

**Palabras clave:** Recubrimientos ópticos, láminas delgadas, multicapas, MgF<sub>2</sub>, ZnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, magnetita, tamaño de grano y microtensiones.

### **Resumen:**

Se han crecido mediante evaporación térmica láminas delgadas y multicapas de MgF<sub>2</sub>, ZnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Posteriormente se han sometido las muestras a tratamiento térmico entre 100 y 400 °C en vacío, aire y atmósfera de azufre, con el fin de estudiar la dependencia de las propiedades con la temperatura.

Se ha estudiado la transmisión, borde de absorción, índice de refracción, tamaño de grano, microtensiones y morfología. Para ello se han empleado diferentes técnicas de caracterización, espectroscopia de transmisión, ajuste paramétrico, difracción de rayos X, SEM, RBS, SNOM, VSS.

De este estudio se ha visto que al aumentar la temperatura de crecimiento se mejoran las propiedades: mejora la transmisión o la reflectancia, aumenta el tamaño de grano y disminuyen las microtensiones.

Finalmente se han aplicado estos recubrimientos sobre cristales láser con el fin de mejorar las condiciones de su acción láser.

### **Summary**

Thin films and multilayers of MgF<sub>2</sub>, ZnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> have been grown by physical vapour deposition. Then they have been annealed between 100 and 400 °C in vacuum, air or sulphur atmosphere, in order to observe the dependence of the properties with the temperature.

The properties studied are: transmission, absorption edge, refraction index, grain size, microstrain and the morphology. For that, different characterization techniques have been used, transmission spectroscopy, parametric adjusts, X ray diffraction, SEM, RBS, SONM, VSS.

From this study it has been seen that when the annealing temperature is increased the optical properties are improved, the grain size grows and the microstrain decreases.

To conclude, laser crystals have been coated in order to improve the conditions for the laser action.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

---



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID

---

# **Láminas delgadas y multicapas de $MgF_2$ , $ZnS$ , $Sb_2S_3$ y $Fe_3O_4$ . Recubrimientos sobre cristales láser**

Memoria presentada por

**Fernando Perales de Mingo**

Para optar el grado de Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad Autónoma  
de Madrid





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

---



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID

---

# **Láminas delgadas y multicapas de $MgF_2$ , $ZnS$ , $Sb_2S_3$ y $Fe_3O_4$ . Recubrimientos sobre cristales láser**

Memoria presentada por

**Fernando Perales de Mingo**

Para optar el grado de Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad Autónoma  
de Madrid

Directores: **Carmen de las Heras Molinos**  
**Fernando Agulló Rueda**

*Madrid, Noviembre de 2008*



*A mis padres,  
A mis hermanos,  
A Mónica.*

*“Lo que se debe aprender a hacer se aprende haciéndolo”  
Aristóteles*



## ***Agradecimientos***

Cuando un recién Licenciado en Ciencias Físicas comienza el doctorado no es del todo consciente de dónde se mete. Ahora, tras 4 años de trabajo y experiencias el balance es claramente positivo. Esto no hubiera sido posible sin el apoyo y la dirección de mis dos directores. Carmen de las Heras, que aparte de dirigirme la Tesis siempre ha estado ahí para lo que haya necesitado, tanto científica como personalmente. Fernando Agulló-Rueda que me dio la oportunidad de comenzar en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid y así volver a relanzar mi trabajo en la investigación de los recubrimientos.

A Diego Soto, gracias a él el último año he estado más liberado de las tareas experimentales, lo que ha sido beneficioso para ambos. Él ha aprendido nuevas técnicas de crecimiento y caracterización (eso espero) y yo me he podido dedicar a la escritura de la memoria y realizar la estancia en Dublín.

Del Departamento de Física de Materiales quisiera destacar a Ginés Lifante, sin cuyos programas informáticos no se podrían haber hecho ningún ajuste de los espectros de transmisión óptica, a Dani Jaque, Pablo, Emma, Marta, Jorge, Airán y Antonio, amigos y compañeros de experiencias en los laboratorios que siempre han estado cuando les he necesitado, ya sea para realizar medidas, prestarme muestras o alinear cavidades...A Luisa Bausá, Paco Jaque y Pepe García Solé por el apoyo que siempre me han dado para que termine este largo camino, que en mi caso particular ha tenido varias etapas.

A James Lunney, Robert Gunning y Karsten Rode de la *School of Physics* del *Trinity College* de Dublín por aceptarme siendo un desconocido para ellos y enseñarme el crecimiento por PLD y las técnicas para la caracterización de las magnetitas.

Al servicio interdepartamental de la UAM, especialmente a Noemí y Esperanza, sin cuyas medidas de rayos X y SEM-EDAX este trabajo no hubiera sido posible. Y por último a Richard Smith con el que he realizado las medidas RBS en el CMAM.



Finalmente me gustaría agradecer al CSIC que me incluyera en su programa I3P, sin cuya financiación no hubiera sido posible la dedicación exclusiva a este trabajo.

# Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación.....	1
1.2. Breve repaso histórico.....	2
1.3. Objetivos de la Tesis Doctoral.....	6
<b>2. Equipo experimental.....</b>	<b>9</b>
2.1. Sistema de crecimiento.....	10
2.1.1. Preparación de las muestras.....	15
2.1.2. Horno.....	16
2.2. Equipo de caracterización óptica.....	17
2.2.1. Espectrofotómetro de doble haz.....	17
2.2.2. Medida óptica del espesor.....	19
2.3. Equipo de caracterización estructural.....	19
2.3.1. Difracción de rayos X.....	20
2.3.2. Reflexión de rayos X.....	22
2.3.3. Microscopía Raman.....	24
2.3.4. Microscopio electrónico de barrido (EDAX).....	26
2.3.5. Rutherford Back Scattering (RBS).....	27
2.3.6. Scan Near Optic field Microscopy (SNOM).....	29
2.4. Equipo de medidas magnéticas. Magnetometría de muestra vibrante .....	31
<b>3. Fundamentos teóricos.....</b>	<b>33</b>
3.1. Crecimiento de láminas delgadas.....	34
3.2. Tratamiento post-crecimiento.....	39
3.2.1. Tratamiento térmico (recocido).....	39
3.2.2. Bombardeo con argón.....	41
3.3. Teoría de los recubrimientos ópticos.....	41
3.3.1. Láminas delgadas.....	42
3.3.2. Ajuste Teórico de los datos experimentales.....	47
3.3.3. Multicapas.....	49

---

<b>3.4. Propiedades estructurales.....</b>	<b>52</b>
3.4.1. Penetración del haz de rayos X.....	52
3.4.2. Métodos de ajuste de espectros de rayos X.....	55
3.4.2.1.Scherrer.....	57
3.4.2.2.Williamson –Hall.....	58
3.4.2.3.Scherrer- Wilson.....	59
<b>4. Láminas delgadas.....</b>	<b>61</b>
<b>4.1. Fluoruro de magnesio (MgF<sub>2</sub>).....</b>	<b>62</b>
4.1.1. Características generales.....	62
4.1.2. Influencia de la temperatura del sustrato.....	63
4.1.3. Propiedades ópticas.....	64
4.1.3.1.Tratamiento de recocido.....	65
4.1.3.2.Tratamiento de bombardeo con argón.....	66
4.1.4. Propiedades estructurales.....	67
4.1.4.1.Determinación de la fase cristalina.....	67
4.1.4.2.Evolución con la temperatura de la distancia interplanar y el espesor.....	69
4.1.4.3.Tamaño de grano y microtensiones.....	70
4.1.4.4.Microfotografías del SEM.....	72
4.1.4.5.Espectros Raman.....	76
4.1.4.6.RBS.....	77
4.1.5. Conclusiones.....	78
<b>4.2. Sulfura de zinc (ZnS).....</b>	<b>80</b>
4.2.1. Características generales.....	80
4.2.2. Propiedades ópticas.....	82
4.2.2.1.Tratamiento de recocido.....	82
4.2.2.2.Estequiometría de las muestras.....	84
4.2.2.3.Ajuste óptico de los espectros.....	85
4.2.3. Propiedades estructurales.....	86
4.2.3.1.Determinación de la fase cristalina.....	86
4.2.3.2.Evolución de la distancia interplanar y el espesor con la temperatura.....	87
4.2.3.3.Tamaño de grano y microtensiones.....	89
4.2.3.4.Microfotografías del SEM.....	91
4.2.3.5.RBS.....	92
4.2.3.6.Espectros Raman.....	93
4.2.4. Conclusiones.....	93

---

---

<b>4.3. Sulfuro de antimonio <math>Sb_2S_3</math></b> .....	<b>94</b>
4.3.1. Características generales.....	94
4.3.2. Propiedades ópticas.....	96
4.3.3. Propiedades estructurales.....	99
4.3.3.1.Determinación de la estructura de crecimiento.....	99
4.3.3.2.Tamaño de grano y microtensiones.....	100
4.3.3.3.Microfotografías del SEM.....	101
4.3.3.4.Estequiometría de las láminas.....	102
4.3.3.5.Espectros Raman.....	103
4.3.4. Conclusiones.....	105
<b>4.4. Magnetitas (<math>Fe_3O_4</math>) dopadas con nitrógeno</b> .....	<b>105</b>
4.4.1. Características generales.....	105
4.4.2. Propiedades eléctricas y estructurales.....	107
4.4.3. VSM.....	115
4.4.4. RBS.....	117
4.4.5. Conclusiones.....	119
<b>5. Multicapas</b> .....	<b>121</b>
<b>5.1. Multicapas de <math>Sb_2S_3</math> / <math>MgF_2</math></b> .....	<b>122</b>
5.1.1. Propiedades ópticas.....	122
5.1.2. Propiedades estructurales.....	124
5.1.2.1.DRX.....	124
5.1.2.2.Espectroscopia Raman.....	127
5.1.2.3.SNOM.....	128
5.1.2.4.Microfotografías del SEM.....	129
5.1.2.5.RBS.....	130
5.1.3. Comparación de las propiedades entre las multicapas y las láminas delgadas.....	132
5.1.4. Conclusiones.....	135
<b>5.2. Multicapas de <math>ZnS</math> / <math>MgF_2</math></b> .....	<b>136</b>
5.2.1. Estudio de las propiedades ópticas en función del número de capas.....	136
5.2.2. Propiedades estructurales.....	142
5.2.2.1.Dependencia del tamaño de grano y microtensiones con el número de capas.....	142

