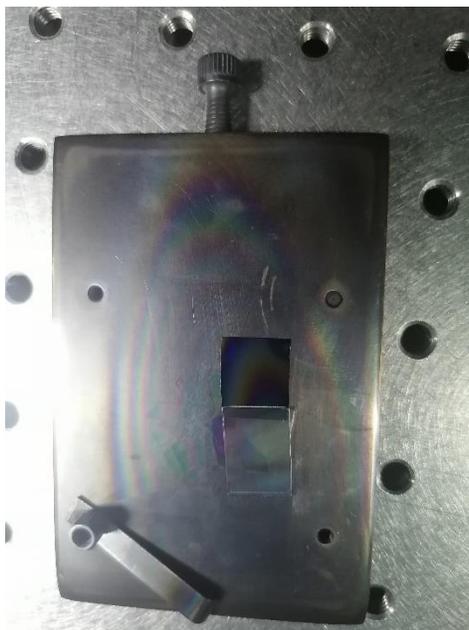


Figura 16.- Fotografía del porta-sustratos con un pedazo de silicio y cuarzo usados para hacer depósito simultaneo sobre los dos.

En todas las películas de NaCl se veía muchas partículas grandes figura 17, esto puede deberse a que se cometió un error al medir el área del spot del láser usado para hacer plasma en la sal, ya que según las mediciones el área era de  $0.005\text{cm}^2$ . Pero cuando se repitieron los experimentos midiendo el área correctamente se descubrió que su valor real es de  $0.001\text{cm}^2$ , por lo que se irradió a la sal con una fluencia 5 veces mayor a la necesaria.

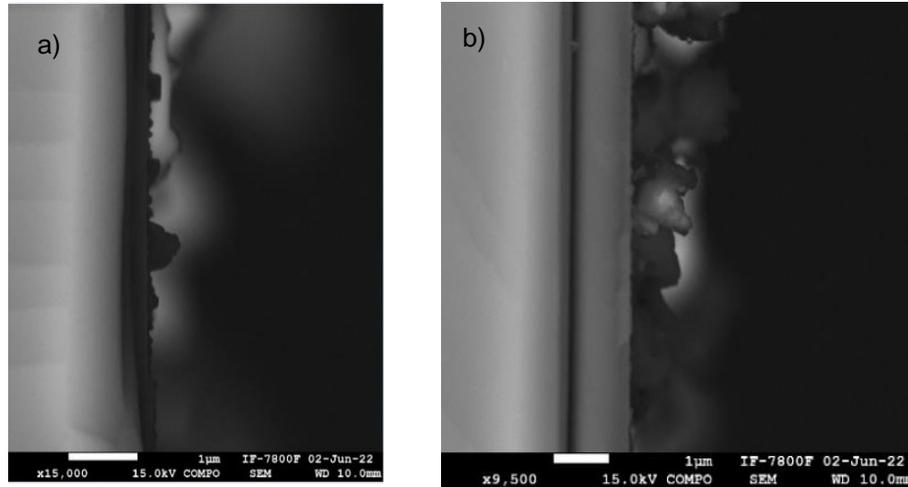


Figura 17.- Imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido que muestran el *splashing* depositado de NaCl sobre silicio.

## 8 Resultados experimentales

Se estudiaron diferentes condiciones de depósito para los tres materiales propuestos (ver tabla 4). Como una primera caracterización se observaron en un microscopio óptico las películas depositadas (en la figura 14 se muestran fotografías de la superficie de películas delgadas de Ge sobre cuarzo), puede observarse cómo cambia la presencia de *splashing* dependiendo de las condiciones de depósito, como la fluencia. Para todas las condiciones estudiadas se llevó a cabo este análisis y fueron elegidas las condiciones que minimizaban la presencia de *splashing* observable en un microscopio óptico.

Tabla 4.- Condiciones experimentales de depósito.

Área cm <sup>2</sup>	energía mJ	Fluencia J/cm <sup>2</sup>	Temperatura (°C)	Presión (Torr)	λ (nm)	Láser	Material
0.027	86.3	3.19	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.005	9.225	1.84	175	5x10 <sup>-6</sup>	355	Nd:YAG	NaCl
0.027	81.06	3	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.005	9.968	1.99	175	5x10 <sup>-6</sup>	355	ND:YAG	NaCl
0.027	81.1	3	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.035	101.3	2.89	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.035	92.14	2.63	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.035	90.35	2.58	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.035	80.3	2.29	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.035	85.77	2.45	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.035	91.7	2.62	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.0293	85.53	2.91	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.0293	85.53	2.91	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.021	65.23	3.1	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.021	65.57	3.12	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.021	59.71	2.84	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.021	47.2	2.24	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.021	30	1.42	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.021	26.6	1.26	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.021	31.47	1.49	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.021	31.76	1.51	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	NaCl
0.021	34.21	1.62	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	NaCl
0.021	37.5	1.78	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.021	45	2.14	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.021	47.4	2.25	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.021	57.17	2.72	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.021	42.47	2.02	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.021	36.66	1.74	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.021	25.77	1.22	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	NaCl
0.021	32.69	1.55	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.021	28.1	1.33	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	NaCl

0.019	43.44	2.28	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	NaCl
0.042	59.71	1.42	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	NaCl
0.042	50.45	1.20	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	NaCl
0.042	45.05	1.075	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	NaCl
0.037	43.54	1.17	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	NaCl
0.026	69.88	2.68	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.026	43.7	1.68	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	NaCl
0.035	52.09	1.48	175	5x10 <sup>-6</sup>	248	excímero	Ge
0.035	29.82	0.85	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.035	44.46	1.27	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	49.95	1.42	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	43.08	1.23	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	41.14	1.17	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	36.97	1.05	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	32.01	0.91	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	34.81	0.99	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	39.2	1.12	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	43.08	1.23	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	53.05	1.51	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	29.68	0.84	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.035	51.54	1.47	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.035	28.62	0.81	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.035	53.2	1.52	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.013	21.62	1.66	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.011	67.78	6.16	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	prueba
0.025	55.58	2.22	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	Ge
0.001	6	6	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.001	17.71	17.71	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.001	14.86	14.86	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	ZnO
0.001	21.31	21.31	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	ZnO
0.001	37.97	37.97	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	ZnO
0.001	1.78	1.78	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.033	51.51	1.56	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO prueba
0.001	7.33	7.33	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge prueba
0.001	2.36	2.36	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.027	50.29	1.86	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.001	1.5	1.5	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.027	48.48	1.79	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.001	1.79	1.79	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.027	48.37	1.79	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.001	1.099	1.09	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.001	1.261	1.26	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.027	39.68	1.46	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.001	1.325	1.32	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.027	39.35	1.45	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.001	1.57	1.57	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge
0.027	48.31	1.78	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	248	excímero	ZnO
0.001	1.77	1.77	400	2.2x10 <sup>-4</sup>	355	Nd:YAG	Ge

0.027	48.53	1.79	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.64	1.64	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	Nd:YAG	Ge
0.027	48	1.77	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.75	1.75	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	Nd:YAG	Ge
0.027	48.11	1.78	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.804	1.8	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	Nd:YAG	Ge
0.027	48.61	1.8	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.505	1.5	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	ND:YAG	Ge
0.027	48.22	1.78	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.752	1.75	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	ND:YAG	Ge
0.027	48.36	1.79	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.594	1.59	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	ND:YAG	Ge
0.001	1.649	1.64	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	ND:YAG	Ge
0.027	48.59	1.79	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.689	1.68	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	ND:YAG	Ge
0.027	48.26	1.78	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.608	1.60	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	ND:YAG	Ge
0.027	48.94	1.81	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.027	48.3	1.78	400	$2.2 \times 10^{-4}$	248	excímero	ZnO
0.001	1.467	1.46	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	ND:YAG	Ge
0.001	1.694	1.69	400	$2.2 \times 10^{-4}$	355	ND:YAG	Ge

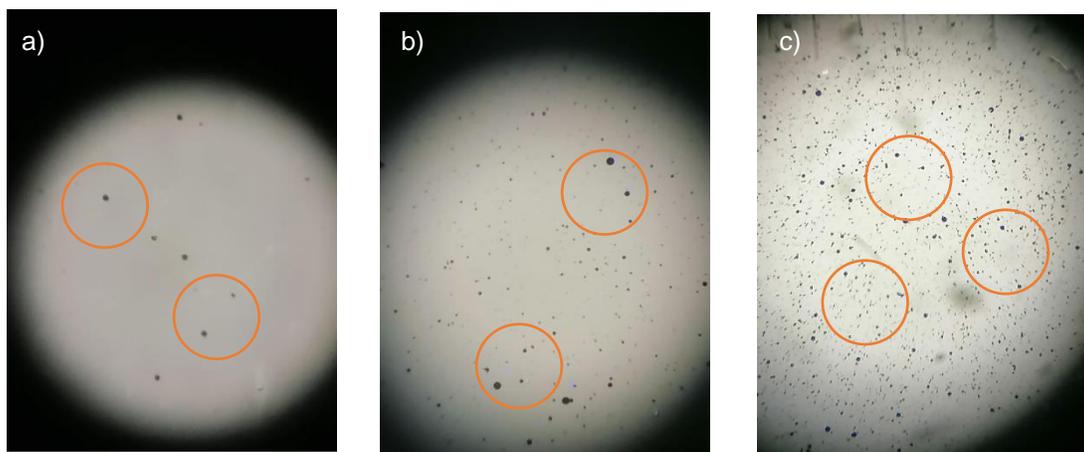


Figura 18.- Fotografía digital de películas de Ge depositadas sobre cuarzo, observadas en el microscopio óptico con un aumento de 10x. a) 1.5 J/cm<sup>2</sup>. b) 1.74 J/cm<sup>2</sup> y c) 2.62 J/cm<sup>2</sup>. Las imágenes muestran que la cantidad observable de splashing disminuye para ciertas condiciones de fluencia.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos. Después de elegir las mejores condiciones se llevaron a cabo depósitos de multicapas, cuyas películas fueron caracterizadas mediante las técnicas de: microscopía electrónica de barrido (SEM), por electrones retrodispersados y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), espectroscopía UV-vis-NIR, y perfilometría óptica. Las bases de estas técnicas se describen en el apéndice.

## 8.1 Resultados del estudio de monocapas de Ge, NaCl y ZnO

Primero se hizo depósito de NaCl y Ge, en la tabla 5 se muestran las condiciones de depósito para monocapas de germanio y de sal.

Tabla 5.- Condiciones de depósito para monocapas de Ge y NaCl.

Área del spot (cm <sup>2</sup> )	Energía (mJ)	$\lambda$ (nm)	Frecuencia de pulso (Hz)	Fluencia (J/cm <sup>2</sup> )	Láser usado	Material	T sustrato (°C)	Presión (Torr)	Tiempo de depósito (min)
0.005	9.225	355	10	1.84	Nd:YAG	NaCl	175	5.5x10 <sup>-6</sup>	10
0.027	81.06	248	10	3	excímero	Ge	175	5.5x10 <sup>-6</sup>	20

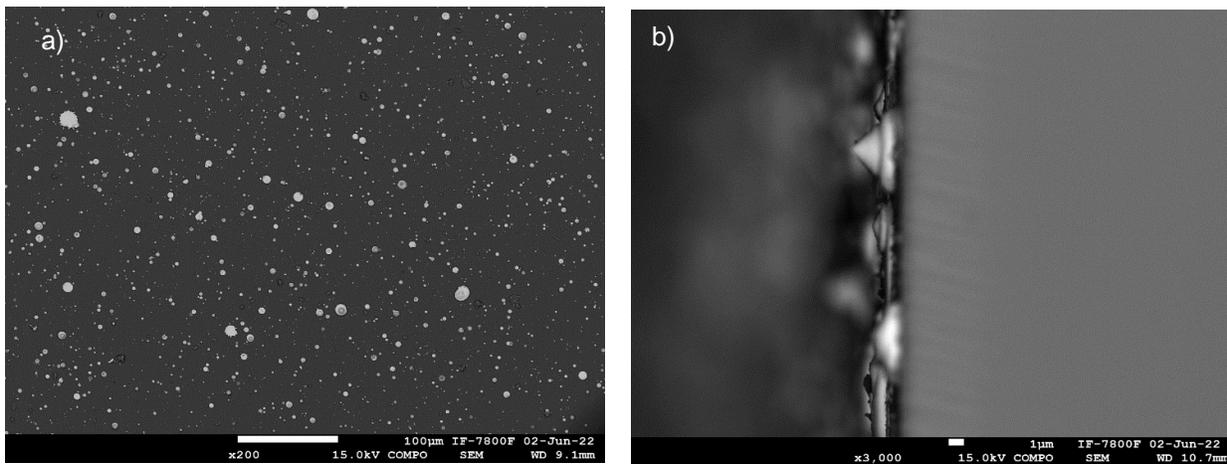


Figura 19.- Microscopía de germanio depositado sobre silicio, a) Vista superficial. Se aprecia el *splashing* con un aumento de x200, 15 kV. b) Vista de un corte transversal, aumento de x3,000 15kV.

En la figura 19a y b se aprecia que no hay depósito de películas delgadas de germanio, pero se depositaron estructuras con una geometría cónica peculiar, estas estructuras son de gran tamaño alcanzando alturas de entre 2 y 3 micras aproximadamente y diámetros de entre 5 y 10 micras.

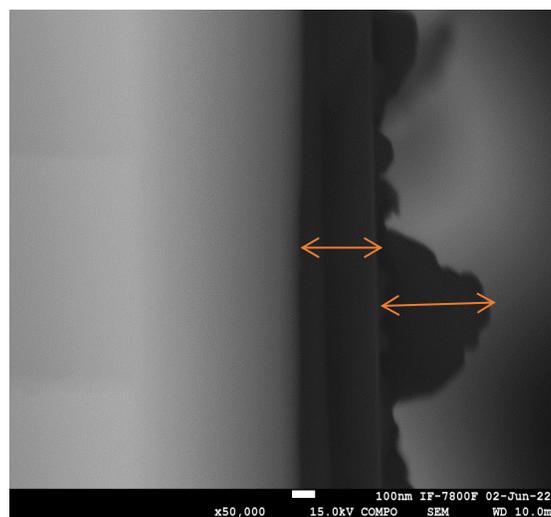


Figura 20.- Microscopía electrónica del depósito de cloruro de sodio sobre silicio. Vista de corte transversal con un aumento de x50,000 y 15kV, se aprecia que hay microestructuras depositadas sobre la superficie.

