



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTABILIDAD ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS DE  
ÓXIDO DE BISMUTO ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)”**

**T E S I S**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA  
ING. OSMARY LISSETTE DEPABLOS RIVERA

TUTORA  
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR  
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DR. HORACIO ESTRADA VAZQUEZ  
CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA

**México, D.F. JULIO 2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

# CONTENIDO

Resumen .....	v
Abstract .....	vi
Agradecimientos .....	vii
Dedicatoria .....	viii
1. Introducción .....	1
2. Marco teórico .....	5
2.1. Óxido de Bismuto .....	5
2.1.1. Estructura Cristalina .....	6
2.1.1.1. Estructura de $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6
2.1.1.2. Estructura de $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7
2.1.1.3. Estructura de $\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
2.1.1.4. Estructura de la fase $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11
2.1.2. Propiedades eléctricas .....	11
2.1.3. Expansión térmica .....	13
2.2. Técnica de Preparación de Películas Delgadas .....	14
2.2.1. Sputtering .....	15
2.2.1.1. Clasificación de los procesos de sputtering .....	17
2.2.1.2. Parámetros principales en el depósito por Sputtering .....	21
2.2.1.3. Ventajas y desventajas de la técnica de depósito por sputtering .....	23
2.3. Técnicas de caracterización de películas Delgadas .....	24
2.3.1. Perfilometría .....	24
2.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X ( <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> XPS) .....	25
2.3.2.1. Principio Físico .....	25
2.3.2.2. Notación .....	26

2.3.2.3. Equipo.....	26
2.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido .....	28
2.3.3.1. Principio Físico.....	28
2.3.4. Difracción de Rayos X (DRX) .....	30
2.3.4.1. Principio Físico.....	30
2.3.4.2. Método de DRX.....	32
2.3.5. Espectrofotometría Raman .....	33
2.3.5.1. Principio Físico.....	34
2.3.5.2. Equipo.....	35
2.3.6. Espectrometría de Absorción.....	37
2.3.6.1. Principio Físico.....	37
2.3.6.2. Equipo.....	40
2.3.7. Elipsometría Espectroscópica.....	41
2.3.7.1. Principio Físico.....	41
2.3.7.2. Equipo.....	43
2.3.7.3. Procesamiento de datos.....	44
3. Procedimiento Experimental .....	46
3.1. Preparación de las Películas Delgadas .....	46
3.2. Caracterización de Películas Depositadas.....	47
3.3. Tratamientos térmicos .....	49
3.4. Caracterización <i>ex situ</i> .....	50
3.5. Caracterización <i>In situ</i> .....	51
3.6. Almacenamiento.....	53
4. Resultados.....	54
4.1. Caracterización de las películas sin tratamientos térmicos.....	54
4.2. Tratamientos Térmicos con caracterización <i>ex situ</i> .....	56

4.2.1. Observaciones cualitativas .....	56
4.2.2. Evaluación de Morfología mediante MEB .....	57
4.2.3. Estructura Cristalina mediante DRX con haz rasante .....	58
4.2.4. Estructura mediante Espectrofometría Raman .....	61
4.2.5. Espectrometría de Absorción.....	64
4.2.6. Elipsometría Espectroscópica.....	65
4.3. Tratamientos Térmicos con Caracterización <i>in situ</i> .....	70
4.3.1. Presión Atmosférica.....	70
4.3.2. Presión reducida ( $1.6 \times 10^{-2}$ Torr) .....	78
4.4. Comparación de las fases observadas en las diferentes condiciones de tratamiento térmico.....	82
4.5. Almacenamiento en tiempo .....	83
5. Discusiones .....	84
5.1. Películas recocidas caracterizadas <i>ex situ</i> .....	84
5.2. Películas tratadas térmicamente y caracterizadas <i>in situ</i> .....	86
6. Conclusiones .....	92
7. Referencias Bibliográficas .....	93

## RESUMEN

El óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) tiene seis polimorfos conocidos, de los cuales el denotado como la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  presenta la mayor conductividad iónica, por esta razón ha sido de interés para la aplicación como electrolito sólido en celdas de combustible de estado sólido (SOFCs). Generalmente, la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  es termodinámicamente estable a temperaturas mayores a  $729^\circ\text{C}$ ; sin embargo, se ha logrado estabilizar a temperatura ambiente como película delgada. El propósito del presente trabajo es determinar la estabilidad estructural de películas de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  depositadas por Magnetron Sputtering Reactivo con RF, mediante tratamientos térmicos a presión atmosférica y a bajas presiones, así como su almacenamiento bajo condiciones estándares de presión y temperatura (760 Torr y  $25^\circ\text{C}$ ). Para ello se depositaron películas de aproximadamente 500 nm de espesor sobre silicio (100) y vidrio, a partir de un blanco de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , y los parámetros de depósito fueron: una potencia de 120 W, temperatura de substrato de  $150^\circ\text{C}$ , atmósfera con relación de flujo volumétrico  $\text{Ar}/\text{O}_2:8/2$ . La estequiometría y estructura de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  en las películas fueron verificadas mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX), y posteriormente las películas fueron recocidas a temperaturas entre  $120\text{-}500^\circ\text{C}$  en aire. La morfología de las películas tratadas fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido, la estructura por DRX y espectrofotometría Raman, y sus propiedades ópticas por espectrometría de absorción y elipsometría espectroscópica. Adicionalmente, se realizaron dos series de tratamientos térmicos con caracterización de estructura *in situ* por espectrofotometría Raman; la primera serie fue realizada en aire y la segunda a baja presión, en ambas series se utilizaron diferentes temperaturas, tiempos de tratamiento y tasas de calentamiento y enfriamiento. Las películas almacenadas en tiempo fueron evaluadas periódicamente mediante DRX, observándose estabilidad aún después de 13 meses de almacenamiento. Se obtuvo que la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fue estable en aire hasta  $225^\circ\text{C}$ , aunque su estructura comenzaba a transformarse a partir de  $180^\circ\text{C}$  en una fase metaestable similar a  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , la transformación se revertió completamente al enfriar la muestra independientemente de la tasa de enfriamiento. A temperaturas mayores, la transformación a la fase  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se completó cuando la tasa de enfriamiento fue menor o igual a  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Además, ocurrió una segunda transformación de fases por encima de  $360^\circ\text{C}$  que dio origen a una mezcla aparentemente de fases  $\gamma$  y  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y reducción del óxido en Bi metálico. En los tratamientos a presión reducida, se obtuvo que la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se mantenía estable a temperaturas ligeramente mayores. Se observó que las películas aumentaron su transparencia con la temperatura al ser tratadas en aire, la brecha óptica ( $E_g$ ) se incrementó de 1.94 a 2.38 eV.

## ABSTRACT

Bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) has six known polymorphs, of which the phase denoted as  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  has been interesting because it is the phase with the highest ionic conductivity, and it could be used as a solid electrolyte in Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs. Usually, the  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  phase is thermodynamically stable at temperatures higher than 1002 K; however, it has been shown that it is possible to stabilize it at room temperature when deposited as a thin film. The aim of the present work is to determine the structural stability range of  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films deposited by Reactive RF-magnetron Sputtering through thermal treatments at atmospheric and low pressures as well as a function of the storage-time under standard conditions (298 K and  $1.01 \times 10^5$  Pa). The thin films were deposited on silicon and glass substrates from a  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  target, and the deposition conditions were: power RF 120 W, substrate temperature 423 K, an  $\text{Ar}/\text{O}_2$  atmosphere 8/2 sccm; the film thicknesses were around 500 nm. The stoichiometry and structure of as-deposited films was verified by X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Then, the films were annealed in air and in vacuum in the temperature range of 393 – 773 K. The morphology of the treated films was characterized by scanning electronic microscopy, the structure by XRD and Raman spectroscopy, and their optical properties by transmission and spectroscopy ellipsometry. In addition, two series of thermal treatments with structure characterization by in situ Raman spectroscopy were done; the first was in air and the second was at low pressure, both were done with different heating and cooling rates, and treatments temperature and time. The films kept at ambient conditions were analyzed periodically by XRD, after a year no changes in the structure have been observed, which is a good indication. The  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  phase was stable up 498 K in air, although its structure began to change at 453 K into a phase like as  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , the transformation was completely reversed independently of the cooling rate. The transformation into  $\beta$ -phase was completed when the temperature was higher than 498 K and the cooling rate was equal to or less than 2.5 degrees/min. Above 633 K, some regions started to show mixture of  $\gamma$  and  $\alpha$ -phase and metallic bismuth. The obtained spectra, at low pressure, showed that the  $\delta$  to  $\beta$ -phase transition temperature was higher than shown in air. The optical transmission increases with the annealing temperature; the optical gap ( $E_g$ ) increased from 1.94 to 2.38 eV.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios Todopoderoso por darme salud, paciencia y sabiduría para lograr esta meta. También agradezco a la Santísima Virgen María, especialmente bajo las advocaciones de Nuestra Señora de Coromoto y Santa María de Guadalupe, por siempre interceder por mí.

A los Estados Unidos Mexicanos por adoptarme durante mis estudios de Maestría, a la UNAM y al CONACYT por el apoyo económico brindado.

A la Dra. Sandra E. Rodil Posada por aceptarme como su estudiante y confiarme este proyecto, por su ayuda y orientación durante el desarrollo de mis estudios, y por su paciencia y humildad al compartir sus conocimientos.

A mi esposo Roberto, por ser mi apoyo incondicional, mi compañero, mi amigo, mi amor, mi todo. Sin ti el camino para cumplir esta meta hubiese sido más difícil. ¡Te amo!

A mis padres: María Auxiliadora y Omar, por hacer de mí una mujer de principios y valores, por enseñarme a ser humilde, dedicada, perseverante y disciplinada en los estudios, y por el amor y apoyo que siempre me han dado. Los amo.

A mis hermanas Carol y Erika, por estar siempre atentas, por escucharme y aconsejarme cuando más las necesito. Las amo.

A mis suegros Judith y Luis Alfonso, y cuñados Daniel y Luis Alberto por el apoyo y amor que me han dado. Los quiero mucho.

A la Dra. Phaedra Silva y Dr. Stephen Muhl por su ayuda y orientación.

Al Dr. Edgar Enrique Camps y sus estudiantes Dagoberto y Víctor por su colaboración en el desarrollo de los experimentos que formaron una parte significativa en este trabajo de investigación.

A los técnicos Adriana, Guillermina, Omar y Lázaro por el apoyo brindado.

A mis compañeros del laboratorio: Oscar, Lizeth, Juan Carlos, Betty, Víctor, por compartir sus conocimientos, su ayuda y brindarme su amistad.

A Lilia, Esther, Isabel y María Luisa por el apoyo brindado desde antes de ingresar al programa de posgrado hasta mi graduación.

A todos, muchas gracias.



## DEDICATORIA

Este trabajo de investigación lo dedico a Dios, mi familia y Venezuela, mi patria amada, son mi fuente de inspiración para crecer personal y profesionalmente.

# 1. INTRODUCCIÓN

El óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ha surgido recientemente como un material de interés por sus propiedades ópticas y eléctricas: Brecha óptica, índice de refracción, permitividad dieléctrica, fotoconductividad, fotoluminiscencia, conductividad iónica. Estas características lo hacen un material de interés para aplicaciones en el área de electrónica, dispositivos optoelectrónicos, tecnología de sensores, recubrimientos ópticos, circuitos integrados de microondas, celdas de combustible de electrolito sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* SOFC), entre otros [1-3].

El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tiene seis polimorfos conocidos denotados como:  $\alpha$ - (estructura monoclinica),  $\beta$ - (tetragonal),  $\gamma$ - (cúbica centrada en el cuerpo (*body centered cubic* BCC)),  $\delta$ - (cúbica centrada en las caras (*face centered cubic* FCC)) [4, 5],  $\omega$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (triclínica) [6] y  $\varepsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ortorrómbica) [7], cada uno con diferentes propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. Las dos fases estables son  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a bajas temperaturas, y la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a altas temperaturas ( $T=729\text{--}825^\circ\text{C}$ ). Se ha observado que hay una histéresis durante el enfriamiento del óxido en bulto desde la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hasta temperatura ambiente, con la posibilidad de formar los polimorfos que son metaestables; la fase a formarse dependerá de la cantidad de impurezas y textura de la muestra [4, 5].

Hay un especial interés en la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  debido a la alta movilidad iónica (conductividad iónica) que presenta respecto a las otras fases [4, 8], y que es consecuencia de su estructura catalogada como de fluorita con deficiencia aniónica, por la presencia de 25% de vacancias de oxígeno distribuidas al azar dentro de su estructura FCC [4]. Esta propiedad se puede aprovechar para su uso en sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, y como electrolito en SOFCs [3, 9-11].

Por otra parte, el electrolito comúnmente utilizado en las SOFCs es la circonia estabilizada con ytria (YSZ), el cual exhibe una alta conductividad iónica a temperaturas alrededor de  $1000^\circ\text{C}$  [12]; esta condición obliga a que la temperatura de funcionamiento de las SOFCs, con YSZ como electrolito, sea entre  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$  para lograr la máxima eficiencia [13]. Las desventajas principales de una elevada temperatura de trabajo son: tiempo de vida útil corto (5 a 10 años), alto costo de fabricación y mantenimiento por el requerimiento de materiales especiales, químicamente estables y capaces de soportar altas temperaturas, y el gasto energético para mantener la celda en condiciones adecuadas para su máxima eficiencia [14]. El interés de disminuir el tamaño de las SOFCs y su temperatura

de funcionamiento ha conducido a la investigación y desarrollo de materiales para electrolitos que trabajen satisfactoriamente a temperaturas menores a 500°C para restar costos en materiales y energía. Una forma de minimizar el tamaño de las SOFCs es fabricar el electrolito como películas delgadas [15], este método de manufactura de celdas permitiría disminuir la resistividad del electrolito mediante un ajuste geométrico por reducción de espesor y dando lugar al desarrollo de las micro-celdas de combustible de electrolito sólido ( $\mu$ -SOFC).

Anteriormente se mencionó que la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene alta conductividad iónica, inclusive es dos órdenes mayor a la de la YSZ [4], por esta razón se ha propuesto como un candidato para electrolito en las SOFCs. No obstante, no ha resultado un material promisorio para tal función porque tiende a reducirse a bismuto metálico (Bi) a las condiciones de temperatura y presión para el funcionamiento de las mencionadas celdas [9, 10], y ha mostrado alta reactividad. Este comportamiento, aunado al interés de disminuir la temperatura de funcionamiento de las SOFCs, ha llevado a desarrollar métodos para estabilizar esta fase a menores temperaturas.

En las últimas décadas se ha logrado estabilizar a temperatura ambiente la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tanto en bulto como en forma de película delgada. En el primer caso, la estabilización se logra mediante el dopado con óxidos de tierras raras [16, 17]. Sin embargo, para las películas delgadas, la fase se estabiliza sin necesidad de dopantes y esto resolvería las dos necesidades mencionadas en el campo de las  $\mu$ -SOFCs; bajo espesor y fase de alta conductividad iónica estable a bajas temperaturas.

La preparación de las películas delgadas de la fase de interés se ha logrado utilizando las siguientes técnicas: (a) Electrodeposición, con la cual se ha logrado obtener películas monocristalinas sobre oro (Au) monocristalino [9], y también películas policristalinas con tamaño de cristal nanométrico sobre sustratos policristalinos (acero inoxidable, oro, cobre, plata) [9, 18, 19]; (b) Deposición Química de Vapor (*Chemical Vapor Deposition* CVD) a presión atmosférica, las películas obtenidas también han resultado policristalinas aunque con orientación preferencial [20]; y (c) Magnetron Sputtering con Radiofrecuencia (RF) Reactivo, las películas crecidas mediante este método también han resultado policristalinas y con tamaño de cristal nanométrico [11].

Existe discrepancia respecto a la razón por la cual se estabiliza la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  cuando se obtiene en forma de películas delgadas; en los reportes anteriormente referenciados, se sugieren como posibles causas el tamaño nanométrico de los cristales, un crecimiento epitaxial, y/o el método de preparación del depósito. Sin embargo, además de la obtención de la fase, es necesario asegurarse de la estabilidad estructural de dicha fase en condiciones variables de temperatura y presión, que serían utilizadas para una  $\mu\text{-SOFC}$  en funcionamiento. De aquí que los mismos grupos de investigación, también han estudiado la estabilidad estructural de las películas.

Helfen *et al.* [18] depositaron películas mediante Electrodeposición sobre acero inoxidable y oro policristalino, las cuales tenían espesores de 2  $\mu\text{m}$  y tamaño de cristal alrededor de 80 – 100 nm. Para estudiar su estabilidad estructural realizaron tratamientos térmicos (recocidos) de las películas en un intervalo de 140 – 400°C a presión atmosférica de 30 min cada uno; de la caracterización *ex situ* realizada con difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) obtuvieron que la estructura FCC se mantiene hasta 340°C, después de esta temperatura la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se transforma a la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , y el tamaño de grano decrece. También almacenaron películas en tiempo, bajo condiciones estándares de temperatura y presión, y observaron que la estructura fue estable durante un año.

Por otro lado, Fan *et al.* [21] crecieron películas de 300 nm de espesor sobre silicio (100) y vidrio mediante Magnetron Sputtering RF Reactivo, utilizando un blanco de Bi de diámetro 60 mm con potencia de 30 W, atmósfera Ar/O<sub>2</sub> de 23.75 sccm/1.25 sccm, presión de trabajo de 4 mTorr, temperatura de sustrato 200°C y tiempo de depósito 30 min. Para evaluar la estabilidad estructural de las películas de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , éstas fueron sometidas a recocidos de 1 h de duración a temperaturas dentro del intervalo 200 – 500°C a presión atmosférica. Realizaron caracterización *ex situ* mediante DRX, espectrofotometría Raman, espectrometría de absorción y elipsometría espectroscópica, observaron que la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se mantenía hasta 200°C, luego comenzó a transformarse en fase  $\beta$ , esta transición fue completada a 400°C y a 500°C hubo una segunda transformación a fase  $\alpha$ . Reportan que el tamaño de cristal creció con la temperatura, siendo el tamaño inicial alrededor de 20 nm, y las propiedades ópticas cambiaron con la temperatura, específicamente la brecha óptica aumentó con la temperatura.

El objetivo general del presente trabajo es determinar la estabilidad estructural de películas delgadas de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , preparadas por Magnetron Sputtering RF Reactivo, mediante:

Tratamientos térmicos desde 120 a 500°C en aire y en atmósfera reductora ( $1.6 \times 10^{-2}$  Torr, para simular las condiciones de trabajo de un electrolito sólido) y la respectiva caracterización tanto *ex situ* (solo para presión atmosférica) como *in situ* (ambas atmósferas), y almacenamiento en tiempo.

Las metas para lograr el objetivo anteriormente planteado son las siguientes:

- a) Realizar depósitos de películas en fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  con el fin de tener suficiente material para los diferentes estudios propuestos.
- b) Confirmar la morfología, estructura y espesor de las películas depositadas.
- c) Realizar tratamientos térmicos a presión atmosférica y evaluar *ex situ* la estructura con DRX y espectrofotometría Raman.
- d) Determinar los cambios inducidos en las propiedades ópticas debido a los tratamientos térmicos, mediante espectroscopía de absorción y elipsometría espectroscópica.
- e) Evaluar *in-situ* los cambios en la estructura con espectrofotometría Raman a presión atmosférica y presión reducida de oxígeno ( $1.6 \times 10^{-2}$  Torr).
- f) Evaluar periódicamente una película en fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  almacenada en tiempo bajo condiciones estándares.
- g) Comprender la cinética de transformación de fases partiendo de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  como película delgada.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. ÓXIDO DE BISMUTO

El óxido de bismuto tiene al menos seis polimorfos conocidos de los cuales los más comunes son los denotados como  $\alpha$ - (estructura monoclinica),  $\beta$ - (tetragonal),  $\gamma$ - (cúbica centrada en el cuerpo, BCC),  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (cúbica centrada en las caras, FCC). Las transformaciones de fases del óxido de bismuto en bulto han sido estudiadas por varios autores, las temperaturas de transformación de fases reportadas en diferentes investigaciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Temperaturas de transición del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en bulto reportadas en la literatura. Compendio realizado por Sammes *et al* [5].

Transition	Levin and McDaniel	Gattow and Schroder	Gattow and Schutze	Levin and McDaniel	Rao et al.	Harwig and Gerards (DTA)	Harwig and Gerards (TGA)
$\alpha \rightarrow \delta$	–	717	710–740	730	727	729	730
$\delta \rightarrow L$	825	824	842	825	–	824	–
$\delta \rightarrow \beta$	–	–	660–640	–	630	650	649
$\beta \rightarrow \delta$	–	–	–	–	–	662	667
$\beta \rightarrow \alpha$	–	–	640–430	–	543	652–534	576–497
$\delta \rightarrow \gamma$	–	–	–	–	–	639	643
$\gamma \rightarrow \delta$	–	–	–	–	–	663	652
$\gamma \rightarrow \alpha$	–	–	–	–	–	639–543	604–562

A continuación se describen las transformaciones de fases basadas en la investigación de Harwig y Gerards [4], hasta ahora la más aceptada. La fase estable a baja temperatura es  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ésta se transforma en la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a aproximadamente 729°C. La fase FCC es estable hasta 825°C, temperatura a la cual funde el óxido.

Cuando el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es enfriado desde la fase de alta temperatura se observa un fenómeno de histéresis, con las posibles transformaciones a dos fases intermedias metaestables  $\beta$  y  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  alrededor de 650 y 640°C, respectivamente. La fase intermedia que se forma dependerá de la cantidad de impurezas y textura de la muestra. Las fases  $\beta$  y  $\gamma$  se transforman en la fase monoclinica en los intervalos de 330-650°C y 640-500°C, respectivamente. Se ha logrado preservar la fase FCC hasta temperatura ambiente si el enfriamiento se hace lentamente. En la Figura 1 se muestra un esquema donde se representan las regiones de temperatura en las cuales pueden encontrarse los diferentes polimorfos del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en bulto, tanto durante el calentamiento (columna de la izquierda) como el enfriamiento (columna central y de la derecha). La fase metaestable que se presenta en el enfriamiento dependerá de la cantidad de impurezas y textura de la muestra [4, 5].

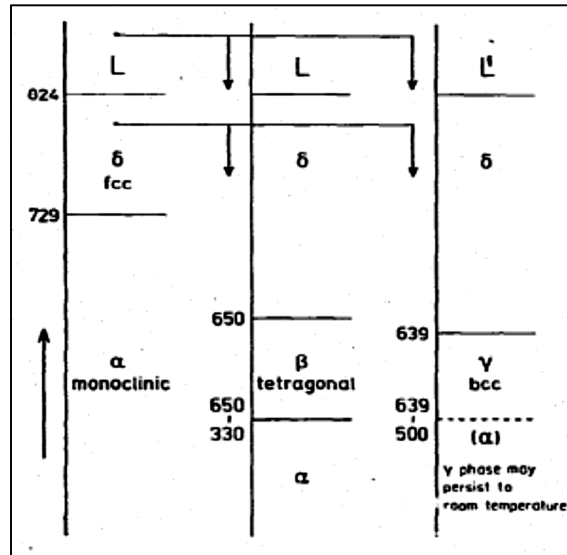


Figura 1. Regiones de temperatura donde subsisten las fases estables y metaestables más comunes del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en bulto [4].

### 2.1.1. Estructura Cristalina

La descripción de las estructuras de los polimorfos del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está basada en la revisión realizada por Sammes [5] y Thompson [22].

#### 2.1.1.1. Estructura de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La estructura cristalina de esta fase monoclinica fue determinada primeramente por Sillen [5], quien determinó las posiciones de los átomos de bismuto (Bi) y las posibles posiciones de los átomos de oxígeno, propuso que el grupo espacial de la fase es  $P2_{1/c}$  (b como único eje). Luego Malmros [5] usando difracción de rayos X de polvos confirmó las posiciones de los átomos de Bi propuestas por Sillen [5] y confirmó el grupo espacial mencionado, además obtuvo información acerca de las posiciones de los átomos de oxígeno, las cuales no coincidieron completamente con las determinadas por el otro autor. Malmros [5] propuso que la celda unitaria de la fase monoclinica tenía los siguientes parámetros de red:  $a=5.8486(5)$  Å,  $b=8.166(1)$  Å,  $c=7.5097(8)$  Å y  $\beta=113.00(1)^\circ$ . Años después Harwig [5] usó difracción de rayos X de alta temperatura y difracción con neutrones y confirmó el grupo espacial propuesto inicialmente, y las dimensiones de la celda unitaria determinadas fueron  $a=5.8496(3)$  Å,  $b=8.1648(4)$  Å,  $c=7.5101(4)$  Å y  $\beta=112.977(3)^\circ$ .

La estructura está conformada por capas de los cationes de bismuto, paralelos al plano (100) de la celda unitaria monoclinica, separadas por capas de los aniones de oxígeno. La fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  tiene estructura trigonal bipiramidal distorsionada, donde el par de electrones

compartidos están en posiciones ecuatoriales con dos enlaces Bi-O cortos y dos enlaces Bi-O cortos ocupando posiciones axiales [22], en la Tabla 2 se presentan las posiciones atómicas y en la Figura 2 se muestra un esquema de la estructura.

Tabla 2. Parámetros estructurales para la fase  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]

Átomo	Sitio de Simetría	x	y	z
Bi1	4e	0.5242	0.1843	0.3615
Bi2	4e	0.0404	0.0425	0.7767
O1	4e	0.7783	0.3037	0.7080
O2	4e	0.2337	0.0467	0.1266
O3	4e	0.2658	0.0294	0.5115

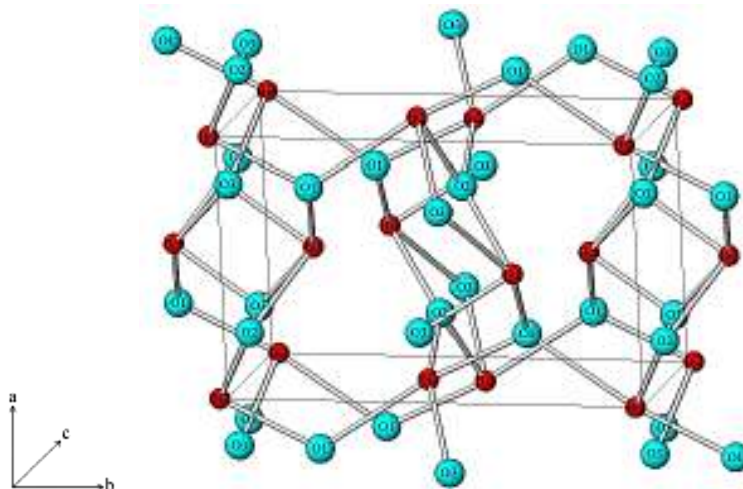


Figura 2. Estructura de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22].

#### 2.1.1.2. Estructura de $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sillen [5] fue el primero en determinar las posiciones de los átomos de Bi y propuso las posibles posiciones de los átomos de oxígeno en la fase metaestable tetragonal, además reportó que el grupo espacial al cual pertenece es el  $P\bar{4}b2$ . Aurivillius y Malmros [5] determinaron mediante difracción de rayos X de polvos la estructura y parámetros de la celda unitaria, y discreparon del grupo espacial propuesto por Sillen [5], sugirieron como grupo espacial  $P\bar{4}2_1c$ .

Harwig y Gerards [4] confirmaron mediante difracción de rayos X de alta temperatura que la fase es tetragonal y propusieron como parámetros de red  $a=7.738(3)$  Å y  $c=5.731(8)$  Å, a 643°C, soportando el trabajo de Aurivillius y Malmros [5]. Además Harwig [5] reveló que las vacancias en la subred de oxígeno estaban ordenadas en la dirección [001].

Luego, Blower *et al.* [23] determinando mediante difracción de rayos X y neutrones los parámetros de red de la fase corrigieron los propuestos por Aurivillius y



Malmros [5], pero confirmaron el grupo espacial. Las dimensiones de la celda unitaria son  $a=7.741(3)\text{\AA}$  y  $c = 5.634(2)\text{\AA}$ . La estructura tetragonal muestra una coordinación pseudo trigonal bipyramidal con un par de electrones libres que originan dos enlaces Bi-O cortos y dos largos. En la Tabla 3 se muestran las posiciones atómicas y en la Figura 3 se muestra la estructura descrita.

Tabla 3. Parámetros estructurales de la fase  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [22]

Átomo	Sitio de Simetría	x	y	z
Bi	8e	0.0174	0.2545	0.2385
O1	8e	0.2905	0.3125	0.0286
O2	4d	0	0.5	0.3939

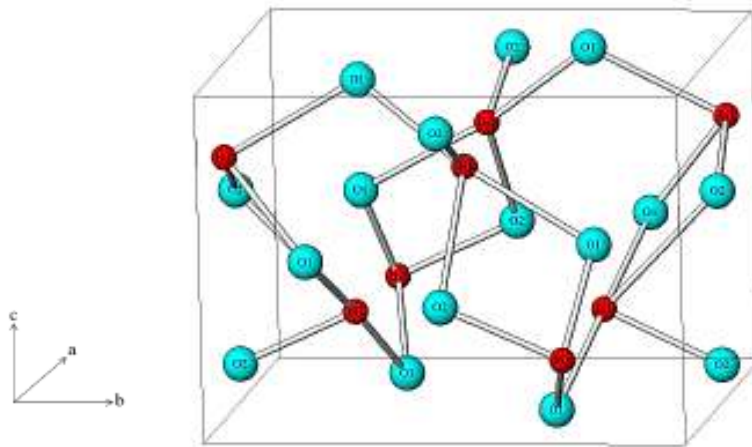


Figura 3. Estructura de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  propuesta por Blower *et al*[22].

### 2.1.1.3. Estructura de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Esta fase presenta una excelente conductividad iónica y se acredita esta propiedad a la estructura tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) con deficiencia aniónica, donde el Bi ocupa los sitios de la estructura FCC y el oxígeno forma una subred con vacancias. Se dice que es una estructura desordenada, termodinámicamente Harwig y Gerards [4] determinaron que la transición de fase  $\alpha$  a  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  es acompañada de una ganancia de entropía relativa del 75% respecto a la ganancia de entropía total de la transformación sólido líquido, esto sugiere que hay un alto nivel de desorden en la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y corresponde al desorden de la subred de oxígeno similar a la de un líquido [3].

Hay varios modelos propuestos para describir la celda unitaria de la fase FCC, las diferencias entre éstos han sido las posiciones de los cationes de oxígeno sugeridas. Sillen [5] reportó una fase cúbica simple, de grupo espacial  $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ , obtenida por el

templado del óxido que se encontraba en la fase de alta temperatura. Esta estructura fue relacionada con la estructura de fluorita con vacancias ordenadas a lo largo de la dirección [111], ver la Figura 4. Cada anión de Bi tiene seis cationes vecinos arreglados en las esquinas de un cubo, pero hay dos ausentes en las esquinas diagonalmente opuestas.

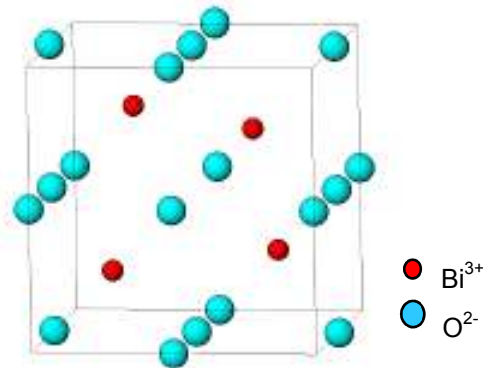


Figura 4. Estructura propuesta por Sillen [22].

Gattow y Schröder [5] usaron difracción de rayos X de alta temperatura y propusieron como grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . También demostraron que el sistema tiene una estructura de fluorita con defectos, pero rechazaron la propuesta del orden de las vacancias que dio Sillen [5]. Prefirieron describir el sistema como uno con 75% de los sitios 8c de la subred de oxígeno ocupados al azar, así se podría representar con el grupo espacial señalado. Además, esto es consistente con la alta conductividad iónica de oxígeno exhibida por esta fase. En la Figura 5 se muestra la estructura tipo fluorita, el modelo de Gattow y Schröder [5] propone que dos de los sitios del oxígeno dentro de esta estructura están desocupados.

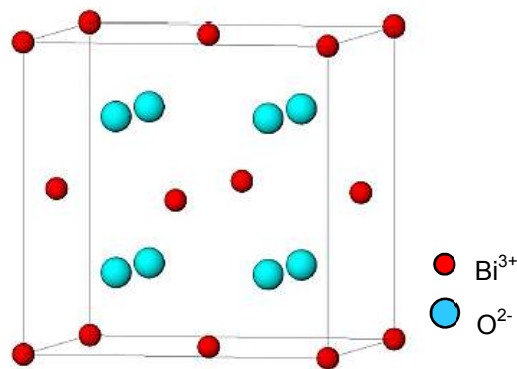


Figura 5. Modelo propuesto por Gattow y Schröder, [22].

Willis [5] propuso otro modelo, que consiste en que los seis átomos de oxígeno están distribuidos al azar a lo largo de la familia de direcciones  $\langle 111 \rangle$  tanto en los sitios de tetraedros regulares como en el sitio octaedral central 32f, del grupo es  $Fm\bar{3}m$ .

Los tres modelos hasta ahora presentados son inconsistentes con los resultados experimentales observados, por lo que fue necesario buscar una explicación más adecuada. Battle *et al* [24] en sus estudios demostraron que las posiciones de oxígeno en la subred son una combinación de las propuestas por Gattow, Schröder y Willis [5], el oxígeno ocupa sitios 8c y 32f, y sugirió que la tendencia de arreglo de las vacancias de oxígeno es sobre una configuración  $[111]$  alrededor de los átomos de Bi, y la formación de una cadena de vacancias  $[111]$  es característica de los materiales con estructura de fluorita con deficiencia aniónica. El parámetro de red propuesto para la celda unitaria es 5.648 Å y grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . En la Tabla 4 se muestran los parámetros estructurales y en la Figura 6 el modelo propuesto por Battle *et al* [24].

Tabla 4. Parámetros estructurales de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [22].

Átomo	Sitio de Simetría	x	y	z	Fracción Ocupacional
Bi	4a	0	0	0	1
O1	8c	0.25	0.25	0.25	0.43(2)
O2	32f	0.354(3)	0.354(3)	0.354(3)	0.32(2)

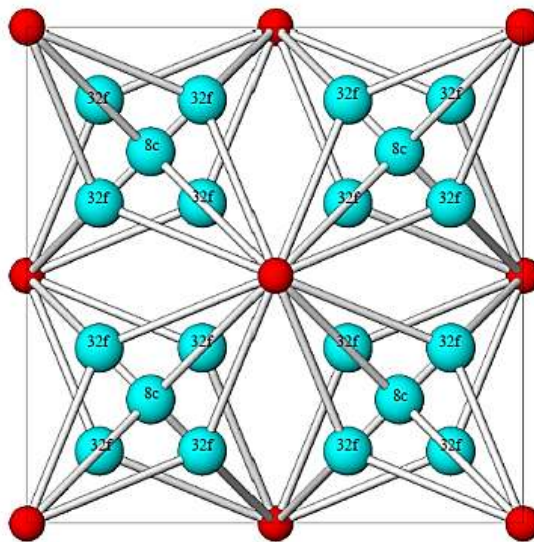


Figura 6. Estructura de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  vista desde dirección  $[100]$  [22]

#### 2.1.1.4. Estructura de la fase $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Schumb y Rittner [5] fueron los primeros en preparar la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pura, luego Levin y Roth [1] observaron la fase metaestable BCC por debajo de  $639^\circ\text{C}$ , y al compararla con otras fases encontraron que ésta tiene un celda unitaria más grande. Harwig [5] determinó que el parámetro de red de esta fase es de  $10.268(1) \text{ \AA}$  a temperatura ambiente, esto concuerda con lo sugerido por Levin y Roth [1]. Los autores encontraron que la fase BCC es isomorfa con el sistema  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , en el grupo espacial I23, con el tetraedro  $\text{BiO}_4$  localizado en  $(0,0,0)$  y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  y los grupos  $\text{BiO}_3$  retienen la simetría cúbica del cristal. Los parámetros estructurales de la  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  son mostrados en la Tabla 5 y en la Figura 7 se muestra la estructura.

