

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO



---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**"ELIPSOMETRÍA APLICADA AL ESTUDIO DE  
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EMBEBIDAS  
EN UNA MATRIZ SEMICONDUCTORA"**

T E S I S

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

P R E S E N T A

M. EN C. ZEUZ MONTIEL GONZÁLEZ

TUTOR

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

MÉXICO, D.F.

2012



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.

## **Dedicatorias**

A la memoria de mi padre; Prof. Carlos Montiel García.

A mi querida "viejita" por su inagotable amor, paciencia y apoyo. Gracias mamá.

Con un reconocimiento muy especial para mi hermana Alba Mónica, por ser la autora intelectual de todos mis estudios profesionales y por la confianza que ha depositado en mí. Aunque no lo sea oficialmente, siempre me preciaré de ser su primer estudiante de doctorado y trataré de que se sienta orgullosa de eso. Gracias comadre.

A mi muy amada "fiancée" Dalia, que durante este tiempo se convirtió en mi gran compañera y que con trabajo y sacrificios hace tuyas todas las luchas que decido emprender. Por todo, muchas gracias amor, esto fue sólo el principio.

A mis hermanos Luis Daniel y Halué por todo el apoyo que me dan y por su gran empuje que es un motor que me impulsa siempre a seguir adelante.

A la familia Sánchez Montiel por todo el apoyo, confianza y cariño. A mis queridos ahijados , Lidia y Carlos que me acompañaron durante todo el camino haciéndome pasar momentos inolvidables. Siempre podrán contar conmigo.

A toda la "Mazonada" de Hermosillo, Sonora, por el excelente trato cada que ando por esos rumbos y por la excelente bienvenida a la familia.

## **Agradecimientos**

La dificultad que representó para mí el obtener el grado de Doctor fue muy grande, sin embargo, la ayuda que recibí de muchas de las personas a mi alrededor lo hicieron posible y por eso les estaré siempre enormemente agradecido.

De manera muy especial quiero darle las gracias a mi asesora la Dra. Sandra Rodil por todo el apoyo que me dio, la confianza que depositó en mi, el interés que siempre mostró en mi trabajo y en mi preparación, pero sobre todo por su enorme paciencia.

A los miembros de mi comité tutor, los doctores Arturo Mendoza (Cinvestav-Qro) y Stephen Muhl (IIM-UNAM). Gracias por todos los consejos y enseñanzas, que siempre fueron de gran utilidad para el desarrollo del trabajo.

A los miembros del jurado; Dra. Margarita Rivera, Dr. Augusto García, Dr. Luis Felipe Lastras y Dr. Ciro Falcony, por tomarse el tiempo de revisar la tesis, por los comentarios y las observaciones que fueron de gran utilidad para el mejoramiento del trabajo.

A los técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales; Hermilo Zarco, Lázaro Huerta, Carlos Flores, Omar Novelo y Adriana Tejeda por la asistencia y el soporte que fueron determinantes en las diferentes etapas del trabajo.

Al Laboratorio Nacional de Nanotecnología en el Cimav-Chihuahua por los análisis de Microscopia Electrónica de Transmisión, principalmente al M. en C. Oscar Solís por la amable atención durante mi breve estancia en Chihuahua.

Al Dr. Enrique Camps por abrirnos las puertas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares para llevar a cabo los análisis de Espectroscopia de efecto Raman y por el constante apoyo brindado al grupo de investigación PLASNAMAT.

Al Dr. Luis Rodríguez y al Fis. Juan Carlos Pineda del Instituto de Física de la UNAM, por los análisis de retrodispersión de Rutherford que fueron determinantes en los resultados obtenidos en el trabajo.

A la coordinación del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales que, a través de Lilia, Esther e Isabel, me proporcionó toda la guía y el apoyo necesarios para llevar a cabo las actividades complementarias del doctorado.

Al Cinvestav-Querétaro por mantener las puertas abiertas para mí, tanto para el trabajo como para la convivencia, influyendo siempre de manera positiva en mi desarrollo profesional.

Al Conacyt por la beca de doctorado otorgada y por el apoyo recibido a través de la red de Nanotecnología.

A la UNAM por el financiamiento proporcionado a través de los proyectos PAPIIT IN103910, IN102910 y las convocatorias PAEP.

A mis amigos: Wendi, Rigo e Iván que por medio del trabajo, la convivencia y el deporte logramos poner los cimientos para construir la amistad que ahora gozamos.

Un gran agradecimiento a todos y cada uno de los miembros del grupo de investigación PLASNAMAT por abrirme las puertas de su laboratorio y por todos los buenos momentos dentro y fuera del Instituto.

A todas las personas que de alguna manera tuvieron algo que ver con el desarrollo de mi doctorado y que por no hacer más grande la lista no aparecen en estos agradecimientos, gracias por todo.

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Instituto de Investigaciones en Materiales

Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

## ELIPSOMETRÍA APLICADA AL ESTUDIO DE PELÍCULAS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ SEMICONDUCTORA

### RESUMEN

Por Zeuz Montiel González

Las diferentes propiedades de los nanocompositos en forma de película delgada han sido el blanco de numerosos estudios en las décadas recientes. Las principales conclusiones de estos estudios muestran que las propiedades de los nanocompositos dependen fuertemente de la distribución de tamaño, la forma, la concentración y composición química de las nanopartículas, además de la naturaleza del ambiente circundante. Sin embargo, el enorme grado de dificultad en la síntesis de estos materiales, hace que la optimización de las condiciones de depósito necesarias para obtener las estructuras deseadas sea bastante lenta, en gran parte debido al enorme reto que representa la caracterización de materiales diseñados en la nanoescala.

El objeto de esta investigación fue determinar la viabilidad del uso de Elipsometría como la técnica base de un procedimiento robusto de caracterización de nanocompositos en forma de película delgada constituidos por nanopartículas metálicas embebidas en matrices semiconductoras. Para atacar este problema, soportamos el estudio óptico-elipsométrico con otras técnicas convencionales de caracterización, que nos ayudaron a la interpretación de los espectros elipsométricos y a la construcción de los modelos ópticos usados para calcular las propiedades ópticas y estructurales de las películas. Entre estas técnicas se encuentran: Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford para la determinación de la composición química; Difracción de Rayos X para determinar la existencia de segregación de fases y el tamaño de grano aproximado de las fases cristalinas presentes; Espectroscopia Raman para la determinación los cambios químicos y estructurales inducidos en la matriz por la presencia de la fase metálica; y Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X para

determinar los enlaces presentes en el nanocomposito. Este procedimiento de caracterización se aplicó a tres diferentes nanocompositos depositados por *magnetron co-sputtering*: nanopartículas de oro en una matriz de carbono amorfo, nanopartículas de plata en una matriz de carbono amorfo y nanopartículas de níquel en una matriz de nitruro de aluminio. Los resultados muestran que la resonancia del plasmón superficial, en el intervalo de energía de la luz explorado con Elipsometría (1.5 a 5.0 eV), no es tan evidente. Sin embargo, se lograron ver otras características en los espectros elipsométricos inducidas por la presencia del metal, por ejemplo, las transiciones interbanda en el caso del sistema basado en plata y un aumento drástico de la capacidad de absorción en el sistema basado en níquel. Con esto y gracias a la aplicación conjunta de la Elipsometría y las técnicas de caracterización de soporte, fue posible el desarrollo de modelos adecuados para la determinación de propiedades de los nanocompositos con un alto grado de concordancia entre los resultados provenientes de las diferentes técnicas utilizadas. Finalmente, se obtuvieron micrografías a partir de Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución de muestras seleccionadas para verificar la existencia de nanopartículas metálicas embebidas en la matriz y, junto con la obtención de espectros de Reflectancia y Transmitancia, verificar la validez del modelo elipsométrico propuesto, mediante la comparación de parámetros tales como los tamaños de partícula calculados a partir de los parámetros ajustados del modelo óptico y los tamaños observados por Microscopia Electrónica de Transmisión.

Con estos resultados, seremos capaces de realizar estudios a futuro de este tipo de nanocompositos en forma de película delgada aplicando el procedimiento de caracterización basado en Elipsometría y optimizando el uso de técnicas más consumidoras de tiempo, destructivas y de acceso restringido como lo son las microscopias electrónicas de alta resolución. Durante el desarrollo del trabajo se observaron situaciones donde la aplicación de modelos ópticos con las herramientas convencionales de análisis de datos, no fueron suficientes para describir la estructura y la respuesta óptica de las películas, resultando evidente la necesidad de aplicar otras teorías de medio efectivo que consideren diferentes geometrías, diferentes distribuciones de tamaño y concentraciones máximas.

## Lista de las principales abreviaturas

<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>EM</b>	Electromagnético
<b>SE</b>	Spectroscopic Ellipsometry (Elipsometría Espectroscópica)
<b>RBS</b>	Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford)
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)
<b>RS</b>	Raman Spectroscopy (Espectroscopia de Efecto Raman)
<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X)
<b>SPR</b>	Surface Plasmon Resonance (Resonancia del Plasmón Superficial)
<b>UV-Vis</b>	Intervalo del ultravioleta al visible en el espectro electromagnético
<b>HRTEM</b>	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución)
<b>EMA</b>	Effective Medium Approximation (Aproximación de Medio Efectivo)
<b>SP</b>	Surface Profilometry (Perfilometría)
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Fuerza Atómica)
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido)
<b>R&amp;T</b>	Reflectancia y Transmitancia

## Lista de Figuras

Figura 2.1. Diferentes configuraciones de nanocompositos [36]. .....	9
Figura 2.2. a) Esquema básico de una cámara de depósito por <i>sputtering</i> y b) Procesos de transferencia de momento derivados del bombardeo iónico. ....	11
Figura 2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión de las etapas de crecimiento de una película delgada de Au sobre NaCl depositada por <i>sputtering</i> [50]. .....	14
Figura 2.4. Diferentes eventos que ocurren en el sustrato durante un depósito en fase vapor. ....	14
Figura 2.5. a) Estructura de granos separados, b) estructura de agregados, c) Teoría de M-G y d) Teoría de Bruggeman [56]. ....	18
Figura 2.6. Esquema de la interacción de una esfera con un campo eléctrico estático. ....	21
Figura 2.7. Esquema del fundamento de las mediciones elipsométricas. ....	23
Figura 4.1. Diagrama de bloques del procedimiento experimental. ....	32
Figura 4.2. Diagrama de fases Au-C (grafito) [71]. ....	34
Figura 4.3. Diagrama de fases Ag-C (grafito) [78]. ....	35
Figura 4.4. Sección isotérmica del diagrama de fases Ni-Al-N a 550 K [84]. ....	36
Figura 4.5. Esquema de la configuración de <i>co-sputtering</i> utilizada para el depósito de las películas. ....	37
Figura 5.1. Espectros elipsométricos experimentales (símbolos huecos) y calculados (líneas), de las películas de a-C. a) ángulo $\Psi$ y b) ángulo $\Delta$ . ....	44
Figura 5.2. Estructura del modelo óptico de las películas de a-C depositadas sobre Si. ....	44
Figura 5.3. Espectros de R experimentales y calculados, de películas de a-C depositadas con diferentes potencias. ....	45
Figura 5.4. Constantes ópticas calculadas con los parámetros ajustados del modelo de T-L para los depósitos con $d_{B-S} = 28$ mm y potencias de 40, 100 y 250 W. a) $n$ y b) $k$ . ....	46
Figura 5.5. Tasas de depósito de las películas de a-C (símbolos sólidos) y a-C: Au (símbolos huecos). ....	47
Figura 5.6. Imágenes de AFM en modo <i>tapping</i> en un área de $1\mu\text{m}^2$ . a) a-C130W y b) a-C: Au130W. ....	47
Figura 5.7. Espectros RBS, experimental (círculos) y calculado con el código RUMP (línea), de la película depositada con 70 W. ....	48
Figura 5.8. Patrones de Difracción de las películas a-C: Au, el estándar de Au <i>fcc</i> y la matriz de a-C. ....	49

Figura 5.9. a) Espectros Raman de las muestras a-C100W y a-C:Au100W. Análisis de la señal característica del a-C, en función de la potencia: b) posición y c) ancho de la banda G y d) relación de intensidades $I(D)/I(G)$ .....	50
Figura 5.10. Espectros elipsométricos experimentales (símbolos) y mejores ajustes obtenidos (líneas) de películas de a-C:Au. $\Psi$ (triángulos) y $\Delta$ (círculos). .....	51
5.11. Espectros de extinción de NPs de Au embebidas en un medio no absorbente con índice de refracción de 2.2, calculados con la aproximación dipolar de Mie.....	52
Figura 5.12. Estructura del modelo usado para los ajustes elipsométricos de las películas de a-C:Au. ....	53
Figura 5.13. Constantes ópticas de películas de a-C y a-C:Au obtenidas a partir de los parámetros ajustados del modelo óptico.....	56
Figura 5.14. Espectros R&T experimentales (símbolos huecos) y calculados (símbolos sólidos) de películas de a-C:Au. a) % R y b) % T.....	57
Figura 5.15. Imágenes de contraste Z, campo claro y análisis con EDX obtenidas de HRSTEM de la película depositada con 70 W.....	58
Figura 5.16. Imágenes de NPs de Au presentes en la película de a-C:Au depositada con 70 W. ....	58
Figura 5.17. Contenido de Ag en función de la potencia: a) 1 <sup>a</sup> y b) 2 <sup>a</sup> series del sistema a-C:Ag [69].....	59
Figura 5.18. Patrones de difracción de las muestras del sistema a-C:Ag. a) 1 <sup>a</sup> y b) 2 <sup>a</sup> series [69]. ....	60
Figura 5.19. Micrografía SEM de electrones retrodispersados de la película de la 1 <sup>a</sup> serie depositada con 40 W y $d_{B-S}$ de 28 mm [69].....	60
Figura 5.20. Micrográficas SEM de electrones secundarios de las películas a-C:Ag de la 2 <sup>a</sup> serie [69].....	61
Figura 5.21. Espectros Raman de las muestras de a-C y a-C:Ag depositadas con 100 W [69]. ....	62
Figura 5.22. Espectros elipsométricos de películas de a-C:Ag depositadas con $d_{B-S} = 28$ mm. a) $\Psi$ y b) $\Delta$ .....	63
Figura 5.23. Espectros elipsométricos de películas de a-C:Ag depositadas con $d_{B-S} = 34$ mm. a) $\Psi$ y b) $\Delta$ .....	63
Figura 5.24. Espectros elipsométricos de películas de a-C:Ag depositadas con $d_{B-S} = 40$ mm. a) $\Psi$ y b) $\Delta$ .....	64
5.25. Espectros de extinción de NPs de Ag embebidas en un medio no absorbente con índice de refracción de 2.2, calculados con la aproximación dipolar de Mie.....	66
Figura 5.26. Espectros elipsométricos de las películas de a-C:Ag correspondientes a la segunda serie de depósitos. a) $\Psi$ y b) $\Delta$ .....	67

Figura 5.27. Espectros elipsométricos calculados para películas delgadas de Ag sobre Si. a) $\Psi$ , b) $\Delta$ , c) amplificación de a) y d) amplificación de b).....	67
Figura 5.28. Modelo óptico utilizado en los ajustes elipsométricos de las muestras de a-C:Ag. ....	68
Figura 5.29. (a) Espectros elipsométricos y (b) R de la muestra depositada con 40 W y $d_{B-S}$ de 40 mm. ....	69
Figura 5.30. (a) Espectros elipsométricos y (b) R de la muestra depositada con 40 W y $d_{B-S}$ de 28 mm. ....	71
Figura 5.31. Patrones de difracción de películas de a-C:Ag depositadas con 250 W en la 1ª serie [69]. ....	71
Figura 5.32. (a) Espectros elipsométricos y (b) R de la muestra depositada con 250 W y $d_{B-S}$ de 28 mm. ....	72
Figura 5.33. (a) Espectros elipsométricos y (b) R de la muestra depositada con 40 W en la 2ª serie. ....	73
Figura 5.34. Análisis de composición atómica de las imágenes de HRSTEM de la muestra depositada a 60 W.....	74
Figura 5.35. Análisis de composición atómica de las imágenes de HRSTEM de la muestra depositada con 80 W.....	74
Figura 5.36. Tasas de depósito de las películas del sistema AlN:Ni [70]. ....	75
Figura 5.37. Patrones de XRD de películas de AlN depositadas con: a) las diferentes $r$ 's (potencia constante) y b) las diferentes potencias ( $r$ constante) [70]. ....	76
Figura 5.38. Comparativo del tamaño de grano de películas de AlN y AlN:Ni, calculado con la fórmula de Scherrer [70]. ....	76
Figura 5.39. Patrones de XRD de películas de AlN:Ni depositadas con las diferentes distancias $d_{B-S}$ utilizadas para variar el contenido de Ni [70]. ....	77
Figura 5.40. Patrones de difracción de la película con tratamiento térmico AlN:Ni [70]...	77
Figura 5.41. Variación del contenido de Ni en las películas de AlN:Ni, con respecto de la potencia y de la distancia $d_{B-S}$ [70]. ....	78
Figura 5.42. Análisis químico de las películas de AlN:Ni. Espectro completo ( <i>survey</i> ) de la muestra depositada con 100 W y $r = 13\%$ con y sin Ni. ....	78
Figura 5.43. Análisis químico de las películas de AlN:Ni. a) Señal del pico $2p$ del Al en alta resolución y b) Señal de los picos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Ni en alta resolución.....	79
Figura 5.44 Micrografías obtenidas por HRSTEM y análisis elemental por EDX de películas del sistema AlN:Ni. ....	79
Figura 5.45. Espectros elipsométricos (a) $\Psi$ y (b) $\Delta$ de películas de AlN depositadas con $r$ de 38 % y distancia $d_{B-S}$ de 65 mm. ....	81
Figura 5.46. Espectros elipsométricos de películas de AlN depositadas con las diferentes $r$ 's exploradas y la potencia de 200 W. ....	82

Figura 5.47. Espectros experimentales y los mejores ajustes elipsométricos de la película AlN obtenida con 200 W y $r$ de 63 %.	82
Figura 5.48. Estructura del modelo usado para los ajustes elipsométricos de las películas de AlN.	83
Figura 5.49. Constantes ópticas de AlN obtenidas con los parámetros ajustados del modelo óptico.	84
Figura 5.50. Espectros elipsométricos de las películas de AlN y AlN con 5.91 % at de Ni, depositadas con 200 W, $r$ de 63 % y tiempo de 33.3 min.	85
Figura 5.51. Espectros elipsométricos de las películas de AlN:Ni depositadas con 200 W, $r$ de 63 %, tiempo de 16.6 min y diferentes contenidos de Ni.	86
Figura 5.52. Espectros elipsométricos de las películas de AlN:Ni depositadas con $r$ de 13 %, $d_{B-S}$ de 65 mm y tiempo de 16.6 min.	87
Figura 5.53. Espectros elipsométricos experimentales de las películas de AlN:Ni depositada con $r$ de 13 %, $d_{B-S}$ de 65 mm, tiempo de 16.6 min. Los símbolos representan los mejores ajustes.	88
Figura 5.54. Espectros elipsométricos de la películas de AlN:Ni depositada con 200 W, $r$ de 63 %, tiempo de 16.6 min y $d_{B-S}$ de 75, 65 y 55 mm. Los símbolos representan los ajustes.	89
5.55. Constantes ópticas de la películas de AlN:Ni depositadas con 200 W, $r$ de 63 %, $d_{B-S}$ de 55, 65 y 75 mm y tiempo de 16.6 min.	89
Figura 5.56. Espectros elipsométricos de la película depositada con 200 W, $r$ de 63% y $d_{B-S}$ de 65 mm, antes y después del tratamiento térmico.	90
Figura 5.57. Espectros elipsométricos experimentales, mejores ajustes y constantes ópticas calculados para las muestras de AlN:Ni con tratamiento térmico usando un medio efectivo de M-G.	91

## Lista de Tablas

Tabla 4.1. Condiciones de depósito para ambos conjuntos de películas del sistema a-C:Au. ....	38
Tabla 4.2. Condiciones de depósito de la segunda serie de películas del sistema a-C:Ag... ..	38
Tabla 5.1. Parámetros del modelo de T-L del a-C obtenidos del ajuste elipsométrico. ....	45
Tabla 5.2. Resumen de parámetros ajustados relevantes en el modelo óptico del sistema a-C:Au. ....	54
Tabla 5.3. Parámetros ajustados del modelo óptico de las películas de a-C:Ag. ....	70
Tabla 5.4. Parámetros ajustados del modelo óptico de las películas de la matriz de AlN. ..	84

# Contenido

Lista de las principales abreviaturas .....	i
Lista de Figuras .....	ii
Lista de Tablas .....	vi
Contenido .....	vii
Capítulo I .....	1
1. Introducción .....	1
1.1 Objeto de estudio de la tesis .....	4
1.2 Antecedentes .....	5
1.3 Estructura de la tesis .....	7
Capítulo II .....	9
2. Marco Teórico .....	9
2.1 Nanocompositos .....	9
2.2 Síntesis de nanocompositos en forma de película delgada .....	10
2.2.1 Depósito físico en fase vapor por erosión catódica: <i>Sputtering</i> .....	10
2.2.2 <i>Co-Sputtering</i> .....	12
2.2.3 Estructura de películas depositadas por <i>Sputtering</i> .....	13
2.3 Caracterización de nanocompositos .....	15
2.3.1 Caracterización óptica y la función dieléctrica .....	15
2.3.2 Teorías de medio efectivo .....	18
2.3.3 Resonancia del plasmón superficial .....	20
2.3.4 Elipsometría Espectroscópica .....	22
Capítulo III .....	28
3. Justificación, Hipótesis y Objetivos .....	28
3.1 Justificación .....	28
3.2 Hipótesis .....	29
3.3 Objetivos .....	30

3.3.1 General: .....	30
3.3.2 Específicos: .....	30
Capítulo IV .....	31
4. Procedimiento, Materiales y Detalles experimentales .....	31
4.1 Procedimiento Experimental .....	31
4.2 Materiales de los Sistemas Huésped-Anfitrión .....	33
4.2.1 Nanopartículas de Au embebidas en una matriz de a-C .....	33
4.2.2 Nanopartículas de Ag embebidas en una matriz de a-C .....	34
4.2.3 Nanopartículas de Ni embebidas en una matriz de AlN .....	35
4.3 Detalles Experimentales .....	36
4.3.1 Depósito de las películas .....	36
4.3.1.1 Sistema a-C: Au .....	37
4.3.1.2 Sistema a-C: Ag .....	38
4.3.1.3 Sistema AlN: Ni .....	39
4.3.2 Medición de espesores y rugosidad superficial .....	39
4.3.2.1 Sistema a-C: Au .....	39
4.3.3 Obtención e interpretación de los espectros elipsométricos .....	40
4.3.4 Caracterización estructural .....	40
4.3.4.1 Sistema a-C: Au .....	41
4.3.5 Caracterización complementaria .....	41
Capítulo V .....	43
5. Resultados .....	43
5.1 Caracterización óptica de la matriz de a-C .....	43
5.2 Sistema a-C: Au .....	47
5.2.1 Caracterización estructural .....	47
5.2.2 Caracterización óptico-elipsométrica .....	50
5.2.3 Determinación de propiedades ópticas .....	55
5.2.4 Caracterización complementaria .....	56

5.2.4.1 R&T.....	56
5.2.4.2 HRTEM.....	57
5.3 Sistema a-C:Ag.....	58
5.3.1 Caracterización estructural.....	58
5.3.2 Espectros elipsométricos e interpretación rápida.....	62
5.3.3 Construcción del modelo óptico para Elipsometría.....	68
5.3.4 Caracterización complementaria (HRTEM).....	73
5.4 Sistema AlN:Ni.....	74
5.4.1 Caracterización estructural.....	75
5.4.2 Espectros elipsométricos e interpretación rápida de AlN.....	80
5.4.2.1 Construcción del modelo óptico para Elipsometría.....	82
5.4.3 Espectros elipsométricos e interpretación rápida de AlN:Ni.....	85
5.4.3.1 Construcción del modelo óptico para Elipsometría.....	87
5.4.3.2 Tratamiento térmico.....	90
Capítulo VI.....	92
6. Discusión, Conclusiones y Perspectivas.....	92
6.1 Discusión.....	92
6.1.1 Características del depósito.....	92
6.1.2 Caracterización estructural.....	93
6.1.3 Los espectros elipsométricos como herramienta de diagnóstico.....	94
6.1.4 El modelo óptico y los ajustes elipsométricos.....	95
6.1.5 Caracterización Complementaria.....	96
6.2 Conclusiones.....	96
6.3 Perspectivas.....	98
Bibliografía.....	99

**CAPÍTULO**  
**I**  
**INTRODUCCIÓN**

# Capítulo I

## 1. Introducción

Siendo la Nanociencia y la Nanotecnología dos de las áreas del conocimiento que están a la vanguardia de la investigación y el desarrollo en los tiempos presentes, además de su carácter completamente interdisciplinario, el estudio del mundo a escalas nanométricas está teniendo un gran impacto en muchas de las áreas del quehacer humano. La Nanociencia es el estudio de los principios fundamentales que rigen a moléculas y estructuras con al menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nanómetros, aproximadamente. Esta consideración es importante porque en este intervalo, los materiales pueden presentar propiedades diferentes e incluso nuevas comparadas con las propiedades de los materiales macroscópicos [1]. La Nanotecnología es la aplicación de esas nanoestructuras en componentes útiles en escalas mayores. Nanopartículas (NPs), nanoalambres, nanotubos y otras nanoestructuras con diferentes morfologías, son los bloques de construcción de los componentes fabricados hoy en día por la Nanotecnología [2].

Actualmente, el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales está haciendo intensos esfuerzos por contribuir al desarrollo de conocimientos que nos permitan el entendimiento de los fenómenos que ocurren a nivel nanoscópico y molecular. Un objetivo común entre los diferentes campos del conocimiento, como son Física, Química, Biología, Ingeniería, Electrónica, entre otras, es organizar o ensamblar nanoestructuras en dispositivos útiles, conservando las propiedades que presentan en la nanoescala. Una de las áreas más pujantes en Ciencia de Materiales y que está vinculada con el campo de la Nanociencia, es el estudio de la síntesis y caracterización de NPs.

Una gran variedad de NPs de metales, semiconductores y dieléctricos han sido sintetizadas con propiedades de gran interés para una amplia variedad de posibles aplicaciones. Es un hecho que las características adquiridas en el régimen nanométrico no son sólo resultado de factores de escala, sino que descansan en el confinamiento de los portadores de carga y en el aumento de los estados electrónicos de superficie, que ocurren al reducir el tamaño de las partículas, resultando en un espectro de propiedades ampliamente diversificado en comparación con los materiales en bulto [3].

Una de las claves en el camino hacia la utilización de las propiedades de las NPs en componentes funcionales, es su ensamble en arreglos de dos y tres dimensiones que permitan su conexión con el mundo macroscópico. La solución más simple, y que es de gran interés, es mantener a las NPs apartadas dentro de otro material, es decir, embeberlas en una matriz, tal sistema huésped/anfitrión es conocido, en general, como un nanocomposito [4]. El interés científico y tecnológico prevalente en el estudio de estos sistemas está motivado principalmente por la concurrencia de dos causas; una es lograr el entendimiento completo del comportamiento de los fenómenos que ocurren en los nanocompositos y la otra es la posibilidad de aplicaciones funcionales con un fuerte impacto económico [3].

Una opción interesante en los sistemas huésped/anfitrión es que la matriz sea una película delgada. Ya que muchos de los métodos de depósito de estas películas son procesos fuera del equilibrio, su composición, microestructura y tipos de enlace presentes pueden ser variados en intervalos amplios. Es decir, independientemente del método de síntesis, las propiedades de las películas delgadas pueden ser cambiadas de manera sistemática por medio de la variación de las condiciones o parámetros de depósito o bien, a través de tratamientos físicos o químicos posteriores [5]. Además, los avances tecnológicos actuales en películas delgadas, principalmente en métodos de síntesis, técnicas de caracterización y análisis de datos e imágenes, han permitido que se recurra al estudio de estos sistemas para intentar resolver problemas globales cotidianos como son: el energético (celdas solares), el ambiental (catalizadores) y el de la salud (biomedicina), sólo por mencionar algunos [1].

Por otro lado, las características de los sistemas huésped/anfitrión, además de depender fuertemente de la distribución de atributos de las NPs tales como el tamaño y la forma, también son derivadas de las interacciones que existan en la interface nanopartícula/matriz [6]. Adicionalmente, la composición química y la estructura superficial de las NPs pueden resultar inestables debido a su alta reactividad y contenido energético, trayendo con esto una alteración progresiva de las propiedades del sistema después de su uso prolongado. Como consecuencia, un aprovechamiento completo de las potencialidades de los nanocompositos en estructuras de componentes avanzados recae sobre el entendimiento de su estabilidad y propiedades generales, con particular atención en su estructura,

composición química y morfología [3]. A la fecha, una gran cantidad de técnicas diferentes han sido aplicadas para la caracterización de sistemas nanoestructurados, la mayoría de las cuales usan iones, electrones, neutrones y fotones como haces de prueba [2]. Algunas de estas técnicas, principalmente las microscopías electrónicas de alta resolución, no son fáciles en su manipulación, consumen mucho tiempo y a menudo son caras y de acceso restringido que, en el caso de México, esto último se ve potencializado por el hecho de que existen muy pocos laboratorios que cuentan con los microscopios y el personal calificado adecuados para la caracterización de nanomateriales [7], [8].

Con todo esto, resulta evidente que desarrollar la habilidad para caracterizar un material nanoestructurado con técnicas más accesibles, es determinante para cualquier transición entre desarrolladores, productores y usuarios. Sin embargo, el potencial para un crecimiento real en el campo está siendo obstaculizado por la lentitud, ineficiencia y alto costo de las técnicas de caracterización usadas hoy en día [9] y la necesidad de desarrollar sistemas estandarizados de metrología que proporcionen herramientas útiles para realizar mediciones calibradas es primordial. Lo anterior es una de las razones por las cuales se deben adaptar otras técnicas de caracterización que estén disponibles y que cuenten con bases teóricas sólidas y adecuadas para abordar el problema, tal es el caso de las técnicas de espectroscopia óptica sustentadas en las ecuaciones de Maxwell, que describen la interacción de radiación electromagnética (EM) con la materia. Por otro lado, es un hecho que la utilización de una sola técnica, incluyendo a las microscopias electrónicas, resulta insuficiente para obtener información relevante y de buena calidad necesaria en la Nanociencia y es imprescindible el uso de combinaciones entre diferentes técnicas para respaldar los resultados obtenidos [7], [10].

De todas las técnicas ópticas disponibles, la Elipsometría Espectroscópica (SE, por sus siglas en inglés) es una de las herramientas más poderosas en la caracterización óptica y estructural de materiales macroscópicos, películas delgadas y superficies. Esta técnica está basada en el fenómeno de reflexión de un haz de luz polarizada. Tradicionalmente, la Elipsometría se usa para determinar espesores y constantes ópticas de películas delgadas, sin embargo, una característica importante de la técnica es su naturaleza indirecta para la obtención de la información relevante a partir de las mediciones, lo que conlleva a la necesidad del desarrollo de modelos ópticos. Los modelos están definidos, no sólo por

constantes ópticas, sino también por las características estructurales de la muestra [11]. A pesar de que lo anterior ha sido considerado como una de sus principales desventajas, con un adecuado soporte en otras técnicas de caracterización y con un conocimiento detallado del mecanismo de formación de la muestra durante el proceso de síntesis utilizado, es posible obtener información estructural de las muestras estudiadas [12]. Debido a los avances recientes en tecnología computacional, hoy en día tenemos acceso a software y bases de datos de constantes ópticas de una gran diversidad de materiales que nos permiten analizar datos elipsométricos mediante la construcción de modelos, con la obtención de los parámetros ópticos y estructurales con gran precisión, utilizando procesos de ajuste con algoritmos de regresión no lineal [13].

## 1.1 Objeto de estudio de la tesis

El objeto central de esta investigación es determinar la viabilidad del uso de SE como la técnica base de un procedimiento robusto de caracterización óptica y estructural de nanocompositos en forma de película delgada constituidos por NPs metálicas embebidas en matrices semiconductoras. Para atacar este problema, proponemos un procedimiento de caracterización basado en SE soportado con otras técnicas que nos ayudarán a determinar la mejor aproximación para la estructura del modelo óptico usado en los ajustes elipsométricos llevados a cabo para calcular propiedades ópticas y estructurales. Entre estas técnicas se encuentran: Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés), para la determinación de la composición química y el perfil de concentraciones atómicas a través del espesor de las películas; Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), para determinar la existencia de segregación de fases y el tamaño de grano aproximado de las fases cristalinas presentes; Espectroscopia de Efecto Raman (RS, por sus siglas en inglés), para la determinación de cambios químicos y estructurales inducidos en la matriz por la presencia de la fase metálica; y Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), para determinar los enlaces entre los elementos presentes en los nanocompositos [14]. Este procedimiento de caracterización y análisis se aplicó a tres diferentes sistemas depositados por medio de *magnetron co-sputtering*: oro (Au) en una matriz de carbono amorfo (a-C), plata (Ag) en a-

C y níquel (Ni) en nitruro de aluminio (AlN). Esta técnica de *co-sputtering* a partir de un sólo blanco se utiliza desde la década de los 90's principalmente para la síntesis de NPs metálicas embebidas en matrices de diferentes materiales [15]. Su característica principal es que el contenido de la fase metálica se controla por medio de la cantidad del precursor de las NPs colocada en la superficie del blanco precursor de la matriz. En años recientes se incluyó la rotación del sustrato como un método para dar homogeneidad al depósito y a la vez evitar el crecimiento tipo columna de las películas [16]. Actualmente, nuestro grupo de investigación, PLASNAMAT del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM), está aplicando este método en la síntesis de diferentes sistemas de películas delgadas nanoestructuradas.

## 1.2 Antecedentes

Los nanocompositos han estado en la vida cotidiana por mucho tiempo. Los primeros fenómenos observados causados por las propiedades de estos materiales se remontan aproximadamente hacia el siglo IV d.C., en una copa de vidrio de un emperador romano que presenta una coloración inusual debida al contenido de Au y Ag coloidales [4]. Este efecto se considera de origen geométrico, ya que cuando las partículas son más pequeñas que la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la luz incidente hay un cambio en el color percibido debido a que la coherencia de la luz dispersada por la superficie del material cambia, esto es muy evidente en metales porque simultáneamente pierden su brillo metálico y cambian de color. Estos efectos se observan en el intervalo entre 10 y 100 nm y aunque las NPs son ópticamente diferentes, aún conservan sus propiedades macroscópicas. En la década de los 80's Haruta *et al.* [17] y Hutchings *et al.* [18] descubrieron que el Au posee una alta reactividad a bajas temperaturas cuando su tamaño es de unos cuantos nanómetros (< 10 nm) y con esto se inició un auge en la investigación de reacciones químicas catalizadas por NPs de Au soportadas en diferentes materiales [19], [20]. Este caso, que ocurre en tamaños menores que 10 nm, se considera un efecto cuántico debido a la reducción de tamaño, ya que existe una perturbación en la periodicidad del arreglo infinito que constituye al cristal y las propiedades cambian dramáticamente con respecto de las macroscópicas [4], [21].

Las aplicaciones, el potencial, las limitaciones y las perspectivas futuras de las técnicas basadas en la reflexión de la luz polarizada (entre ellas SE) para la caracterización de materiales, sistemas y dispositivos diseñados en la nanoescala, han sido revisadas ampliamente por Losurdo *et al.*, en el 2009 como resultado de un esfuerzo de la unión europea por dar a conocer los beneficios del uso de estas técnicas en el área de la Nanociencia [22]. Específicamente hablando de nanocompositos, durante las últimas dos décadas se ha reportado una gran cantidad de trabajos relacionados con la investigación en síntesis y caracterización, sin embargo, la gran mayoría de ellos utilizan materiales dieléctricos como matrices, con la principal característica de ser transparentes en la parte visible del espectro EM, por ejemplo, dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). La extensa revisión de Armelao *et al.* [3], en 2006 (contiene 240 referencias), resume los avances y las características principales de muchos de los trabajos donde los sistemas estudiados están constituidos por NPs de metales del grupo 11 de la tabla periódica (no incluye los trabajos sobre NPs de otros metales, por ejemplo, cobalto y níquel [23–25]). Una constante en los trabajos citados en esta revisión es el estudio de un fenómeno que se presenta en NPs metálicas, conocido como resonancia del plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés), para la caracterización de los sistemas mediante técnicas ópticas (principalmente espectrofotometría en el intervalo ultravioleta-visible (UV-Vis) del espectro EM) y la teoría de Mie de la dispersión de la luz por partículas pequeñas [26], [27], debido a que la frecuencia y la intensidad de la SPR son típicos de cada sistema huésped/anfitrión. Pocos, pero no menos importantes, son los trabajos donde se utiliza Elipsometría para la determinación de las propiedades ópticas de los nanocompositos aplicando teorías de medio efectivo (Maxwell-Garnett en su mayoría) [25], [28–31]. Un punto que vale la pena resaltar es que, dado que las constantes ópticas de los metales cambian en función del tamaño de las NPs en un intervalo de tamaños específico para cada metal, el uso de técnicas ópticas ha sido sólo un complemento de los estudios realizados, ya que el tamaño, la forma y sus distribuciones se determinan con otras técnicas, principalmente, de microscopía electrónica de alta resolución y XRD [28], [29].