En la figura 20 se puede apreciar las microestructuras de NaCl depositadas sobre el silicio, estas estructuras tienen altura de 500 nm y diámetro de 630 nm aproximadamente, hay un contraste entre las estructuras de sal y el silicio debido a la diferencia en sus números atómicos.

Posteriormente se cambiaron los parámetros y se hizo depósito de Ge y ZnO a continuación se muestran las microscopias de monocapas de germanio y óxido de zinc crecidos sobre cuarzo.

Tabla 6.- condiciones de depósito para monocapas Ge y ZnO.

Área del spot (cm <sup>2</sup> )	Energía (mJ)	$\lambda$ (nm)	Frecuencia de pulso (Hz)	Fluencia (J/cm <sup>2</sup> )	Láser usado	Material	T sustrato (°C)	Presión (Torr)	Tiempo de depósito (min)
0.035	53.05	248	10	1.51	excímero	Ge	400	2x10 <sup>-4</sup>	30
0.035	29.68	248	10	0.84	excímero	ZnO	400	2x10 <sup>-4</sup>	30

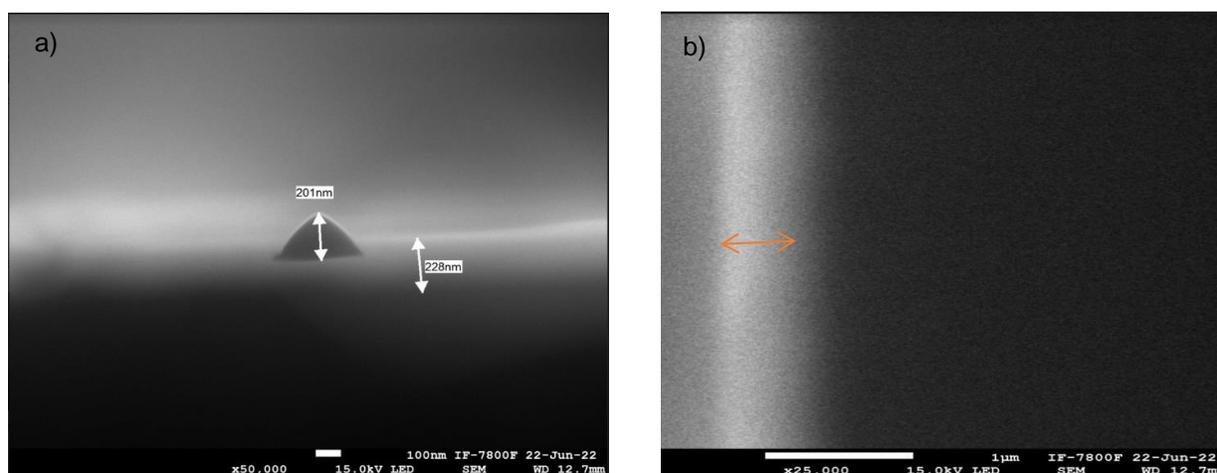


Figura 21.- Microscopia electrónica de monocapas, a) germanio depositado sobre cuarzo. Aumento x50,000, 15kV. b) Óxido de zinc depositado sobre cuarzo, aumento x25,000, 15kV.

En la figura 21a, se observa la presencia de una partícula sobre la capa delgada de Ge, es importante resaltar que el tamaño del *splashing* se ha disminuido en un 90% aproximadamente en comparación a lo mostrado en la figura 19b. También se aprecia una notable disminución en la abundancia de estas estructuras, estas mejoras se atribuyen a la disminución de la fluencia usada, al cambio de la presión en la cámara de vacío y la temperatura del sustrato. Se hizo el cambio en las condiciones debido a que se usaron exitosamente para el depósito del óxido de zinc. Por otra parte, en la figura 21b se aprecia una película de ZnO con un espesor de entre 500 y 600 nm aproximadamente, depositada sobre silicio.

Puesto que se pretende estudiar la viabilidad de usar las películas para dispositivos ópticos la espectroscopía por UV-vis-NIR resulta indispensable. En las gráficas 3a, 3b y 3c se muestra el espectro de reflectancia de películas delgadas de Ge, ZnO y NaCl depositadas sobre cuarzo.

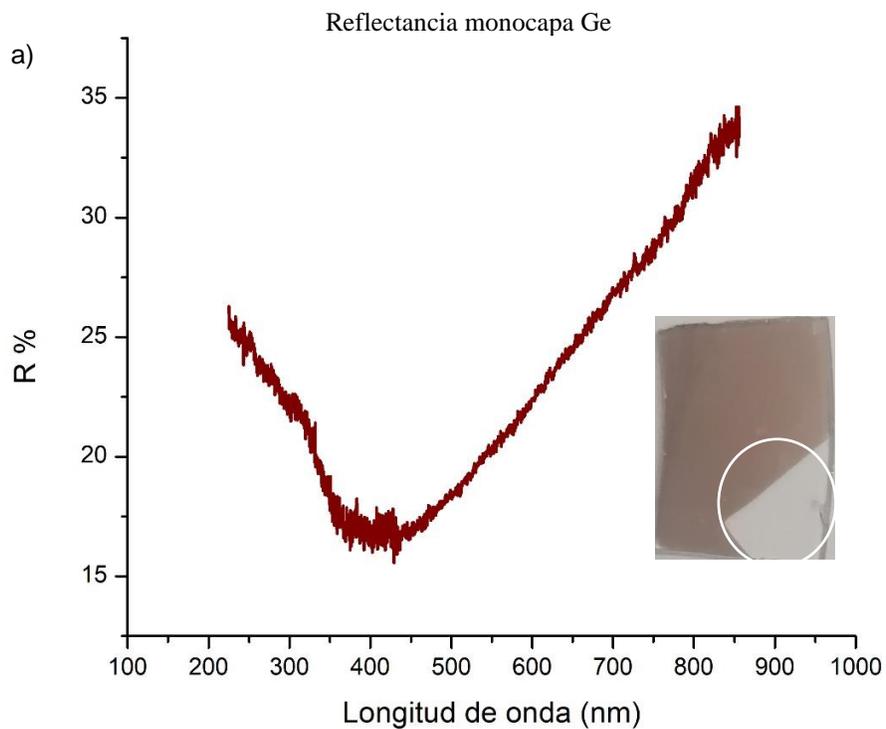


Figura 22a.- Espectros de reflexión de monocapa de Ge, con fotografía digital de la película depositada.

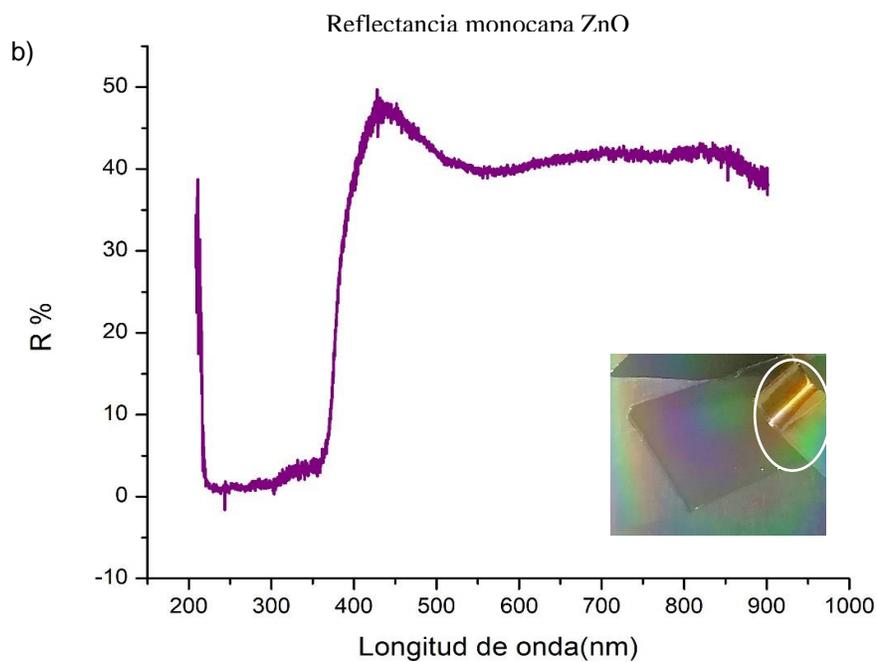


Figura 22b.- Espectros de reflexión de monocapa de ZnO, con fotografía digital de la película depositada.

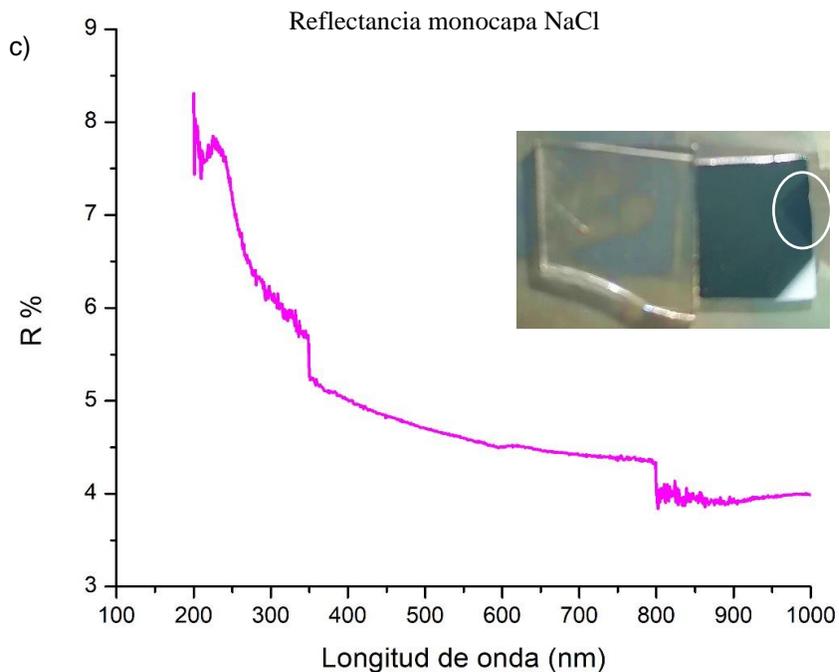


Figura 22c.- Espectros de reflexión de monocapa de NaCl, con fotografía digital de la película depositada.

Los espectros de las monocapas de Ge, ZnO y NaCl mostrados en las figuras 22a, 22b y 22c, tienen una reflexión porcentual que es baja, ya que para Ge alcanza un valor máximo de 35% en 850 nm y tiene una mayor reflectancia en el infrarrojo como se reporta en la literatura[24], pero su reflexión es baja en el visible. El ZnO tiene un máximo de 50% en 450 nm pero tiene baja reflexión entre 220 y 350 nm. Como estamos suponiendo que las películas son muy delgadas y no hay adsorción podemos decir que en ese ancho de banda hay una alta transmisión. El espectro de reflexión para la sal tiene los porcentajes más bajos alcanzando un máximo de 8.3% aproximadamente, esto es debido a que el depósito del NaCl es transparente y con muchas partículas microscópicas. Es interesante tener presentes estos espectros para compararlos con los espectros obtenidos de las multicapas.

Cada gráfica tiene una fotografía de las películas depositadas sobre cuarzo, en a) se aprecia la película de Ge de un color marrón claro, con un círculo se señala el escalón (zona en la que no se deposita película), hecho con el porta sustratos. b) Se muestra la fotografía de una película de ZnO, con un círculo se resalta la pieza del porta sustratos que sujeta al cuarzo y que se usa para hacer un escalón. c) Para el caso del cloruro de sodio se necesitó tomar la fotografía del cuarzo y del silicio después de hacer la película para poder notar el escalón, ya que en el cuarzo no se nota la película de sal porque es transparente.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas con perfilometría óptica de cada monocapa.

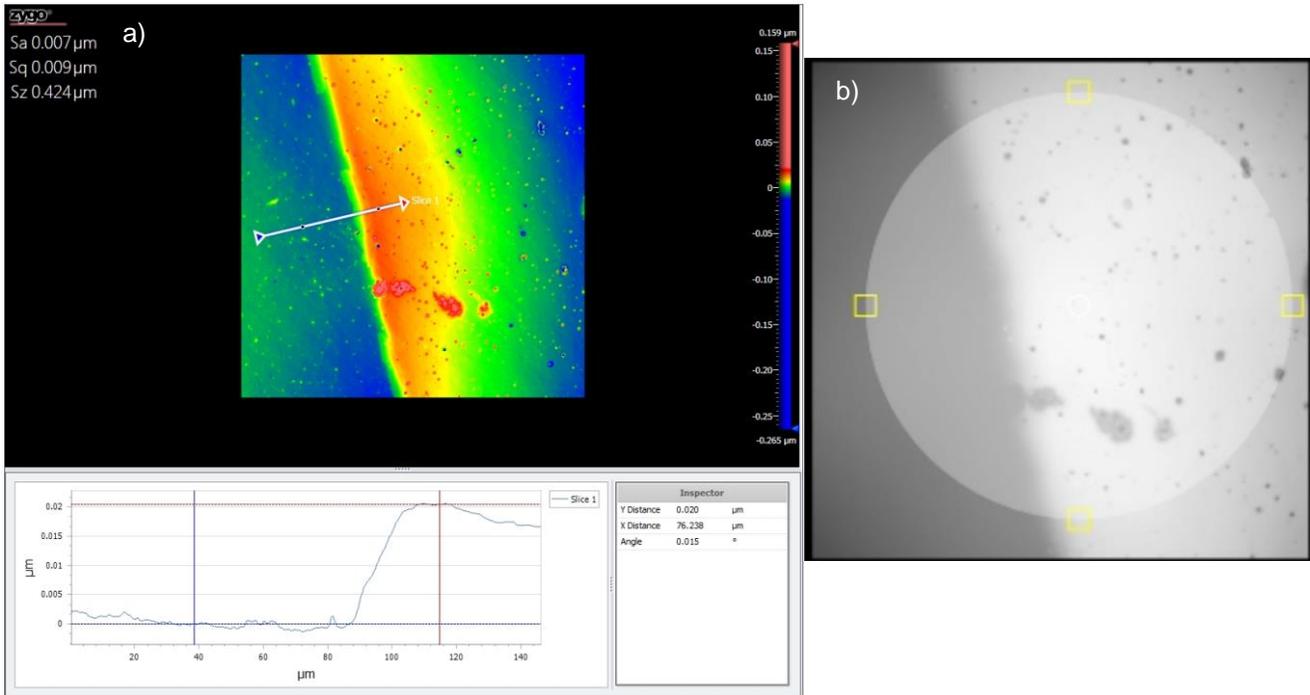


Figura 23.- Perfilometría de germanio depositado sobre cuarzo, se usó un aumento de 50x y un zoom de 1, se aprecia el escalón. a) Con escala de colores se resalta el tamaño del escalón, en la gráfica se aprecia la altura del escalón. b) Fotografía en blanco y negro de la misma zona tomada por el perfilómetro.