Tabla 5. Parámetros estructurales de la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [22]

Átomo	Sitio de Simetría	x	y	z	Ocupación Fraccional
Bi1	24f	0.858	0.687	0	1
Bi2	2a	0	0	0	1
O1	24f	0.921	0.738	0.514	0.975
O2	8c	0.716	0.716	0.716	0.975
O3	8c	0.148	0.148	0.148	0.975

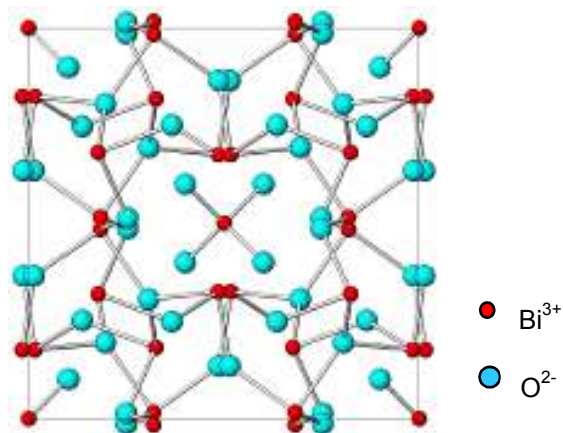


Figura 7. Celda unitaria propuesta por Harwig[4] vista desde la dirección  $[100]$ , con las esferas rojas como Bi y las azules como oxígeno[22].

#### 2.1.2. Propiedades eléctricas

La conductividad de los cuatro polimorfos comunes del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fue medida por Harwig y Gerards [4], durante ciclos de calentamiento y enfriamiento, y observaron que la conductividad del óxido incrementaba en tres órdenes de magnitud en la transición  $\alpha \rightarrow \delta$  a  $729^\circ\text{C}$ . En la Figura 8 se muestra la dependencia de la conductividad eléctrica de la temperatura medida por Harwig y Gerards [4].

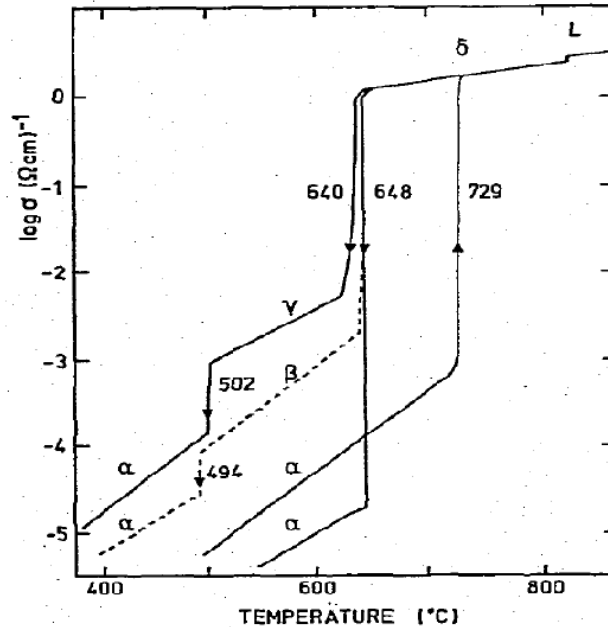


Figura 8. Conductividad eléctrica,  $\sigma$  (1592 Hz) del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en función de la temperatura. Las líneas continuas representan las mediciones desde el estado líquido. La línea discontinua representa las mediciones sobre muestras de polvo comprimido[4].

Se ha determinado que la conductividad en la fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  es dominada por conducción electrónica, los huecos son los portadores de cargas, es decir, es un semiconductor del tipo  $p$  a temperatura ambiente, al incrementar la temperatura (aproximadamente a  $650^\circ\text{C}$ ) se convierte en tipo  $n$  tanto en atmósferas reductoras como en aire. Esto se explica mediante el modelo de bandas, donde el nivel de Fermi se incrementa con la temperatura y esto va acompañado por la pérdida de oxígeno en la red [8].

Takahashi *et al.* [16] reportaron que en la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  los iones de oxígeno eran los portadores de carga mayoritarios, con el incremento en un factor de tres respecto a la fase de baja temperatura, y lo explican por el estado de alto desorden en la estructura descrito en la sección 2.1.1.3. También, Harwig y Gerards [4] y Shuk *et al* [3] describen la conductividad de las fases  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  como principalmente iónicas, con los iones de oxígeno como portadores de carga mayoritarios, siendo la última la de mayor conductividad. Además, se encontró que la conductividad de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  es independiente de la presión parcial de oxígeno, al menos por debajo de  $10^{-3}$  Pa [5].

Un resumen de las razones por las cuales la fase FCC es la de mayor conductividad de los iones de oxígeno se presenta a continuación [3]:

- El 25% de los sitios de la red que deberían ser ocupados por oxígeno son vacancias.

- La estructura electrónica de los cationes de  $\text{Bi}^{3+}$  es caracterizada por la presencia de un par de electrones libres en  $6s^2$ , permitiendo la alta polarizabilidad de la red catiónica, lo que a su vez facilita movilidad iónica
- La capacidad de lo cationes para acomodar entornos altamente desordenados.

Sin embargo, se ha observado que la conductividad de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  disminuye cuando se estabiliza como película delgada, respecto a su comportamiento en bulto [15].

### 2.1.3. Expansión térmica

Gattow y Schröder [5] fueron los primeros en examinar los coeficientes de expansión térmica de los polimorfos del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y determinaron que el valor para la fase  $\delta$  es de  $43.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Levin y Roth [1] determinaron un coeficiente con un valor de la mitad del reportado inicialmente. Los valores típicos del coeficiente de expansión térmica son expuestos en la Tabla 6. El coeficiente de expansión es relevante para la fabricación de dispositivos con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y que serán sometidos a ciclos térmicos [5].

Tabla 6. Coeficientes de expansión térmica lineal para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , resumen realizado por Sammes *et al.*[5]

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Coeficientes de Expansión térmica ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )				Autores que reportan
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
100-200	12.2	-	-	-	Gattow y Schröder [5]
200-400	12.4	-	-	-	Gattow y Schröder [5]
400-575	14.2	-	-	-	Gattow y Schröder [5]
575-675	14.8	-	-	-	Gattow y Schröder [5]
675-750	-	-	-	43.6	Gattow y Schröder [5]
Temp. Ambiente	-	-	-	22.6/22.5	Mac Donail y Jacobs/Koto <i>et al.</i> [5]
25-730	Eje a 5.0 Eje b 13.0 Eje c 15.0	-	-	-	Levin y Roth [1]
730-825	-	Eje a 11.0 Eje b 35.0	-	-	Levin y Roth [1]
25-640	-	-	20.0	-	Levin y Roth [1]
500-650	-	-	-	24.0	Levin y Roth [1]

Levin y Roth [1] observaron que los polimorfos tienen diferente número de moléculas por celda unitaria, entonces consideraron que la comparación de las dimensiones de las

celdas unitarias no es suficiente como lo sería la comparación de volumen. En la Figura 9 se muestra gráficamente la dependencia entre el volumen por molécula y la temperatura para los diferentes polimorfos del óxido encontrada por Levin y Roth [1], también se indican los porcentajes de expansión o contracción en las transiciones de fases.

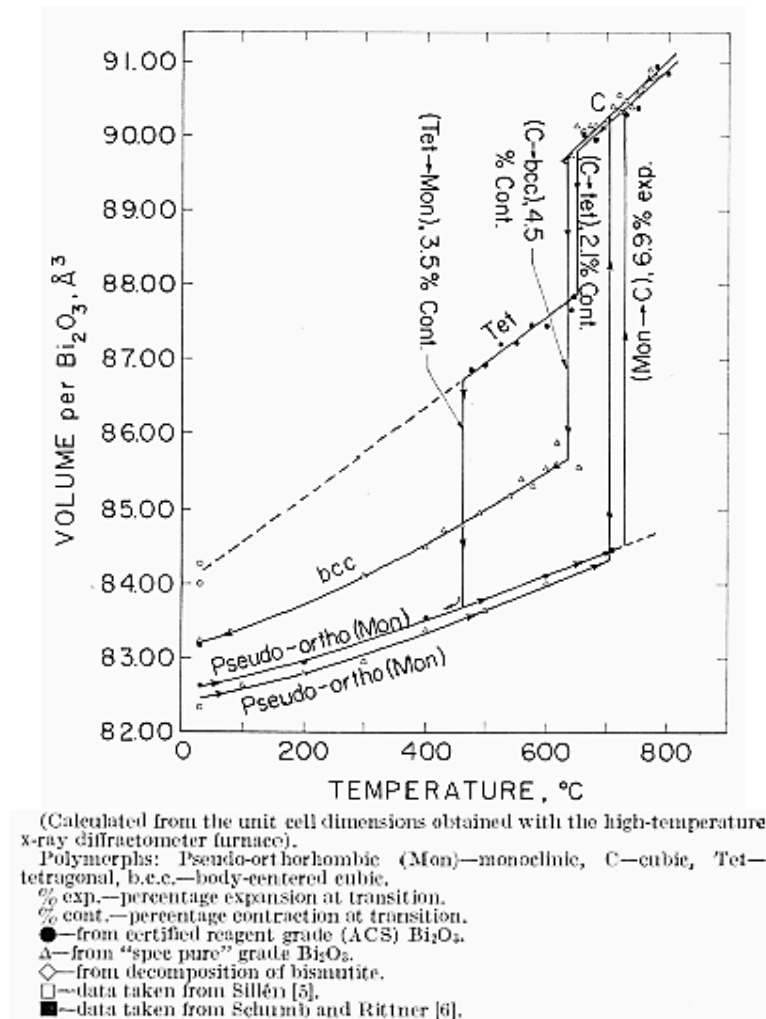


Figura 9. Volumen por molécula en función de la temperatura para las fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  y  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1].

## 2.2. TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

El avance tecnológico en el área de electrónica y nuevas formas de generar energía ha demandado el desarrollo de materiales y técnicas para la fabricación de dispositivos que lo satisfaga, esto ha llevado a la creación de dispositivos con materiales depositados como películas delgadas (espesores menores a 1  $\mu\text{m}$ ). Existen múltiples procesos creados para depositar películas delgadas, todos basados en el entendimiento de la física y química de las películas, superficies, interfaces y microestructuras. Estas tecnologías de depósito se

pueden clasificar en dos tipos generales, las puramente físicas como los métodos por evaporación, y la puramente químicas, como los procesos químicos en estado gaseoso y líquido [25]; no obstante, hay procesos que pueden involucrar ambos principios, y son conocidos como métodos físico-químicos.

Entre los procesos que involucran evaporación se encuentra el depósito por vaporización física (*Physical Vapor Deposition PVD*), en el cual el material es vaporizado desde una fuente en estado sólido o líquido en forma de átomos o moléculas, y éstos son transportados en forma de vapor a través de un ambiente de vacío, baja presión o plasma hasta un sustrato donde se condensa. Las principales categorías dentro del proceso de PVD son la evaporación en vacío, la implantación iónica y sputtering [26]. Para efectos de este trabajo de investigación se describirá a continuación la última de las categorías.

### 2.2.1. Sputtering

El proceso de pulverización catódica (sputtering) involucra la vaporización física, más no térmica, de átomos de una superficie que es bombardeada por partículas de dimensiones atómicas y altamente energéticas, las cuales transfieren su cantidad de movimiento al colisionar con la superficie. Estas partículas energéticas son principalmente iones de un plasma, los cuales son acelerados por un campo eléctrico establecido entre dos electrodos, y su energía es entre 100 y 1000 eV. El plasma es un gas altamente ionizado, y es formado cuando electrones libres son acelerados por un campo eléctrico y colisionan con los átomos o moléculas de un gas; la energía transferida es tal que pueden ionizar a las especies. Un plasma es eléctricamente neutro aun cuando es conformado por iones, porque el número de iones es igual al de electrones por unidad de volumen [26].

La transferencia de cantidad de movimiento causa varios efectos físicos:

- a. El rendimiento del sputtering (relación entre átomos removidos e iones incidentes) depende tanto de la masa de la partícula que bombardea como de su energía, y de la masa y el enlace químico entre los átomos del material bombardeado.
- b. El rendimiento del proceso es sensitivo al ángulo de incidencia de los iones.
- c. Hay un umbral energético por debajo del cual no ocurre sputtering, sin importar el flujo de iones incidentes.
- d. Muchos de los átomos removidos tienen energías cinéticas mayores respecto a los átomos evaporados térmicamente, la energía media es de 5 eV y la máxima de 10eV.
- e. Los átomos expulsados desde monocristales tienden a tener una trayectoria a lo largo de la dirección de los planos compactos del cristal.



- f. En materiales policristalinos algunos planos son erosionados más rápidamente que otros.
- g. Los átomos removidos desde una aleación son depositados en la misma relación de la composición del bulto, no hay presiones de vapor relativas, como en el caso de la vaporización térmica.
- h. El rendimiento del sputtering es independiente de la temperatura de la superficie a erosionar y de la carga eléctrica de las partículas incidentes. Además, decrece a energías muy altas porque los iones pierden su energía muy lejos de la superficie.
- i. No hay sputtering por electrones inclusive a alta temperaturas.

Por otro lado, hay muchos eventos, adicionales a la expulsión de especies de la superficie, que pueden ocurrir durante el bombardeo a la superficie del material a erosionar, tales como: implantación y retrodispersión de los iones acelerados, emisión de electrones secundarios, las especies arrancadas de la superficie podrían volver a al bulto, entre otros. En la Figura 10 se ilustran estos eventos.

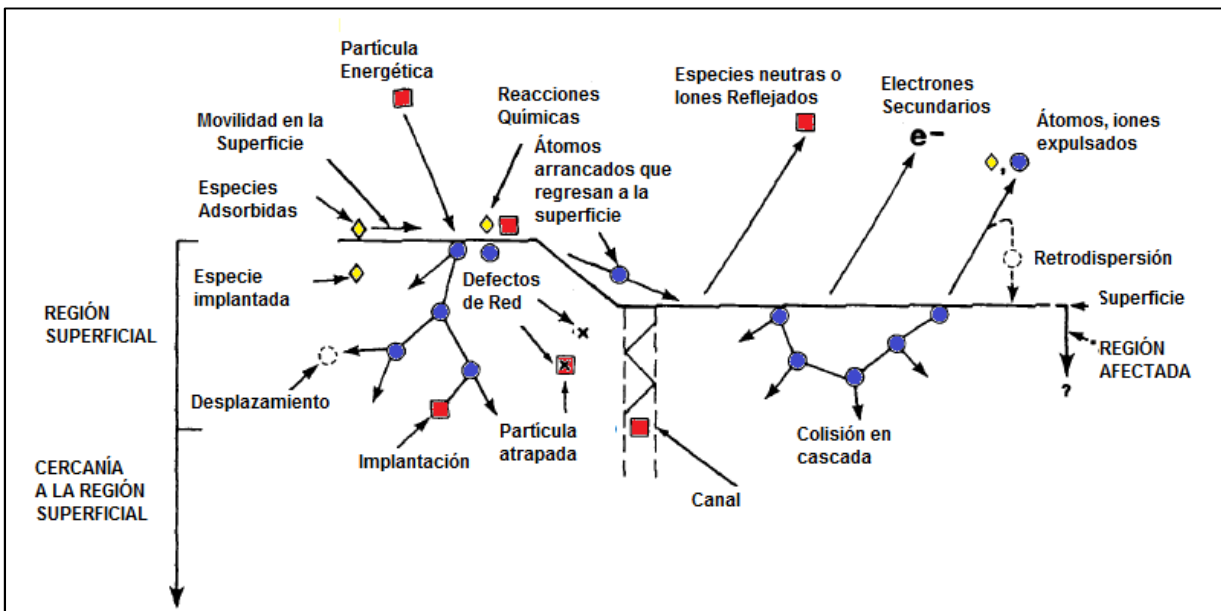


Figura 10. Posibles eventos durante el proceso de sputtering [26].

Se puede interpretar que el rendimiento de este proceso no es 1, debido a que la proporción de los iones incidentes y las especies arrancadas no es 1:1. Además, se dice que más del 95% de la energía que transfieren los iones incidentes se transforma en calor, por ello el material bombardeado con iones debe tener un sistema de enfriamiento.

El depósito de películas delgadas por sputtering es un proceso donde las especies originadas por la erosión de un blanco son expulsadas y condensadas sobre la superficie de un sustrato para formar una película. En un sistema de depósito por sputtering la erosión es causada por iones pertenecientes al plasma, los cuales son acelerados por el campo eléctrico producido por la diferencia de potencial entre un cátodo y un ánodo.

El crecimiento de películas por sputtering deben ser realizados dentro de cámaras de vacío porque esto hace que aumente el camino libre medio (distancia recorrida entre dos colisiones) de los átomos eyectados desde el blanco, y para garantizar la pureza de las películas. Las presiones pueden ser: menores a  $10^{-5}$  Torr cuando se usan haces iónicos; un ambiente de baja presión (menor que 5 mTorr) permite que las especies removidas del blanco, usando un plasma como fuente de iones energéticos, sean transportadas desde éste hasta el sustrato evitando colisiones con átomos o moléculas de gas; y un ambiente de alta presión (entre 5 mTorr y 50 mTorr), en el cual ocurren colisiones con el gas y la termalización de las partículas removidas del blanco, pero la presión es suficientemente baja para que la nucleación de las especies en estado gaseoso no sea significativa [26].

La tasa de depósito, espesor de película por unidad de tiempo, depende del rendimiento del proceso de sputtering.

#### *2.2.1.1. Clasificación de los procesos de sputtering*

En los sistemas de depósito por sputtering hay muchas variantes que originan una serie de categorías de sputtering. Entre las variantes están:

##### *2.2.1.1.1. Corriente Aplicada*

- I. Sputtering DC: En esta configuración el cátodo es el blanco y el ánodo es el resto de las superficies dentro de la cámara de vacío incluyendo los sustratos, o solamente los sustratos si están aislados. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos se produce una descarga eléctrica que da origen al plasma [26]. Se utiliza cuando el blanco es conductor.
- II. Sputtering AC o Radiofrecuencia (RF): Este tipo de sputtering se usa para depositar materiales aislantes, ya sea a partir de un blanco del mismo material o metálico en una atmósfera reactiva. En esta categoría la polaridad de los electrodos es periódicamente revertida en cada semiciclo. A frecuencias menores a 50kHz los iones tiene la suficiente movilidad similar a un diodo de descarga DC, donde el potencial cae cerca del cátodo. A frecuencias mayores a 50 KHz los iones no tienen la movilidad como en un diodo DC, y

el potencial aplicado es sentido en todo el espacio entre electrodos, pero los electrones si son acelerados suficientemente para causar la ionización del gas (plasma) entre los electrodos. La frecuencia del potencial utilizada es típicamente de 13.56 MHz. Durante un semiciclo el potencial acelera a los iones a la superficie del blanco con una energía suficiente para causar sputtering, y durante todo el ciclo los electrones llegan alternadamente a las superficies de ambos electrodos (blanco y sustrato) para evitar acumulación de carga. Se requiere un acoplador de impedancias para que la potencia enviada al sistema no sea reflejada, porque la impedancia de la fuente es menor a la del plasma.

La tasa de depósito con corriente RF es menor que con DC. La principal desventaja del uso de RF en blancos aislantes es que estos suelen tener baja conductividad térmica, por lo que se calienta mucho y sus altos coeficientes de expansión térmica podrían causar la fractura del blanco [26].

#### 2.2.1.1.2. Tipo de cátodo

I. Sputtering Diodo Planar: Es la configuración más sencilla. Si se aplica corriente DC se usa una placa del material a depositar (blanco) como cátodo, al cual se le aplica una corriente eléctrica, y entre éste y el ánodo (conjunto de las otras superficies dentro de la cámara incluyendo a los sustratos) se genera una diferencia de potencial con la que se crea un plasma, cuyos iones se aceleran hacia el cátodo. El material removido se transporta hacia los sustratos ubicados paralelamente al blanco, y forma la película [25]. Sin embargo, los electrones emitidos son acelerados lejos del blanco y no son usados eficientemente para mantener el plasma.

En la Figura 11 se muestra un esquema con la disposición geométrica de las partes mencionadas. La corriente en el circuito del cátodo es usada para indicar la densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) o de potencia ( $\text{watt}/\text{cm}^2$ ) sobre el blanco [26].

II. Magnetron Sputtering balanceado: En esta categoría se usan magnetrones localizados cerca del cátodo (blanco), los cuales originan un campo magnético ( $\vec{B}$ ) paralelo a la superficie del cátodo. En el caso de un arreglo geométrico circular plano, los magnetrones son arreglados de forma que un polo es posicionado en el eje central del blanco, y el otro polo es formado por un anillo de imanes alrededor del borde del blanco [27] (ver Figura 12). Los magnetrones pueden operar con DC o RF. Además, hay

fuentes de magnetrones cilíndricas y cónicas, donde la configuración de imanes a usar dependerá de la aplicación [25].

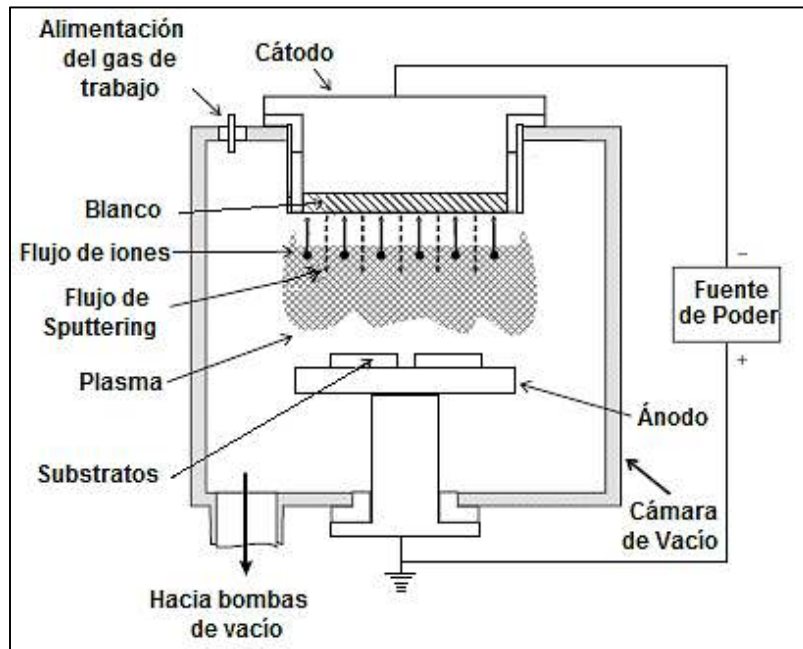


Figura 11. Esquema de sistema Diodo Planar [25].

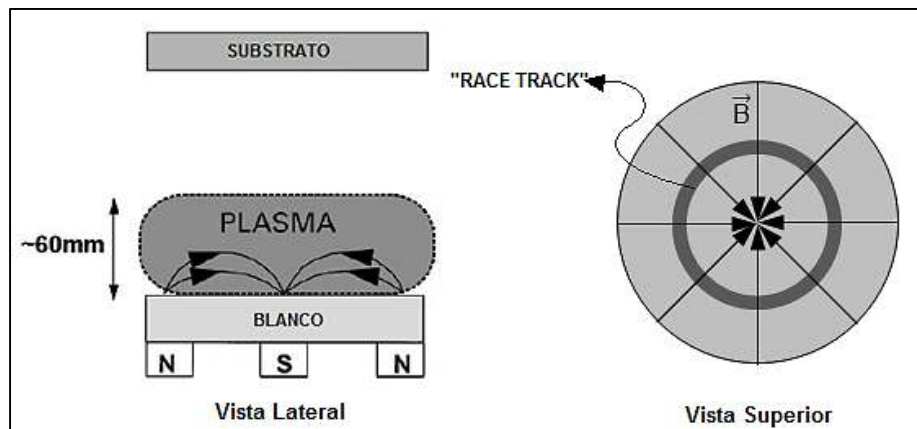


Figura 12. Representación esquemática del sistema de magnetron sputtering balanceado con arreglo geométrico circular plano [27]

Los electrones libres y secundarios emitidos desde el blanco, por la interacción de los iones del plasma, son atrapados por el campo magnético, y se moverán paralelos a la superficie del blanco. Este efecto es debido a la fuerza de Lorentz, la cual resulta de la interacción de una partícula cargada en movimiento con un campo magnético; la fuerza que experimenta la partícula desvía su trayectoria en una dirección perpendicular a la velocidad de la misma y al campo magnético. El cambio constante de la dirección

del desplazamiento, en este caso de los electrones, hace que el movimiento de éstos sea descrito por una trayectoria helicoidal. En el caso de los iones del plasma, que también son partículas cargadas, la masa hace que el radio de curvatura de la hélice que describen sea considerablemente mayor con respecto al de los electrones, por esa razón no son confinados.

La modificación más importante respecto a la configuración básica, o de diodo planar, es el confinamiento de los electrones por efecto del campo magnético lo que aumenta sustancialmente la probabilidad de ionización por las colisiones electrón-átomo. El incremento de la eficiencia de ionización trae como resultado un plasma más denso en la región del blanco; la consecuencia del incremento de esta densidad es el aumento del bombardeo iónico al blanco, aumentando la tasa de depósito. Adicionalmente, con el uso de imanes se ha logrado mantener la descarga eléctrica a menores presiones de operación y bajos voltajes, relativos a la configuración de diodo planar. Por actuar como un cátodo altamente eficiente la categoría de magnetron sputtering es usada en aproximadamente el 95% de las aplicaciones de sputtering [25].

Otra ventaja es que los electrones secundarios emitidos por el blanco no llegan al sustrato porque son atrapados por el campo magnético. Así, estos electrones no contribuyen al incremento de la temperatura del sustrato y daños por radiación. Esto permite el uso de sustratos sensibles a la temperatura [25].

Una de las desventajas de este tipo sputtering es la erosión localizada del blanco "*race track*", porque la densidad del plasma no es homogénea sobre toda la superficie del blanco. La región de erosión preferencial tiene forma de anillo sobre el blanco (ver Figura 12).

- III. Magnetron Sputtering no balanceado: También se usan magnetrones para aumentar la eficiencia del cátodo, pero la diferencia con el sistema anterior es que el campo magnético no se cierra completamente sobre el blanco, de modo que algunas líneas del campo alcanzan al sustrato y como consecuencia se induce un bombardeo iónico que causa modificaciones en la estructura, defectos y esfuerzos residuales en las películas. [27]. En la Figura 13 se muestran los esquemas de dos configuraciones para este tipo de sputtering. Una de las desventajas de esta configuración es que el plasma no es uniforme.

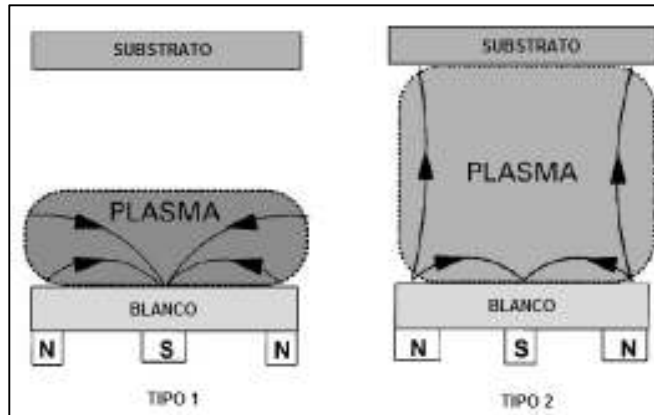


Figura 13. Representación esquemática de dos sistemas de Magnetron Sputtering no balanceado [27]

#### 2.2.1.1.3. Gases presentes

- I. Sputtering simple: El gas utilizado para generar el plasma es un gas inerte, generalmente se usa Argón, el cual no es costoso y tiene una masa atómica considerable respecto a otros gases nobles que permite un rendimiento del sputtering aceptable [26]. Suele usarse cuando el blanco es metálico y se quiere crecer una película metálica.
- II. Sputtering reactivo: Se inyecta a la cámara de vacío una mezcla de gases, uno inerte y el otro puede reaccionar químicamente con las especies eyectadas desde el blanco para formar un compuesto, la reacción ocurre en la superficie del sustrato o película [26]. Los gases más comunes son el  $O_2$  y  $N_2$ , para el depósito de óxidos y nitruros, respectivamente. Los blancos pueden ser metálicos o del compuesto que se quiere depositar. Este último caso se aplica cuando el elemento metálico del compuesto tiene una masa atómica considerablemente mayor a la del oxígeno o nitrógeno, de manera tal que la película podría crecer con una estequiometría diferente a la del blanco, por las siguientes razones: las diferentes masas atómicas hacen que las velocidades de ambas también sean distintas, o el elemento más liviano podría ser extraído por el sistema de bombas de vacío.

#### 2.2.1.2. *Parámetros principales en el depósito por Sputtering*

En primer lugar el sistema debe tener un vacío menor a  $10^{-5}$  Torr, porque esto permitirá reproducir el ambiente para la formación del plasma y evitar contaminantes. Antes y durante el depósito se deben planificar y controlar los siguientes parámetros:

- Presión: Determinará la termalización de las partículas energéticas del sistema.

- Composición y flujo volumétricos de los gases: Garantizará la estequiometría.
- Potencia y voltaje del blanco: Permitirá la reproducibilidad del depósito. Se debe indicar la densidad de potencia en el blanco. Siempre se debe medir y controlar la potencia reflejada al usar potencial RF.
- Propiedades del plasma: Un plasma será reproducible si se establece una geometría constante, presión y composición de gas, la corriente y voltaje del blanco.
- Tasa de depósito: Expresada como espesor de película depositada por unidad de tiempo.
- Temperatura del sustrato: Durante el proceso de crecimiento de películas sobre un sustrato ocurren cuatro procesos básicos: sombreado (interacción entre la rugosidad de la película creciente y las direcciones angulares de la trayectoria de las especies que arriban a la superficie de la película), difusión superficial, difusión dentro de los cristales y desorción. El dominio de uno o más de estos procesos es función de la temperatura del sustrato, porque la energía calórica transmitida a los átomos afecta su movilidad. La morfología estructural de las películas manifiesta la dependencia de los mencionados procesos de la temperatura del sustrato [28].

Thornton [29] propuso un modelo referente a la relación entre la microestructura de películas metálicas, depositadas por magnetron sputtering, y la temperatura del sustrato; pero, adicionó una segunda variable independiente la cual es la presión de trabajo de los gases inyectados (ver Figura 14). Al aumentar la presión, el camino libre medio de las especies disminuye, y en consecuencia ocurren más colisiones las cuales hacen decrecer la energía de las especies y son obstaculizadas para la llegada a su destino (afectando la tasa de depósito y la movilidad de los átomos).

Thornton [29] sugirió que, en películas con espesores entre 20 y 250 nm, cuando la relación entre la temperatura del sustrato y la temperatura de fusión del material depositado ( $T/T_m$ ) es muy baja, los átomos no tienen suficiente movilidad y el proceso que predomina es el sombreado, por eso en la zona 1 (Figura 14) se obtienen cristales con mucha porosidad y la película parece más amorfa que cristalina. Al disminuir la presión, las partículas que bombardean el sustrato tienen mayor energía y las películas crecen más densas. La zona T es una zona de transición que consiste de granos fibrosos densamente empaquetados, y fue identificada entre la zona 1 y 2. En la zona 2, donde la relación  $T/T_m$  es intermedia el proceso que domina es la difusión superficial, los granos son columnares y sus topes presentan facetas. La zona 3 correspondiente a los mayores cocientes  $T/T_m$  presenta granos

equiaxiales, esta morfología es debida al dominio del proceso de difusión dentro de la red y entre bordes de grano. La presión no tiene un efecto significativo cuando  $T/T_m$  es intermedio y alto.

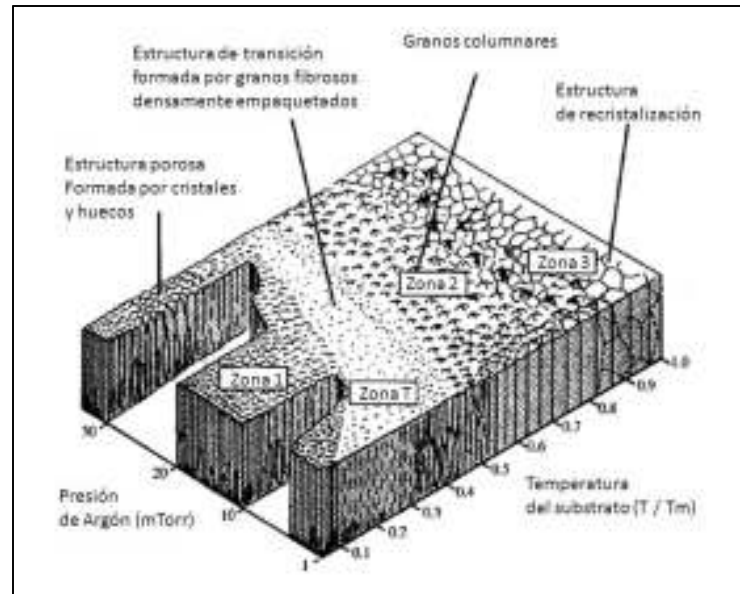


Figura 14. Modelo tridimensional de estructura de zonas de Thornton.  $T/T_m$  es el cociente de la temperatura del sustrato entre la temperatura de fusión del material depositado [29].

Ohring [28] sugiere que los materiales cerámicos, en comparación con los metales, tienden a perder dureza con bajos valores de  $T/T_m$  indicando que esta propiedad es afectada negativamente por las imperfecciones en la red y en los bordes de grano.

### 2.2.1.3. Ventajas y desventajas de la técnica de depósito por sputtering

En la mayoría de casos las ventajas del sputtering son:

- Se puede depositar cualquier material.
- La vaporización es desde el estado sólido.
- En algunas configuraciones, el blanco puede proveer una fuente con un área de vaporización grande.
- Las condiciones de depósito son fácilmente reproducibles.
- Hay poca radiación por calentamiento respecto a la técnica de evaporación en vacío.
- En el depósito reactivo, las especies pueden ser activadas en un plasma.
- Cuando se usan precursores de vapor químico, las moléculas pueden ser disociadas completa o parcialmente en el plasma.



- La preparación de la superficie *in situ* puede ser incorporada fácilmente dentro del proceso.

Las desventajas en algunos casos son:

- En algunas configuraciones la eyección de material no es uniforme, y en consecuencia las propiedades de las películas tampoco lo serían.
- La mayoría de la energía involucrada en el sputtering es disipada en forma de calor en el blanco, el cual debe ser enfriado.
- Las tasas de depósito son bajas respecto a las que podrían ser alcanzadas por vaporización térmica.
- No es eficiente energéticamente.
- Algunos blancos son muy costosos.
- El calentamiento de los sustratos puede ser muy alto en algunas configuraciones.
- Puede haber contaminación por depósitos previos sobre las paredes de la cámara de vacío, o por contaminantes en los gases [26].

## **2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS**

### **2.3.1. Perfilometría**

Es una técnica mecánica para la medición del espesor de películas delgadas. Consiste en la detección electromagnética del movimiento mecánico de una aguja mientras realiza un barrido lineal, con fuerza de contacto constante, sobre la superficie de la película [28]. Para medir el espesor se debe hacer un escalón que permita medir el cambio de altura entre la película y el sustrato. El escalón en la película se puede crear cubriendo una región de la superficie del sustrato, antes del depósito, con un material que sirva de máscara, el cual debe impedir la adherencia de la película y tener facilidad de remoción del sustrato junto con la película adherida sobre la máscara. Otra forma de crear un escalón es atacando químicamente una región de la película después del depósito. Una vez introducido el escalón en la película, se puede medir directamente su espesor.