---

---

5.2.2.2. Estudio de las propiedades estructurales mediante los 3 métodos de ajuste.....	144
5.2.2.3. Vista de perfil mediante SEM.....	146
5.2.2.4. RBS.....	147
5.2.2.5. Espectroscopia Raman.....	149
5.2.3. Comparación entre lámina delgada y multicapa.....	149
5.2.4. Conclusiones.....	152
<b>6. Aplicaciones en cristales para dispositivos láser.....</b>	<b>155</b>
6.1. Cr:YAG.....	156
6.2. Niobato de estroncio y bario (SBN).....	159
6.3. Niobato de litio (LiNbO <sub>3</sub> ).....	160
<b>7. Conclusiones.....</b>	<b>165</b>
<b>8. Referencias.....</b>	<b>169</b>

---

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Motivación

El interés por el estudio de materiales en forma de lámina delgada, se puede enfocar desde distintos puntos de vista. En primer lugar su importante potencial de aplicaciones en la tecnología principalmente en recubrimientos ópticos, en protección contra la corrosión y para dispositivos semiconductores. Pero las láminas delgadas tienen también importancia dentro de la física por sí mismas, dentro de la diferencia en los estados de la materia en forma tri y bidimensional. Ejemplos de ello son: la disminución de la conductividad en láminas metálicas, la variación de las propiedades termodinámicas o la reactividad química en función del espesor. Las láminas tienen propiedades únicas, diferentes de las del mismo material en volumen. Además, las características de las láminas pueden modificarse drásticamente y se pueden diseñar para obtener unas características físicas determinadas. Esto constituye la base del desarrollo extraordinario de aplicaciones en diseño de láminas en los últimos tiempos. Es

difícil encontrar hoy día dispositivos ópticos o electrónicos que no utilicen láminas delgadas de una u otra forma. El empuje producido por las aplicaciones industriales, hace que la ciencia y la tecnología de las láminas delgadas hayan gozado y siga gozando de un gran desarrollo. Esto viene invariablemente acompañado de una explosión de publicaciones científicas, artículos y libros sobre el tema.

Para la realización de este trabajo se han utilizado materiales como son el fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ), el sulfuro de zinc ( $ZnS$ ), el sulfuro de antimonio ( $Sb_2S_3$ ) y la magnetita ( $Fe_3O_4$ ) que pueden ser crecidos mediante la técnica de crecimiento disponible y que presentan importantes aplicaciones en diferentes dispositivos ópticos,. En cuanto a las aplicaciones más destacadas del  $MgF_2$ , todas ellas están enfocadas a su utilidad como recubrimiento antirreflectante [1-4]. Las aplicaciones más importantes del  $ZnS$  se encuentran en instrumentos de emisión en longitud de onda corta [5, 6], recubrimiento antirreflectante en uniones de células solares [7] o en pantallas de lámina delgada electroluminiscente [8]. El  $Sb_2S_3$  es utilizado para diversos dispositivos optoelectrónicos [9, 10], cámaras de televisión [11], instrumentos de microondas [12] o células solares fotovoltaicas [13]. Finalmente la magnetita es utilizada en dispositivos magnéticos o espintrónicos [14-19].

La idea inicial de este trabajo fue el estudio de las mejoras introducidas en el funcionamiento de láseres de estado sólido cuando sobre los cristales se depositaban capas antirreflectantes o reflectantes de espesor óptico  $\lambda/4$ . En nuestros primeros trabajos estudiamos recubrimientos sobre el Cr: YAG, obteniéndose buenos resultados que fueron publicados. Dada la importancia que tienen los recubrimientos se empezó a hacer un estudio pormenorizado de las propiedades básicas de diferentes láminas delgadas. De este modo se han procesado láminas de los materiales comentados anteriormente, depositados sobre diferentes sustratos. Más tarde, se pasó al estudio de multicapas constituidas por monocapas de alto y bajo índice de refracción depositadas de forma alterna. Como complemento se han estudiado láminas delgadas de magnetita, un material con diferentes aplicaciones y propiedades que nos ha ayudado a ampliar el conocimiento sobre este tipo de estructuras.

## 1.2 Breve repaso histórico.

El comienzo de lo que puede ser considerado como óptica moderna de las láminas delgadas se atribuye a Robert Boyle y Robert Hooke, que de manera independiente descubrieron el fenómeno de los anillos de interferencia, posteriormente llamados anillos de Newton [20]. Aunque tuvieron que pasar 150 años hasta que en 1801 Thomas Young enunció el principio de interferencia que daba explicación a dicho efecto. Posteriormente en 1816 Augustin Jean Fresnel estudió la naturaleza transversal de la luz. Finalmente, con la ayuda de la teoría de propagación de Huygens se elaboró la teoría de la difracción [21]. En 1873 James Clerk Maxwell publicó *A Treatise on Electricity and Magnetism* [22], en el que presentó todo el sistema de ecuaciones en el que se basa la teoría de la óptica de láminas delgadas.

El término deposición física aparece por primera vez en 1966 en el libro de C.F. Powell, J.H. Oxley y J.M. Blokar Jr. y titulado “Deposición en Vapor” (*Vapor Deposition*). Sin embargo ya en 1838 Michael Faraday usó este método para depositar recubrimientos. El desarrollo de los actuales recubrimientos ópticos se produjo a partir de la década de los años 30. En 1932, Rouard [23] observó que una lámina delgada de metal reducía la reflectancia interna de un cristal plano, aunque su reflectancia externa subía. En 1934, Bauer [24], elaboró recubrimientos que reducían la reflexión y Pfund [25] evaporó sulfuro de zinc para hacer un divisor de haz de bajas pérdidas para un interferómetro de Michelson. En 1936, John Strong [26] depositó recubrimientos antirreflectantes mediante evaporación de fluoritas para reducir la reflectancia de la luz visible un 89%. En el año 1939, Geffcken [27] fabricó el primer filtro de lámina delgada formado por metal dieléctrico.

Sin embargo, el factor más importante para el desarrollo de esta rama de la óptica fue la mejora de los procesos de crecimiento. Aunque el sputtering se conociera desde mediados del siglo XIX y la evaporación en vacío desde mediados del XX, no eran considerados como procesos útiles debido a la falta de buenos sistemas de vacío. Éstos no se desarrollaron hasta comienzos de la década de los



30, cuando el trabajo de C. R. Burch sobre la bomba difusora de aceite propició la mejora de los crecimientos. A partir de este momento filtros con más de 100 capas no eran extraños y sus aplicaciones en la ciencia y tecnología aumentó enormemente.

Podemos ordenar por orden cronológico la aparición de los diferentes métodos de crecimiento:

- Deposición mediante evaporación, el material se evapora mediante calentamiento eléctrico de una resistencia hasta una alta presión de vapor en vacío.
- Haz de electrones, el material que se deposita se calienta mediante el bombardeo con electrones en alto vacío.
- Pulverización catódica (*sputtering* en inglés), se genera un plasma de un gas noble de forma que sus iones arrancan el material que se quiere depositar.
- Arco catódico, un arco de alta potencia bombardea el material, arrancándolo en fase vapor.
- Deposición por láser pulsado, un láser pulsado de alta potencia incide sobre el material generando una pluma que deposita el material sobre el sustrato.

Paralelamente al desarrollo de los métodos de crecimiento, se han ido creando métodos para el análisis de las muestras obtenidas, como la difracción de rayos X, microscopía electrónica, RBS,...

Los rayos X fueron observados por primera vez en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen cuando estaba terminando sus estudios sobre la simetría cristalina. Pronto se determinó que eran ondas electromagnéticas. Hasta 1912 no surgió la idea de utilizar los cristales con patrones de difracción para este tipo de radiación, y fue gracias a una conversación entre Paul Peter Ewald y Max von Laue. Fue este último el que propuso que la longitud de onda de los rayos X podía ser de un tamaño similar al de los parámetros de red cristalinos. Desarrolló una ley que relaciona los ángulos de difracción con el tamaño y la orientación de la celda unidad. Por ello en 1914 recibió el premio Nóbel en Física. Casi al mismo tiempo, entre 1912 y 1913 William Lawrence Bragg estableció la ley que lleva su nombre

en la que relaciona la luz difractada con las reflexiones de los planos cristalinos. Anteriormente las estructuras eran mayoritariamente simples y caracterizadas con simetría unidimensional. Con el paso de las décadas la mejora de los métodos computacionales y experimentales han permitido determinar las posiciones atómicas para estructuras de átomos en las celdas unidad bi y tri-dimensionales.

Entre 10 y 15 años después Ernst Ruska y Max Knoll diseñaron el primer microscopio electrónico, basándose en los estudios de Louis-Victor de Broglie sobre las propiedades ondulatorias de los electrones. En este tipo de microscopio se utilizan los electrones para formar las imágenes de objetos pequeños, de este modo se consiguen 500 veces más aumentos que con los microscopios ópticos. Un tipo particular de estos microscopios es el microscopio electrónico de barrido (SEM), inventado en 1931 por Ernst Ruska. En este caso las muestras tienen que ser recubiertas con una capa de metal, para posteriormente ser barrida por los electrones enviados desde un cañón. Con este tipo de microscopía se obtiene información de la estructura de la superficie, pero si se le añade un detector de rayos X, se puede además obtener información de la composición de las muestras.