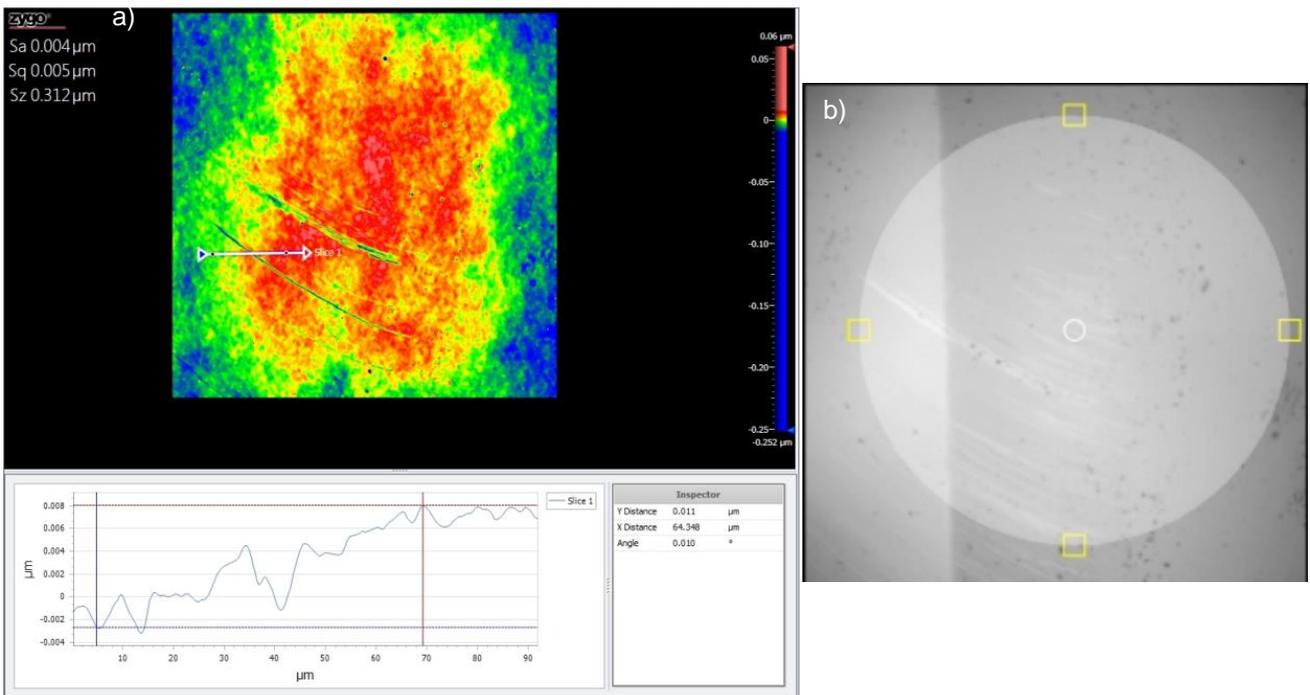


Figura 24.- Perfilometría de ZnO depositado sobre Si, se usó un aumento de 50x y un zoom de 1, se puede apreciar el escalón y que no hay micropartículas. a) Debido a que refleja mucho se saturó el perfilómetro, en la gráfica se aprecia la altura del escalón. b) Fotografía en blanco y negro de la misma zona tomada por el perfilómetro.

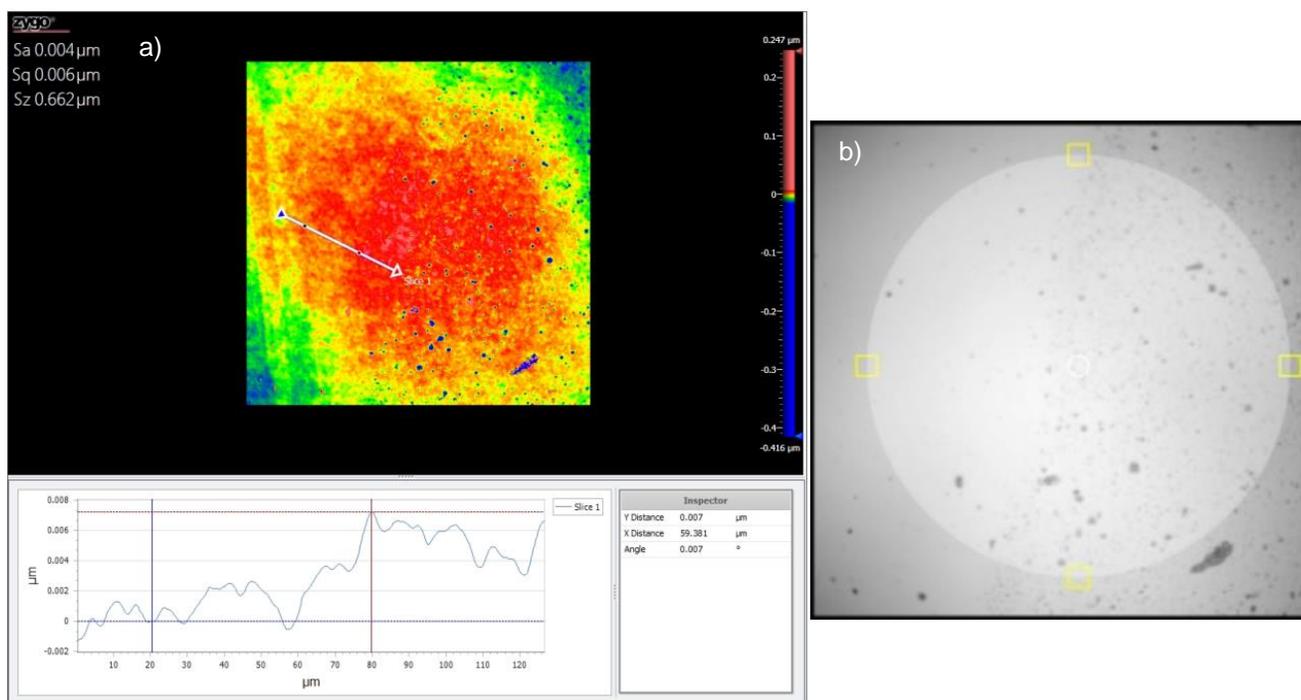


Figura 25.- Perfilometría de NaCl depositado sobre Si, se usó un aumento de 50x y un zoom de 1, se aprecia el escalón. a) Debido a que refleja mucho se saturó el perfilómetro, en la gráfica se aprecia la altura del escalón. b) Fotografía en blanco y negro de la misma zona tomada por el perfilómetro.

Tabla 5.- Con la información obtenida de las figuras 23a, 24a y 25a, se puede hacer la siguiente tabla.

Material	Altura de escalón ( $\mu\text{m}$ )	Fluencia ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	Tiempo de depósito (min)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Presión (Torr)
Ge	0.02	3	30	175	$6 \times 10^{-5}$
ZnO	0.008	0.9	10	400	$2.2 \times 10^{-4}$
NaCl	0.008	1.8	10	175	$6 \times 10^{-5}$

## 8.2 Resultados del estudio de multicapas de Ge/NaCl y Ge/ZnO

A continuación se listan las condiciones de los depósitos de dos ciclos de Ge/NaCl (tabla 6), y se muestran las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido.

Tabla 6.- Condiciones de depósito para multicapas Ge/NaCl, se completaron dos ciclos.

Área del spot ( $\text{cm}^2$ )	Energía (mJ)	Fluencia ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	$\lambda$ (nm)	Frecuencia de pulso (Hz)	Láser usado	Material	T sustrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	Presión (Torr)	Tiempo de depósito (min)
0.005	6.1	1.22	355	10	Nd:YAG	NaCl	175	$5.5 \times 10^{-6}$	20
0.026	69.88	2.68	248	10	excímero	Ge	175	$5.5 \times 10^{-6}$	10
0.005	6.65	1.33	355	10	Nd:YAG	NaCl	175	$5.5 \times 10^{-6}$	20
0.027	81.06	3	248	10	excímero	Ge	175	$5.5 \times 10^{-6}$	10

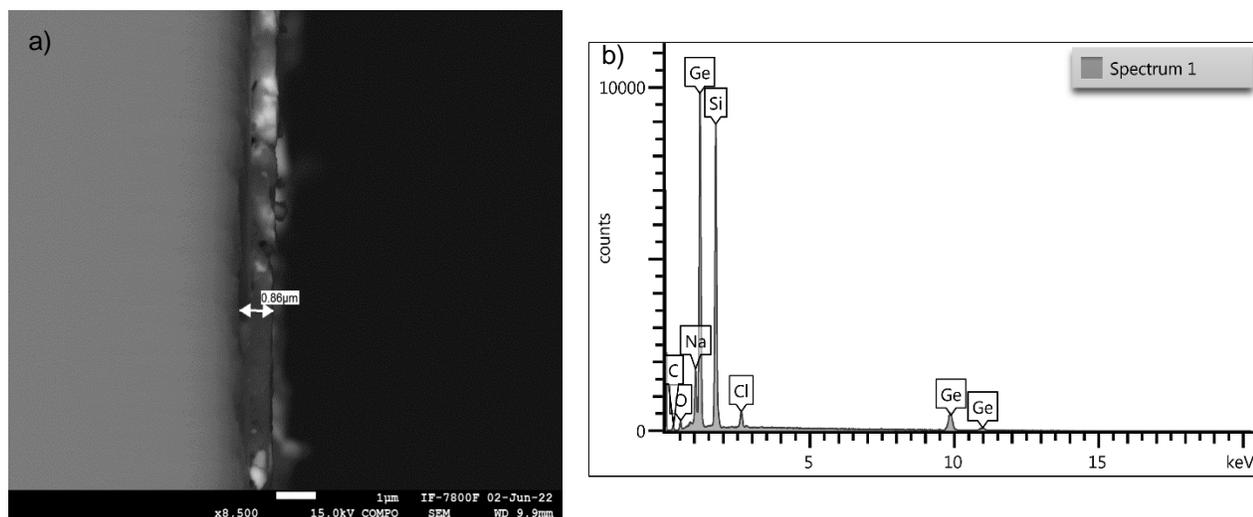


Figura 26.- a) Microscopía electrónica de barrido de un corte transversal del depósito de multicapas Ge/NaCl, aumento de x8,500, 15kV. b) Espectro de EDS hecho sobre la película delgada para corroborar la presencia de germanio y cloruro de sodio.

En la figura 26a se puede apreciar que al hacer multicapas de Ge/NaCl, se obtuvo una película con espesor de 0.86 μm aproximadamente, formada por la combinación de los dos materiales. Es fácil notar que en la película hay un contraste derivado de la diferencia de tamaño atómico entre el germanio, el cloro y el sodio, teniendo Ge en las zonas más iluminadas y NaCl en las más oscuras. Para confirmar la existencia de los elementos mezclados se hizo un estudio por EDS sobre la película y los resultados se muestran en la figura 26b, con lo que se comprobó la presencia de los elementos mencionados. El silicio que aparece se debe al sustrato, hay presencia de carbón porque es necesario recubrir con una capa ligera de C para que la muestra no se sature de electrones.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del estudio de multicapas de Ge/ZnO, las figuras 27 a y b se obtuvieron con microscopía electrónica de barrido de un arreglo de dos ciclos. Se usó el láser excímero para ablacionar al ZnO debido a que no había depósito de película delgada cuando se usaba el Nd:YAG. Por otra parte se notó que al usar el láser Nd:YAG para irradiar al germanio se obtienen películas delgadas con menos *splashing* y el cráter formado en la superficie del blanco es más pequeño.

Tabla 7.- Condiciones de depósito hecho sobre silicio y cuarzo simultáneamente, de multicapas de Ge/ZnO, se completaron dos ciclos.

Área del spot (cm <sup>2</sup> )	Energía (mJ)	Fluencia (J/cm <sup>2</sup> )	λ (nm)	Frecuencia de pulso (Hz)	Láser usado	Material	T sustrato (°C)	Presión (Torr)	Tiempo de depósito (min)
0.001	1.57	1.57	355	10	Nd:YAG	Ge	400	2x10 <sup>-4</sup>	16
0.027	48.31	1.78	248	20	excímero	ZnO	400	2x10 <sup>-4</sup>	8
0.001	1.77	1.77	355	10	Nd:YAG	Ge	400	2x10 <sup>-4</sup>	16
0.027	48.53	1.79	248	20	excímero	ZnO	400	2x10 <sup>-4</sup>	8

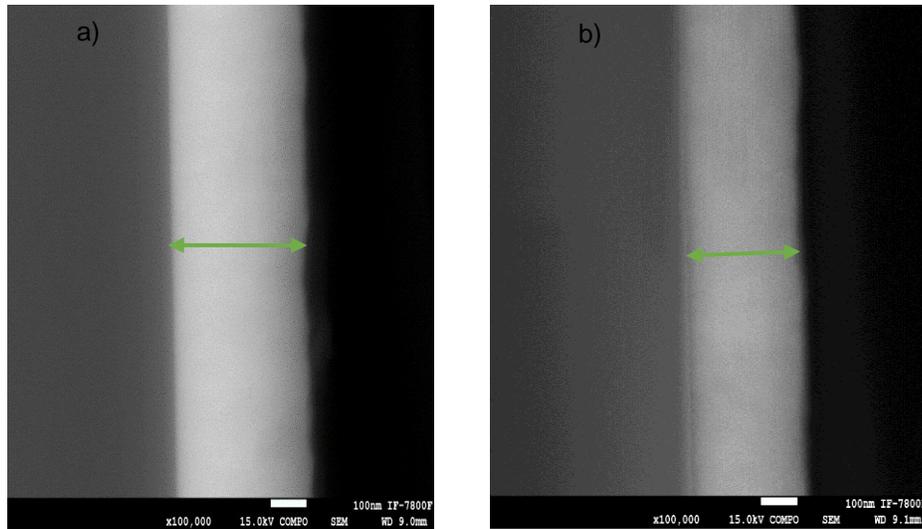


Figura 27.- Microscopía del depósito de multicapas Ge/ZnO, aumento de x100,000, 15kV. a) sustrato de Silicio. b) Sustrato de cuarzo.