Por otro lado, los nanocompositos constituidos por matrices semiconductoras también han sido estudiados, aunque el uso de técnicas ópticas para su caracterización no es común en los reportes existentes [32]. En la década de los 90's se reportaron algunos trabajos sobre

este tipo de sistemas, depositados entre otras técnicas por *co-sputtering* [33], con el objeto de construir barreras *Schottky* en semiconductores [34]. Los escasos estudios ópticos realizados en estos materiales reportan la existencia de fenómenos más complejos debidos a la presencia de la fase metálica en la matriz semiconductor, además de que la necesidad de considerar el carácter absorbente de esta matriz resulta evidente [15].

La complejidad de los sistemas estudiados aquí se debe, por un lado, a que la naturaleza de la matriz semiconductor se vio modificada por la presencia de las inclusiones metálicas de una manera muy particular en cada caso, efecto que no fue posible despreciar sobre su respuesta óptica. Por otro lado, debido a la naturaleza del depósito, en términos generales, se producen partículas con una distribución de tamaños relativamente ancha, haciendo prácticamente imposible construir un modelo que describa adecuadamente la respuesta óptica de este tipo de muestras. Lo anterior se debe a la dificultad en la medición de la forma de la distribución de tamaños de las partículas a través de ajustes elipsométricos. Sin embargo, la aplicación del procedimiento de caracterización propuesto nos permitió obtener resultados comparables con los obtenidos a partir de las técnicas de soporte y de la caracterización complementaria, dentro de los límites del alcance de cada técnica empleada. Finalmente, durante el desarrollo de este proyecto de investigación, coleccionamos evidencia suficiente para establecer que el procedimiento propuesto en este trabajo, permite una mejor economía en la optimización de las condiciones de depósito de nanocompositos en forma de película delgada con las propiedades deseadas, no sólo por *magnetron co-sputtering*, sino por cualquier otra técnica de síntesis.

### **1.3 Estructura de la tesis**

En el capítulo II se abordan los fundamentos teóricos que soportan las observaciones, mediciones y análisis realizados durante el desarrollo del trabajo, haciendo énfasis especialmente en las características más sobresalientes, tanto del método de síntesis como de la técnica de SE. En el capítulo III se expone la justificación del trabajo y se plantean la hipótesis y los objetivos que se persiguieron para comprobar dicha hipótesis. En el capítulo IV se describen de manera detallada el procedimiento experimental, los materiales y los detalles experimentales. En el capítulo V se presentan y se discuten los resultados obtenidos

para cada uno de los sistemas estudiados. Finalmente, el capítulo VI muestra una serie de discusiones derivadas de las observaciones hechas sobre los resultados, a la vez que se elaboran las conclusiones y se establecen algunas perspectivas del trabajo.

**CAPÍTULO**  
**II**  
**MARCO TEÓRICO**

## Capítulo II

### 2. Marco Teórico

#### 2.1 Nanocompositos

Un composito es cualquier material que esté formado por dos o más constituyentes (materiales o fases de un mismo material) insolubles entre sí y con algunas restricciones en cuanto al tamaño. Básicamente, los compositos presentan heterogeneidades a escalas mucho más grandes que la escala atómica (de tal manera que se puedan usar las propiedades macroscópicas de los materiales para describirlas) pero son estadísticamente homogéneos a escalas macroscópicas o, al menos, en alguna escala intermedia. El interés en el estudio de estos materiales se debe a que sus propiedades pueden llegar a ser muy distintas en comparación con las propiedades individuales de sus componentes [35–37]. Las propiedades de los compositos dependen en gran medida de la geometría en que estén dispuestos sus constituyentes, si además al menos uno de estos se encuentra presente con alguna de sus dimensiones menor que 100 nm, también se les conoce como nanocompositos. Vale la pena aclarar que los términos composito y nanocomposito no han sido aceptados por la academia de la lengua española, pero se utilizarán en esta tesis por su simplicidad, basándose en las definiciones dadas. Existe una gran variedad de opciones para que un material sea clasificado de esta manera y algunos de los ejemplos más representativos se muestran en la figura 2.1. Independientemente de la aplicación a la que estén dirigidos, existe un conjunto de parámetros que ayudan a determinar sus propiedades y comportamiento, entre los que se encuentran; la forma, el tamaño y la concentración del componente con dimensiones nanométricas, además de la composición química y la estructura del componente macroscópico y del nanocomposito en general [35], [36].

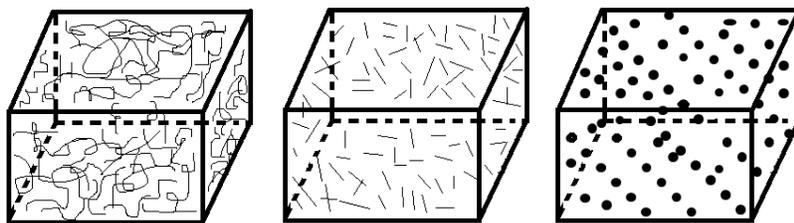


Figura 2.1. Diferentes configuraciones de nanocompositos [36].

En este trabajo en particular, se aborda el estudio de la síntesis y caracterización de sistemas depositados por *magnetron co-sputtering*, constituidos por inclusiones metálicas de tamaño nanométrico embebidas en matrices semiconductoras en forma de película delgada y es importante mantener presente, durante el desarrollo del trabajo, los alcances y las diferentes restricciones incluidas en la definición de los nanocompositos planteada aquí.

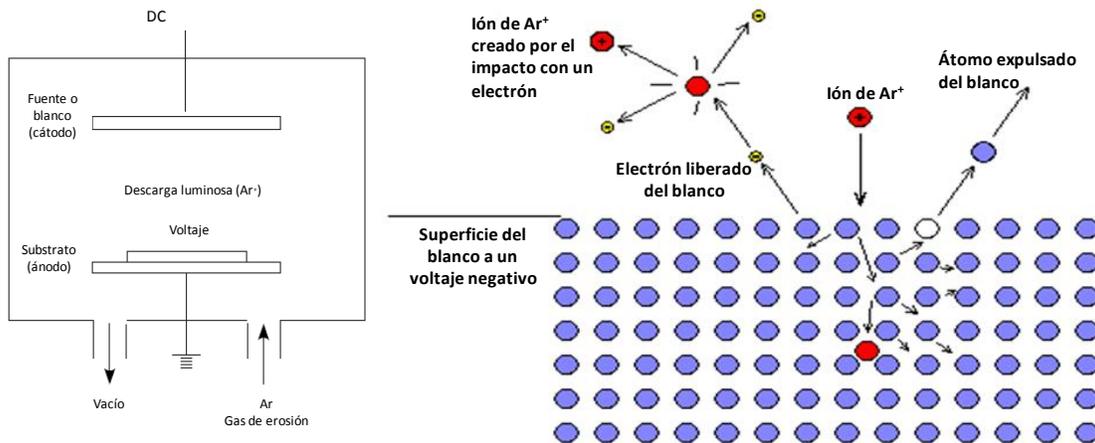
## **2.2 Síntesis de nanocompositos en forma de película delgada**

Este tipo particular de nanocompositos se puede sintetizar de diferentes maneras y los métodos *bottom up* (de abajo hacia arriba), donde se construyen nanoestructuras a partir de átomos y moléculas, han demostrado tener un alto grado de control sobre las condiciones de fabricación para obtener las estructuras deseadas [3], [38]. Estos métodos incluyen síntesis químicas y procesos de depósito y crecimiento de materiales altamente controlados, entre los que destacan los depósitos llevados a cabo en fase vapor. En particular, este tipo de depósitos pueden ser usados para fabricar películas delgadas, multicapas, nanotubos, nanoalambres y NPs, cumpliendo con la característica de tener un alto grado de control durante el proceso de depósito. Las técnicas generales que utilizan este tipo de proceso pueden clasificarse como depósito físico en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés) o depósito químico en fase vapor. Los procesos PVD involucran la conversión de material sólido (blanco) a la fase gaseosa mediante procesos físicos (transferencia de momento a través de colisiones) y la posterior condensación del vapor sobre el material que se desea recubrir. El uso de plasmas durante el depósito permite el acceso a procesos físicos y químicos substancialmente diferentes y también a productos con una pureza final más alta, en comparación con los procesos PVD convencionales [2].

### **2.2.1 Depósito físico en fase vapor por erosión catódica: *Sputtering***

El proceso de erosión catódica, mejor conocido por su nombre en inglés, *sputtering*, es un método de depósito de películas delgadas que por sus características resulta atractivo para la elaboración de sistemas huésped/anfitrión y se puede decir que casi cualquier material es candidato para ser depositado por esta técnica [2], [39]. A grandes rasgos, el

*sputtering* es un proceso de vacío que consiste en aplicar un alto voltaje entre dos electrodos, por los que pasa un gas a baja presión (generalmente argón (Ar) entre 1 mTorr y 10 Torr), para crear un plasma que estará formado por electrones e iones del gas con un comportamiento colectivo en estado de alta energía (figura 2.2a). En este proceso PVD, los átomos de un blanco (cátodo) son expulsados en fase vapor como consecuencia de una cascada de colisiones internas provocadas por el bombardeo de los iones energéticos (energías superiores a 100 eV) provenientes del plasma, acelerados hacia el cátodo como resultado de la diferencia de potencial aplicada a los electrodos. Los átomos expulsados, con energías entre 2 y 20 eV aproximadamente, se difunden a través del plasma y alcanzan al substrato donde se condensan y forman el recubrimiento (figura 2.2b) [39], [40].



**Figura 2.2.** a) Esquema básico de una cámara de depósito por *sputtering* y b) Procesos de transferencia de momento derivados del bombardeo iónico.

Existen diferentes configuraciones de cámaras de depósito adecuadas para diferentes aplicaciones, sin embargo, una vez establecida la configuración deseada, los principales parámetros del proceso que se pueden utilizar como variables son: la potencia de la fuente generadora de la diferencia de potencial, el gas de trabajo que puede ser inerte o reactivo, la presión de trabajo, la distancia entre el blanco y el substrato ( $d_{B-S}$ ), la temperatura y polarización del substrato y el ángulo de incidencia de los iones. Por medio de la manipulación de estas variables es posible controlar características del depósito tales como la estructura, la morfología y la tasa de crecimiento de las películas.

Dentro de los miembros de la familia del depósito por *sputtering*, el *magnetron sputtering* es el método más utilizado para la obtención de películas delgadas de alta

calidad. Esta técnica emplea el confinamiento magnético del plasma para concentrarlo en la región cercana a la superficie del blanco [41]. El confinamiento magnético se logra colocando imanes en la parte posterior del blanco para que el campo magnético generado y el campo eléctrico derivado de la diferencia de potencial restrinjan el movimiento de los electrones secundarios provenientes del blanco, a una trayectoria en forma de espiral siguiendo las líneas de campo magnético, aumentando así los eventos de ionización dejando más iones disponibles para el bombardeo [42].

### **2.2.2 Co-Sputtering**

Este término se refiere al *sputtering* simultáneo de varias especies atómicas a partir de uno o más blancos. Cuando se usa un sólo blanco surgen diferentes complicaciones, debido a la estructura y distribución de las diferentes especies en el blanco (aleación, granos finos, piezas grandes), que tienen una gran influencia sobre las características del depósito, por ejemplo: la distribución de las especies atómicas, la dificultad para alcanzar el estado estable durante el depósito y la diferencia en el rendimiento de la erosión (*sputter yield*, en inglés) entre las especies [43]. En 2007 Reillon *et al.*, reportaron un estudio óptico de nanocompositos depositados por medio de esta técnica donde incluyeron rotación al sustrato para inducir una distribución homogénea de las inclusiones metálicas en el volumen de la matriz y al mismo tiempo evitar el crecimiento en forma de columnas, típico para este tipo de depósito [16]. Una de las características más atractivas de este método es que ofrece la posibilidad de obtener NPs embebidas en una matriz sin la necesidad de tratamientos posteriores pero con una distribución de tamaños relativamente ancha, por lo que, el uso de tratamientos físicos y/o químicos posteriores dependerá de la estructura y propiedades prescritas para las películas depositadas [3], [44]. La formación de las NPs ocurre sobre todo cuando los dos materiales a depositar son inmiscibles, de modo que se favorece la segregación de uno dentro de la matriz del que se deposite en mayor proporción [45], [46]. Lo que se busca encontrar durante el depósito son condiciones en que la fase segregada se mantenga de tamaño nanométrico y uniformemente distribuida en la matriz.

### 2.2.3 Estructura de películas depositadas por *Sputtering*

La microestructura y morfología de las películas depositadas por esta técnica estarán determinadas por la naturaleza del blanco, la temperatura del sustrato, la presión del gas, la energía de los átomos (condensando), el ángulo de incidencia, entre otras variables. Dependiendo de los valores que tomen estos parámetros pueden existir tres mecanismos de crecimiento: islas tridimensionales (mecanismo de Volmer-Weber), islas bidimensionales (mecanismo de Frank-van der Merwe) y una mezcla de ambos (mecanismo de Stranski-Krastanov) que inicia con islas 2D y eventualmente cambia al crecimiento por medio de islas 3D [47]. Los mecanismos de crecimiento en el equilibrio son controlados por la termodinámica del sistema, sin embargo, en el caso de métodos de crecimiento de películas delgadas por procesos fuera de equilibrio, como es el caso del *sputtering*, los factores cinéticos también juegan un papel importante. Por un lado, termodinámicamente hablando, un mecanismo de crecimiento en particular se selecciona con base en las magnitudes relativas de tres energías libres superficiales: la energía libre superficial de la película, la energía libre superficial del sustrato y la energía libre de la interfase película-sustrato. Por otro lado, entre los factores cinéticos más determinantes se encuentran: la tasa de depósito y la competencia entre los diferentes procesos superficiales existentes (como consecuencia de la movilidad superficial y los fenómenos de percolación y coalescencia) [48], [49]. En general, cuando se depositan metales sobre sustratos dieléctricos el crecimiento de las películas se da por medio del mecanismo de Volmer-Weber debido a la mayor afinidad de los átomos metálicos por átomos de su misma especie que por los átomos del sustrato [47]. Este fenómeno puede observarse en la figura 2.3 que corresponde a una serie de micrografías tomadas por Microscopía Electrónica de Transmisión, que muestran la evolución de una película de Au obtenida por medio de *sputtering*, durante las primeras etapas de crecimiento sobre sustratos de cloruro de sodio (NaCl).

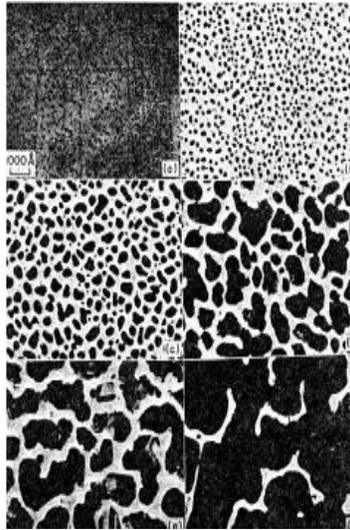


Figura 2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión de las etapas de crecimiento de una película delgada de Au sobre NaCl depositada por *sputtering* [50].

La figura 2.4 muestra los procesos que se llevan a cabo en el sustrato durante el crecimiento de una película. Los procesos más relevantes incluyen la llegada de los átomos, su migración y evaporación, la formación de núcleos estables, la incorporación de los átomos migrantes o los que están arribando a los núcleos, los cambios de las formas o la disociación de los núcleos y la coalescencia de las islas más grandes [51].

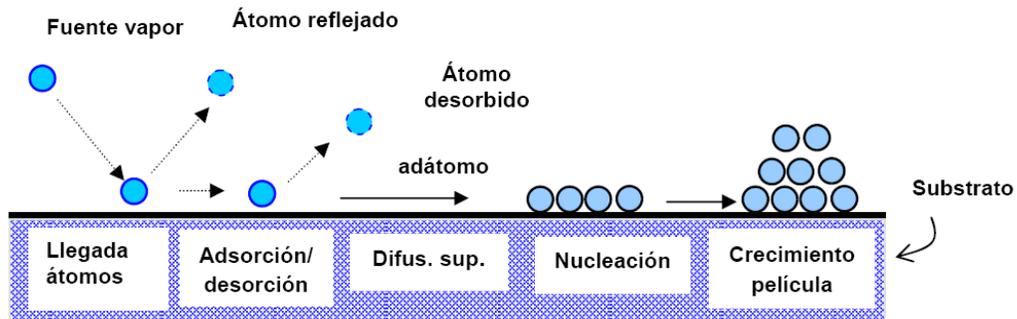


Figura 2.4. Diferentes eventos que ocurren en el sustrato durante un depósito en fase vapor.

Finalmente, como una herramienta útil en la predicción de la estructura de las películas depositadas por *sputtering*, existe una clasificación por zonas definida por Thornton en 1974 [52], que está determinada por la temperatura del sustrato y la presión del gas. Esta clasificación considera efectos como la movilidad superficial y la energía de los átomos que llegan al sustrato [53].

## 2.3 Caracterización de nanocompositos

Para caracterizar la relación que existe entre la composición, la estructura y las propiedades de un material diseñado en la nanoescala, existen diferentes haces de prueba (electrones, iones, fotones, etc.) que pueden ser usados para excitar algún efecto secundario (electrones, fonones, fotones, entre otros) y luego medir dicho efecto en función de alguna variable de interés (energía, temperatura, masa, intensidad, tiempo, etc.) [2]. Considerando el amplio intervalo de técnicas analíticas de caracterización posibles, sólo unas cuantas han sido adaptadas, definiendo sus restricciones, para su aplicación en las áreas de Nanociencia y Nanotecnología, siendo la Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) la técnica más ampliamente utilizada en la actualidad [7], [10].

### 2.3.1 Caracterización óptica y la función dieléctrica

Debido a su sensibilidad, rapidez y, en general, su carácter no destructivo, una de las mejores formas de caracterización de materiales es a través de las técnicas de espectroscopia óptica. Propiedades espectroscópicas como Absorbancia (A), Reflectancia (R) y Transmitancia (T) están íntimamente relacionadas con la identidad, concentración, energías características, conformación y dinámica de moléculas y estructuras dentro de los materiales [54]. La interacción de la radiación EM con la materia puede resultar en cambios en la muestra analizada y/o en la radiación misma y en la mayoría de las espectroscopias ópticas se caracteriza la forma en que la materia afecta a las propiedades de la radiación incidente y, a través de su análisis, se determinan la naturaleza y propiedades de la materia responsables de provocar los cambios observados en la luz. Para describir dicha interacción, desde el punto de vista clásico, se recurre a las ecuaciones macroscópicas de Maxwell y a las ecuaciones constitutivas de los materiales. En el caso de un medio isotrópico, lineal y homogéneo se cumple que:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}; \quad \vec{B} = \mu \vec{H}; \quad \vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (2.1)$$

siendo  $\varepsilon$  la permitividad dieléctrica,  $\mu$  la permeabilidad magnética,  $\sigma$  la conductividad eléctrica y los vectores  $\mathbf{D}$  (desplazamiento eléctrico),  $\mathbf{E}$  (campo eléctrico),  $\mathbf{H}$  (intensidad de

campo magnético),  $\mathbf{B}$  (campo magnético) y  $\mathbf{J}$  (densidad de corriente) todos son cantidades macroscópicas. Usando estas ecuaciones constitutivas, la combinación de las ecuaciones de Maxwell para describir la interacción de la luz con un medio con estas características resulta en:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{H} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} - \sigma\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= 0, \\ \nabla^2 \vec{E} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \sigma\mu \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= 0\end{aligned}\tag{2.2}$$

que son las ecuaciones de onda del campo electromagnético. La permitividad dieléctrica en estas ecuaciones es un número real pero definiendo la función dieléctrica compleja como una función de la frecuencia por medio de:

$$\bar{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} = \epsilon_r(\omega) + \epsilon_i(\omega)i,\tag{2.3}$$

obtenemos una propiedad que expresa la capacidad de polarización de un material bajo la influencia de radiación EM y es una característica intrínseca de los materiales que está directamente relacionada con su estructura electrónica. Además, a través de la relación que guarda con el índice de refracción complejo ( $N$ ), se pueden describir por un lado, el paso de la radiación EM a través del material, ya que la parte real del índice de refracción complejo ( $n$ ) es una medida de la velocidad de fase de la luz en el medio y por otro lado, la atenuación de la amplitud de las ondas EM, ya que el coeficiente de extinción ( $k$ ) está relacionado con los procesos de absorción.

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon} &= \epsilon_r + i\epsilon_i = N^2 \\ \epsilon_r &= n^2 - k^2, \quad \epsilon_i = 2nk.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Por medio de propiedades espectrales medibles en un material, como la R y la T, se puede determinar la forma de la dependencia de las constantes ópticas con respecto de la frecuencia de la radiación EM, después de establecer las condiciones de frontera en la interfase entre el material y el ambiente donde se llevan a cabo las mediciones, por medio de las ecuaciones de Maxwell. Con la ayuda del análisis de la trayectoria del haz de luz de

prueba, siguiendo las leyes de reflexión y de Snell, se obtienen los coeficientes de reflexión de Fresnel, que están expresados en términos de parámetros tales como las constantes ópticas de los medios involucrados y el ángulo de incidencia del haz de prueba.

Sin embargo, para poder interpretar y predecir la forma del espectro de la función dieléctrica y relacionar sus características sobresalientes con la estructura macroscópica, microscópica, atómica y electrónica de los materiales, es necesario recurrir a las teorías existentes acerca de la capacidad de polarización de los materiales, a través de modelos microscópicos ya sean clásicos, semiclásicos o cuánticos, que describan su respuesta óptica en función de sus propiedades fundamentales. La respuesta óptica de una muestra depende de la estructura electrónica de los materiales que la componen y la clasificación más general divide a los materiales en conductores, semiconductores y aislantes. Sin embargo, existen otras propiedades fundamentales de la materia que también tienen influencia en su respuesta óptica, por ejemplo, el ordenamiento de los átomos (materiales cristalinos, policristalinos o amorfos). El modelo general más simple que se utiliza para describir la interacción de la radiación EM con un material es el oscilador de Lorentz [13].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{f_j \omega_{0j}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}, \quad (2.5)$$

donde  $\varepsilon_{\infty}$  es la constante dieléctrica de alta frecuencia,  $f_j$ ,  $\omega_j$  y  $\Gamma_j$ , representan la fuerza, posición y amortiguamiento del  $j$ -ésimo oscilador, respectivamente. En este modelo clásico se supone que los electrones están ligados a átomos específicos del material por medio de fuerzas harmónicas. Estas fuerzas, del tipo Coulómbicas, tienden a restaurar la posición de los electrones de valencia a órbitas específicas alrededor del núcleo atómico después de sufrir los efectos de desplazamiento provocado por el campo eléctrico de la luz. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, este proceso puede corresponder a alguna transición entre estados electrónicos distintos. Esta aproximación ha sido utilizada como base de muchos modelos que se utilizan hoy en día para la descripción de la respuesta óptica de los diferentes materiales. Dentro de las variaciones más importantes se encuentran el modelo de Drude que describe la respuesta óptica de electrones libres [11], [13] y el modelo de Tauc-Lorentz que fue desarrollado para describir el comportamiento de materiales amorfos [55].

### 2.3.2 Teorías de medio efectivo

Los modelos ópticos, como los basados en el oscilador de Lorentz, corresponden a la respuesta óptica de materiales puros y para el caso de mezclas de dos o más componentes o fases existen diferentes aproximaciones conocidas en general como teorías de medio efectivo. Dentro de la aproximación más general, se considera a los constituyentes de la mezcla como partículas esféricas y se proponen dos tipos de microestructuras para el desarrollo de los modelos que describen a la función dieléctrica efectiva de la mezcla; una es la estructura de granos separados (figura 2.5a) y la otra es la estructura de agregados (figura 2.5b) [56]. Las ecuaciones para el cálculo de la función dieléctrica efectiva que resultan de estas dos estructuras se muestran en las ecuaciones 2.6 y 2.7. En general, se considera que estas ecuaciones aplican para cualquier  $\lambda$  del haz de prueba, cualquier tamaño y distribución de tamaños de los constituyentes y un número arbitrario de estos [57].

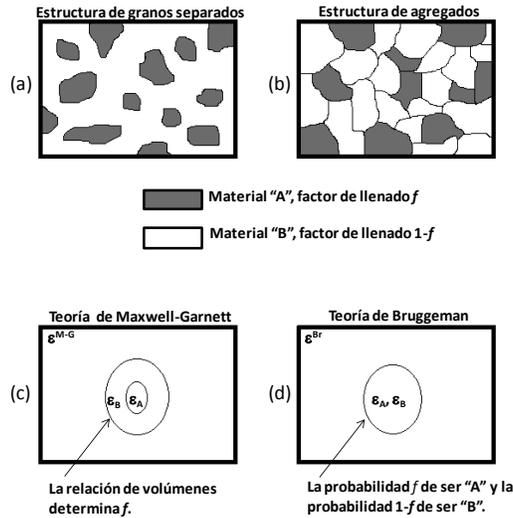


Figura 2.5. a) Estructura de granos separados, b) estructura de agregados, c) Teoría de M-G y d) Teoría de Bruggeman [56].

Para el caso de la estructura de granos separados la ecuación queda definida como:

$$S(0) = \frac{1}{2} \sum_j \sum_n (2n + 1) \int \int n_j(r, R) [a_n(r, R, \epsilon_j, \epsilon_j) + b_n(r, R, \epsilon_j, \epsilon_j)] dr dR, \quad (2.6)$$

donde  $S(0)$  es la amplitud de la dispersión del haz de luz en la dirección de propagación,  $n_j$  representa a la distribución de tamaños,  $a_n$  y  $b_n$  son los coeficientes de dispersión descritos por la teoría de Mie,  $\varepsilon_j$  son las constantes dieléctricas de los materiales dispersos en la matriz,  $r$  y  $R$  son los radios de la esfera interna y externa usadas en el desarrollo del modelo (figura 2.5c), respectivamente y las sumatorias corren en  $n$  para todas las ondas parciales (dispersión de Mie) que contribuyen a la magnitud de la dispersión y en  $j$  para todos los componentes del composito.

Para el caso de la estructura de agregado:

$$S(0) = \frac{1}{2} \sum_j \sum_n (2n + 1) \int n_j(r) [a_n(r, \varepsilon_j) + b_n(r, \varepsilon_j)] dr, \quad (2.7)$$

donde  $\varepsilon_j$  son las diferentes funciones dieléctricas de los materiales constituyentes (figura 2.5d) y las sumatorias corren igual que para el caso de granos separados [57].

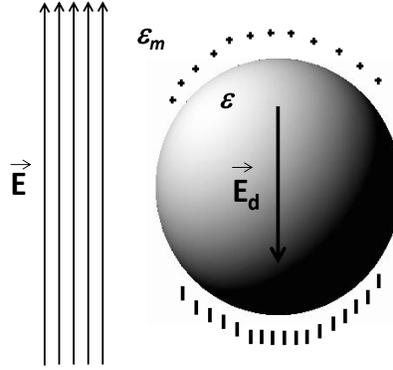
Sin embargo, al imponer restricciones a estas ecuaciones, es posible obtener buenas aproximaciones dependiendo de la microestructura de las muestras del caso particular de estudio. Dentro de las restricciones más importantes que se imponen en el desarrollo de las teorías de medio efectivo se encuentran: la aproximación cuasi-estática, es decir, la suposición de que la dispersión de las ondas EM en la dirección de propagación, debida a los constituyentes de la mezcla, es cero, situación que se cumple sólo a frecuencia igual a cero o para muy bajas frecuencias; suponer que el tamaño de los granos es mucho menor a la  $\lambda$  del haz de prueba provoca que sólo los términos de dispersión dipolares (eléctricos y magnéticos) sobrevivan en la ecuación generalizada de medio efectivo; la consideración de que el tamaño es uniforme y de un valor tal que se puedan considerar propiedades dieléctricas del material en bulto (no se toman en cuenta efectos de confinamiento cuántico ni transiciones que ocurren a reducción crítica de tamaño), conlleva a la eliminación del efecto de la distribución de tamaños. Si tomamos las ecuaciones sólo para dos componentes, se obtienen los medios efectivos de Maxwell-Garnett (M-G) y Bruggeman a partir de 2.6 y 2.7, respectivamente [56], [57]. Finalmente, serán necesarias otras consideraciones en el caso de tener compositos con inclusiones de formas diferentes a la

esférica (Teoría de Mie-Gans) [58] y tamaños que sean del orden de magnitud de la  $\lambda$  del haz de prueba (aproximación de medio efectivo de dispersores de Mie, entre otras) [59–61].

### 2.3.3 Resonancia del plasmón superficial

En muchos de los reportes existentes acerca del estudio de propiedades de nanocompositos, el huésped es alguno de los metales del grupo 11 de la tabla periódica. La principal razón de esta tendencia es la SPR, que para estos elementos generalmente aparece en el intervalo visible del espectro EM. En presencia de radiación EM, los electrones de conducción de un metal son desplazados por el vector de campo eléctrico y la principal fuerza restauradora es la atracción electrostática entre estos electrones y los iones positivos que componen al metal. Como resultado de la naturaleza oscilatoria del campo eléctrico de la luz, la nube electrónica oscila coherentemente sobre la superficie del metal con una frecuencia de resonancia conocida como SPR.

La interacción de una nanopartícula esférica eléctricamente neutra de radio  $a$  (diámetro  $< \sim 100$  nm) con un campo EM con frecuencias en el intervalo UV-Vis, puede ser analizada aplicando la aproximación cuasi-estática, considerando que el tamaño de la partícula es mucho menor que la  $\lambda$  de la radiación EM. En este caso, la fase del campo eléctrico es prácticamente constante sobre todo el volumen de la partícula, por lo que se puede simplificar el problema asumiendo que la partícula está inmersa en un campo eléctrico estático. En la figura 2.6 se puede observar que un campo eléctrico estático induce una polarización de carga en la superficie de una esfera provocando que se comporte como un dipolo eléctrico, además de que la separación de cargas genera un campo eléctrico depolarizante en el interior de la partícula, que actúa como una fuerza que intenta restablecer el equilibrio entre las cargas [62].



**Figura 2.6. Esquema de la interacción de una esfera con un campo eléctrico estático.**

Considerando una esfera isotrópica, homogénea con función dieléctrica compleja  $\varepsilon$  y un medio circundante isotrópico y no absorbente con función dieléctrica real  $\varepsilon_m$ , el vector de polarización  $\vec{P}$  y la polarizabilidad  $\alpha$  de este sistema, están dados por:

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0 \\ \alpha &= 4\pi a^3 \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right)\end{aligned}\quad (2.8)$$

se puede ver que la  $\alpha$  sufre un efecto de resonancia cuando el valor absoluto del denominador es un mínimo, lo que permite ver la fuerte dependencia del fenómeno con respecto de las funciones dieléctricas tanto de la esfera como del ambiente dieléctrico circundante. Por otro lado, la resonancia en  $\alpha$  implica aumento en los campos eléctricos depolarizante y dipolar.

De acuerdo con la teoría de Mie para describir la respuesta óptica de partículas pequeñas comparadas con  $\lambda$ , se define la sección transversal de extinción como la suma de los procesos de absorción y dispersión. En la aproximación cuasi-estática el espectro de extinción se calcula por medio de:

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2}{[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (2.9)$$

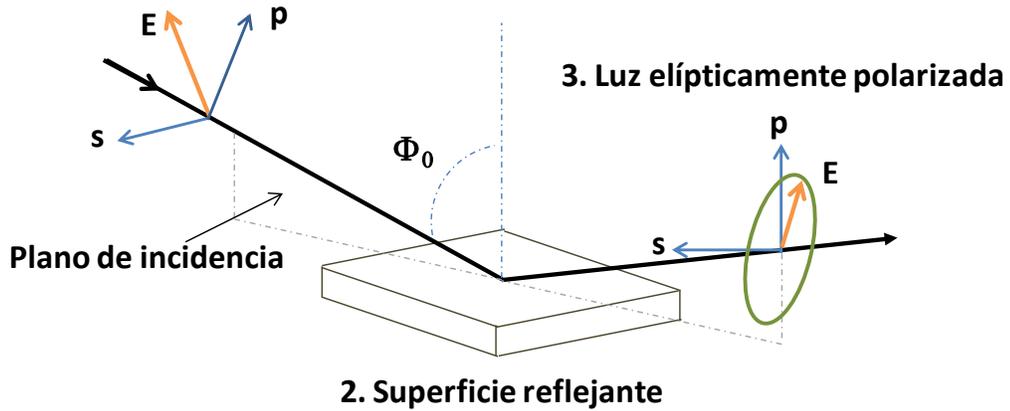
donde  $V$  es el volumen de la esfera y se puede ver que la eficiencia de extinción escala con el cubo del radio de la esfera, además de que las características espectrales como la posición y la forma de la resonancia no dependen directamente del tamaño, sólo en el caso de que exista dependencia de las funciones dieléctricas con respecto del tamaño o que

exista una distribución de tamaños que pueda ensanchar el pico de la resonancia. Si el tamaño de la esfera incrementa, los efectos de retardo (cambios de fase) del campo EM a través de la esfera pueden causar enormes corrimientos y ensanchamientos de las resonancias. En consecuencia, la dependencia del espectro de extinción con respecto del tamaño es un efecto extrínseco y está gobernado sólo por la dimensión de la esfera con respecto de la  $\lambda$  del campo EM [62].

### 2.3.4 Elipsometría Espectroscópica

Tratándose de caracterización de superficies, interfases y películas delgadas, la SE es la técnica óptica más adecuada debido a su alta sensibilidad. Esta técnica mide el cambio del estado de polarización de un haz de luz polarizada después de reflejarse en una superficie. En general, cuando la luz monocromática se refleja, tanto la fase como la amplitud de su vector de campo eléctrico pueden cambiar, por lo que el estado de polarización más general es el elíptico, de ahí el nombre de la técnica. Lo que determina si tanto la fase como la amplitud cambian y en que magnitud, está en función de la naturaleza óptica de la superficie reflejante y la cuantificación tanto del cambio de fase, a través del ángulo delta ( $\Delta$ ), como del cambio de amplitud, a través de psi ( $\Psi$ ), es la esencia de las mediciones elipsométricas. En una medición típica de Elipsometría, el haz de luz polarizada incide a un ángulo  $\Phi_0$  con respecto de la normal a la superficie de la muestra. Se define el plano de incidencia como aquel que contiene a los haces de luz incidente y reflejado y además es normal a la superficie de la muestra. El detector se coloca para recibir a la luz reflejada especularmente. El sistema de coordenadas usado para describir los estados de polarización, es el sistema de coordenadas  $p$ - $s$ . La dirección  $s$ , es perpendicular a la dirección de propagación y paralela a la superficie de la muestra. La dirección  $p$ , es perpendicular a la dirección de propagación y contenida en el plano de incidencia, tal como se puede observar en el esquema de la figura 2.7 [63].

**1. Luz linealmente polarizada**



**Figura 2.7. Esquema del fundamento de las mediciones elipsométricas.**

Los coeficientes complejos de reflexión de Fresnel para un sistema aire/película/substrato, quedan expresados por medio de:

$$r_{p,s} = \frac{r_{01(p,s)} + r_{12(p,s)}e^{i\beta}}{1 + r_{01(p,s)}r_{12(p,s)}e^{i\beta}}, \quad (2.10)$$

donde  $\beta = (4\pi d/\lambda) (N_f^2 - \text{sen}^2\Phi_0)^{1/2}$  siendo  $d$  el grosor de la película y  $N_f$  su índice de refracción;  $r_{01(p,s)}$  y  $r_{12(p,s)}$  son los coeficientes complejos de reflexión para las interfaces aire-película y película-substrato, respectivamente, los cuales dependen de  $\Phi_0$ ,  $N_f$  y  $N_s$  (índice de refracción del substrato).

Los ángulos elipsométricos se relacionan con los coeficientes de reflexión por medio de la ecuación fundamental de la Elipsometría expresada como:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \text{ ó } \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (2.11)$$

siendo  $R_{p,s}$  los coeficientes de reflexión total y  $r_{p,s}$  los coeficientes de reflexión de Fresnel.