Otro método utilizado para la caracterización de láminas delgadas es el RBS (*Rutherford backscattering spectroscopy*) llamado así en honor a Lord Ernest Rutherford, considerado el padre de la física nuclear. Rutherford supervisó una serie de experimentos llevados a cabo por Hans Geiger y Ernest Marsden entre 1909 y 1914 sobre el esparcimiento de las partículas alfa a través de láminas de metal. Realizaron el experimento con oro, de modo que según su modelo no debían de existir el retro-esparcimiento de las partículas alfa de alta energía. Pero le sucedió lo mismo, e incluso llegó a escribir “...*It was quite the most incredible event that has ever happened to me in my life. It was almost as incredible as if you fired a 15-inch shell at a piece of tissue paper and it came back and hit you...*” (Fue probablemente el suceso más increíble que me había pasado nunca en mi vida. Fue casi tan increíble como si dispararas un proyectil de 15 pulgadas sobre un pañuelo de papel y volviera y te golpeará...). Esto le llevó a la conclusión de que la carga positiva de los átomos no estaba de manera difusa sino concentrada en un núcleo pesado. Después de hacer los cálculos necesarios para ajustar los datos experimentales, determinó que la carga del núcleo debería de ser 100 veces

la carga del electrón, muy cercano al número atómico del Au, 79. De esta forma desarrolló el modelo atómico de Rutherford, formado por un núcleo positivo formado por partículas positivas o protones, rodeado por el mismo número de electrones. En este tipo de experimentos se basa la técnica RBS. Dependiendo de la energía de los iones retrodispersados se puede determinar la composición la muestra que se está analizando.

### **1.3 Objetivos de la Tesis Doctoral.**

Los objetivos de esta tesis doctoral son el crecimiento y la caracterización de láminas delgadas y multicapas de  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Los tres primeros materiales se han crecido mediante evaporación térmica (PVD) [28], mientras que la magnetita se ha crecido por deposición con láser pulsado (PLD). La caracterización llevada a cabo se ha centrado en las propiedades ópticas (transmisión, índice de refracción, etc...) [21], en las propiedades estructurales (tamaño de grano y microtensiones) [29, 30] y magnéticas [31] (solo en el caso de la magnetita). De forma que el presente trabajo se ha dividido de la siguiente manera.

En el capítulo 2 se describen los métodos experimentales utilizados para el crecimiento (evaporación física y láser pulsado) y caracterización de las muestras (rayos X, RBS, SNOM, microscopia electrónica, transmisión óptica, etc...) [28]. Se explican los fundamentos en los que se basan, los principales componentes y los resultados que se pueden obtener con cada uno de ellos.

En el capítulo 3 se desarrollan los fundamentos teóricos a partir de los cuales, junto con las medidas experimentales, se obtienen los datos de las propiedades de las láminas (tamaño de grano o microtensiones) [32] y los resultados ideales (reflectancia) con los que comparan nuestras medidas.

En el capítulo 4 se exponen y discuten los resultados experimentales relacionados con las propiedades ópticas, estructurales y magnéticas de las muestras en configuración de lámina delgada ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

En el capítulo 5 se presentan las medidas de las propiedades de las muestras formadas por multicapas, en las que se han alternado materiales con un índice de refracción alto con otro de índice bajo. Además se compararan los resultados obtenidos en este apartado con los obtenidos en el capítulo de láminas delgadas, con el fin de determinar si hay alguna variación en las propiedades de los materiales.

En el capítulo 6 se analizan las propiedades de varios recubrimientos sobre cristales con gran utilidad en dispositivos ópticos como el YAG,  $\text{LiNbO}_3$  o el SBN.

Finalmente se exponen las principales conclusiones de este trabajo y las referencias bibliográficas reseñadas en el mismo.



# Capítulo 2

## Equipo Experimental

A largo de éste capítulo se describirán los diferentes equipos experimentales utilizados en la realización de éste trabajo. Los podemos clasificar en tres grupos principales:

1. Sistema de crecimiento de las láminas: Campana de vacío para el crecimiento de las estructuras por evaporación térmica (*Physical Vapour Deposition*, PVD) y equipo para la deposición por láser pulsado (*Pulse Laser Deposition*, PLD). Para el tratamiento de annealing se ha utilizado un horno programable Eurotherm.

2. Equipo experimental para medida de propiedades ópticas: Espectrofotómetro de doble haz (Hitachi U-2001) y programa de ajuste.

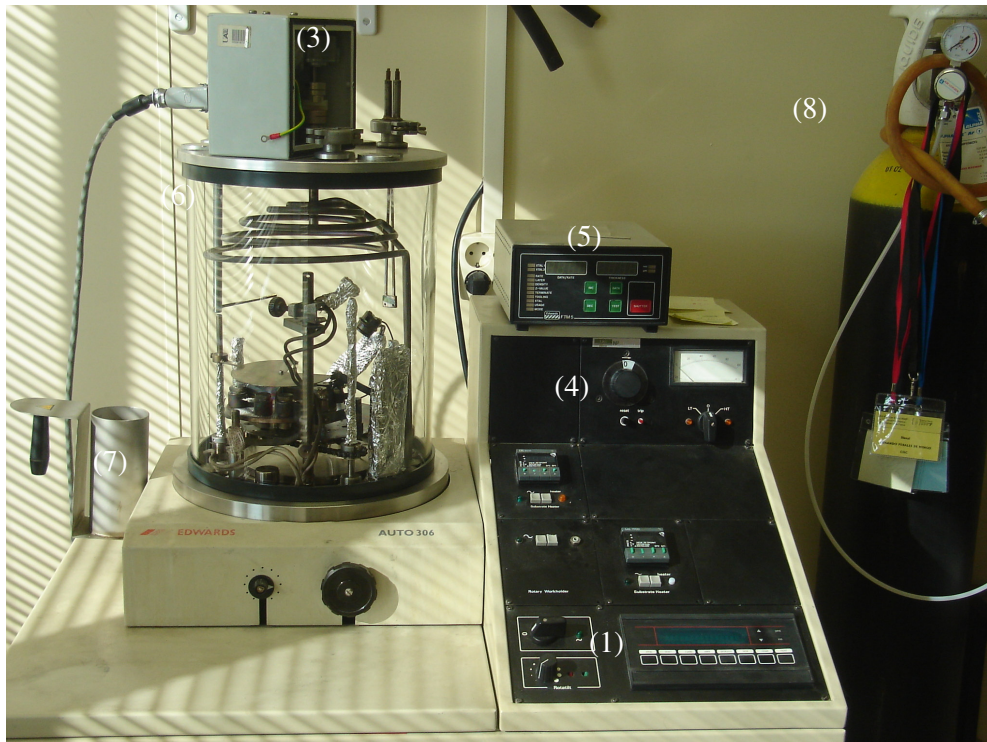
3. Equipo experimental para medida de propiedades estructurales: Difractómetro de Rayos X (Siemens D5000); Equipo de microRaman Renishaw Ramascope 2000; Microscopio electrónico de barrido con analizador de rayos X (EDAX) y acelerador tándem para el análisis de partículas retroesparcidas (*Rutherford Back Scattering*, RBS).

A lo largo del capítulo se describen las características principales de los equipos. Con los datos suministrados por estos equipos experimentales se ha hecho una caracterización completa de las propiedades ópticas y estructurales de todas las muestras crecidas, con el objetivo de conocer cuáles son las condiciones idóneas para su crecimiento y cuáles son los mejores tratamientos post-crecimiento que nos producen mejoras en la calidad de las muestras.

## 2.1. Sistema de Crecimiento.

### Evaporación térmica

Las láminas delgadas y las multicapas formadas por  $MgF_2$ ,  $ZnS$  y  $Sb_2S_3$  han sido crecidas en el laboratorio de lámina delgada del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid. El método utilizado de acuerdo con las propiedades físico-químicas de los materiales, ha sido el de evaporación térmica (PVD- *Physical Vapour Deposition*). El modelo de evaporadora usado es Edwards Auto 306, Fotografía (1.1), en el que se destacan los principales elementos:



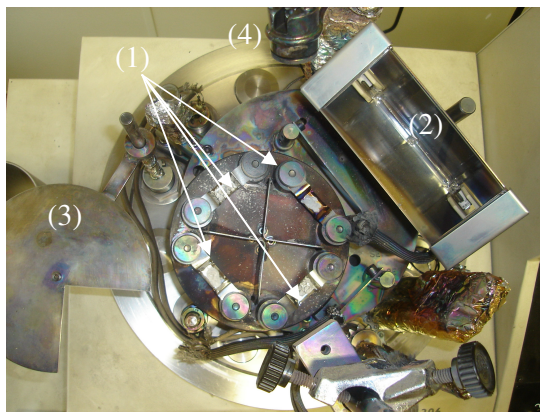
Fotografía (1.1): Fotografía del equipo de crecimiento de las láminas delgadas y multicapas.

- 1): Cuadro de mandos de la evaporadora y control del vacío dentro de la campana.
- (2): Controlador de la temperatura.
- (3): Motor y control del giro de los portamuestras
- (4): Controlador de la intensidad que circula por las navecillas.
- (5): Medidor de espesores y velocidad de deposición.

- (6): Campana de crecimiento.
- (7): Entrada de nitrógeno líquido.
- (8): Bombona de argón.

Desde el cuadro de mandos (1) se controla la presión en el interior de la campana, la temperatura del sustrato (a través de un termopar situado cerca del sustrato) y la corriente que pasa por las navcillas. Para el control de la velocidad de deposición y el espesor de las muestras disponemos de un monitor conectado con un oscilador de cuarzo. El control lo realiza de acuerdo a los datos de la densidad y la impedancia acústica del material que se va a crecer, que previamente se han introducido.

En la fotografía (1.2) tenemos una vista desde arriba del interior de la campana. Se dispone de un carrusel con 4 navcillas de molibdeno (Mo) donde se colocan los materiales a evaporar. Mediante una polea se mueve el carrusel para colocar cada navcilla en contacto con unos bornes por los que pasa una corriente que calienta las navcillas hasta la temperatura en que los materiales se evaporan.



Fotografía (1.2): Vista desde arriba del interior de la campana de crecimiento.

- (1): Carrusel con 4 navcillas.
- (2): Lámpara de cuarzo.
- (3): Tapa para cubrir materiales no evaporados.
- (4): Cabeza del oscilador de cuarzo.