En la figura 27 se aprecia la microscopía electrónica de una multicapa Ge/ZnO depositada sobre silicio en 27a y sobre cuarzo en 27b, la parte que brilla más es la multicapa (marcada con una flecha de color verde), no se puede distinguir el contraste entre el Ge y el ZnO debido a que el germanio y el zinc tienen números atómicos muy parecidos (30 para Zn y 32 para Ge), por lo que no hay mucho contraste entre ellos al hacer el estudio por electrones retrodispersados.

Usando la técnica de EDS se hizo un escaneo sobre una línea, se obtuvieron las siguientes gráficas que confirman el depósito del sistema multicapas.

En las figuras 29a, 29b y 29c se muestran los datos adquiridos por los detectores de rayos X del microscopio. Se puede notar que el germanio tiene una presencia que aumenta desde 0.1 hasta 0.15 $\mu\text{m}$  y posteriormente de 0.325 hasta 0.375 $\mu\text{m}$  (figura 29a), cada uno de estos picos se puede sugerir la presencia de una monocapa, en la gráfica 29b se nota que el Zn se encuentra desde 0.15 hasta 0.345 $\mu\text{m}$  y de 0.36 a 0.55 $\mu\text{m}$ , y en la figura 29c se aprecia que el oxígeno tiene un comportamiento muy parecido que el zinc.

Por otra parte, las figuras 31a, 31b y 31c muestran los resultados del estudio de EDS hecho para las multicapas depositadas sobre cuarzo. Se puede notar que no coinciden con la línea de escaneo mostrada en la figura 30, ya que el inicio y final de los depósitos se ve recorrido hacia la derecha, esto ocurre porque el cuarzo es mal conductor de la electricidad, por lo que se carga de electrones desvían al haz primario del microscopio, lo que genera un aparente desplazamiento de la imagen. Se puede notar en la figura 31a que el germanio genera una mayor señal en los sensores desde 0.1 hasta 0.17 $\mu\text{m}$  y desde 0.33 hasta 0.38 $\mu\text{m}$  aproximadamente, en la figura 31b se ve que el Zn tiene mayor presencia desde 0.13 hasta

0.35 $\mu\text{m}$  y desde 0.37 hasta 0.55 $\mu\text{m}$ . Y en 31c se ve que el oxígeno genera mayor señal desde 0.125 hasta 0.37 $\mu\text{m}$  y desde 0.4 hasta 0.525 $\mu\text{m}$ .

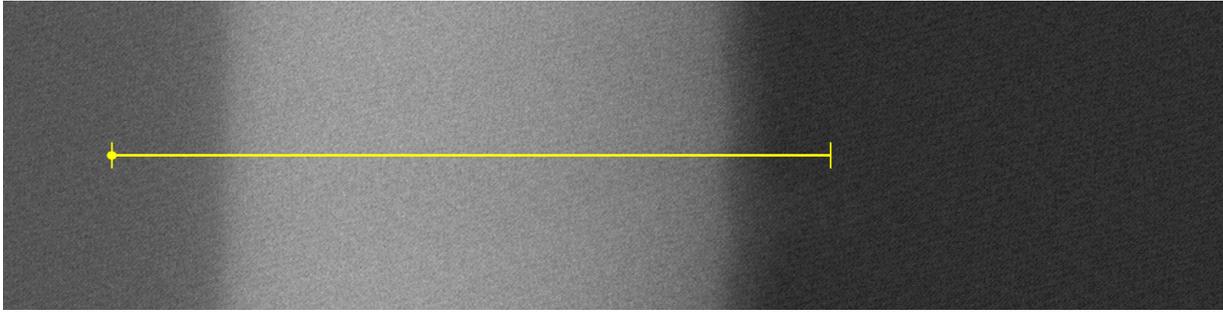


Figura 28.- La sección más clara es la multicapa Ge/ZnO sobre silicio, con la flecha amarilla se muestra la línea de escaneo del EDS.

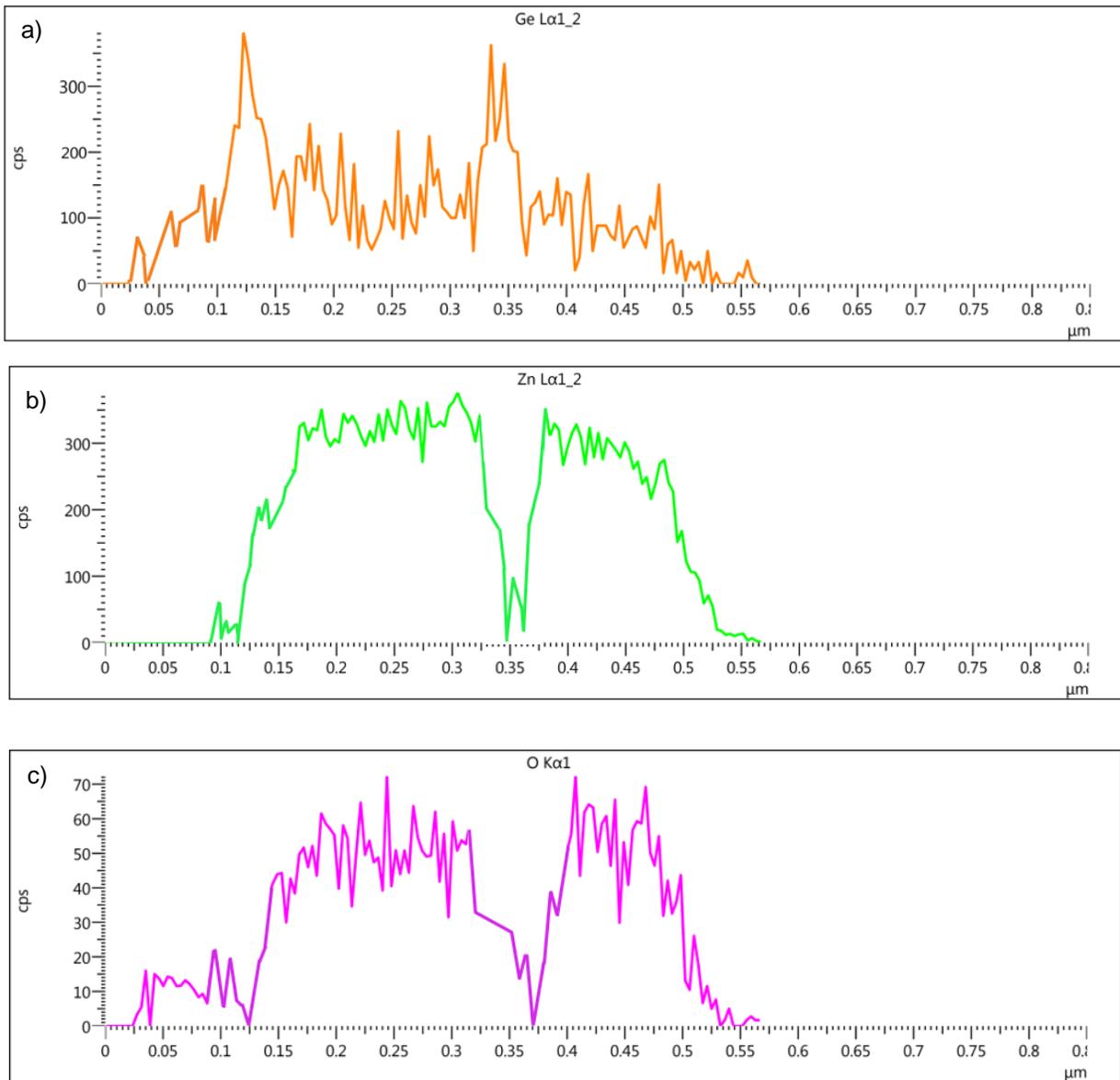


Figura 29.- Resultados del EDS donde se puede apreciar la presencia de a) Germanio, b) Zinc y c) Oxígeno. Hay zonas donde se difunden los materiales entre sí.

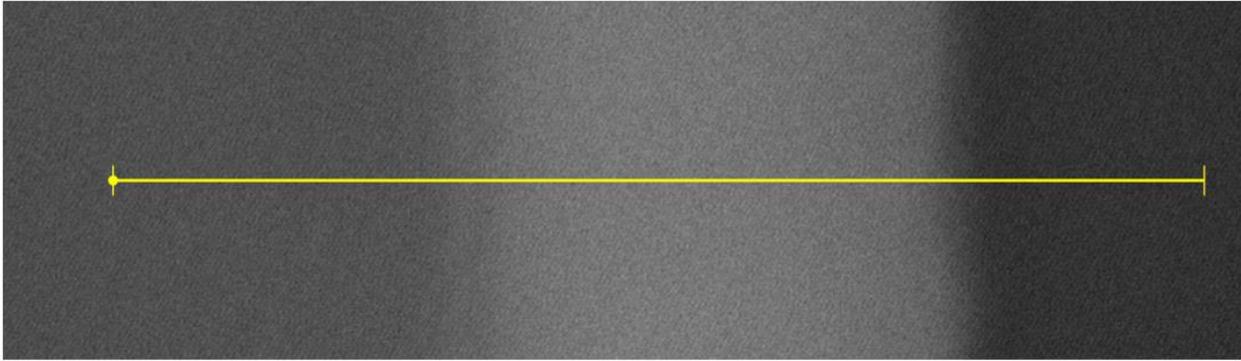


Figura 30.- La sección más clara es la multicapa Ge/ZnO sobre cuarzo, con la flecha amarilla se muestra la línea de escaneo del EDS.

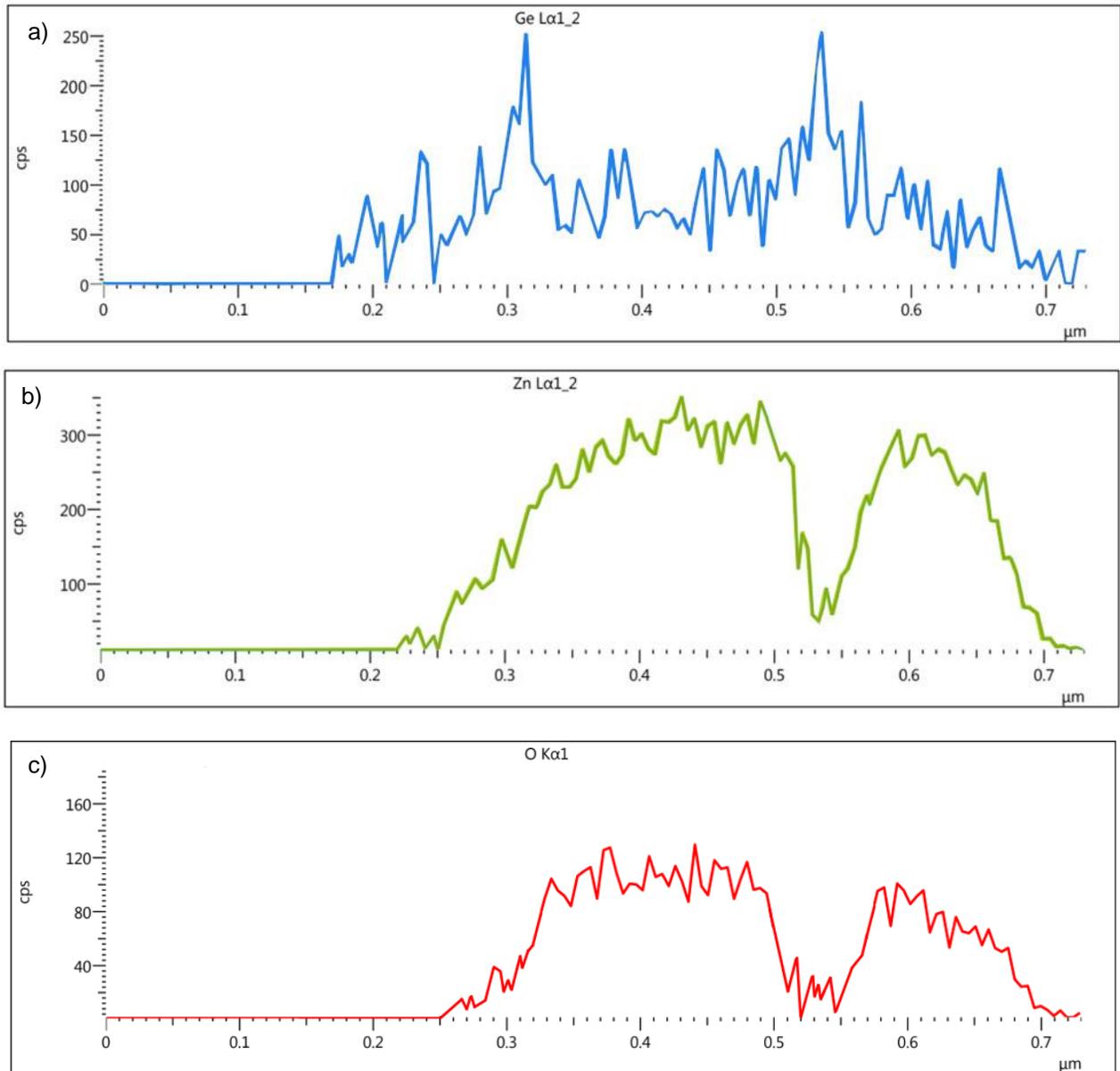


Figura 31.- Resultados del EDS donde se puede apreciar la presencia de a) Germanio, b) Zinc y c) Oxígeno. Hay zonas donde se difunden los materiales entre sí. Se aprecia un desfase.