La aguja tiene una punta de diamante con radios de 0.2 a 25  $\mu\text{m}$ , con ángulos de 45 a 60°, y es capaz de medir escalones de 50 Å a 800  $\mu\text{m}$ . La magnificación vertical es en un factor desde mil hasta un millón. Sin embargo, hay factores que limitan la precisión de las mediciones, algunos de éstos son: Penetración de la aguja y remoción de la película de materiales muy suaves; rugosidad del sustrato, podría introducir mucho ruido en la

medición y origina incertidumbre en la posición del escalón; vibración del equipo, debe ser ubicado sobre un soporte rígido y aislado de vibraciones [28].

Los movimientos de la aguja son controlados mediante software, y con estos se hace la nivelación de la medición obtenida para estimar el espesor por diferencia de alturas. Con la perfilometría se podría tener un mapa de la topografía de toda la película, y también se utiliza para el cálculo de esfuerzos residuales.

### 2.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS*)

Es una técnica de análisis químico de superficies, en la cual se mide la energía de los electrones emitidos desde una superficie. Es una técnica muy sensible, se pueden medir concentraciones hasta de 1 ppb del elemento de interés (excepto el hidrógeno) en la superficie de la muestra. Una de las principales limitaciones de esta técnica es su baja resolución espacial [30].

#### 2.3.2.1. *Principio Físico*

Tiene dos fenómenos físicos asociados: el efecto fotoeléctrico y las transiciones no radiativas [31]. La fuente de radiación para la emisión de fotoelectrones es de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide sobre una superficie causa la emisión de electrones, cuya energía cinética será igual a la diferencia entre la energía de los fotones de rayos X incidentes y la suma de la función de trabajo y la energía de enlace del nivel electrónico en que se encuentre. Como la energía cinética de los electrones emitidos depende de la energía de los fotones, entonces no es intrínseca al material. La emisión que interesa es la expulsión de electrones en niveles energéticos cercanos al núcleo. La energía de los fotoelectrones emitidos es analizada por el espectrómetro, y los datos son presentados en una gráfica de intensidad en función de la energía de enlace. La energía de enlace permite identificar a los electrones en términos del elemento y nivel energético, en consecuencia el estado químico del elemento.

En el espectro aparecerán los electrones con energía de enlace menor a la de los fotones incidentes. Los electrones que son excitados y escapan sin perder energía contribuyen a los picos característicos en el espectro, pero los dispersados inelásticamente contribuyen al *background* del espectro. Una vez que se ha emitido un fotoelectrón, el átomo al que pertenecía queda ionizado, éste regresa a su estado inicial mediante dos procesos: emisión de un fotón de rayos X (fenómeno conocido como fluorescencia de rayos X), y la expulsión de un electrón Auger por la excitación de éste por la radiación emitida. La energía

cinética de los electrones Auger no depende de la radiación incidente [30]. En la Figura 15 se representan los fenómenos ocurridos cuando los rayos X interactúan con los electrones.

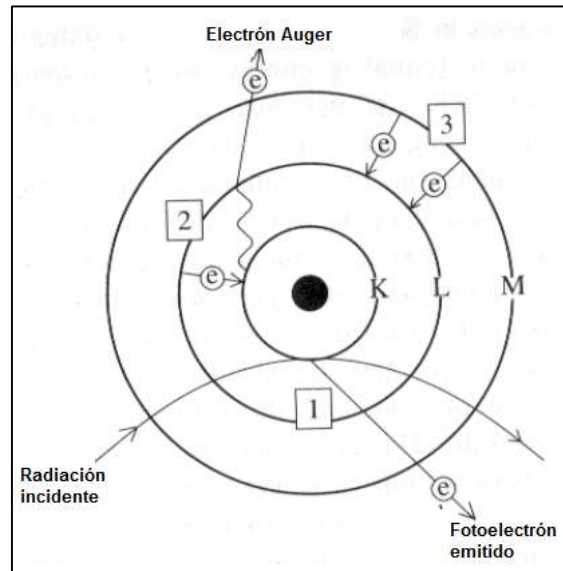


Figura 15. Fenómenos ocurridos en la interacción de los rayos X con los electrones: 1) Emisión de un fotoelectrón, 2) emisión de un fotón de rayos X al relajarse un electrón (fluorescencia), y en consecuencia la excitación de otro electrón denotado como Auger, 3) relajación de electrones de niveles superiores para ocupar los lugares vacíos que dejan los electrones Auger,

### 2.3.2.2. Notación

A cada pico que se observa en el espectro se le asigna la notación:  $nl_j$ , donde  $n$  es el número cuántico principal (1=K, 2=L, 3=M,...),  $l$  es el número cuántico de momento orbital angular (0=s, 1=p, 2=d, 3=f, ...), y  $j$  es la suma de  $l$  y el momento angular de espín ( $s$ ) que es igual a  $1/2$  o  $-1/2$ .

Las intensidades relativas de los componentes de los dobletes formados por el acoplamiento espín-órbita depende de las degeneraciones relativas dada por la expresión:  $2j+1$ . Ejemplo:  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$ . Además, el espacio entre los acoplamientos del doblete depende de la fuerza del acoplamiento espín-órbita. La separación incrementará con el número atómico del átomo, y para un átomo dado la separación decrecerá con el aumento de  $n$  y  $l$  [30].

### 2.3.2.3. Equipo

El esquema de un equipo de XPS se presenta en la Figura 16. La fuente de rayos X es usualmente un ánodo cubierto por aluminio o magnesio, el cual es impactado por electrones acelerados, excitando a los átomos del recubrimiento del átomo y en

consecuencia se emite radiación con energía de 1486.6 eV ( $AlK\alpha$ ) o 1253.6 eV ( $MgK\alpha$ ). Los rayos X emitidos pasan a través de un monocromador, así se mejora el ancho de línea entre 0.25 y 0.5 eV y esto permite obtener espectros de alta resolución para mejorar la identificación del estado químico y remueve los rayos X de baja energía. Al incidir el haz sobre la muestra se emiten fotoelectrones, los cuales pasan por lentes electrostáticas para ser focalizados antes de entrar al analizador, esto mejora la resolución de energía. Solo los electrones con la mayor energía cinética entra al analizador, por esta razón los electrones de la superficie son los únicos que logran entrar, el resto pierde energía interactuando con los electrones y átomos a su alrededor. El analizador puede ser electrostático o magnético, y miden el cambio de dirección de los electrones; sin embargo, los más utilizados son los electrostáticos, con geometría de dos hemisferios concéntricos, para el análisis de la energía cinética de los electrones. Conociendo la energía cinética y la energía de la radiación incidente se puede conocer la energía de enlace de los electrones. El espectro se obtiene por la variación de los voltajes en las lentes y el analizador, porque así los electrones emitidos con diferentes energías son llevados hasta la salida del analizador. Un detector canalizador de electrones tipo multiplicador, ubicado en la apertura de salida del analizador, amplifica a cada electrón por  $10^5 - 10^6$  y los pulsos son percibidos por un contador electrónico, y esta información es procesada por una computadora. Esta última también controla los voltajes de los lentes y el analizador. La gráfica de pulsos electrónicos contabilizados en función de los voltajes de las lentes y el analizador dan el espectro [32].

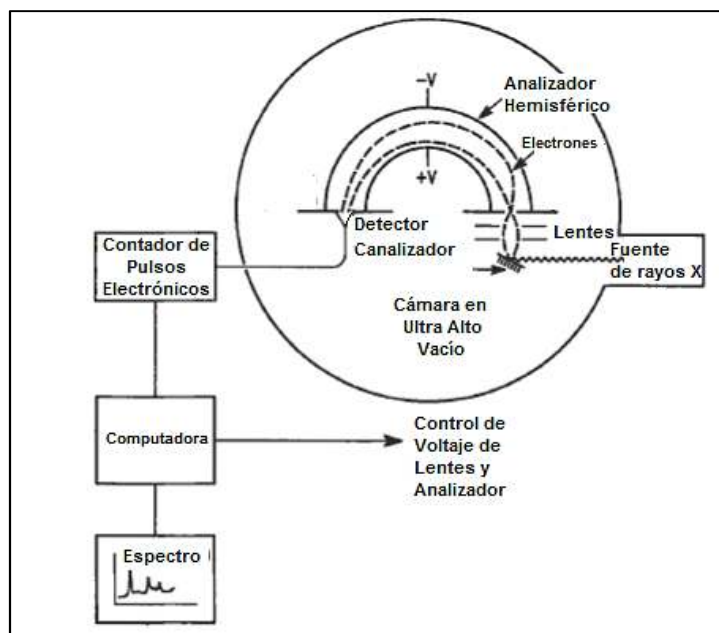


Figura 16. Esquema de un equipo de Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [32].

### 2.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Es una técnica para caracterizar la morfología superficial de los materiales, mediante un microscopio electrónico (MEB) se obtienen imágenes altamente magnificadas. La resolución de un MEB puede ser de aproximadamente unos pocos nanómetros, y puede operar a magnificaciones entre 10 y 300,000 X. La información obtenida por un MEB no solo es topográfica, también se puede conocer la composición en regiones cercanas a la superficie del material [32].

#### 2.3.3.1. *Principio Físico*

En un MEB los electrones emitidos termiónicamente por un filamento catódico, comúnmente de tungsteno, son llevados a un ánodo y enfocados (en vacío) por dos lentes convergentes para formar un haz o sonda fina de diámetro aproximado de 10 Å. Adicionalmente, hay un par de bobinas ubicadas en el lente del objetivo que desvía el haz linealmente o por tramos para su incidencia sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones tiene energías en un intervalo de 1 a 50 keV, 30 keV es el valor comúnmente utilizado [28].

Como los electrones penetran la superficie ocurren una serie de interacciones que dan lugar a la emisión de electrones y fotones desde o a través de la superficie. Una fracción razonable de los electrones emitidos son capturados por detectores adecuados, y la salida puede ser usada para modular el brillo en un tubo de rayos catódicos (TRC) cuyas entradas de señales en los ejes x y y son sincronizadas con el voltaje del haz de electrones (ver Figura 17). De esta manera se produce una imagen en el TRC; cada punto del haz que incide sobre la muestra es usado para crear un mapa directamente sobre los puntos correspondientes en la pantalla. Si la amplitud del voltaje aplicado sobre los amplificadores de deflexión es reducida en un factor y en el TRC el voltaje se mantiene fijo a un nivel necesario para producir la imagen en toda la pantalla, entonces la magnificación de lo que se ve en pantalla será incrementada en el mismo factor.

Hay tres tipos principales de imágenes producidas en un MEB: Las imágenes por electrones secundarios, por electrones retrodispersados, y mapas de elementos por rayos X. Los electrones secundarios y retrodispersados son convencionalmente separados de acuerdo a sus energías. Ellos son producidos por diferentes mecanismos. Cuando un electrón primario de alta energía interactúa con un átomo, éste puede ser dispersado

inelásticamente por los electrones de los átomos o puede ser dispersado elásticamente por los núcleos atómicos.

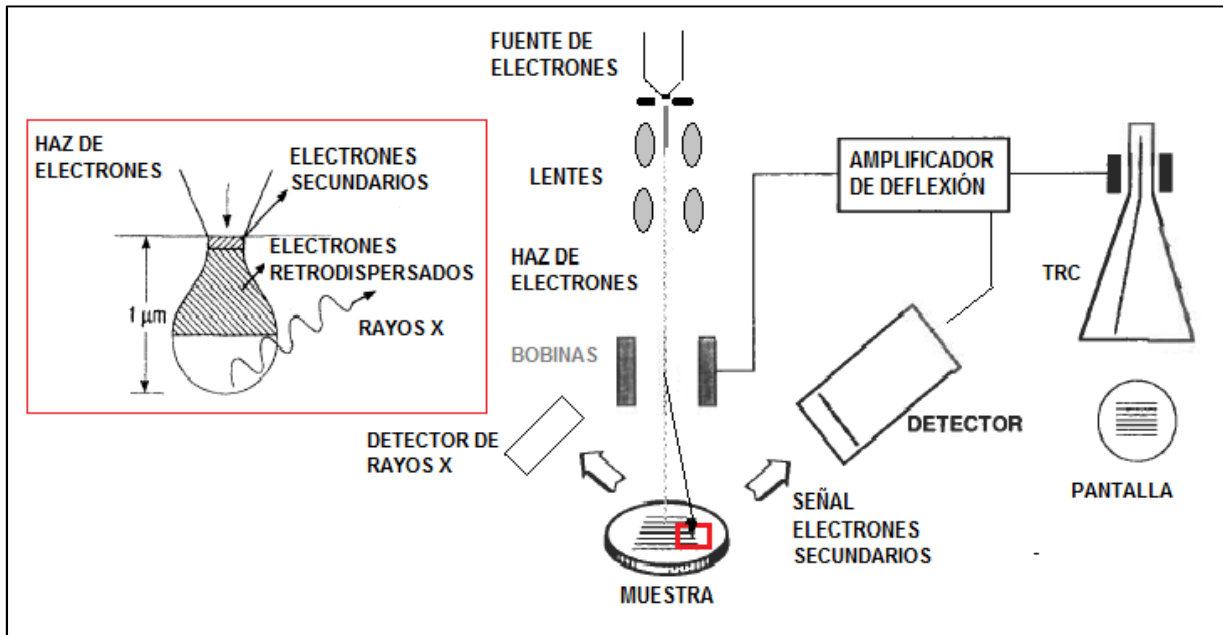


Figura 17. Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido y fenómenos ocurridos en la interacción de los electrones y la muestra [28, 32].

En una colisión inelástica con un electrón, una parte de su energía es transferida a este electrón; si la fracción de energía transferida es pequeña el electrón emitido no tendrá la suficiente energía cinética para salir de la superficie; pero si esa fracción energética supera la función de trabajo del material, entonces el electrón emitido podrá salir del sólido. Cuando la energía del electrón emitido es menor de 50 eV, por convención es clasificado como electrón secundario. La mayoría de los electrones secundarios son producidos en los primeros nanómetros desde la superficie, los que son emitidos a mayor profundidad pierden energía por colisiones inelásticas entonces quedan atrapados en la muestra.

Los electrones primarios también pueden ser dispersados por los núcleos sin perder energía (elásticamente), aunque en la salida a la superficie podrían colisionar inelásticamente y perder algo de energía. Los electrones retrodispersados son considerados como aquellos que salen de la muestra con energías mayores a 50 eV. Sin embargo, muchos de los electrones retrodispersados tienen energías comparables con los electrones primarios. Cuanto mayor es el número atómico ( $Z$ ) de las especies en la muestra, más probable es la retrodispersión de electrones, la intensidad de la señal aumenta y con ella el brillo de la imagen. El contraste en la imagen es en parte originado por las diferencias en los

números atómicos de los elementos de la muestra [32], pero no es suficiente información para determinar la composición química. No obstante, dado que la distancia de escape de los electrones retrodispersados es mayor a la de los secundarios, hay menos contraste topológico en las imágenes.

Adicionalmente, rayos X, luz, calor son emitidos desde la muestra, y con detectores apropiados se pueden obtener otras imágenes. Las especies presentes en la muestra pueden ser identificadas y contabilizadas analizando los rayos X emitidos con un equipo de análisis de dispersión de energía de rayos X (*X-ray Energy Dispersión EDX*) generalmente adjuntado a los MEB.

#### 2.3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica usada para determinar características de la estructura cristalina de los materiales (en bulto, polvos y recubrimientos), incluyendo los parámetros de red y el grupo cristalino a través de la comparación con bases de datos. También permite identificar las fases de materiales desconocidos, estimar tamaño de cristal, orientación de monocristales, orientación preferencial de policristales, defectos, esfuerzos residuales, entre otros. Es una técnica no destructiva, no requiere de vacío, y en el caso de las películas delgadas, las muestras no requieren preparación. Entre sus limitaciones está la poca sensibilidad con elementos de bajo número atómico ( $Z < 8$ ).

##### 2.3.4.1. *Principio Físico*

###### 2.3.4.1.1. Generación de los Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía, y como tal tienen carácter dual onda-partícula. La derivación de los fenómenos dependientes del ángulo de incidencia son basados en el carácter de onda; no obstante, los detectores electrónicos miden las propiedades del fotón (carácter de partícula) reportadas como cuentas por unidad de tiempo.

Las fuentes de rayos X más comerciales usan un haz de electrones de 50keV que inciden sobre un blanco metálico refrigerado. Una serie de eventos ocurren y entre ellos está la emisión de rayos X. Esta radiación tiene una energía cercana al potencial de excitación, sin embargo la radiación emitida no tiene una energía única, tiene un espectro de energías. Para la mayoría de los experimentos que usan rayos X se requiere que tengan una única

longitud de onda, que el haz de radiación electromagnética sea monocromático, para ello se coloca un filtro o monocromador [33].

#### 2.3.4.1.2. Fenómeno de Difracción

La difracción de rayos X es la dispersión de la radiación electromagnética por los átomos (sitios de red), el producto es la generación de ondas electromagnéticas en todas direcciones (ver Figura 18 a) que interfieren constructiva y destructivamente, es decir, las ondas están en fase o no, respectivamente. En el caso de los cristales, arreglos periódicos tridimensionales, la condición de interferencia constructiva para observar un patrón de difracción es más complejo. En pocas direcciones puede haber difracción, y ocurrirá cuando el haz incidente hace ángulos precisos con los planos del cristal. Para entender las condiciones para una interferencia constructiva, y que ocurra la difracción, Bragg planteó un modelo basado en óptica clásica, donde la red se supone conformada por planos con los puntos de red, y el haz de rayos X actúa como si se reflejara en los planos (ver Figura 18 b) [33].

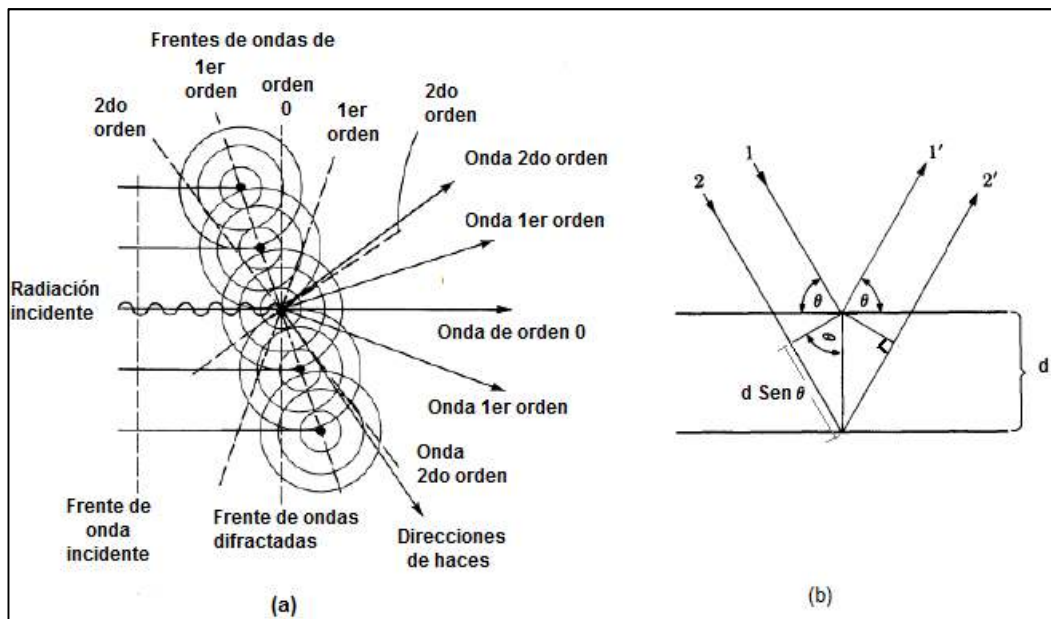


Figura 18. (a) Difracción por centros dispersores. (b) Modelo de Bragg[33].

La interferencia constructiva ocurre solo cuando el de incidencia, que es igual al de difracción, cumpla la relación denominada Ley de Bragg (Ecuación 1):

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad \text{Ec.1}$$



donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia. Esta ecuación indica que la interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de camino entre la radiación incidente y la reflejada sea un número entero de longitud de onda [34].

#### 2.3.4.2. *Método de DRX*

Los equipos de DRX cuentan principalmente con una fuente de rayos X, un portamuestra, y un detector de los rayos X difractados con contador de fotones. La disposición de las partes mencionadas generalmente sigue la geometría de Bragg-Brentano, cuando las muestras a examinar son policristalinas con orientación preferencial o no. En esta geometría los rayos X son colimados mediante rejillas, e inciden a un ángulo  $\theta$  sobre la muestra, posteriormente pasan a través de otras rejillas para ser recibidos por el detector. La muestra rota a la mitad de la velocidad angular del detector (ver Figura 19 a). Como los rayos X incidentes y los difractados hacen un mismo ángulo con la superficie de la muestra, la información estructural obtenida es solamente de los planos paralelos a la superficie. Otra forma de cumplir esta geometría es con la muestra fija, y la fuente de radiación se mueve simultáneamente con el detector.

Para películas delgadas se puede aplicar otro arreglo geométrico para aumentar la intensidad de la señal proveniente de la difracción en la película, y evitar la señal del sustrato al minimizar la penetración de los rayos X. A esta configuración se le denomina DRX de ángulo rasante o geometría de Seeman-Bohling. Esta consiste en fijar el ángulo de incidencia a menos de  $5^\circ$  respecto a la superficie de la muestra y solo se mueve el detector, de forma tal que el ángulo  $2\theta$  sea entre el haz difractado y la superficie de la muestra (ver Figura 19 b). Como el ángulo de incidencia es fijo, entonces el ángulo entre el haz incidente y los planos cambia porque solo el detector se mueve a lo largo de  $2\theta$ ; los rayos X solo difractan en los planos con la orientación correcta. Este método es más útil en películas policristalinas con orientaciones cristalinas al azar [32].

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos son curvas de cuentas de fotones en función del ángulo  $2\theta$ . Cada material tiene sus patrones característicos.

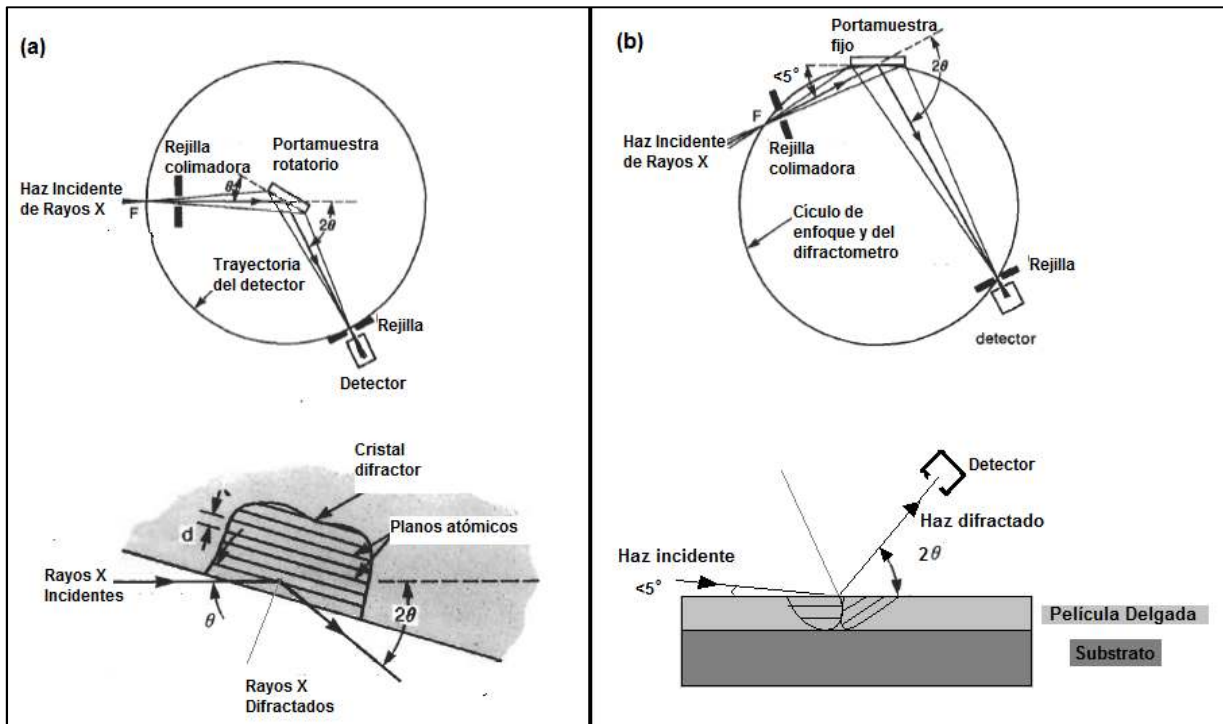


Figura 19. (a) Geometría Bragg-Brentano. (b) DRX con ángulo rasante. La F es el punto focal que puede estar dentro del tubo de rayos X o es el punto focal por enfoque del monocromador[32].

### 2.3.5. Espectrofotometría Raman

Es una técnica que provee información acerca de los modos vibracionales de la materia, específicamente mide la frecuencia de vibración. Esta técnica se fundamenta en la dispersión inelástica de fotones, entendiéndose por ésta como una interacción que involucra cambios en la energía del fotón incidente.

La materia está formada fundamentalmente por átomos, arreglados periódicamente o no, y cada una de estas unidades tiene un núcleo y una nube electrónica que lo rodean. Los átomos en las moléculas y cristales están enlazados entre sí, podrían modelarse como sistemas de masas unidas por resortes, cualquier perturbación causará oscilaciones de las masas (átomos) alrededor de su posición de equilibrio. Estas oscilaciones se conocen como modos normales de vibración, y siempre están presentes en la materia, aún en el cero absoluto [35]. Para efectos de este trabajo de investigación se considera la materia solo en el estado sólido y conformado por una red cristalina, en el cual los átomos se arreglan con un orden periódico y solo algunos modos de vibración son permitidos.

Para simplificar los cálculos de propiedades físicas se hacen varias consideraciones, entre ellas la significativa diferencia de masa entre el núcleo y los electrones,

aproximadamente tres órdenes de magnitud, hace que cada parte del átomo tenga diferente movilidad; la mayor movilidad es de los electrones. Esta diferencia permite desacoplar sus movimientos.

#### 2.3.5.1. *Principio Físico*

Cuando la luz incide sobre la materia y la longitud de onda es mayor que las dimensiones del objeto en cuestión, el campo eléctrico oscilatorio de la onda electromagnética causa la distorsión periódica, o polarización oscilante, de la nube electrónica. Cuando los electrones se desplazan fuera de su posición de equilibrio ocupan un estado "virtual", llamado así por no ser un estado cuántico, el cual tiene un tiempo de vida muy corto, razón por la cual el fotón emitido al regresar al estado base es de igual frecuencia al incidente; este fenómeno se conoce como dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, la mencionada polarización oscilante también es afectada por los modos vibracionales de la materia; estos modos pueden causar la modulación en la vibración de la polarización, la consecuencia es la emisión de un fotón de frecuencia distinta a la del incidente, este fenómeno es conocido como dispersión inelástica o Raman. El efecto Raman se debe a la interacción entre las oscilaciones de origen óptico y vibracional de la red [35].

El cambio de frecuencia del fotón se conoce como corrimiento Raman, y la nueva frecuencia puede ser mayor o menor a la original, cuando el fotón gana energía la dispersión se conoce como Anti-Stokes, en el caso contrario se conoce como dispersión Raman Stokes. En la Figura 20 se muestra un esquema de los diferentes tipos de dispersión, la energía de los fotones y los fonones está dada en términos del producto de la constante de Planck ( $h$ ) con un valor de  $6.626 \times 10^{-34}$  J·s, por la frecuencia  $\nu$ , ya sea de la onda electromagnética (fotón)  $\nu_0$  o de las vibraciones de la red (fonón)  $\nu_v$ .

En términos de partículas, la dispersión Stokes sigue el proceso: Un fotón de energía igual a  $h \nu_0$  incide sobre la muestra y produce un par electrón-hueco, este estado se designa intermedio o virtual, y es dispersado por la red mediante la creación de un fonón de energía  $h \cdot \nu_v$ , convirtiéndose ese estado virtual en uno nuevo, y el par electrón-hueco decae radiativamente mediante la emisión de un fotón de energía  $h(\nu_0 - \nu_v)$ . En el caso Anti-Stokes un fonón es aniquilado y su energía es adicionada a la del fotón incidente  $h(\nu_0 + \nu_v)$ .

Al considerar a los sólidos cristalinos, se debe tener presente la existencia de defectos o imperfecciones de la red que pueden producir efectos sobre los modos de vibración, tales como: modos adicionales (rompimiento de degeneraciones por alta simetría),

corrimientos en la frecuencia de algunos modos, cambios de la intensidad relativa por cambios en la polarización inducida, entre otros.

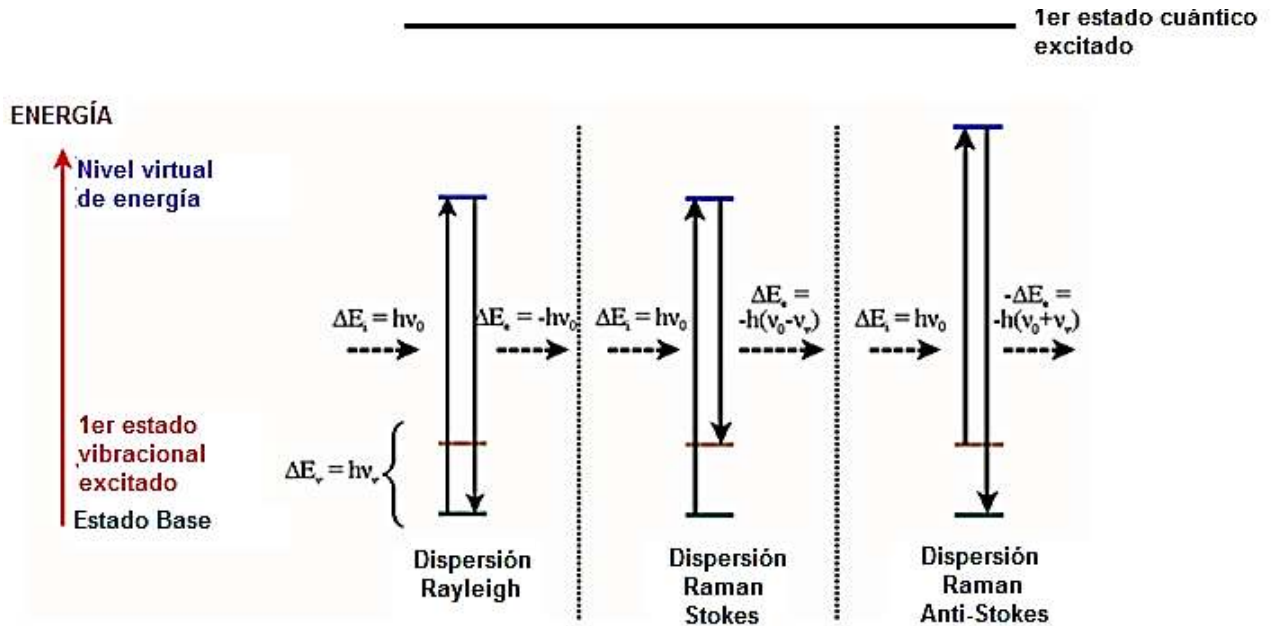


Figura 20. Diferentes tipos de dispersión de luz con fonones involucrados.

### 2.3.5.2. Equipo

Para realizar la espectroscopía Raman se usa luz monocromática, proveniente de un láser, porque se requiere conocer con precisión la energía de la luz incidente, para que el corrimiento medido sea también preciso. Esta luz incide sobre la muestra y la radiación dispersada y reflejada pasa por unos lentes ópticos que la focalizan, en este proceso la intensidad de la luz reflejada (con igual longitud de onda que la incidente) es atenuada por filtros, porque es mayor en varios órdenes de magnitud a la de la dispersada por efecto Raman. Finalmente la luz dispersada y parte de la reflejada son detectadas y procesadas por un analizador de longitud de onda conectado a una computadora donde la información es procesada y convertida en imagen. En la Figura 21 se muestra un esquema con las partes principales de un espectrofotómetro Raman.

Al hacer la medición se obtiene un espectro Raman, el cual muestra una curva de intensidad en función del corrimiento Raman, también puede ser en función de la longitud de onda o de la frecuencia. La curva obtenida muestra picos o señales que corresponden a bandas de energías de modos vibracionales permitidos. En la Figura 22 se muestra el espectro Raman del cloroformo.

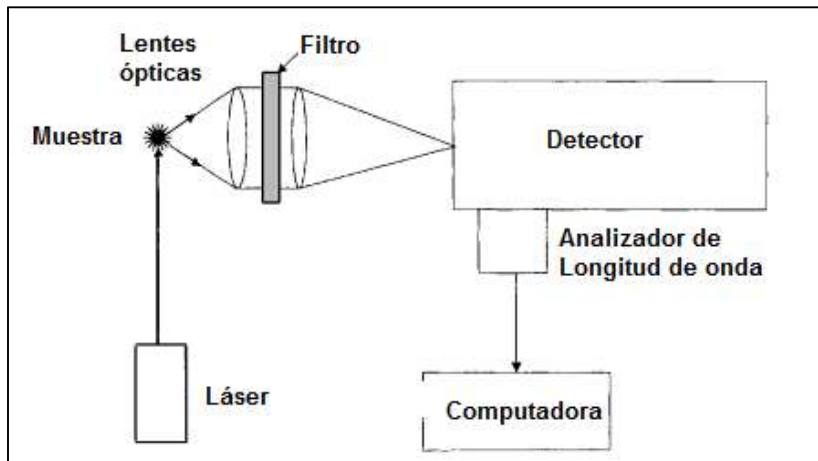


Figura 21. Esquema de un espectrofotómetro Raman genérico[35].

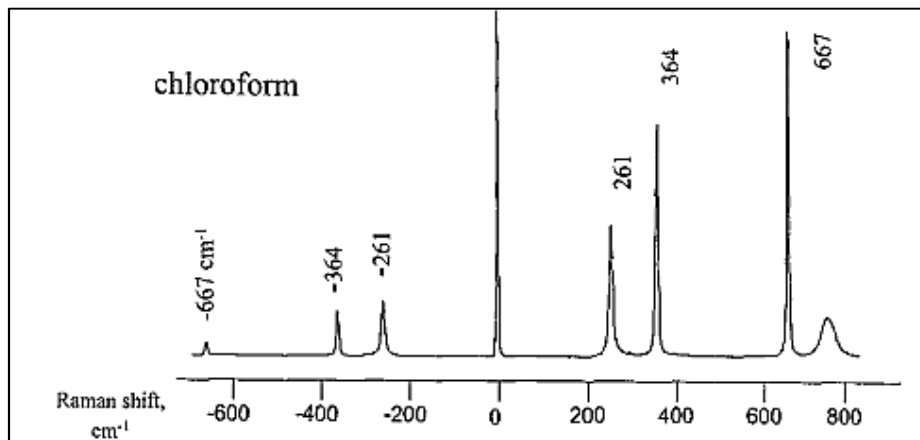


Figura 22. Espectro Raman del cloroformo obtenido a temperatura ambiente con luz de longitud de onda 514.5 nm. El 0 marca la dispersión Rayleigh, los valores positivos son las señales correspondientes a la dispersión Stokes y los negativos a la Anti-Stokes[35].

El corrimiento Raman nulo representa la dispersión de Rayleigh. Obsérvese que las señales de dispersión Stokes y Anti-Stokes ocupan posiciones simétricas, aunque sus intensidades no son iguales.