La Elipsometría es una técnica de caracterización óptica indirecta y la información se obtiene a partir de modelos ópticos. Los parámetros básicos que generalmente se definen como incógnitas en los modelos ópticos son el índice de refracción complejo (función dieléctrica) y el espesor. Cabe mencionar que en el modelo se considera la estructura más probable esperada para la muestra y la propagación de la luz en su interior, tomando en

cuenta las condiciones de frontera para el campo eléctrico de la luz en las interfaces presentes. Implícitamente en lo anterior, queda involucrada la respuesta óptica de los materiales y las ecuaciones de Maxwell [11], [13], [63].

Debido a la estructura propia de un nanocomposito, el uso de medios efectivos se hace necesario para describir su respuesta óptica. En general, las teorías de medio efectivo disponibles relacionan a la función dieléctrica efectiva de las mezclas con las fracciones de volumen y las funciones dieléctricas individuales de cada uno de sus constituyentes.

Una de las teorías más comúnmente usadas en sistemas huésped/anfitrión es la de medio efectivo de M-G, que en su forma para dos componentes se expresa como:

$$\frac{\varepsilon_{M-G} - \varepsilon_b}{\varepsilon_{M-G} + 2\varepsilon_b} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_b}, \quad (2.12)$$

donde  $\varepsilon_{M-G}$  es la función dieléctrica efectiva de la mezcla,  $\varepsilon_a$  es la función dieléctrica del material huésped (inclusiones),  $\varepsilon_b$  es la función dieléctrica de la matriz o anfitrión y  $f_a$  es la fracción de volumen del componente  $a$ . Esta teoría describe una geometría de inclusiones aleatoriamente dispersas en el volumen de la matriz. Las inclusiones se consideran esferas isotrópicas de tamaño uniforme mucho menor que la separación típica entre ellas y que tal separación es mucho menor que la  $\lambda$  del haz de prueba. La teoría de M-G ha sido usada ampliamente para describir la SPR de NPs de metales nobles embebidas en matrices aislantes transparentes en el intervalo visible del espectro EM.

La aproximación de medio efectivo (EMA, por sus siglas en inglés) o medio efectivo de Bruggeman, es otra opción en el estudio de mezclas con la estructura de un nanocomposito, sin embargo, esta teoría tiene su mayor aplicación cuando los constituyentes están en proporciones similares y los mejores resultados obtenidos son para partículas con tamaños comparables con la  $\lambda$  del haz de prueba. La ecuación que describe la función dieléctrica efectiva en esta aproximación para dos elementos se muestra a continuación:

$$f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_B}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_B} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_B}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_B} = 0, \quad (2.13)$$

donde  $\varepsilon_B$  es la función dieléctrica efectiva de la mezcla.

Una vez seleccionado el medio efectivo en cada sistema, la función dieléctrica de la matriz de los sistemas basados en a-C se representó usando el modelo de Tauc-Lorentz (T-L), que es el más ampliamente utilizado para semiconductores amorfos [55]:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \left[ \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \cdot \frac{1}{E} \right], & E > E_g, \\ 0, & E \leq E_g \end{cases}, \quad (2.14)$$

esta expresión contiene cuatro parámetros de ajuste: el ancho de la banda prohibida del material ( $E_g$ ), el pico de la densidad de estados conjunta ( $E_0$ ), la amplitud de la transición óptica ( $A$ ) y el ensanchamiento del pico de absorción ( $C$ ). La parte real se calcula por medio de una integración de Kramers-Kronig.

Por otro lado, para el sistema basado en AlN, que es uno de los semiconductores III-V con el *bandgap* más amplio reportados en la literatura, su respuesta óptica en el intervalo de interés en este trabajo (1.5 a 5.0 eV) se podría representar mediante un modelo anisotrópico uniaxial utilizando relaciones de dispersión de Sellmeier (coeficiente de extinción igual a cero) para los componentes ordinario y extraordinario del índice de refracción, debido a que en este intervalo el AlN es transparente. Sin embargo, cuando el AlN se encuentra en forma de película delgada su comportamiento, al interactuar con radiación EM, puede variar dependiendo de la estructura final obtenida con el método y las condiciones de síntesis utilizadas. Cuando no se alcanza la estequiometría, se pueden observar valores de *bandgap* menores que 6.2 eV. Además, se ha reportado la existencia de procesos de absorción significativos por debajo de 4.5 eV atribuidos, principalmente, a defectos estructurales e impurezas [64]. Por medio de la técnica y las condiciones de depósito utilizadas para la elaboración de las películas estudiadas en este trabajo, es altamente probable que su estructura final esté constituida por AlN micro o incluso nanocristalino, con presencia de fase amorfa. Para representar materiales micro o nanocristalinos es posible utilizar el modelo de oscilador de Lorentz (ec. 2.5) o incluso se puede recurrir a los modelos para materiales amorfos (T-L) debido a que la respuesta óptica de los materiales micro o nanocristalinos presenta comportamiento entre materiales cristalinos y amorfos.

La función dieléctrica de los metales se puede representar considerando las contribuciones de los electrones libres (transiciones intrabanda), los electrones enlazados (transiciones interbanda) y las oscilaciones colectivas de los electrones libres conocidas como comportamiento de plasma. En el caso de los metales nobles algunas características de la estructura electrónica, por ejemplo, la separación entre la banda de conducción (bandas  $s$ ) y la banda de valencia (bandas  $d$ ), producen un efecto sobre el comportamiento de los electrones de conducción, cambiando su respuesta óptica. Para metales nobles diferenciar la contribución de los electrones libres del efecto producido por los electrones  $d$  no es trivial y la aplicación de una relación de dispersión adecuada es una tarea bastante complicada [65]. En este trabajo, la función dieléctrica de los metales, en el intervalo de energía de interés (1.5 - 5.0 eV), se representó utilizando el modelo extendido de Drude (EDM, por sus siglas en inglés) [26], que contiene la absorción de los electrones libres de Drude más una colección de osciladores de Lorentz para representar a las transiciones interbanda [66], como se muestra en la ecuación 2.15:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_D\omega} + \sum_{j=1}^5 \frac{f_j\omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}, \quad (2.15)$$

donde,  $\varepsilon_\infty$  es la función dieléctrica a altas frecuencias,  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma,  $\Gamma_D$  es el coeficiente de amortiguamiento relacionado con el camino libre medio ( $mfp$ , por sus siglas en inglés) de los electrones y  $\omega_{0j}$ ,  $f_j$  y  $\gamma_j$  son la posición, amplitud y amortiguamiento del  $j$ -ésimo oscilador de Lorentz, respectivamente. Los valores de los parámetros de la ecuación 2.15 fueron obtenidos ajustando los datos de referencia para el Au, Ag y Ni suministrados en el software DeltaPsi™2.

Para el caso de las NPs es necesario considerar su tamaño con respecto al valor del  $mfp$  de los electrones. Para una partícula metálica más grande que el  $mfp$ , la función dieléctrica se puede tomar de los valores reportados en los manuales de propiedades ópticas de materiales macroscópicos [67]. Por otro lado, para tamaños menores que el  $mfp$ , es necesario hacer una corrección al coeficiente de amortiguamiento  $\Gamma_D$  para tomar en cuenta los efectos de borde. Debido a que  $\Gamma_D \sim \tau^{-1}$ , siendo  $\tau$  el tiempo de relajación de los electrones, los efectos de borde están relacionados con el tamaño de las NPs a través de la siguiente ecuación [27]:

$$\tau_p^{-1} = \tau_B^{-1} + v_F/a, \quad (2.16)$$

donde  $\tau_p$  es el tiempo de relajación en las partículas,  $\tau_B$  es el tiempo de relajación en el metal en bulto,  $v_F$  es la velocidad de Fermi y  $a$  es el radio de la partícula.

El análisis de los datos elipsométricos para determinar los valores de los parámetros ópticos y estructurales se lleva a cabo usando algoritmos de ajuste por regresión no lineal como el de Marquardt-Levenberg. El objetivo es determinar rápidamente el modelo que exhibe la menor diferencia (mejor ajuste) entre los datos medidos y los calculados. La Raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE, por sus siglas en inglés) se utiliza para cuantificar la diferencia entre los datos experimentales y los calculados, considerando la desviación estándar de las cantidades experimentalmente,  $\sigma^{Exp}$ . Por ejemplo, para mediciones espectroscópicas con un elipsómetro de fase modulada, el cual determina los valores de  $\Psi$  y  $\Delta$ , el valor RMSE se calcula de,

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_j^{Mod} - \Psi_j^{Exp}}{\sigma_{\tan \psi_j}^{Exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_j^{Mod} - \Delta_j^{Exp}}{\sigma_{\cos \Delta_j}^{Exp}} \right)^2 \right]}, \quad (2.17)$$

donde  $N$  es el número de  $\lambda$ 's consideradas y  $M$  el número de parámetros utilizados en el modelo.

Además, debido a su alta sensibilidad superficial, que tiene su origen en los cambios de fase que sufre el haz de prueba en las interfases en combinación con el fenómeno de interferencia que ocurre en películas delgadas [12], [68], esta técnica también es útil cuando el objetivo no es la determinación de valores absolutos de las propiedades de las muestras estudiadas sino sólo se requiere del monitoreo de cambios inducidos en los espectros elipsométricos debidos a alguna variable de proceso [68].

**CAPÍTULO**

**III**

**JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS  
Y OBJETIVOS**

## Capítulo III

### 3. Justificación, Hipótesis y Objetivos

#### 3.1 Justificación

Debido a la gran variedad de propiedades interesantes que presentan los sistemas huésped/anfitrión, hacer generalizaciones en cuanto a su comportamiento resulta muy complicado. Sin embargo, la necesidad de encontrar parámetros que nos permitan controlar el desempeño de un dispositivo basado en materiales de esta naturaleza en una aplicación específica, motiva a la investigación sobre métodos de síntesis con un alto grado de control sobre la estructura de las películas y con buena reproducibilidad, así como también, de técnicas de caracterización que permitan una rápida determinación de sus propiedades. Por lo que, resulta necesario realizar estudios específicos de cada caso, para desarrollar un entendimiento de la relación que guardan las propiedades de los nanocompositos con su morfología, microestructura y nanoestructura.

Actualmente, el grupo de investigación PLASNAMAT del IIM-UNAM está aplicando el método de *magnetron co-sputtering* en la síntesis de películas delgadas nanoestructuradas. Sin embargo, la difícil tarea de fabricar materiales, estructuras y componentes diseñados en la escala nanométrica, se complica aún más debido a la dificultad de su caracterización con las técnicas convencionales disponibles. La optimización de la producción de estos sistemas se vuelve prácticamente imposible sin las metodologías apropiadas de caracterización. Muchas técnicas están disponibles hoy en día para medir en la nanoescala y no hay duda de que se requiere de una combinación de ellas para lograr los mejores resultados.

Este trabajo contempla dos partes fundamentales de la ciencia e ingeniería de los materiales; síntesis y caracterización. Para la parte de la síntesis de los nanocompositos exploramos la técnica de depósito de películas delgadas *magnetron co-sputtering* que ofrece la posibilidad de la obtención de inclusiones metálicas embebidas en una matriz sin la necesidad de tratamientos posteriores, aunque en algunas ocasiones sólo se obtiene nanocomposito después de tratamientos térmicos o ataque superficial utilizando plasmas.

En la parte de caracterización, proponemos un procedimiento basado en Elipsometría Espectroscópica, elaborando los modelos ópticos necesarios y el análisis de los datos para la determinación de propiedades ópticas y estructurales, soportando estos modelos con los resultados obtenidos de otras técnicas de caracterización.

Una característica particular de la técnica de Elipsometría es su sensibilidad y resolución a niveles de unos cuantos Ångströms en espesor de películas. Aún cuando en un conjunto de películas todas ellas estén constituidas por los mismos elementos químicos y éstos a su vez se encuentren presentes en la misma concentración, la disposición geométrica de los componentes y la estructura que puede adoptar cada muestra dependiendo del proceso de síntesis, dará como resultado una respuesta óptica característica y como consecuencia de ello, un espectro elipsométrico específico.

Con la metodología propuesta para la caracterización óptica de las películas se intenta establecer a la Elipsometría como una herramienta útil en la determinación de la estructura de sistemas huésped/anfitrión. De tal manera que, a partir de una película de este tipo, depositada bajo ciertas condiciones de proceso, sea posible obtener información acerca de sus propiedades ópticas y estructurales de manera no destructiva con una preparación de las muestras casi nula que evite afectarlas.

### **3.2 Hipótesis**

Por medio del análisis de los espectros elipsométricos y de los resultados obtenidos de los procesos de ajuste es posible desarrollar un entendimiento de la relación entre los espectros elipsométricos y las constantes ópticas efectivas de los nanocompositos con su morfología, estructura y funcionalidad y a través de esta conexión, disponer de una ruta de acceso hacia la optimización de la síntesis de nanocompositos en forma de película delgada.

### **3.3 Objetivos**

#### **3.3.1 General:**

Determinar la correlación que existe entre la estructura y composición de películas de partículas metálicas embebidas en una matriz semiconductor y sus propiedades ópticas evaluadas por medio de la interpretación y modelado de los espectros elipsométricos.

#### **3.3.2 Específicos:**

- ❖ Obtención de nanocompositos de oro en una matriz de carbono amorfo usando *magnetron co-sputtering*.
- ❖ Caracterización óptica de tres sistemas huésped/anfitrión obtenidos por *magnetron co-sputtering* utilizando principalmente Elipsometría.
- ❖ Caracterización de las películas con técnicas convencionales de caracterización para obtener información de soporte y establecer una correlación con los parámetros obtenidos de los resultados de la caracterización óptica.

**CAPÍTULO**

**IV**

**PROCEDIMIENTO,**

**MATERIALES Y DETALLES**

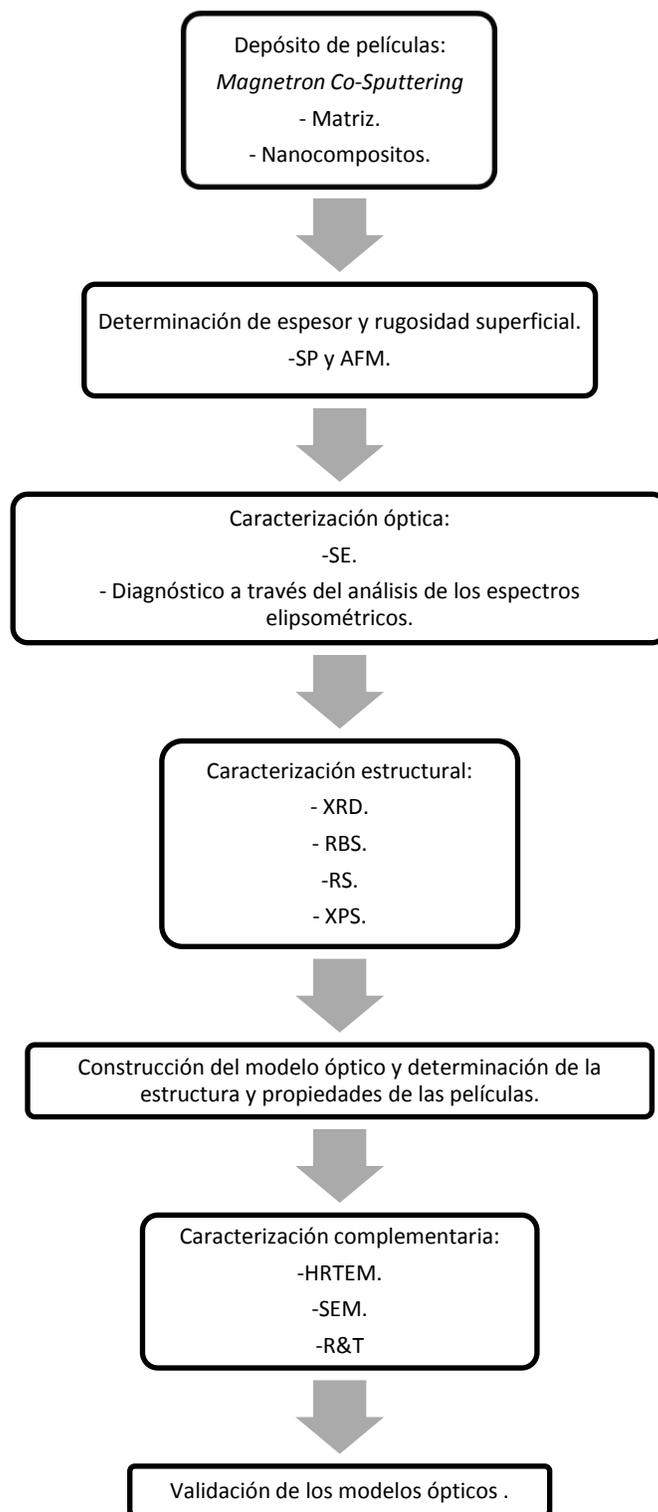
**EXPERIMENTALES**

## Capítulo IV

### 4. Procedimiento, Materiales y Detalles experimentales

#### 4.1 Procedimiento Experimental

En este apartado se describe la secuencia de pasos que se siguieron para aplicar el procedimiento experimental propuesto. En general, el procedimiento sigue una ruta bastante lineal, que inicia con el depósito de las películas, tanto de la matriz como de los nanocompositos, por medio de *magnetron co-sputtering* y continua con sus correspondientes mediciones de espesor y rugosidad superficial por medio de perfilometría (SP, por sus siglas en inglés) y Microscopia de Fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), respectivamente. El siguiente paso es la adquisición y el análisis cualitativo de los espectros elipsométricos de las muestras a manera de interpretación rápida, con el objeto de determinar sus características generales y además buscar alguna señal característica que indique la existencia de NPs (la señal de la SPR) o la segregación de la fase cristalina del metal (transiciones interbanda). La caracterización óptica continúa con la determinación de propiedades ópticas y estructurales a partir del análisis cuantitativo de los espectros elipsométricos, a través de la construcción de un modelo que describa las características ópticas y estructurales de las películas. Para esto, la caracterización estructural de los nanocompositos por medio de técnicas como XRD, RBS, RS y XPS, con el propósito de obtener información útil para la construcción de los modelos ópticos, es el siguiente paso. Con el modelo ya construido, se llevan a cabo los ajustes elipsométricos necesarios para la obtención de los parámetros relevantes en la determinación de las propiedades ópticas y estructurales de las películas y, finalmente, se procede con la caracterización complementaria con técnicas como HRTEM, SEM y R&T, para establecer puntos de comparación y así validar los resultados obtenidos en las etapas anteriores. En el diagrama de bloques (figura 4.1) se muestra la estructura del procedimiento completo.



**Figura 4.1. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.**

## **4.2 Materiales de los Sistemas Huésped-Anfitrión**

Es importante resaltar que los diferentes depósitos de películas nanoestructuradas hechos por el grupo PLASNAMAT del IIM-UNAM son una labor de equipo y, como parte de este, el autor del presente trabajo contribuyó con el depósito de películas delgadas constituidas por NPs de Au embebidas en una matriz de a-C, explorando el efecto de la potencia sobre las propiedades de las películas. Los otros dos sistemas estudiados aquí; el a-C:Ag [69] y el AlN:Ni [70], fueron sintetizados y caracterizados por otros miembros del grupo. En este trabajo sólo se reporta la aplicación del procedimiento de caracterización óptico-estructural basado en Elipsometría, excepto por algunas técnicas de caracterización que fueron requeridas para la interpretación de los resultados del análisis elipsométrico. A continuación se presentan los antecedentes y justificación de la investigación realizada de cada uno de los sistemas estudiados, más allá del puro objetivo de obtener los nanocompositos.

### **4.2.1 Nanopartículas de Au embebidas en una matriz de a-C**

Sin considerar los cambios en la reactividad química que pudieran sufrir tanto el C como el Au a escalas atómicas o nanoscópicas, el diagrama de fases de estos dos elementos (Au-C (grafito), figura 4.2 [71]) muestra que son insolubles en casi todo el intervalo de composiciones a temperaturas menores que 700 °C, lo que hace que este sistema sea prometedor para la obtención de los nanocompositos de NPs de Au embebidas en una matriz de a-C (a-C:Au), considerando las temperaturas típicas de operación del método de síntesis utilizado.

El uso de NPs de Au, soportadas en diferentes matrices, como catalizadores de distintas reacciones químicas, es una de sus más importantes aplicaciones desde que se descubrió que el Au de tamaño nanométrico (< 10 nm) presenta diferente reactividad que el material macroscópico [17], [18]. Sin embargo, aún no se conoce del todo el papel que desempeña el soporte de las NPs en la actividad catalítica de éstas [72]. De aquí que en este trabajo se haya elegido como matriz a un material como el carbono amorfo, ya que actualmente este sistema en particular está siendo objeto de mucha investigación debido a

la característica que posee el a-C de ser químicamente inerte, lo que podría facilitar la difícil tarea de diferenciar el efecto catalítico de las NPs de Au, de la influencia del soporte utilizado [73], [74].

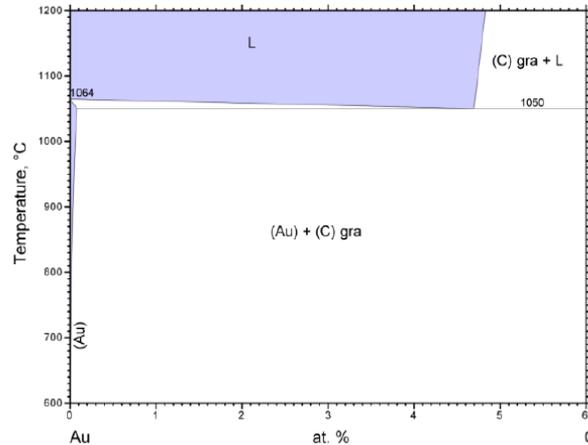


Figura 4.2. Diagrama de fases Au-C (grafito) [71].

Por otro lado, la posibilidad de obtener la fase cristalina del Au segregada en forma homogénea en el volumen de la matriz de a-C y poder caracterizar dicho sistema huésped/anfitrión resulta no tener muchos precedentes [75]. Por tanto, los resultados de este estudio podrán contribuir al entendimiento de la relación que guarda la estructura de estos nanocompositos con sus propiedades.

#### 4.2.2 Nanopartículas de Ag embebidas en una matriz de a-C

El amplio espectro antimicrobial que han demostrado tener las NPs de Ag, es la principal motivación para la fabricación de estos nanocompositos. Dado que dentro de nuestro grupo de trabajo se han estudiado la biocompatibilidad (integración al organismo anfitrión sin que haya efectos tóxicos en células, ADN o alguna respuesta inmune) [76] y la osteoconductividad (funcionalidad como soporte estructural en la formación y crecimiento de hueso nuevo) [77] del a-C para su utilización en implantes odontológicos, se pretende, a través de la inclusión de NPs de Ag, contribuir a los estudios sobre inhibición del crecimiento microbiano, el cual es considerado uno de los principales factores de pérdida de estos implantes.

El diagrama de fases Ag-C (grafito) muestra que, a pesar de que la reactividad de la Ag es bien conocida, existe una amplia región del diagrama que muestra dos materiales completamente insolubles a temperaturas menores que 600 °C, característica necesaria para que el sistema sea considerado como candidato para la formación de nanocompositos [78].

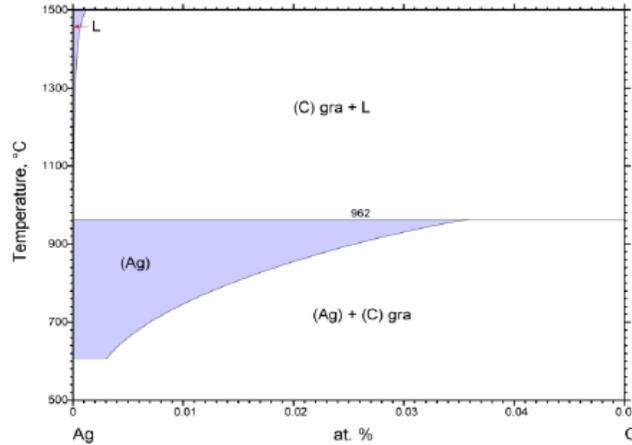


Figura 4.3. Diagrama de fases Ag-C (grafito) [78].

### 4.2.3 Nanopartículas de Ni embebidas en una matriz de AlN

El AlN con fase hexagonal tipo *wurtzita*, es un material que por sus propiedades (*bandgap* amplio (6.2 eV), densidad alta (3.3 g/cm<sup>3</sup>), conductividad térmica alta (320 W/mK), coeficiente de expansión térmica bajo ( $4.6 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ), resistividad térmica volumétrica muy grande, dureza similar a la del cuarzo ( $2.0 \times 10^3 \text{ Kg/mm}$ ), sobre todo cuando se encuentra en forma de película delgada [64], [79], entre otras [80]) ha sido estudiado ampliamente [81], [82]. Dentro de nuestro grupo también se llevan a cabo estudios sobre la síntesis y caracterización de recubrimientos ultraduros por medio de la obtención de películas delgadas nanoestructuradas. Si bien es cierto que existen diferentes mecanismos de endurecimiento de materiales, la estructura que define a un nanocomposito proporciona por sí misma un mecanismo de endurecimiento conocido, en general, como endurecimiento por dispersión o por precipitados [83]. Aprovechando la información que ofrece una de las isotermas (550 K) del diagrama de fases Al-N-Ni calculado a través del método *CALPHAD*, donde se muestra que existen muy pocas zonas de solubilidad entre AlN y Ni, cuando la concentración de Ni está por debajo de un 15 % at [84], se ha

planteado la producción de nanocompositos de NPs de Ni embebidas en una matriz de AlN (AlN:Ni), lo que favorece el mecanismo de endurecimiento por dispersión.

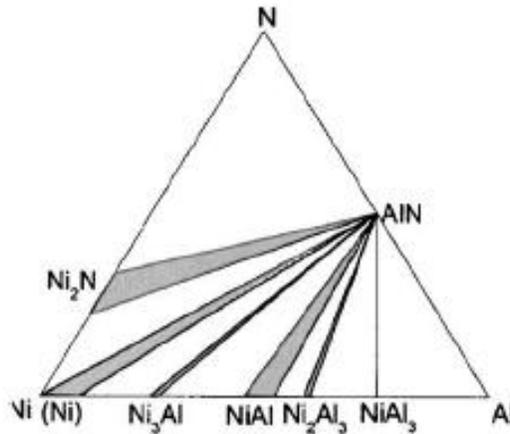


Figura 4.4. Sección isotérmica del diagrama de fases Ni-Al-N a 550 K [84].

El diagrama de fases Al-N-Ni mostrado en la figura 4.4 no es tan contundente como los anteriores para asegurar la segregación del Ni en la matriz del AlN. Tampoco se encontraron antecedentes acerca del estudio de este sistema, sin embargo, el extenso trabajo que han realizado Abrasonis *et al.* [85], acerca de películas de NPs de Ni embebidas en matrices de C, ha demostrado que en el proceso del *sputtering* simultáneo del Ni con el blanco de C, se presenta el fenómeno de separación de fases asistido por difusión superficial. Abrasonis *et al.* [85] afirman que aun cuando este fenómeno depende de muchos factores, entre ellos la combinación de materiales, los sistemas basados en NPs de Ni son buenos prospectos para sintetizar nanocompositos por medio de *co-sputtering*.

## 4.3 Detalles Experimentales

### 4.3.1 Depósito de las películas

Para cada sistema estudiado se hicieron dos conjuntos de depósitos bajo las mismas condiciones de operación: el primer conjunto consistió en películas constituidas únicamente por el material que tendrá la función de matriz, esto se hizo usando un blanco de alta pureza específico para cada sistema. El segundo conjunto consistió en el depósito de películas por *co-sputtering* usando el mismo blanco precursor de la matriz, habiendo colocado sobre su

superficie una o varias piezas pequeñas del metal precursor de las NPs (figura 4.5). Lo anterior se hizo con el fin de tener un punto de referencia para evaluar los cambios provocados por la presencia del metal sobre la estructura y las propiedades de la matriz sin las inclusiones.

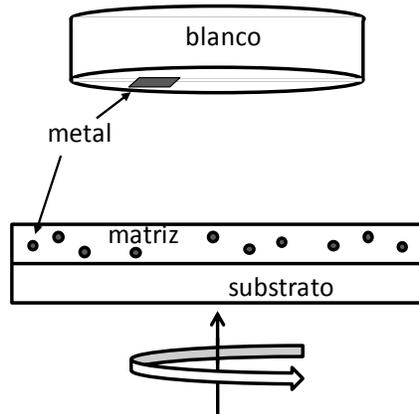


Figura 4.5. Esquema de la configuración de *co-sputtering* utilizada para el depósito de las películas.

#### 4.3.1.1 Sistema a-C: Au

Las películas de nanocompositos de a-C: Au fueron depositadas sobre sustratos de Si (111) y vidrio Corning, previamente limpiados por medio de baño ultrasónico. La cámara de depósito es un equipo estándar de acero inoxidable con un sistema de vacío turbomolecular con soporte mecánico y cuenta con todos los elementos básicos necesarios para el depósito de películas por *magnetron sputtering*. Para la obtención de las películas de a-C se utilizó un blanco de grafito (99.99 % de pureza) y para los nanocompositos se colocó una pieza de Au (99.99 % de pureza) sobre la superficie del grafito, de tal manera que se cubrió el 2.6 % de su superficie de erosión (*race track*). El depósito se llevó a cabo usando un plasma de Ar (99.997 % de pureza) y la potencia DC fue variada entre 40 y 130 W en intervalos de 30 W. El portasubstratos fue colocado a una distancia  $d_{B-S}$  de  $2.8 \times 10^{-2}$  m y se mantuvo rotando durante el depósito con una rapidez constante de  $\sim 80$  rpm. El tiempo de depósito se ajustó para obtener muestras con aproximadamente el mismo espesor. Todas las demás condiciones de depósito se mantuvieron constantes y están resumidas en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Condiciones de depósito para ambos conjuntos de películas del sistema a-C: Au.**

Muestra	a-C40W, a-C: Au40W	a-C70W, a-C: Au70W	a-C100W, a-C: Au100W	a-C130W, a-C: Au130W
Potencia DC (Watts)	40	70	100	130
Tiempo de depósito (s)	2400	1110	780	510
Presión base (Pa)	$6.7 \times 10^{-4}$			
Presión de trabajo (Pa)	2.7			
Flujo de Ar (sccm)	10			
Distancia Blanco-Substrato, $d_{B-S}$ (m)	$2.8 \times 10^{-2}$			
Temperatura del sustrato, $T_s$ (°C)	Sin calentamiento. Max. 100			

### 4.3.1.2 Sistema a-C: Ag

Las películas del sistema a-C: Ag fueron depositadas sobre sustratos de Si (111), con *DC magnetron sputtering*, usando un blanco de grafito con una pieza pequeña de Ag colocada sobre su superficie. En este sistema también se utilizó la rotación del portasustratos (~ 80 rpm). Los detalles experimentales acerca del depósito de estas películas se encuentran reportados en otra tesis del grupo PLASNAMAT [69]. Sin embargo, para los fines de este reporte, se puede resumir diciendo que los depósitos consistieron en dos series. En la primera serie se definió como variable principal a la potencia de la fuente (40, 100 y 250 W) y se llevaron a cabo depósitos a tres diferentes distancias  $d_{B-S}$  ( $2.8, 3.4$  y  $4.0 \times 10^{-2}$  m), cada uno de ellos con un tiempo de depósito específico (10, 20 y 30 min), con una correspondencia ascendente entre estas dos últimas variables, generando así nueve combinaciones distintas. Basándose en los resultados de la caracterización de estas muestras, en la segunda serie de depósitos se acortó el intervalo de variación de la potencia y se seleccionó la distancia  $d_{B-S}$  menor y el tiempo más corto para hacer los depósitos ( $2.8 \times 10^{-2}$  m y 10 min). La tabla 4.2 contiene un resumen de las condiciones utilizadas en estos depósitos. Las condiciones generales, como la presión base, la presión de trabajo, la temperatura del sustrato y el flujo de Ar, fueron las mismas en ambas series.

**Tabla 4.2. Condiciones de depósito de la segunda serie de películas del sistema a-C: Ag.**

Muestra	a-C: Ag40W	a-C: Ag60W	a-C: Ag80W	a-C: Ag100W	a-C: Ag120W
Potencia DC (Watts)	40	60	80	100	120
Tiempo de depósito (s)	600				
Presión base (Pa)	$6.7 \times 10^{-4}$				
Presión de trabajo (Pa)	2.7				
Flujo de Ar (sccm)	10				
$d_{B-S}$ (m)	$2.8 \times 10^{-2}$				
$T_s$ (°C)	Sin calentamiento. Max. 100				

### 4.3.1.3 Sistema AlN:Ni

En el caso de este sistema, los depósitos se obtuvieron por medio de *magnetron co-sputtering* reactivo, usando un blanco de Al (pureza de 99.9 %) para las películas de la matriz y colocando una pieza pequeña de Ni (pureza 99.9 %) en la superficie del blanco para depositar los nanocompositos. El gas de trabajo utilizado fue una mezcla de Ar y N<sub>2</sub> y el plasma se obtuvo aplicando una diferencia de potencial generada por una fuente *DC* pulsada. Las películas de este sistema fueron preparadas a diferentes potencias, razones de flujos (*r*'s) entre N<sub>2</sub> y Ar y en el caso de los nanocompositos, también a diferentes distancias, *d<sub>B-S</sub>*. Las potencias aplicadas fueron de 50, 100, 200, 300 y 400 W. Las *r*'s tomadas con respecto al N<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>/(N<sub>2</sub>+Ar)), fueron de 13, 38, 50 y 63 %. Las distancias *d<sub>B-S</sub>* fueron de 5.5, 6.5 y  $7.5 \times 10^{-2}$  m. La presión de trabajo alcanzada fue de 0.55 Pa (4.1 mTorr) a un flujo total de los gases de 16 sccm para todos los depósitos [70]. Cabe mencionar que la caracterización convencional de las películas así depositadas, no mostró evidencia de la segregación de la fase metálica del Ni en ninguna de las condiciones exploradas, por lo que fue necesario realizar un tratamiento térmico a 600 °C en atmósfera de Ar durante una hora para inducir la segregación del Ni y promover la formación de NPs.

## 4.3.2 Medición de espesores y rugosidad superficial

### 4.3.2.1 Sistema a-C:Au

Para la medición de los espesores se usó un perfilómetro Stylus Veeco Dektak 150 y con los valores obtenidos se calculó la tasa de depósito de las películas, además de que se determinó su correlación con los valores obtenidos con SE. Para medir el espesor se construyó un escalón en las películas, mediante la aplicación de una máscara en una pequeña región de la superficie del sustrato cercana de uno de los bordes, antes de llevar a cabo el depósito. Las mediciones se realizaron con una fuerza del stylus de 10 mg y una longitud de barrido de 500 μm, tomando 5 mediciones en diferentes zonas del escalón, para cada muestra.

Las imágenes de la morfología superficial se obtuvieron con un microscopio de fuerza atómica Jeol JSPM-4210 usando el modo de *tapping*. La rugosidad superficial se toma del

valor RMS que resulta de la medición llevada a cabo en un área de  $1.0 \mu\text{m}^2$ . Este valor fue considerado con base en estudios comparativos entre los resultados de rugosidad obtenidos a partir de Elipsometría y de AFM [86].

### **4.3.3 Obtención e interpretación de los espectros elipsométricos**

Las películas depositadas sobre obleas de Si (111) se midieron usando un PME Uvisel Jobin Yvon DH10 en el intervalo de energía de 1.5 a 5.0 eV, con pasos de 0.05 eV y  $70^\circ$  de ángulo de incidencia. Los espectros elipsométricos se construyeron haciendo mediciones de las intensidades relativas  $I_s$  e  $I_c$  con dos configuraciones diferentes del modulador y el analizador (modo de alta precisión del elipsómetro). El análisis de los datos obtenidos se llevó a cabo usando el software DeltaPsi™2, proporcionado por el fabricante del elipsómetro. Este procedimiento se aplicó a los tres sistemas huésped/anfitrión, con la única diferencia de que en el sistema AlN:Ni, las mediciones se llevaron a cabo con pasos de 0.02 eV. Cabe mencionar que para las películas constituidas sólo por el material anfitrión (matriz sin inclusiones), fue posible construir modelos ópticos en forma directa para determinar sus propiedades y comportamiento, debido a que son materiales ampliamente estudiados y existen relaciones de dispersión adecuadas para el análisis.

Para ayudar a la interpretación de los espectros elipsométricos, se llevaron a cabo los cálculos de la aproximación dipolar de la teoría de Mie usando el software MiePlot v4211 de acceso libre y disponible en la página [www.philiplaven.com](http://www.philiplaven.com).

### **4.3.4 Caracterización estructural**

Para los sistemas de a-C:Ag y AlN:Ni, la caracterización estructural básica fue realizada por otros miembros del grupo, pero algunos resultados se anexan en el capítulo V para darle complementariedad al trabajo reportado en esta tesis.