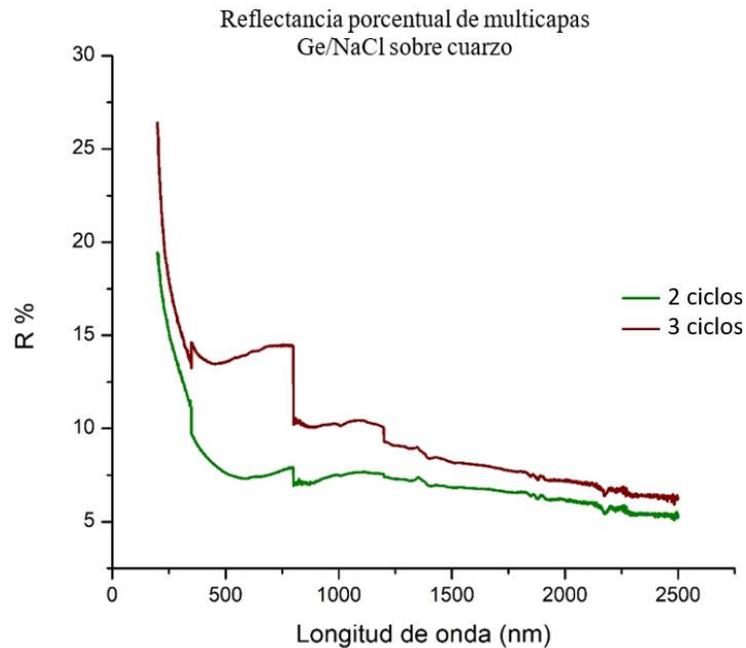


Figura 32.- Reflectancia de multicapas Ge/NaCl sobre cuarzo 1) Para dos ciclos y 2) Para tres ciclos.

Al analizar la figura 32 se observa que debido a la presencia de micropartículas en la superficie de la película y la difusión de la sal y el germanio hay una gran dispersión, no hay un espectro de difracción y la reflectancia es muy baja, aunque aumenta al incrementar la cantidad de ciclos.

En la figura 33 se muestra el comportamiento de la reflectancia para multicapas depositadas sobre silicio. Para dos ciclos la reflectancia es baja, alcanzando valores menores de 20%. Se realizó un depósito de dos ciclos “y medio” que termina en Ge, con la finalidad de tener un defecto generado por tener ciclos incompletos. Esto podría ser de interés para aplicaciones como son los filtros ópticos. Con esta modificación se puede ver que las bandas ópticas (máximos de reflexión), alcanzan valores que duplican los picos de los ciclos que terminan en ZnO, esto es debido al contraste que hay entre los índices de refracción del aire y el germanio, se puede notar que se comporta de manera diferente, ya que hay un pico en la sección del espectro que va desde 370 a 740 aproximadamente, mientras que en esa misma región del espectro hay un valle para el resto de las gráficas.

Se puede apreciar que al aumentar el número de ciclos (bicapas Ge/ZnO), la reflectancia porcentual también aumenta, principalmente en los picos 340, 920, 1150 y 1340 nm. Esto es evidencia de viabilidad del sistema multicapas para hacer dispositivos ópticos como espejos de Bragg, ya que, al aumentar la cantidad de ciclos la reflectancia debería disminuir al tener más material depositado aumentando la adsorción, pero se ve que aumenta la reflectancia debido a que aumenta el fenómeno de interferencia constructiva ocasionado por el contraste de los índices de refracción de los materiales[25].

Por otra parte, la figura 34 ilustra el comportamiento de la reflectancia de 2 y 3 ciclos depositadas sobre cuarzo, se obtienen mayor reflectancia en la zona del infrarrojo y el pico que se encuentra en 340 nm se ve disminuido en comparación a los mismos ciclos depositados

sobre silicio. Este comportamiento se puede asociar con el *splashing* que se ve disminuido en cantidad y en tamaño, pero sigue presente. Al ser partículas pequeñas dispersan más en longitudes de onda cortas, tal como lo establece la ley de dispersión de Rayleigh que se describió en capítulos anteriores.

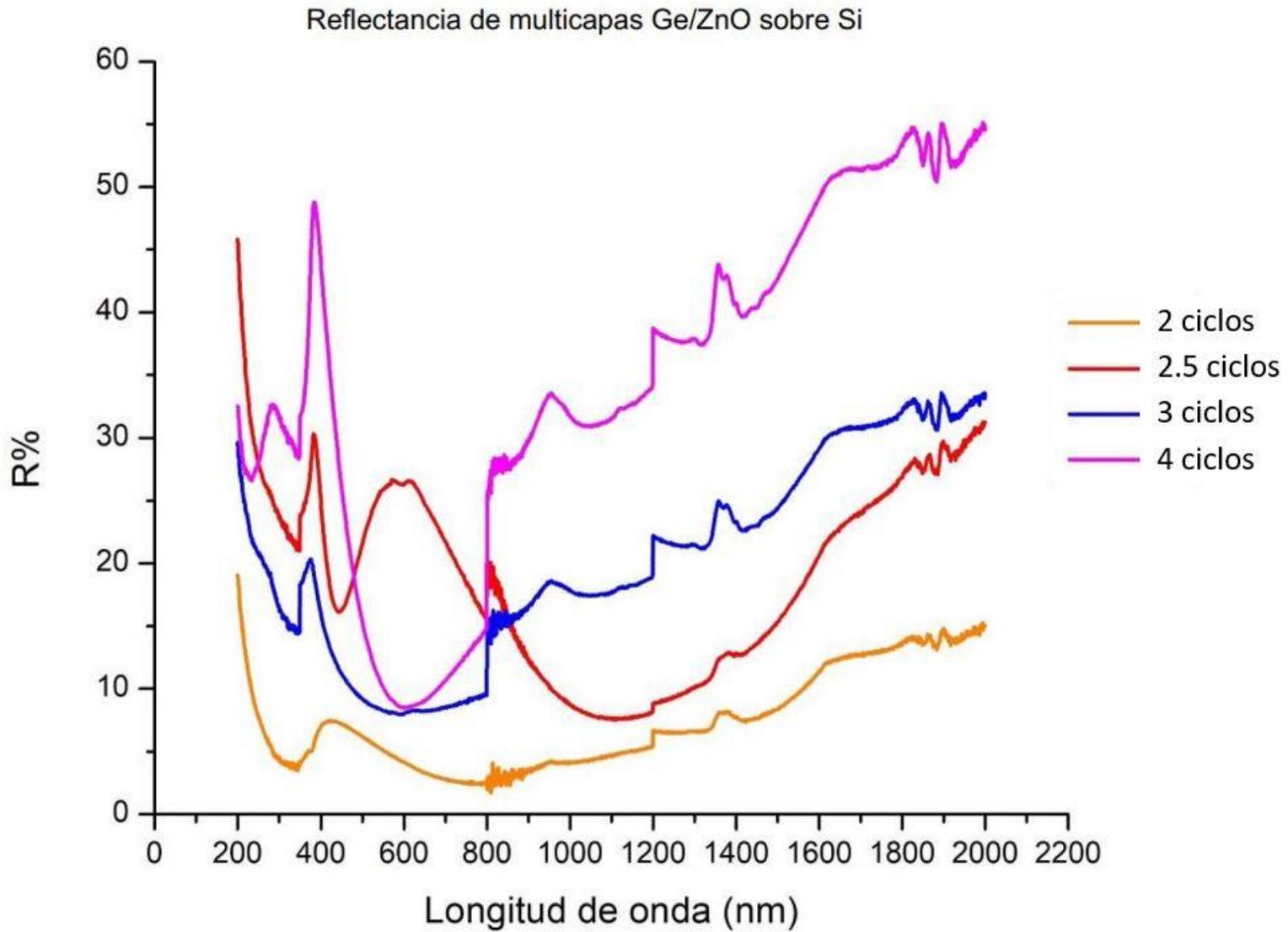


Figura 33.- Espectro de reflectancia para multicapas Ge/ZnO sobre silicio. 1) Dos ciclos. 2) Dos ciclos con defecto (terminando en Ge). 3) Tres ciclos. 4) Cuatro ciclos.

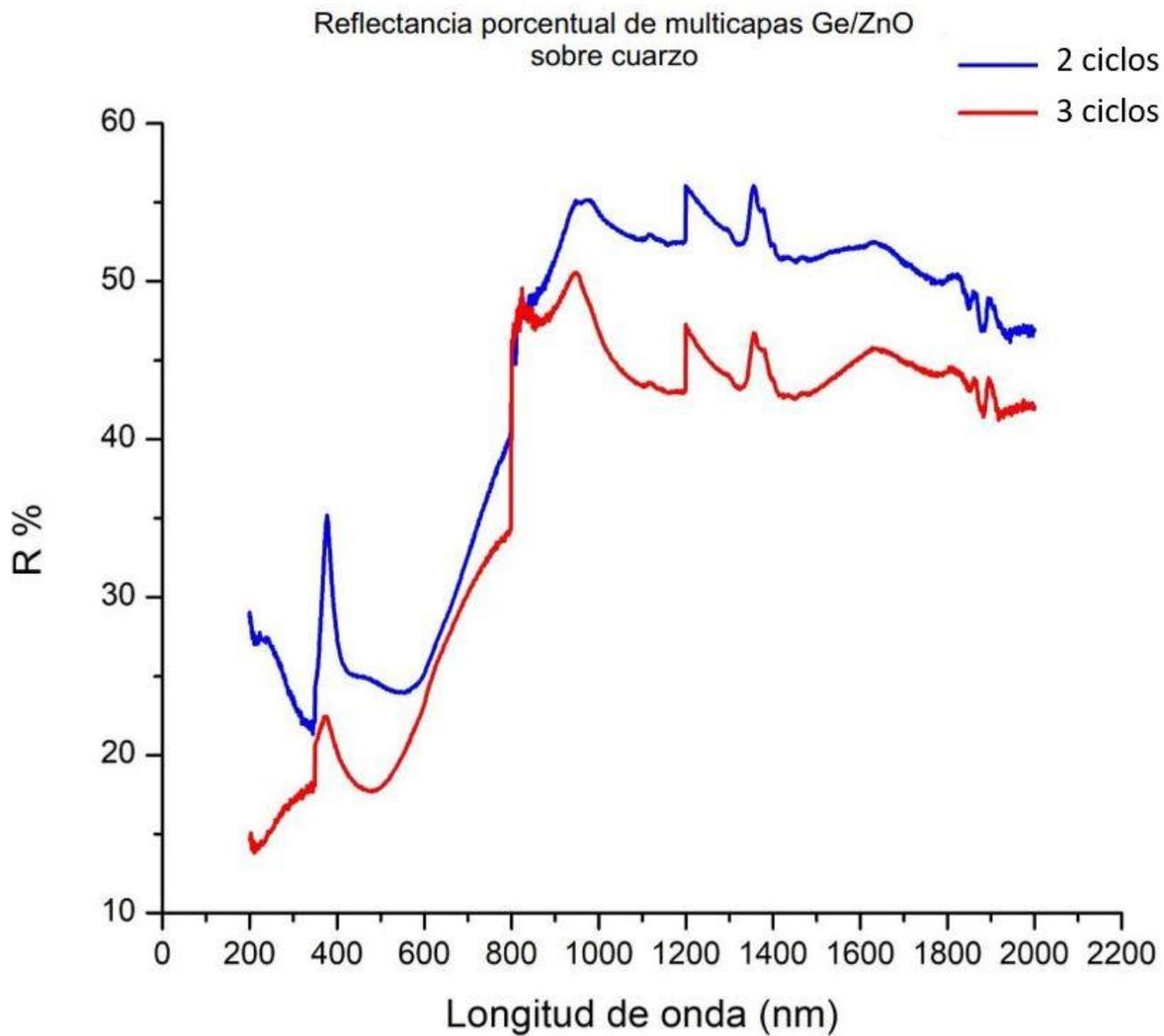


Figura 34.- Reflectancia de multicapas Ge/ZnO sobre cuarzo 1) Dos ciclos y 2) Tres ciclos.

En la figura 35 se muestra la imagen captada con el perfilómetro usando una aumento de x50, y un zoom de x1, con lo que se consigue un área de mapeo de  $166.66 \times 166.66 \mu\text{m}^2$ , en una muestra de Ge/ZnO depositada sobre cuarzo. En los datos reportados a un lado de la imagen se nota que las partículas más altas miden  $0.229 \mu\text{m}$  esto dentro del área de muestreo que es la zona circular centrada en la imagen. Este dato de tamaño de *splashing* coincide con la altura aproximada con SEM (figura 21).

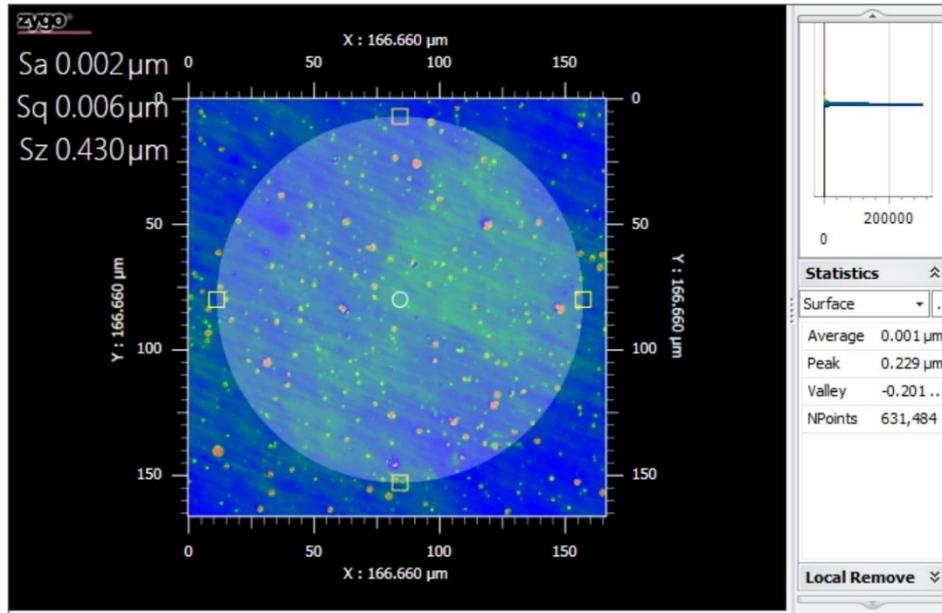


Figura 35.- Resultados obtenidos al observar una multicapa de Ge/ZnO sobre cuarzo usando perfilómetro óptico, amplificación de x50, y un zoom de x1.