Una desventaja de la técnica es la poca intensidad de las señales debido a que son muy pocos los fotones dispersados mediante el efecto Raman; la intensidad de las señales aumentaría si hay coincidencia de la energía a la cual hay modos de vibración permitidos (creación de fonones) con la energía a la cual ocurren transiciones electrónicas permitidas. No obstante, es una técnica que permite identificar diversos materiales no fluorescentes, porque los corrimientos de frecuencia son característicos de cada material por su dependencia de los modos de vibración inherentes.

### 2.3.6. Espectrometría de Absorción

Esta técnica es utilizada para determinar el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, y sobre la base de esta información estimar la brecha óptica semiconductores y aislantes. Esto se logra mediante la medición de la transmitancia de estos materiales en las regiones del infrarrojo (IR) cercano, visible y/o ultravioleta (UV) cercano. En este intervalo de energías los átomos son sometidos a transiciones electrónicas.

#### 2.3.6.1. *Principio Físico*

Cuando la luz viaja a través de un medio y pasa a otro medio existe un cambio en su velocidad y de longitud de onda ( $\lambda$ ), para mantener constante su frecuencia ( $\nu$ ) y consecuentemente su energía; a este fenómeno se le denomina refracción [36]. Además, este fenómeno se manifiesta con el cambio de ángulo de refracción ( $\varphi_1$ ) respecto a ángulo de incidencia ( $\varphi_0$ ). Matemáticamente es expresado por la ecuación 2, conocida como la Ley de Snell.

$$\frac{\text{sen}\varphi_1}{\text{sen}\varphi_0} = \frac{n_0}{n_1} = n \quad \text{Ec.2}$$

Donde,  $n$  es el índice de refracción del sistema,  $n_0$  es el del medio donde inicialmente viaja la luz, y  $n_1$  es el del medio que atraviesa.

Si la luz pasa del vacío a un medio,  $n$  es el cociente de las velocidades, y se determina como se expresa en la ecuación 3.

$$n = \frac{c}{u} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $u$  es la velocidad de la luz en el medio. El índice  $n$  es función de la longitud de onda de la luz incidente [36]. Y la velocidad de la luz en vacío es el producto  $\lambda \cdot \nu$ .

Por otro lado, una forma de expresar la ecuación de onda para una onda electromagnética cuyo campo eléctrico ( $\hat{E}$ ) vibra en la dirección  $x$ , y se propaga en dirección  $z$ , es como se presenta en la ecuación 4.

$$c^2 \frac{\partial^2 \hat{E}_x}{\partial z^2} = \varepsilon \frac{\partial^2 \hat{E}_x}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \frac{\partial \hat{E}_x}{\partial t} \quad \text{Ec.4}$$

Donde,  $\hat{E}_x$  es la componente en x del campo eléctrico,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica,  $t$  es el tiempo,  $\sigma$  es la conductividad (AC), y  $\epsilon_0$  es la permitividad en el espacio vacío. La solución a esta ecuación es comúnmente:

$$\hat{E}_x = \hat{E}_0 \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{zn}{c} \right) \right] \quad \text{Ec. 5}$$

Donde  $\hat{E}_0$  es el máximo valor (amplitud) del campo eléctrico y  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi\nu$ ). Al derivar esta ecuación respecto al tiempo a la coordenada  $z$ , y sustituyendo los resultados en la ecuación 4, se obtiene una nueva expresión del índice de refracción, (ecuación 6):

$$\hat{n}^2 = \epsilon - \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega} i = \epsilon - \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\nu} i \quad \text{Ec. 6}$$

La ecuación 6 muestra que el índice de refracción es generalmente un número complejo. Esta característica de  $\hat{n}$  se interpreta como otro fenómeno que ocurre a parte de la transmisión de la luz, el cual es la absorción (disminución de la intensidad de la luz al pasar a través de un medio), y es debido a la conductividad del material. En adelante se hará referencia al índice de reflexión complejo  $\hat{n}$ . Como todo número complejo,  $\hat{n}$  consta de una parte real y una parte imaginaria, expresado en la ecuación 7.

$$\hat{n} = n - ik \quad \text{Ec. 7}$$

Donde, la parte real es el índice de refracción y la parte imaginaria denotada como  $k$  es el coeficiente de extinción representante de la absorción. El coeficiente  $k$  también es función de la longitud de onda.

Si se calcula el cuadrado de la ecuación 7, y el resultado se iguala con la ecuación 6 se obtiene la siguiente expresión:

$$\hat{n}^2 = n^2 - k^2 - 2nki = \epsilon - \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\nu} i$$

Ec. 8

Si se considera el término de la derecha como un número complejo podría decirse, que la constante dieléctrica también es un número complejo:  $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ ; entonces igualando las partes reales e imaginarias de  $\hat{\epsilon}$  y  $\hat{n}^2$ , se obtiene la relación entre las constante dieléctricas real  $\epsilon_1$  y compleja  $\epsilon_2$  con las propiedades ópticas  $n$  y  $k$ .

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{Ec. 9}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0\nu} \quad \text{Ec. 10}$$

La intensidad de la luz, que es el cuadrado del campo eléctrico de la onda electromagnética, es fácilmente medida con dispositivos sensibles a la luz. La intensidad de la luz es matemáticamente definida como se muestra en la ecuación 11, conocida como la Ley de Beer-Lambert.

$$I = \hat{E}^2 = I_0 \exp\left(-\frac{2\omega k}{c}d\right) \quad \text{Ec. 11}$$

donde,  $I$  es la intensidad de la luz después de ser transmitida,  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente y  $d$  es la distancia recorrida por la luz. Si la luz es transmitida a través de una película delgada y su intensidad es diferente de cero, entonces  $d$  es el espesor de la película delgada. La relación entre la intensidad de la luz después de ser transmitida y la intensidad con la que incidió se denomina como transmitancia ( $T$ ), matemáticamente se expresa como se muestra en la ecuación 12.

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{2\omega k}{c}d\right) \quad \text{Ec. 12}$$

Se define como longitud de penetración ( $Z$ ) la distancia para la cual la relación  $I/I_0$  sea igual a  $e^{-1}=0.37$ , es decir, es la distancia recorrida por la luz cuando su intensidad alcanza el 37% de su valor original. Matemáticamente, se expresa igualando el argumento de la función exponencial de la ecuación 12 a la unidad, entonces la  $Z$  se define con la ecuación 13.

$$d = Z = \frac{c}{2\omega k} = \frac{\lambda\nu}{4\pi\nu k} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad \text{Ec. 13}$$

El inverso de la  $Z$  se denomina como coeficiente de absorción ( $\alpha'$ ), cuyas unidades son  $\text{cm}^{-1}$ , y se define matemáticamente como se indica en la ecuación 14. Como se puede observar el  $\alpha'$  es función de la longitud de onda.

$$\alpha' = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{2\omega k}{c} \quad \text{Ec. 14}$$

Sustituyendo la ecuación 14 en la ecuación 12, y despejando  $\alpha'$ , se obtiene su relación con  $T$  sin la corrección con la reflectancia, la cual se presenta en la ecuación 15.

$$\alpha' = -\frac{1}{d(\text{cm})} \ln T \quad \text{Ec. 15}$$



En el caso de semiconductores para estimar la brecha óptica se considera que, en la región de la transición fundamental, la dependencia de  $\alpha'$  y la energía está dada por la ecuación 16:

$$\alpha' h\nu = A(h\nu - E_g)^j \quad \text{Ec. 16}$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $A$  es el parámetro característico independiente de la energía del fotón,  $E_g$  es la brecha óptica, y  $j$  es el índice que caracteriza el proceso de absorción óptica y teóricamente es igual a  $\frac{1}{2}$  o  $2$  para transiciones permitidas directas o indirectas, respectivamente [37]. Si se grafica  $(\alpha' h\nu)^{1/j}$  se obtendría una función lineal respecto de la energía, la  $E_g$  se determina proyectando la curva linealmente hasta el eje de las abscisas, y en el punto de corte se lee el valor estimado de la brecha óptica.

Existe otro método para estimar la  $E_g$  denominado  $E_{04}$ , el cual consiste en leer el valor de energía correspondiente al  $\alpha'$  con valor de  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [38].

#### 2.3.6.2. *Equipo*

Para medir la transmitancia se utilizan espectrómetros en el rango visible–ultravioleta (UV-vis), cuyas partes básicas son: Fuente de luz, foco incandescente que emita luz blanca (comúnmente un filamento de tungsteno) y otro que emita luz UV (comúnmente una lámpara de arco de deuterio); rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz; el porta muestra y porta referencia, dependiendo si el equipo es de uno o dos haces, siendo el último el más común; y un detector que suele ser un fotodiodo o un dispositivo de acoplamiento de carga (*Coupling Charge Device CCD*) [33].

Tanto en la configuración de un haz como en la de dos haces la luz emitida por la fuente pasa a través de un monocromador o rejilla de difracción para producir un haz monocromático. La luz pasa a través de la muestra y la referencia, la cual debe ser ópticamente transparente en todo el intervalo de longitudes de onda de interés; en el caso de películas delgadas, éstas deben estar depositadas sobre sustratos transparentes como vidrios o cuarzo y la referencia sería un sustrato sin película. De esta forma se mide el porcentaje de luz transmitida (intensidad), y al comparar con la intensidad del haz incidente (la que pasa a través de la referencia) se determina la transmitancia. En la Figura 23 se muestran los esquemas de espectrómetros UV-Vis de (a) un haz y (b) doble haz.

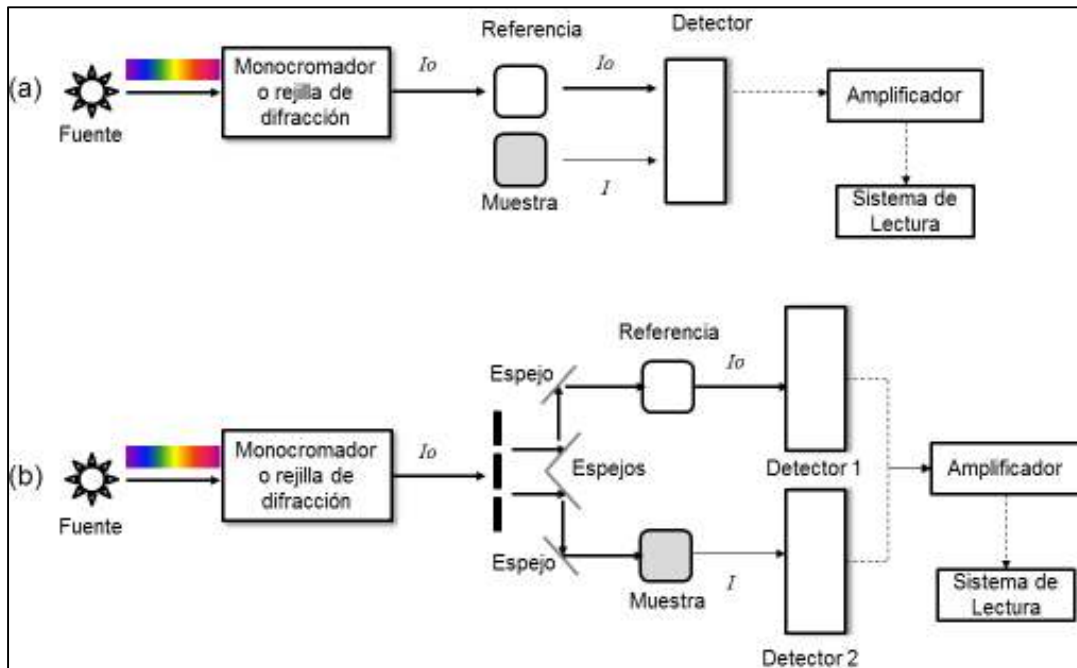


Figura 23. Esquemas con las partes básicas de espectrómetros UV-Vis (a) de un solo haz, (b) de doble haz.

### 2.3.7. Elipsometría Espectroscópica

La elipsometría espectroscópica es una técnica no destructiva utilizada para determinar las propiedades ópticas y espesores de películas delgadas dieléctricas, mediante el análisis de la luz polarizada reflejada. Las películas deben ser “transparentes”, con espesores entre 1 – 1000 nm, rugosidad menor a 100 nm, y estar depositadas sobre un sustrato reflectante. La elipsometría espectroscópica provee información acerca del cambio de amplitud ( $\psi$ ) y fase ( $\Delta$ ) de la luz incidente para un espectro de longitudes de ondas y con un ángulo fijo de incidencia [32].

#### 2.3.7.1. *Principio Físico*

Las ondas electromagnéticas son compuestas por campos eléctricos y magnéticos oscilantes y perpendiculares entre sí, éstos a su vez son perpendiculares a la dirección de propagación de la onda. Para la elipsometría solo se tomará en cuenta el campo eléctrico. Si todos los fotones de un haz de luz tienen su campo eléctrico orientado en una misma dirección se dice que la luz está linealmente polarizada. Existen fuentes que emiten luz polarizada, y elementos ópticos que polarizan luz que no lo esté.

Si dos haces de luz con igual frecuencia y en fase (sus máximos coinciden) se mueven a lo largo de un mismo camino, un haz polarizado en una dirección y el otro

polarizado en la dirección perpendicular, su combinación da como resultado un haz de luz también linealmente polarizado (ver Figura 24 a). Si los dos haces no están en fase (no hay coincidencia en sus máximos) el haz resultante tendrá una polarización elíptica, como se muestra en la Figura 24 b.

En la elipsometría el fenómeno importante ocurre cuando la luz linealmente polarizada se refleja sobre una superficie y hay un cambio en las fases de ambas componentes (paralela ( $p$ ) y perpendicular ( $s$ ) al plano de incidencia, el cual es el plano que forman los haces incidente y reflejado, y que contiene la normal a la superficie reflectante). Cuando la incidencia de la luz no es normal a la superficie, generalmente el cambio de fase no es igual para ambas componentes, en consecuencia la luz resultante es elípticamente polarizada. La cantidad de polarización elíptica inducida depende de varios factores: propiedades ópticas del substrato, propiedades ópticas y espesor de la película delgada [31, 39]. La relación que conecta la amplitud y la fase de la luz incidente y reflejada desde una película delgada es la base de la elipsometría, y la expresión general de esta relación es:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad \text{Ec. 17}$$

donde  $r_p$  y  $r_s$  son los coeficientes de Fresnel de reflexión paralelo y perpendicular, respectivamente, al plano de incidencia. Estos coeficientes son función de los índices de refracción complejos y del ángulo de incidencia y refracción, mencionados en la sección 2.3.6.1, tanto del sistema ambiente-película como del sistema película-substrato.

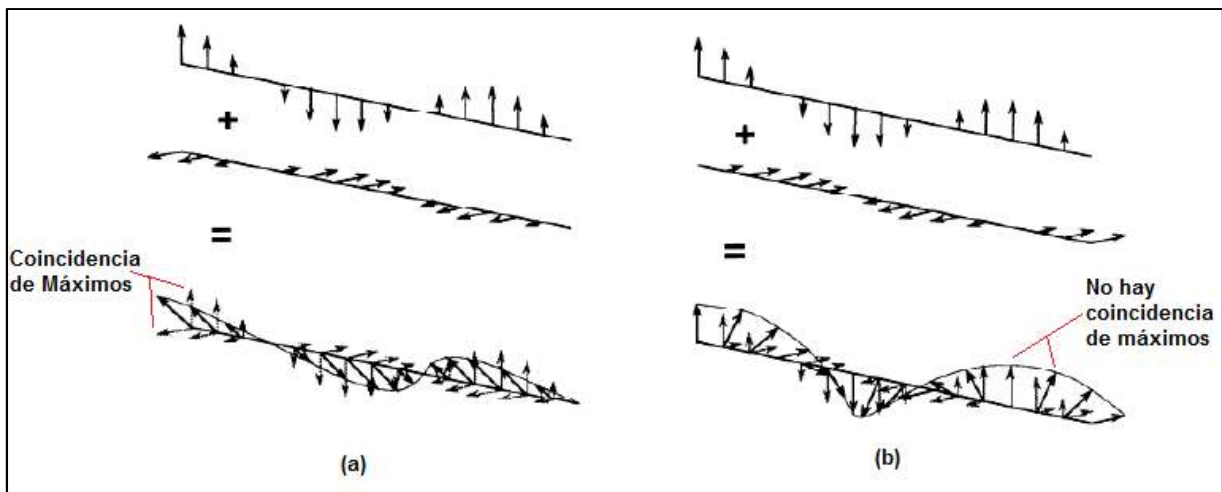


Figura 24. Polarización de la luz (a) Si dos haces linealmente polarizados están en fase el haz resultante es linealmente polarizado, (b) si los haces están desfasados el haz resultante será elípticamente polarizado[31].

### 2.3.7.2. Equipo

Los elipsómetros espectroscópicos operan en un intervalo UV-Visible-IR (200 – 1700 nm, equivalente a 0.73 – 6.21 eV). El funcionamiento básico sigue el siguiente procedimiento: Una fuente de luz, de un amplio espectro de longitudes de onda, emite un haz que pasa por un colimador y después por un polarizador para convertir la luz no polarizada en linealmente polarizada. Este haz incide sobre la superficie de la muestra (debidamente alineada) a un ángulo, generalmente entre 70 - 75°C, y es reflejado por las interfaces película – sustrato y ambiente – película. La luz al ser reflejada cambia su polarización de lineal a elíptica, y el cambio de polarización es detectado. Cuando las muestras son películas delgadas, se usan como sustrato materiales de propiedades ópticas conocidas.

Hay varios tipos de elipsómetros espectroscópicos: elipsómetro manual (*null*), elipsómetro con elemento analizador rotatorio, elipsómetro con analizador rotatorio y compensador, elipsómetro con compensador rotatorio y elipsómetro con modulación de fase [40]. Las principales diferencias son el intervalo de los parámetros medidos ( $\psi$  y  $\Delta$ ), el mínimo tiempo de medición, configuraciones para mediciones y dispositivos adicionales. Para efectos del presente trabajo, el equipo utilizado fue un elipsómetro con modulación de fase, por lo tanto el siguiente desarrollo será referente a este tipo de elipsómetro.

En un elipsómetro con modulación de fase, la luz reflejada pasa por un modulador fotoelástico (cambia su índice de refracción al aplicársele un esfuerzo monoaxial, material birrefringente), que induce un cambio modulado en la fase, por lo tanto la elipticidad de la polarización variará periódicamente en el tiempo. El modulador produce un retardo óptico periódico, expresado por la ecuación 18:

$$\delta(t) = \delta_0 + A_m \text{sen} \omega_m t \quad \text{Ec. 18}$$

donde  $A_m$  es la amplitud modulada,  $\omega_m$  es la frecuencia de modulación,  $\delta_0$  es el corrimiento de fase, la frecuencia de modulación es de 50 kHz. Adicionalmente, el modulador permite una alta rapidez de adquisición. Luego, la luz pasa por un polarizador-analizador que determina el estado de polarización. Posteriormente, la luz pasa a través de un monocromador, el cual dirige secuencialmente la luz por cada longitud de onda individual hacia el detector que mide la intensidad (ver Figura 25).

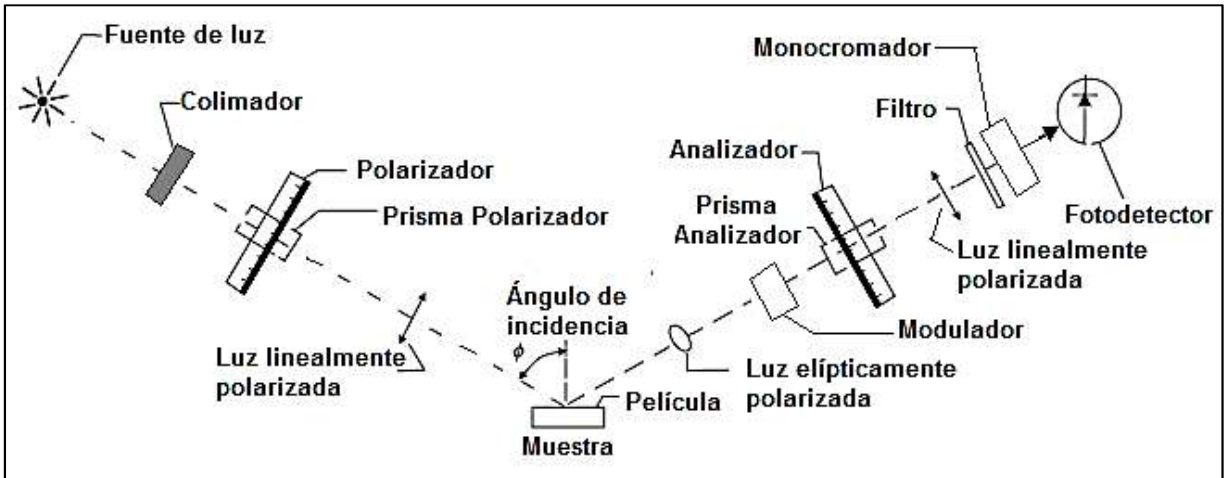


Figura 25. Esquema de elipsómetro espectroscópico con modulador fotoelástico.

La intensidad de la luz reflejada, para cada longitud de onda, es medida en función del tiempo, y la señal obtenida es compleja y contiene un número infinito de armónicos, aunque su frecuencia es  $\omega_m$ . Al aplicar una transformada de Fourier a la señal medida se puede obtener una expresión teórica para la intensidad de luz monocromática emergente de un conjunto de elementos ópticos, y toma la forma general [41]:

$$I(\lambda, t) = I \left[ I_0 + I_s \text{sen}(\delta_0 + A_m \text{sen} \omega_m t) + I_c \cos(\delta_0 + A_m \text{sen} \omega_m t) \right] \quad \text{Ec. 19}$$

Donde  $I$  es la constante de normalización,  $I_0$ ,  $I_s$  e  $I_c$  son los primeros armónicos de la transformada de Fourier, y que además son funciones de los ángulos del polarizador (P), modulador (M) y Analizador (A) respecto al plano de incidencia y a los ángulos elipsométricos  $\psi$  y  $\Delta$ . Las señales de los armónicos de primer y segundo orden de la transformada de Fourier,  $I_s$  e  $I_c$  respectivamente, son grabadas por el equipo. Para la configuración de  $M=0^\circ$  y  $A=+45^\circ$ , los términos  $I_0$ ,  $I_s$  e  $I_c$  se expresan como:  $I_0 = 1$ ,

$$I_s = \text{sen} 2\psi \text{sen} \Delta \quad \text{Ec. 20}$$

$$I_c = \text{sen} 2\psi \cos \Delta \quad \text{Ec. 21}$$

### 2.3.7.3. Procesamiento de datos

Los datos medidos directamente por elipsometría son los ángulos elipsométricos ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) o funciones de éstos ( $I_s$ ,  $I_c$ ), pero no son útiles por si solos. Se requiere el uso de un software que realiza iteraciones, siguiendo algoritmos, para ajustar modelos de dispersión, considerando aproximaciones concernientes a la naturaleza de la interacción de la luz con la

superficie. El resultado del ajuste es la estimación del espesor y de las propiedades ópticas de la película.

Las funciones  $I_s$  e  $I_c$  son apropiadas para determinar las propiedades ópticas y espesor de la película a partir de éstas, porque son continuas por ser funciones armónicas. La continuidad facilita el ajuste matemático, en comparación con los parámetros ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) que podrían resultar funciones discontinuas.

La calidad del ajuste es indicada por una figura de mérito denotada como  $\chi^2$ , la cual debe ser lo más cercana posible a cero, siempre y cuando los parámetros ( $n$ ,  $k$ ,  $E_g$ , espesor de películas, entre otros) ajustados tengan sentido. Está definida matemáticamente por la ecuación 22:

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - M_p} \sum_{i=1}^N \left[ (I_s^{\text{exp}} - I_s^{\text{teor}})_i^2 + (I_c^{\text{exp}} - I_c^{\text{teor}})_i^2 \right] \quad \text{Ec. 22}$$

donde,  $(I_s^{\text{teor}}, I_c^{\text{teor}})$ , son los pares calculados,  $(I_s^{\text{exp}}, I_c^{\text{exp}})$  son los pares medidos, y  $N$  es el número de datos, y  $M_p$  es el número de parámetros en el modelo.

Muchas veces las propiedades ópticas de las películas delgadas difieren de las del material en bulto, son fuertemente dependientes del proceso de depósito. Esto puede resultar una ventaja cuando se quiere monitorear y controlar un proceso de depósito. Sin embargo, esta sensibilidad de las funciones ópticas significa que el modelado se comienza teniendo solo una idea aproximada de las propiedades ópticas de la película delgada [42].

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

La preparación de las películas delgadas se llevó a cabo mediante la técnica de Magnetron Sputtering RF Reactivo.

Los depósitos se realizaron sobre dos tipos de sustratos: láminas de silicio (100) y vidrio, de dimensiones: 10.0 x 10.0 mm<sup>2</sup> y 10 x 25.0 mm<sup>2</sup>, respectivamente. Los sustratos fueron lavados secuencialmente con acetona, isopropanol y agua deionizada, sometidos a ultrasonido durante 20 min en cada solvente. Limpios los sustratos, se colocaron, adheridos con cinta de carbono, sobre un portasustratos con un sistema de calentamiento por irradiación de focos de 120 V, la temperatura que alcanza la superficie de los sustratos fue previamente calibrada con presión de vacío de 5 x 10<sup>-6</sup> Torr mediante la relación entre el voltaje aplicado a los focos y la medición de temperatura de la superficie de los sustratos realizada con un termopar tipo K. La configuración geométrica del blanco y el portasustratos fue planar vertical, y la distancia entre ambos fue de 5 cm. En la Figura 26 se muestra el equipo.

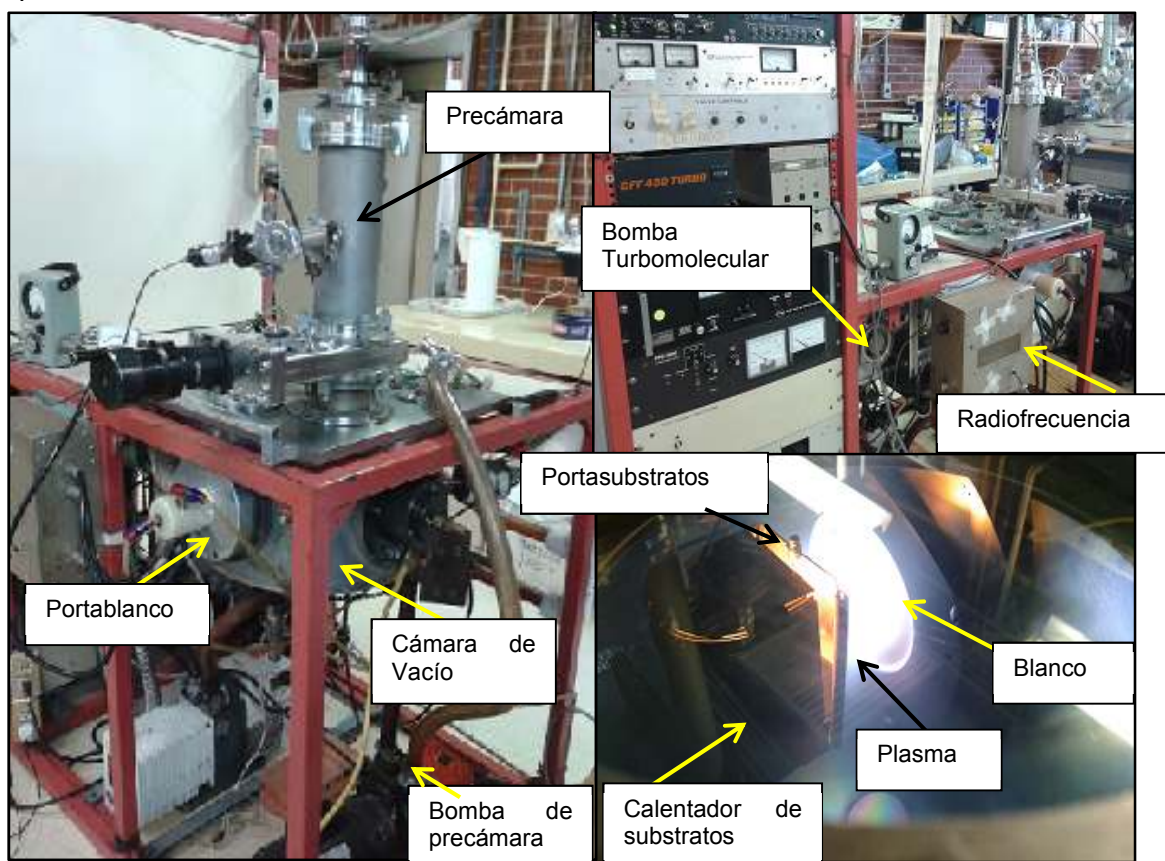


Figura 26. Sistema de depósito por Magnetron Sputtering RF reactivo.

Las condiciones de depósito para la obtención de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron: Potencia 120 W (RF), blanco de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza 99.99% at.) de 4 pulgadas de diámetro, temperatura y tiempo de precalentamiento del sustrato 150°C y 30 min, presión de cámara 5x10<sup>-6</sup> Torr, presión de atmósfera reactiva 30-35 mTorr, flujo de gases 2 sccm de argón y 8 sccm de oxígeno, y tiempo de depósito fue de 10 min. Estas condiciones fueron obtenidas después de realizar depósitos en función de la temperatura: 25, 150, 200 y 250°C, y de la potencia con valores de: 120, 140, 160, 180 y 200 W. También, mediante depósitos previos, se seleccionaron las condiciones de proporción entre flujos volumétricos de gases y presión de trabajo, los factores que permitieron establecer las mencionadas condiciones fueron: estequiometría de las películas, mínimo flujo volumétrico medido por el equipo pertinente, estabilidad del plasma.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DEPOSITADAS

Las películas depositadas sobre silicio en las cuales se hizo un escalón se utilizaron para medir el espesor utilizando un perfilómetro mecánico marca Veeco modelo Dektak 150.

La verificación del estado de oxidación del bismuto en las películas se realizó un análisis químico superficial mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* XPS) con un sistema de alto vacío marca VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector y analizador CLAM4 MCD, fuente de rayos X de Al K <sub>$\alpha$</sub>  (h $\nu$ = 1486.6eV) a 4.2 A, con una presión de 3.75x10<sup>-9</sup> Torr. El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante E<sub>0</sub> = 50 eV para obtener la composición elemental y E<sub>0</sub> = 20 eV para espectros de alta resolución.

La morfología de la superficie de las películas depositadas sobre silicio se observó utilizando un MEB marca JEOL modelo 7600F, y con voltaje de aceleración de 5 kV. Los aumentos fueron de 25,000; 50,000 y 100,000X.

Para identificar las posibles fases del óxido presentes se procedió a analizar las películas mediante DRX de haz rasante con un difractómetro marca Siemens modelo D5000, longitud de onda Cu-K $\alpha$  1.5406 Å. Las fichas utilizadas para la identificación de fases fueron: JCPDS 85-1331 (Bi), 52-1007 ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 78-1793 ( $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 76-1730 ( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 45-1344 ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 41-1111 (silicio).

Con los patrones de difracción se determinó el tamaño de cristal, mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 23) donde  $\beta$  es el tamaño de cristal, K es el factor de forma



del cristal (0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada para la difracción, FWHM es el ancho en la altura media del pico en radianes, y  $\theta$  es la posición del pico.

$$\beta = \frac{K\lambda}{FWHM(rad)\cos\theta} \quad \text{Ec. 23}$$

Para aplicación de esta ecuación es supuesto que el ancho de los picos de los patrones de difracción es debido únicamente al tamaño del cristal, se desprecian los defectos del cristal y esfuerzos residuales [43].

Las películas analizadas por DRX también fueron evaluadas a través de espectrofotometría Raman para corroborar la identificación de fases, utilizando el equipo de microRaman marca Horiba Jobin Yvon, el cual se encuentra en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y las mediciones fueron realizadas con la colaboración del Dr. Edgar Enrique Camps Carvajal. Las condiciones de medición fueron: láser de longitud de onda 532.07 nm y lente de 100X, en un intervalo de corrimiento Raman de 70 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros fueron comparados con los reportados para las diferentes fases en la literatura.

Una vez que se confirmó que todo el bismuto presente estaba oxidado en el estado trivalente y que la única fase presente en las películas era la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , se procedió a realizar mediciones para la determinación de sus propiedades ópticas. Se midió la transmitancia con un espectrómetro UV-Vis marca Unicam modelo UV300, en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 1100 nm. Posteriormente se procesaron los espectros medidos para obtener los espectros de absorción en función de energía. Las ecuaciones utilizadas son expuestas en la sección 2.3.6.1.

Además, se utilizó la técnica de elipsometría espectroscópica para estimar las propiedades ópticas de las películas; se midieron las funciones de los cambios de fase y amplitud ( $I_s, I_c$ ) de la luz polarizada reflejada, con el elipsómetro de fase modulada marca Horiba Jobin Yvon, en el intervalo espectral 1.5 a 5 eV con un paso de 0.025 eV y a un ángulo de incidencia de 70°. Los datos obtenidos fueron procesados mediante el modelo de dispersión de Tauc-Lorentz desarrollado por Jellison y Modine [42]. Este modelo une la propuesta de Lorentz de considerar el comportamiento de los electrones ligados a los núcleos como un oscilador armónico, y la determinación de densidad de estados de Tauc para determinar el término imaginario de la constante dieléctrica ( $\epsilon_2$ ) [42]. El modelo se expresa matemáticamente suponiendo un solo oscilador mediante las ecuaciones 24 y 25:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_oC(E - E_g)^2}{[(E^2 - E_o^2) + C^2E^2]} \frac{1}{E} & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad \text{Ec. 24}$$

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad \text{Ec. 25}$$

donde,  $\varepsilon_2$  es la parte imaginaria de la función dieléctrica,  $\varepsilon_1$  es la parte real y es determinada a partir de  $\varepsilon_2$  usando la integración de Kramers-Kronig,  $E$  es la energía del fotón;  $A$  es el factor relacionado a la amplitud del pico de absorción, depende la densidad de la película, generalmente su valor está entre 10 y 200 eV;  $C$  es el término que define el ancho del pico de absorción, es un coeficiente de amortiguamiento relacionado al ancho de la altura media (*Full Width at Half maximum FWHM*) del pico, y puede ser relacionado al grado de desorden en el material, su valor es generalmente de 0 – 10 eV;  $E_g$  es la brecha óptica;  $E_o$  es la energía en el centro del pico de absorción, que corresponde a la energía de la máxima probabilidad de transición, siempre es mayor que  $E_g$ ;  $\varepsilon_\infty$  es la constante dieléctrica a altas frecuencias;  $P$  es la parte principal de la integral de Cauchy.  $E$ ,  $A$ ,  $E_o$ ,  $C$  y  $E_g$  tienen como unidad eV.

El sistema considerado para el modelo constó de tres capas: Si/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Porosidad, para esta última capa se fijó que el 50% del volumen fuera ocupado por la película y el otro 50% por poros, así se simuló la rugosidad superficial de las películas. En la Figura 27 se muestra un esquema de las capas usadas en el modelo.



Figura 27. Esquema de capas utilizadas para el ajuste de los datos obtenidos por elipsometría espectroscópica para las películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Evaluadas las propiedades mencionadas en la sección anterior, se procedió a realizar los tratamientos térmicos en un horno eléctrico, fabricado por la empresa Kintel S.A. con un controlador de temperatura marca Autonics modelo TZN4S. En la Figura 28 se muestra el equipo. Las propiedades de las películas tratadas térmicamente en el horno fueron evaluadas *ex situ*.

Los tratamientos térmicos se realizaron según el siguiente procedimiento: Se calentó la mufla hasta la temperatura deseada (120, 150, 180, 210, 225, 240, 270, 300, 330, 360, 400, 500°C), una vez estabilizada la temperatura se introdujo una muestra por temperatura, exceptuando una película depositada sobre vidrio para evaluación de transmitancia que fue sometida a recocidos secuenciales a las temperaturas mencionadas. Para las películas con tratamientos individuales y la película con tratamientos secuenciales no se controló la tasa de calentamiento y se mantuvieron a la temperatura establecida durante 30 min, transcurrido el tiempo se apagaron las resistencias de calentamiento y las muestras se enfriaron con el horno, por esta razón se consideran estos tratamientos térmicos como recocidos. Cuando el indicador de temperatura indicaba aproximadamente 25°C se retiraban las muestras para su posterior evaluación.