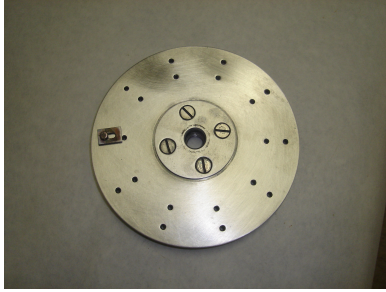
Cuando se tienen navecillas con distintos materiales, como en el caso de crecimiento de multicapas, puede producirse contaminación desde el material que estamos evaporando al resto. Para evitarlo disponemos de una pantalla que cubre todas las navecillas salvo la que se está evaporando en ese momento. Con este equipo es posible crecer hasta 4 materiales diferentes sobre un mismo sustrato sin romper el vacío, asegurándonos así que todas las capas son crecidas en las mismas condiciones (atmósfera y temperatura).

Durante los crecimientos los sustratos sobre los que se van a depositar las láminas pueden ser calentados mediante una lámpara de cuarzo o un calefactor en espiral. La temperatura del sustrato se controla mediante un termopar conectado a un controlador situado en el cuadro de mandos.

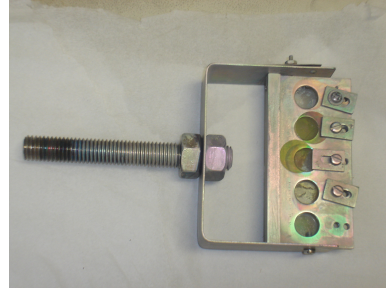
Como se ha comentado anteriormente, para el control del espesor y velocidad de deposición, se utiliza la tecnología de la microbalanza de cuarzo con un cristal plano convexo de cuarzo (14 mm de diámetro y 3 mm de grosor) oscilante en modo espesor a 6 MHz. Según se deposita la masa del material en el cristal hay una variación de la frecuencia hacia valores menores. Un microprocesador convierte ésta variación de frecuencia en espesor de la lámina, utilizando los factores de corrección programados para la densidad y la impedancia acústica del material.

Según la aplicación que se vaya a dar a las muestras a recubrir, se han utilizado dos tipos de portamuestras. El portamuestras 1, fotografía (1.3), permite colocar un gran número de sustratos, pero solo podemos hacer evaporaciones por un lado. El portamuestras 2, fotografía (1.4), dispone de un sistema de volteo que nos ha permitido evaporar por las dos caras del mismo sustrato sin tener que romper el vacío, ganando en rapidez de crecimiento y, además, nos da la seguridad de que las dos capas han sido crecidas en las mismas condiciones.

Los portamuestras pueden girar mediante el motor situado en la parte superior de la campana, de este modo todas las muestras son totalmente iguales en espesor, ya que la cantidad de material depositado no depende del ángulo sólido inicial respecto a la fuente de material.



Fotografía (1.3): Portamuestras para deposiciones sobre 1 cara. Se pueden depositar hasta 10 sustratos diferentes.



Fotografía (1.4): Portamuestras giratorio para evaporaciones por las dos caras del sustrato.

Una vez finalizada la evaporación, antes de abrir la campana se introduce una presión de gas inerte, nitrógeno, con el fin de evitar que se depositen impurezas ó se produzcan posibles oxidaciones. Si es preciso, se puede comunicar la campana con una botella de argon (Ar), que se utiliza para producir una descarga de iones dentro de la campana. En capítulos posteriores se verá produce una mejora significativa de las propiedades ópticas.

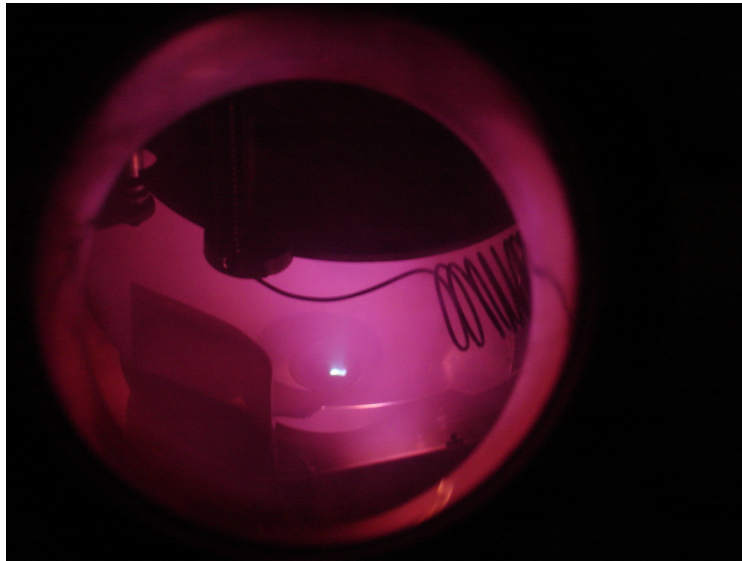
### **Deposición por láser pulsado (PLD)**

Las láminas de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , han sido crecidas mediante deposición por láser pulsado (PLD) en la Escuela de Física del Trinity College de Dublín. Los blancos están compuestos por discos de hematita de un 1 cm de diámetro. Los sustratos son monocristales de zafiro (5x5 mm),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Con el fin de obtener magnetita en fase cúbica, el depósito se hace sobre sustratos cortados en la dirección perpendicular al eje c.

En el proceso de crecimiento el láser incide sobre los blancos y de la interacción con el blanco allí colocado se forma una pluma de plasma. Esta pluma deposita el material sobre el sustrato, formando la lámina delgada sobre la superficie. El sistema PLD consta de los siguientes componentes: láser, cámara y sistema óptico.

El láser utilizado es un láser de excímero KrF, modelo Lambda Physik Compex PRO 102, con una longitud de onda de 248 nm. La energía por pulso seleccionada es de 200 mJ. La frecuencia de repetición ha sido variada entre 1 y 20 Hz, de forma que se puede estudiar la dependencia de las propiedades con la velocidad de deposición.

La cámara de vacío tiene una presión base de  $8.4 \times 10^{-7}$  mbar, y se puede llenar con nitrógeno u oxígeno para deposiciones a presiones mayores, o para la limpieza de la superficie de los sustratos. Para la generación del plasma de nitrógeno la cámara dispone de una entrada regulada de gases al que se le aplica un fuerte voltaje que produce la ruptura de los enlaces de la molécula de  $N_2$  y produce los iones. En este caso el plasma es de un color rosa, fotografía (1.5).



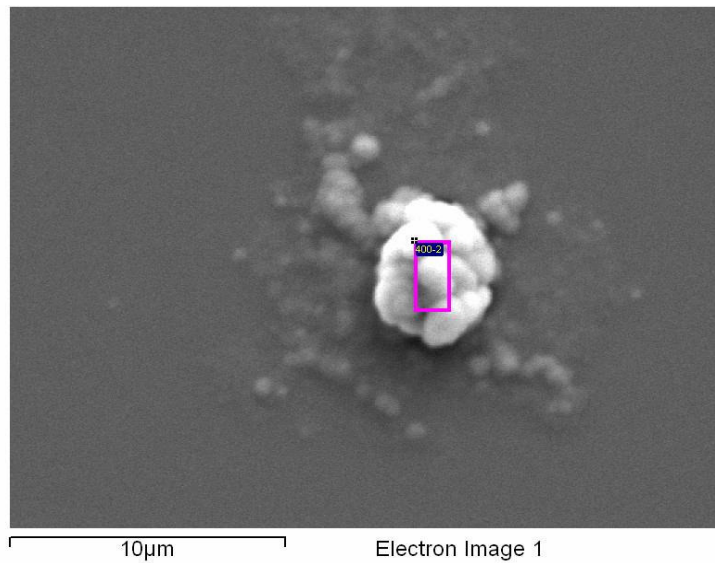
Fotografía (1.5): Interior de la cámara de crecimiento. El color rosa se debe al plasma de nitrógeno y el punto azul es el láser de KrF.

El sistema óptico enfoca el haz láser en un spot de  $4 \text{ mm}^2$  dentro de la cámara. Fuera de ella es de  $240 \text{ mm}^2$ , por lo que se pierde entre un 40 y un 60% de la energía del haz en el proceso. Finalmente, la energía por unidad de área que incide sobre el blanco esta entre  $1\text{-}5 \text{ J/cm}^2$ . La anchura a mitad de altura del pulso es de 25 nm.

### 2.1.1 Preparación de las muestras

Para la mayoría de los análisis se ha utilizado vidrio como sustrato pero también se han depositado láminas sobre otros materiales, como silicio (Si), niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ), cristales de granate de aluminio e itrio dopado con iones cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ : YAG), cristales de niobato de estroncio y bario (SBN) dopado con iones de iterbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) y zafiros ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Los vidrios se han usado para el tratamiento y la caracterización de las muestras, el Si para la caracterización mediante el RBS y los cristales láser para las aplicaciones.

El primer paso en la preparación de los sustratos es el pulido. Los vidrios y el Si son comerciales y no es necesario pulirlos, pero en los demás sustratos sí ha sido necesario un pulido de calidad óptica. Para ello se han utilizado lijas de diferentes grano y pasta de diamante desde 15 hasta  $0.25 \mu\text{m}$ . Con este pulido se trata de evitar la formación de irregularidades durante las primeras etapas del crecimiento de las capas, minimizando la posibilidad de crecimiento de aglomerados en los surcos o imperfecciones de la superficie de los sustratos. Una vez pulidos los materiales, se realiza la limpieza, primero con agua jabonosa y después con acetona o alcohol, dentro de un baño de ultrasonidos. Con esto se elimina la suciedad de la superficie (grasas o polvos), mejorando la adherencia de los materiales evaporados al sustrato. Los restos en la superficie, pueden dar lugar al crecimiento de estructuras a partir de esos puntos de suciedad, como el que está mostrado en la fotografía (1.6).



Fotografía (1.6): Imagen del microscopio electrónico de las estructuras crecidas a partir de partículas de suciedad en la superficie del sustrato.

Los materiales que van a ser evaporados ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) están disponibles en forma granulada. Para facilitar su evaporación se reduce el tamaño de sus granos triturándolos en un mortero de ágata. Finalmente, se colocan en navcillas de molibdeno nuevas o solo usadas con ese material para evitar posibles contaminaciones durante la evaporación del material. Antes de montar el portamuestras y las navcillas dentro de la campana, ésta se limpia con acetona o alcohol para eliminar cualquier resto de evaporaciones anteriores, ya que con el aumento de la temperatura durante la evaporación se producen desgasificaciones que contaminan y estropean la calidad del crecimiento. Una vez todo limpio, se colocan todos los elementos y se cierra la campana, poniendo un poco de grasa de vacío en las gomas superior e inferior.