#### **4.3.4.1 Sistema a-C:Au**

Las mediciones de RBS se llevaron a cabo con un acelerador de partículas tipo Van der Graff en el Instituto de Física de la UNAM, con el apoyo del Dr. Luis Rodríguez Fernández, usando iones  $4\text{He}^{+2}$  (partículas alfa) con energía de 0.7 MeV a incidencia normal sobre la muestra y se registraron las partículas retrodispersadas a  $135^\circ$ . Los espectros de RBS fueron analizados usando el código RUMP y se determinó la composición atómica de las películas.

Las mediciones de XRD se realizaron usando radiación  $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$  en un difractómetro Siemens D500 en el intervalo  $2\theta$  de 2 a  $80^\circ$ , con la configuración de ángulo rasante a  $2^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo por paso de 13 s. La mayoría de las mediciones se llevaron a cabo en el IIM-UNAM y algunas otras en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN unidad Querétaro, con el apoyo del Dr. Arturo Mendoza Galván.

Para obtener los espectros Raman se midieron las muestras depositadas sobre Si, con un espectrómetro Raman de alta resolución con una línea de láser verde (532.07 nm) marca Horiba Jobin Yvon LabRam HR, en el Instituto de Investigaciones Nucleares con el apoyo del Dr. Enrique Camps Carvajal. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 1800 a  $1024\text{ cm}^{-1}$  con pasos de  $1\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.3.5 Caracterización complementaria**

Para obtener los espectros de R (usando películas depositadas sobre ambos sustratos, Si y vidrio) y T (sólo películas depositadas sobre vidrio) se usó un equipo Film Tek 3000<sup>TM</sup> en el intervalo espectral de 240-840 nm (1.48 a 5.17 eV) a incidencia normal. Estas mediciones se llevaron a cabo en el Cinvestav-Qro.

Las micrografías de sección transversal de muestras seleccionadas, preparadas en un equipo de haz de iones enfocado (Jeol JEM-9320 FIB), se obtuvieron por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en un microscopio JEM-2200FS en el modo barrido (STEM, por sus siglas en inglés) usando los detectores de campo claro y contraste Z. Tanto la preparación de la muestra como la obtención de las micrografías se

llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados con el apoyo del Dr. Francisco Espinosa y el M. en C. Oscar Solís. Este procedimiento se aplicó a los tres sistemas explorados aquí con diferentes niveles de éxito.

Adicionalmente, se llevo a cabo un análisis químico de las películas del sistema AlN:Ni mediante XPS. Las mediciones se hicieron en un equipo VG-ESCALAB Surface Science Instruments empleando una fuente monocromática de rayos X de Mg ( $h\nu = 1253.6$  eV). Los espectros se obtuvieron a un ángulo de  $45^\circ$  respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante de  $E_0 = 50$  eV. El análisis de los espectros se hizo con el software SDPv4.1®.

**CAPÍTULO**  
**V**  
**RESULTADOS**

## Capítulo V

### 5. Resultados

#### 5.1 Caracterización óptica de la matriz de a-C

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la matriz de a-C, que es común para los sistemas con Au y Ag. Con las películas obtenidas entre los dos sistemas, se llevó a cabo un estudio óptico para determinar el comportamiento de sus propiedades en función de las diferentes condiciones de operación exploradas, principalmente el efecto de la potencia de depósito. Con los resultados aquí presentados, contamos con una base para la evaluación de los efectos producidos por la incorporación del metal en la matriz de a-C.

La figura 5.1 muestra espectros elipsométricos experimentales y los mejores ajustes obtenidos para películas de a-C depositadas con la distancia  $d_{B-S}$  de  $2.8 \cdot 10^{-2}$  m y con diferentes potencias. Aunque sólo se presentan estos resultados, se obtuvieron resultados similares para las demás películas de a-C. En la figura también se puede apreciar que los mínimos en  $\Psi$  y los máximos en  $\Delta$ , sufren un corrimiento hacia energías menores, que se puede relacionar principalmente con el aumento del espesor de las películas. Lo anterior considerando que las películas tuvieran las mismas constantes ópticas y, a pesar de que éste no sea estrictamente el caso, las variaciones en los valores de los parámetros del modelo de T-L reportados en la tabla 5.1 son ligeras y las constantes ópticas calculadas a partir de ellos, como una buena aproximación, se pueden considerar similares para todas las películas.

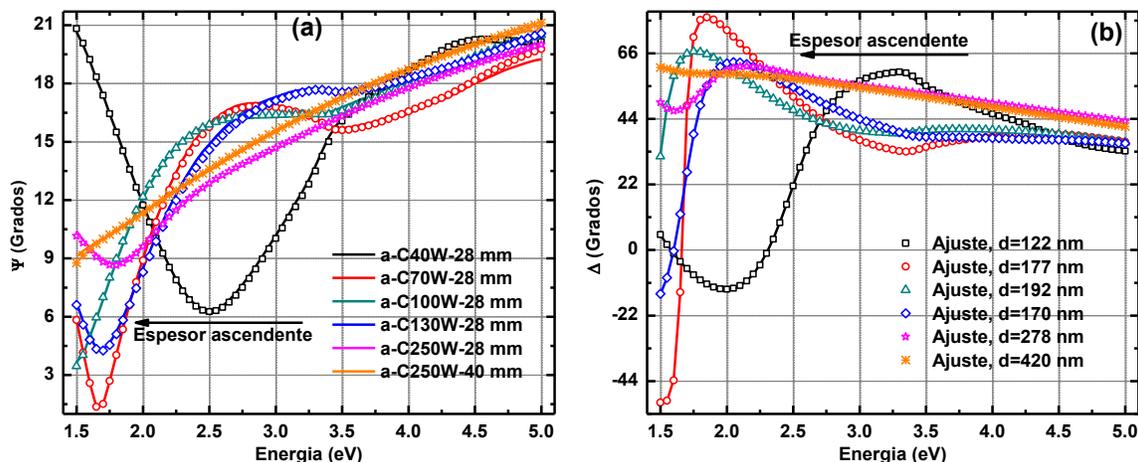


Figura 5.1. Espectros elipsométricos experimentales (símbolos huecos) y calculados (líneas), de las películas de a-C. a) ángulo  $\Psi$  y b) ángulo  $\Delta$ .

Los ajustes elipsométricos se llevaron a cabo mediante la construcción de un modelo de cuatro capas como se muestra en la figura 5.2, utilizando el modelo de T-L para describir la respuesta óptica del a-C. El modelo está compuesto por: rugosidad superficial (a-C + aire, EMA 50-50 %)/película homogénea (a-C)/óxido nativo ( $\text{SiO}_2$ )/substrato (Si). Los parámetros que se ajustaron fueron los espesores de la rugosidad y la capa de a-C, además de todos los parámetros del modelo de T-L. Las constantes ópticas del Si y del  $\text{SiO}_2$  se tomaron de la base de datos del software [67] y se mantuvieron constantes durante los ajustes.

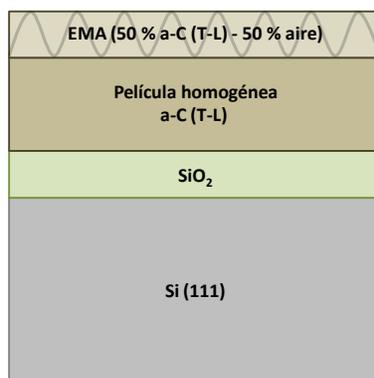


Figura 5.2. Estructura del modelo óptico de las películas de a-C depositadas sobre Si.

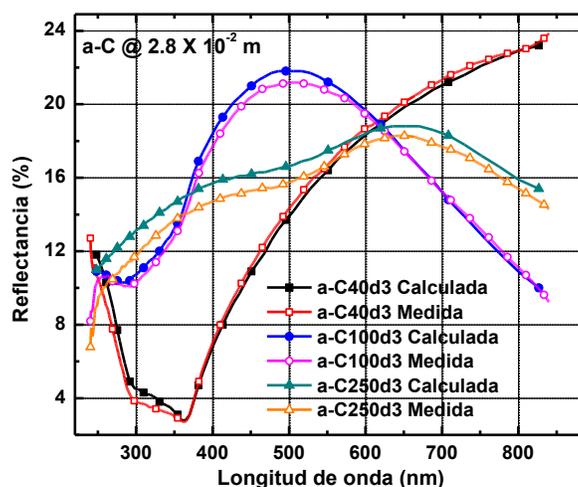
La figura de mérito de los ajustes,  $\chi^2$  y los valores de los parámetros del modelo de T-L; energía del oscilador,  $E_0$  asociada con las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  y el ancho de la banda de

energía prohibida,  $E_g$  se muestran en la tabla 5.1, así como también los espesores determinados por SE y por SP.

**Tabla 5.1. Parámetros del modelo de T-L del a-C obtenidos del ajuste elipsométrico.**

Muestra	$\chi^2$	$E_g$ (eV)	$E_0$ (eV)	Espesor ( $d$ ) (nm)		
				SE		SP
				Rugosidad	$d$ Total	
a-C40W	0.05	$0.61 \pm 0.04$	$4.68 \pm 0.08$	$7.5 \pm 0.72$	$49 \pm 1.00$	$48 \pm 2.40$
a-C70W	0.03	$0.44 \pm 0.01$	$4.81 \pm 0.02$	$8.3 \pm 0.13$	$177 \pm 0.26$	$170 \pm 3.50$
a-C100W	0.02	$0.49 \pm 0.01$	$4.90 \pm 0.03$	$6.0 \pm 0.11$	$114 \pm 0.20$	$116 \pm 2.20$
a-C130W	0.13	$0.38 \pm 0.02$	$4.81 \pm 0.11$	$7.4 \pm 0.18$	$174 \pm 0.55$	$174 \pm 5.60$
a-C250W	0.02	$0.33 \pm 0.01$	$4.84 \pm 0.04$	$7.2 \pm 0.17$	$282 \pm 0.60$	$282 \pm 8.60$

Para evaluar la fiabilidad de estos ajustes, se llevaron a cabo mediciones de  $R$  a incidencia normal y se compararon con los espectros calculados a partir de los parámetros ajustados del modelo óptico. En la figura 5.3 se muestran los espectros de  $R$  de las películas de a-C depositadas a la distancia  $d_{B-S}$  de  $2.8 \times 10^{-2}$  m y las potencias de 40, 100 y 250 W. Se puede observar que los espectros calculados reproducen muy bien el comportamiento de la  $R$  medida en cada una de las potencias estudiadas y que las desviaciones detectadas se pueden explicar por la diferencia en el tamaño del haz de prueba y en la sensibilidad de ambas técnicas a la superficie de las muestras. Para las demás distancias, tiempos y potencias de depósito exploradas se obtuvieron resultados comparables.



**Figura 5.3. Espectros de  $R$  experimentales y calculados, de películas de a-C depositadas con diferentes potencias.**

La figura 5.4 muestra tanto la parte real del índice de refracción,  $n$  (5.4a) como la parte imaginaria,  $k$  (5.4b), en función de  $\lambda$ . Las gráficas muestran constantes ópticas de películas depositadas con potencias de 40, 100 y 250 W, con  $d_{B-S}$  de  $2.8 \times 10^{-2}$  m y con tiempo de depósito de 10 min. Se puede observar que en la región de  $\lambda$ 's más largas, los valores de  $n$  aumentan a medida que aumenta la potencia del depósito como un indicativo de un incremento de la densidad de las películas. Por otro lado, los valores del  $k$  también mostraron un incremento con el aumento de la potencia, lo que para el caso particular de este tipo de películas, se considera como un incremento en el ordenamiento de los átomos, es decir, una tendencia hacia la formación de anillos aromáticos (estructura del grafito) o la formación de aglomerados de anillos aromáticos en la fase  $sp^2$  [87], [88]. Un comportamiento similar de las constantes ópticas se observó para los depósitos realizados a las otras dos distancias.

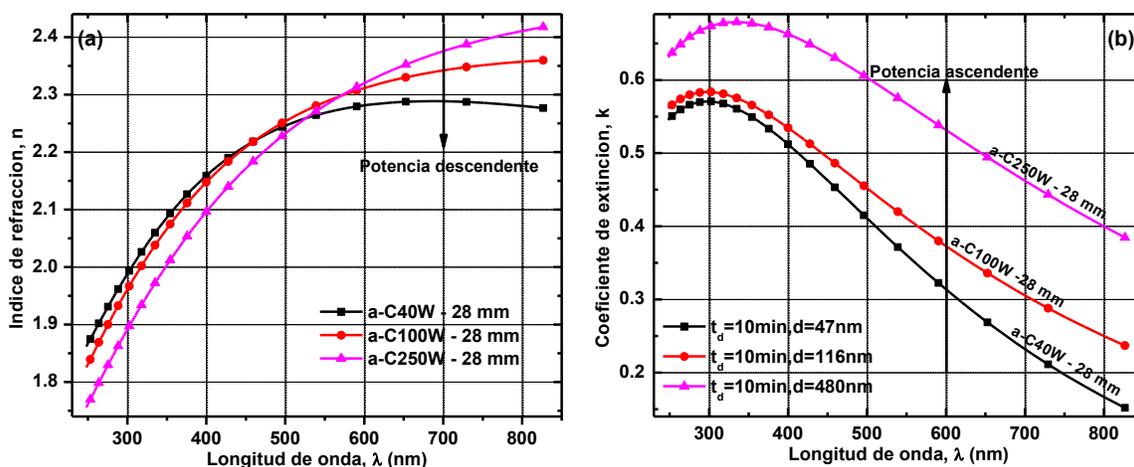


Figura 5.4. Constantes ópticas calculadas con los parámetros ajustados del modelo de T-L para los depósitos con  $d_{B-S} = 28$  mm y potencias de 40, 100 y 250 W. a)  $n$  y b)  $k$ .

Estos resultados son la base de los análisis posteriores que involucran a las películas constituidas por la matriz de a-C y los dos metales utilizados. Finalmente, podemos agregar que los valores específicos de las propiedades ópticas de las películas de a-C obtenidas en este par de sistemas y su comportamiento en función de los parámetros de depósito, están en acuerdo con los valores reportados en la literatura para películas depositadas por *sputtering* del tipo a-C con altos contenidos de enlaces  $sp^2$  ( $> 90\%$ ) [89].

## 5.2 Sistema a-C:Au

### 5.2.1 Caracterización estructural

Las tasas de depósito (nm/s) de las películas de a-C y a-C:Au, calculadas a partir del espesor medido por SP, se muestran en la figura 5.5 como una función de la potencia. Como se puede notar, la velocidad de crecimiento resulta ligeramente mayor al agregar el Au al blanco de grafito, en cada valor de potencia, mostrando una dependencia casi lineal.

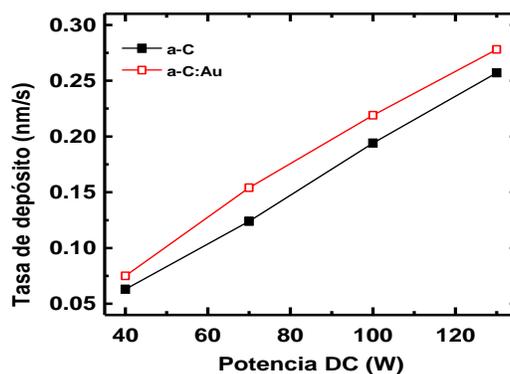


Figura 5.5. Tasas de depósito de las películas de a-C (símbolos sólidos) y a-C:Au (símbolos huecos).

La figura 5.6 muestra imágenes de AFM de las películas de a-C y a-C:Au depositadas con 130 W. Se puede observar que la apariencia de la estructura superficial (tipo coliflor) de la película de a-C:Au resultó ser más fina que la de la película de a-C y que además, ambas muestras presentaron una superficie uniforme (valores de RMS de 2.59 y 7.23 nm para películas con y sin Au, respectivamente). Diferencias similares en la morfología fueron observadas para las películas producidas con el resto de las potencias exploradas.

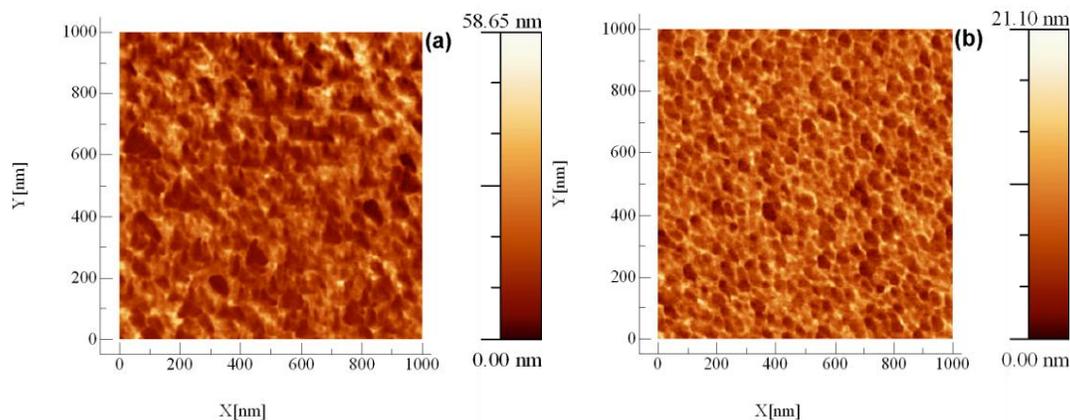
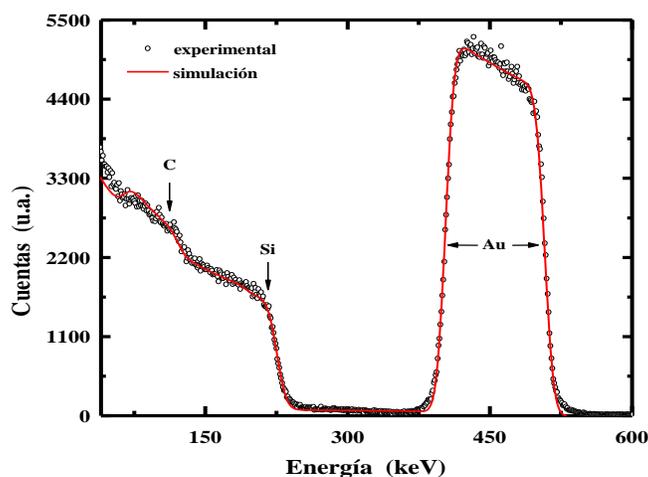


Figura 5.6. Imágenes de AFM en modo *tapping* en un área de  $1\mu\text{m}^2$ . a) a-C130W y b) a-C:Au130W.

La figura 5.7 muestra los datos experimentales y los resultados de la simulación con el código RUMP, del espectro RBS de la muestra depositada con 70 W. La simulación del espectro RBS sirve para calcular la composición atómica y además proporciona información acerca del perfil de composiciones a través de su espesor [90]. Por un lado, las formas de las señales de C y Au, que aparecen en el espectro RBS (cuentas en función de la energía), fueron muy similares, lo que indica que la distribución de Au es uniforme a través del espesor de la película de a-C. Por otro lado, en la simulación se obtuvo una buena aproximación utilizando sólo una capa de C y Au. El contenido de Au varía entre 6.5 y 8.5 % at, sin una tendencia clara con respecto de la potencia de depósito, como se reporta más adelante en la tabla 5.2.



**Figura 5.7.** Espectros RBS, experimental (círculos) y calculado con el código RUMP (línea), de la película depositada con 70 W.

La figura 5.8 muestra los patrones de difracción de las películas de a-C:Au, así como también, se incluye el de un estándar de Au *fcc* y el de la matriz de a-C. Se pudieron distinguir dos señales pequeñas en los patrones de las películas de a-C:Au, una correspondiente al a-C (cerca de los  $23^\circ$  en el eje  $2\theta$ ) y la otra alrededor de los  $38^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondiente al pico más intenso observado en el estándar de Au *fcc* (JCPDS 4-784). Se llevó a cabo una estimación del tamaño de grano usando el ancho total a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) de la señal del Au y aplicando la fórmula de Scherrer, sin corregir los efectos debidos al ensanchamiento instrumental o a los inducidos por deformación. Con esto, los granos cristalinos obtenidos fueron del orden de los 2 nm.

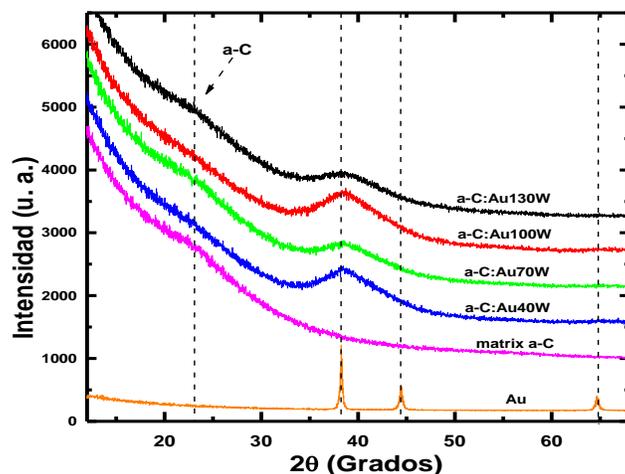


Figura 5.8. Patrones de Difracción de las películas a-C: Au, el estándar de Au *fcc* y la matriz de a-C.

La figura 5.9a muestra los espectros Raman de las películas depositadas con la potencia de 100 W con y sin Au, para las demás potencias estudiadas se obtuvieron espectros similares. Los espectros contienen características típicas de películas de a-C: una señal ancha centrada en  $1550\text{ cm}^{-1}$  que se ajusta, generalmente, usando dos picos aproximadamente en  $1560\text{ cm}^{-1}$  (banda *G*) y  $1360\text{ cm}^{-1}$  (banda *D*). La banda *G* representa los enlaces C-C con hibridación  $sp^2$  y la presencia de la banda *D* indica la formación de anillos y/o cúmulos de anillos aromáticos en la fase  $sp^2$  (ordenamiento). La relación de intensidades  $I(D)/I(G)$  es considerada como un reflejo del tamaño de los cúmulos aromáticos en los carbonos desordenados. Los espectros fueron analizados usando las funciones, Lorentziana (*G*) y de Breit-Wigner-Fano (*D*), para ajustar los datos experimentales y determinar las características de la señal. Las figuras 5.9b, c y d muestran los valores obtenidos de la posición y el ancho del pico *G*, además de la relación  $I(D)/I(G)$ , respectivamente. Sin embargo, existe una clara tendencia al ordenamiento de la fase  $sp^2$  cuando el Au se incorpora a la matriz, esto se observó en el incremento en el valor de la posición de la banda *G* y de la relación  $I(D)/I(G)$ , mientras que el ancho de la banda *G* disminuyó. Este es un resultado común para películas de a-C con contenido de metales [91], [92].

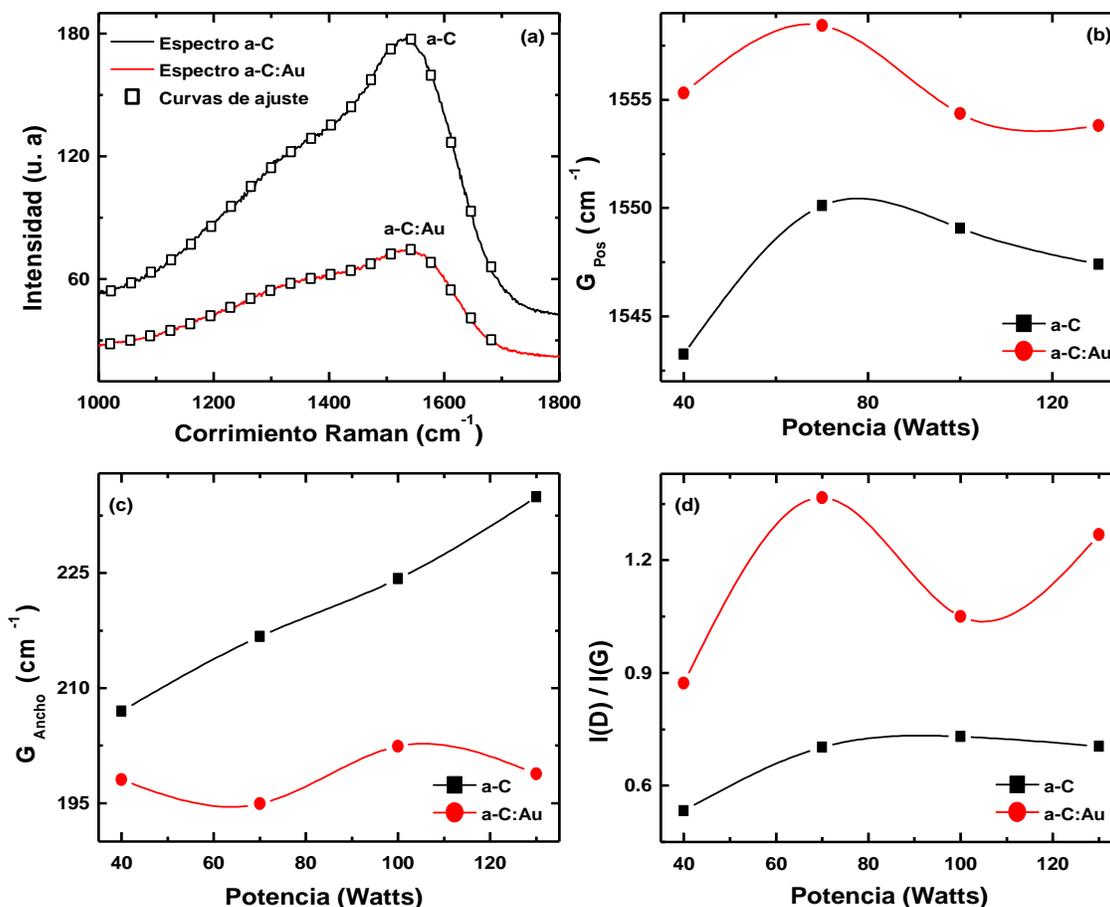


Figura 5.9. a) Espectros Raman de las muestras a-C100W y a-C:Au100W. Análisis de la señal característica del a-C, en función de la potencia: b) posición y c) ancho de la banda G y d) relación de intensidades  $I(D)/I(G)$ .

También es importante notar que la aglomeración de la fase  $sp^2$ , generalmente, se asocia con una disminución en el valor del *bandgap*. Grandes aglomeraciones de esta fase o grandes valores de la relación  $I(D)/I(G)$  corresponden a películas con valores menores del *bandgap*. Esta tendencia también fue observada en este trabajo cuando se compararon los valores del *bandgap* de la matriz de a-C con y sin Au reportados en las tablas 5.1 y 5.2, respectivamente.

## 5.2.2 Caracterización óptico-elipsométrica

La figura 5.10 muestra los espectros elipsométricos experimentales y los mejores ajustes obtenidos para todas las potencias exploradas. Observando los valores

experimentales en comparación con las líneas de ajuste, resulta claro que se obtuvo una buena aproximación. Si comparamos los espectros de esta figura con los de la figura 5.1 que corresponden a la matriz sin inclusiones, se puede notar que la presencia de Au en la matriz de a-C produce un cambio significativo en los espectros de ambos ángulos. Por otro lado, en la figura 5.10, los espectros son similares entre sí indicando que las constantes ópticas son comparables entre las películas de a-C: Au depositadas a diferente potencia, excepto por un corrimiento hacia energías menores de ambos; los máximos en  $\Delta$  y los mínimos en  $\Psi$ . Este corrimiento podría ser un efecto de los cambios en espesor y/o por la presencia del Au.

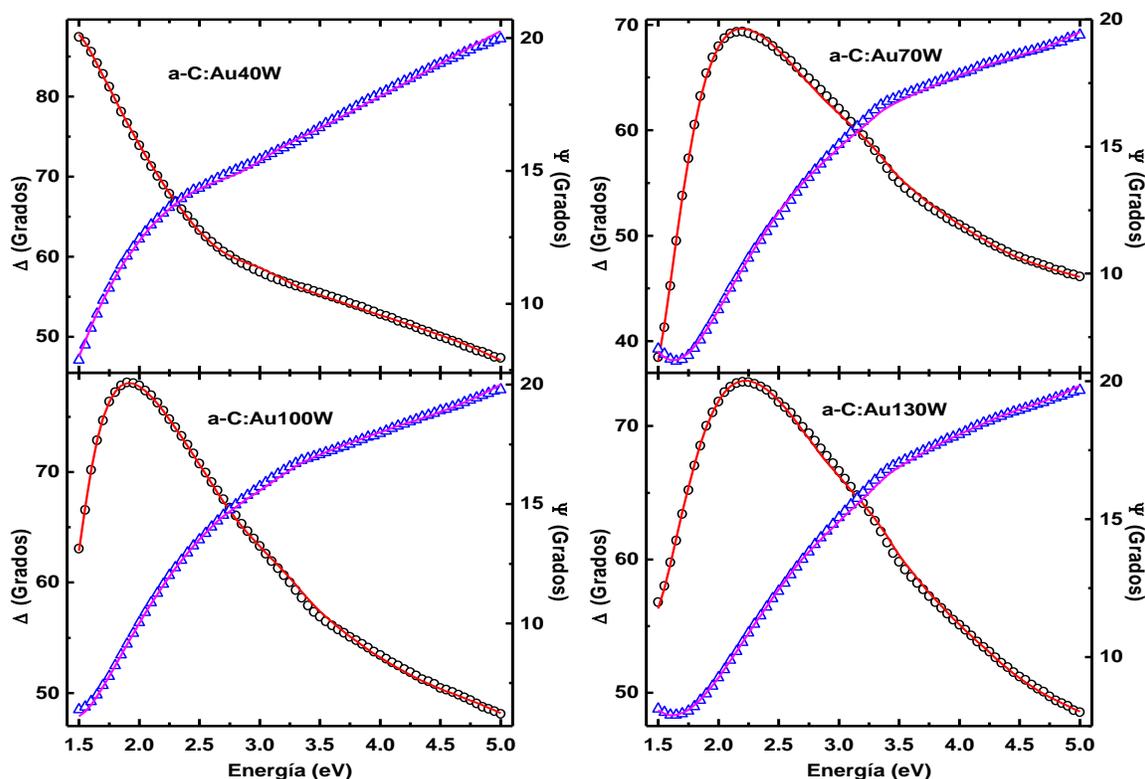
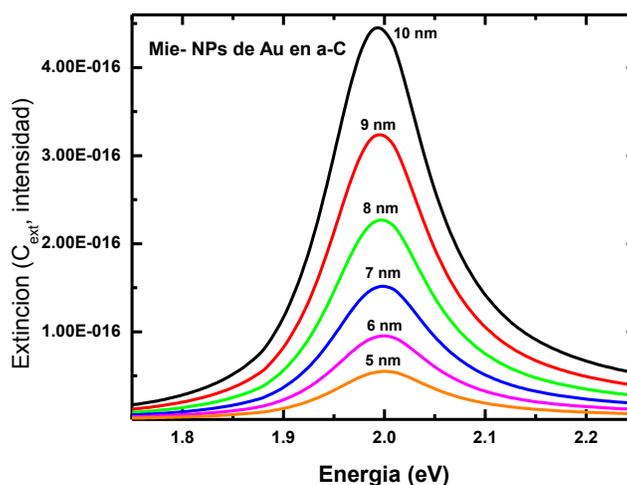


Figura 5.10. Espectros elipsométricos experimentales (símbolos) y mejores ajustes obtenidos (líneas) de películas de a-C: Au.  $\Psi$  (triángulos) y  $\Delta$  (círculos).

Considerando que los máximos que aparecen en el ángulo  $\Delta$  para las muestras de 70, 100 y 130 W (en la muestra de 40 W ya no se alcanza a distinguir el máximo) están localizados en la región de energía donde ocurre una de las transiciones interbanda del Au ( $\sim 2.2$  eV) [93], podríamos considerar que son una evidencia de la incorporación del Au en la matriz de a-C. Para corroborar esta apreciación, se realizaron cálculos del espectro de

extinción, usando la aproximación dipolar de Mie, para NPs de Au embebidas en un medio transparente con  $n$  similar al del a-C estudiado aquí ( $\sim 2.25@500$  nm) utilizando el software descrito en la sección 4.3.3. La figura 5.11, resultado de estos cálculos, muestra que la SPR sufre un corrimiento hacia energía menor con respecto del valor en el vacío de 2.4 eV, pero sin corrimientos apreciables debido al tamaño para valores entre 5 y 10 nm. Con base en esta aproximación, el máximo en  $\Delta$  apreciado en los espectros 5.10 puede estar en efecto asociado a las NPs de Au, pero no su corrimiento en función de la potencia.

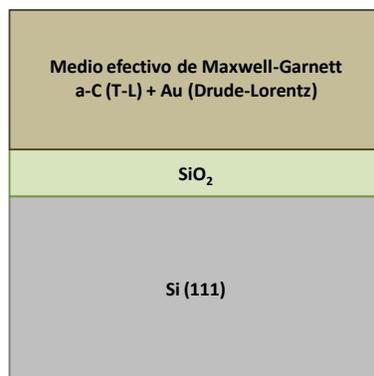


**5.11. Espectros de extinción de NPs de Au embebidas en un medio no absorbente con índice de refracción de 2.2, calculados con la aproximación dipolar de Mie.**

El análisis elipsométrico de las películas a-C:Au se llevó a cabo usando un modelo de tres capas. Considerando que los valores de rugosidad RMS de las películas de a-C:Au determinadas por AFM, fueron relativamente pequeños y con el objetivo de mantener al modelo elipsométrico tan simple como fuera posible, no se incluyó la rugosidad de las películas. Las primeras dos capas son el sustrato de Si y su óxido nativo. La tercera capa debía ser una mezcla de a-C y Au que reflejara las características estructurales encontradas, es decir, pequeñas inclusiones metálicas homogéneamente distribuidas en una matriz amorfa.

El medio efectivo que se ajusta en buena medida a esta descripción, es el medio efectivo de M-G, por lo que la tercera capa del modelo se representó de esta manera, donde la matriz de a-C se describe con el modelo de T-L y el Au se representa con un modelo extendido de Drude (Au-EDM). En el capítulo 2 se presentaron los fundamentos teóricos y

antecedentes de cada uno de los modelos. El modelo de tres capas se presenta en la figura 5.12.



**Figura 5.12.** Estructura del modelo usado para los ajustes elipsométricos de las películas de a-C:Au.

Hasta este punto conocemos los parámetros del modelo de T-L para la matriz de a-C, en cada una de las potencias estudiadas y se determinaron los parámetros del modelo Au-EDM mediante un proceso de ajuste con respecto de las constantes ópticas de la referencia de Au de E. Palik disponibles en el software [67]. Además, sabemos que podemos optimizar los parámetros de T-L del a-C, debido a que los resultados de RS indicaron que las características estructurales de la matriz de a-C fueron ligeramente modificadas por el depósito simultáneo con Au. También, se puede optimizar el valor del coeficiente de amortiguamiento de la parte de Drude del modelo Au-EDM, debido a que se esperan efectos de borde como consecuencia de que los tamaños de grano estimados por XRD ( $\sim 2$  nm) son menores al *mfp* de los electrones en el Au en bulto ( $\sim 40$  nm [93]). Por lo que los ajustes se llevaron a cabo de la siguiente manera: primero se ajustaron el espesor de la película, la fracción en volumen del Au y el coeficiente de amortiguamiento ( $\Gamma_D$ ) en la parte de Drude del Au-EDM. El siguiente paso fue fijar estos valores y dejar variar los parámetros del modelo de T-L de la matriz. En el paso final, solamente se ajustaron el coeficiente de amortiguamiento y la frecuencia de plasma ( $\omega_p$ ) en la parte de Drude del Au-EDM, dejando fijas todas las demás variables. Así, el tamaño promedio de las inclusiones de Au se pudo estimar a partir de los valores ajustados de  $\Gamma_D (= \hbar/\tau_p)$  y la ecuación 2.16. La bondad del ajuste se refleja en los valores de la figura de mérito,  $\chi^2$  reportados en la tabla 5.2, donde también aparece el resumen de los valores de los parámetros más relevantes de los materiales involucrados en el modelo.

Tabla 5.2. Resumen de parámetros ajustados relevantes en el modelo óptico del sistema a-C: Au.