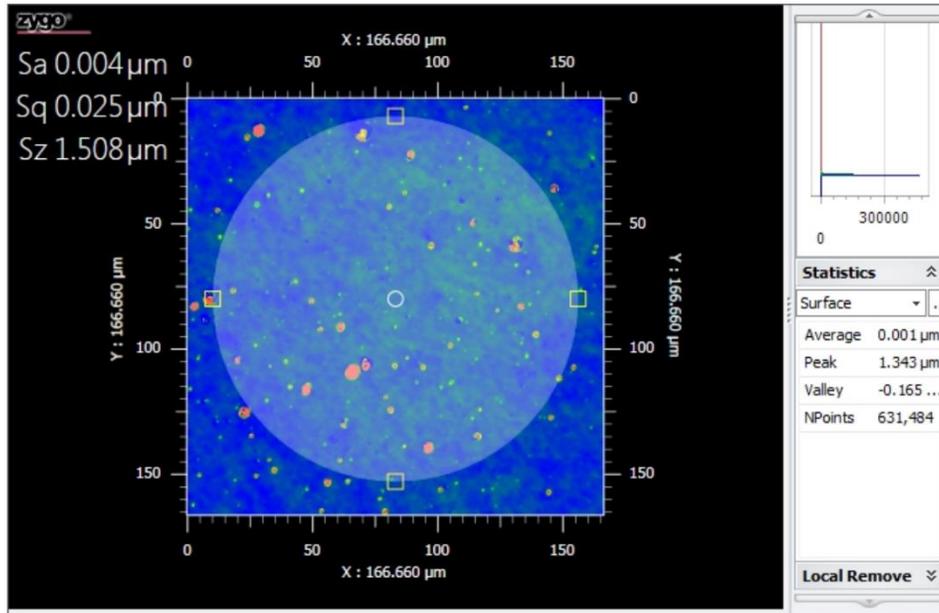


Figura 36.- Resultados obtenidos al observar una multicapa de Ge/ZnO sobre silicio usando perfilómetro óptico, amplificación de x50, y un zoom de x1.

En la figura 36 se muestran la perfilometría óptica de una multicapa de Ge/ZnO depositada sobre silicio, usando la misma amplificación y zoom, para tener la misma área de estudio. Se puede apreciar que en este caso las partículas más altas son 6 veces más grandes en comparación a las partículas depositadas sobre cuarzo.

## 9 Análisis de resultados

Los depósitos de NaCl se realizaron con fluencias de 9, 6 y 5 J/cm<sup>2</sup> en promedio, T=175°C y P=5.5x10<sup>-6</sup> Torr. En las imágenes de microscopía SEM se aprecia la presencia de *splashing* en la superficie del sustrato, debido a que la fluencia es muy alta. A pesar de eso se aprecia el crecimiento de películas delgadas que tienen un espesor de aproximadamente 80 nm en la zona del escalón (medido con perfilometría óptica fig. 25), hasta 200 nm en la zona del central del depósito (medido con SEM fig. 20).

Para el Ge se logró hacer depósito de películas, que están acompañadas por partículas que en un principio tenían dimensiones de entre 2 y 3 micras (fig. 19b), usando las condiciones de: fluencia de 3J/cm<sup>2</sup>, T=175°C y P=5.5x10<sup>-6</sup> Torr. Pero se redujeron hasta 200 nm (fig. 21a), usando fluencia de 1.57 J/cm<sup>2</sup>. T=400°C y P=2.2x10<sup>-4</sup> Torr.

Las películas de ZnO se depositaron sin la presencia de *splashing* notable, debido a que en el laboratorio ya había experiencia trabajando este material. Se usó una fluencia de 1.79 J/cm<sup>2</sup>, T=400°C y P=2.2x10<sup>-4</sup> Torr.

En los espectros de reflectancia de las tres monocapas, se puede ver que para la sal hay baja reflectancia (menor de 8.5%), debido a que las películas son muy transparentes por lo que tiene una alta transmitancia.

El Ge alcanza su valor más alto de reflectancia (35%), en 850 nm, y crece para el infrarrojo. El ZnO, tiene un valor de reflectancia de 50% como máximo en 450 nm.

Los valores tan bajos de reflectancia para las tres monocapas, se asocian a que las películas son muy delgadas y permiten una mayor cantidad de transmitancia.

En cuanto al estudio de multicapas se puede ver en la figura 26a que en el sistema Ge/NaCl se genera una mezcla de los compuestos por lo que no hay presencia de multicapas, esto puede estar relacionado con la alta energía 10.3 J/cm<sup>2</sup> que se usó para irradiar la sal, además que los depósitos se realizaron a alto vacío (P=5x10<sup>-6</sup> Torr), por lo que los átomos y partículas proyectadas por el plasma tienen mayor energía cinética y permean más en el sustrato (capa depositada con anterioridad).

En las figuras 29a, 29b y 29c, se muestran los resultados del análisis por EDS de una multicapa de Ge/ZnO depositada sobre silicio. Se pueden ver zonas alternadas de Ge/ZnO que sugiere la existencia de multicapas. Lo mismo se puede apreciar en las figuras 31a, 31b y 31c que es el estudio por EDS de depósito de multicapas Ge/ZnO sobre cuarzo.

En la figura 33 se muestran los resultados obtenidos con el estudio de espectroscopia de UV-vis para 2, 3, 4 ciclos de Ge/ZnO y 2 ciclos con un defecto (una capa de Ge), se puede apreciar que conforme aumentan los ciclos se tiene una mayor reflectancia y se conserva el patrón de interferencia. La zona del infrarrojo de (800 nm hasta 2100 nm), presenta las reflectividades más altas. Mientras que al agregar un defecto, es decir una capa adicional de germanio se genera un cambio en el patrón de reflectancia con un pico en 600 nm.

En la figura 34 se muestra el espectro de reflexión de 2 y 3 ciclos de Ge/ZnO depositados sobre cuarzo, se aprecia que tienen una mayor reflexión si se comparan con los espectros de los mismos ciclos depositados sobre silicio. Esto se asocia a que el *splashing* en el cuarzo es 90% menor que el *splashing* en silicio.

## 10 Conclusiones

Al disminuir la fluencia con que se irradió al Ge de  $3\text{J}/\text{cm}^2$  a  $1.57\text{J}/\text{cm}^2$  el *splashing* se redujo en tamaño y también disminuyó su presencia notablemente.

Se encontró que las mejores condiciones de depósito (de entre todas las estudiadas), para el sistema Ge/ZnO son  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=2.2 \times 10^{-4}\text{Torr}$ , con fluencia para el Ge de  $1.57\text{J}/\text{cm}^2$  y de  $1.78\text{J}/\text{cm}^2$  para el ZnO.

El sistema Ge/ZnO tiene potencial para hacer dispositivos ópticos como espejos de Bragg, ya que al aumentar la cantidad de ciclos se ve aumentada la reflectancia, conservando un patrón bien definido que consta de un máximo local en 340 nm que aumenta de 7% para dos ciclos a 50% para 4 ciclos, un mínimo local en 600 nm y un punto de inflexión en 800 nm a partir del cual la reflectancia tiende a aumentar, alcanzando valores mayores al 55% en 2000 nm para 4 ciclos. Esto es debido a la interferencia constructiva generada por las reflexiones de cada interfaz.

Se puede concluir que el depósito de multicapas de Ge/ZnO tienen mejores propiedades ópticas cuando se depositan sobre cuarzo, si se quiere tener mayor reflectancia en longitudes de onda grandes (mayores de 800 nm) ya que alcanza una reflectancia mayor al 50% con dos ciclos, esto se debe a que crecen menos partículas sobre la superficie de las películas y son más pequeñas. Pero si se hace el depósito de las películas sobre silicio, se tiene mejor reflectancia en longitudes de onda cortas, alcanzando valores de 50% en la longitud de onda de 400 nm con 4 ciclos.

## 11 Trabajos futuros

Se propone la elaboración un sistema de multicapas con buenas propiedades ópticas hecho de Ge/ZnO, controlando adecuadamente el espesor de las películas depositadas, también se propone hacer los depósitos en una atmósfera de gas inerte para disminuir la energía de las partículas, con la finalidad de evitar la difusión del óxido de zinc en el germanio y viceversa.

También se propone el estudio de los posibles usos de las nanoestructuras de germanio depositadas por PLD, debido a la geometría tan compleja que tienen.

Se propone el estudio de las características y posibles aplicaciones de germanio mezclado con cloruro de sodio debido a sus características, también se propone estudiar la posibilidad de depositar películas de Ge y de NaCl.

## Apéndice A

### A1 Métodos de caracterización

A continuación se describirán de forma muy superficial las técnicas utilizadas para la caracterización de las monocapas y las multicapas de los materiales depositados.

#### Difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos x incide sobre un átomo pueden ocurrir dos fenómenos, 1) se puede dar la eyección de un electrón debida a la absorción del haz o 2) el haz puede ser dispersado. En esta técnica de análisis resulta interesante la dispersión de los rayos, vamos a considerar al proceso de dispersión desde un punto de vista clásico.

Si los rayos X se hacen incidir en la superficie de un cristal con un ángulo determinado, una parte de los rayos será dispersado por la primera capa de átomos, y el resto penetrará en la muestra donde se topará una capa de átomos y ocurrirá el mismo fenómeno y así sucesivamente en cada capa de átomos. Las dispersiones que se dan en los planos son en todas las direcciones, como lo átomos están distribuidos con una distribución regular dentro de un cristal se darán interferencias destructivas o constructivas entre los haces dispersados. Bragg ideó la teoría de que los átomos en un cristal están arreglados en familias de planos paralelos, que se encuentran separados por una distancia  $d$ . Para tener una interferencia adecuada se necesita que la longitud de onda mida dos veces la distancia entre planos figura a1. La interferencia constructiva se da si la longitud de onda se aproxima al valor de  $2d$ . Esto quiere decir que el camino entre los rayos incidentes y dispersados debe diferir en un número entero  $n$  de longitudes de onda.

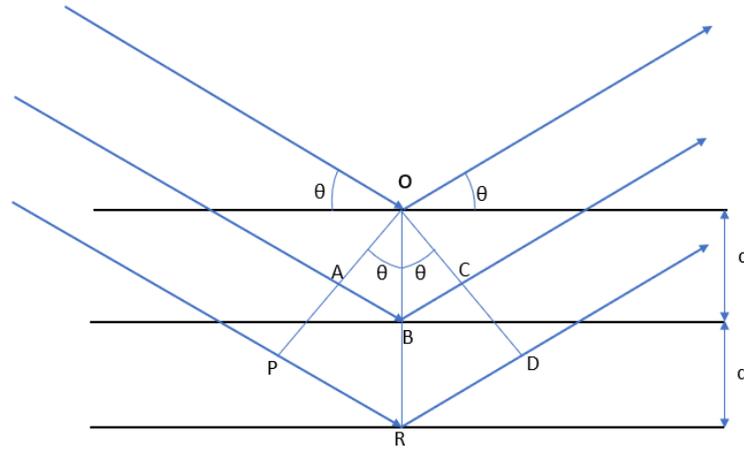


Figura a1.- Representación esquemática de la interacción de los rayos x con los planos de un cristal.

En la figura a1 podemos ver por geometría que:

$$AB + BC = n(\lambda)$$

$$AB = BC = d \text{sen}(\theta)$$

$$2d \text{sen}(\theta) = n\lambda \quad \text{ec.a1}$$

La ecuación a1 se conoce como ley de Bragg que nos permite conocer la distancia entre los planos en función del ángulo de incidencia y la longitud de onda. Para el caso de una estructura hexagonal la distancia entre planos depende de los índices de Miller y el parámetro de red, y está dada por la siguiente ecuación:

$$d = \frac{ac}{\left(\frac{3}{4}(h^2+hk+k^2)c^2+l^2a^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{ec.a2}$$

$a$  y  $c$  son parámetros de red

$h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller.

Combinando la ecuación a1 y a2 se tiene la ecuación a3.

$$\text{sen}^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}l^2 \quad \text{ec.a3}$$

Con la difracción de rayos X se puede acceder a información como la composición de la muestra, las fases cristalógraficas, tamaño de grano, tensión en la red, fronteras de grano y más,

## A2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La necesidad de ver cosas pequeñas detalladamente se cubrió con la creación e los microscopios ópticos, en estos dispositivos la luz visible pasa por un conjunto de lentes. La resolución está limitada por la longitud de onda de la luz que emite el objeto a observar, en el mejor de los casos es la longitud de onda de la luz violeta ( $\lambda=400$  nm), para superar esta limitante se usa radiación con longitud de onda más corta que la de la luz violeta.

En 1935 se desarrollaron las bases de los microscopios electrónicos por Knoll y Ruska. Para el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) se dieron desarrollos rápidos al grado que en 1939 se logró construir el primer TEM por Siemens y Halske, en cambio el primer microscopio de barrido (SEM por sus siglas en inglés), se construyó hasta el año de 1965.

Las bases teóricas del uso de electrones para la microscopía electrónica se desarrollaron en 1924 cuando De Broglie demostró que un haz de electrones que se desplaza con una velocidad alta posee una longitud de onda asociada que se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{ec.a4}$$

$\lambda$  es la longitud de onda.

$h$  es la constante de Plank.

$m$  es la masa de la partícula.

$v$  la velocidad.