### 2.1.2 Horno

El tratamiento post-crecimiento más utilizado ha sido el recocido (*annealing*). Para ello disponemos de un horno controlado por un programador con el que se configuran las rampas de calentamiento y enfriamiento, así como la

temperatura y el tiempo (plateaus) a la que vamos a someter las muestras de forma escalonada durante la meseta, *dwell*.

El horno tiene una cavidad cilíndrica central horizontal donde se colocan unas ampollas de vidrio en las que se han introducido las muestras previamente. Unas veces estas ampollas están cerradas a vacío, otras a vacío con atmósfera de azufre y otras simplemente se utilizan como protección para evitar deposiciones de impurezas procedentes de las paredes del horno.

La rampa de calentamiento se ha mantenido constante para todas las muestras en 200°C por hora. Las temperaturas de annealing a las que se han sometido las muestras se encuentran dentro del rango de 100 a 500 °C. Las muestras han sido sometidas a esas temperaturas durante dos horas. Para asegurarnos de que el horno alcanza la temperatura programada, se ha colocado un termopar en la superficie de la ampolla. Así se ha podido comprobar desde fuera la temperatura real del interior del horno. Al terminar el tratamiento las muestras se dejan enfriar libremente dentro del horno.

## **2.2 Equipo de caracterización óptica.**

### **2.2.1 Espectrofotómetro de doble haz.**

Las propiedades ópticas de las láminas que hemos estudiado son la transmitancia o la reflectancia, según las propiedades de las láminas y los sustratos. Con este fin se ha usado un espectrofotómetro de doble haz, figura (1.1), modelo Hitachi U-2001 con un rango de longitudes de onda entre 200 y 1200 nm.

Además, a partir de estas medidas y con el ajuste teórico, que se explica en el capítulo 4, se ha podido calcular la energía del gap, el índice de refracción, la absorción (densidad óptica) o el espesor de la lámina.

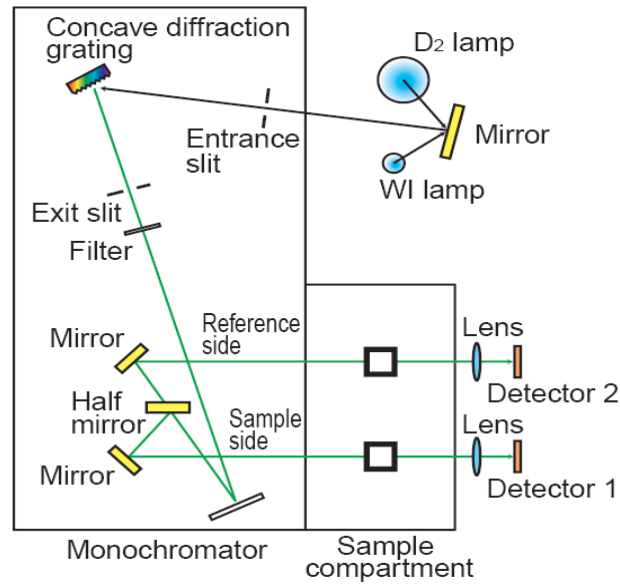


Figura (1.1): Esquema de un espectrofotómetro de doble haz

La ventaja del uso de este tipo de espectrofotómetros es que no necesita un calibrado previo a la medida y que los dos haces de luz provienen de la misma fuente en el mismo instante por lo que las pequeñas variaciones en la intensidad de la luz emitida por la fuente no son reflejadas en los resultados finales. Los dos haces inciden en dos sensores y de la relación entre las intensidades, se obtiene la transmitancia.

Por este motivo es muy importante que el área de luz del haz de referencia y el que pasa por la muestra sean iguales. De otro modo el valor de la medida será erróneo, aunque la forma del espectro no se vea alterada. Por este motivo, dependiendo de la forma y el tamaño de la muestra es necesario hacer una máscara particular, lo que hace necesario asegurarse de que la línea base de espectrofotómetro está bien calibrada para nuestras muestras, por eso siempre se debe hacer un espectro sólo con las máscaras (pero sin muestras) para comprobar que tenemos un 100 % de transmitancia en todo el rango de longitudes de onda que queremos estudiar.

### 2.2.2 Medida óptica del espesor.

Cuando la luz incide en la lámina delgada se producen interferencias entre los haces reflejados en las intercaras lámina-sustrato y lámina-aire, produciendo en el espectro de transmitancia unos característicos picos interferenciales, figura (1.2). La posición de estos picos depende del espesor de la lámina de la forma.

$$\left. \begin{array}{l} 2nd = m\lambda_1 \\ 2nd = (m+1)\lambda_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{m}{m+1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

Donde  $n$  es el índice de refracción de la lámina delgada,  $m$  el orden interferencial,  $d$  el espesor y  $\lambda$  la longitud de onda a la que aparece el máximo.

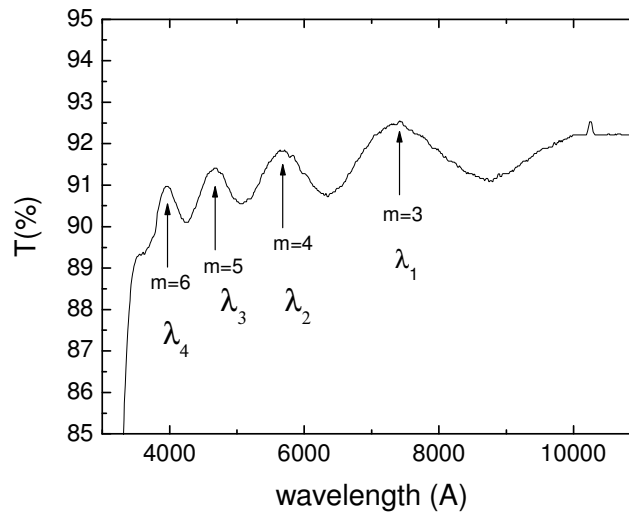


Figura (1.2): Espectro de transmitancia de una lámina delgada en el que se pueden observar los picos interferenciales.

### 2.3 Equipo de caracterización estructural.

Las muestras son policristales y se ha podido estudiar el estado de cristalización de los materiales tanto en lámina delgada como en multicapas mediante el análisis de sus propiedades estructurales. A partir de estas medidas



podremos estudiar: la fase y el tipo de crecimiento, la distancia interplanar, el tamaño de grano, las microtensiones y la existencia o no de difusión entre las capas de la estructura múltiple.

Para ello hemos utilizado diversos tipos de medidas, como ya indicamos en la introducción: difracción de rayos X (DRX), figura (1.3), microRaman, microscopio electrónico de barrido (EDAX), retroesparcimiento Rutherford (*RBS*) y microscopía de campo cercano (*scanning near field optical microscopy, SNOM*).

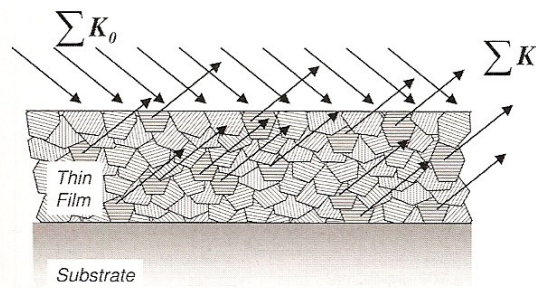


Figura (1.3): Los dominios con la misma dirección son los que producen los picos de difracción.

### 2.3.1 Difracción de Rayos X:

Estos espectros han sido realizados por el servicio interdepartamental de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). El equipo utilizado es Siemens D5000 en configuración de incidencia rasante variable desde  $0.5$  a  $2^\circ$ , con un paso de  $2\theta = 0.02^\circ$  un tiempo de  $2$  s a temperatura ambiente.

El fenómeno de la difracción ocurre siempre que una onda encuentra un conjunto de objetos de scattering regularmente espaciados [29, 30]. La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente debe ser del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de scattering ( $1.54056$  Å en nuestro caso). La difracción se debe fundamentalmente a la existencia de ciertas relaciones de fase

entre 2 o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implican un cambio en la amplitud de las ondas difractadas. De una forma muy simple, la difracción de Rayos X por un cristal y la reflexión de luz por un espejo son parecidas, ya que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Difieren, al menos, en 3 aspectos:

- El haz difractado por un cristal está constituido por rayos dispersados por todos los átomos del cristal que están en el camino del haz incidente. La reflexión de luz visible tiene lugar en una capa fina de la superficie solamente.
- La difracción de Rayos X monocromáticos se produce sólo en algunos ángulos de incidencia que satisfacen la Ley de Bragg, figura (1.4). La reflexión de luz visible tiene lugar para cualquier ángulo de incidencia.

Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = m\lambda$$

Donde  $h$  es la distancia entre los planos cristalográficos,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  el ángulo de incidencia y  $m$  el orden.

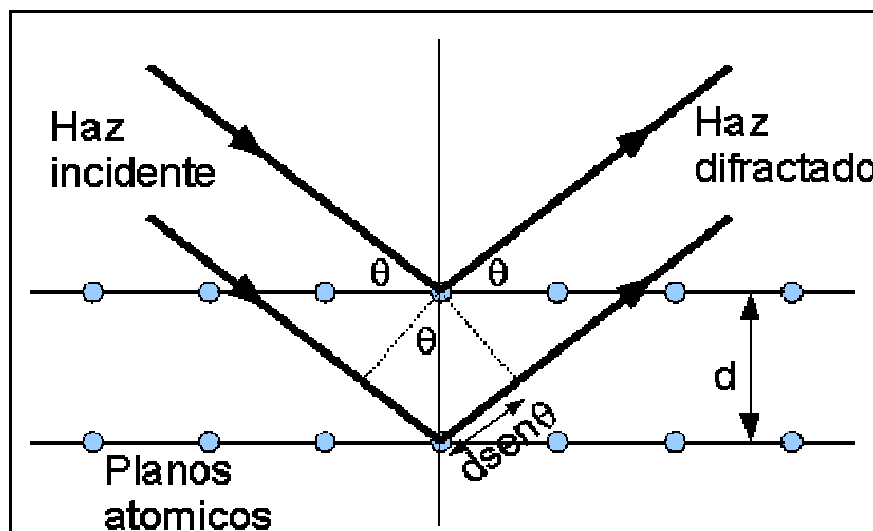


Figura (1.4): Esquema de las condiciones de la difracción Bragg

- La reflexión de luz visible en un buen espejo tiene casi un 100% de eficiencia. La intensidad de un haz difractado de Rayos X es extremadamente pequeña comparada con la del haz incidente (incluso cuando el cristal es de una extraordinaria calidad). Por tanto sólo dependen del aspecto (estructura cristalina) y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer el aspecto y tamaño de la celda unidad.