Muestra a-C: Au	$\chi^2$	Matriz Tauc-Lorentz		Espesor		Tamaño de partícula Au-EDM		Contenido de Au		
Potencia (W)		$E_g$ (eV)	$E_0$ (eV)	SE (nm)	Prof. (nm)	$\Gamma_D$ (eV)	Size (nm)	$f_v$ SE (% v)	$f_{at}$ SE (% at)	$f_{at}$ RBS (% at)
40	0.03	0.09 $\pm 0.02$	5.83 $\pm 0.14$	183 $\pm 0.54$	180 $\pm 6.70$	1.56 $\pm 0.02$	4.11 $\pm 0.06$	7.85 $\pm 0.03$	5.6 $\pm 0.03$	7.92 $\pm 0.8$
70	0.05	0.17 $\pm 0.02$	4.81 $\pm 0.11$	139 $\pm 0.12$	138 $\pm 4.40$	1.54 $\pm 0.02$	4.17 $\pm 0.06$	12.91 $\pm 0.02$	9.3 $\pm 0.02$	8.42 $\pm 0.8$
100	0.03	0.13 $\pm 0.01$	5.45 $\pm 0.12$	146 $\pm 0.12$	150 $\pm 3.40$	1.22 $\pm 0.01$	5.42 $\pm 0.05$	11.55 $\pm 0.01$	8.5 $\pm 0.01$	6.98 $\pm 0.7$
130	0.03	0.12 $\pm 0.02$	4.79 $\pm 0.12$	126 $\pm 0.12$	142 $\pm 1.00$	0.88 $\pm 0.01$	7.99 $\pm 0.11$	11.39 $\pm 0.01$	7.8 $\pm 0.01$	6.72 $\pm 0.7$

Como se puede ver en la tabla 5.2 los espesores obtenidos por medio del análisis elipsométrico y SP muestran un buen acuerdo, considerando que la región donde se llevan a cabo las medidas de SE y SP, no es exactamente la misma. Los nuevos parámetros de T-L para la matriz de a-C de los nanocompositos mostraron valores decrecientes tanto del *bandgap* como de la energía  $E_0$ , manteniéndose estos últimos aún en el intervalo reportado para películas de a-C [88], [89].

El tamaño promedio de las NPs de Au, calculado a partir del coeficiente de amortiguamiento (ecuación 2.16), mostró un incremento de 4 a 8 nm a medida que la potencia aumentó y los valores fueron más altos comparados con los resultados obtenidos por XRD, lo que podría deberse a la dificultad para estimar el ancho del pico de las señales del Au. Sin embargo, la diferencia entre el tamaño de las partículas entre XRD y otras técnicas también ha sido reportado en estudios previos [10] y se han propuesto diferentes opciones para analizar adecuadamente los datos de XRD. Hall *et al.* en el año 2000 [94], estudiando NPs de Au concluyeron que un método de análisis de Fourier, en lugar de usar la ecuación de Scherrer, podría resultar en una mejor correlación entre los resultados de XRD y el análisis de tamaño de partícula hecho en TEM. Sin embargo, en el caso de los patrones de difracción de las películas estudiadas aquí, no aparecen suficientes picos correspondientes al Au como para hacer un análisis de Fourier. También es importante considerar que el modelo de medio efectivo utilizado, asume partículas de tamaño uniforme, mientras que la situación más probable es que exista una distribución de tamaños.

Finalmente, la tabla 5.2 también incluye el contenido atómico de Au calculado a partir de su fracción en volumen resultante en el modelo de medio efectivo de M-G y la densidad

tanto del Au ( $19.3 \text{ g/cm}^3$ ) como del a-C ( $1.72 \text{ g/cm}^3$  [92]). Es importante resaltar que los valores de contenido atómico son comparables a los obtenidos por medio del análisis de RBS (también mostrado en la tabla 5.2) y las pequeñas diferencias podrían ser explicadas considerando pequeños cambios en la densidad de la matriz de a-C, la cual no ha sido medida para estas muestras en particular. Es decir, si la densidad del a-C se pudiera cambiar entre  $1.2$  y  $2 \text{ g/cm}^3$  a medida que la potencia aumenta, la concentración atómica estaría en mejor acuerdo con los datos de RBS. Densidades de películas de a-C tan bajas como  $1.2 \text{ g/cm}^3$ , han sido reportadas para películas hidrogenadas [92], e incluso en la sección 5.1 se mostró que hay un aumento en el índice de refracción de las películas de a-C con la potencia, el cual está asociado a cambios en la densidad de la matriz.

### 5.2.3 Determinación de propiedades ópticas

Las constantes ópticas de las películas de a-C y los valores de constantes ópticas efectivas para los nanocompositos de a-C: Au se muestran en la figura 5.13. La diferencia más significativa es el incremento en los valores de  $k$  en las películas de a-C: Au comparados con las películas de a-C, lo que concuerda con la disminución del *bandgap* de la matriz en los nanocompositos, mostrada en la tabla 5.1 y 5.2. Los valores de los índices de refracción son similares a los de las películas de a-C sintetizadas en este trabajo y, en general, con películas de este tipo depositadas por *sputtering* [89].

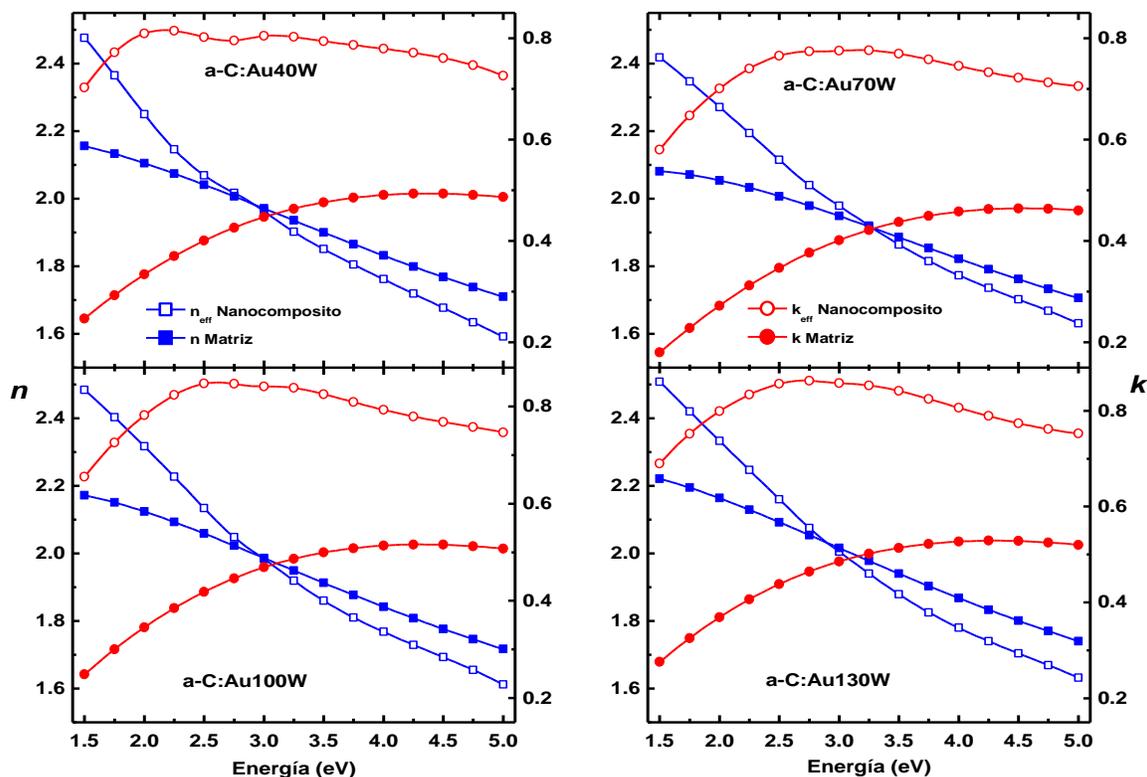


Figura 5.13. Constantes ópticas de películas de a-C y a-C:Au obtenidas a partir de los parámetros ajustados del modelo óptico.

## 5.2.4 Caracterización complementaria

### 5.2.4.1 R&T

En general, la R y la T de un sistema están en función del índice de refracción complejo de los medios involucrados, el espesor de las diferentes capas y la  $\lambda$  de la luz de prueba [63]. Como ya se mencionó, estos parámetros fueron obtenidos a partir del proceso de ajuste elipsométrico y, por lo tanto, los espectros de R&T pudieron ser calculados. Como una prueba de consistencia, los espectros calculados a partir del modelo óptico se compararon con los espectros medidos con el FilmTek 3000™.

Las figuras 5.14a y b muestran los espectros R&T calculados y experimentales de las películas depositadas sobre vidrio. En general, hay un acuerdo muy bueno entre la estructura de los espectros calculados y los medidos tanto de T como de R, mientras que en el caso de los valores absolutos, la correspondencia fue menos precisa, con desviaciones de

cerca del 2 % debidas a las diferencias ya discutidas en la sección 5.1, existentes entre las dos técnicas, por lo que se puede considerar que la similitud que existe entre los espectros es una buena indicación de la viabilidad del modelo óptico usado en Elipsometría.

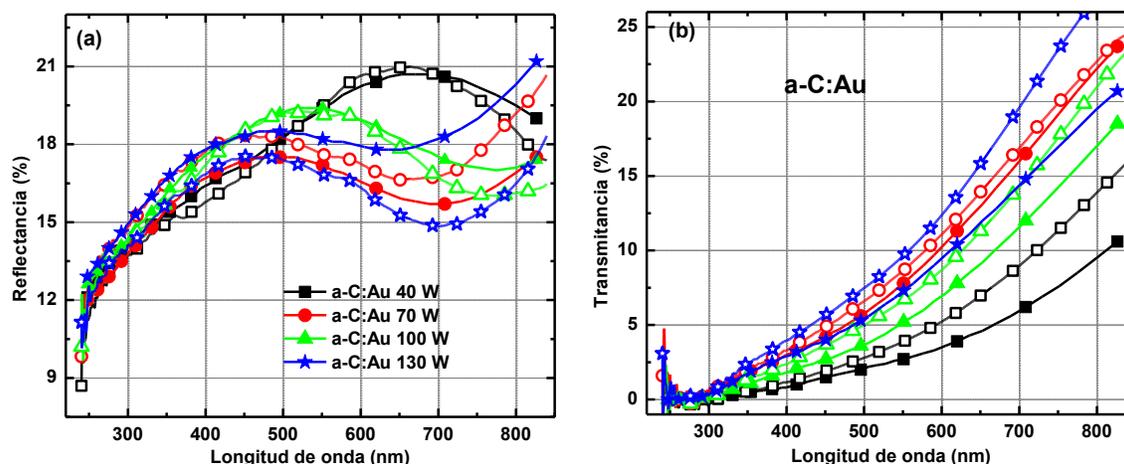


Figura 5.14. Espectros R&T experimentales (símbolos huecos) y calculados (símbolos sólidos) de películas de a-C:Au. a) % R y b) % T.

### 5.2.4.2 HRTEM

La figura 5.15 muestra micrografías de transmisión electrónica de barrido obtenidas de la muestra depositada con 70 W. La figura 5.15a muestra la imagen de campo claro donde las inclusiones de Au se observan como puntos oscuros. Por otro lado, la figura 5.15b es una imagen de contraste Z de la misma región y el Au aparece como puntos brillantes. Un barrido en línea con EDS confirmó que los puntos brillantes, de la imagen de contraste Z, están compuestos principalmente de Au, como se puede apreciar en la figura 15.5c. Finalmente, se observaron NPs de Au cristalino en la figura 5.16a y muchas de ellas se encontraron distribuidas a través del espesor de la película. El tamaño de partícula mostró variaciones entre 5 y 12 nm, sin embargo, no hizo un análisis estadístico. Estos tamaños son mayores que los obtenidos en XRD y son más cercanos a los resultados de Elipsometría. Se observaron ligeramente menos partículas en la muestra depositada con 130 W, que también fue examinada, pero en general la distribución de Au y el tamaño observado fueron similares.

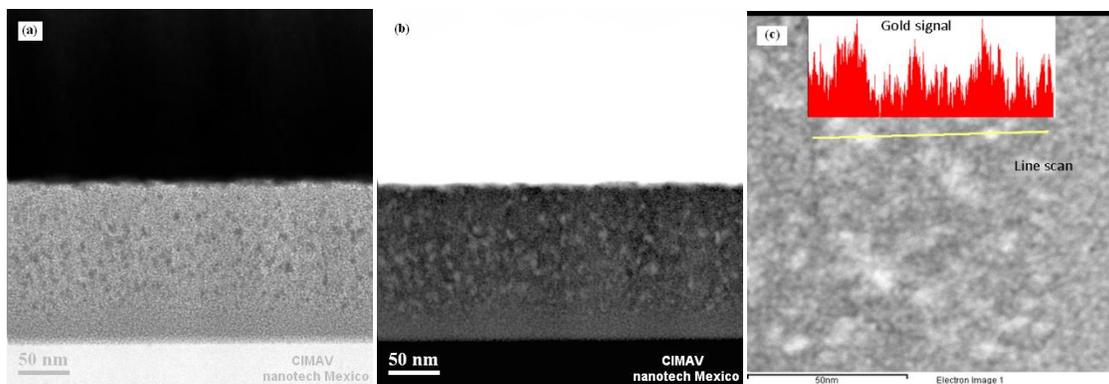


Figura 5.15. Imágenes de contraste Z, campo claro y análisis con EDX obtenidas de HRSTEM de la película depositada con 70 W.

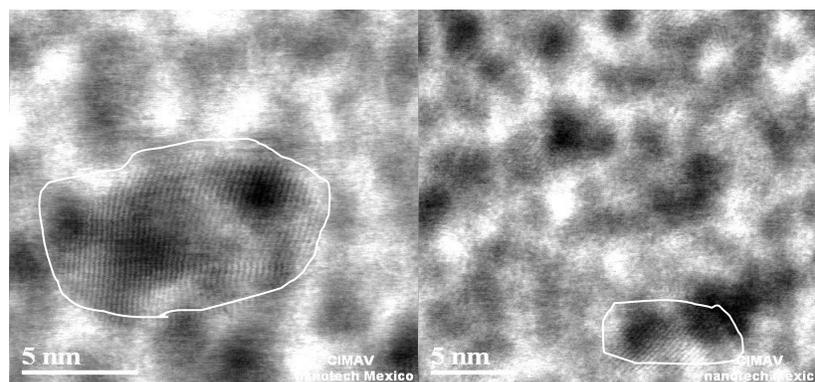


Figura 5.16. Imágenes de NPs de Au presentes en la película de a-C:Au depositada con 70 W.

## 5.3 Sistema a-C:Ag

### 5.3.1 Caracterización estructural

Para complementar la información generada en el análisis elipsométrico y poder construir un modelo óptico adecuado para la determinación de las propiedades ópticas y estructurales de las películas de a-C:Ag, en esta sección se presenta la revisión de los resultados más relevantes de la caracterización estructural reportada en la tesis del grupo donde se abordó este sistema [69].

De forma similar al caso de a-C:Au, se observó un aumento en la tasa de depósito de estas películas al agregar la pieza de Ag sobre el blanco de grafito. En la primera serie de

muestras se determinó que el contenido de Ag dependía fuertemente de la distancia  $d_{B-S}$  y de la potencia utilizada (figura 5.17a), obteniéndose valores entre 2 y 30 % at. Un resultado interesante fue que el contenido de Ag no cambia linealmente con la potencia, sino que presentó un máximo a los 100 W. Una posible explicación es que a altas potencias la pieza de Ag quedaba rápidamente cubierta de C, evitando ser erosionada eficientemente y por lo tanto, disminuyendo significativamente el contenido de Ag en las películas. Esta fue la principal razón por la cual la segunda serie de muestras fue depositada con potencias entre 40 y 120 W. Para estas películas el contenido de Ag se mantuvo casi constante alrededor del 10 % at (figura 5.17b).

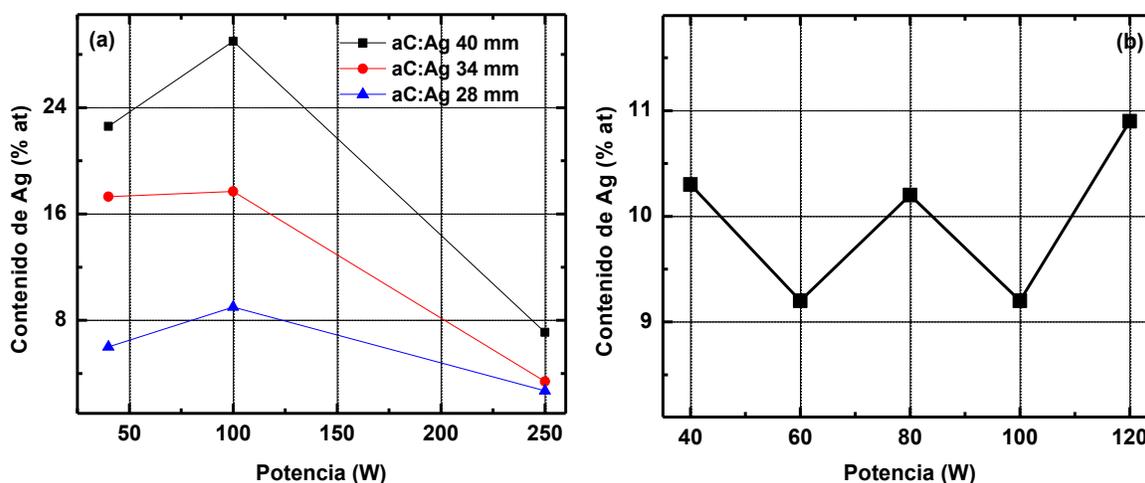


Figura 5.17. Contenido de Ag en función de la potencia: a) 1ª y b) 2ª series del sistema a-C:Ag [69].

Los resultados del análisis de XRD en ambas series demostraron claramente la segregación de Ag dentro de la matriz de a-C. El tamaño de grano calculado con la fórmula de Scherrer variaba significativamente entre una muestra y otra en la primera serie de depósitos (figura 5.18a). En el caso de las muestras de la segunda serie los tamaños de grano se mantuvieron alrededor de los 30 nm en todas las potencias exploradas. Además, era posible apreciar a simple vista que algunas muestras lucían una apariencia totalmente metálica, muy distinta del color café oscuro típico de las películas de a-C.

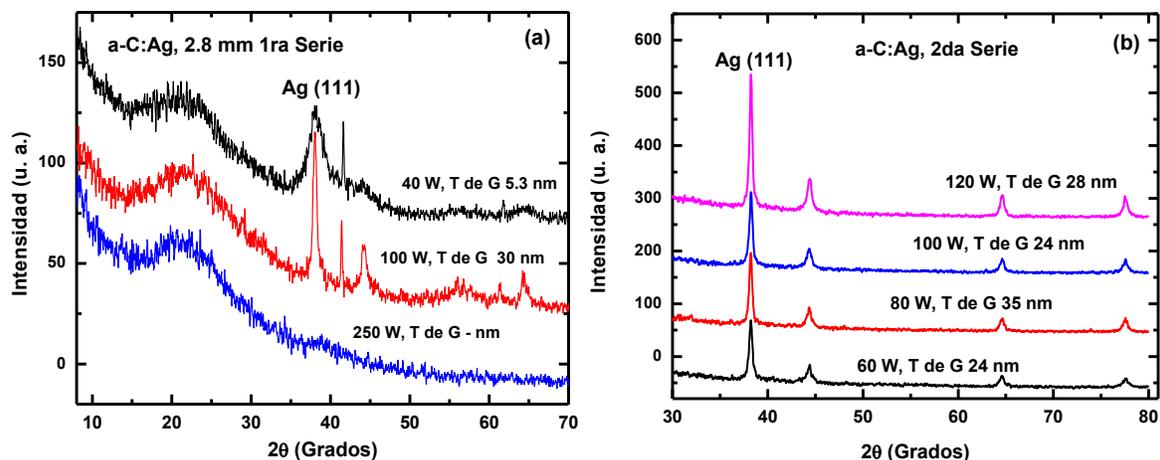


Figura 5.18. Patrones de difracción de las muestras del sistema a-C:Ag. a) 1ª y b) 2ª series [69].

Entre los resultados más relevantes también se encuentran las micrografías obtenidas por SEM. Las micrografías de la primera serie fueron tomadas usando electrones retrodispersados lo que permitió comprobar que efectivamente existe un contraste de composición en la superficie de las muestras, con lo que podemos considerar que las zonas claras representan a la Ag y las oscuras al a-C (figura 5.19).

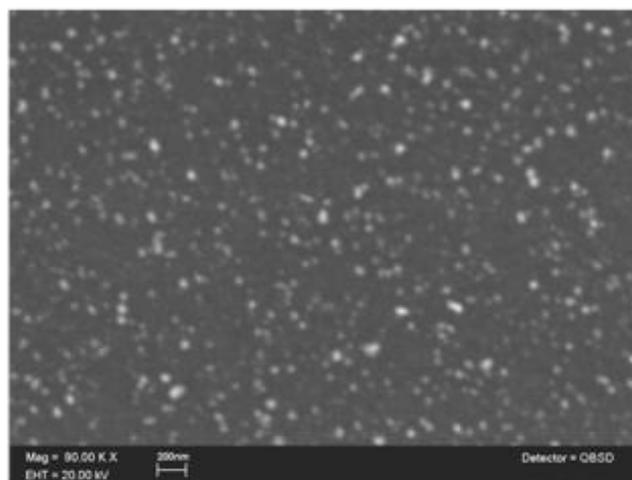


Figura 5.19. Micrografía SEM de electrones retrodispersados de la película de la 1ª serie depositada con 40 W y  $d_{B-S}$  de 28 mm [69].

La figura 5.20 muestra las micrografías de las películas de la segunda serie de depósitos, tomadas usando electrones secundarios, lo que nos da una visión acerca de la topografía de las películas. Observando este conjunto de micrografías y apoyándonos en la identificación de las zonas definidas a partir de las imágenes de electrones retrodispersados,

podemos ver que a medida que se aumenta la potencia, el crecimiento de la película de Ag sobre la superficie de la muestra evoluciona desde islas de tamaños menores a 100 nm (a-C:Ag40WS2), que aumentan de tamaño por medio del fenómeno de percolación, entre otros factores (a-C:Ag60WS2), hasta que inicia la coalescencia de las islas más grandes (a-C:Ag80WS2), generando el agotamiento de las islas más pequeñas (a-C:Ag100WS2) y terminando con la formación de una película casi continua (a-C:Ag120WS2).

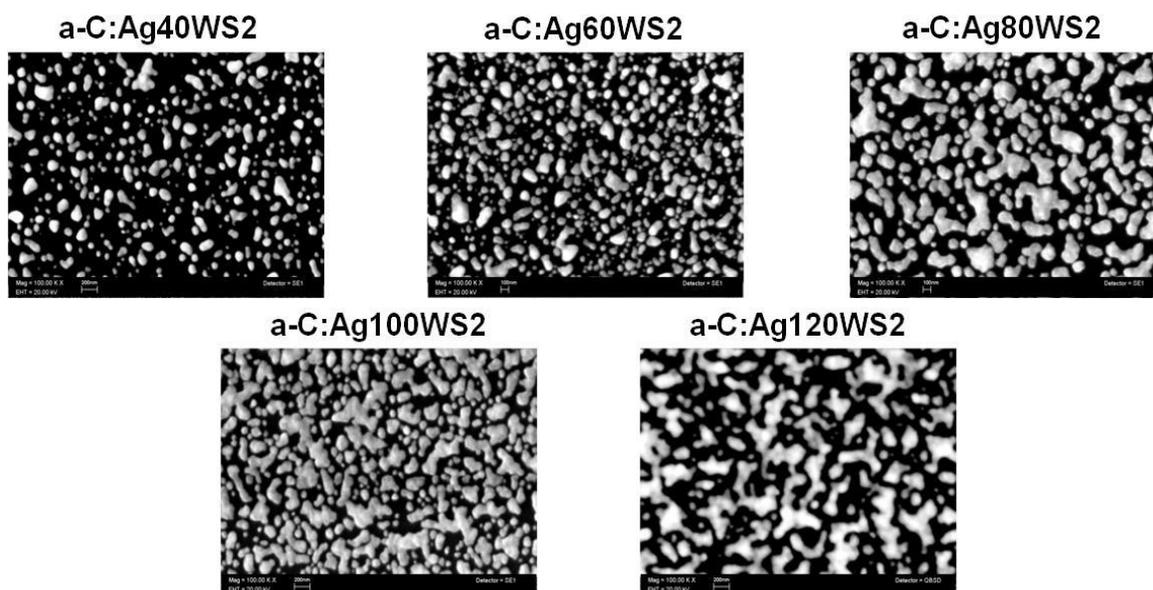


Figura 5.20. Micrografías SEM de electrones secundarios de las películas a-C:Ag de la 2<sup>a</sup> serie [69].

Basándose en las micrografías, también podemos notar que las películas de 40 y 60 W muestran la mayor cantidad de partículas con tamaños menores que 100 nm, homogéneamente distribuidas por toda el área analizada.

Otro de los resultados relevantes es el obtenido por RS. Al igual que en el sistema de a-C:Ag, los espectros Raman de las películas de a-C:Ag muestran la tendencia al ordenamiento cuando se agrega el metal y, como ya lo mencionamos, esta información resulta útil en la manipulación de los parámetros de la matriz de a-C durante la etapa del análisis elipsométrico de los nanocompositos.

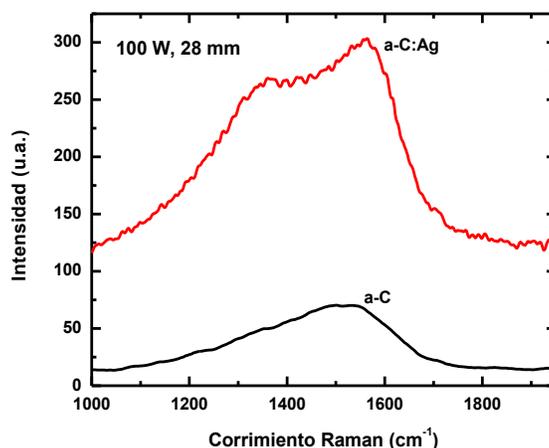


Figura 5.21. Espectros Raman de las muestras de a-C y a-C:Ag depositadas con 100 W [69].

### 5.3.2 Espectros elipsométricos e interpretación rápida

Los espectros elipsométricos de la matriz ya fueron abordados en la sección correspondiente al a-C y se determinó el comportamiento de sus propiedades, por lo que aquí se complementa esta etapa del procedimiento experimental, correspondiente al sistema a-C:Ag, analizando los espectros elipsométricos de las películas de a-C:Ag y se hace referencia a los resultados mencionados para hacer las comparaciones pertinentes.

Las figuras 5.22, 5.23 y 5.24 muestran los espectros elipsométricos correspondientes a la primera serie de depósitos del sistema a-C:Ag. Cada gráfica corresponde a cada una de las tres distancias, con sus respectivos tiempos de depósito, para las tres potencias exploradas en este experimento. La figura 5.22 corresponde a la distancia de  $2.8 \times 10^{-2}$  m (10 min de depósito) y muestra los espectros de las películas depositadas a las diferentes potencias, además de los espectros de la referencia de Ag y de una película de a-C sin Ag. Comparando los espectros de las películas de a-C:Ag depositadas con potencias de 40 y 100 W, con los espectros de la Ag y a-C, se puede observar que, debido a la presencia de la fase cristalina de Ag en la matriz de a-C, ocurre un cambio en la forma del espectro elipsométrico justo en la región que corresponde con una transición interbanda en la Ag ( $\sim 4.0$  eV) [65], [95], [96]. Por otro lado, la película depositada a 250 W no muestra cambios significativos de forma en comparación con el espectro de la matriz amorfa depositada a esa misma potencia y aunque esto no indica necesariamente la ausencia de Ag

en la película, si se puede considerar como una evidencia de la ausencia de Ag con la fase cristalina de bulto, al menos en una cantidad detectable por medio del análisis de los espectros de Elipsometría, debido a que no apareció la señal de la transición interbanda.

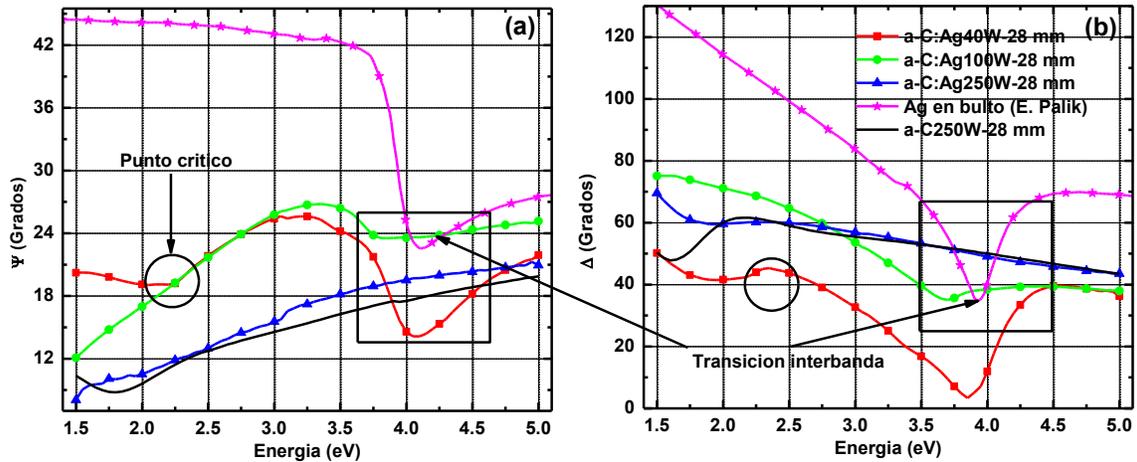


Figura 5.22. Espectros elipsométricos de películas de a-C:Ag depositadas con  $d_{B-S} = 28$  mm. a)  $\Psi$  y b)  $\Delta$ .

La figura 5.23 corresponde a los depósitos llevados a cabo a la distancia  $d_{B-S}$  de  $3.4 \times 10^{-2}$  m (20 min). En los espectros correspondientes a las potencias de 40 y 100 W se presentó un comportamiento similar al observado en el caso anterior. Otra vez, no se apreciaron cambios significativos en el espectro de la muestra depositada a 250 W en comparación con a-C.

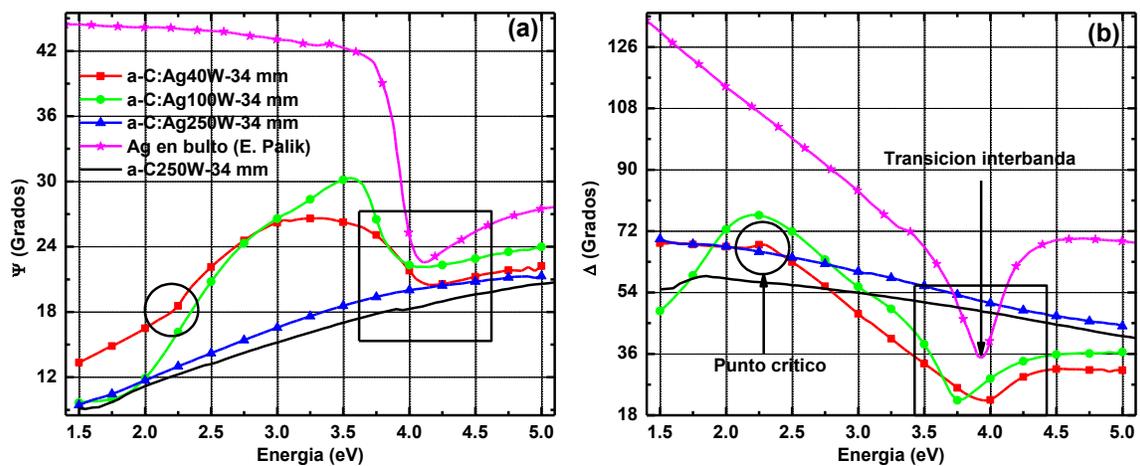


Figura 5.23. Espectros elipsométricos de películas de a-C:Ag depositadas con  $d_{B-S} = 34$  mm. a)  $\Psi$  y b)  $\Delta$ .

La figura 5.24 muestra el último caso, la distancia  $d_{B-S}$  de  $4.0 \times 10^{-2}$  m (30 min). Para esta serie, podemos decir que las muestras depositadas con 40 W mantuvieron un comportamiento muy similar en los tres valores de distancia y tiempo de depósito. Por otro lado, se puede observar que la película correspondiente a 100 W de este conjunto, a diferencia de las depositadas con los otros valores de distancia (figuras 5.22 y 5.23), muestra un comportamiento comparable con el de la referencia de Ag. Lo anterior nos permite ver otra característica del depósito, ya que este resultado indica que una buena cantidad de la Ag presente en la película se encuentra segregada en la superficie. Este hecho limita el paso de la luz a través de la muestra, debido a que la profundidad de penetración de la luz en Ag es del orden de los 50 nm, [4], [27], dando como resultado una respuesta óptica comparable con la referencia de Ag.

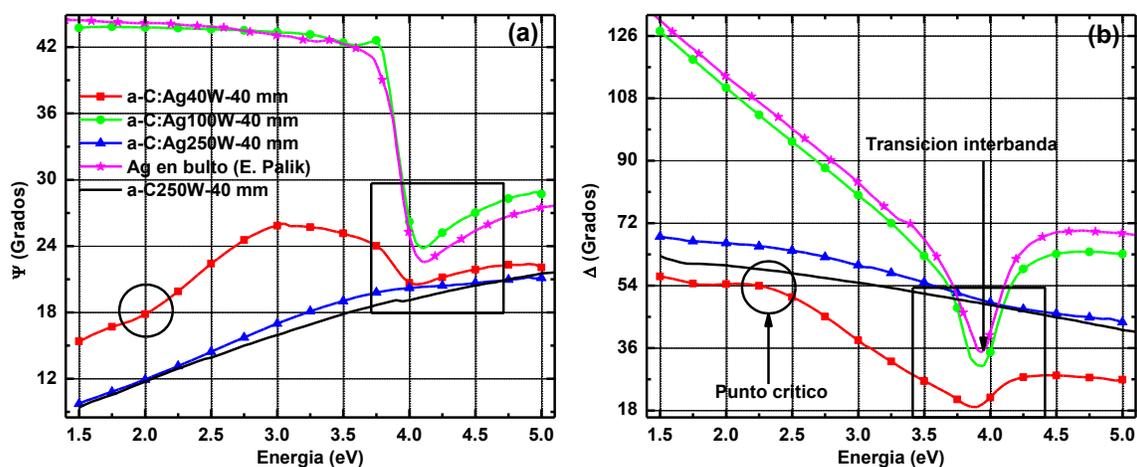
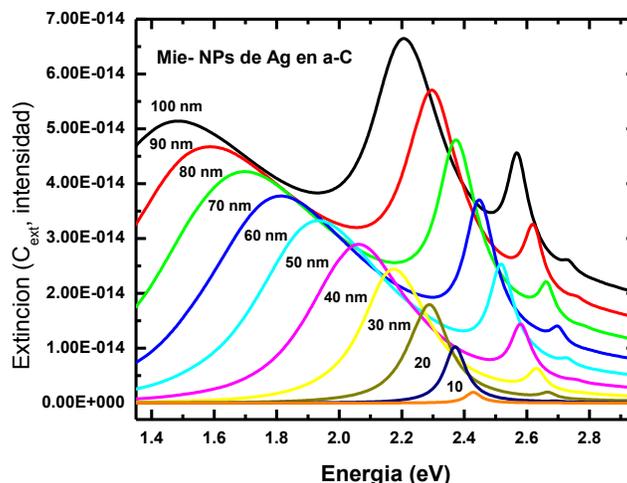


Figura 5.24. Espectros elipsométricos de películas de a-C:Ag depositadas con  $d_{B-S} = 40$  mm. a)  $\Psi$  y b)  $\Delta$ .

Simplemente con analizar estos espectros elipsométricos y basándonos en los resultados estructurales descritos anteriormente, podemos decir que para altas concentraciones de Ag ocurre segregación de ésta hacia la superficie, dando lugar a un espectro similar al de una película continua de Ag. Mientras que a bajas concentraciones ( $< 4$  % at) el efecto de la Ag es despreciable, observándose un espectro similar al de a-C (películas depositadas con 250 W). El fenómeno de segregación ya ha sido observado para depósitos realizados por *co-sputtering* y es conocido como separación de fases asistida por difusión superficial [85]. Esta separación de fases ocurre durante el crecimiento de películas delgadas de al menos dos componentes con miscibilidad limitada y siempre toma

lugar a temperaturas mucho más baja que las temperaturas habituales para que la difusión de bulto se vuelva significativa. Este fenómeno se puede entender como un enfriamiento repentino de una mezcla homogénea (vapor, líquido) de dos componentes durante su adsorción sobre una superficie, generando un estado correspondiente a una coexistencia de fases en el diagrama de fases. La diferencia entre la energía libre de la mezcla homogénea y la de la mezcla de fases coexistentes, a valores tan bajos de temperatura, provee de una gran fuerza motriz para una descomposición, que puede ocurrir espontáneamente, referida como descomposición espinodal o puede exhibir una cierta barrera de energía para la formación de granos de la fase dispersa, conocida como nucleación y crecimiento. La evolución de la estructura durante el proceso estará determinada por los efectos energéticos (energía superficial, entropía de la mezcla) y los factores cinéticos (difusibilidad superficial, tasa de crecimiento). La tasa de crecimiento define el tiempo efectivo durante el cual los átomos superficiales son capaces de difundirse antes de ser cubiertos por las especies que están arribando. Dependiendo de los materiales y de las condiciones de crecimiento (temperatura, tasa de crecimiento, presencia de especies energéticas), esto puede generar una modulación de la composición ya sea en forma lateral o en forma vertical [85].