Cuando un haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial  $P$  la energía cinética que obtiene es

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = eP \quad \text{ec.a5}$$

$E_c$  es la energía cinética

$m$  es la masa del electrón,

$v$  la velocidad.

$e$  la carga del electrón.

$P$  el potencial eléctrico.

Despejando la velocidad para sustituirla en la longitud de donde se obtiene:

$$\lambda = \frac{h}{(2ePm)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{ec.a6}$$

Sustituyendo las constantes

$h=6.624 \times 10^{-34}$  J/seg,  $m=9.1 \times 10^{-31}$  kg,  $e=1.6 \times 10^{-19}$  C se tiene que:

$$\lambda = 0.1 \left( \frac{150}{P} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ec.a7}$$

Se puede notar que la longitud de onda depende del potencial eléctrico con el que se aceleran los electrones. Por ejemplo, si se usa un voltaje de 60,000 V se tiene una longitud de onda de 0.005 nm, que es  $10^5$  veces menor que cuando se usa luz visible. Hay más parámetros de los que depende la resolución de un SEM, como son: La aberración esférica de las lentes electromagnéticas, la distancia focal de las lentes, la profundidad del campo, el brillo, entre otras.

Los microscopios electrónicos están constituidos por una fuente de electrones o “cañón” de electrones, esta fuente de electrones es un cátodo de tungsteno, que está en lo más alto de una torre la cual tiene que estar al vacío ( $10^{-7}$ Torr). Se usa esta presión para que los electrones no tengan obstáculos con que interactuar y tengan un camino libre medio muy largo. El haz de electrones pasa a través de un conjunto de lentes electromagnéticas (condensadores y objetivos), que tiene la función de enfocar los electrones, y el haz pasa de tener un diámetro transversal de entre 25,000 a 50,000 nm a sólo 10 nm, que se puede considerar casi puntual. El haz puntual se desplaza sobre la superficie de la muestra, para ello se emplea un sistema de bobinas de barrido Figura a2.

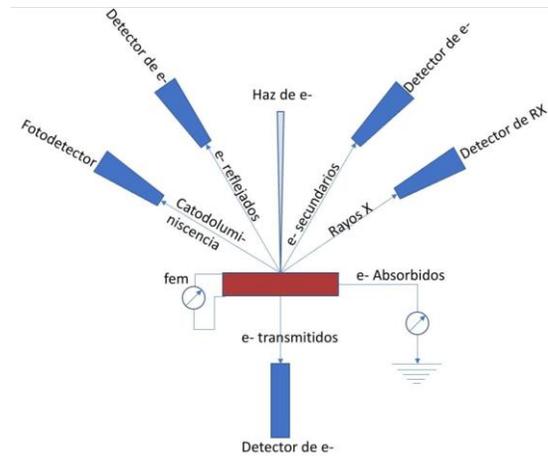
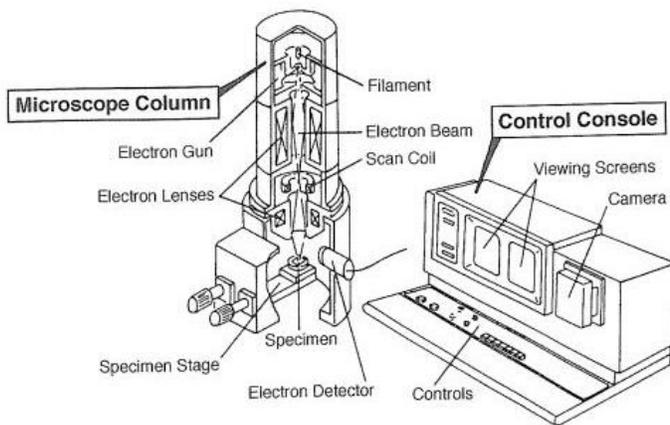


Figura a2.- a) diagrama de un sistema de SEM en el que se pueden apreciar la torre de electrones y la consola de control, b) Esquema de detectores usados en un SEM convencional.

### Interacción del haz de electrones con la muestra

A los electrones que inciden en la muestra se les conoce como electrones primarios, cuando estos electrones impactan con la muestra, tienen diferentes tipos de interacciones con el material, lo que genera varias señales de las cuales obtenemos la información necesaria.

Pueden generar señales electromagnéticas como son rayos X, o catodoluminiscencia, también se generan electrones que pueden ser electrones reflejados, secundarios, transmitidos y absorbidos que genera señal. En el caso de que la muestra sea un semiconductor puede haber señal debida a una fuerza electromotriz (fem). Por lo general las señales que resultan más interesantes son las que se generan por electrones y son las que se van a describir a continuación.

Cuando los electrones primarios inciden en la muestra van perdiendo energía y se distribuyen dentro de la misma, dispersándose en diferentes ángulos. Una parte de esos  $e^-$  pueden emerger de la muestra en una trayectoria casi opuesta a la del haz incidente, estos se conocen como electrones retrodispersados (BE), otros electrones primarios pueden bombardear a los átomos de la muestra generando electrones secundarios (SE1), y los electrones retrodispersados también pueden liberar electrones secundarios al chocar sobre átomos de la muestra los cuales son también electrones secundarios (SE2), estos electrones secundarios tiene menor energía que los retrodispersados y los primarios. Por otra parte, hay electrones que al interactuar con la muestra se quedan dentro de ella, éstos son los electrones absorbidos,

y hay electrones que tienen la energía suficiente para poder atravesar la muestra los cuales se conocen como electrones transmitidos y son usados para TEM.

Se ha observado la existencia de un volumen de interacción, que depende de la energía del haz y el número atómico promedio de la muestra, sí ( $Z$ ) es grande y la energía del haz es baja los electrones primarios tendrán menor penetración y viceversa. Considerando esto y en base a observaciones experimentales se puede afirmar que *“la profundidad desde la que puede ser emitida la señal por los e- secundarios es de 50 nm, de 100 nm a 1  $\mu$  para los retrodispersados y de 500 nm a 5  $\mu$  para los rayos X”* [26].

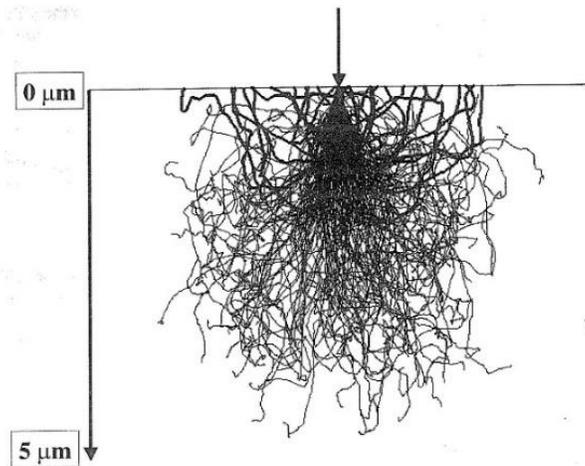


Figura a3.- Volumen de interacción simulado con el modelo de Monte Carlos para un haz de electrones de 20KeV incidiendo sobre una superficie de silicio[27].

Una vez que los electrones secundarios son creados en la superficie de la muestra, son captados por un detector que los hace incidir sobre un centellador en el que cada electrón origina varios fotones. Los fotones son llevados por un cañón de luz hasta un fotomultiplicador, donde se generan fotoelectrones, estos pasan a través de diversos dinodos con diferencias de potencial creciente para generar una gran cantidad de electrones por el efecto cascada, con lo que se obtiene una amplificación de la corriente de electrones secundarios. Esa corriente amplificada pasa por un osciloscopio de rayos catódicos para formar la imagen. Se crea una correspondencia uno a uno entre el punto examinado de la muestra y un punto en la imagen obtenida.

Los detectores son una parte importante del sistema, algunas de las características que deben de cumplir para garantizar el funcionamiento óptimo del equipo son:

- a) Alta sensibilidad, ya que deben percibir señales de entre pico a nanoamperes.

- b) Alta frecuencia, el detector debe responder a cambios en la señal espontáneos de la señal, que son función del barrido, se forman  $10^5$  pixeles por segundo, por lo que se requiere de un detector con frecuencia de 1MHz.
- c) Amplitud dinámica, Para una serie de condiciones dadas la señal a ser detectada puede cambiar entre dos en magnitudes de 100:1 o más, el detector debe ser capaz de trabajar en este rango sin perder linealidad.
- d) Eficiencia, la señal puede ser más débil en unas zonas que en otras, la eficiencia del detectó es el factor limitante de sistema y por lo tanto de la calidad final del sistema.
- e) Tamaño físico, para tener una alta resolución, la distancia de trabajo debe ser muy pequeña, lo que condiciona el tipo de detector a utilizar.
- f) Los detectores deben de ser estables ante los cambios de presión que se generan al abrir y cerrar la cámara del porta-muestras.

Los electrones secundarios y retrodispersados salen de la superficie de la muestra con una distribución cosenoidal respecto a la normal de la superficie, ambos salen en las mismas proporciones en condiciones normales. A pesar de eso los SE son los que se emplean con más frecuencia para hacer las imágenes, ya que su energía (aproximadamente 4 eV) es menor que la de los BE, y son más fáciles de desviar hacia el colector con campos eléctricos o magnéticos. Los detectores convencionalmente se ubican en la cámara porta-muestras bajo de las lentes, otro arreglo más eficiente usa el campo magnético de la lente para recoger los electrones y generar la señal. Este arreglo mejora algunas dificultades que el mencionado anteriormente y mejora la señal cuando se trabaja en alta resolución.

Es importante hablar de los contrastes entre zonas iluminadas y oscuras de la imagen y cuál es su razón de ser, ya que esto ayuda a interpretar de manera adecuada los resultados obtenidos. Este contraste puede ser originado por electrones retrodispersados y secundarios y es importante saber distinguirlos, debido a que los  $e^-$  secundarios siguen trayectorias curvas hasta llegar al detector, por lo que parecerá que la imagen es iluminada desde todos los ángulos, mientras que los  $e^-$  retrodispersados tienen una trayectoria recta por lo que parecerá que la muestra es iluminada desde un punto. El contraste en la imagen que se genera por los electrones retrodispersados se debe principalmente al número atómico promedio de la muestra y a la morfología de la superficie. Mientras que el contraste debido electrones secundarios se

debe principalmente al Z promedio de la muestra, a la morfología de la superficie, también puede generarse contraste debido a contaminación producida por electrones retrodispersados que al salir de la muestra chocan con átomos del material generando electrones secundarios SE2, cargas distribuidas de manera irregular en la superficie de la muestra.

Otra de las señales que resulta ser muy útil es la generada por los electrones retrodispersados (*backscattered electron BSE*), estos tienen energías altas ( $>50\text{eV}$ ), por lo que salen de mayor profundidad de la muestra. Se generan cuando un electrón primario interactúa con el núcleo de un átomo de manera elástica, por lo que rebota hacia afuera sin perder energía. A diferencia de los electrones secundarios, la señal de los electrones retrodispersados no lleva tanta resolución por lo que no puede proporcionar información de la topografía de la muestra, pero sí ofrece información de la composición química, ya que si se tiene un elemento con número atómico mayor los electrones primarios rebotarán más, generando mayor cantidad de electrones retrodispersados que un elemento pequeño, dando como resultado contraste en las imágenes con zonas iluminadas donde hay átomos grandes y zonas poco iluminadas donde hay átomos pequeños.

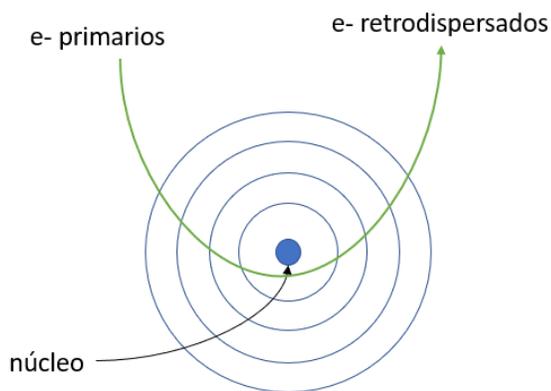


Figura a4.- Diagrama esquemático de un átomo usado para representar la interacción de los electrones primarios que generan a los electrones retrodispersados.

Otra de las técnicas de análisis que resulta interesante en la microscopía electrónica de barrido es la técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos X. Sus bases están fundamentadas en que la estructura de cada elemento químico es diferente y al ser excitado por electrones cada uno emite un patrón característico de rayos X. Estos rayos tienen una energía y longitud de onda asociadas, si el detector está diseñado para medir la energía la técnica es EDS, pero si el detector mide la longitud de la onda entonces el estudio se llama espectrometría por dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS). Se usa para conocer la

composición química de una muestra que pueden ser partículas pequeñas, una muestra heterogénea o en películas delgadas depositadas sobre sustratos, ya que se puede hacer un escaneo en un punto, sobre una línea o en un área de mapeo.

Puede analizar elementos químicos con Z mayor al del berilio, con concentración mínima detectable de entre 0.1% a 1% para elementos de número atómico grande y de 5% a 10% para elementos ligeros como el B, C, N, O y F[28]. Usa detectores de Si-Li conectado a una varilla acoplada a un tanque nitrógeno líquido.

### A3 Espectroscopia UV-vis-NIR

Las bases de esta técnica de caracterización se describieron en el capítulo 2 donde se explica la interacción de la luz con la materia. Esto es porque los equipos de UV-vis-NIR hacen incidir luz de diferentes longitudes de onda sobre la muestra que puede ser sólida o líquida y dependiendo del tipo de estudio analizan el tipo de interacción que hay entre la luz y el material. Pueden estudiar la luz que pasa a través de la muestra y así conocer la transmitancia o analizar la luz que es reflejada en la superficie para hacer un estudio de reflectancia, ambas porcentuales.

Los espectros generalmente están formados por los datos de absorción, reflexión o transmisión respecto a la longitud de onda. Los aparatos diseñados para estos estudios son los siguientes:

- Fotómetro. Proporciona la relación, o alguna función de la relación entre la radiación de dos haces electromagnéticos. Utilizan filtros como monocromadores.
- Espectrómetro. Tiene un monocromador con el que se llevan a cabo mediciones de un intervalo espectral, la calidad de la detección depende del poder de radiación de la luz. Utiliza rejillas difractoras o prismas para dispersar la luz.
- Espectrofotómetro. Es un espectrómetro que tiene un accesorio que proporciona la relación o la función de la relación del poder de radiación de dos haces, con respecto a la longitud de onda espectral. Utiliza rejillas dispersoras o prismas para dispersar la luz.