Figura 28. Horno eléctrico donde se realizaron los tratamientos térmicos de películas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sobre sustratos de silicio y vidrio para su posterior caracterización.

### 3.4. CARACTERIZACIÓN *EX SITU*

Las películas sobre silicio recocidas fueron evaluadas mediante las técnicas: MEB, DRX con haz rasante, espectrofotometría Raman y elipsometría espectroscópica, las películas crecidas sobre vidrio recocidas fueron observadas cualitativamente, y la película con tratamientos secuenciales fue evaluada por espectrometría de absorbancia en UV-Visible. Estas pruebas fueron llevadas a cabo con los equipos y parámetros mencionados en la sección 3.2.

Respecto a la determinación de las propiedades ópticas de estas películas mediante elipsometría espectroscópica, el sistema de tres capas fue igual al de las películas depositadas en el caso de que se identificara una sola fase del óxido. El modelo de capas varió para aquellas películas en las que se identificó mezcla de fases (e.g. en la película tratada a 240°C se identificaron las fases  $\delta$  y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); las tres capas estaban conformadas de la siguiente manera: Si/Película de mezcla de Fases/rugosidad donde la rugosidad se modeló como una combinación fija de 50% en volumen de la fase de mayor proporción y el 50% restante de poros. En el caso de las películas que mostraron mezcla de fases después de los tratamientos térmicos, la proporción volumétrica entre las fases era un parámetro de ajuste, junto con los parámetros involucrados en las ecuaciones 23 y 24. En la Figura 29 se muestra un esquema de la configuración de las capas para el ajuste de los datos obtenidos de las películas con mezclas de fases.



Figura 29. Esquema de capas utilizadas para el ajuste de los datos obtenidos por elipsometría espectroscópica para las películas que presentaron mezcla de fases.

En algunos casos, para obtener mejores ajustes se requirió el uso de dos osciladores en la fórmula de dispersión de Tauc-Lorentz, matemáticamente se expresa convirtiendo a las ecuaciones 23 y 24 en sumatorias.

### 3.5. CARACTERIZACIÓN *IN SITU*

Las películas utilizadas para estos tratamientos fueron depositadas bajo las condiciones descritas en la sección 3.1 pero sobre sustratos de silicio de 7 x 7 mm<sup>2</sup>. Para caracterizar las películas mediante espectrofotometría Raman durante los tratamientos térmicos se utilizó una cámara de calentamiento y enfriamiento controlado marca Linkam modelo TS1200, la cual posee una tapa con un orificio central con protección de un disco de cuarzo que permite la transmisión del láser del espectrofotómetro. El espectrofotómetro Raman utilizado fue el descrito en la sección 3.2, con la variación del lente utilizado, en este caso fue el de 10X por tener el punto focal más distante que el de 100X de manera que se podía enfocar la película dentro del calentador con la presencia de la ventana cuarzo.

Se realizaron tratamientos térmicos con diferentes tasas de calentamiento, enfriamiento y tiempos de tratamiento térmico, a presión atmosférica y con presión reducida

de  $1.6 \times 10^{-2}$  Torr. Para la última condición de presión se conectó a la cámara de calentamiento una bomba mecánica y un medidor de presión, cuando se realizaron los tratamientos en aire se prescindió de la bomba mecánica. En la Figura 30 se muestra la configuración del sistema para la caracterización *in situ*. Los espectros fueron medidos para la mayoría de los tratamientos a los 5 min después alcanzar la temperatura deseada, y 15 min antes de finalizar en el caso de los tratamientos de 45 y 90 min.

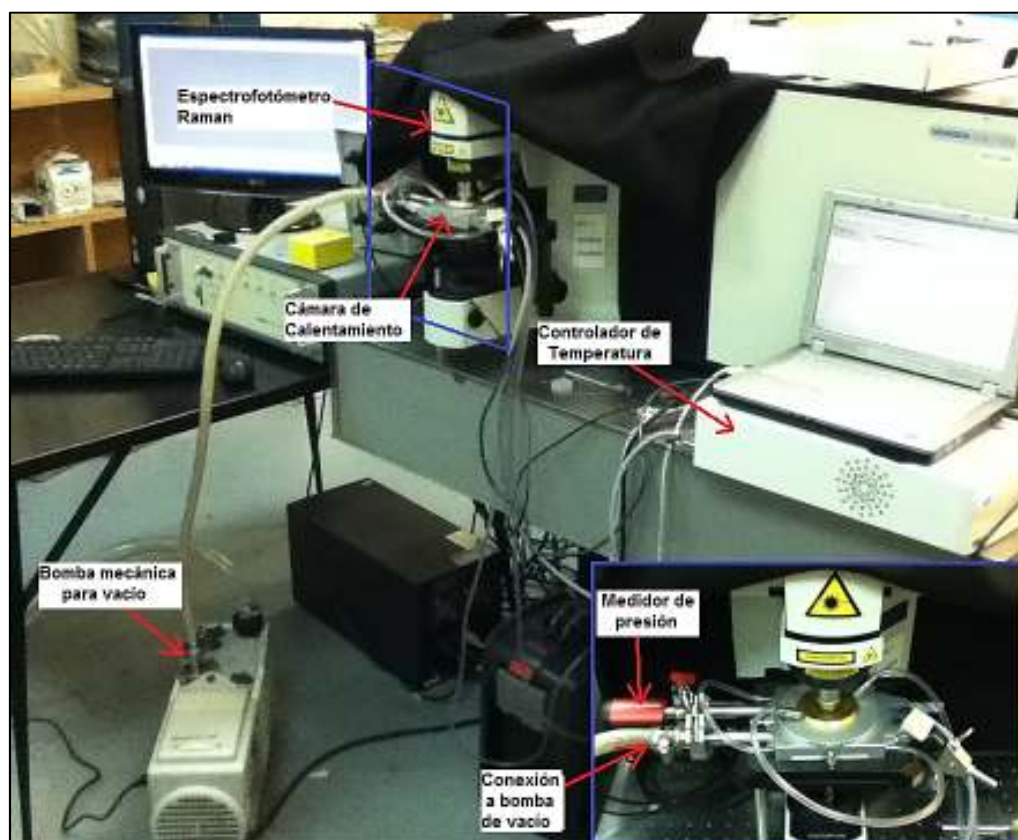


Figura 30. Sistema para medición de espectros Raman durante tratamientos térmicos.

La mayoría de los tratamientos térmicos con caracterización por espectrofotometría Raman *in situ* fueron escalonados. El tratamiento térmico escalonado se refiere a una serie de tratamientos consecutivos, con la siguiente secuencia: La muestra se calentó hasta una primera temperatura de tratamiento, se mantuvo a esa temperatura durante un tiempo establecido durante el cual se adquiría uno o varios espectros Raman dependiendo de la duración del tratamiento a la primera temperatura, posteriormente se continuó el calentamiento hasta la segunda temperatura de tratamiento, la muestra se mantenía a esa temperatura durante el tiempo establecido durante el cual se medían los espectros, y así se procedió sucesivamente hasta alcanzar la máxima temperatura programada. El enfriamiento

se realizó con una tasa controlada o rápidamente con la tasa que permitía el sistema de refrigeración de la cámara de calentamiento, esa tasa de enfriamiento a presión atmosférica fue de aproximadamente 50°C/min y a baja presión alrededor de 10°C/min.

### **3.6. ALMACENAMIENTO**

Una de las películas crecidas sobre silicio fue almacenada en condiciones atmosféricas estándares: Temperatura 25°C y presión atmosférica (760 Torr). La estructura de esta muestra fue evaluada periódicamente durante trece meses mediante DRX con el equipo y parámetros descritos en la sección 3.2.

## 4. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las evaluaciones realizadas a las películas con tratamientos térmicos, tanto *ex situ* como *in situ*, y de la película almacenada en tiempo.

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS SIN TRATAMIENTOS TÉRMICOS

El espesor de las películas, medido por perfilometría mecánica, fue de  $495 \pm 42$  nm.

Los espectros de XPS de baja y alta resolución (orbitales Bi4f), se muestran en la Figura 31. Los picos correspondientes a los orbitales Bi4f 7/2 y 5/2 están ubicados alrededor de las posiciones 157.82 y 163.13 eV, respectivamente, valores muy cercanos a los reportados por Teterin *et al.*[44] los cuales son 158.6 y 163.9 eV. La forma gaussiana de los picos indica que probablemente la mayoría del bismuto está en estado de oxidación; trivalente.

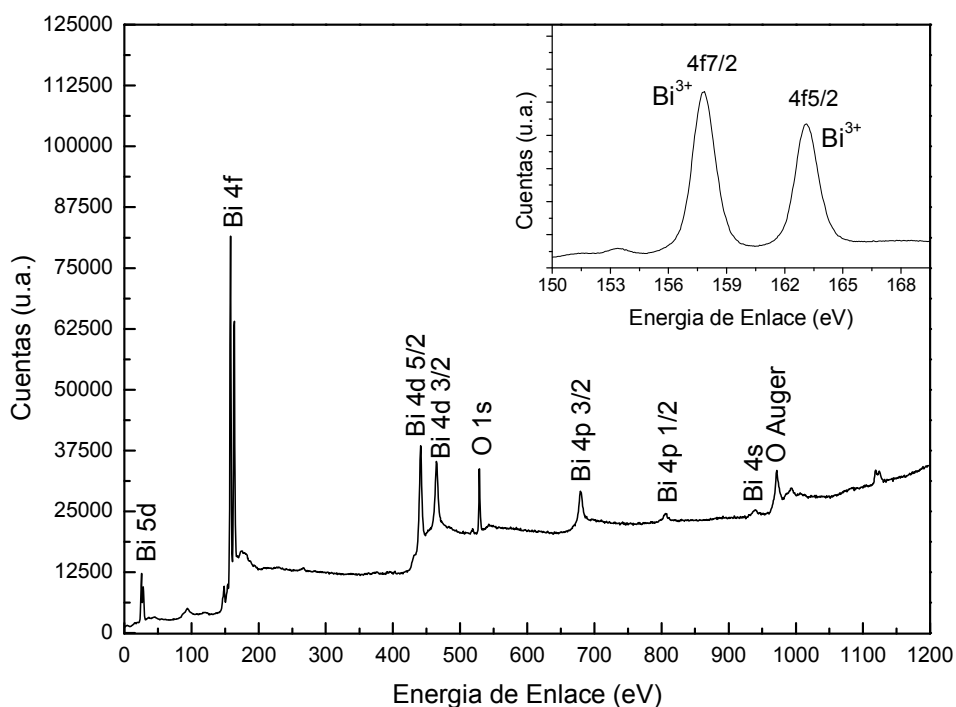


Figura 31. Espectro XPS de una película de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como depositada, y espectro de alta resolución de orbitales Bi4f. La forma gaussiana de los picos del espectro de alta resolución sugieren que el Bi presente en la película está oxidado.

La composición de las películas y la relación estequiométrica de Bi y oxígeno determinada a partir de este análisis se muestra en la Tabla 7. La relación entre el porcentaje

atómico de Bi y de oxígeno para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es de 40%/60%, pero la obtenida experimentalmente es 41%/58%. El error en la determinación de la composición superficial ofrecida por el equipo de XPS es de  $\pm 3\%$  atómico. Considerando la incertidumbre, se puede decir que los porcentajes atómicos de los elementos que componen la película se encuentran dentro de los intervalos de la composición teórica.

Tabla 7. Composición y relación estequiométrica de las películas depositadas.

Elementos	Porcentaje Atómico (% at.)
Bi	$41.0 \pm 3.0$
O	$58.1 \pm 3.0$
Relación Bi/O	0.71

El patrón de DRX característico de las películas sin tratamientos térmicos se muestra en la Figura 32 junto con el patrón de polvos para la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (JCPDS 52-1007). Se observa la coincidencia de los picos ambos patrones en el intervalo de  $2\theta$  de 20 a 60°, aunque con un corrimiento hacia la derecha en aproximadamente 0.12° que podría deberse a esfuerzos residuales originados en las películas durante el depósito por el área limitada sobre la cual se acomodan los átomos que conforman la película.

La concordancia de picos sugiere que la única fase presente en la película es  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . También se puede decir que la película es policristalina porque los cuatro primeros picos corresponden a diferentes familias de planos. Aunque, se puede ver que las intensidades relativas de los picos del difractograma no se correspondieron perfectamente con las del patrón de polvos, esto sugiere que existe una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [111].

Los demás resultados de la caracterización de las películas sin tratamientos térmicos (como depositadas) serán presentados junto con los correspondientes a las películas tratadas térmicamente, porque son la referencia para la observación de cambios.



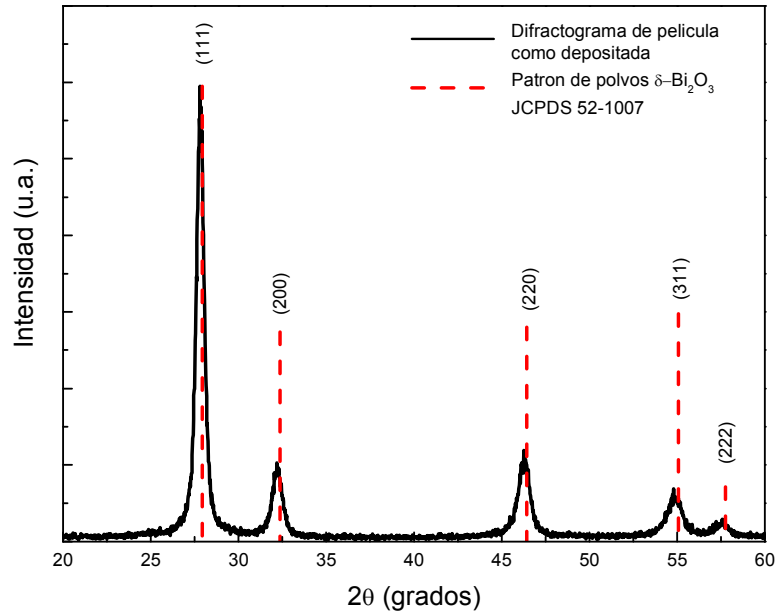


Figura 32. Patrón de DRX de película crecida y picos referenciales del patrón de polvos de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

## 4.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS CON CARACTERIZACIÓN *EX SITU*

### 4.2.1. Observaciones cualitativas

Las películas crecidas sobre silicio mantuvieron igual aspecto después de los tratamientos térmicos, excepto las recocidas a 400 y 500°C las cuales se mostraban heterogéneas, macroscópicamente se distinguían en la superficie regiones en forma de círculos de diámetros iguales o menores a 1 mm con diferente coloración al resto de la película, distribuidos aleatoriamente en todo el área.

Respecto a las películas depositadas sobre vidrio, se observaron cambios en la coloración, los cuales se muestran en la Figura 33; también se muestra la coloración final de la película sometida a recocidos sucesivos. Las películas sin tratamiento térmico presentaban color marrón, este color se mantuvo en las películas recocidas a 120 - 240°C, las tratadas a 270 - 360°C cambiaron su coloración a amarillo, y las películas recocidas a 400 y 500°C presentaron coloración amarilla y regiones blanquecinas de forma, tamaño y distribución similar a la descrita en las películas de silicio tratadas a iguales temperaturas.

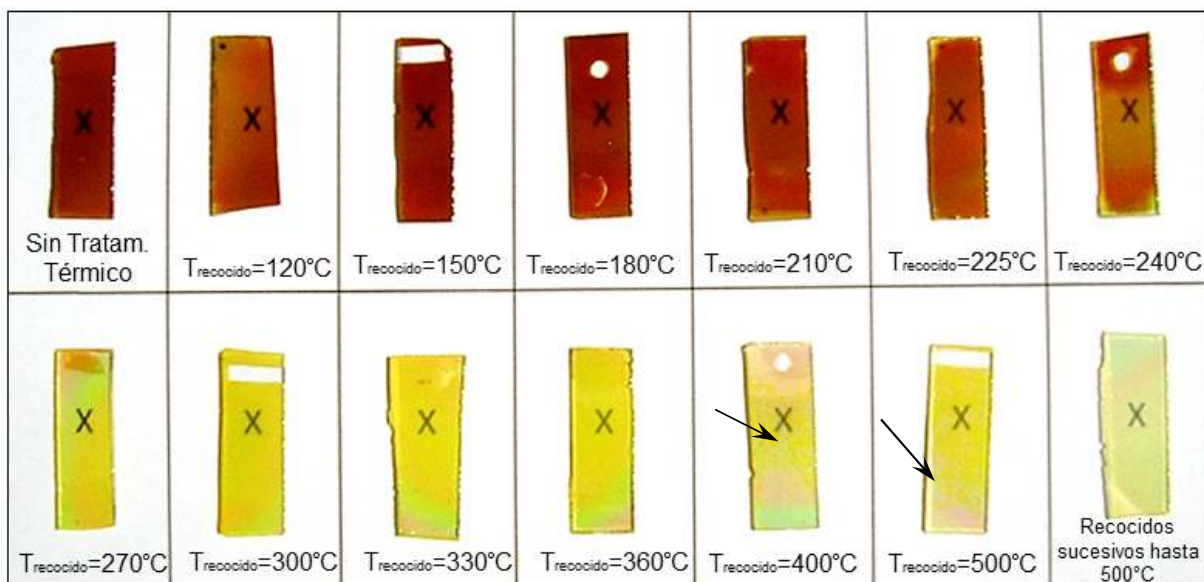


Figura 33. Coloración de películas de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  depositadas sobre vidrio sin y con recocidos individuales, y coloración final de película depositada sobre vidrio sometida a recocidos alternados con mediciones de transmitancia. Las flechas indican las zonas blanquecinas en las películas recocidas a 400 y 500°C. Las "X" fueron usadas como marcas de fondo para hacer notar la transparencia de las películas.

#### 4.2.2. Evaluación de Morfología mediante MEB

En la Figura 34 se muestra la morfología de la superficie de las películas crecidas sobre silicio sin tratamiento térmico, y después de los recocidos a 210, 270, 330 y 500°C. Se observó que la morfología se mantuvo con la temperatura exceptuando la película tratada a 500°C.

En la Figura 34 e y f se muestra la morfología de dos zonas de la película tratada a la mayor temperatura; se puede observar que la morfología es diferente en ambas zonas, y en la primera se pueden divisar grietas en la película.

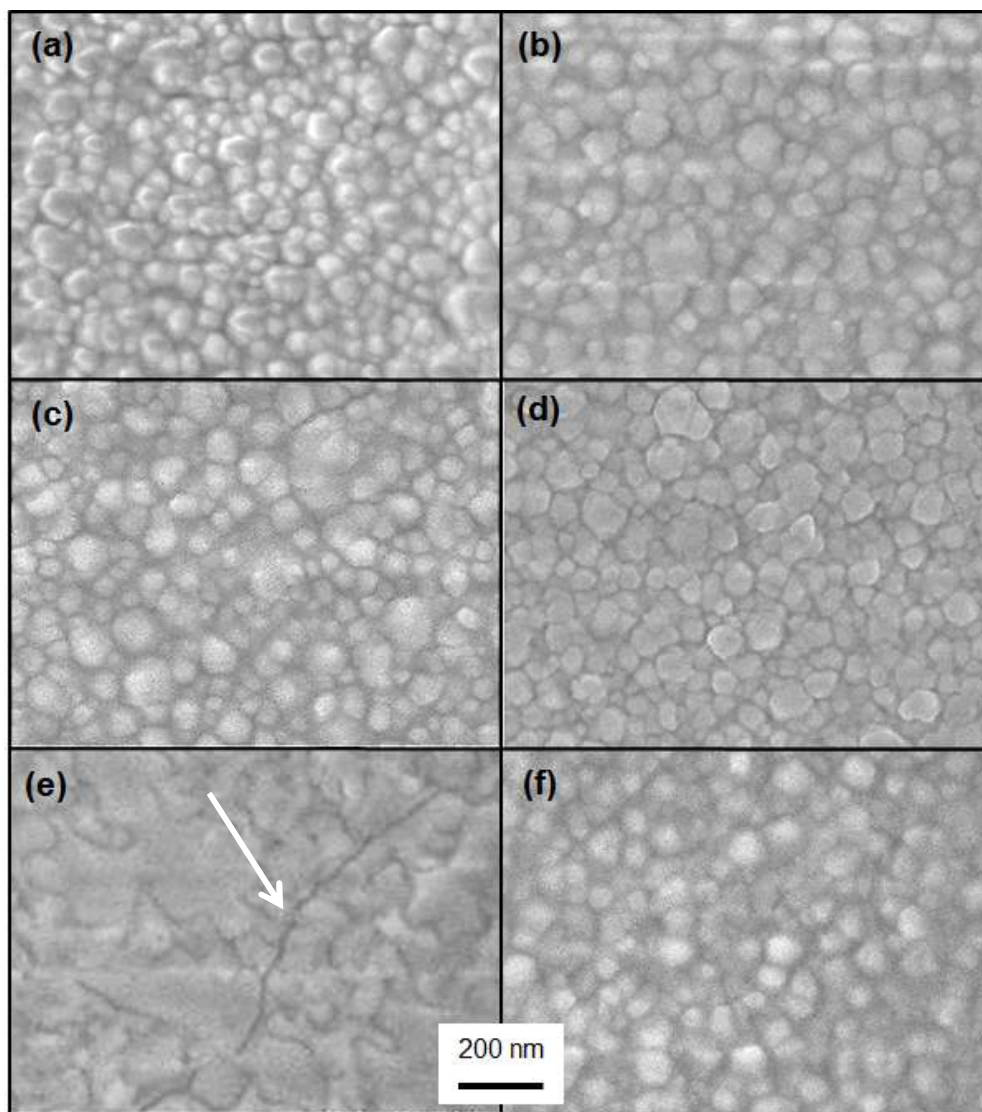


Figura 34. Micrografías de la superficie de las películas (a) Sin tratamiento térmico, y después de recocidos a (b) 210°C, (c) 270°C, (d) 330°C, (e) 500°C en Zona 1, y (f) 500°C en Zona 2. Obsérvese en (e) el agrietamiento (indicado por flecha blanca) y cambio en la morfología en una zona de la película después de ser tratada térmicamente a 500°C. Aumento X 100,000.

#### 4.2.3. Estructura Cristalina mediante DRX con haz rasante

En la Figura 35 se muestran los patrones de DRX obtenidos de una película sin tratamiento térmico, como referencia, y después de recocidas. Los patrones de difracción de las películas recocidas muestran que la estructura de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue estable hasta 225°C. Por encima de esta temperatura se inició la transformación de ésta a la fase tetragonal  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cualitativamente se observó que la proporción de esta fase en la mezcla aumentó con la temperatura, de 240 a 270°C, y la transformación fue total a 300°C. La nueva fase se mantuvo estable hasta 360°C y a mayores temperaturas ocurrió una segunda

transformación a la fase BCC  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y aparentemente hubo reducción del óxido en Bi a 500°C.

Adicionalmente, se puede decir que hay una estrecha similitud en la posición de los picos más intensos de las fases  $\delta$  y  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  cuyas posiciones respectivas en  $2\theta$  son 27.940 y 27.945°, y de las fases  $\gamma$  y  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  posicionados en  $2\theta$  en 27.477 y 27.455°, respectivamente. Estas posiciones son reportadas para la longitud de onda  $\text{CuK}\alpha$ . Para la identificación de fases se observaron las demás reflexiones que no fueran de la misma familia de planos correspondientes a las más intensas.

En el caso de las películas recocidas a 240 y 270°C se realizaron deconvoluciones de los picos no simétricos por aparente desdoblamiento, y los centros de las curvas resultantes se compararon con las fichas JCPDS 52-1007 ( $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y 78-1793 ( $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) para la identificación de las fases presentes. Específicamente, en el caso de la película recocida a 270°C se observó que el pico más intenso no es simétrico, al hacer la deconvolución de éste resultaron dos curvas, una que coincidió con la posición para la reflexión más intensa de las fases  $\delta$  y  $\beta$ . No obstante, la otra curva no coincidió con ninguna de las reflexiones reportadas para las mencionadas fases, esto puede explicarse con la probable distorsión del retículo cristalino del remanente de fase  $\delta$ , debida por la coexistencia con la fase  $\beta$  que se encuentra en mayor proporción.

Respecto a las películas recocidas a 400 y 500°C se observa la coincidencia, no solo de los picos más intensos, sino también de varias reflexiones reportadas para las fases  $\gamma$  y  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en las fichas JCPDS 45-1344 y 76-1730, respectivamente. Sin embargo, la fase BCC  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tiene una reflexión que no coincide con ninguna de otra fase estequiométrica del óxido y su posición en  $2\theta$  es 30.124° y corresponde al plano (222); también se observó la coincidencia de las posiciones de casi todos los picos presentes en los patrones con las reportadas en la ficha JCPDS 45-1344; ambos aspectos permitieron su identificación. Adicionalmente, se observó el corrimiento de las posiciones de los picos respecto a las posiciones reportadas, el cual puede ser causado por esfuerzos residuales generados por el cambio de volumen de las celdas, que conforman la red cristalina, por la transformación de fases.

En el patrón de DRX de la película recocida a 500°C, se observó la presencia de un pico alrededor de 38.2° en  $2\theta$ ; el bismuto metálico tiene una de sus señales más intensas posicionada en 38.135°, y no coincide con reflexiones de ninguno de los polimorfos del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , por esta razón se identificó como Bi metálico.

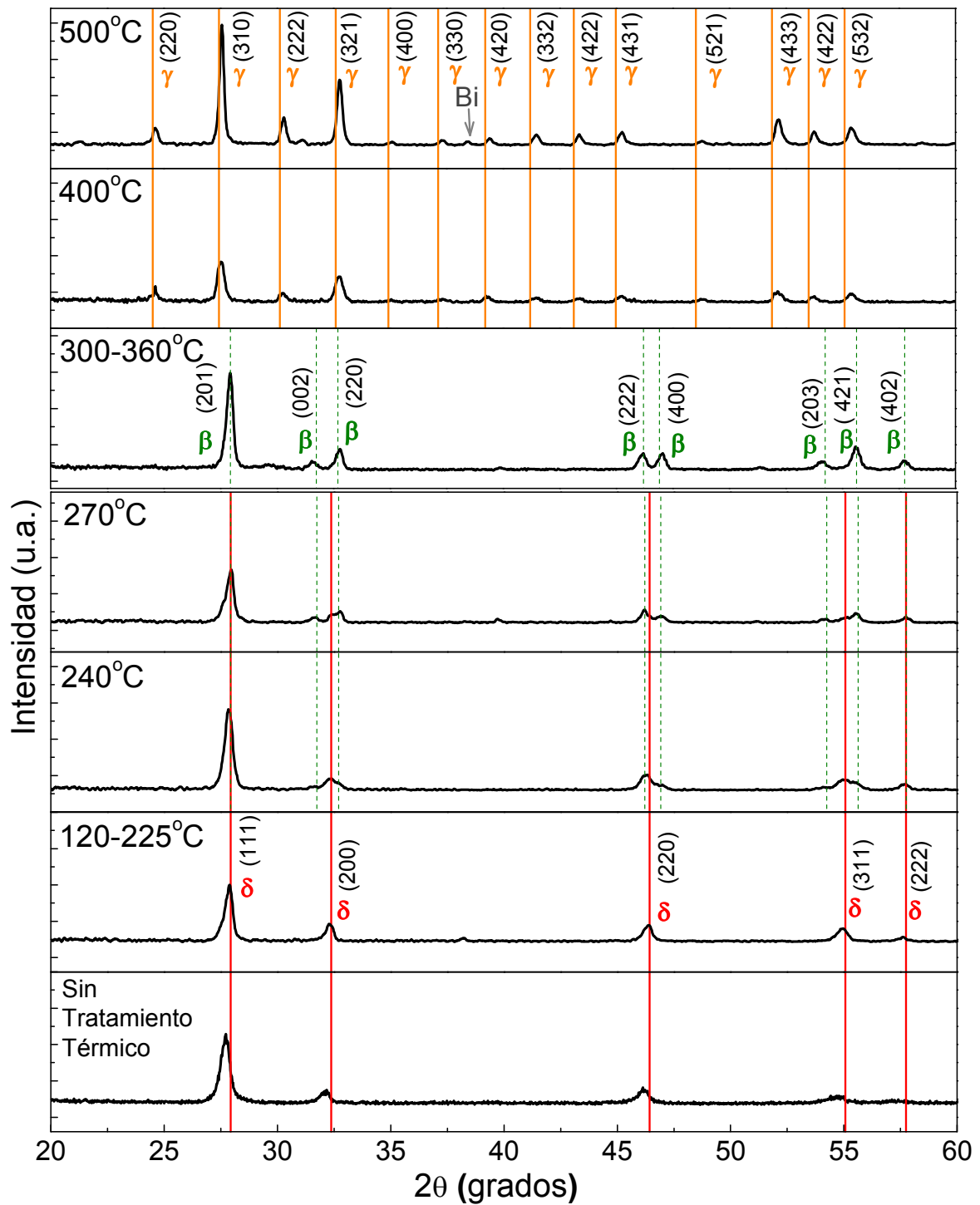


Figura 35. Patrones de difracción de rayos X de las películas tratadas térmicamente y sin tratamiento térmico (como se depositó). La fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se comenzó a transformar a partir de 240°C, una segunda transformación de fase ocurrió a 400°C.

En la Figura 36 se muestra el tamaño de cristal de las películas, sin tratamiento térmico y recocidas, calculado con la ecuación 22. El tamaño de cristal no varió

significativamente, los valores están entre 23.7 y 34.8 nm. El tamaño de cristal fue calculado a partir del pico más intenso de cada difractograma, es decir, los picos correspondientes a los planos: (111) de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la película sin tratamiento térmico y las recocidas a 120-240°C, (201) de la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las películas recocidas de 270-360°C, (310) de la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las películas recocidas a 400 y 500°C.

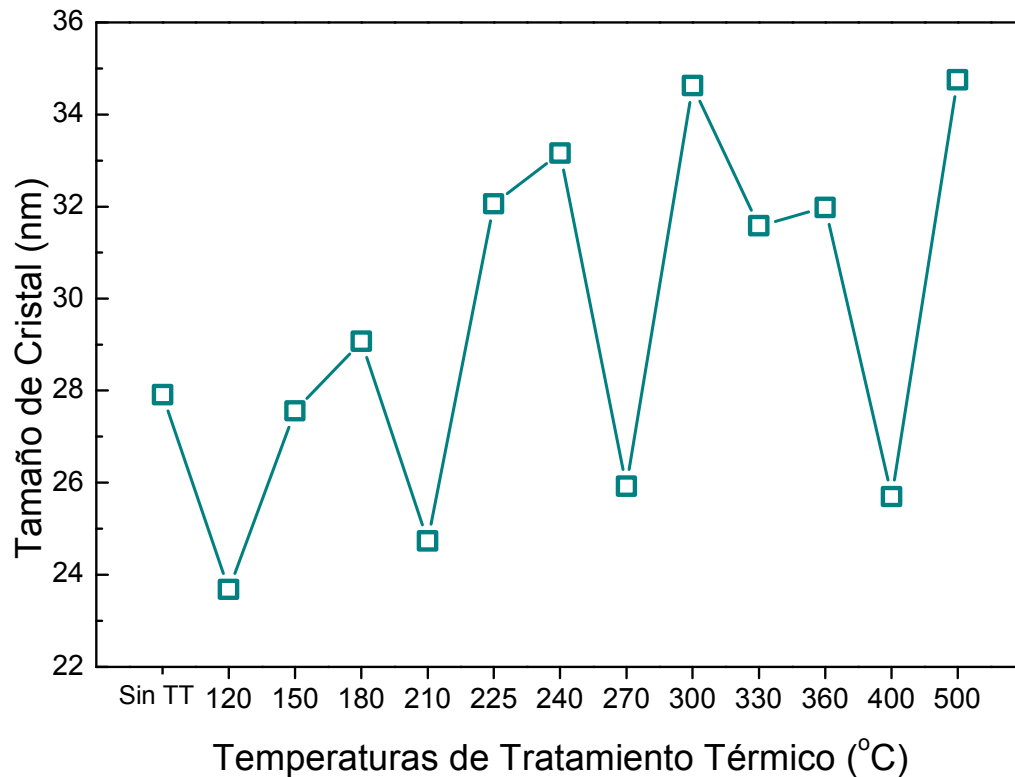


Figura 36. Tamaño de cristal de las películas sin tratamiento térmico (TT) y las películas recocidas. El tamaño de cristal tendió a incrementarse con la temperatura mientras no ocurría una transformación de fases.

#### 4.2.4. Estructura mediante Espectrofometría Raman

En la Figura 37 se muestran los espectros Raman de las películas sin tratamiento térmico y recocidas. La señal del sustrato (Si) se posiciona en 520.7 cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente y es la referencia para conocer la ubicación de las demás señales o bandas que aparezcan en los espectros adquiridos.

El espectro obtenido en la película no tratada térmicamente muestra una sola señal, esto es característico de fases con estructura de fluorita (grupo espacial Fm $\bar{3}$ m) por el fonón activo con simetría T<sub>2g</sub> [45]; esta simetría de modo activo se refiere a la oscilación simétrica

de dos átomos de oxígeno cercanos a un átomo de un metal (enlace O-M-O) [46]. La posición de la señal obtenida es aproximadamente  $620\text{ cm}^{-1}$ , similar a la reportada por Fan *et al.* [21] y Skorodumova *et al.* [19]. La señal es ancha debido al desorden intrínseco a la estructura desordenada de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , como indican Ermakova *et al.* [46].

Los espectros de las películas recocidas muestran que la fase FCC fue estable hasta  $225^\circ\text{C}$ . En  $240^\circ\text{C}$  inició la primera transformación de fase  $\delta\rightarrow\beta$ , dependiendo de la zona donde se tomara el espectro se obtenía el espectro característico de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , el de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , o el correspondiente a una estructura de transición o mezcla de fases.

El espectro de la fase tetragonal está conformado por tres señales alrededor de las posiciones  $125$ ,  $315$  y  $466\text{ cm}^{-1}$ , similares a las reportadas por el reporte de Hardcastle *et al.* [47]. A  $300^\circ\text{C}$  se completó la transformación a la fase  $\beta$ , y fue estable hasta  $360^\circ\text{C}$ , a mayores temperaturas se observó una segunda transformación.

Los espectros de  $400$  y  $500^\circ\text{C}$  (Zona 1) muestran una aparente fase BCC con los picos de máxima intensidad de las señales en  $123$ ,  $139$ ,  $259$ ,  $312$ ,  $372$ ,  $763\text{ cm}^{-1}$ , estas posiciones son muy cercanas a las reportadas por Venugopalan y Ramdas [48] para el  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  y Betsch y White [49] para el  $\text{Bi}_{15}\text{GaO}_{24}$ , ambos derivados del óxido de bismuto con estructura de silenita como la fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . En los espectros correspondientes a las películas recocidas a  $400$  y  $500^\circ\text{C}$  (Zona 1) se observó que la base de la señal del sustrato, ubicada en  $520.7\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, es más ancha y asimétrica; esto se podría explicar por el solapamiento de la señal del silicio y de la banda principal del espectro de la fase con estructura tipo silenita, la cual está entre  $525$  y  $550\text{ cm}^{-1}$ , según Betsch y White [49].