Existe otra característica sobresaliente que aparece entre 2.3 y 2.5 eV, que ha sido marcada en las figuras 5.22-5.24 como un punto crítico y es observada sólo en algunos de los espectros mostrados en las figuras anteriores. Para el caso de las películas depositadas con 40 W esta característica se mantuvo presente, independientemente de la distancia  $d_{B-S}$ . Para los depósitos de 100 W, se observó únicamente en las  $d_{B-S}$  más cortas. En ningún caso se observó esta característica en las muestras depositadas con 250 W. Aunque esta señal es muy sutil, aparece en un intervalo de energías menor que los valores reportados para la SPR de NPs de Ag en vacío (3.1 eV) y si consideramos el efecto que puede tener la matriz absorbente, esta señal podría estar relacionada con la presencia de NPs de Ag. Aun cuando la evidencia que se obtiene del análisis de los espectros elipsométricos no es suficiente para sustentar esta hipótesis, un cálculo aproximado con la teoría de Mie nos permite ver que la SPR de NPs de Ag en un medio transparente con  $n$  de 2.2 aparecería en la región de la señal discutida como se ve en la figura 5.25, además en la figura 5.19 podemos observar la presencia de NPs de Ag de diferentes tamaños menores que 100 nm.



**5.25. Espectros de extinción de NPs de Ag embebidas en un medio no absorbente con índice de refracción de 2.2, calculados con la aproximación dipolar de Mie.**

La figura 5.26 muestra los espectros elipsométricos obtenidos de la segunda serie de muestras, otra vez, graficados junto al espectro de la referencia de Ag. En todas las muestras aparece la señal relacionada con la transición interbanda y se observa una clara tendencia hacia el comportamiento de la Ag a medida que aumenta la potencia. Esto se puede tomar como un indicativo de un incremento en el contenido de Ag segregada en la superficie de las muestras a medida que se aumenta la potencia del depósito. Considerando que el contenido de Ag es casi constante para estas muestras, puede verse que su segregación hacia la superficie también es guiada por la potencia y no sólo por la concentración. Este proceso está en acuerdo con el análisis de las micrografías de SEM de la sección anterior y proporciona más evidencia acerca de la presencia del fenómeno de separación de fases asistido por difusión superficial durante el depósito de las películas. Además, en estos espectros, alrededor de 4.0 eV, la señal correspondiente a la transición interbanda de Ag cambia su forma a medida que se aumenta la potencia y para los depósitos de 60 W y potencias mayores ocurre un desdoblamiento.

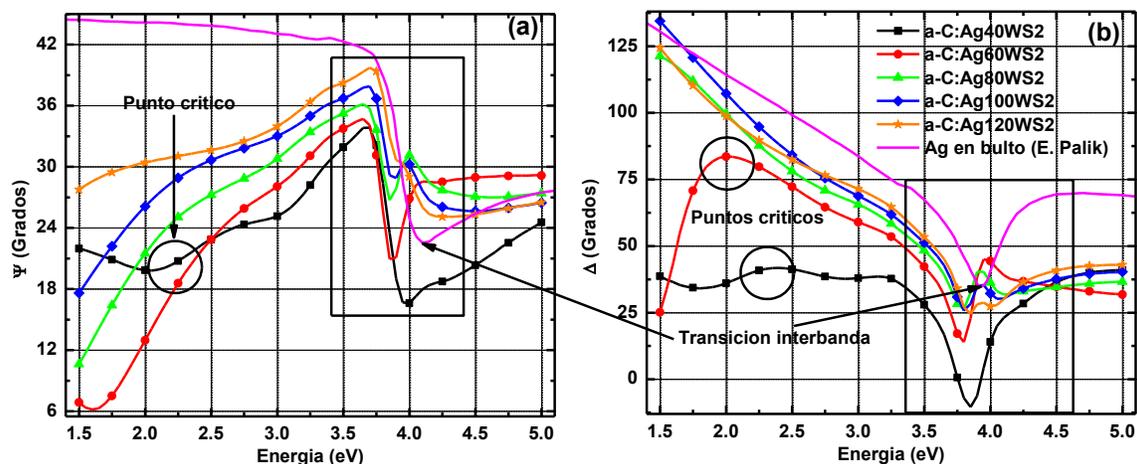


Figura 5.26. Espectros elipsométricos de las películas de a-C:Ag correspondientes a la segunda serie de depósitos. a)  $\Psi$  y b)  $\Delta$ .

Este desdoblamiento pudo explicarse parcialmente calculando, con el software DeltaPsi™2, los espectros elipsométricos de películas delgadas de Ag de diferentes espesores depositadas sobre Si y se pudo observar que en efecto, el desdoblamiento es característico de películas muy delgadas de Ag, con espesores de unos cuantos nanómetros (entre 20 y 70 nm, aproximadamente, figura 5.27).

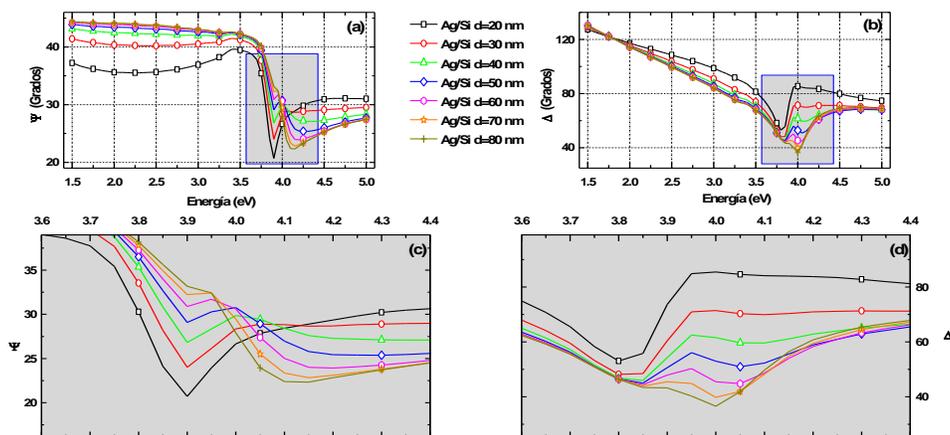


Figura 5.27. Espectros elipsométricos calculados para películas delgadas de Ag sobre Si. a)  $\Psi$ , b)  $\Delta$ , c) amplificación de a) y d) amplificación de b).

Nuevamente, estos resultados nos indican que los espectros de las películas de a-C:Ag sirven como una evidencia de la formación de una capa ópticamente continua de Ag de unos cuantos nanómetros de espesor, sobre la superficie de las películas de la segunda corrida de depósitos.

Por otro lado, la señal que aparece en la región de una posible SPR (2.3 a 2.5 eV) está presente sólo en las muestras depositadas con 40 y 60 W. Esta observación coincide con el análisis de las micrografías de SEM correspondientes a estas muestras, además contribuye a la evidencia acerca de la presencia de la SPR de NPs de Ag, ya que son las películas que presentan NPs de tamaños menores que 100 nm.

### 5.3.3 Construcción del modelo óptico para Elipsometría

Con base en los resultados que se han analizado hasta ahora se propuso como primera aproximación, un modelo óptico que consiste en cuatro capas: la primera representando al substrato de Si, la segunda a su óxido nativo, la tercera a una mezcla que contiene a-C con partículas pequeñas de Ag (medio efectivo de M-G) y la cuarta tomando en cuenta la segregación superficial por medio de un medio efectivo que, dependiendo de la cantidad de Ag segregada, puede ser de M-G o de Bruggeman entre Ag, a-C y aire, como se muestra en la figura 5.28.

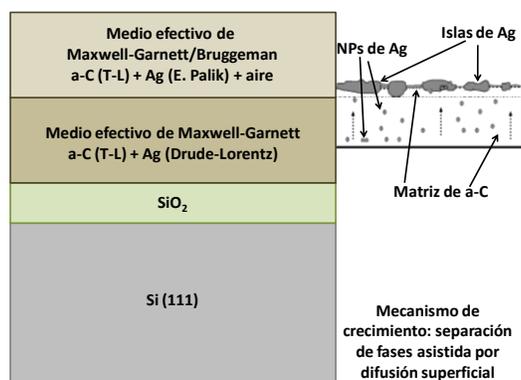


Figura 5.28. Modelo óptico utilizado en los ajustes elipsométricos de las muestras de a-C:Ag.

Como se puede notar, cada una de las dos capas superficiales está definida con base en el fenómeno de segregación superficial de Ag observado tanto en los espectros elipsométricos como en las micrografías de SEM. Con el modelo propuesto se pueden llevar a cabo los ajustes elipsométricos, sin embargo, la estructura de las películas de este sistema presenta un inconveniente mayor para su análisis por medio de técnicas ópticas y es precisamente la segregación superficial de la Ag, ya que cuando se alcance una cantidad considerable, de tal manera que se forme una película de espesor de  $\sim 3$  veces la

profundidad de penetración de la luz en Ag ( $D_p$  [nm]; 12@2 eV, 14.5@3 eV y 41@4 eV [27]), el haz de prueba será incapaz de completar el recorrido necesario para llevar a cabo una buena medición y, en consecuencia, no será posible obtener resultados confiables a partir de los modelos elipsométricos. Teniendo esto en consideración, a continuación se presentan los resultados obtenidos de las muestras donde fue posible realizar el análisis.

La figura 5.29a muestra los espectros experimentales y los mejores ajustes obtenidos para la muestra depositada con 40 W y  $d_{B-S}$  de  $4.0 \times 10^{-2}$  m. Se puede observar que se obtuvo un buen ajuste usando la estructura del modelo descrito en la figura 5.28, usando el medio efectivo de M-G en las dos capas superficiales. Cabe mencionar que en esta película no se pudo determinar el tamaño de las partículas ya que el modelo no presenta cambios significativos al dejar variar el coeficiente de amortiguamiento ( $\Gamma_D$ ) de la parte de Drude en el EDM de Ag utilizado en el modelo, además de que no se encontró evidencia de la existencia de NPs de Ag por ninguna de las técnicas de soporte (XRD y SEM). Los valores de espesor, contenido de Ag y los parámetros del modelo de T-L de la matriz de a-C en el nanocomposito se encuentran reportados en la tabla 5.3. También se calculó el espectro de R a partir de los parámetros ajustados del modelo y se compararon con la R medida con el FilmTek 3000™. En la figura 5.29b se puede notar que el espectro calculado reproduce en buena medida al experimental.

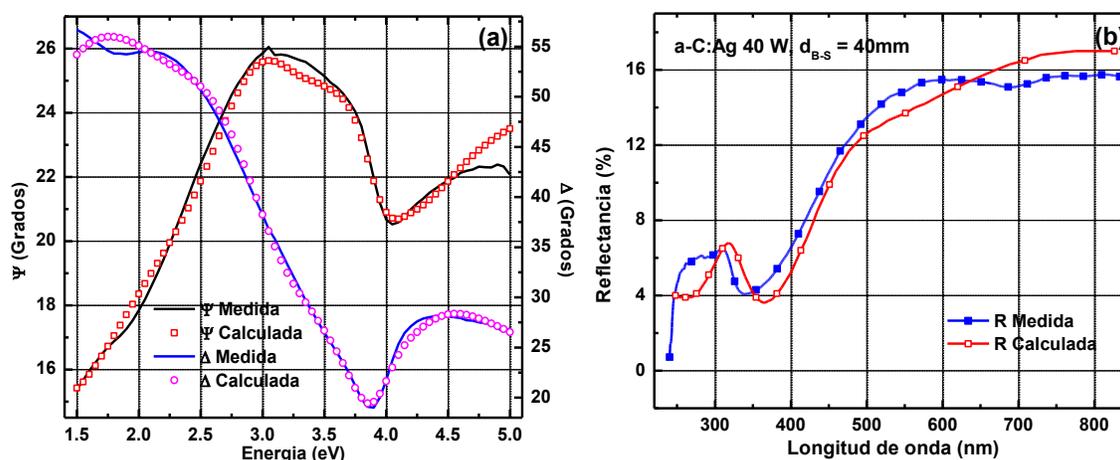


Figura 5.29. (a) Espectros elipsométricos y (b) R de la muestra depositada con 40 W y  $d_{B-S}$  de 40 mm.

Tabla 5.3. Parámetros ajustados del modelo óptico de las películas de a-C:Ag.

Muestra a-C:Ag	$\chi^2$	Matriz Tauc-Lorentz		Espesor		Tamaño de partícula Ag-EDM		Contenido de Ag	
		$E_g$ (eV)	$E_0$ (eV)	SE (nm)	SP (nm)	$\Gamma_D$ (eV)	Tamaño (D[nm])	$f_{at}$ SE (% at)	$f_{at}$ EDX (% at)
<b>Potencia (40 W)</b>									
<i>d1(S1)</i>	0.91	0.17 $\pm 0.03$	4.73 $\pm 0.68$	213 $\pm 5.20$	220.5 n/a	n/a	n/a	4.77 $\pm 0.33$	21.6 n/a
<i>d2(S1)</i>	0.88	0.12 $\pm 0.04$	4.80 $\pm 0.53$	202 $\pm 2.9$	166 n/a	n/a	n/a	7.01 $\pm 0.38$	17.3 n/a
<i>d3(S1)</i>	0.75	0.61 $\pm 0.23$	4.76 $\pm 0.34$	86.9 $\pm 1.4$	100.6 n/a	1.49 $\pm 0.09$	8.30 $\pm 0.09$	8.5 $\pm 0.01$	5.16 n/a
<b>Potencia (250 W)</b>									
<i>d1(S1)</i>	0.97	0.54 $\pm 0.08$	3.19 $\pm 0.13$	639 n/a	639 n/a	2.92 $\pm 1.12$	4.10 $\pm 1.12$	4.17 $\pm 0.18$	7.13 n/a
<i>d2(S1)</i>	0.41	0.38 $\pm 0.04$	3.50 $\pm 0.07$	4320 n/a	4320 n/a	2.09 $\pm 0.78$	5.80 $\pm 0.78$	0.95 $\pm 0.02$	3.4 n/a
<i>d3(S1)</i>	0.18	0.43 $\pm 0.10$	3.75 $\pm 0.10$	239.5 $\pm 2.60$	230.4 n/a	1.29 $\pm 0.44$	9.76 $\pm 0.44$	1.91 $\pm 0.03$	2.37 n/a
<b>Potencia (40 WS2)</b>									
<b>40</b>	1.74	0.0	4.68 $\pm 0.08$	117.3 $\pm 4.83$	n/a	0.46 $\pm 0.08$	32.8 $\pm 0.08$	15.66 $\pm 0.72$	10.30 n/a

El modelo también funcionó para las otras dos películas depositadas con esta potencia en la primera serie y los resultados se encuentran resumidos en la tabla 5.3, donde se puede observar que en la muestra depositada con la distancia de  $2.8 \times 10^{-2}$  m, donde se utilizó un EMA para la capa superficial y un medio efectivo de M-G para capa de abajo, si se obtuvo un mejor ajuste cuando se permitió variar al  $\Gamma_D$  del Ag-EDM usado en la capa con medio efectivo de M-G y el tamaño de las NPs de Ag presentes en esta última capa fue de 4.1 nm.

La figura 5.30 muestra los espectros elipsométricos y los mejores ajustes obtenidos para esta película junto con los espectros de R experimental y calculado. Como se puede observar, la R calculada para esta película reproduce de manera satisfactoria al espectro experimental. Además, en la tabla 5.3 se puede observar un incremento del contenido de Ag en la capa superficial al disminuir la distancia  $d_{B-S}$  (para valores de espesor comparables), con lo que la muestra con la distancia de  $2.8 \times 10^{-2}$  m tiene la mayor cantidad de Ag en la superficie.

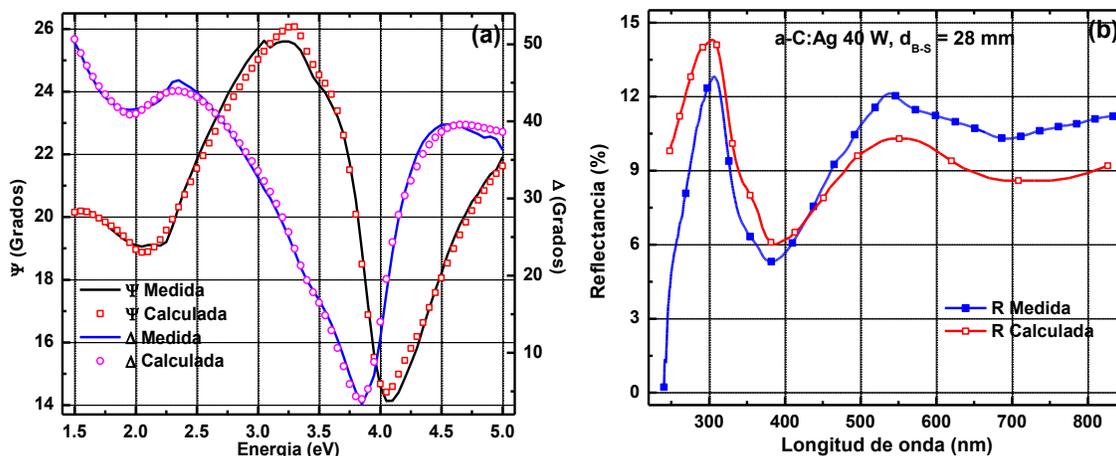


Figura 5.30. (a) Espectros elipsométricos y (b) R de la muestra depositada con 40 W y  $d_{B-S}$  de 28 mm.

Como se puede observar en la tabla 5.3, no se reportan los ajustes para las muestras correspondientes a la potencia de 100W debido a que la cantidad y la estructura de la Ag superficial de estas muestras representa un problema más complejo para el análisis óptico, cuya solución está más allá del alcance del objetivo de este trabajo [97]. Por otro lado, los ajustes de las películas depositadas con 250 W si aparecen en la tabla 5.3 a pesar de que son las películas con el menor contenido de Ag reportado, como se vio en la figura 5.17. Además los patrones de XRD son muy diferentes a los de las muestras de las otras dos potencias exploradas (figura 5.31). De hecho, estos patrones de difracción muestran una gran semejanza con los de las muestras del sistema a-C:Au, donde la señal encontrada presentó características típicas de concentraciones bajas de NPs, es decir, picos anchos y de baja intensidad.

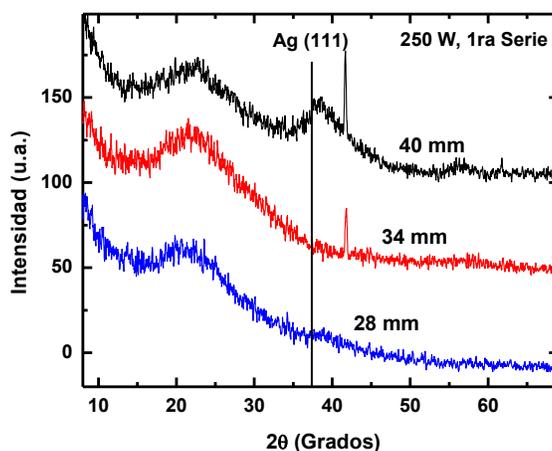


Figura 5.31. Patrones de difracción de películas de a-C:Ag depositadas con 250 W en la 1ª serie [69].

Con base en estos resultados, los ajustes elipsométricos de estas muestras se llevaron a cabo con un procedimiento similar al que se usó en el sistema a-C:Ag. La figura 5.32 muestra los espectros experimentales y los mejores ajustes obtenidos para la muestra depositada con 250 W y  $d_{B-S}$  de  $2.8 \times 10^{-2}$  m, así como también los espectros de R medido y calculado.

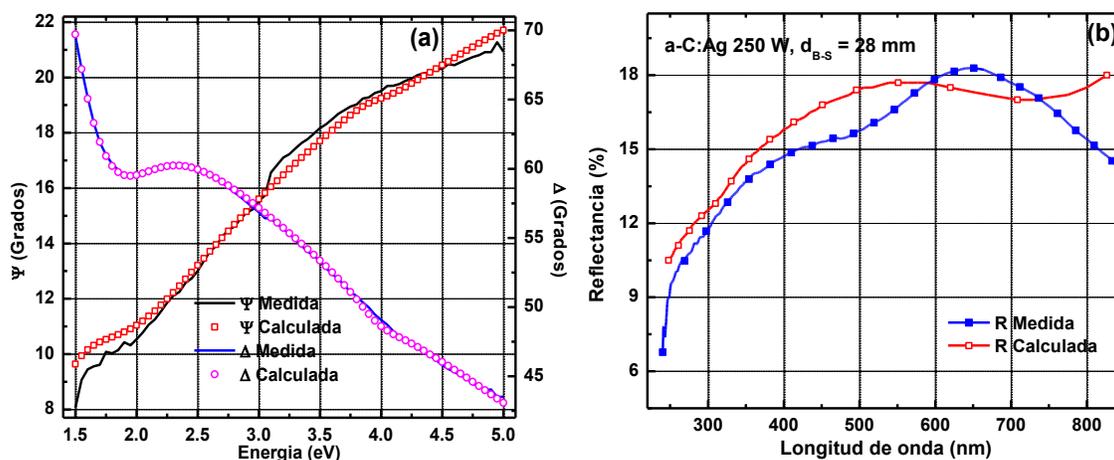


Figura 5.32. (a) Espectros elipsométricos y (b) R de la muestra depositada con 250 W y  $d_{B-S}$  de 28 mm.

De la segunda serie sólo se pudo obtener una buena aproximación para la muestra depositada con 40 W y los resultados también se muestran en la tabla 5.3. En este caso se usó el mismo modelo utilizado para la muestra depositada con la misma potencia en la primera serie. En la figura 5.33a se muestran los espectros elipsométricos experimentales y los mejores ajustados obtenidos y en la figura 5.33b se muestran el espectro de R calculado y el medido de la muestra depositada con la misma potencia en la primera serie, debido a que no se midió la R de las muestras de la segunda serie, sin embargo, dado que estas muestras se depositaron a las mismas condiciones, su estructura debe ser muy semejante.

Aunque efectivamente, las muestras depositada con 40 W tanto en la primera como en segunda serie, presentan una estructura semejante en las micrografías de SEM (figuras 5.19 y 5.20), las diferencias obtenidas en los ajustes elipsométricos se reflejan en los espectros de R, ya que aunque la forma general del espectro calculado es parecida a la del espectro experimental, las intensidades y las posiciones de las características sobresalientes de ambos espectros presentan diferencias significativas, lo que puede indicar que se está

alcanzando un límite en la concentración de Ag en la superficie que permite el análisis óptico.

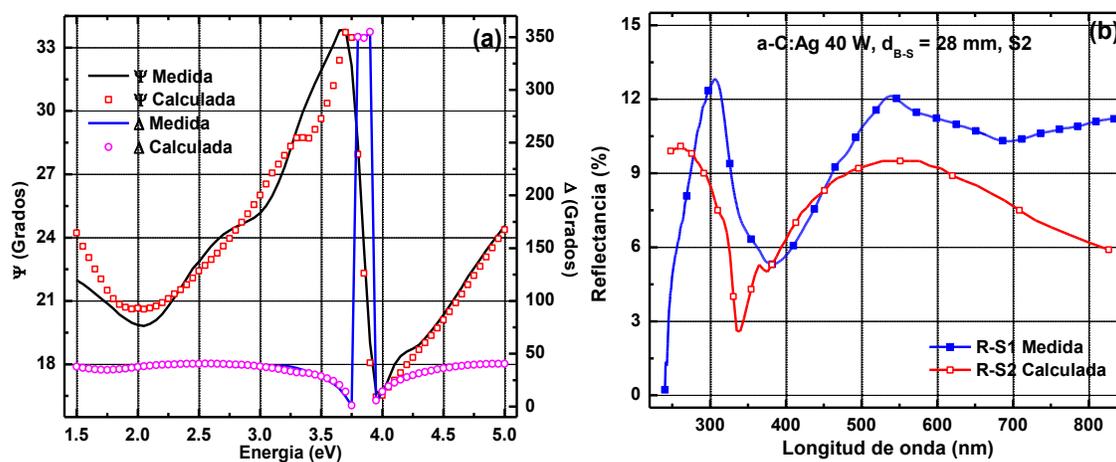
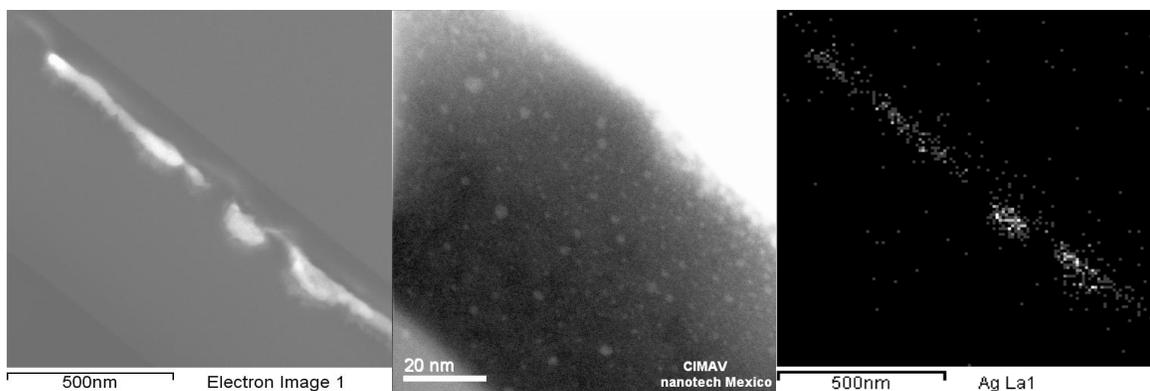


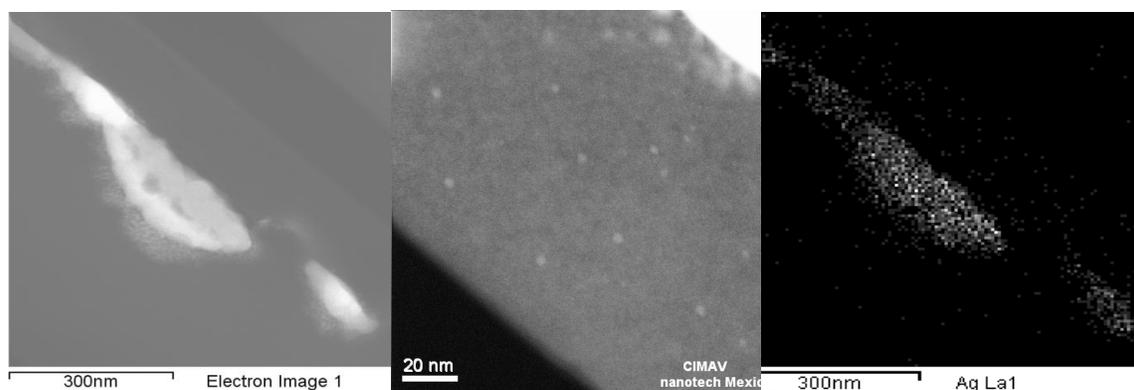
Figura 5.33. (a) Espectros elipsométricos y (b) R de la muestra depositada con 40 W en la 2ª serie.

### 5.3.4 Caracterización complementaria (HRTEM)

Las muestras depositadas con potencias entre 60 y 120 W de la segunda serie, no se pudieron analizar por medio del modelo óptico propuesto para este sistema debido a la segregación superficial de la Ag observada en el análisis de los espectros elipsométricos y el de las microfotografías de SEM correspondientes. Posteriormente se lograron analizar algunas de estas muestras mediante HRSTEM y se observó la presencia de las características descritas en las secciones anteriores, demostrando la existencia de la segregación superficial de la Ag, así como también la presencia de las NPs probablemente responsables de la SPR discutida en los espectros elipsométricos de las películas de este sistema. Las figuras 5.34 y 5.35 muestran las imágenes y el análisis de composición atómica de las muestras depositadas con 60 y 80 W, respectivamente.



**Figura 5.34.** Análisis de composición atómica de las imágenes de HRSTEM de la muestra depositada a 60 W.



**Figura 5.35.** Análisis de composición atómica de las imágenes de HRSTEM de la muestra depositada con 80 W.

## 5.4 Sistema AlN:Ni

Los materiales que constituyen a las películas de este sistema tienen diferencias fundamentales en estructura y propiedades, en comparación con los otros dos sistemas estudiados aquí, que representan un reto mayor para su estudio por medio de Elipsometría. Sin embargo, aplicando el procedimiento experimental propuesto y considerando el origen de las diferencias más representativas, es posible obtener información relevante acerca de la estructura y propiedades tanto de la matriz como de las películas compuestas, además de las principales tendencias de éstas con respecto de los parámetros establecidos como variables de control del depósito en este sistema. En la siguiente sección se presenta la revisión de los resultados de la caracterización estructural reportada en la tesis del grupo correspondiente a

este sistema [70], junto con el análisis de los resultados obtenidos de la caracterización complementaria llevada a cabo mediante XPS y HRTEM.

### 5.4.1 Caracterización estructural

La figura 5.36 muestra las tasas de crecimiento de las películas de AlN y AlN:Ni. De igual manera que en los otros dos sistemas, se observó un aumento en la tasa de depósito de las películas, al agregar la pieza de Ni al blanco de Al.

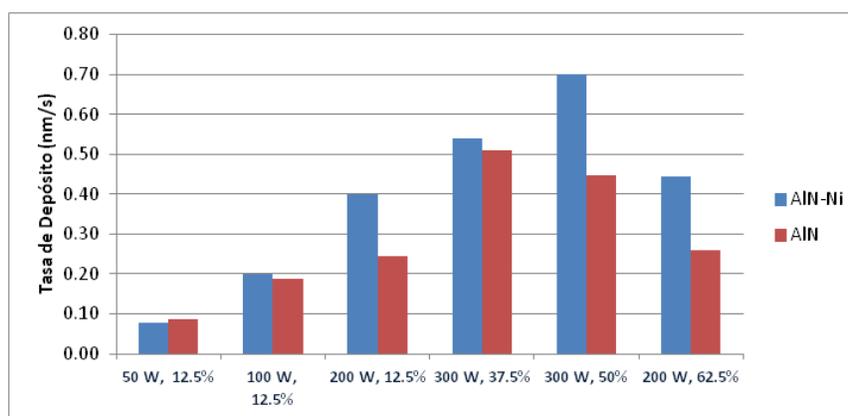


Figura 5.36. Tasas de depósito de las películas del sistema AlN:Ni [70].

Los patrones de XRD de la matriz (figura 5.37) muestran que las películas crecen con la fase cristalina hexagonal del AlN (*wurtzita*), con tamaños de grano entre 25 y 40 nm, dependiendo de la potencia y la razón de flujos ( $r$ ) del depósito (figura 5.38). Además, las películas presentaron orientación preferencial en el plano (002), es decir, con el eje  $c$  de la estructura hexagonal en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. Las variaciones estructurales debidas al depósito con diferentes  $r$ 's (figura 5.37a) y/o potencias (figura 5.37b) fueron realmente menores, observándose cambios en la intensidad de los picos de difracción, que una vez normalizados al volumen de la muestra analizada, resultaron mínimos.

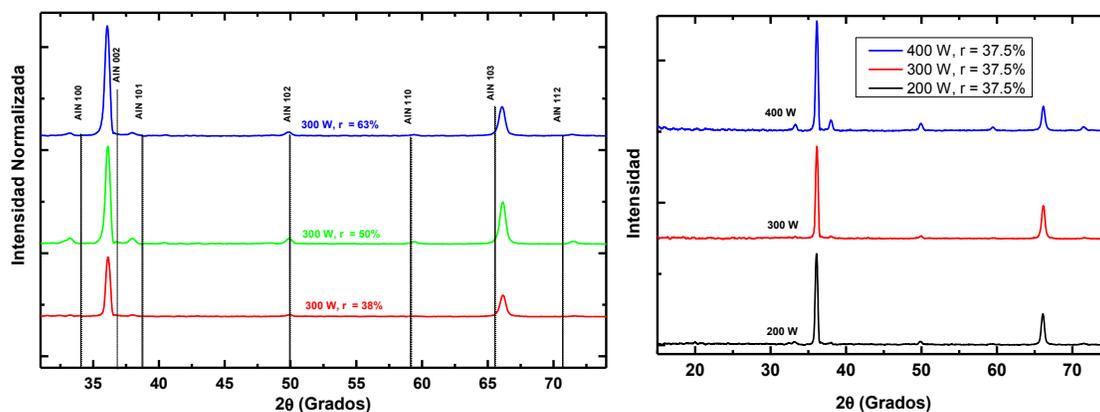


Figura 5.37. Patrones de XRD de películas de AlN depositadas con: a) las diferentes  $r$ 's (potencia constante) y b) las diferentes potencias ( $r$  constante) [70].

Al incorporar el Ni en las películas, se observó una disminución considerable en el tamaño de grano de la fase cristalina del AlN (menos de 20 nm para cualquier potencia y  $r$  aplicadas, figura 5.38), visto en los difractogramas como un ensanchamiento de los picos (figura 5.39).

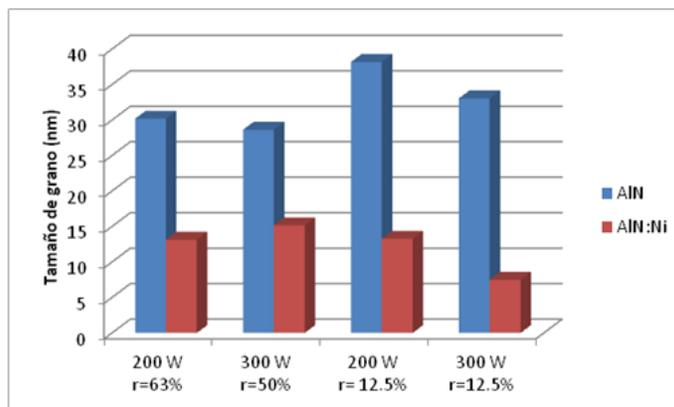
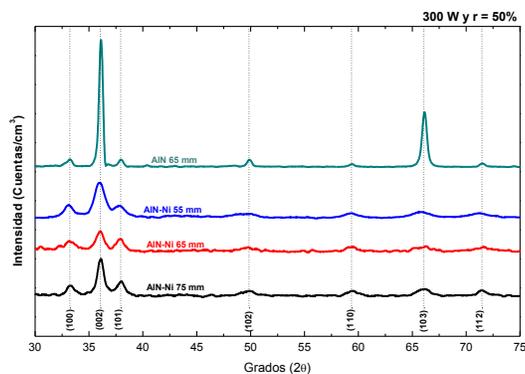


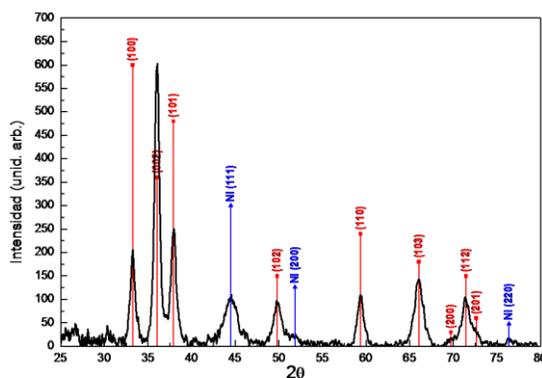
Figura 5.38. Comparativo del tamaño de grano de películas de AlN y AlN:Ni, calculado con la fórmula de Scherrer [70].

Sin embargo, no se logró determinar la existencia de corrimientos significativos en la posición de los picos, que pudiesen interpretarse como deformaciones de la red debidas a la incorporación del Ni como átomo sustituto o intersticial. Además, en ningún caso se observó la presencia de picos de difracción correspondientes al Ni *fcc*.



**Figura 5.39.** Patrones de XRD de películas de AlN:Ni depositadas con las diferentes distancias  $d_{B-S}$  utilizadas para variar el contenido de Ni [70].

Estos resultados sugieren que el Ni se encuentra segregado en las fronteras de grano de los cristales de AlN, probablemente en forma de partículas con tamaños no detectables por rayos X o bien se encuentra en fase amorfa. Después de un tratamiento térmico de una hora a 600 °C en una atmósfera de Ar, para evitar oxidación excesiva, fue posible detectar por XRD al Ni formando cristales de aproximadamente 9 nm (figura 5.40), sin que la fase cristalina del AlN sufriera cambios significativos en el tamaño, manteniéndose en valores menores que 20 nm.



**Figura 5.40.** Patrones de difracción de la película con tratamiento térmico AlN:Ni [70].

Por otro lado, RBS y EDX revelaron que las películas de la matriz no alcanzaron completamente la estequiometría del AlN, ya que existe un exceso de N, que sugiere la existencia de una gran cantidad de fronteras de grano (esperadas por los tamaños de grano obtenidos de XRD) e incluso la posibilidad de la presencia de fase amorfa.