Las intensidades de los haces difractados están determinadas por las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad, por lo que se deben medir si se quiere obtener cualquier información sobre las posiciones atómicas

Se pueden hacer simulaciones con gran detalle, y comparar lo que se intentaba crecer con lo que realmente se ha crecido, logrando así un mejor entendimiento del método de crecimiento en sí mismo.

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que proporciona una información muy detallada de estructuras epitaxiales. Es una técnica no destructiva, analiza grandes áreas de la muestra, hasta una penetración del orden de 10 mm, y al mismo tiempo nos da información a escala atómica.

En el capítulo 3 se explicará cómo a partir de la posición y la anchura de los picos de estos espectros podemos calcular el tamaño de granos de las unidades cristalográficas mínimas ó dominios de coherencia (cristalitos), las microtensiones y la distancia interplanar, que nos ayudan a entender la manera en la que crecen los materiales tanto en lámina delgada y como en las multicapas.

### **2.3.2 Reflexión de Rayos X (RRX)**

Se ha utilizado la reflexión de rayos X (RRX) para el cálculo del espesor de las muestras. Con esta técnica se pueden determinar espesores hasta 200 nm con una precisión de 1-3 Å. Esta técnica tiene la ventaja de que también nos

suministra, indirectamente, información de la rugosidad de la superficie y de las intercaras.

La reflexión en la superficie y en las intercaras se debe a las diferentes densidades electrónicas de las diferentes capas, en semejanza con los diferentes índices de refracción de la óptica clásica. Para ángulos  $\theta$  por debajo del ángulo crítico  $\theta_c$  ocurre la reflexión total externa. La densidad del material también se puede determinar a partir del ángulo crítico. Por encima de este valor la reflexión de las diferentes intercaras da lugar a franjas de interferencia. El periodo de estas franjas y la caída de la intensidad están relacionados con el espesor y la rugosidad de las láminas. El rango típico de estas medidas es entre 0 y 5°.

El índice de refracción complejo en la región de los rayos X es ligeramente menor que 1 y esta dado por

$$\tilde{n} = 1 - \delta + \beta \quad [1]$$

Donde  $\delta$  y  $\beta$  representan la dispersión y la absorción respectivamente. En la mayoría de los casos  $\delta \gg \beta$ . Considerando el aire como medio incidente, para ángulos menores que el ángulo crítico ocurrirá reflexión total. Aplicando la ley de Snell y la aproximación de pequeños ángulos, se puede escribir

$$1 - \delta = \cos \theta_c \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \quad [2]$$

Como se ha comentado anteriormente, para ángulos mayores que  $\theta_c$  los rayos X penetran en las láminas, de forma que existe reflexión en las caras superior e inferior. La interferencia originada depende del ángulo, en lugar de depender de la frecuencia como ocurre en la espectroscopia óptica. El máximo interferencial de orden  $m$  para una diferencia de camino  $\Delta = m\lambda$ , esta localizado en

$$m\lambda = \Delta \approx 2d\sqrt{\theta_m^2 - 2\delta} \Rightarrow \theta_m^2 \approx \left(\frac{m\lambda}{2d}\right)^2 + 2\delta = \left(\frac{m\lambda}{2d}\right)^2 + \theta_c^2 \quad [3]$$

A partir de esta expresión se puede calcular el espesor de las láminas.

### 2.3.3 Microscopía Raman:

Las medidas se han realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). La espectroscopia Raman es una técnica de espectroscopia óptica que estudia la estructura de la materia a través de su interacción con la luz [28]. Cuando se hace incidir un haz de luz monocromático de frecuencia  $\nu_i$  sobre una muestra, ésta será transmitida, reflejada, absorbida o esparcida. La absorción solo puede darse cuando dicha frecuencia se corresponda con alguna frecuencia de vibración o excitación del material. Por lo tanto cada material absorbe unas frecuencias que dependen de su estructura cristalina (en el rango del infrarrojo) y electrónica (en el rango del visible y ultravioleta), y que nos ayudan a estudiarlo e identificarlo. La espectroscopia Raman, a diferencia de otras técnicas de absorción que son resonantes, estudia el esparcimiento (*scattering*) inelástico de la luz, llamado *efecto Raman*, es decir, a frecuencias distintas a la radiación incidente. Este fenómeno se produce de dos maneras, figura (1.5):

- Efecto Raman Stokes: El fotón incidente pierde la energía necesaria para crear una vibración molecular, de forma que su frecuencia queda reducida,  $\nu_s = \nu_i - \nu_n$ , donde  $\nu_n$  es la frecuencia de la vibración molecular.
- Efecto Raman AntiStokes: La molécula está previamente en estado de vibración (térmicas por ejemplo), de modo que el fotón incidente puede ganar esa energía de vibración,  $\nu_s = \nu_i + \nu_n$

Por lo tanto los cambios que se producen en las frecuencias de la luz esparcida se corresponden con las frecuencias de vibración moleculares del material que estamos estudiando. En los espectros podremos ver tantos picos como vibraciones activas en Raman tenga el material. En general, en los experimentos se mide el lado Stokes porque son picos más intensos; en este caso no se requiere que exista un fonón en la red.

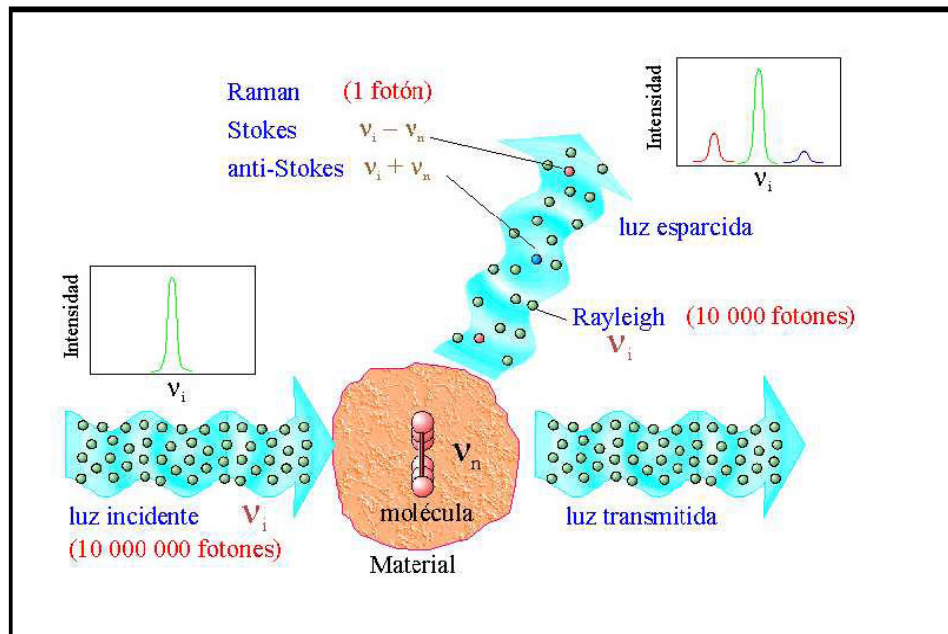


Figura (1.5): Esparcimiento producida en un haz de luz monocromático por un material con una frecuencia de vibración interna  $\nu_n$ . Se muestran también el espectro de la luz incidente y el espectro Raman resultante.

Para los cristales perfectos se ven los fonones del centro de la zona de Brillouin [31], esta zona se define la región periódica fundamental de modo que cualquier frecuencia o energía de un  $k$  de fuera de esta región se puede determinar a partir de un valor de ésta. Así, los picos de una estructura cristalina serán que serán picos estrechos y bien resueltos. Para el caso de materiales amorfos, se ven todos los fonones de la zona de Brillouin y el espectro presenta bandas muy anchas y poco resueltas.

En el estudio de las muestras de este trabajo se ha utilizado una técnica especial llamada microscopia Raman, en el que el acoplamiento entre la muestra y el espectrómetro se realiza a través de un microscopio óptico, utilizándolo para enfocar el haz láser sobre la muestra. El equipo experimental utilizado es que se muestra en la figura (1.6). La luz esparcida se colecta de nuevo con el mismo objetivo y se analiza en el espectrómetro. El diámetro de la zona iluminada es de aproximadamente una micra en el plano lateral y de  $2\ \mu\text{m}$  en el plano vertical, por lo que será necesario que las muestras sean un poco más gruesas con el fin de

evitar la señal proveniente desde el sustrato. Aunque para el caso del vidrio, al ser material amorfo, no da ningún pico Raman de primer orden.