Además, en la película recocida a la mayor temperatura se obtuvieron diferentes espectros dependiendo de la región, el espectro medido en la Zona 2 tiene bandas en las posiciones  $83$ ,  $93$ ,  $101$ ,  $117$ ,  $139$ ,  $150$ ,  $183$ ,  $210$ ,  $279$ ,  $313$ ,  $410$ ,  $449\text{ cm}^{-1}$ , y coincide con las reportadas por Betsch y White [49] para la fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

La falta de exactitud en la coincidencia de las señales en los espectros de las películas recocidas a  $400$  y  $500^\circ\text{C}$  (Zona 1) podría ser causada por mezcla de fases probablemente de las fases  $\gamma$  y  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

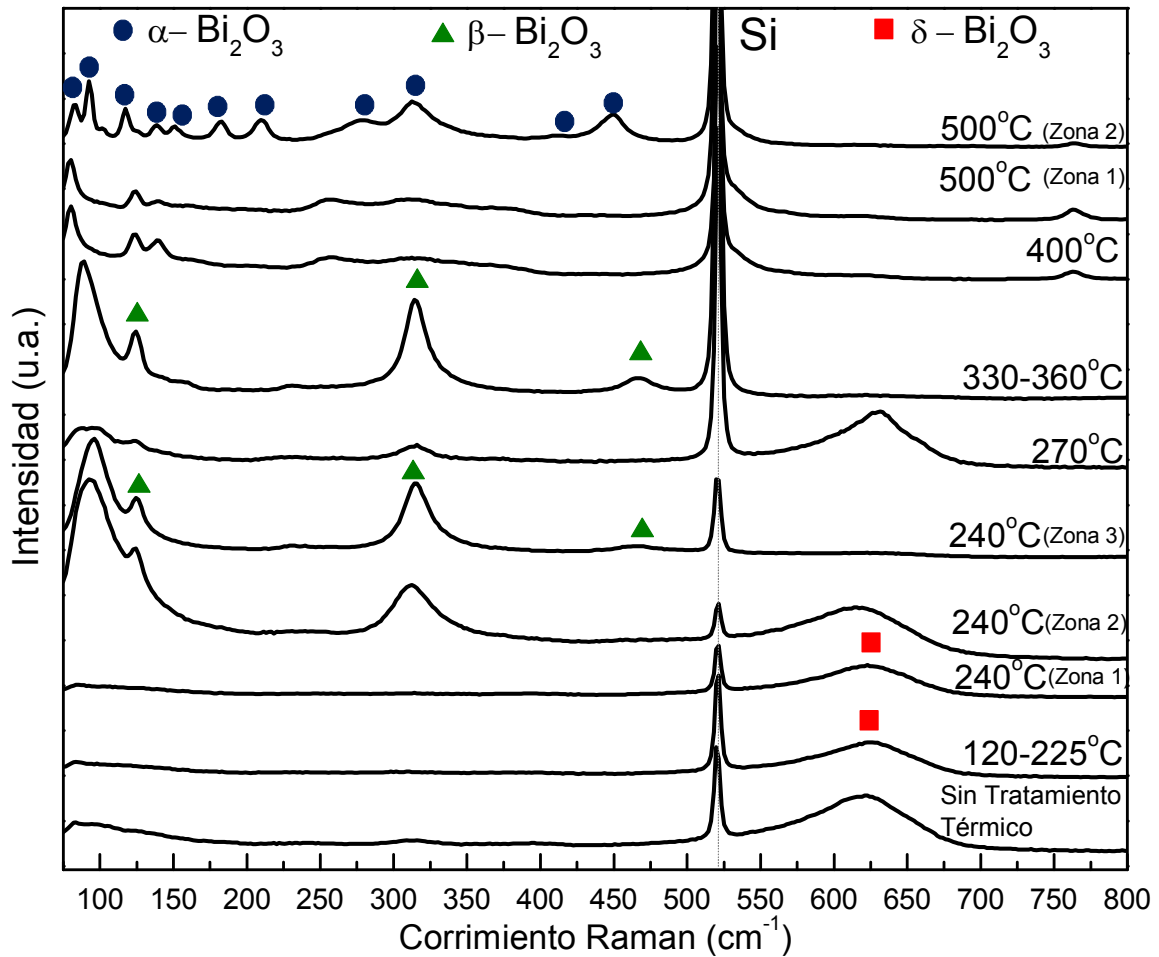


Figura 37. Espectros Raman de las películas tratadas térmicamente y sin tratamiento térmico (como se depositó). La fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se comenzó a transformar a partir de  $240^\circ\text{C}$ , una segunda transformación de fase ocurrió a  $400^\circ\text{C}$ .

En la Figura 38 se exponen imágenes con indicación de las zonas donde se obtuvieron diferentes espectros para las películas recocidas a  $240^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ . En las micrografías de la película recocida a  $240^\circ\text{C}$  se pueden observar delaminaciones.



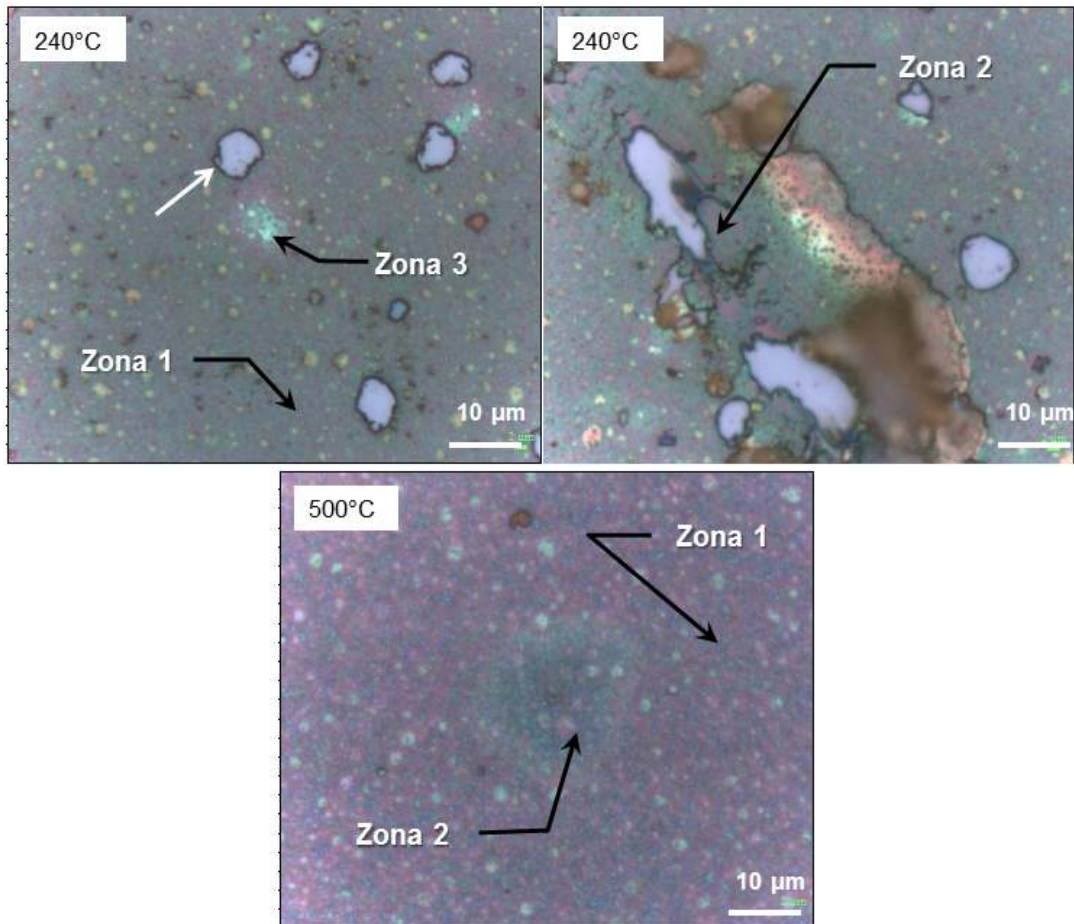


Figura 38. Diferentes zonas observadas con el microscopio óptico del espectrofotómetro Raman, en las cuales fueron obtenidos los espectros de las películas tratadas a 240 y 500°C. Con la flecha blanca se señala una región de delaminación de la película.

#### 4.2.5. Espectrometría de Absorción

La Figura 39 muestra las gráficas del coeficiente de absorción ( $\alpha'$ ) en función de la energía, obtenidas de las mediciones de transmitancia realizadas a una película crecida sobre vidrio sometida a recocidos a iguales temperaturas que las películas sobre silicio, pero alternados con la caracterización por espectrometría de absorción después de cada tratamiento. Puede observarse que hay bandas de interferencia en la zona de baja energía o región transparente, debidas a la reflexión de la luz en las interfaces aire-película y película-substrato, lo que dificulta estimar la brecha óptica. Por otro lado, si las curvas se agrupan por la similitud entre ellas y los diferentes intervalos de temperaturas de recocido: 120-225°C, 240°C, 270-360°C y 400-500°C; se puede decir que para las mayores energías de los

espectros adquiridos el  $\alpha'$  disminuyó con la temperatura, pero a energías menores a 2.6 eV las películas recocidas a 400-500°C tienen mayor  $\alpha'$  que las recocidas entre 270-360° C.

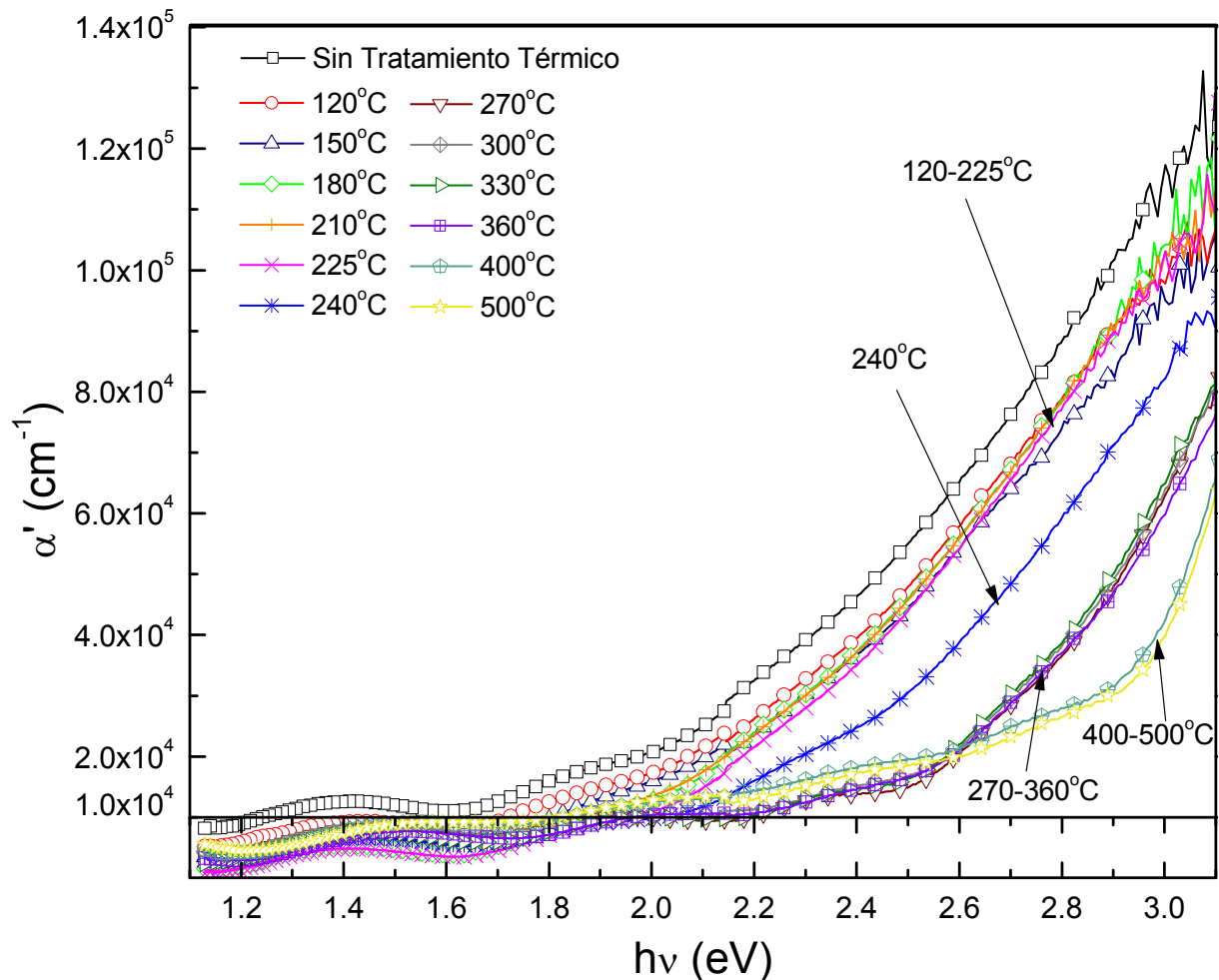


Figura 39. Coeficientes de absorción en función de energía de película sin y con tratamientos térmicos sucesivos (120-500°C). El  $\alpha'$  tiende a disminuir con la temperatura de recocido en la región de alta energía.

#### 4.2.6. Elipsometría Espectroscópica

Las propiedades ópticas de las películas se determinaron a partir del ajuste del modelo de dispersión de Tauc-Lorentz a los datos experimentales adquiridos por el equipo, los cuales fueron las funciones de la luz reflejada  $I_s$  e  $I_c$ , la calidad de éste fue indicada por la figura de mérito  $\chi^2$ . Se seleccionó este modelo por considerar la absorción de energía para las transiciones interbanda (brecha óptica  $E_g$ ), y por ser aplicable a semiconductores amorfos, en esta investigación las películas son nanocristalinas, lo cual implica que hay un

gran número de bordes de grano y defectos que permiten la aproximación de su comportamiento al de un material amorfo. Naciri *et al.* [50] proponen al modelo de Tauc-Lorentz como una buena opción para la estimación de las constantes ópticas de nanocristales de compuestos de los grupos II-VI, porque obtuvieron que los valores determinados mediante el mencionado modelo fueron muy similares a los obtenidos por el método de Puntos Críticos. Por otro lado, Fan *et al.* [51] adoptaron el método de dispersión de Tauc-Lorentz para la estimación de las propiedades ópticas de películas poli y nanocristalinas de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , y encontraron que los valores de brecha óptica determinados fueron muy similares a los obtenidos por espectroscopía de absorción.

En la Figura 40 se muestran los espectros experimentales junto con los ajustes teóricos pertenecientes a la película tratada a 150, los cuales tuvieron el menor  $\chi^2$  para las películas con una fase.

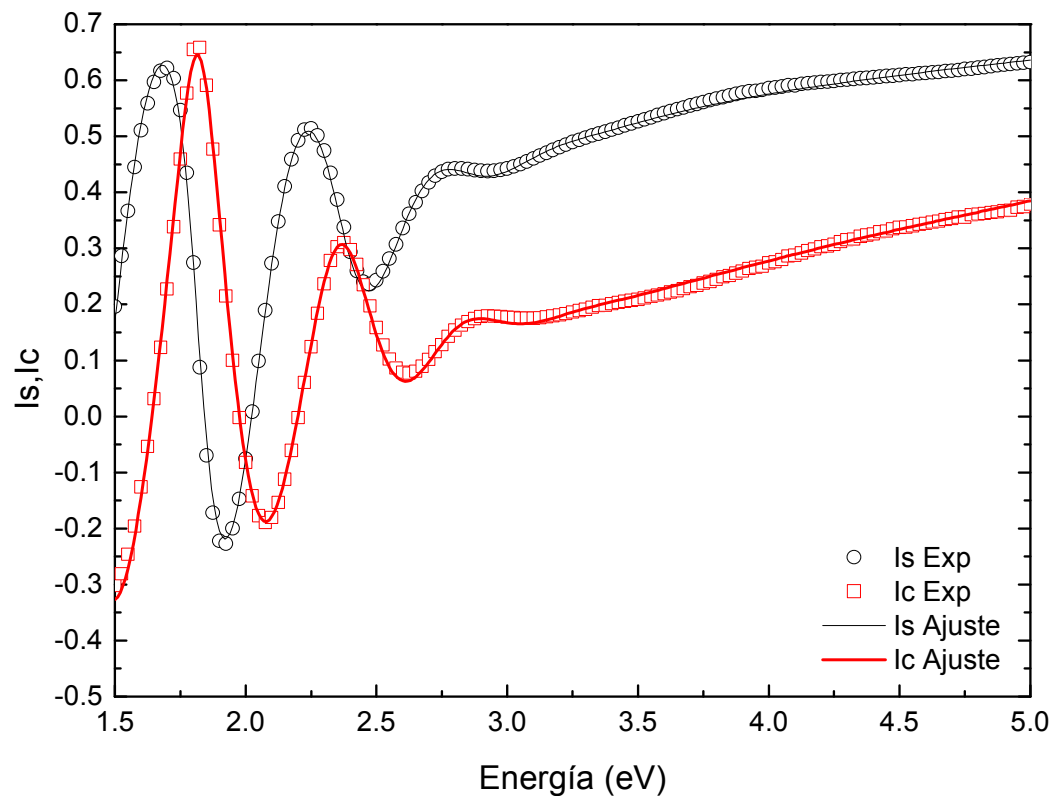


Figura 40. Ajuste de las funciones  $I_s$ ,  $I_c$  en función de la energía, para la película recocida a 150°C, con un  $\chi^2 = 0.63$ , el menor valor para las películas con una sola fase.

En la Figura 41 se muestran los espectros experimentales, con los respectivos ajustes teóricos, resultantes de las mediciones realizadas a la película recocida a 500°C, cuyos ajustes tuvieron el mayor  $\chi^2$  para las películas con mezcla de fases.

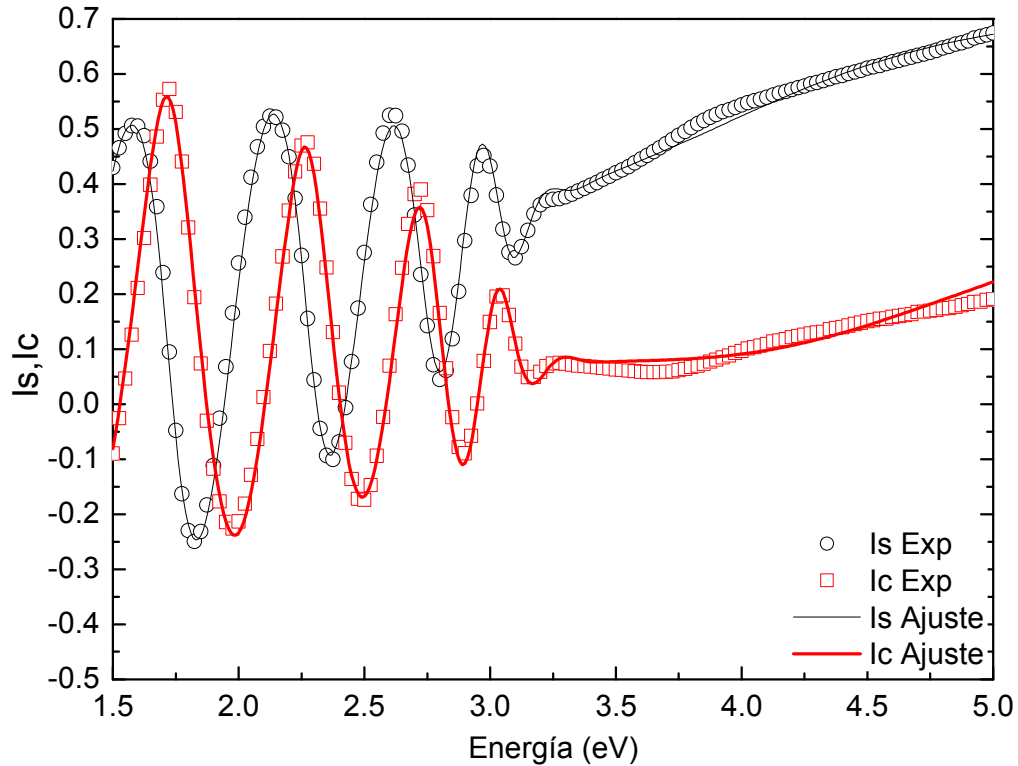


Figura 41. Ajuste de las funciones  $I_s$ ,  $I_c$  en función de la energía, para la película recocida a  $500^\circ\text{C}$ , con un  $\chi^2 = 2.72$ , el mayor valor para las películas con mezcla de fases.

Las Figura 42 y 43 muestran los índices de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ), respectivamente, en función de la energía correspondientes a las películas sin tratamiento térmico y con recocidos de  $120 - 500^\circ\text{C}$ , los cuales fueron extraídos del ajuste de las mediciones de elipsometría espectroscópica, mediante el modelo de Tauc-Lorentz. Se observa la variación de ambas propiedades ópticas con la temperatura de recocido; tanto el índice  $n$  como la energía a la cual el  $k$  se hace diferente de cero (brecha óptica en el modelo Tauc-Lorentz) aumentaron con la temperatura en general, esto concuerda con lo reportado por Fan *et al* [21]. El coeficiente de extinción  $k$  tiene una tendencia no muy clara con el incremento de la temperatura, específicamente para la película recocida a  $500^\circ\text{C}$ , la cual tiene el menor  $k$  hasta aproximadamente  $3.2 \text{ eV}$ , pero es mayor a las otras películas en el intervalo de energías de  $3.2$  a  $5 \text{ eV}$ . Para la película recocida a  $270^\circ\text{C}$  el comportamiento de ambas propiedades ópticas discrepa de la tendencia general, no se encuentra una razón lógica para ello.

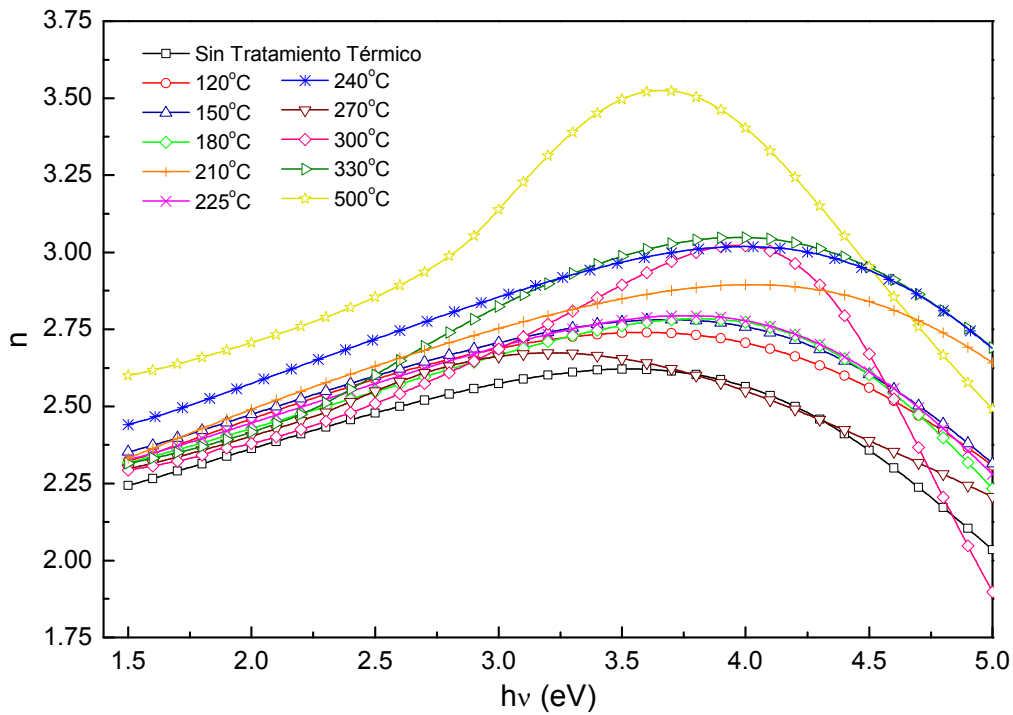


Figura 42. Índices de refracción ( $n$ ) en función de la energía, pertenecientes a las películas recocidas, determinadas a partir del ajuste de las mediciones de elipsometría espectroscópica.

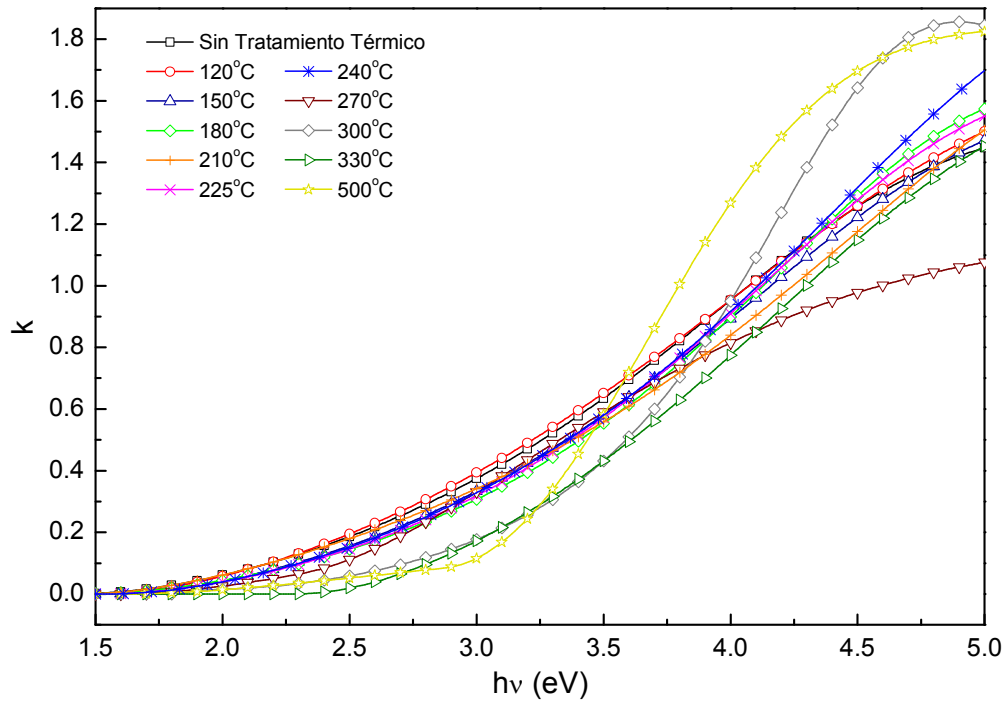


Figura 43. Coeficientes de extinción ( $k$ ) en función de la energía, correspondientes a las películas recocidas, determinadas a partir del ajuste de las mediciones de elipsometría espectroscópica.

En la Tabla 8 se resumen los parámetros resultantes del ajuste: Brecha óptica ( $E_g$ ) como parámetro en las ecuaciones del modelo de Tauc-Lorentz y por el método  $E_{04}$ ; el índice  $n$  y coeficiente  $k$  a 3 eV, el espesor de películas, el valor de la figura de mérito del ajuste  $\chi^2$  y el porcentaje volumétrico de fases en el caso de las películas recocidas a 240, 270 y 500°C. El valor de  $\chi^2$  debe ser lo más próximo a cero, en todas las películas se obtuvo un ajuste con valores del mencionado parámetro menor a 10 excepto para las películas recocidas a 360 y 400°C. Se puede observar que la brecha óptica de las películas, de una fase y de mezcla de fases, determinada por el método  $E_{04}$  tendió a incrementar con la temperatura de recocido desde 1.94 a 2.38 eV.

Las letras A y B representan las fases que coexisten en las películas con mezcla de fases, y los porcentajes volumétricos que éstas ocupan. Para las películas recocidas a 240 y 270°C, la fase B representa a la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  porque sus propiedades ópticas son similares a la de las películas que presentaron únicamente a esa fase, y en consecuencia la fase A representa a la fase  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; adicionalmente se observó que la tendencia de porcentaje volumétrico se correspondiera con la proporción mostrada en los patrones de DRX (Figura 35). En el caso de las otras películas con mezcla de fases, no se puede decir con certeza cuáles fases representan las letras A y B, aunque la fase con mayor brecha óptica podría corresponderse a la fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comparando dicho valor con los reportados por Fan *et al.* [21] y Leontie *et al.* [2, 37]:  $E_{g\alpha} \sim 2.85$  eV. Por otro lado, no se tiene información referente a las propiedades ópticas de la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Tabla 8. Parámetros ópticos y espesor de película determinados por ajuste con modelo de dispersión de Tauc-Lorentz. Las letras A y B representan las fases que componen la mezcla en las películas recocidas a 240, 270, 500°C,

Temperatura de Tratamiento Térmico	%Fases	$E_g$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$\chi^2$	$n$ (@ 2eV)	$k$ (@ 3eV)	Espesor (nm)
Sin T.T.	-	1.419	1.944	0.92	2.363	0.375	387.94
120°C	-	1.499	1.963	0.85	2.459	0.394	351.71
150°C	-	1.531	2.037	0.63	2.474	0.334	373.06
180°C	-	1.450	2.03	0.71	2.428	0.307	429.86
210°C	-	1.448	1.940	1.29	2.490	0.341	350.22
225°C	-	1.53	2.057	0.73	2.446	0.319	380.03
240°C	A: 31.18	2.85	2.157	0.83	2.572	0.326	443.51
	B: 68.82	1.55					
270°C	A: 77.87	2.31	2.168	0.98	2.403	0.331	354.24
	B: 22.13	1.59					
300°C	-	1.83	2.371	6.70	2.379	0.177	416.71
330°C	-	2.28	2.596	8.25	2.416	0.172	275.49
500°C	A: 64.42	2.87	2.381	2.72	2.704	0.116	358.22
	B: 35.58	1.61					

### 4.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS CON CARACTERIZACIÓN *IN SITU*.

#### 4.3.1. Presión Atmosférica

En esta sección se presentan los espectros Raman obtenidos en caliente durante diferentes tratamientos térmicos realizados en aire. En la ejecución de estos tratamientos térmicos se hizo énfasis alrededor de 240°C, temperatura a la cual inició la transición de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a otra en los recocidos caracterizados *ex situ*.

En la Figura 44 se muestran los espectros Raman obtenidos antes, durante y después del tratamiento térmico realizado con tasa de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min, temperatura y tiempo de tratamiento 250°C y 45 min, respectivamente. Según los espectros obtenidos, la intensidad de la señal característica de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aproximadamente 630 cm<sup>-1</sup>) disminuyó con la temperatura. También, aparecieron dos

nuevas señales aproximadamente en 125 y 310  $\text{cm}^{-1}$  cuyas intensidades fueron proporcionales a la temperatura durante el calentamiento desde 200 a 250°C y al tiempo durante el tratamiento. Sin embargo, una vez enfriada la muestra se obtuvo un espectro similar al medido inicialmente, aparentemente la transformación se revirtió.

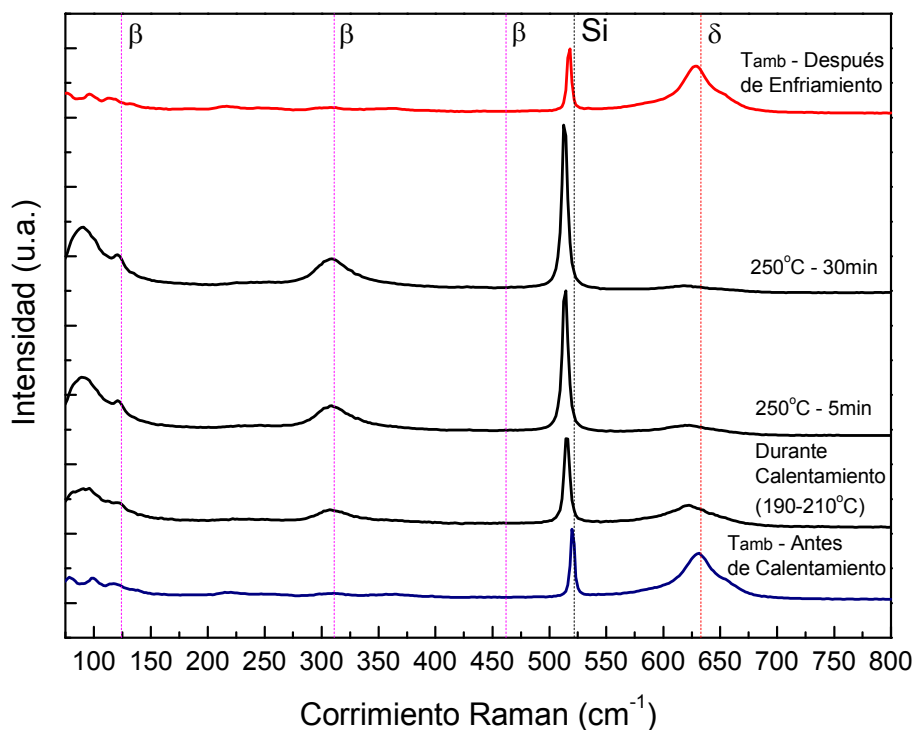


Figura 44. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión atmosférica, tasa de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min, temperatura y tiempo de tratamiento 250°C y 45 min, respectivamente.

Dado que el calentamiento de los tratamientos térmicos en el horno eléctrico no fue controlado como lo permitía la cámara de calentamiento, se realizaron dos tratamientos térmicos adicionales a 250°C para indagar acerca de la posible influencia de la tasa de calentamiento sobre la transformación de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 45 y la Figura 46 se muestran los espectros Raman obtenidos respectivamente en los tratamientos a 250°C con las siguientes características: (a) Tasa de calentamiento 2.5°C/min y de enfriamiento 5°C/min, y tiempo de tratamiento 15 min; (b) tasa de calentamiento 25°C/min y de enfriamiento mayor a 50°C/min, y tiempo de tratamiento 18min. En ambos casos el comportamiento observado fue similar al tratamiento térmico con tasa de calentamiento de 5°C/min.



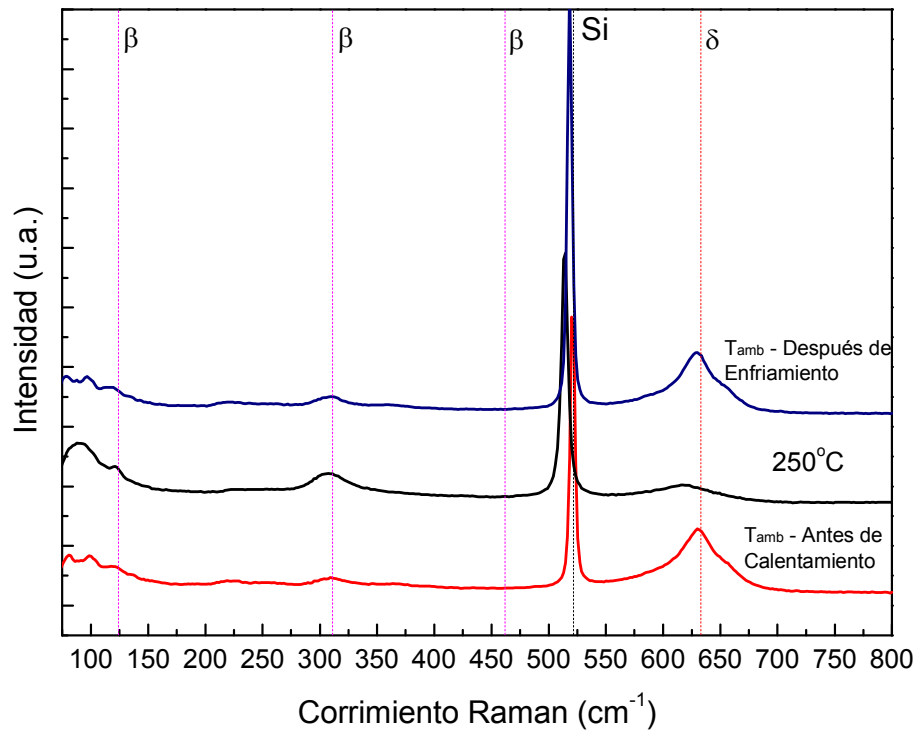


Figura 45. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión atmosférica, tasa de calentamiento 2.5°C/min, temperatura y tiempo de tratamiento 250°C y 15 min, respectivamente, y tasa de enfriamiento de 5°C/min.