El análisis de composición atómica de RBS y EDX de las películas de AlN:Ni, sigue mostrando que no se alcanzó completamente la estequiometría del AlN pues el exceso de N

permanece, además muestra que el Ni se encuentra homogéneamente distribuido en el volumen de la matriz, en un porcentaje atómico que varía entre 4 y 8, dependiendo de la distancia  $d_{B-S}$  utilizada durante el depósito, siendo la distancia de  $5.5 \times 10^{-2}$  m donde se obtiene la mayor concentración de Ni (figura 5.41).

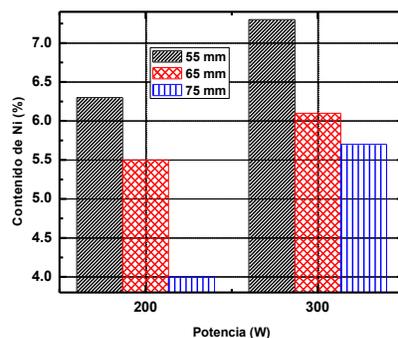


Figura 5.41. Variación del contenido de Ni en las películas de AlN:Ni, con respecto de la potencia y de la distancia  $d_{B-S}$  [70].

El análisis químico superficial de las películas mediante XPS (figura 5.42), muestra una cantidad importante de oxígeno en las muestras, por lo que podría existir la posibilidad de formación de algún compuesto entre O, Ni y/o N, por ejemplo algún óxido de Ni ( $\text{NiO}_x$ ) o algún oxinitruro de Ni ( $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ) [98] y dado que el carácter absorbente de estos materiales es muy fuerte, esto podría explicar el cambio tan severo que sufren las propiedades ópticas del AlN al agregarle bajos porcentajes de Ni, como se verá más adelante en la sección del estudio óptico.

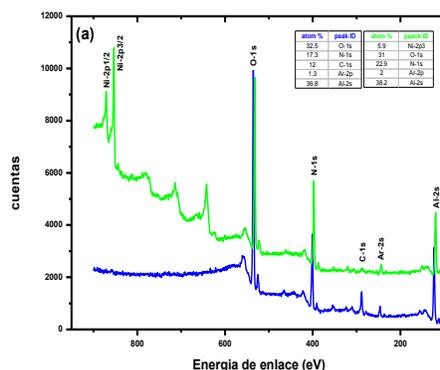
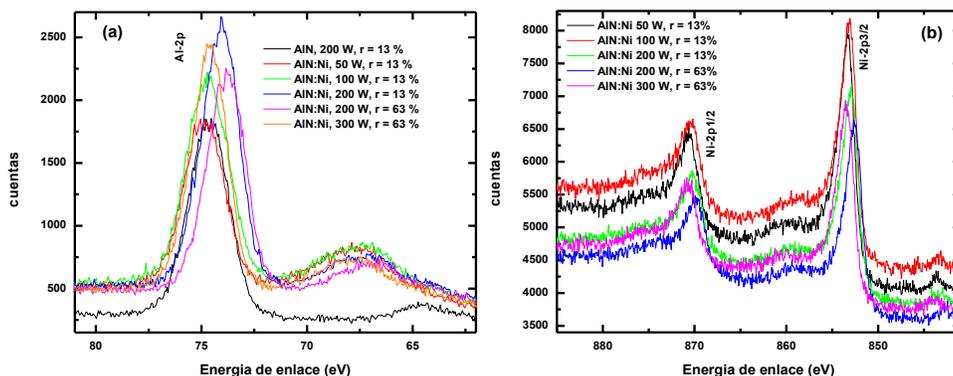


Figura 5.42. Análisis químico de las películas de AlN:Ni. Espectro completo (*survey*) de la muestra depositada con 100 W y  $r = 13\%$  con y sin Ni.

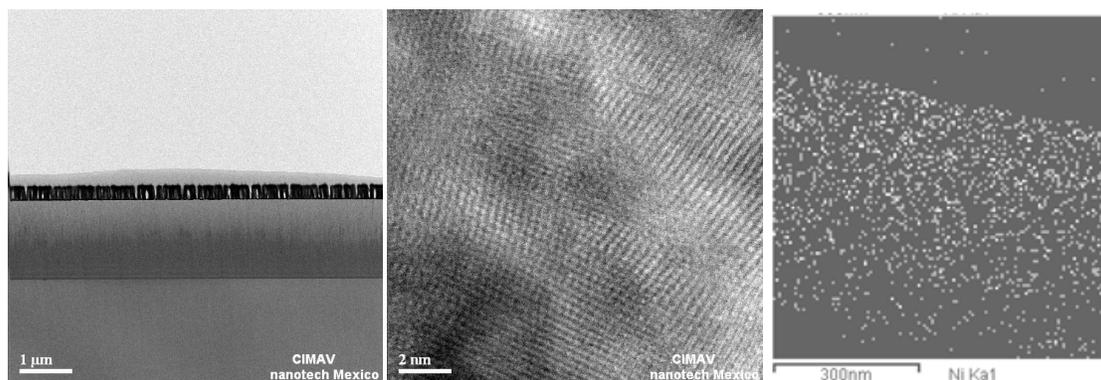
Sin embargo, las características del doblete del orbital  $2p$  del Ni (figura 5.43b), indican la posible existencia de Ni metálico (852.3-853.5 eV) o de una aleación de Ni-Al ( $\text{Al}_3\text{Ni}$

852.8-853.75 eV) y no se presentan características de enlaces con O ó con N. Por otro lado, el pico  $2p$  del Al (figura 5.43a) muestra que este se encuentra enlazado en su mayoría tanto con el N ( $\text{AlN}$  73.9-74.4 eV) como con el O ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  73.0-74.9 eV) y el efecto del posible enlace con Ni no fue observado [99].



**Figura 5.43.** Análisis químico de las películas de  $\text{AlN:Ni}$ . a) Señal del pico  $2p$  del Al en alta resolución y b) Señal de los picos  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  del Ni en alta resolución.

Estas muestras también fueron analizadas por HRSTEM, sin embargo, dada la poca diferencia en masas entre Ni y Al no fue posible determinar la localización del Ni en la estructura. Sólo se observan los planos cristalográficos correspondientes al  $\text{AlN}$  y por EDX se determinó que el Ni se encuentra homogéneamente distribuido en el volumen de la matriz como se puede observar en la tercer imagen de la figura 5.44. Además no se observó crecimiento en forma de columnas sino que las películas lucen como una fase cristalina densa con regiones ricas en fase amorfa.



**Figura 5.44** Micrografías obtenidas por HRSTEM y análisis elemental por EDX de películas del sistema  $\text{AlN:Ni}$ .

### 5.4.2 Espectros elipsométricos e interpretación rápida de AlN

Las películas de este sistema fueron depositadas con el fin de determinar los cambios en la dureza debidos a la presencia de la fase metálica (Ni) en la matriz semiconductor (AlN). Es por ello que, para poder llevar a cabo las mediciones de dureza de la mejor manera, los espesores de algunas de las películas llegan a sobrepasar los 600 nm ( $0.6 \mu\text{m}$ ) y como consecuencia, la mayoría de los espectros elipsométricos muestran oscilaciones de interferencia típicas de películas de espesores de esta magnitud.

En la figura 5.45 se muestran los espectros elipsométricos de las películas depositadas con  $r = 38 \%$  y las potencias de 200, 300 y 400 W, en este conjunto de películas el tiempo de depósito se ajustó buscando obtener espesores comparables en todas las muestras. Se puede observar que entre las películas depositadas a 200 y 400 W, existen sólo pequeñas diferencias en la estructura de los espectros tanto  $\Psi$  como  $\Delta$ , lo que nos permite concluir que tanto las constantes ópticas como el espesor de estas películas son comparables. Por otro lado, los espectros de la muestra depositada con la potencia de 300 W, muestran más oscilaciones de interferencia que las otras dos películas, lo que es un indicativo de que esta película es la más gruesa de este conjunto, debido a que la forma y la amplitud de las oscilaciones es similar a las de los espectros de las otras películas, por lo que se espera que no haya un cambio significativo en sus constantes ópticas. El comportamiento de los espectros revela también que las películas son transparentes en casi todo el intervalo espectral medido, sin embargo, aparecen procesos de absorción aproximadamente entre 3.0 y 3.5 eV, muy por debajo del valor del *bandgap* del AlN en bulto (6.2 eV) [64], [79], esto lo podemos notar debido a que los valores de los mínimos que aparecen en el espectro del ángulo  $\Psi$  son determinados por el espectro  $\Psi$  propio del substrato, en este caso Si y se puede observar como para energías mayores que aproximadamente 3.0 eV, los mínimos en el espectro de las películas ya no siguen el comportamiento del espectro del substrato [63].

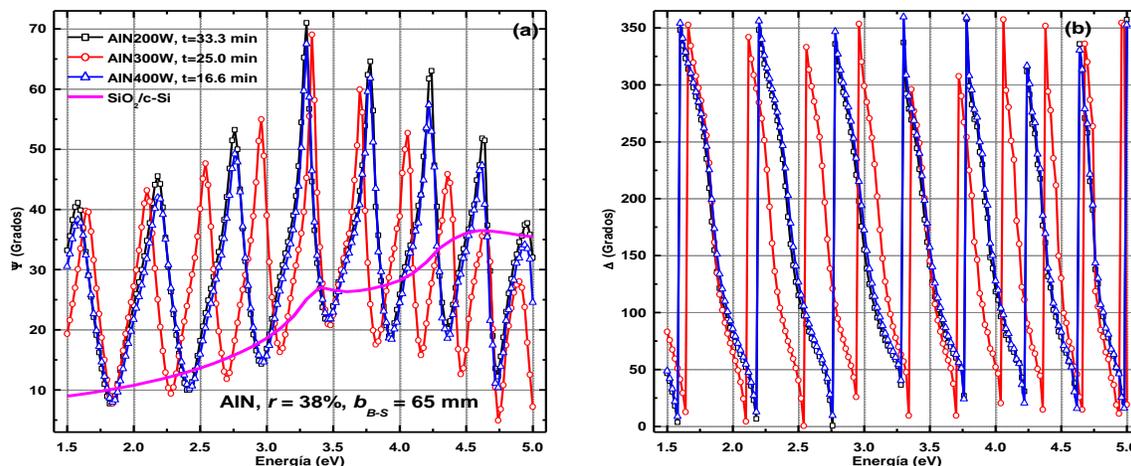


Figura 5.45. Espectros elipsométricos (a)  $\Psi$  y (b)  $\Delta$  de películas de AlN depositadas con  $r$  de 38 % y distancia  $d_{B-S}$  de 65 mm.

El mismo comportamiento se encontró para los depósitos llevados a cabo con las otras  $r$ 's (63, 50 y 13 %). En la figura 5.46 se muestran los espectros elipsométricos de las películas depositadas con la potencia de 200 W y las diferentes  $r$ 's exploradas. Podemos observar que la estructura de los espectros, tanto  $\Delta$  como  $\Psi$ , es muy similar para todas las muestras de este conjunto, por lo que podemos decir que las constantes ópticas son comparables, además, se pueden distinguir diferentes espesores por medio del número de oscilaciones de interferencia presentes en los espectros de cada muestra, quedando ordenadas en forma ascendente de acuerdo a su espesor como:  $r = 13$  % (6 oscilaciones de interferencia), 63 % (7), 50 % (8) y 38 % (8). Aunque el espectro de las películas depositadas con  $r$ 's de 50 y 30 %, presentaron la misma cantidad de oscilaciones de interferencia, se puede decir que la película depositada con  $r = 38$  % es la más gruesa debido a que se puede observar que los máximos y mínimos del espectro  $\Psi$  están ligeramente desplazados hacia energías menores con respecto del espectro de la muestra depositada con  $r = 50$  %, lo que para películas con constantes ópticas comparables, significa un aumento en el espesor [63]. Resultados similares se obtienen para las demás potencias estudiadas.

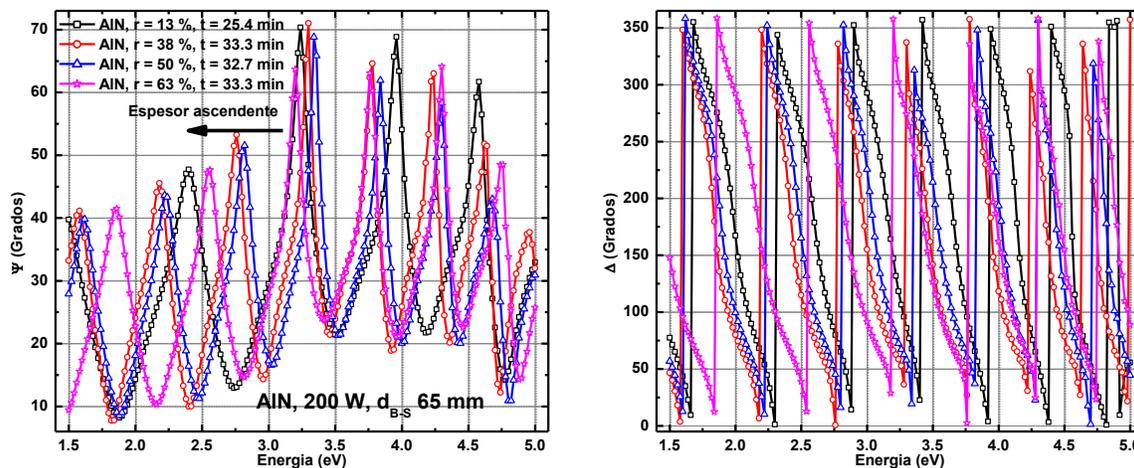


Figura 5.46. Espectros elipsométricos de películas de AlN depositadas con las diferentes  $r$ 's exploradas y la potencia de 200 W.

### 5.4.2.1 Construcción del modelo óptico para Elipsometría

La figura 5.47 muestra los espectros elipsométricos y los mejores ajustes obtenidos para la muestra depositada con potencia de 200 W,  $r = 63\%$ , distancia  $d_{B-S}$  de  $6.5 \times 10^{-2}$  m y tiempo de depósito de 33.3 min. Podemos observar que se obtiene un buen acuerdo entre los espectros experimentales y los calculados, aunque no se vio reflejado en los valores de la figura de mérito  $\chi^2$ , como se puede observar en la tabla 5.4, al igual que el resumen de los parámetros del modelo óptico que resultaron de los ajustes.

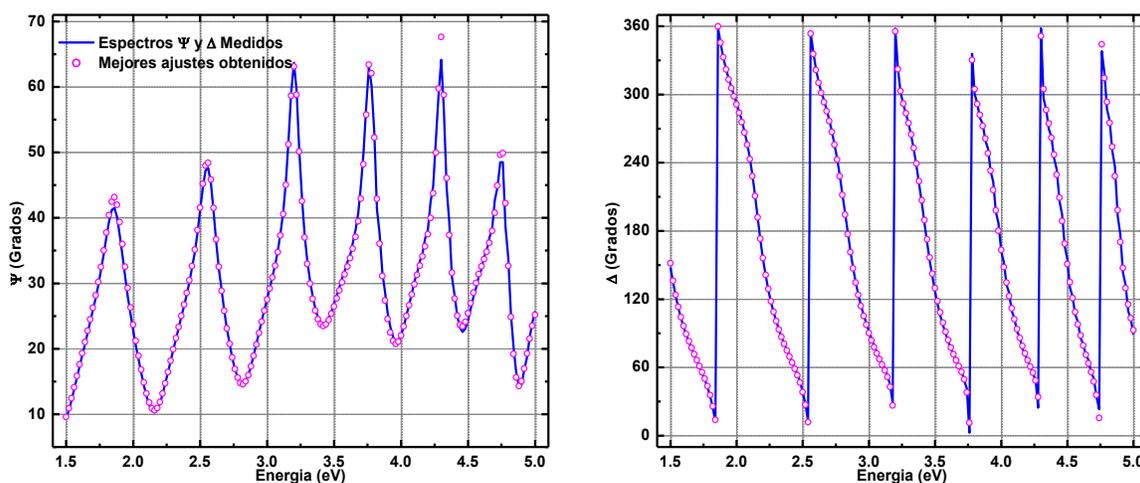
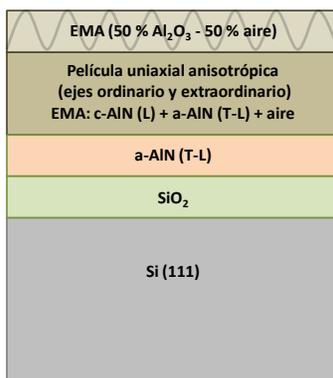


Figura 5.47. Espectros experimentales y los mejores ajustes elipsométricos de la película AlN obtenida con 200 W y  $r$  de 63 %.

Como ya se mencionó en el capítulo II y con base en los resultados de la caracterización estructural, la estructura más probable que se logra con las condiciones de depósito utilizadas en este sistema, es la de una película micro o nanocrystalina, es decir, una película policristalina con tamaños de grano de unos cuantos nanómetros con alto contenido de fronteras de grano o cúmulos de estos cristales del orden de unas cuantas micras inmersos en una fase amorfa [80]. El modelo óptico propuesto para las películas de la matriz de AlN consiste en un sistema de 5 capas (figura 5.48), la primera constituida por el sustrato de Si seguida por su correspondiente óxido nativo ( $\text{SiO}_2$ ). La tercera capa se considera como AlN amorfo (a-AlN) y se representa con un modelo de T-L. En la siguiente capa, la existencia de orientación preferencial, con el eje c en la dirección perpendicular a la superficie de las películas, determinada por XRD [70], hace necesario el uso de un modelo de película con anisotropía uniaxial representada con un medio efectivo de Bruggeman constituido por la fase cristalina del AlN (c-AlN, oscilador de Lorentz), la fase amorfa (T-L) y espacio vacío (aire). La rugosidad superficial queda representada por un EMA constituido por una mezcla 50-50 % entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Aire. Los parámetros que se ajustaron fueron los espesores de las 3 capas superficiales, la fracción de volumen de cada fase en la capa anisotrópica y todos los parámetros de los modelos de T-L y Lorentz



**Figura 5.48.** Estructura del modelo usado para los ajustes elipsométricos de las películas de AlN.

En los parámetros reportados en la tabla 5.4, se puede observar que la capa de AlN amorfo interfacial (a-AlN) ya no se requiere para lograr un buen ajuste de los espectros elipsométricos para potencias mayores 200 W. Sin embargo, en todas las películas se obtiene un porcentaje significativo de fase amorfa en la capa anisotrópica. Los valores de

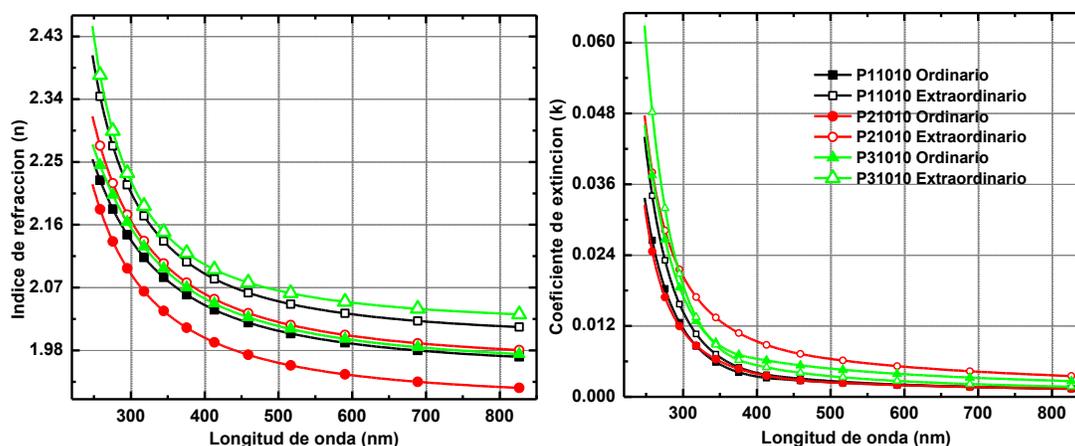
$E_g$  del modelo de T-L de la fase amorfa, muestran la existencia de procesos de absorción en valores de energía incluso dentro de la parte visible del espectro EM.

**Tabla 5.4. Parámetros ajustados del modelo óptico de las películas de la matriz de AlN.**

Muestra AlN	$\chi^2$	Espesor (nm)					Fracción en volumen, $f_v$ (%)			Tauc-Lorentz, (a-AlN)		$n @ 2.0 \text{ eV}$		
		SE, L3	SE, L4	SE, L5	Total SE	SP	c-AlN	a-AlN	Aire	$E_g$ (eV)	$E_0$ (eV)	L3	L4	
													o	e
502-14	0.7	25.1	230.0	15.1	270.3	255	61.0	24.8	14.2	3.25	5.63	2.1	1.8	1.8
1002-14	0.3	8.7	245.8	9.7	264.2	n/a	69.2	27.2	3.5	2.69	5.77	2.4	2.0	2.0
P110-10	6.5	-	543.0	17.8	560.8	550.2	84.9	4.9	10.2	2.96	5.77	-	2.0	2.1
P110-6	4.3	-	467.2	15.2	482.4	518.6	83.9	11.2	5.0	2.94	6.15	-	2.0	2.1
P16-10	10.1	-	566.7	24.7	591.4	563	80.4	17.8	1.8	3.07	6.43	-	2.0	2.0
P210-10	14.5	-	700.9	21.2	722.1	669	83.8	10.1	2.5	2.48	5.99	-	1.9	2.0
P2106	34.1	-	1241.5	31.7	1273.2	n/a	92.0	2.1	5.8	0.77	5.15	-	2.0	2.0
P26-10	18.2	-	814.4	19.9	834.3	764	82.8	9.0	8.2	3.23	6.08	-	1.9	1.9
P310-10	9.4	-	656.9	24.9	681.7	684	84.4	5.3	10.3	3.22	5.16	-	2.0	2.1
P310-6	10.3	-	542.1	22.1	564.2	611.3	85.0	6.3	8.7	2.91	5.34	-	2.0	2.0
P36-10	7.6	-	547.4	20.4	567.8	629.5	81.7	14.5	3.8	3.24	6.42	-	2.0	2.0

Nota: Por simplicidad de la tabla no se agregaron los límites de confianza de cada parámetro, sin embargo el valor de  $\chi^2$  reportado muestra la calidad de los ajustes logrados.

La figura 5.49 muestra las constantes ópticas efectivas de la capa anisotrópica. En la tabla 5.4, también se puede observar que índice de refracción efectivo (parte real) tomado a 632.8 nm ( $\sim 2.0 \text{ eV}$ ), presenta valores típicos de películas de AlN con estructura policristalina (1.9 - 2.1) [64], en todas las muestras.



**Figura 5.49. Constantes ópticas de AlN obtenidas con los parámetros ajustados del modelo óptico.**

### 5.4.3 Espectros elipsométricos e interpretación rápida de AlN:Ni

La figura 5.50 muestra los espectros elipsométricos de las películas depositadas con 200 W,  $r = 63\%$  y  $d_{B-S}$  de 65 mm con y sin Ni. Se puede observar claramente un cambio drástico de la estructura del espectro de AlN:Ni con respecto al de la matriz de AlN. En el espectro de la película compuesta las oscilaciones de interferencia no se alcanzan a apreciar aun cuando los resultados de SP revelan que el espesor de esta película es mayor que el de la matriz correspondiente. Este fenómeno muestra que las películas de AlN:Ni tienen un carácter absorbente mucho mayor que las películas de la matriz de AlN a pesar de que los contenidos de Ni no son mayores al 8 % at.

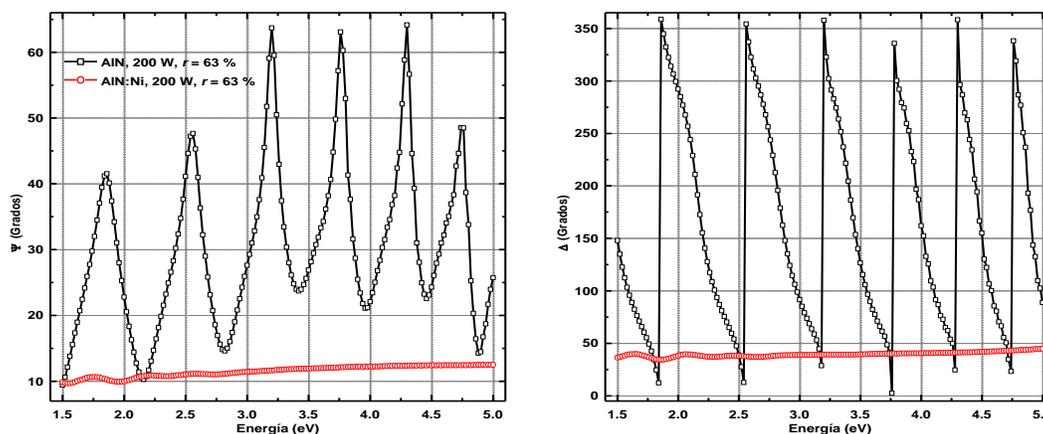
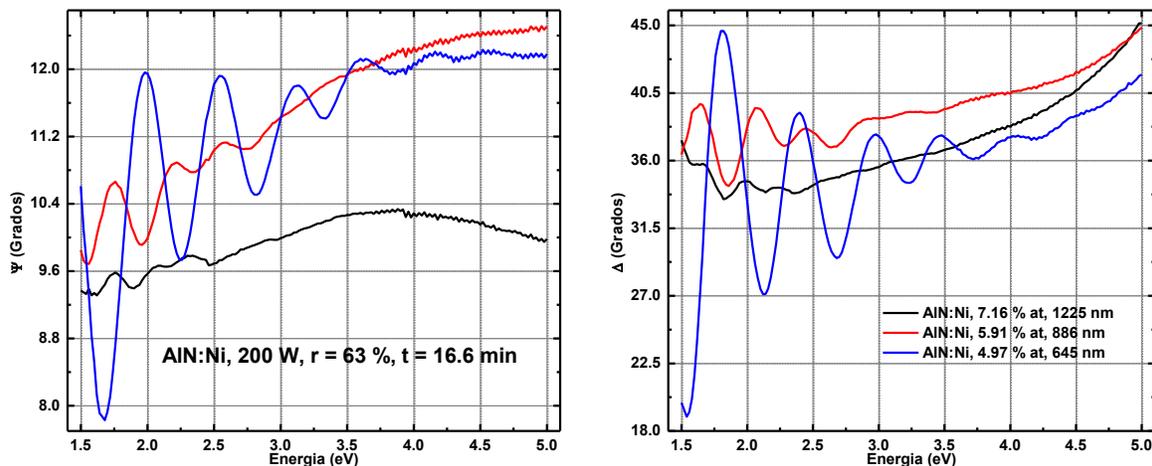


Figura 5.50. Espectros elipsométricos de las películas de AlN y AlN con 5.91 % at de Ni, depositadas con 200 W,  $r$  de 63 % y tiempo de 33.3 min.

La figura 5.51 muestra los espectros elipsométricos de las películas depositadas con 200 W,  $r = 63\%$ , tiempo de 16.6 min y con diferente contenido de Ni, obtenido variando la distancia  $d_{B-S}$  ( $5.5$ ,  $6.5$  y  $7.5 \times 10^{-2}$  m). La estructura de los espectros dificultó en gran medida su interpretación directa pues, debido al efecto combinado del espesor y el carácter absorbente inducido por el co-depósito con Ni, no fue posible encontrar una relación directa con cada uno de estos parámetros. Por un lado, la muestra con el menor contenido de Ni presentó el mayor número de oscilaciones de interferencia, lo que, en el caso de que las películas tuvieran constantes ópticas comparables, esto sería indicativo de que es la película más gruesa de este conjunto, sin embargo, los espesores obtenidos por SP mostrados en la gráfica indican que esta película, por el contrario, es la más delgada. Por otro lado, esta película muestra la mayor amplitud de las oscilaciones de interferencia, lo que pudiera estar

relacionado en forma inversa con el carácter absorbente que le confiere el Ni a las muestras. Otra característica observada en los espectros es la forma poco común que aparece en la región de altas energías, entre los 3.5 y 4.0 eV para las tres películas.



**Figura 5.51. Espectros elipsométricos de las películas de AlN:Ni depositadas con 200 W,  $r$  de 63 %, tiempo de 16.6 min y diferentes contenidos de Ni.**

La figura 5.52 muestra los espectros  $\Psi$  y  $\Delta$  de las películas depositadas con  $r = 13 \%$  y potencias de 50, 100 y 200 W. En este conjunto el contenido de Ni aumenta con la potencia. Las películas depositadas con 50 y 100 W, muestran un comportamiento típico de un material absorbente y el número de oscilaciones de interferencia para este par de muestras, corresponde con el espesor medido por SP. En cuanto a la amplitud de las oscilaciones se puede observar más claramente el efecto del contenido de Ni y la amplitud de las oscilaciones de interferencia en la película con más Ni es casi nula cuando se gráfica junto con las películas de menor contenido de Ni.

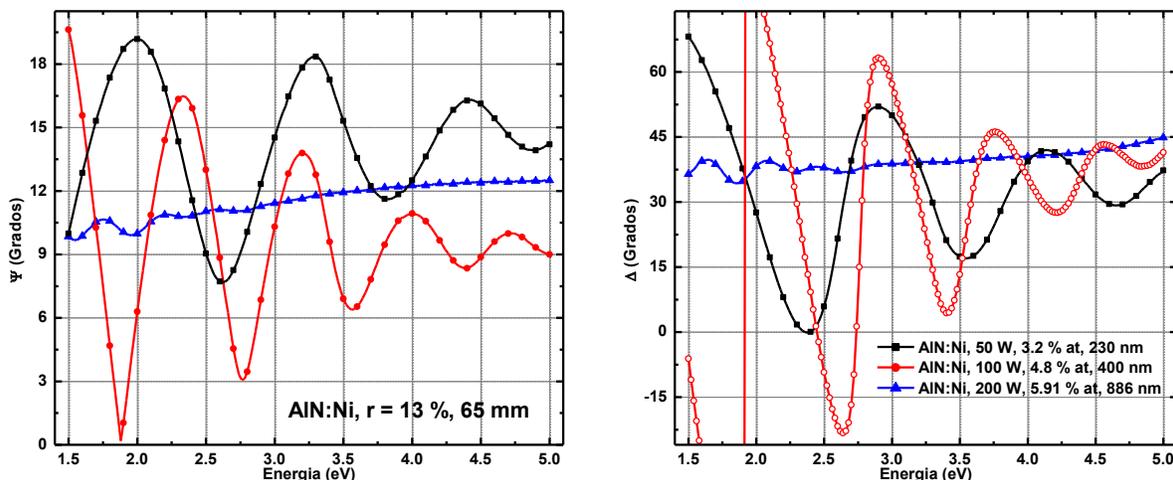


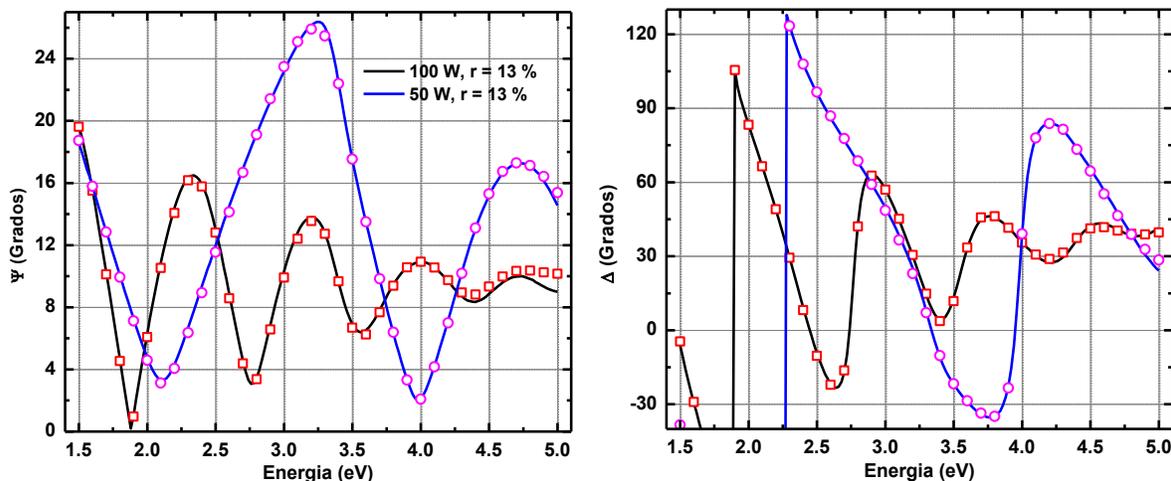
Figura 5.52. Espectros elipsométricos de las películas de AlN:Ni depositadas con  $r$  de 13 %,  $d_{B-S}$  de 65 mm y tiempo de 16.6 min.

### 5.4.3.1 Construcción del modelo óptico para Elipsometría

Debido al gran cambio mostrado por los espectros elipsométricos de las películas de AlN:Ni con respecto de los espectros de sus respectivas matrices, el modelo usado hasta aquí resulta muy complejo debido a la necesidad de incorporar el efecto del Ni. Además los resultados de la caracterización estructural no mostraron evidencia acerca de la segregación de Ni como NPs, por lo que los modelos de medio efectivo disponibles para el estudio de los nanocompuestos, tampoco fueron una buena opción. Sin embargo, con un modelo más sencillo, donde se considera que el material que constituye las películas es homogéneo, es posible obtener buenas aproximaciones de las características principales de las películas usando una relación de dispersión que considere tanto la contribución de la fase cristalina del AlN (vista por XRD) como el efecto de la presencia del Ni en todo el volumen de la película. Para lograr este fin, se construyó un modelo con dos osciladores de Lorentz para representar a las películas de AlN:Ni (ecuación 5.1), además se sigue utilizando un modelo uniaxial anisotrópico.

$$\varepsilon_{AlN:Ni} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \frac{f_{Ni}\omega_{Ni}}{\omega_{Ni}^2 - \omega^2 + i\gamma_{Ni}\omega} \quad 5.1$$

En la figura 5.53 se muestran los espectros elipsométricos y los mejores ajustes para las muestras depositada con las potencias de 50 y 100 W con la  $r$  de 13 %. Se puede observar que se obtiene un excelente acuerdo entre los valores experimentales y calculados.



**Figura 5.53.** Espectros elipsométricos experimentales de las películas de AlN:Ni depositada con  $r$  de 13 %,  $d_{B-S}$  de 65 mm, tiempo de 16.6 min. Los símbolos representan los mejores ajustes.

Por otro lado, para las películas más gruesas, el modelo no se puede aplicar en todo el espectro medido debido a las características especiales mostradas para energías mayores a 3.0 eV, por lo que fue necesario reducir el intervalo de análisis con el fin de obtener información de las películas. La figura 5.54 muestra los espectros elipsométricos obtenidos a partir de las muestras depositadas con 200 W con la relación de flujo de 63 % y  $d_{B-S}$  de  $7.5 \times 10^{-2}$  m (1.5 a 2.9 eV),  $6.5 \times 10^{-2}$  m (1.5 a 2.6 eV) y  $5.5 \times 10^{-2}$  m (1.5 a 2.4 eV), junto con los mejores ajustes obtenidos. Se puede observar un buen acuerdo entre los espectros experimentales y calculados, además cabe mencionar que en los intervalos elegidos para cada muestra, los ajustes son los que presentan el menor valor de la figura de mérito  $\chi^2$ .