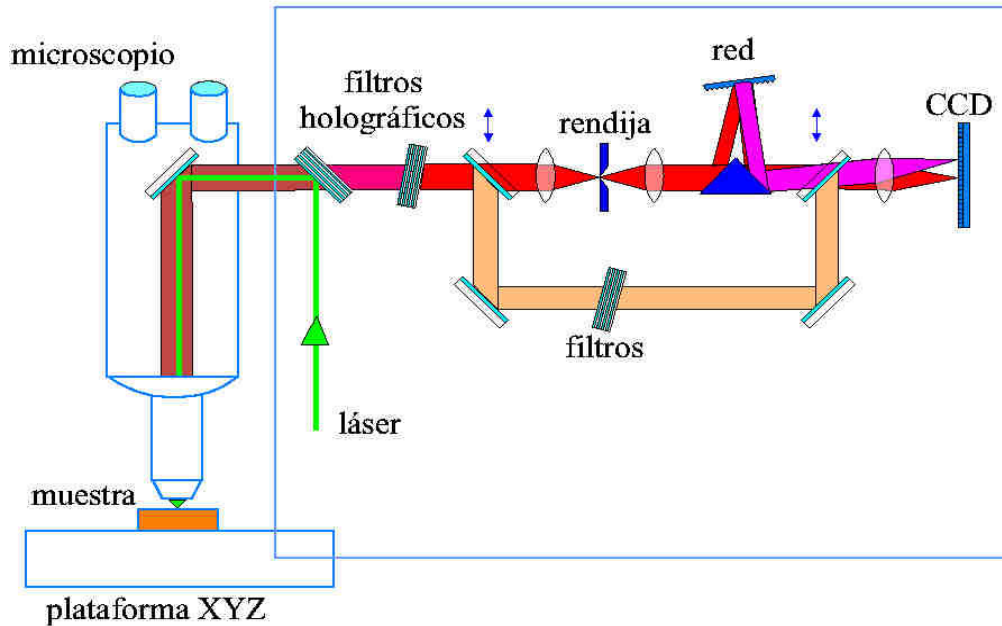


Figura (1.6): Esquema del montaje del equipo para medidas del efecto Raman.

### 2.3.4 Microscopio electrónico de barrido (EDAX):

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM (*Scanning Electron Microscopy*), utiliza electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que éstas sean conductoras. Como nuestras muestras no lo son, ha sido necesario recubrirlas con una capa de metal delgado (Au de unos pocos angstroms de espesor). Para el escaneado la muestra es barrida con un haz de electrones provenientes de un cañón. El análisis de los Rayos X emitidos por la muestra como resultado de la interacción proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro. Por este motivo

solo han sido posibles las medidas de las estequeometrías de las láminas delgadas, pues presentan una amplia superficie suficientemente homogénea para medir. Sin embargo, en el caso de las multicapas solo podrían medirse situando las muestras de canto e intentando focalizar el haz de electrones en una sola capa. Debido a que el espesor de las laminas era mucho menor que la anchura del haz estas medidas no pudieron realizarse. Por lo tanto tenemos que asumir que los resultados obtenidos para la estequeometría de las láminas delgadas son aplicables al caso de multicapas, ya que las condiciones de crecimiento y los tratamientos posteriores son los mismos. Lo que hemos podido visualizar en este microscopio es la estructura columnar de los granos en lámina delgada y multicapa, colocando las muestras de canto mediante los electrones que chocan elásticamente.

Estas medidas han sido realizadas en el Servicio Interdepartamental de la Universidad Autónoma de Madrid. Para la realización de estas medidas los equipos utilizados son:

1. Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL30, acoplado al analizador EDAX DX4i.
2. Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-3000N, acoplado un analizador por Energía Dispersiva de Rayos X de Oxford Instruments, modelo INCAx-sight.
- 3.

### **2.3.5 Retroesparcimiento de Rutherford (*Rutherford Back Scattering, RBS*)**

Las medidas se realizaron en el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) perteneciente a la UAM. La técnica *Rutherford Back Scattering* (RBS) es un método experimental basado en la determinación de la energía del haz de iones incidente después de una colisión con los átomos de la muestra, que permite la determinación de los perfiles de composición, figura (1.7). La condición necesaria es que los elementos que puedan ser detectados tienen que ser más pesados que el ion incidente. Estas medidas nos permiten un análisis en



profundidad en el rango de la micra, con una resolución en profundidad típica de 10 nm.

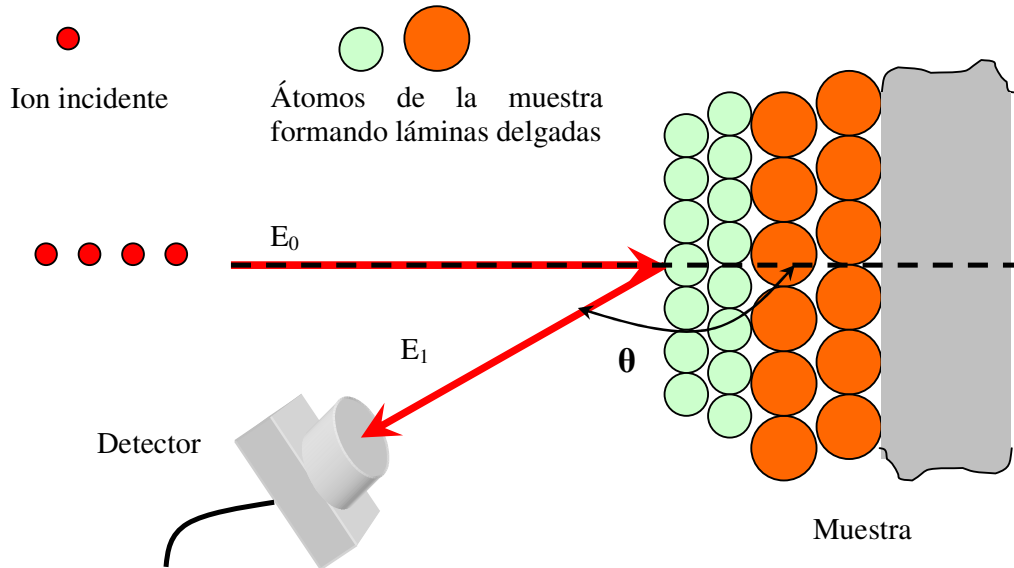


Figura (1.7): Esquema del funcionamiento de la técnica RBS.

Hay dos mecanismos para la pérdida de energía de los iones retroesparcidos: la pérdida por el esparcimiento por los núcleos de los átomos de la muestra y la pérdida por el esparcimiento de pequeño ángulo por los electrones. El primer proceso depende de la sección eficaz de esparcimiento del núcleo, luego de su masa y número atómico. Para un ángulo de medida dado, los núcleos de diferentes elementos esparcirán los iones incidentes a ángulos diferentes con energías diferentes, produciendo picos separados en el espectro. Los picos son característicos de cada elemento que hay en la muestra, lo que nos sirve para hacer un análisis composicional, identificando las energías con secciones eficaces conocidas.

También pueden determinarse las concentraciones relativas midiendo las alturas de los picos. El espesor de las muestras se determina a partir de la anchura y el cambio de posición de los picos.

Esto es muy útil para el análisis de las multicapas, en las que hay una variación de materiales en función de la profundidad de análisis. De esta manera podemos determinar si existe difusión entre los materiales de diferentes capas durante el crecimiento o en el tratamiento de annealing o si el espesor cambia.

### **2.3.6 Microscopía óptica de campo cercano (*Scanning Near-Field Optical Microscopy, SNOM*)**

En los primeros años de la década de 1870, Ernst Abbe formuló una ley que establecía que podía resolver dos objetos con la luz de un microscopio óptico convencional de campo lejano tal que,

$$d > \lambda / 2\sin\theta \quad [4]$$

Donde  $d$  es la distancia entre los dos objetos,  $\lambda$  la longitud de onda de la luz incidente y  $2\theta$  el ángulo con el que se recoge la luz.

En un microscopio de campo cercano la luz pasa a través de una apertura con un diámetro menor que la longitud de onda e ilumina la muestra, que está situada dentro del campo cercano (a una distancia menor que la longitud de onda de la luz).

Para hacer este tipo de medidas se lleva una fuente de luz puntual cerca de la superficie de la muestra que se quiere observar (en el rango de los nanómetros). Esta luz es escaneada sobre la superficie, sin contacto pero a distancias menores que la longitud de onda, de forma que la señal óptica proveniente de la superficie pueda ser recogida y detectada.

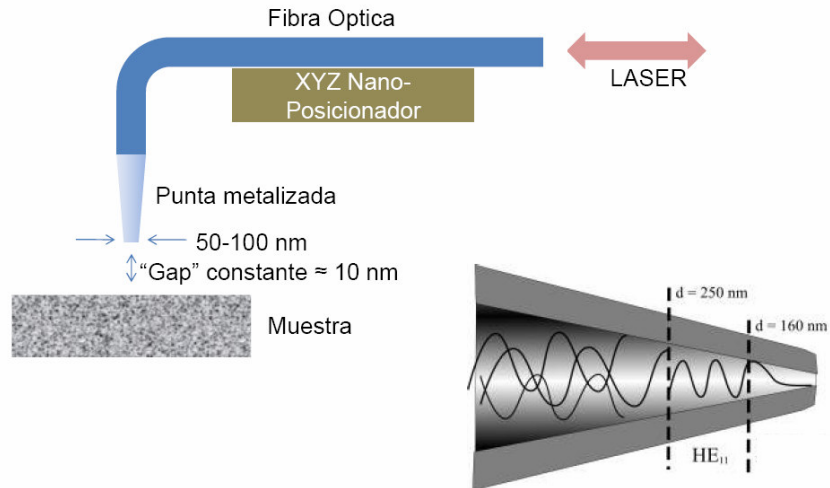


Figura (1.8): Esquema del montaje de un equipo SNOM y dimensiones de la punta.

Hay varias formas de obtener una fuente de luz puntual. En el equipo utilizado se usa un cantilever de AFM con un agujero, figura (1.8), de dimensiones menores que la longitud de onda en el centro de la punta piramidal, y el láser se enfoca dentro de él. De este modo la resolución de estas medidas está determinada por el tamaño del punto de luz utilizado, que habitualmente es del orden de 50 – 100 nm.

La distancia entre el punto de luz y la superficie de la muestra es controlada por un mecanismo de retroalimentación, llamado retroalimentación de fuerza normal (*normal force feedback*). Es el modo común usado en microscopía AFM (*Atomic Force Microscopy*), que permite hacer los experimentos o en contacto o en modo intermitente.