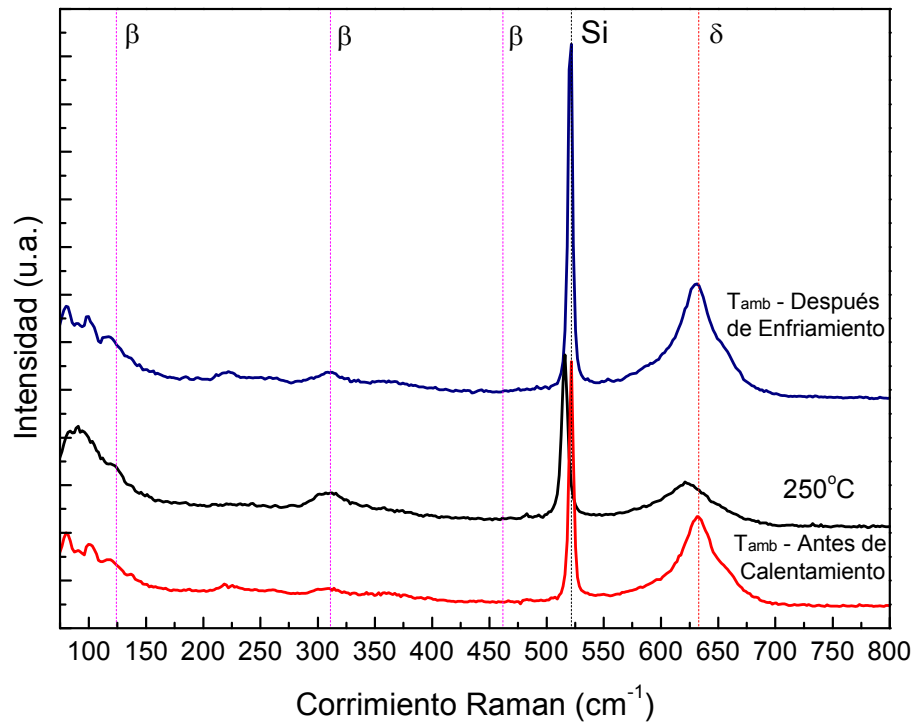


Figura 46. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión atmosférica, tasa de calentamiento 25°C/min, temperatura y tiempo de tratamiento 250°C y 18 min, respectivamente, y tasa de enfriamiento mayor a 50°C/min.

Sobre la base de los datos obtenidos de las películas tratadas térmicamente con caracterización *ex situ*, se realizaron una serie de tratamientos térmicos escalonados a temperaturas: 250 y 300°C para verificar la transformación completa de la fase FCC a la tetragonal. En la Figura 47 y Figura 48 se presentan los espectros correspondientes a las películas tratadas térmicamente bajo mismas condiciones de: tasa de calentamiento 5°C/min, temperaturas de tratamiento 250 y 300°C, tasa de enfriamiento mayor a 50°C/min. La diferencia entre ambos tratamientos escalonados fue el tiempo de mantenimiento en cada temperatura, éstos fueron 15 y 45 min, respectivamente.

En ambos tratamientos térmicos escalonados se observaron cambios en los espectros: el decrecimiento de la intensidad de la señal aparentemente de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hasta su desaparición, con la temperatura, y el crecimiento de las señales alrededor de 125 y 310 cm<sup>-1</sup>. No obstante, al enfriar la película con una tasa mayor a 50°C/min, considerado un enfriamiento rápido, la transformación observada se revirtió, y se obtuvo nuevamente el espectro correspondiente a la fase delta.

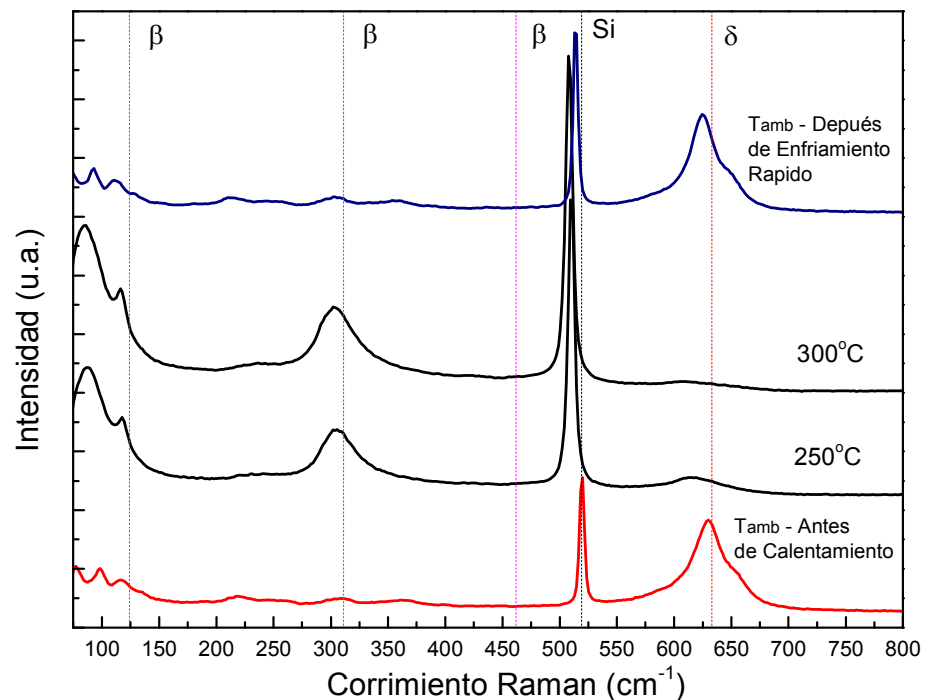


Figura 47. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión atmosférica, tasa de calentamiento 5°C/min, temperaturas y tiempo de tratamiento 250 y 300°C y 15 min, respectivamente, y tasa de enfriamiento mayor a 50°C/min.

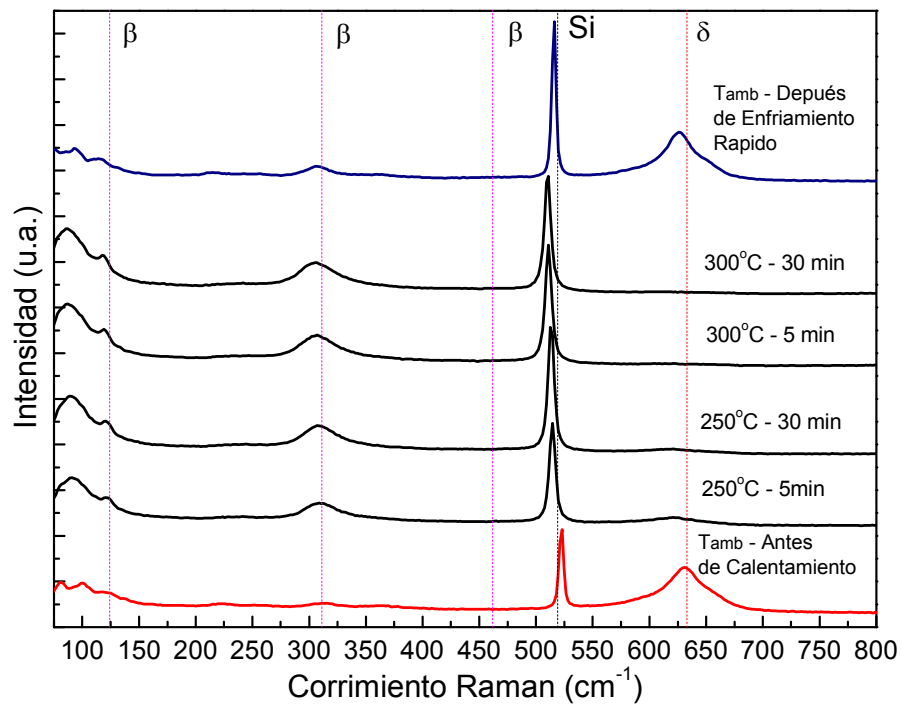


Figura 48. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión atmosférica, tasa de calentamiento 5°C/min, temperaturas y tiempo de tratamiento 250 y 300°C y 45 min, respectivamente, y tasa de enfriamiento mayor a 50°C/min.

Se realizó otro tratamiento térmico bajo las siguientes condiciones: tasa de calentamiento 25°C/min, temperatura de tratamiento 350°C, tiempo de tratamiento 90 min y tasa de enfriamiento 2.5°C/min. Los espectros medidos se presentan en la Figura 49, y se puede observar que alcanzada la temperatura del tratamiento térmico el espectro cambió respecto al inicial, la señal alrededor de 630  $\text{cm}^{-1}$  desapareció y creció la intensidad de las señales alrededor de 125 y 310  $\text{cm}^{-1}$ , similar a los espectros Raman de los tratamientos anteriores. Sin embargo, al enfriar la película con una tasa menor a la de los tratamientos que alcanzaron 300°C, las señales de 125 y 310  $\text{cm}^{-1}$  se hicieron más angostas e intensas y apareció una tercera señal alrededor de 460  $\text{cm}^{-1}$ . Estas tres señales son características de la fase  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [47].

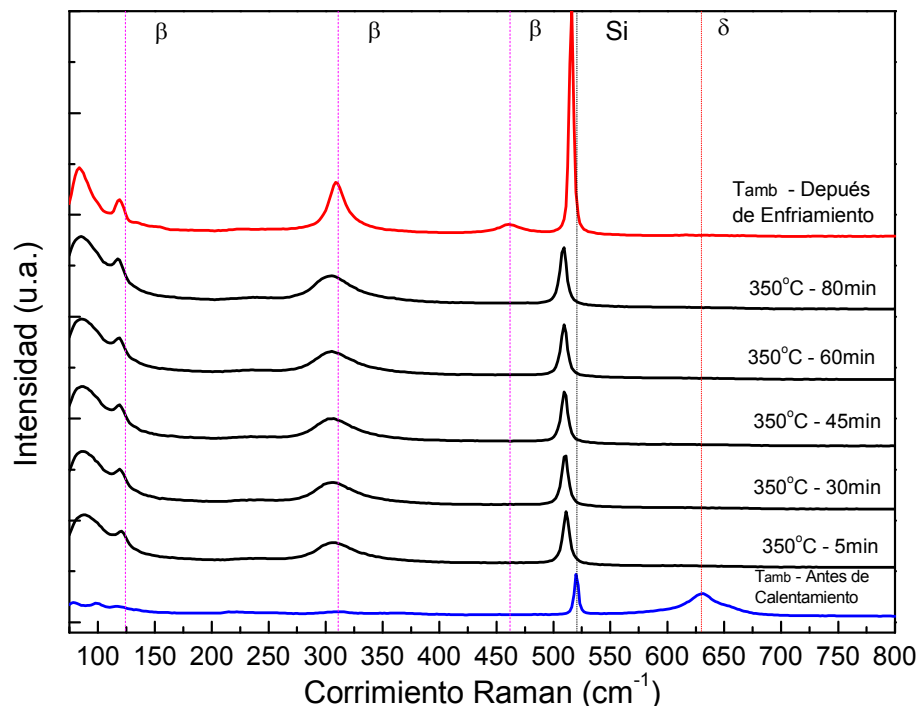


Figura 49. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión atmosférica, tasa de calentamiento 25°C/min, temperatura y tiempo de tratamiento 350°C y 90 min, respectivamente, y tasa de enfriamiento 2.5°C/min.

Siguiendo con la secuencia de temperaturas utilizadas en los tratamientos térmicos caracterizados *ex situ*, se procedió a realizar un tratamiento térmico escalonado bajo las condiciones: tasa de calentamiento y enfriamiento 5°C/min, temperaturas de tratamiento 300, 400 y 500°C, y tiempo de tratamiento en cada temperatura 45 min. Los espectros medidos se presentan en Figura 50. En los espectros obtenidos a 300 y 400°C la señal alrededor de 630 cm<sup>-1</sup> desapareció, y crecieron las señales alrededor de 125 y 310 cm<sup>-1</sup>. Cuando se alcanzó la máxima temperatura de tratamiento el espectro cambió, esto indica que hubo otra transformación en la estructura cristalina de la película, y ésta no se revirtió al enfriarse la muestra. La forma del espectro final es similar al obtenido de la película recocida a 500°C medido *ex situ*, el cual se corresponde posiblemente con una mezcla de fases (Figura 37).

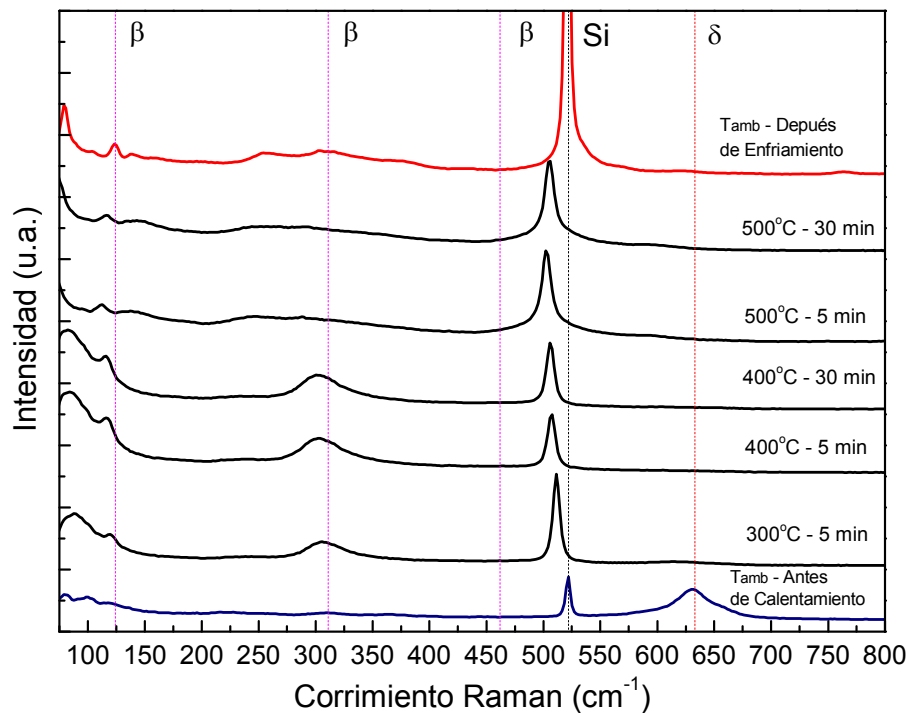


Figura 50. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión atmosférica, tasa de calentamiento 5°C/min, temperaturas y tiempo de tratamiento 300, 400 y 500°C y 45 min, respectivamente, y tasa de enfriamiento 5°C/min.

Al enfriarse la muestra fue evaluada cualitativamente bajo la modalidad de video del equipo de espectrofotometría Raman y se observó la presencia de zonas con diferente coloración; entonces, se procedió a tomar los espectros en dos de éstas y se obtuvo que el espectro en una de las zonas es similar al obtenido después del enfriamiento (ver Figura 50) y el de la otra zona tiene las señales características de la fase  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto coincide con lo observado en la película recocida a 500°C caracterizada *ex situ*, situación descrita en la sección 4.2.4. En la Figura 51 se muestran los espectros obtenidos, y se identifican las zonas donde fueron medidos.

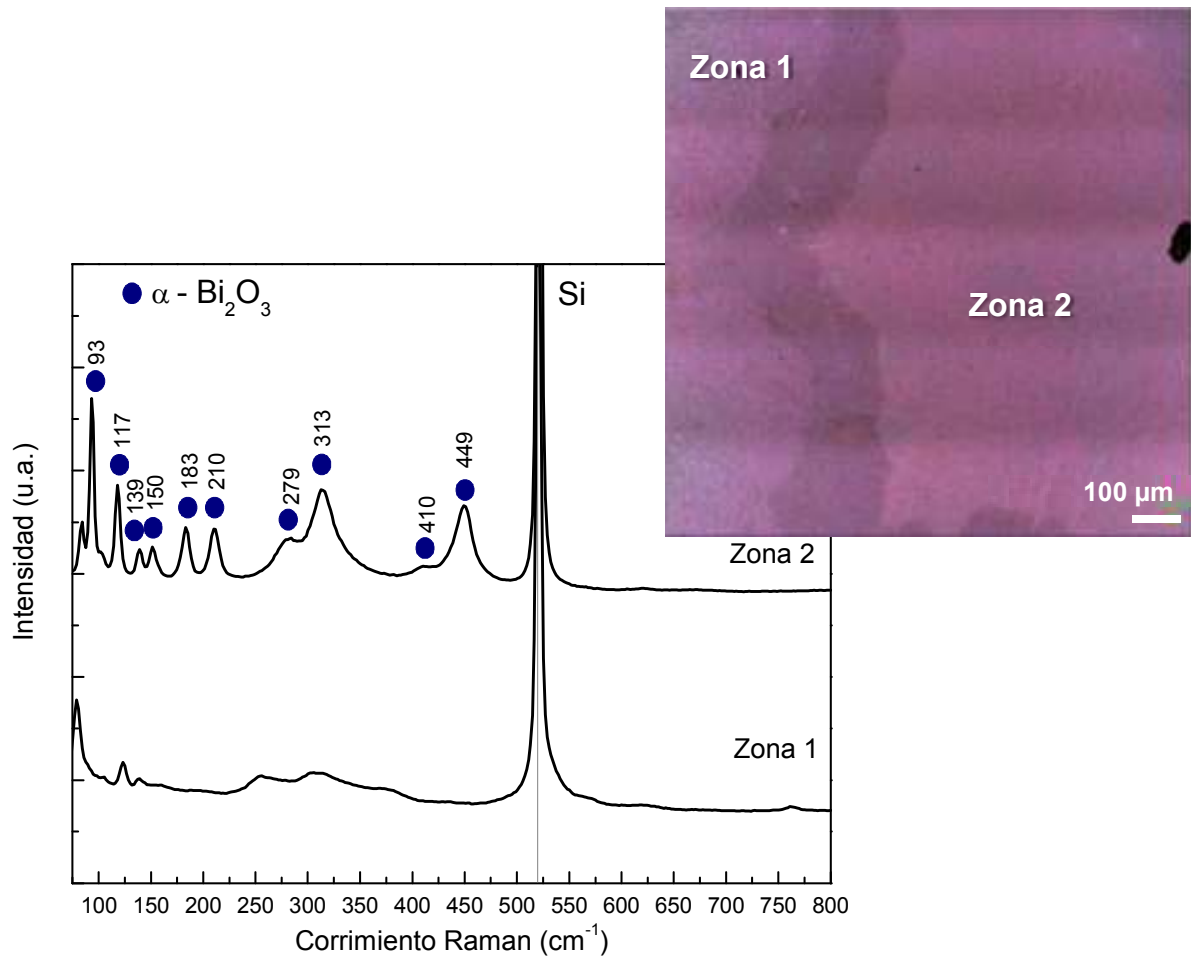


Figura 51. Espectros Raman de diferentes zonas de la película luego de ser calentada hasta 500°C y enfriada con una tasa de 5°C/min, e imagen obtenida con microscopio óptico del espectrofotómetro Raman con indicación de zonas donde fueron medidos los espectros (aumento 10X).

Para conocer si la segunda transformación observada se revertía con una tasa de enfriamiento mayor a 50°C, como en el caso de la transformación que partía de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se realizó un tratamiento térmico adicional con tasa de calentamiento de 90°C/min, temperatura y tiempo de tratamiento 500°C y 15 min, respectivamente. En la Figura 52 se muestran los espectros obtenidos, se observa que el cambio en el espectro durante el tratamiento térmico se mantuvo después del enfriamiento. También, se observó que dependiendo de la zona donde se midiera el espectro se obtenía el característico de la fase  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o el de la mezcla de fases, en la Figura 52 se muestra una imagen con las zonas señaladas.

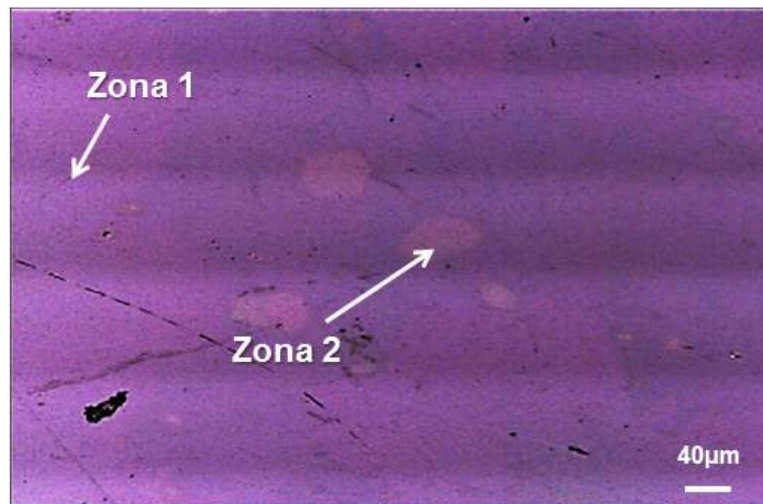
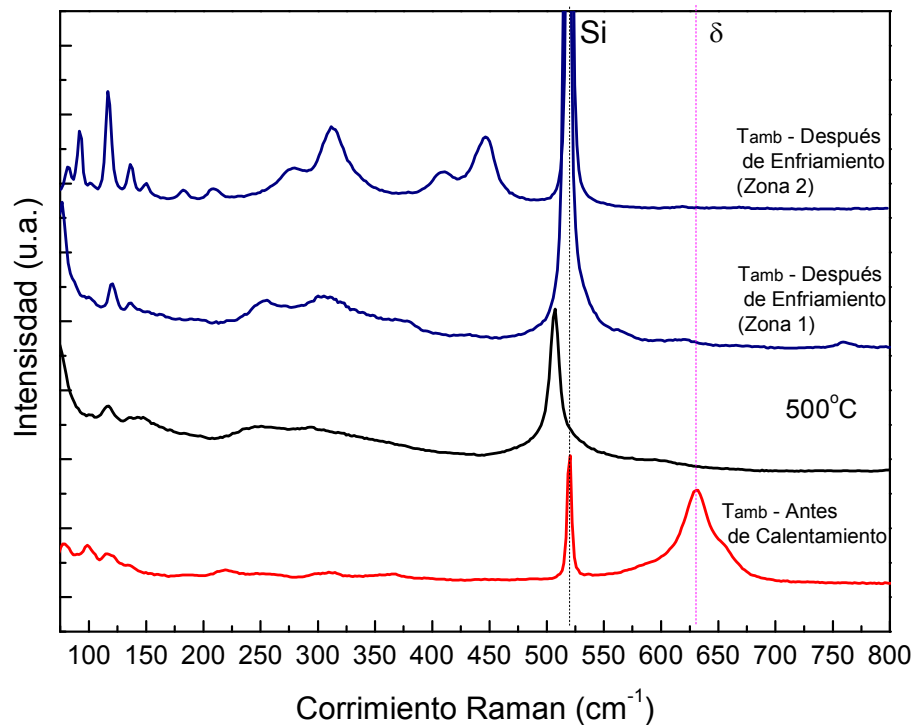


Figura 52. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión atmosférica, tasa de calentamiento 90°C/min, temperatura y tiempo de tratamiento 500°C y 15 min, respectivamente, y tasa de enfriamiento mayor a 50°C/min. Abajo: Imagen obtenida con microscopio óptico del espectrofotómetro Raman en la cual se indican las zonas de adquisición de espectros (Aumento 10X).

#### 4.3.2. Presión reducida ( $1.6 \times 10^{-2}$ Torr)

En la Figura 53 se muestran los espectros obtenidos antes, durante y después del tratamiento térmico escalonado con las condiciones: tasa de calentamiento 10°C/min, temperaturas escalonadas de tratamiento 120, 150, 180, 210°C, para comparar con los

espectros obtenidos de las películas recocidas caracterizadas *ex situ* y por la cercanía a la temperatura de transición determinada en los tratamientos a presión atmosférica con caracterización *in situ*, tiempo de tratamiento en cada temperatura 45 min, y tasa de enfriamiento 2.5°C/min. Se observó que el espectro comenzó a cambiar a partir de 180°C, con la atenuación de la señal de la fase FCC, y la aparición y crecimiento de la intensidad de señales alrededor de 125 y 310 cm<sup>-1</sup>. En este intervalo de temperaturas la señal posicionada en 620 cm<sup>-1</sup> aproximadamente no desapareció completamente. Al ser enfriada la muestra, la transformación se revirtió.

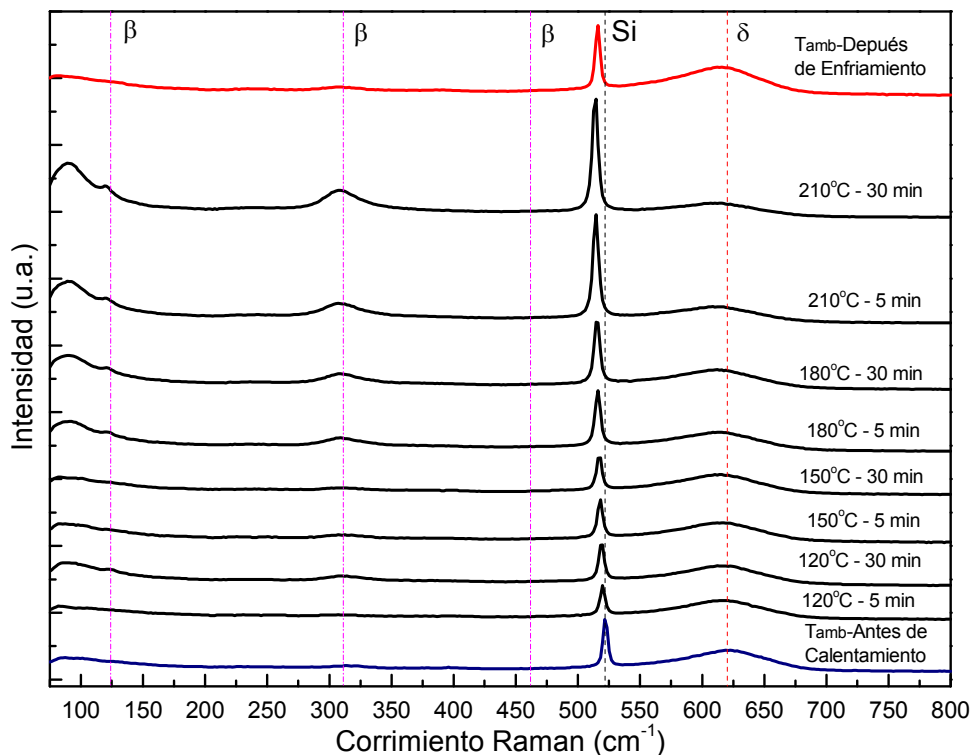


Figura 53. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión reducida ( $1.6 \times 10^{-2}$  Torr), tasa de calentamiento 10°C/min, temperaturas de tratamiento: 120, 150, 180 y 210°C, tiempo de tratamiento en cada temperatura 45 min, y tasa de enfriamiento 2.5°C/min.

La Figura 54 muestra los espectros obtenidos antes, durante y después del tratamiento térmico escalonado con las condiciones: tasa de calentamiento 10°C/min, temperaturas escalonadas de tratamiento 240, 300, 350°C para poder comparar con los espectros obtenidos de las películas tratadas a presión atmosférica y caracterizadas *in situ*, tiempo de tratamiento en cada temperatura 45 min, y tasa de enfriamiento 2.5°C/min. Se observó que la señal de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decreció con la temperatura y desapareció completamente a 300°C, al igual que en los tratamientos térmicos a presión atmosférica y



evaluados *in situ*, apareció y aumentó la intensidad de señales alrededor de 129 y 310  $\text{cm}^{-1}$ . Al ser enfriada la muestra la transformación iniciada se revirtió.

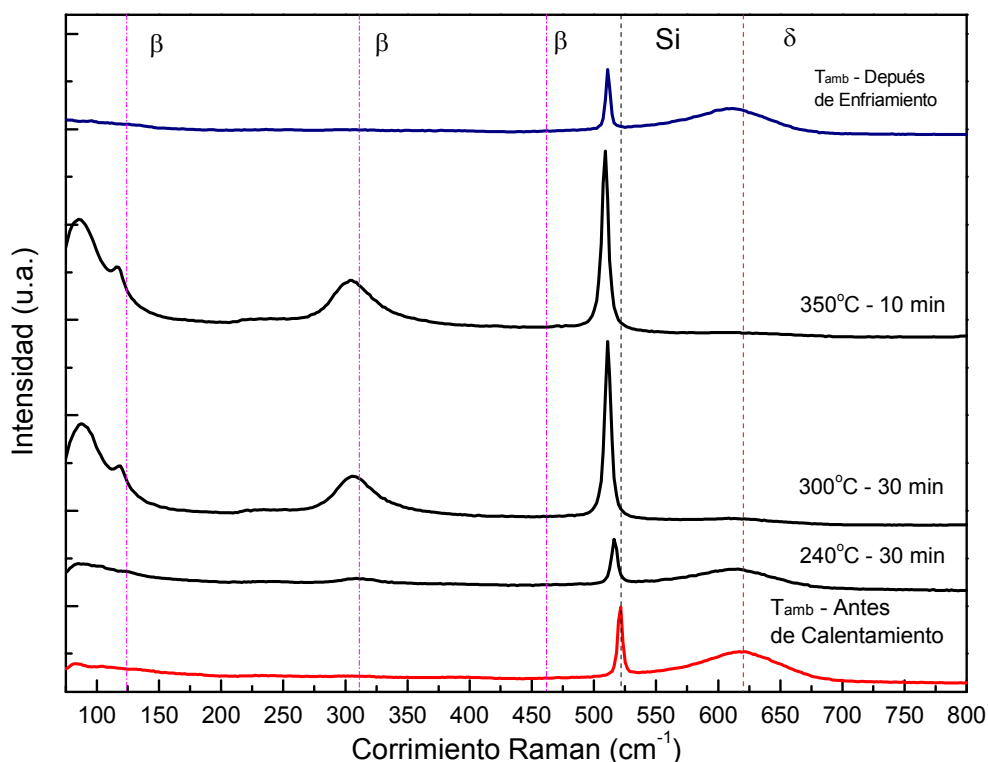


Figura 54. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión reducida ( $1.6 \times 10^{-2}$  Torr), tasa de calentamiento  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperaturas de tratamiento: 240, 300 y  $350^\circ\text{C}$ , tiempo de tratamiento en cada temperatura 45 min, y tasa de enfriamiento  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En la Figura 55 se presentan los espectros obtenidos antes, durante y después del tratamiento térmico con las condiciones: tasa de calentamiento  $90^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatura y tiempo de tratamiento  $500^\circ\text{C}$  y 45 min, respectivamente, y tasa de enfriamiento mayor a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Se observó que la señal de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  desapareció completamente y aparecieron dos señales alrededor de 129 y  $310 \text{ cm}^{-1}$ . Al ser enfriada la muestra el espectro mostró que la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se transformó en la fase tetragonal, lo cual se deduce por las tres señales características de la fase  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

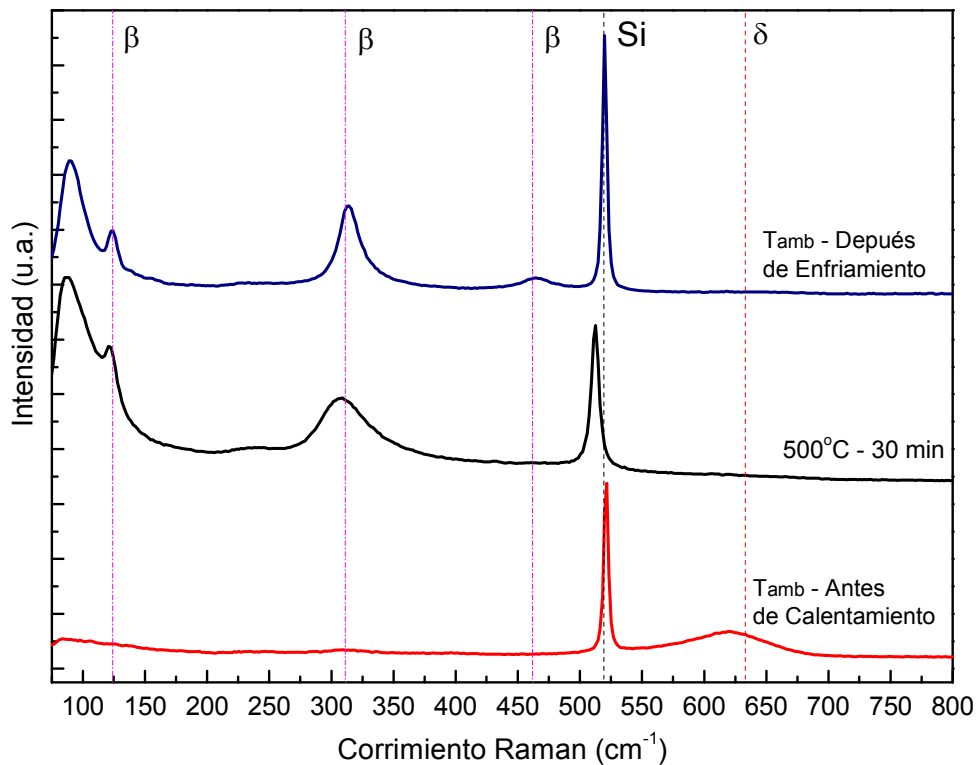


Figura 55. Espectros Raman de la película tratada térmicamente con condiciones: presión reducida ( $1.6 \times 10^{-2}$  Torr), tasa de calentamiento  $90^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , temperatura de tratamiento  $500^{\circ}\text{C}$ , tiempo de tratamiento 45 min, y tasa de enfriamiento mayor a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Adicionalmente, se observó que en todos los espectros medidos durante los tratamientos térmicos la señal del sustrato (Si) se desplazó a la izquierda, y la diferencia respecto con su posición original fue proporcional con la temperatura. Sin embargo, regresaba a una posición próxima a la inicial una vez enfriadas las muestras. Este comportamiento conllevó a la medición de espectros de un sustrato de Si sin película a diferentes temperaturas, y se observó el mismo corrimiento de la posición de la señal característica del Si, tal como fue reportado por Tsu y Gonzalez-Hernandez [52] quienes observaron relación entre la temperatura y la frecuencia, o corrimiento Raman, y el ancho de las bandas. Como el silicio y el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  son semiconductores, se propone que el desplazamiento de las posiciones de las señales podría ser debido a la activación de estados vibracionales excitados, tanto en la película como en el sustrato, por la temperatura; esta activación causa que la frecuencia, y consecuentemente la energía, de la luz dispersada a temperatura ambiente sea diferente a la frecuencia de la luz dispersada a mayores temperaturas.

#### 4.4. COMPARACIÓN DE LAS FASES OBSERVADAS EN LAS DIFERENTES CONDICIONES DE TRATAMIENTO TÉRMICO

Con el fin de comparar las fases observadas en los tratamientos térmicos con caracterización *ex situ* e *in situ* bajo las diferentes condiciones de temperatura, tasa de enfriamiento y presión, se presenta un resumen esquemático en la Figura 56.