Están compuestos por 7 partes que son:

- Fuente de luz (lámparas). Usualmente son de deuterio, mercurio o xenón para el UV y de tungsteno para el visible.
- Lentes. Se tienen que usar lentes de cuarzo para evitar absorción de la radiación UV.

- Monocromador.
- Celda porta-muestra.
- Detector. Suelen usarse fibras de vidrio para transportar la señal hasta el detector.
- Amplificador.
- Sistema de registro[29].

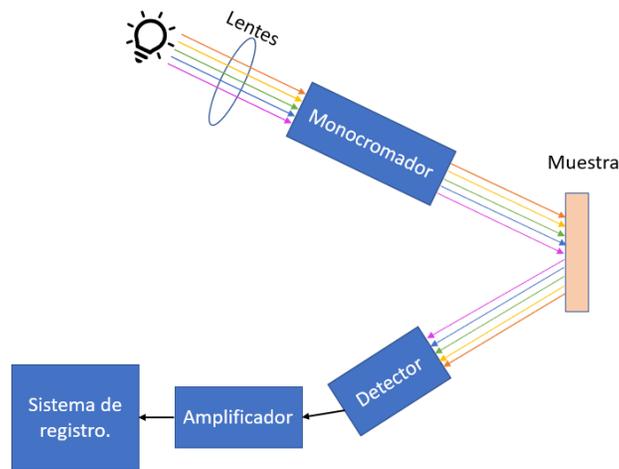


Figura a5.- Diagrama esquemático de un sistema de UV-vis por reflexión.

## Apéndice B

### Historia de la luz.

El desarrollo de las ideas y teorías que describen a la luz y la instrumentación óptica se ha dado gracias a las aportaciones de una gran cantidad de personas que pertenecían (y pertenecen), a diversas áreas del conocimiento, desde filósofos, físicos, matemáticos, ingenieros incluso médicos han contribuido al entendimiento de uno de los fenómenos naturales que ha llamado la atención de las personas durante siglos. En los siguientes párrafos se hace un breve resumen de las contribuciones que han hecho grandes pensadores a lo largo de la historia.

Aristóteles y Platón tenían interpretaciones filosóficas de la luz muy interesantes, ya en esos tiempos había la polémica de si la luz era granular o dinámica (algo parecido al debate generado al cuestionarnos si la luz es corpuscular u ondulatoria). Otros grandes pensadores de esa época fueron Euclides y Ptolomeo que con sus ideas aportaron las bases de la óptica geométrica que se desarrolla en el siglo XVIII. Los avances posteriores en el estudio de la luz se deben principalmente a estudiosos árabes, de entre ellos resalta Ibn al-Hautham mejor

conocido como Alhacén quien conocía los estudios griegos y mediante experimentación y desarrollo matemático “logró probar que la luz viaja en línea recta y crea imágenes cuando llega a nuestros ojos” [30]. Entre otras observaciones generando avances importantes en el área de la óptica.

En las primeras décadas del siglo XVII Snell hizo sus experimentos para estudiar la refracción de la luz y pocos años después en 1637 Descartes establece por primera vez la ley de la refracción en su publicación el “discurso del método”, iniciando la era de la óptica matemática moderna. Contemporáneo a estos eventos Galileo creó su telescopio con el que hizo interesantes observaciones de la luna y que fue de gran utilidad para que Kepler formule sus leyes del movimiento de los planetas. El telescopio también fue una herramienta útil para Huygens que propuso que la luz es una vibración semejante al sonido, con lo que se lograban explicar de manera simple la mayoría de los fenómenos ópticos observados en la época. Newton fue otro de los grandes pensadores que hizo aportaciones importantes en óptica, motivado por la búsqueda de la disminución o erradicación de la aberración cromática de las lentes usadas en telescopios. En su libro Opticks publicó sus experimentos e interpreta a la luz como corpúsculos, esta teoría fue aceptada por todos durante un siglo.

A principios del siglo XIX Young desarrollo una serie de experimentos que demostraban que la luz tiene un comportamiento ondulatorio, aunque sus trabajos no fueron bien recibidos por los investigadores contemporáneos. Unas décadas después Fresnel retoma la teoría ondulatoria en sus estudios de la difracción, y la interferencia, y poco a poco fue tomando importancia esta forma de entender a la luz. En la segunda mitad del siglo Michelson logró estimar que la velocidad de la luz es  $c=299\,798\text{ km/seg}$ , con una precisión del 0.001% [31] Este valor es una de las constantes más importantes y es fundamental en el electromagnetismo y la relatividad.

Michel Faraday fue el primero en publicar respecto la relación que hay entre la luz y fenómenos eléctricos y magnéticos, al comprobar experimentalmente que la luz cambia de polaridad cuando pasa por un vidrio que está sujeto a un campo magnético. Este experimento y los de otros científicos como Ampere y Coulomb fueron la base para el desarrollo de la teoría electromagnética desarrollada por Maxwell en la década de 1870, (ecuaciones 1-4), y que fue confirmada experimentalmente por Hertz unos años después.

Aún había muchas dudas sin responder a principios del siglo XX, una de ellas estaba relacionada con la luz que emite un cuerpo cuando se calienta. Al ir aumentando su temperatura se observa que su radiación térmica se va recorriendo del infrarrojo al rojo, posteriormente al amarillo. Se esperaba que al seguir calentando al material su radiación llegue al ultravioleta, pero lo que en realidad sucede es que termina emitiendo luz de color blanco. A este fenómeno se le conoció como la catástrofe ultravioleta, y fue Max Planck quien pudo dar solución a este problema, proponiendo que el material no emite luz en forma de ondas continuas, sino que lo hace en paquetes de energía (llamados cuantos), que dependen de la longitud de onda. Otro de los fenómenos que no lograban explicar por completo fue el conocido como efecto fotoeléctrico, ya se sabía que cuando se ilumina a un metal con luz de longitud de onda corta emite electrones, pero no se podía explicar porqué el metal solo emite para ciertas longitudes de onda, y esta emisión es independiente de la intensidad de la luz. Tampoco podían explicar porqué al usar longitudes de onda más cortas los electrones salían con mayor energía. Para resolver estas dudas Einstein basándose en la teoría de Planck propuso que al incidir luz en forma de corpúsculos llamados cuantos sobre el metal, ceden su energía a los electrones, si la energía es suficiente para arrancar los electrones éstos saldrán del metal, de lo contrario los electrones se quedaran en su lugar.

Posteriormente se les dio el nombre de fotón a los cuantos. Con todo esto se puede llegar a la conclusión de que la luz tiene un comportamiento dual de onda/partícula.

## Referencias bibliográficas

- [1] Martínez Saucedo Mónica E. Tesis de maestría “Depósito de películas delgadas de óxidos metálicos dopados por el método de láser pulsado de doble pulso”. Universidad Nacional Autónoma de México, 2022.
- [2] Mulser Peter, Bauer Dieter. “High power laser-matter interaction”. Springer. STMP no. 238. Berlin, Heidelberg, 2010. Pp. 5-85.
- [3] Lal Chopra Kasturi, Kaur Inderjeet. “Thin films device applications”. Plenum press. New York, 1993. Pp. 293.
- [4] Shen J, Z Gai, J. Kirschner. “Growth and magnetism of metallic films and multilayers by pulsed-lase deposition”. Elsevier. Surface Science Reports 52 (2004). PP. 163-218.
- [5] Auciello O. Engemann Jurgen. “Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: techniques, fundamentals and devices”. Springer. NATO ASI series. Serie E: applied Sciences vol. 234. Alemania, 1992. PP. 209-251.
- [6] Rojas Ruiz Eva M. Tesis de maestría “Creación de multicapas delgadas por ablación láser, elaboración y caracterización de microestructuras TiO<sub>2</sub>\_Cu: Propiedades ópticas”. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. México 2012. Pp. 15-19.
- [7] Pochi Yeh. “Optical waves in layered media”. John Wiley and Sons. New York, 1988. PP 1.
- [8] De la Mora Mojica M. Tesis de maestría “Fotónica para aplicaciones solares”. Universidad Nacional Autónoma de México. México 2006. Pp 10-15.
- [9] B. Gao, J. P. George, J. Beeckman, K. Neyts. "Design, fabrication and characterization of a distributed Bragg reflector for reducing the étendue of a wavelength converting system". Journal of Optics Express, vol 28 no. 9. Abril 2020. PP. pp. 12837-12846.
- [10] Consultado en: <https://medium.com/@naatyzcoto/filtros-%C3%B3pticos-en-medios-multicapa-layered-media-53ad23fe3c92>
- [11] De la Mora Mojica M. OP CIT. PP. 15-20.
- [12] Fortes Román Francisco. “Técnicas láser para el análisis y diagnóstico de bienes de interés patrimonial: estudio de materiales de la catedral de Málaga y de colecciones del museo arqueológico provincial”. Universidad de Málaga. Málaga 2007. Pp. 49-62.
- [13] Rahman M. Rafique M. et al. “Theoretical and Experimental comparison of splashing in different materials”. 31st EPS Conference on plasma phys. London 28 june-2 july 2004. ECA vol 28G. P-2.049.
- [14] Yu Peter. Cardona Manuel. “Fundamentals of semiconductors. Physics and materials properties”. 3era edición, Springer. 2001. PP. 2-15.

- [15] Consultada en: <https://www.educaplus.org/luz/espectros.html>
- [16] Consultada en: <https://refractiveindex.info/>
- [17] Consultada en: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
- [18] X. Ma. C. Wang. "Memory properties of a Ge nanocrystal MOS device fabricated by pulsed laser deposition". *Appl Phys B* (2008) 92. PP. 589–592.
- [19] Ali Oguz Er, Hani E. Elsayed-Ali. "Femtosecond pulsed laser deposition of Ge quantum dot growth on Si(1 0 0)-(2 × 1)". Elsevier. *Applied Surface Science* 257 (2011). PP. 8078–8084.
- [20] R.K. Pan, H.Z. Tao, J.Z. Wang, J.Y. Wang, H.F. Chu, T.J. Zhang, D.F. Wang, X.J. Zhao. "Structure and optical properties of amorphous Ge–Se films prepared by pulsed laser deposition". Elsevier. *Optik* 124 (2013). PP. 4943–4946.
- [21] J. Martín-Sánchez, J. Toudert, R. Serna, A. de Andrés, J. García-López. "Optical studies of amorphous Ge nanostructures in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by PLD". Elsevier. *Thin Solid Films* 541 (2013). PP. 92–96.
- [22] Martínez Saucedo Mónica E. OP. CIT. PP. 44.
- [23] A. Arrieta, S. Mera, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, R. Sosa, L. Escobar-Alarcón, A.F. Muñoz, E. Haro-Poniatowski. "Synthesis and characterization of sodium chloride thin films obtained by pulsed laser deposition". *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.], (1999). PP. S491–S493.
- [24] UQG optics. "Data sheet germanium uncoated 1mm thick". Cambridge, England.
- [25] C. Guichet. Et al. "Influence of the number of bilayers on the optical performances of X-UV multilayer interferential mirrors". *Journal of x-ray science and technology* 7, (1997). PP. 24-36.
- [26] Renau-Piqueras J. Faura Magdalena. *Principios básicos del microscopio electrónico de barrido*. Centro de investigaciones, hospital la Fe. Valencia. PP. 81.
- [27] Goldstein, Joseph I. Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicolas W. M. Ritchie, John Henry J. Scott, David C. Joy. "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis". Third edition. Kluwer académico / Plenum publisher. New York, 2003. PP. 22-62.
- [28] Gonzáles Mancera Guillermina, Noguez Amaya Ma. "Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos". Departamento de Ingeniería Química y Metalúrgica UNAM. 2006. PP. 65-70.

- [29] García Fabila Magdalena. “Apuntes para espectrometría de radiación ultravioleta visible (UV-vis)”. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química. México, 2016. Pp.16-26.
- [30] Consultado en <https://www.bbc.com/mundo/noticias-44457642>
- [31] Cetto Ana María. “La luz en la naturaleza y en el laboratorio”. Fondo de Cultura Económica. México 1996, PP. 55.

## Bibliografía

Edgar Alfonso O. “*Depósito de materiales con pulso láser*”. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Pp. 53-61.

Furman Sh. A. Tikhonravov A. V. “*Basics of Optics multilayer systems*”. 1992. PP. 4-99.

Masayuki Nakamura. “Optical Multilayer Coating Synthesis by Simultaneous Optimization of Number of Layers, Refractive Index, and Thickness”. ISIP 2001 Nagano, Japan 2002, PP. 311-314.

Ming Yang, Ying Hou, Nicholas A.Kotov. “Graphene-based multilayers: Critical evaluation of materials assembly techniques”. Nano today. Volume 7, Issue 5, 2012, PP. 430-447.

P. Schumacher, S. G Mayr, B. Rauschenbach. “*Topography evolution of germanium thin films synthesized by pulsed laser deposition*”. AIP Advances 7, 045115 (2017).

Rao M. C. “*Pulsed laser deposition- ablation mechanism and aplicaciones*”. International Conference on Ceramics, Bikaner, India International Journal of Modern Physics: Conference Series Vol. 22 (2013). PP. 355–360.

Ruiz Pérez Atzin D. Tesis de doctorado “*Estudio de sistemas fotónicos asimétricos y cuasi cristalinos de silicio poroso, efectos en la localización del campo e influencia en la luminiscencia de puntos cuánticos*”. Universidad Nacional Autónoma de México. México 2021. PP. 7-29.

P.T. Hammond. “Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale”. Advanced materials. Volume16, Issue15 Special Issue: Soft Lithography, dedicated to George M. Whitesides, 2004. PP. 1271-1293.

Shiow-Fon Tsay, D. S. Lin. “Atomic and electronic structures of thin NaCl films grown on a Ge(0 0 1) surface”. Elsevier. Surface Science. Vol. 603, 2009. PP. 2102-2107.