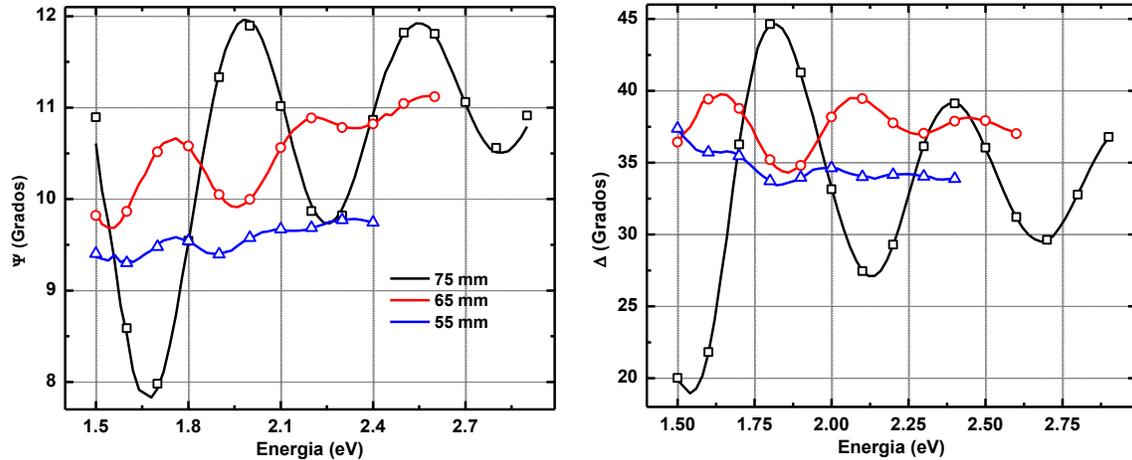
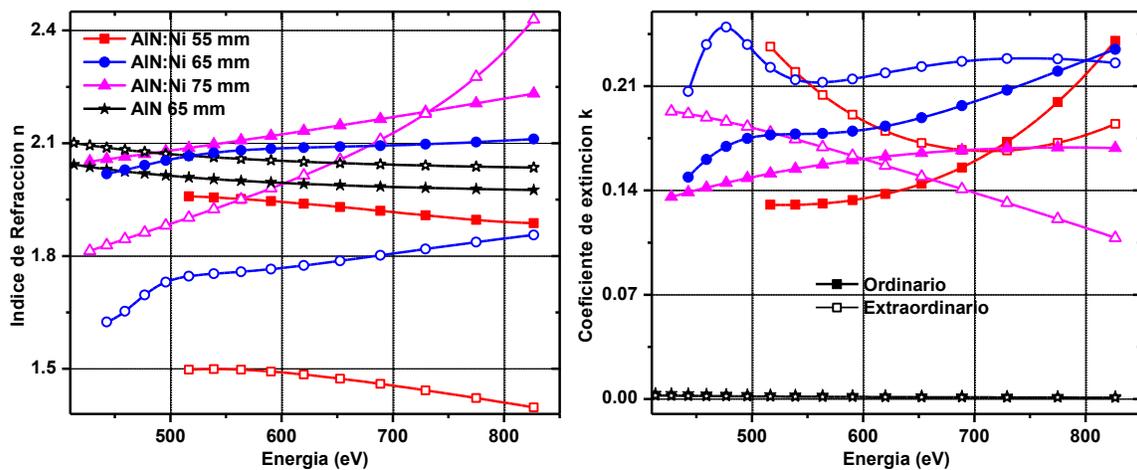


Figura 5.54. Espectros elipsométricos de la películas de AlN:Ni depositada con 200 W,  $r$  de 63 %, tiempo de 16.6 min y  $d_{B-S}$  de 75, 65 y 55 mm. Los símbolos representan los ajustes.

La figura 5.55 muestra las constantes ópticas calculadas por medio de los parámetros ajustados del modelo para las películas depositadas con potencia de 200 W,  $r$  de 63 % y las diferentes distancias  $d_{B-S}$ , con y sin Ni. Aunque si se observan cambios en el índice de refracción de las películas compuestas, no resultaron tan significativos como los cambios que se observan en el coeficiente de extinción donde resulta evidente el aumento en el carácter absorbente de las películas. También puede observarse que hay un aumento en el  $n$  ordinario en las distancias de  $6.5$  y  $7.5 \times 10^{-2}$  m que, junto con el incremento de  $k$ , nos sugiere una absorción inducida por electrones libres.



5.55. Constantes ópticas de la películas de AlN:Ni depositadas con 200 W,  $r$  de 63 %,  $d_{B-S}$  de 55, 65 y 75 mm y tiempo de 16.6 min.

En conjunto parece que al co-depositar el AlN y Ni a bajas temperaturas, el Ni es totalmente segregado de la estructura del AlN, alojándose en forma amorfa o atómica en las fronteras de granos, lo que inhibe el crecimiento de los cristales de AlN y a su vez induce una absorción óptica controlada por los electrones libres que aportan los átomos de Ni.

### 5.4.3.2 Tratamiento térmico

Para propiciar la formación de las NPs de Ni, se llevó a cabo el tratamiento térmico descrito en el capítulo IV, cuyo patrón de Difracción de Rayos-X (figura 5.40) muestra que hay una clara segregación del Ni en la matriz del AlN. La figura 5.56 muestra los espectros elipsométricos de la muestra depositada con 200 W,  $r$  de 63 % y  $d_{B-S}$  de 65 mm antes y después del tratamiento térmico. Se puede ver que existe un ligero aumento en el número de oscilaciones del espectro después del tratamiento, aunque su forma y amplitud permanecen casi sin cambio.

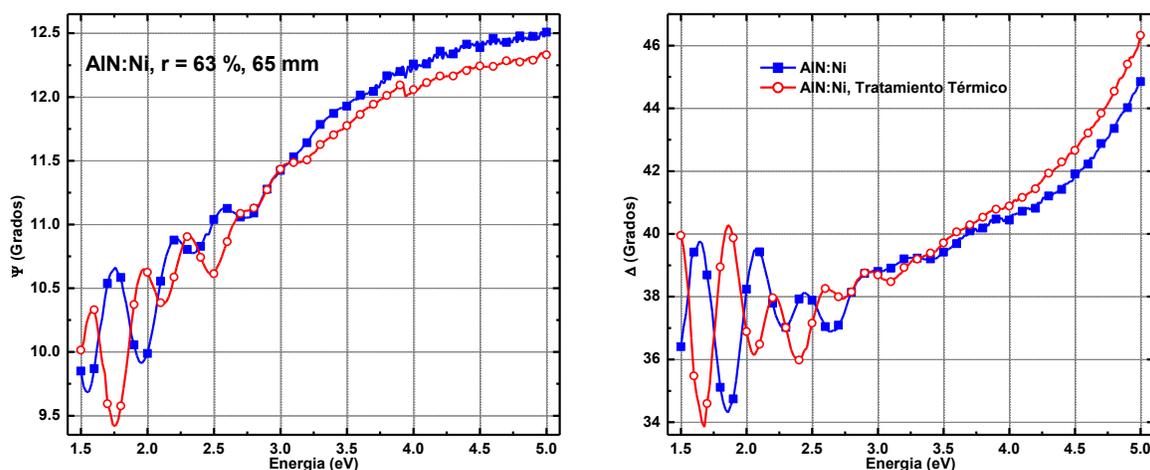


Figura 5.56. Espectros elipsométricos de la película depositada con 200 W,  $r$  de 63% y  $d_{B-S}$  de 65 mm, antes y después del tratamiento térmico.

Debido a que en esta muestra ya teníamos evidencia de la segregación del Ni en una fase cristalina independiente, es posible proponer un modelo de medio efectivo tipo M-G, que represente a partículas pequeñas de NPs de Ni embebidas en la matriz de AlN. Además, considerando que no necesariamente todo el Ni incorporado en la película fue segregado, se mantuvo la función dieléctrica propuesta anteriormente (ecuación 5.1) como

la matriz y el Ni se modela con una función extendida de Drude (Ni-EDM). La figura 5.57 muestra los espectros elipsométricos y los mejores ajustes obtenidos. Se puede observar un buen acuerdo entre los espectros y los parámetros obtenidos incluyen el tamaño promedio de las NPs de Ni que es de aproximadamente 10.3 nm, calculado por medio del coeficiente de amortiguamiento en el Ni-EDM (1.15 eV) y la ecuación 2.16. Además, el contenido atómico de Ni se calculó en 8.95 % a partir de la fracción en volumen, valor comparable con el contenido de Ni determinado por EDX (5.91 % at). El espesor (875 nm) también resultó comparable con el medido por SP (886 nm). Es importante resaltar que, por simplicidad, en este modelo no se consideró la anisotropía que presenta el AlN.

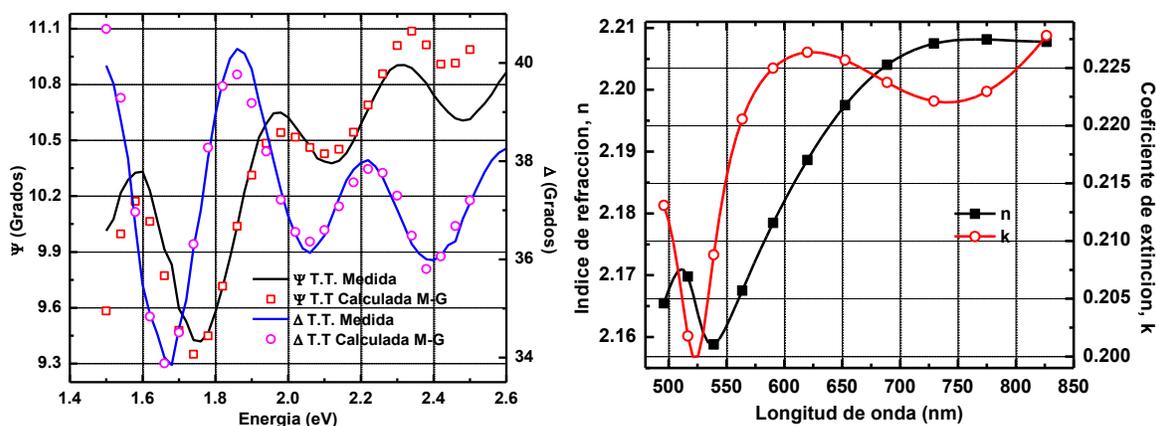


Figura 5.57. Espectros elipsométricos experimentales, mejores ajustes y constantes ópticas calculados para las muestras de AlN:Ni con tratamiento térmico usando un medio efectivo de M-G.

**CAPÍTULO**

**VI**

**DISCUSIÓN, CONCLUSIONES**

**Y PERSPECTIVAS**

## Capítulo VI

### 6. Discusión, Conclusiones y Perspectivas

#### 6.1 Discusión

Muchos de los resultados obtenidos en la mayoría de las etapas que conforman el procedimiento experimental propuesto en este trabajo, ya fueron discutidos debido a la necesidad de su interpretación para poder usar la información relevante en la construcción de los modelos ópticos. En este apartado se discuten las observaciones generales en el orden que aparecieron durante la aplicación del procedimiento experimental.

##### 6.1.1 Características del depósito

El comportamiento general de las propiedades de las películas de la matriz de cada sistema, con respecto de los parámetros de depósito, estuvo dentro de las expectativas normales para depósitos llevados a cabo por *sputtering*. Sin embargo, queda mucho por explorar en cuanto al efecto de otras variables de proceso tales como la temperatura y la polarización del substrato para poder asegurar la formación de un nanocomposito. Un ejemplo de esta necesidad se observó en el sistema AlN:Ni, ya que con las condiciones de depósito usadas no se encontraron evidencias de segregación del metal en forma de NPs. Los resultados indicaron más bien la acumulación de átomos de Ni en las fronteras de grano.

Por otro lado, durante los depósitos por *co-sputtering*, se presentaron algunas anomalías que vale la pena mencionar. Durante la síntesis del sistema a-C:Au, se observó que después del primer depósito, la pieza de Au colocada sobre el blanco de grafito quedaba cubierta con carbono, lo que pudo haber influido en la concentración final de Au en las películas. El mismo fenómeno se observó en el sistema de a-C:Ag y las películas depositadas con la potencia de 250 W presentaron una disminución inesperada en el contenido de Ag [69].

En general se observó un incremento en la tasa de depósito al depositar los nanocompositos, tanto para el sistema de a-C:Au como para los estudiados por los otros miembros del grupo [69], [70]. Una explicación probable es que el metal incrementa la emisión de electrones secundarios aumentando la densidad del plasma, lo que a su vez incrementa el flujo de iones que llegan al blanco aumentando la velocidad de erosión. Esta explicación requiere de estudios posteriores más detallados, sin embargo, está de acuerdo con las ideas presentadas en los trabajos realizados por Depla *et al.*, acerca de los efectos de la composición del blanco en depósitos por *co-sputtering* [100].

### **6.1.2 Caracterización estructural**

La caracterización realizada a la matriz de cada sistema, nos permitió ver la dependencia de algunas de sus características estructurales con respecto de las variables de depósito analizadas en este trabajo, principalmente la potencia. El estudio de los cambios que sufren la estructura y las propiedades de la matriz, debido al co-depósito con el metal, resultó uno de los aspectos más significativos de este trabajo, ya que los reportes dicen que cuando se estudian nanocompositos constituidos por matrices transparentes, no se han observado, ni considerado cambios significativos en la matriz después de agregar el metal, independientemente de la técnica de síntesis utilizada. En este trabajo, se observó que debido al co-depósito, las propiedades y la estructura de la matriz sufren cambios que deben ser considerados al momento de describir la estructura y propiedades de los nanocompositos. Por ejemplo, en el caso de los sistemas con a-C, se encontró que el metal provoca un cierto grado de ordenamiento en la estructura amorfa de la matriz, además de que, debido a la naturaleza del depósito, probablemente exista, dentro de la estructura amorfa del carbono, Au (Ag) en forma atómica o de aglomerados de tamaño menor al mínimo necesario para que un elemento sea considerado metal [101]. En el caso del AlN, se encontró que el co-depósito con Ni provoca una disminución del tamaño de los cristales de AlN, lo que genera más fronteras de grano disponibles para albergar al Ni, probablemente en forma atómica, amorfa o enlazado con algún elemento de la matriz, por ejemplo el Al, como sugiere el análisis químico.

Los tres sistemas presentaron diferentes estructuras después de los depósitos por *co-sputtering*. Por un lado, los resultados indican que las películas de a-C:Au presentan segregación del Au debido a la inmiscibilidad de los elementos involucrados y no se observó ningún proceso adicional. En este sistema, las NPs formadas se encuentran homogéneamente distribuidas en el volumen de la matriz.

En el caso del sistema basado en Ag, la segregación se presentó debido a una combinación de procesos termodinámicos y cinéticos; separación de fases asistida por difusión superficial, dando como resultado una acumulación de Ag en la superficie que fue suficiente para formar una capa cuasi-continua de unos cuantos nanómetros de espesor. La estructura del nanocomposito quedó cubierta por esta capa, lo que dificultó su caracterización por cualquiera de las técnicas de soporte utilizadas.

Finalmente, en el sistema de AlN:Ni no se obtuvieron nanocompositos directamente de los depósitos por *co-sputtering* y la teoría más factible a la que se llega con base en la evidencia presentada, es que el Ni se acomoda en la fase amorfa y/o en las fronteras de grano del AlN y no tiende a ocupar sitios intersticiales o sustitucionales en la fase cristalina, ni a segregarse en forma de NPs, bajo las condiciones de depósito exploradas aquí.

### **6.1.3 Los espectros elipsométricos como herramienta de diagnóstico**

Se sabe que los espectros elipsométricos son muy sensibles a cambios mínimos en la estructura y propiedades de películas delgadas, superficies e inter-fases presentes en un material [12], [102]. Al interpretar los espectros elipsométricos medidos en este trabajo se lograron identificar al menos tres efectos diferentes. Transiciones interbanda de los metales, absorción incrementada del nanocomposito y resonancias del plasmón superficial. Este último, SPR, pueden ser correlacionarse directamente con la estructura y propiedades de los nanocompositos como ha sido ampliamente descrito en la literatura [3], [29], [44], [103]. La presencia de características sobresalientes en el espectro justo en la región donde ocurre alguna de las transiciones interbanda del metal involucrado, nos indicaron la incorporación de los metales en la matriz, y cuya intensidad depende de la concentración del metal. El tercer efecto observado fue el cambio brusco en la capacidad de absorción de luz de las

películas compuestas, en comparación con su matriz correspondiente, que dependiendo del metal y la estructura de la matriz, este efecto puede ser muy notorio aún a bajas concentraciones.

#### **6.1.4 El modelo óptico y los ajustes elipsométricos**

Los modelos ópticos que se construyeron para analizar las muestras estudiadas en este trabajo, están basados en los resultados de la caracterización estructural y la interpretación de los espectros elipsométricos. Es por esta razón que el procedimiento para llevar a cabo los ajustes fue diferente para cada sistema.

En el caso del sistema a-C: Au, el desarrollo de los ajustes por partes se eligió debido a la complejidad de las muestras; si todos los parámetros de la relación de dispersión del a-C, el espesor, la fracción en volumen y la parte de Drude del Au se ajustaban simultáneamente, el resultado era una película homogénea sin presencia de Au, lo que no era consistente con los resultados de XRD y RBS. Pero además las propiedades ópticas de la matriz de a-C no guardaban ninguna semejanza con los valores reportados en la literatura sobre el carbono amorfo. Sin embargo, siguiendo un procedimiento para los ajustes por partes, es decir, no todos los parámetros juntos, se pudo corroborar que la solución presentada aquí es cercana a un mínimo global para este sistema con valores de concentración de oro y tamaño de partícula que son comparables a los obtenidos por otros métodos de caracterización.

En el caso del sistema a-C: Ag no fue posible llevar a cabo los ajustes para todas las muestras debido a la fuerte segregación superficial de la Ag, sólo en el caso de las películas depositadas con 250 W se siguió aproximadamente el mismo procedimiento que en el sistema basado en Au.

Finalmente, en el caso del sistema AlN: Ni la ausencia de evidencia suficiente para justificar el uso de medios efectivos en el modelo óptico limita la información que se obtiene acerca de las películas de AlN: Ni. Sin embargo, el efecto tan grande que tiene la presencia del Ni en la matriz de AlN sobre la capacidad de absorción del sistema, permite

ver el comportamiento de las propiedades ópticas de las películas calculadas a partir de los parámetros del modelo óptico.

### **6.1.5 Caracterización Complementaria**

Las diferencias más significativas entre los resultados obtenidos por medio del estudio óptico-estructural basado en Elipsometría y los obtenidos por medio de las técnicas complementarias de caracterización, ya fueron discutidas para cada uno de los casos estudiados, observándose una buena concordancia entre ellos. El grado de acuerdo entre estos enfoques distintos, muestra que al realizar una caracterización óptico-estructural en donde sólo se utilice XRD para detectar la segregación de fases, una técnica de análisis químico y Elipsometría, es posible obtener información de los tamaños de partículas, sus concentraciones y su distribución dentro la matriz. Esto permitiría optimizar los recursos destinados al uso de las técnicas de microscopía electrónica de alta resolución u otras técnicas de caracterización dedicadas a la Nanociencia y Nanotecnología, ya que sería posible disminuir la cantidad de muestras analizadas por estas técnicas que, en general son muy costosas.

## **6.2 Conclusiones**

A través del análisis de tres sistemas: aC:Ag, aC:Au y AlN:Ni, se puede concluir que en efecto la respuesta elipsométrica, es decir, las variaciones de los ángulos  $\Psi$  y  $\Delta$ , cuando en una matriz se incorpora una segunda fase, son muy sensibles tanto a la distribución de dicha fase, como a su concentración y tamaño. En términos de distribución, fue bastante claro que la segregación superficial mostrada por la plata en las películas del sistema aC:Ag, los espectros indicaban un cambio que sólo era explicable por la presencia de la plata en la superficie, lo cual pudo comprobarse con TEM. Por el contrario, a bajas concentraciones de Ag (o Au), cuando éstos se encontraban distribuidos como partículas en la matriz, el uso de un modelo de medio efectivo tipo M-G permitió estimar tanto los tamaños como las concentraciones, obteniéndose valores muy similares que los obtenidos por otras técnicas de caracterización. El caso del AlN:Ni resulto ser ligeramente más

complejo, ya que al no existir indicaciones de segregación del Ni dentro de la matriz, como se había observado en los otros dos sistemas utilizando XRD, no se justificaba el modelado de los espectros elipsométricos utilizando medios efectivos. En éste caso, se modelaron los espectros asumiendo una absorción extra debida al Ni para representar los cambios sustanciales de la absorción óptica del material dieléctrico (AlN). Un análisis detallado de los cambios inducidos por el Ni en las propiedades ópticas y estructurales, permitió explicar que el Ni debería encontrarse uniformemente distribuido en el espesor de la película y proveyendo un comportamiento tipo metálico, es decir, el Ni se encontraba en forma metálica, seguramente en tamaño no detectable por XRD. Fue posible corroborar parcialmente estos resultados al realizar HRTEM. Sin embargo, después de someter a las películas a un tratamiento térmico (600 °C) fue posible observar por XRD la segregación del Ni en la matriz de AlN. Utilizando los procedimientos para el análisis elipsométrico con un medio efectivo tipo M-G de estas películas, se logró obtener nuevamente un buen acuerdo (XRD vs Elipsometría) entre el tamaño y concentración del Ni en el nanocomposito.

En resumen, se puede concluir que es posible sintetizar nanocompositos en forma de películas delgadas utilizando *co-sputtering* y obtener información respecto de la distribución de las fases que componen a la película e incluso estimar tamaños promedio de partículas y concentraciones atómicas, a través de un análisis cuidadoso de los espectros elipsométricos, siempre en combinación con XRD y mediciones de la composición atómica (RBS o EDX), además de alguna técnica que permita evaluar los cambios en la matriz debidos a las inclusiones metálicas (por ejemplo RS o XPS).

En cada caso estudiado la interpretación de los espectros elipsométricos fue corroborada por otras técnicas visuales de caracterización o bien poniendo a prueba los modelos comparando los resultados con mediciones independientes, como lo son la T o R. Sin embargo, queda claro que el uso de la Elipsometría como técnica de diagnóstico para tamaños y concentraciones de la fase minoritaria en los nanocompositos queda limitada a los casos donde sea posible encontrar evidencia sólida acerca de la segregación de dicha fase dentro de la matriz, para lo cual XRD funciona bastante bien, sin esta información los ajustes elipsométricos pueden conducir a resultados carentes de significado físico.

### **6.3 Perspectivas**

Un tema de interés que permitiría extender aún más los alcances del objeto estudio de esta tesis, sería establecer la infraestructura necesaria para evaluar otros modelos de medio efectivo, además de los de M-G y EMA. En los últimos años se han desarrollado nuevos modelos de medio efectivos (extendidos y dinámicos), que incluyen otro tipo de distribuciones de la fase segregada o bien tamaños mayores o interacciones entre las NPs debido a su proximidad [97].

**CAPÍTULO**  
**VII**  
**BIBLIOGRAFÍA**

## Bibliografía

- [1] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*. United States Of America: John Wiley & Sons, 2001.
- [2] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, and M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*. John Wiley & Sons, 2005.
- [3] L. Armelao et al., “Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, no. 11-12, pp. 1294-1314, 2006.
- [4] P. Mulvaney, “Not all that’s gold does glitter,” *MRS Bulletin(USA)*, vol. 26, no. 12, pp. 1009–1014, 2001.
- [5] P. M. Martin, “Composition of PVD thin films,” *Vacuum technology and coating*, no. December, pp. 32-36, 2006.
- [6] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668-677, 2003.
- [7] K. Singh, “NanoCharM Newsletter Issue 1,” 2008.
- [8] R. Bhat and J. Genzer, “Using spectroscopic ellipsometry for quick prediction of number density of nanoparticles bound to non-transparent solid surfaces,” *Surface Science*, vol. 596, pp. 187-196, Oct. 2005.
- [9] O. Saxl, “NanoCharM Newsletter Issue 1,” 2008.
- [10] H. Borchert et al., “Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt<sub>3</sub> particles.,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 21, no. 5, pp. 1931-6, Mar. 2005.
- [11] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry*. John Wiley & Sons, 2007.
- [12] E. A. Irene, “Ellipsometry Modeling,” in *Proceedings of the Second NanoCharm European School of Ellipsometry*, 2009.
- [13] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*. United States: William Andrew Publishing and Springer, 2004.

- [14] C. R. Brundle, C. A. J. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*. United States Of America: Butterworth-Heinemann and Manning Publishing Co., 1992, pp. 193-213.
- [15] F. Niu, "Microstructure and optical properties of Si–Ag nanocomposite films prepared by co-sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 320, no. 2, pp. 184-191, May 1998.
- [16] V. Reillon, S. Berthier, and S. Chenot, "Nanostructures produced by co-sputtering to study the optical properties of artistic middle-age nano-cermet: The lustres," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 394, no. 2, pp. 238-241, 2007.
- [17] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C," *Chemistry Letters*, vol. 16, no. 2, pp. 405-408, 1987.
- [18] G. J. Hutchings, "Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 96, no. 1, pp. 292-295, 1985.
- [19] A. S. K. Hashmi and G. J. Hutchings, "Gold catalysis.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 45, no. 47, pp. 7896-936, Dec. 2006.
- [20] G. Bond and D. Thompson, "Catalysis by Gold," *Catalysis Reviews*, vol. 41, no. 3&4, pp. 319-388, Oct. 1999.
- [21] P. Buffat and J.-P. Borel, "Size effect on the melting temperature of gold particles," *Physical Review A*, vol. 13, no. 6, pp. 2287-2298, Jun. 1976.
- [22] M. Losurdo et al., "Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 7, pp. 1521-1554, 2009.
- [23] H. Amekura, H. Kitazawa, and N. Kishimoto, "Non-magnetic to magnetic and non-metal to metal transitions in nickel nanoparticles in SiO<sub>2</sub> under heat treatment," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 219-220, pp. 825-829, Jun. 2004.
- [24] H. Amekura, Y. Takeda, and N. Kishimoto, "Criteria for surface plasmon resonance energy of metal nanoparticles in silica glass," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 222, no. 1-2, pp. 96-104, Jul. 2004.
- [25] M. Gilliot et al., "Optical study of cobalt nanocrystals implanted into silica matrix by spectroscopic ellipsometry," *Superlattices and Microstructures*, vol. 36, no. 1-3, pp. 161-169, Sep. 2004.

- [26] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Unites States Of America: John Wiley & Sons, 1983.
- [27] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*. Germany: Springer, 1995.
- [28] D. Dalacu and L. Martinu, "Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/fluoropolymer nanocomposite films," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, no. 3, p. 877, 1999.
- [29] A. Mendoza-Galván et al., "Optical and structural characterization of copper-based colloidal particles in SiO<sub>2</sub> coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, no. 4, p. 1103, 1999.
- [30] T. P. Chen, Y. Liu, M. S. Tse, P. F. Ho, G. Dong, and S. Fung, "Depth profiling of Si nanocrystals in Si-implanted SiO<sub>2</sub> films by spectroscopic ellipsometry," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 25, p. 4724, 2002.
- [31] S. Cho et al., "Spectro-ellipsometric studies of Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite films," *Thin Solid Films*, vol. 475, no. 1-2, pp. 133-138, Mar. 2005.
- [32] C. W. Bates, "Effects of microstructure on the optical properties of metal-semiconductor composites," *Materials Letters*, vol. 18, no. 3, pp. 128-132, 1993.
- [33] C. W. Bates, "Segregation effects in Ag-Si composites," *Materials Letters*, vol. 23, no. 1-2, pp. 7-12, 1995.
- [34] C. W. Bates, "Low-temperature thermionic emitters using emtal-semiconductor composites," *Materials Letters*, vol. 23, no. 1-2, pp. 1-5, 1995.
- [35] G. W. Milton, *Theory of Composites*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2004.
- [36] J. R. Vinson and R. L. Sierakowski, *The Behavior of Structures Composed of Composite Materials*, Second. United States Of America: Kluwer Academic Publisher, 2002.
- [37] R. J. Gehr and R. W. Boyd, "Optical Properties of Nanostructured Optical Materials," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 1807-1819, Jan. 1996.
- [38] T. Tsakalakos, "Nanomaterials in Biomedicine," in *ISOPE-2007: Seventeenth(2007) International Offshore and Offshore and Polar Engineering Conference Proceedings*, 2007, pp. 2839-2845.
- [39] P. M. Martin, "Planar Diode and Magnetron Sputtering," *Vacuum technology and coating*, no. December, pp. 42-47, 2007.

- [40] R. Escobar, "Tema 4: Técnicas de Deposición Física (PVD): II. Deposición Mediante Bombardeo Catódico: (Sputtering)," Madrid, España.
- [41] P. M. Martin, "Magnetron Sputtering," *Vacuum technology and coating*, no. February, pp. 30-35, 2007.
- [42] K. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, Second. United States Of America: Noyes Publications, 2002.
- [43] A. Rockett, "Sputter Deposition of thin Films," Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Materiales, San Luis Potosí, pp. 26-29, 2009.
- [44] D. Dalacu and L. Martinu, "Temperature dependence of the surface plasmon resonance of Au/SiO<sub>2</sub> nanocomposite films," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 26, p. 4283, 2000.
- [45] G. Abrasonis et al., "Phase separation in carbon-nickel films during hyperthermal ion deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, p. 083518, 2009.
- [46] G. Abrasonis et al., "X-ray Spectroscopic and Magnetic Investigation of C:Ni Nanocomposite Films Grown by Ion Beam Cosputtering," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 33, pp. 12628-12637, Aug. 2008.
- [47] A. Galdikas, "Thin film deposition onto the rough surface: phenomenological investigations," *Thin Solid Films*, vol. 418, no. 2, pp. 112-118, Oct. 2002.
- [48] D. Fuks, "Theory of the growth mode for a thin metallic film on an insulating substrate," *Surface Science*, vol. 499, no. 1, pp. 24-40, Feb. 2002.
- [49] D. Kouris, "Surface islands and their elastic interaction with adatoms," *Surface Science*, vol. 445, no. 2-3, pp. 420-429, Jan. 2000.
- [50] S. Terauchi, N. Koshizaki, and H. Umehara, "Fabrication of Au nanoparticles by radio-frequency magnetron sputtering," *NanoStructured Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 71-78, 1995.
- [51] R. Hrach, "Study of thin film growth by means of computer simulation and image analysis," *Vacuum*, vol. 67, no. 2, pp. 229-233, Sep. 2002.
- [52] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 11, no. 4, pp. 666-670, 1974.
- [53] J. A. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 6, pp. 3059-3065, 1986.

- 
- [54] W. W. Parson, *Modern Optical Spectroscopy*. Heidelberg, Germany: Springer, 2007.
- [55] G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 3, p. 371, 1996.
- [56] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials.," *Applied optics*, vol. 20, no. 1, pp. 26-30, Jan. 1981.
- [57] P. Chýlek and V. Srivastava, "Dielectric constant of a composite inhomogeneous medium," *Physical Review B*, vol. 27, no. 8, pp. 5098-5106, 1983.
- [58] R. Gans, "No Title," *Annalen der Physik*, vol. 47, p. 270, 1915.
- [59] D. Straud and F. P. Pan, "Self-consistent approach to electromagnetic wave propagation in composite media: Application to model granular metals," *Physical Review B*, vol. 17, no. 4, pp. 1602-1610, 1978.
- [60] R. G. Barrera and A. García-Valenzuela, "Coherent reflectance in a system of random Mie scatterers and its relation to the effective-medium approach.," *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, image science, and vision*, vol. 20, no. 2, pp. 296-311, Feb. 2003.
- [61] A. García-Valenzuela and R. G. Barrera, "Optical reflectance of a composite medium with a sparse concentration of large spherical inclusions," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 240, no. 3, pp. 480-489, Dec. 2003.
- [62] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. United Kingdom: Springer, 2007.
- [63] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. A user's guide*. United States Of America: John Wiley & Sons, 1999.
- [64] H. Joo, "The optical and structural properties of AlN thin films characterized by spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 368, no. 1, pp. 67-73, Jun. 2000.
- [65] M. Suffczynski, "Optical constants of metals," *Physical Review*, vol. 117, no. 3, pp. 663-671, 1960.
- [66] A. D. Rakic, A. B. Djurisic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices.," *Applied optics*, vol. 37, no. 22, pp. 5271-83, Aug. 1998.
- [67] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*. United States Of America: Academic Press, 1998.

- [68] M. Poksinski and H. Arwin, "Total internal reflection ellipsometry: ultrahigh sensitivity for protein adsorption on metal surfaces.," *Optics letters*, vol. 32, no. 10, pp. 1308-10, May 2007.
- [69] O. García-Zarco, "Películas delgadas nanoestructuradas de carbono amorfo con plata," Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
- [70] D. Cardona-Ramirez, "Mejoramiento de las propiedades mecánicas del nitruro de aluminio por medio de la incorporación de níquel," Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.
- [71] H. Okamoto and T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. 1990, pp. 346-348.
- [72] S. Schimpf, "Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions," *Catalysis Today*, vol. 72, no. 1-2, pp. 63-78, Feb. 2002.
- [73] M. Wanner, R. Werner, and D. Gerthsen, "Dynamics of gold clusters on amorphous carbon films induced by annealing in a transmission electron microscope," *Surface Science*, vol. 600, no. 3, pp. 632-640, 2006.
- [74] E. Thune, E. Carpene, K. Sauthoff, M. Seibt, and P. Reinke, "Gold nanoclusters on amorphous carbon synthesized by ion-beam deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 3, p. 034304, 2005.
- [75] D. Babonneau, I. Videnović, M. Garnier, and P. Oelhafen, "Morphology and size distribution of gold nanoclusters in a-C:H films studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering," *Physical Review B*, vol. 63, no. 19, pp. 1-5, Apr. 2001.
- [76] G. Messina and S. Santagelo, *Topics in applied science Carbon: The future material for advanced technology applications*, 100th ed. Springer, 2006, pp. 259-361.
- [77] R. Olivares, S. Rodil, and H. Arzate, "Osteoinduction properties of graphite-like amorphous carbon films evaluated in-vitro," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 10, pp. 1858-1867, Oct. 2007.
- [78] I. Karakaya and W. T. Thompson, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. 1990, pp. 18-20.
- [79] A. Mahmood, "Optical and surface analysis of DC-reactive sputtered AlN films," *Diamond and Related Materials*, vol. 12, no. 8, pp. 1315-1321, Aug. 2003.
- [80] X. D. Wang, W. Jiang, M. G. Norton, and K. Hipps, "Morphology and orientation of nanocrystalline AlN thin films," *Thin solid films*, vol. 251, no. 2, pp. 121-126, 1994.

- [81] H. Barshilia, B. Deepthi, and K. Rajam, "Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4168 - 4174, Nov. 2007.
- [82] S. Venkataraj, D. Severin, R. Drese, F. Koerfer, and M. Wuttig, "Structural, optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 502, no. 1-2, pp. 235-239, Apr. 2006.
- [83] R. Hauert and J. Patscheider, "From Alloying to Nanocomposites - Improved Performance of Hard Coatings \*\*," *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, no. 5, pp. 247-259, 2000.
- [84] Y. Yang et al., "Thermal stability of the interfaces between Co-, Ni-, and Fe-based ferromagnets in contact with selected nitrides MN (M=Al, B, Nb, Ta, Ti, and V)," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 5, p. 053907, 2005.
- [85] G. Abrasonis et al., "Substrate Effects on the Morphology of Carbon Encapsulated Nickel Nanoparticles Grown by Surface Diffusion Assisted Phase Separation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 20, pp. 8645-8651, May 2009.
- [86] J. Koh et al., "Correlation of real time spectroellipsometry and atomic force microscopy measurements of surface roughness on amorphous semiconductor thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 9, p. 1297, 1996.
- [87] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond.," *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 362, no. 1824, pp. 2477-512, 2004.
- [88] S. Logothetidis, "Optical and electronic properties of amorphous carbon materials," *Diamond and related materials*, vol. 12, no. 2, pp. 141-150, 2003.
- [89] S. Logothetidis and M. Gioti, "Amorphous carbon films rich in diamond deposited by magnetron sputtering," *Materials Science and Engineering B*, vol. 46, no. 1-3, pp. 119-123, Apr. 1997.
- [90] H. R. Verma, *Atomic and nuclear analytical methods*. Springer, 2007.
- [91] G. Abrasonis et al., "Growth regimes and metal enhanced 6-fold ring clustering of carbon in carbon-nickel composite thin films," *Carbon*, vol. 45, no. 15, pp. 2995-3006, Dec. 2007.
- [92] A. Ferrari et al., "Density, sp<sup>3</sup> fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 62, no. 16, pp. 11089-11103, Oct. 2000.

- 
- [93] B. R. Cooper, H. Ehrenreich, and H. R. Philipp, "Optical properties of noble metals. II," *Physical Review*, vol. 138, no. 2, pp. 494-507, 1965.
- [94] B. D. Hall, D. Zanchet, and D. Ugarte, "Estimating nanoparticle size from diffraction measurements," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, no. 6, pp. 1335-1341, Dec. 2000.
- [95] E. Taft and H. Philipp, "Optical constants of silver," *Physical Review*, vol. 121, no. 4, pp. 1100–1103, 1961.
- [96] H. Ehrenreich and H. Philipp, "Optical properties of Ag and Cu," *Physical Review*, vol. 128, no. 4, p. 1622, 1962.
- [97] A. Mendoza-Galván, K. Järrendahl, A. Dmitriev, T. Pakizeh, M. Käll, and H. Arwin, "Optical response of supported gold nanodisks.," *Optics express*, vol. 19, no. 13, pp. 12093-107, Jun. 2011.
- [98] F. Uslu, "Structural and optical properties of copper- and nickel- oxynitride films," 2008.
- [99] "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy. [srdata.nist.gov/xps/](http://srdata.nist.gov/xps/)."
- [100] D. Depla, H. Tomaszewski, G. Buyle, and R. Degryse, "Influence of the target composition on the discharge voltage during magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 3-4, pp. 848-854, Oct. 2006.
- [101] J. Zhao, X. Chen, and G. Wang, "Critical size for a metal-nonmetal transition in transition-metal clusters.," *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 50, no. 20, pp. 15424-15426, Nov. 1994.
- [102] H. Arwin, "Is ellipsometry suitable for sensor applications?," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 92, no. 1-3, pp. 43-51, Aug. 2001.
- [103] D. Dalacu and L. Martinu, "Optical properties of discontinuous gold films: finite-size effects," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 18, no. 1, p. 85, 2001.