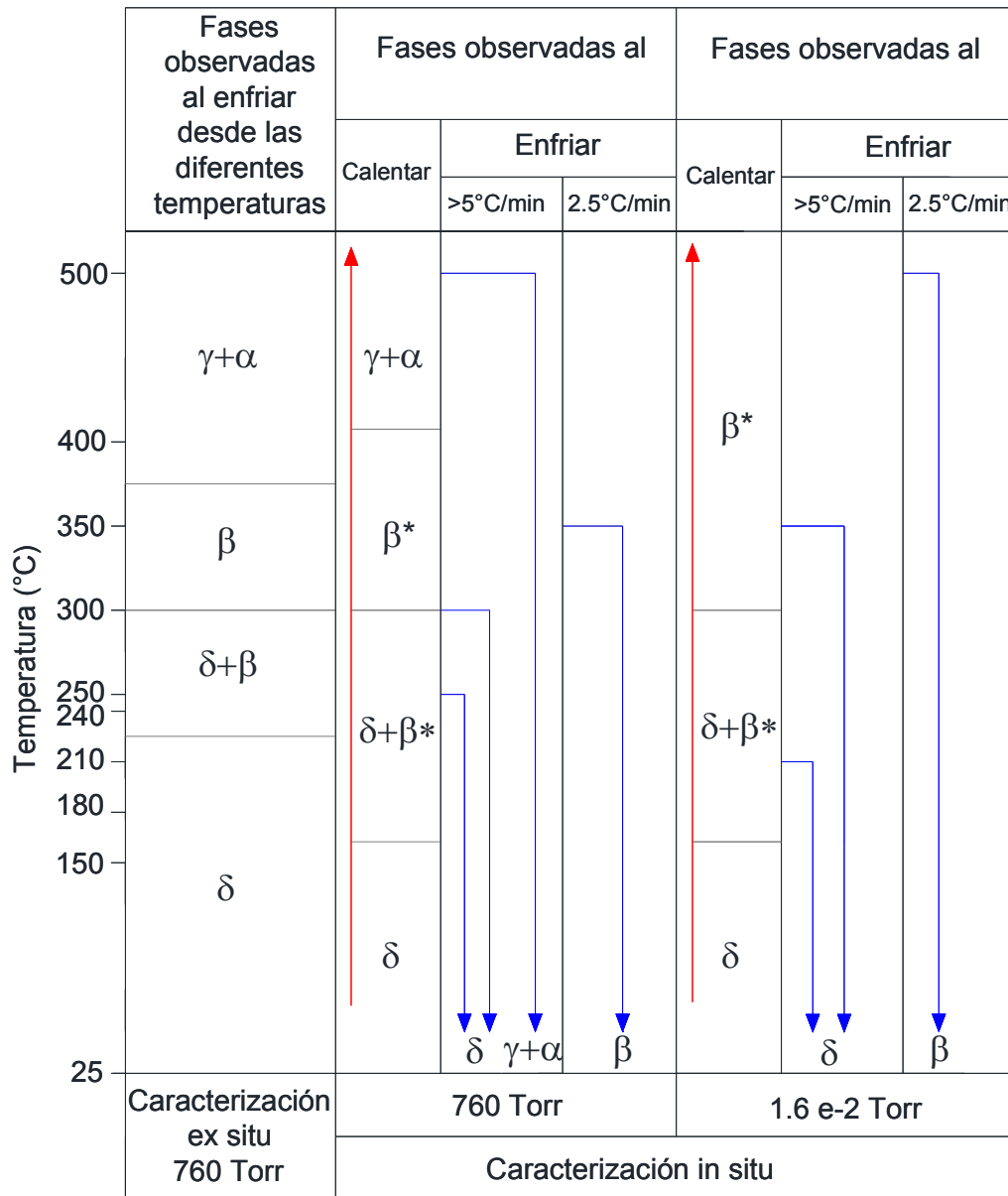


Figura 56. Esquema de regiones de subsistencia de fases observadas durante el calentamiento y después del enfriamiento de las películas tratadas térmicamente, con caracterización *ex situ* e *in situ* a diferentes presiones. Con  $\beta^*$  se denota el estado de transición de fase  $\delta$  a  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.5. ALMACENAMIENTO EN TIEMPO

En la Figura 57 se muestran los patrones de difracción de rayos x resultantes de las evaluaciones periódicas de una película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  depositada en septiembre de 2011. Como se puede observar la fase FCC fue estable en el tiempo transcurrido de aproximadamente un año.

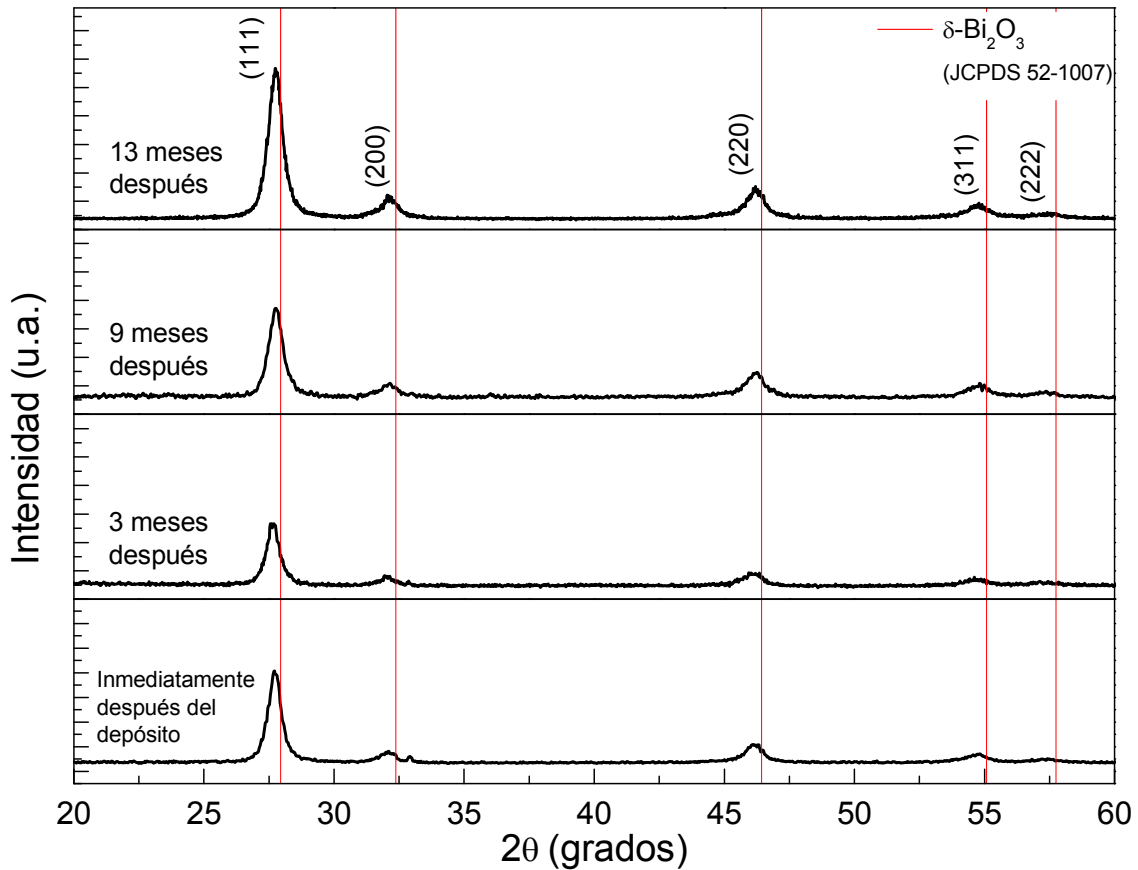


Figura 57. Patrones de DRX resultantes de las evaluaciones periódicas de una película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  almacenada en tiempo bajo condiciones estándares de temperatura y presión. La fase FCC fue estable en el tiempo de almacenamiento (aproximadamente un año)

## 5. DISCUSIONES

El presente trabajo de investigación busca determinar la estabilidad estructural de las películas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en fase  $\delta$  tanto en atmósfera estándar como reducida, mediante tratamientos térmicos y la respectiva caracterización de su estructura (*ex situ* e *in situ*) y propiedades ópticas.

### 5.1. PELÍCULAS RECOCIDAS CARACTERIZADAS *EX SITU*

Cualitativamente se observó que la morfología superficial de las películas no cambió con la temperatura, observándose características superficiales similares a la película sin tratamiento térmico, excepto cuando el recocido alcanzó los  $500^\circ\text{C}$ , donde se observó que en algunas zonas los aparentes cúmulos de cristales son de mayor tamaño que los observados en las otras películas, e inclusive en comparación con otras zonas de la misma película (Figura 34). Probablemente, la energía proveída a la película causó coalescencia de algunos cristales como observaron Fan *et al.* [21] al calentar la muestra a  $500^\circ\text{C}$ . Adicionalmente, se observó la generación de grietas en la película que podría deberse al cambio en el volumen (contracción) de las celdas unitarias de las fases del óxido al ocurrir transformaciones de fases, tal como reportaron Levin y Roth [1]; y también, por la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre la película y el sustrato. Lo que a su vez puede explicar la delaminación observada en la Figura 38.

Los patrones de DRX presentados en la Figura 35 mostraron que la estructura cristalina de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fue estable hasta  $225^\circ\text{C}$ , a partir de esta temperatura inició la transición a la fase tetragonal  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . La transformación fue completada a  $300^\circ\text{C}$ , y la nueva fase fue estable hasta  $360^\circ\text{C}$ ; a mayores temperaturas ocurrió una segunda transformación a la fase BCC  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , y hubo una aparente reducción del óxido a Bi debida probablemente a contaminación con carbono proveniente de la cinta utilizada como pegamento de los sustratos al portasustrato o la acetona usada para su remoción.

El tamaño de los cristales estimado está entre 23.7 y 34.8 nm, estos valores se consideran nanométricos y fueron similares para todas las películas, independientemente de las temperaturas de recocido y consecuentemente de las fases de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presentes (Figura 36). Como todas las fases fueron estables a temperatura ambiente, no se atribuye la aparición y estabilidad de las fases a la nanocrystalinidad como en otros reportes [9, 21]. La razón de estabilidad de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  requiere de mayor estudio.

Por otro lado, los espectros Raman obtenidos de las mismas películas evaluadas por DRX mostraron igual comportamiento de estabilidad de la fase FCC y la secuencia de transformaciones que en los patrones de difracción, aunque el microRaman mostró la presencia de la fase  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en algunas zonas de las películas recocidas a 500°C (ver Figura 37). En DRX el área evaluada es mayor a la evaluada por microRaman, esto trae como consecuencia que por la primera técnica sean captadas solo las fases que se encuentren en mayor proporción, en este caso la fase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se manifestó como la fase dominante. Quizás por esta razón solo mediante microRaman se observó la presencia de la fase  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en zonas puntuales. Además, el espectro de las películas recocidas a 400 y 500°C (Zona 1) no muestran bandas definidas, como en los otros espectros, por lo cual no se asigna a una sola fase, y se piensa que la forma del espectro sea resultados del solapamiento de los espectros de varias fases, entre las cuales está la fase  $\gamma$  porque la banda en 763 cm<sup>-1</sup> es una de las características de dicha fase. La otra fase podría ser  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por la cercanía de las posiciones de sus bandas a las de la fase BCC.

La coherencia entre los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización DRX y espectrofotometría Raman sugiere que la estructura de las películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas por Magnetron Sputtering Reactivo con RF fue estable hasta 225°C, y que la secuencia de transformaciones de fases térmicamente promovidas fue:  $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \gamma + \alpha$ .

Los resultados obtenidos a través de espectrometría de absorción y elipsometría espectroscópica mostraron cambio en las propiedades ópticas: coeficiente de absorción ( $\alpha'$ ) y extinción ( $k$ ), índice de refracción ( $n$ ) y brecha óptica ( $E_g$ ), con la temperatura de recocido. Como todas las películas fueron crecidas bajo iguales condiciones, la diferencia entre ellas fue la temperatura de tratamiento térmico, y por el cambio de estructura evidenciado por los resultados de DRX y espectrofotometría Raman, se puede decir que el cambio de las propiedades ópticas fue debido a la formación de nuevas fases a partir  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El coeficiente  $\alpha'$  decreció con la temperatura de recocido en la región de alta energía medida (2.6 – 3.2 eV), pero a energías menores a 2.6 eV las películas recocidas a las mayores temperaturas (400-500°) no tienen el menor coeficiente de absorción (ver Figura 39), debido a posiblemente a la presencia de bismuto metálico y cambios en la densidad de las películas. En la Figura 43 se puede observar que este comportamiento fue igual en el coeficiente de extinción  $k$  en el intervalo de 1.2 a 3.2 eV, lo cual se esperaba porque ambos coeficientes son proporcionales. Sin embargo, el coeficiente  $k$  de la película recocida a 500°C es el mayor, respecto a las demás, para energías mayores a 3.2 eV.

El índice  $n$  tendió a incrementar con la temperatura en casi todo el espectro medido como puede observarse en la Figura 42, aunque hubo un cambio de tendencia para energías mayores a 4.5 eV. Se dice que  $n$  es proporcional a la densidad del material [21], así que esta tendencia podría ser explicada con el incremento de la densidad de las películas por los cambios de fases cristalinas (reacomodo de átomos) y por la disminución de defectos por incremento de movilidad atómica con la temperatura.

Las brechas ópticas determinadas por el método  $E_{04}$ , expuestas en la Tabla 8, fueron en promedio: 1.94 eV para películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.485 eV para las películas de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2.381 eV para la película con mezcla de fases  $\gamma$  y  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y con presencia de Bi metálico. El cambio en la brecha óptica es debido al cambio de fases del óxido, lo que concuerda con el cambio y los valores de las brechas ópticas de las películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como crecidas y tratadas térmicamente reportadas por Fan *et al.* [21, 51] los cuales son:  $E_{g\delta}$  = 1.63 - 1.95 eV y  $E_{g\beta}$  = 2.45 eV. No obstante, no se tiene información sobre las propiedades ópticas de la fase  $\gamma$ ; por lo tanto se cree que el decremento de la  $E_g$  de la película recocida a 500°C sea debido a la presencia de Bi metálico y/o que la fase dominante ( $\gamma$ ) de esta película tenga una brecha óptica menor a la de la fase  $\beta$ . Esto coincide con el comportamiento del coeficiente  $\alpha'$  de las películas recocidas a 400-500°C a energías menores a 2.6 eV, el cual se hace mayor respecto al coeficiente de las películas tratadas a 270-360°C.

Todo lo anterior aunado con la observación del cambio de color de las películas mostrado en la Figura 33, sugieren que las películas tendieron a hacerse más transparentes con el incremento de la temperatura de recocido hasta 360°C, después de esta temperatura las películas se hicieron más opacas aparentemente por la presencia de Bi metálico.

## 5.2. PELÍCULAS TRATADAS TÉRMICAMENTE Y CARACTERIZADAS *IN SITU*

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización *ex situ* permitieron conocer la estabilidad de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solo al finalizar cada tratamiento, pero con esta metodología no se pudo conocer el proceso de transformación durante el tratamiento térmico como tal; por esta razón, se procedieron a realizar evaluaciones de estructura en caliente a través de la espectrofotometría Raman.

Los espectros Raman obtenidos durante el calentamiento para realizar el tratamiento térmico a 250°C a presión atmosférica mostraron que la estructura de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue estable hasta alrededor de 190°C (ver Figura 44), a partir de esta temperatura inició una transformación aparentemente hacia la fase tetragonal  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se presume que esto ocurrió

en todas las películas tratadas a 250°C, independientemente de la tasa de calentamiento y el tiempo de tratamiento (Figura 45 y Figura 46). En todos los espectros medidos a esta temperatura de tratamiento se observó la atenuación de la señal adjudicada a la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero no su desaparición, y la aparición de las señales alrededor 129 y 310 cm<sup>-1</sup>. Esto manifiesta que algunas regiones se encontraban en un estado de transición de la fase  $\delta$  a  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No obstante, la transformación se revirtió enfriando las películas con tasas de 5 y 50°C/min.

Al comparar los espectros que muestran el estado de transición con el espectro de la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido de las películas recocidas a 300 - 360°C caracterizadas *ex situ* (Figura 37), se puede notar la similitud entre las posiciones de las bandas presentes, aunque no aparece la tercera banda característica de la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posicionada alrededor de 466 cm<sup>-1</sup>; también, se puede distinguir que el ancho de las bandas en 129 y 310 cm<sup>-1</sup> es mayor. Ermakova *et al.* [46] indican que el desorden en la estructura cristalina se refleja en el ancho de las bandas de los modos vibracionales, el desorden incrementa el ancho de banda porque aumenta el número de modos permitidos. Entonces, puede decirse que en el estado de transición, el cual se denotará como  $\beta^*$ , la estructura es similar a la de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por la similitud entre las posiciones de las señales, pero desordenada por el ancho de éstas. Adicionalmente, se dice que  $\beta^*$  es un estado que puede revertirse al estado inicial, en el cual se encontraban los átomos antes del calentamiento, bajo condiciones específicas de enfriamiento.

Por otro lado, las transformaciones polimórficas son un tipo de transformación en estado sólido que involucran cambios energéticos. La formación de una nueva fase implica una disminución en la energía libre total calculada como la suma de energías entre la fase matriz, la nueva y la energía superficial por la intercara que se crea, esta adición de energías da origen a una ganancia energética. Si la formación de la nueva fase disminuye la energía del sistema entonces la transición ocurrirá.

Adicionalmente, los procesos de transformación incluyen una energía de barrera o de activación, y para superarla los átomos requieren de una mayor energía que la barrera, la cual es suplida con el aumento de temperatura. La posible explicación a la reversión de la transformación es la insuficiencia de energía para alcanzar a la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de forma que se establece un estado de transición  $\beta^*$ , de mayor energía libre respecto al inicial. Este estado de transición es termodinámicamente no favorecido cuando es retirado el calor a una tasa igual o mayor a 5°C/min, y en consecuencia el sistema regresa al estado inicial.



En los tratamientos térmicos escalonados a 250 y 300°C (Figura 47 y Figura 48) la intensidad de la banda correspondiente a la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se atenuó a 250°C y desapareció a la mayor temperatura, y siempre estuvieron presentes las señales posicionadas alrededor de 129 y 310 cm<sup>-1</sup>. Independientemente del tiempo de tratamiento, al enfriarse la película con una tasa mayor de 50°C/min la transformación también se revirtió, como en el caso de los tratamientos a 250°C. Sin embargo, los espectros obtenidos durante el tratamiento a 350°C, mostrados en la Figura 49, presentaron igual forma que en los tratamientos a 300°C, pero no se revirtió la transformación después de enfriarse la película con una tasa de 2.5°C/min. El espectro medido después de ese enfriamiento, con las tres señales en 119, 310 y 462 cm<sup>-1</sup>, evidenció la transformación total a la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La reversión en estos tratamientos térmicos podría ser explicada como para el caso de los tratamientos a 250°C. Sin embargo, la transformación completa a la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de un enfriamiento más lento indica que no solo la insuficiencia de energía fue la razón de la reversión de la transformación, la cinética (velocidad de arreglo de átomos: formación de nuevos enlaces) fue la etapa dominante en este proceso. El sistema requirió de energía y tiempo suficientes para lograr la reestructuración de la red cristalina que dio origen a la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta suposición se basa sobre la observación de la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los patrones de DRX y los espectros Raman de las películas recocidas desde 240 a 360°C caracterizadas *ex situ*; probablemente en estos tratamientos hubo el estado de transición  $\beta^*$ , en algunas regiones o en toda la película, y se completó la transformación a la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el enfriamiento lento con el horno.

Los espectros Raman obtenidos del tratamiento térmico escalonado a 300, 400 y 500°C (Figura 50), mostraron el estado de transición  $\beta^*$  a las dos primeras temperaturas. La estructura exhibida a 400°C difiere de las observadas en el caso de los tratamientos térmicos con caracterización *ex situ* porque las condiciones de tratamientos fueron diferentes, quizás el calentamiento en forma escalonada resta energía al sistema, por el arreglo intermedio a 300°C, y los átomos no logran superar la energía de activación para la segunda transformación. A 500°C hubo presencia de nuevas fases, ocurrió una segunda transformación, las señales de los espectros expuestos en las Figura 50 y Figura 51 sugieren que probablemente hay una mezcla de fase  $\gamma$  y  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La Figura 52 muestra que esta segunda transformación ocurrió también en el tratamiento térmico llevado a cabo a 500°C con tasas de calentamiento y enfriamiento mayores a las establecidas en el último tratamiento térmico escalonado mencionado. En ambos casos las fases mezcladas se

estabilizaron, porque independientemente de la tasa de enfriamiento las estructuras permanecieron a temperatura ambiente, caso contrario a lo ocurrido en la transición de fase  $\delta$  a  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Por otro lado, si se considera la fase  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como una fase intermedia entre las fases  $\delta$  y  $\gamma+\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , al suministrar energía a los átomos estos tienen la opción de moverse para formar la red cristalina de las fases mencionadas, la tendencia de la transformación dependerá de la energía de activación y de la energía libre del producto. Se cree que no hubo reversión de la transformación ocurrida a  $500^\circ\text{C}$  porque la transformación a la mezcla de fases demandó menos energía para superar la barrera, por lo tanto la velocidad de transformación fue mayor en comparación con la de la transformación de  $\delta$  a  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y probablemente la mezcla de fases tuvo menor energía libre respecto a la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . La última suposición se atribuye a la estabilidad termodinámica en bulto de la fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , una de las fases de la mezcla, a temperaturas menores a  $729^\circ\text{C}$ ; y, aunque la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es metaestable a  $500^\circ\text{C}$  posiblemente no cambió su estructura porque los átomos de su red cristalina tenían movilidad limitada por coexistir junto a la fase estable. Adicionalmente, se ha reportado que la fase BCC en bulto se ha podido estabilizar a bajas temperaturas, inclusive a temperatura ambiente [1].

Con respecto a los espectros Raman obtenidos a partir de los tratamientos térmicos a  $1.6 \times 10^{-2}$  Torr, en la Figura 53 se observó que durante el tratamiento escalonado entre  $120$  y  $210^\circ\text{C}$  apareció como única señal la correspondiente a la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hasta  $150^\circ\text{C}$ ; a partir de  $180^\circ\text{C}$  hasta  $210^\circ\text{C}$  se atenuó la intensidad de esa banda y aparecieron las dos señales correspondientes al estado de transición  $\beta^*$ . La Figura 54 muestra que en el tratamiento térmico a  $240^\circ\text{C}$  el comportamiento fue igual que en las máximas temperaturas del tratamiento escalonado anteriormente mencionado, pero la señal de la fase FCC desapareció y subsistieron las dos señales del estado  $\beta^*$  en los espectros de  $300$  y  $350^\circ\text{C}$ , igual a lo observado en los tratamientos a presión atmosférica. Sin embargo, al enfriarse las películas desde  $210$  y  $350^\circ\text{C}$  con una tasa de  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  se revirtió la transformación ocurrida. En el tratamiento escalonado entre  $120$  y  $210^\circ\text{C}$  el comportamiento fue similar a los recocidos a presión atmosférica; no obstante, para el tratamiento escalonado de  $240$  a  $350^\circ\text{C}$  fue diferente a lo ocurrido en la película tratada y enfriada desde  $350^\circ\text{C}$  con tasa de  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  a presión atmosférica, tratamiento en el cual no se revirtió la transformación.

La transformación a  $500^\circ\text{C}$  en atmósfera reductora dio origen al mismo estado de transición de los tratamientos a  $300$  y  $350^\circ\text{C}$ , y al enfriarse a una tasa mayor a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , la

transformación se completó y se evidenció la presencia de la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tanto la transformación ocurrida durante el tratamiento, como la sucedida en el enfriamiento difirieron de las acontecidas bajo condiciones similares de: temperatura, calentamiento, enfriamiento y tiempo de tratamiento pero a presión atmosférica, las cuales dieron origen a una mezcla de fases  $\alpha$  y  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, en el tratamiento a 500°C, aun cuando la tasa de enfriamiento fue mayor a 2.5°C/min, no se revirtió la transformación de la fase  $\delta$  a  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como ocurrió en el tratamiento escalonado hasta 350°C, aparentemente cambió la cinética de esta transformación con la presión.

A partir de estas diferencias entre las transformaciones de fases en los tratamientos a presión atmosférica y a  $1.6 \times 10^{-2}$  Torr, se puede decir que una menor presión parcial de oxígeno aparentemente aumentó la temperatura de transición de la fase  $\delta$  a  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en esta serie de películas, y también modificó la cinética: la energía de activación y el tiempo necesario para que la transformación fuera completa.

Todos los resultados obtenidos sobre la estabilidad de la estructura de las películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crecidas mediante Magnetron Sputtering Reactivo con RF traen como implicación que éstas podrían ser utilizadas como electrolito en  $\mu$ -SOFCs con temperatura de funcionamiento menor o igual a 150°C, hasta esta temperatura se puede garantizar que la estructura de la fase de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de mayor conductividad iónica se mantendrá estable tanto a presión atmosférica como a  $1.6 \times 10^{-2}$  Torr, siendo esta última presión más aproximada a la condición de trabajo de una  $\mu$ -SOFC. Sin embargo, la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está presente hasta alrededor de 250°C en ambas atmósferas, habría que evaluar cuánto decae la conductividad iónica cuando esta fase coexiste con otra.

Para futuros trabajos de investigación sobre la estabilidad estructural de películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es recomendable: (a) Realizar tratamientos térmicos con caracterización *in situ* con iguales condiciones de calentamiento y enfriamiento respecto a las utilizadas en los realizados con caracterización *ex situ* para que los resultados sean comparables; (b) realizar tratamientos térmicos con otras combinaciones de temperaturas y tasas de enfriamiento a  $1.6 \times 10^{-2}$  Torr para verificar si la transformación de fases de  $\delta$  a  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría ocurrir a temperaturas menores a 500°C pero con menor tasa de enfriamiento, (c) realizar tratamientos térmicos a menores presiones (en el orden de  $10^{-5}$  o  $10^{-6}$  Torr) para determinar el intervalo de temperaturas al cual se reduciría el óxido a Bi y la influencia sobre la cinética de transformación; y (d) comprobar los cambios de estructura en caliente durante los

tratamientos con otras técnicas que permitan obtener información sobre una mayor área de las películas, relativa a la examinada mediante el espectrofotómetro de micro-Raman;

Respecto a estudios para la evaluación del uso de estas películas como electrolito en  $\mu$ -SOFC se recomienda: (a) Medir la conductividad iónica de películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo condiciones similares de temperatura y presión, para verificar si es posible usar las películas como electrolito sólido hasta 250°C; (b) hacer ensayos similares tanto de determinación de estabilidad térmica como de medición de conductividad iónica con películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con algún dopante perteneciente al grupo de tierras raras para estudiar la posibilidad estabilizar la estructura de las películas a mayores temperaturas con la conservación de una conductividad iónica aceptable.

## 6. CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente trabajo de investigación se exponen a continuación:

- La estructura de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue estable hasta 225°C a presión atmosférica (760 Torr), según la caracterización *ex situ*. A mayores temperaturas hubo dos transformaciones de fases, la primera dio origen a la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual fue completa a 300°C y estable hasta 360°C, la segunda ocurrió a partir de 400°C y dio origen a una mezcla de fases, en la cual  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue la fase dominante, y hubo aparente reducción del óxido a Bi metálico.
- El coeficiente de extinción  $k$  y el coeficiente de absorción  $\alpha'$  tendieron a disminuir con la temperatura de tratamiento. La brecha óptica aumentó desde 1.94 a 2.485 eV con la temperatura de tratamiento hasta 360°C, a mayores temperaturas la brecha óptica disminuyó a 2.381 eV aparentemente por la presencia de Bi metálico.
- Según la caracterización *in situ*, la estructura de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue estable hasta 150°C, a partir de 180°C algunas regiones de la película pasan a un estado de transición denotado  $\beta^*$ , cambian su estructura inicial para transformarse en la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 300°C toda la película estaba en el mencionado estado, tanto a presión atmosférica como a  $1.6 \times 10^{-2}$  Torr.
- La transformación total de la fase  $\delta$  a  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurrió durante el enfriamiento, y aparentemente su cinética (energía de activación) cambió con la presión dentro de la cámara de calentamiento. A presión atmosférica la transformación requirió de una tasa de enfriamiento menor a igual a 2.5°C/min a partir de 350°C, mientras que a  $1.6 \times 10^{-2}$  Torr no fue necesario un enfriamiento lento desde 500°C.
- La secuencia de transformación de la estructura de las películas de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el intervalo de temperatura de 120 - 500°C a 760 Torr fue:  $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \gamma + \alpha$ , mientras que la secuencia de transformación en igual intervalo de temperatura a  $1.6 \times 10^{-2}$  Torr fue:  $\delta \rightarrow \beta$ .
- Las transformaciones de fases a partir de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en película delgada son sensibles a las tasas de calentamiento y enfriamiento, y a la presión utilizada en los tratamientos térmicos.
- La estructura de las películas de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mantuvo estable bajo condiciones estándares (25°C y 760 Torr) durante los trece meses durante los cuales fue evaluada periódicamente.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Levin, E.M. and R.S. Roth, *Polymorphism of Bismuth Sesquioxide .2. Effect of Oxide Additions on Polymorphism of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry, 1964. **A 68**(2): p. 197-+.
2. Leontie, L., et al., *Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films*. Surface Science, 2002. **507**: p. 480-485.
3. Shuk, P., et al., *Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Solid State Ionics, 1996. **89**(3-4): p. 179-196.
4. Harwig, H.A. and A.G. Gerards, *Polymorphism of Bismuth Sesquioxide*. Thermochemica Acta, 1979. **28**(1): p. 121-131.
5. Sammes, N.M., et al., *Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(10): p. 1801-1826.
6. Gualtieri, A.F., S. Immovilli, and M. Prudenziati, *Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound omega-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Powder Diffraction, 1997. **12**(2): p. 90-92.
7. Cornei, N., et al., *New epsilon-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metastable polymorph*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(13): p. 4886-4888.
8. Rao, C.N.R., G.V. Subba Rao, and S. Ramdas, *Phase Transformations and Electrical Properties of Bismuth Sesquioxide*. The Journal of Physical Chemistry, 1969. **73**(3): p. 672 - 675.
9. Switzer, J.A., M.G. Shumsky, and E.W. Bohannon, *Electrodeposited ceramic single crystals*. Science, 1999. **284**(5412): p. 293-296.
10. Fruth, V., et al., *Deposition and characterisation of bismuth oxide thin films*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): p. 2171-2174.
11. Fan, H.T., et al., *delta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by reactive sputtering: Fabrication and characterization*. Thin Solid Films, 2006. **513**(1-2): p. 142-147.
12. Yan, Y., et al., *Micro Solid Oxide Fuel Cell in Silicon Technology with Reinforced Electrolyte Membrane*. Proceedings of the Eurosensors Xxiii Conference, 2009. **1**(1): p. 1207-1210.
13. Kakac, S., A. Pramuanjaroenkij, and X.Y. Zhou, *A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(7): p. 761-786.
14. Jiang, S.P., *Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(1): p. 449-470.
15. Laurent, K., et al., *Structure and conductivity studies of electrodeposited delta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Solid State Ionics, 2008. **178**(33-34): p. 1735-1739.
16. Takahashi, T. and H. Iwahara, *Oxide Ion Conductors Based on Bismuthsesquioxide*. Materials Research Bulletin, 1978. **13**(12): p. 1447-1453.
17. Yaremchenko, A.A., et al., *Stability of delta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based solid electrolytes*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(4): p. 515-520.

18. Helfen, A., et al., *Structure and stability studies of electrodeposited delta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Solid State Ionics, 2005. **176**(5-6): p. 629-633.
19. Skorodumova, N.V., et al., *Random conductivity of delta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(24).
20. Takeyama, T., et al., *Growth of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films under atmospheric pressure by means of halide CVD*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(7): p. 1349-1352.
21. Fan, H.T., et al., *Structure and thermal stability of delta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by reactive sputtering*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2006. **39**(9): p. 1939-1943.
22. Thompson, M., *Synthesis and characterisation of d-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> related materials stabilised by substitutions of Ca, Ga, Nb and Re*2010, Birmingham: University of Birmingham. viii, 190 p.
23. Blower, S.K. and C. Greaves, *The Structure of Beta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Powder Neutron-Diffraction Data*. Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, 1988. **44**: p. 587-589.
24. Battle, P.D., et al., *The Structural-Properties of the Oxygen Conducting Delta-Phase of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Physics C-Solid State Physics, 1983. **16**(17): p. L561-L566.
25. Seshan, K., *Handbook of thin-film deposition processes and techniques : principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. / edited by Krishna Seshan. ed2002, Norwich, N.Y.: Noyes Publications.
26. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*1998, Westwood, N.J.: Noyes Publications.
27. Kelly, P.J. and R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 2000. **56**(3): p. 159-172.
28. Ohring, M., *The materials science of thin films : deposition and structure*. 2nd ed2002, San Diego, CA: Academic Press. xxi, 794 p.
29. Thornton, J.A., *Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology, 1974. **11**(4): p. 666-670.
30. Watts, J.F. and J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*2003, Chichester, West Sussex, England ; New York: J. Wiley. x, 212 p.
31. ASM International. Handbook Committee. and Knovel (Firm), *ASM handbook. Volume 5, Surface engineering*, 1994, ASM International,: Materials Park, OH. p. xiv, 1039 p.
32. Brundle, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Materials characterization series 1992, BostonGreenwich, CT: Butterworth-Heinemann; Manning. xix, 751 p.
33. American Society for Metals., ASM International. Handbook Committee., and Knovel (Firm), *ASM handbook. Volume 10, Materials characterization*, 1986, American Society for Metals.: Metals Park, Ohio. p. xi, 761 p.
34. Cullity, B.D., *Elements of x-ray diffraction*. 2d ed. Addison-Wesley series in metallurgy and materials1978, Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co. xii, 555 p.

35. McCreery, R.L., *Raman spectroscopy for chemical analysis*. Chemical analysis 2000, New York: John Wiley & Sons. xxiv, 420 p.
36. Hummel, R.E., *Electronic properties of materials*. 3rd ed 2001, New York: Springer. xvii, 438 p.
37. Leontie, L., et al., *Optical properties of bismuth trioxide thin films*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**: p. 1629-1637.
38. Silva, S.R.P., et al., *Handbook of Thin Film Materials. Amorphous Carbon Thin Films*, ed. H.S. Nalwa. Vol. 4. 2002: Academic Press.
39. SreeHarsha, K.S., *Principles of physical vapor deposition of thin films* 2006, Amsterdam ; London: Elsevier. xi, 1160 p.
40. Fujiwara, H., *Spectroscopic ellipsometry : principles and applications* 2007, Chichester, England: Wiley. xviii, 369 p.
41. Fujiwara, H., *Spectroscopic ellipsometry : principles and applications* 2007, Chichester: John Wiley.
42. Jellison, G.E. and F.A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*. Applied Physics Letters, 1996. **69**: p. 371.
43. Warren, B.E., *X-ray diffraction*. Addison-Wesley series in metallurgy and materials 1969, Reading, Mass.,: Addison-Wesley Pub. Co. vii, 381 p.
44. Teterin, Y.A., et al., *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy study of the density of oxygen states in bismuth, aluminium, silicon and uranium oxides*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1999. **101**: p. 401-405.
45. Keramidis, V.G. and W.B. White, *Raman spectra of oxides with the fluorite structure*. The Journal of Chemical Physics, 1973. **59**(3): p. 1561 - 1562.
46. Ermakova, L.V., et al., *Structural transformations in a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal and in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based solid solutions in the temperature interval 25-750°C*. Journal of Applied Spectroscopy, 2002. **69**(1): p. 152-154.
47. Hardcastle, F.D. and I.E. Wachs, *The molecular Structure of Bismuth Oxide by Raman Spectroscopy*. Journal of Solid State Chemistry, 1992. **97**: p. 319-331.
48. Venugopalan, S. and A.K. Ramdas, *Raman Spectra of Bismuth Germanium Oxide and Bismuth Silicon Oxide*. Physical Review B, 1972. **5**(10): p. 4065-4079.
49. Betsch, R.J. and W.B. White, *Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite bismuth oxide derivatives*. Spectrochimica Acta A, 1978. **34**: p. 505 - 514.
50. Naciri, A.E., F. Ahmed, and M. Stchakovsky, *Optical properties of ZnTe and ZnS nanocrystals by critical-points and Tauc-Lorentz models*. Thin Solid Films, 2011. **519**(9): p. 2843-2846.
51. Fan, H.T., et al., *Optical properties of delta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by reactive sputtering*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(23).
52. Tsu, R. and J. Gonzalez-Hernandez, *Temperature dependence of silicon Raman lines*. Applied Physics Letters, 1982. **41**(11): p. 1016-1018.