Con el equipo SNOM hay 4 modos posibles de operación: modo transmisión, reflexión, recolección e iluminación recolección. La luz puede ser recogida por multitud de elementos, como el fotodiodo de avalancha, tubo fotomultiplicador, cámara CCD o un espectrómetro. Se ha trabajado en modo reflexión, colectando la luz en un fotodiodo de avalancha.

En este tipo de microscopia la imagen es creada a partir de los cambios de la intensidad de la luz. Sin embargo, también es posible usar los cambios en la polarización o la dependencia de la intensidad de la longitud de onda utilizada. Con esto, hay alguna propiedades de las muestras que pueden dar contraste a las imágenes: cambios en el índice de refracción, en la reflectividad, en la transmitancia, en la polarización, tensiones, propiedades magnéticas, moléculas fluorescentes,...

El equipo utilizado es un Nanonics Imaging Ltd model MultiView 2000™, con un láser de Nd: YAG en modo continuo emitiendo a la frecuencia de su segundo armónico, 532 nm.

## **2.4 Equipo de medidas magnéticas. Magnetometría de muestra vibrante (MMV)**

Las medidas de la magnetización de las muestras a temperatura ambiente han sido realizadas mediante la magnetometría de muestra vibrante. El campo aplicado (hasta 1.1 T) se crea en el interior de 2 cilindros Hallbach concéntricos y puede ser variado rotando los cilindros uno respecto al otro.

La magnetización de la muestra cuando vibra a una frecuencia de 29.4 Hz induce un voltaje en un conjunto de espiras. El voltaje viene dado por la ley de Faraday:

$$V = -\frac{\partial\Phi}{\partial t} \quad [5]$$

Donde  $V$  es el voltaje,  $\Phi$  es el flujo y  $t$  el tiempo.

El voltaje obtenido se compara con el voltaje de una muestra calibrada (esfera de Ni), obteniendo la magnetización.



# Capítulo 3

## **Fundamentos teóricos:**

En este capítulo se explican los aspectos teóricos del crecimiento de las láminas y las multicapas, en qué consisten y qué producen los tratamientos posteriores al crecimiento (annealing y bombardeo con argón) y las fórmulas o expresiones utilizadas para el análisis de los datos suministrados por las técnicas experimentales descritas en el capítulo anterior, tales como: la reflectividad, el tamaño de grano o las microtensiones.

### 3.1 Crecimiento de láminas delgadas

En el capítulo anterior se ha hecho una descripción del equipo experimental empleado para el crecimiento de las láminas delgadas y las multicapas. El método utilizado es la evaporación física (PVD- *Physical Vapour Deposition*), en el cual el transporte del material evaporado desde la fuente hasta el sustrato tiene lugar por métodos físicos. El material a depositar se coloca en una navicilla metálica por la que se hace pasar una corriente eléctrica y su calentamiento debido al efecto Joule da lugar a la evaporación del material. El material en estado gaseoso alcanza el sustrato, que se encuentra a una temperatura inferior, en nuestro caso entre 20 y 150°C, se solidifica de nuevo, y se inicia el crecimiento de las láminas.

Durante la deposición intervienen varios procesos competitivos [32], figura (3.1):

- *Llegada del material*: En este caso la llegada del material es perpendicular a la superficie del sustrato. Controlando la corriente que pasa por la navicilla logramos mantener una velocidad de crecimiento constante, entre 0.2 y 0.3 nm/s.

- *Adsorción*: Proceso por el cual los átomos, iones o moléculas que son evaporados se depositan sobre una superficie limpia. El mecanismo de pegado se produce por la falta de compensación de enlaces que hay en la superficie del sustrato, así se pueden clasificar en :

- *Fisisorción*: La adherencia del material al sustrato se realiza a través de fuerzas de Van der Waals intermoleculares, por lo que son débiles.

- *Quimisorción*: La adherencia del material se produce a través de enlaces covalentes fuertes.

- *Desorción*: Es el proceso opuesto al anterior, un átomo o molécula de la superficie del sustrato se desprende de él desde el volumen del material o

desde la superficie. La proporción entre la tasa de adsorción o desorción determina el recubrimiento de la superficie y la velocidad de crecimiento.

- *Difusión*: Proceso por el cual los átomos o moléculas evaporados se introducen en el sustrato o se desplazan por la superficie de este.

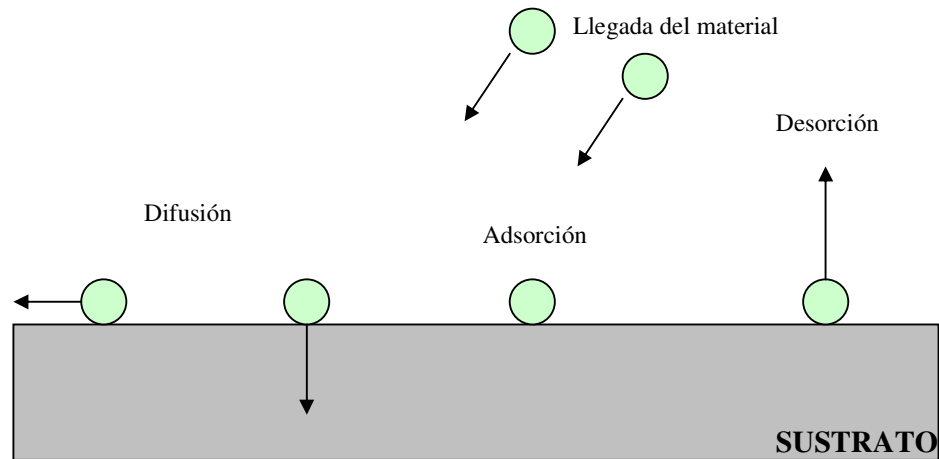


Figura (3.1): Procesos competitivos que intervienen en el crecimiento de las láminas delgadas.

Cuando la tasa de adsorción es mayor que la de desorción comienza el crecimiento de la lámina. Este proceso de crecimiento puede dividirse en varias etapas: nucleación, crecimiento de islas, coalescencia de las islas, formación de islas cristalinas y canales y el desarrollo de la estructura continua y crecimiento en espesor.

Estas etapas pueden englobarse en 3 fases principales:

- *Nucleación*: Es el comienzo del crecimiento, se forman las islas individuales sobre la superficie del sustrato. Se produce sobre toda la superficie del sustrato simultáneamente. Además, si el sustrato tiene una estructura amorfa, como en el caso del vidrio, estos núcleos de crecimiento están orientados en cualquier dirección. En ésta fase es cuando se produce la competición entre los procesos descritos anteriormente.



- *Crecimiento cristalino*: Durante este proceso el material que llega se incorpora a la fase condensada. Podemos tener el caso del crecimiento de cristales discretos sobre la superficie del sustrato o el material se incorpora formando parte de una estructura cristalina, como sucede en el crecimiento de nuestras láminas delgadas y multicapas

Cuando un cristal forma parte de una estructura policristalina, puede tener varios tamaños y orientaciones. Estas propiedades, unidas a las características del sustrato, son las que determinan el comportamiento de la estructura total [33]. Las caras de crecimiento de los cristales son partes de la superficie libre de la lámina, se corresponden con la forma del cristal en condiciones de equilibrio y su orientación está determinada. Después comienza una competición con los cristales vecinos que tienen una orientación diferente, de este modo los granos que crecen más rápido se imponen sobre los demás, desarrollando cristales con forma de V. Esta competición termina cuando toda la superficie libre tiene la misma forma. Además es el origen del desarrollo de la textura exterior de la lámina. Como consecuencia, la morfología y la textura de la superficie pueden cambiar a lo largo del espesor de las láminas [34]. Este fenómeno se ve favorecido cuando la temperatura del sustrato minimiza los movimientos migratorios, en este caso, una estructura granulada de orientaciones aleatorias se desarrollara en la intercara entre el sustrato y la lámina. Por este motivo es necesario el calentamiento del sustrato. Solo los centros de crecimiento con la orientación y forma adecuada desarrollaran el crecimiento en espesor de la lámina. Este proceso concluye con el crecimiento de estructuras columnares de las orientaciones más favorables.

- *Crecimiento de granos*: Durante el crecimiento de la estructura cristalina podemos tener dos tipos de crecimiento de granos (normal y anormal) en el rango de temperaturas en el que tengamos una movilidad de las fronteras de los granos apreciable. Este crecimiento comienza en la primera etapa del proceso, mediante la coalescencia completa de dos caras cristalinas que dan lugar a un nuevo cristal único. La coalescencia de islas que están en contacto es un proceso continuo durante el crecimiento de las capas, que induce un incremento del

tamaño de los granos y un cambio en la orientación de éstos debido a la menor energía libre desarrollada en los cristales.

- *Crecimiento de granos normal*, se considera el proceso en el cual el tamaño medio del grano  $d$  cambia con el tiempo  $t$  según:

$$d^2 - d_0^2 = ct$$

Donde  $d_0$  es el tamaño medio a  $t = 0$  y  $c$  es independiente del tiempo pero muy dependiente de la temperatura. El crecimiento del grano normal también se caracteriza por un comportamiento de estado estacionario en el cual la función de distribución del tamaño de grano es monomodal y tiene una forma invariante con el tiempo. El incremento resultante del tamaño medio del grano conduce al correspondiente decrecimiento del área de fronteras de grano. Esto da lugar a una disminución de la energía del sistema debido a la reducción del exceso de energía libre asociado a la frontera de grano. Por tanto el crecimiento del grano normal se produce por la reducción de la energía total asociada con la frontera de grano.

- *Crecimiento de grano anormal*: Cuando la lámina ya tiene una capa continua la mayoría de los cristales ya tienen la orientación preferencial que minimiza las energías de las intercaras y superficial. El crecimiento normal es difícil que ocurra aún en láminas con estructura equiaxial 2D. Se obtiene lo que llamamos crecimiento anormal. Hay dos razones principales: i) Las fronteras se arrastran e impiden obtener un estado estacionario, ii) hay siempre fuerzas que conducen a orientaciones específicas de los granos que favorecen la subpoblaciones de granos e impiden el comportamiento estacionario. El crecimiento anormal se debe a la migración de las fronteras de los granos, cuya dirección está controlada por la minimización de las energías de las intercaras sustrato-lámina y superficial. De modo que en el crecimiento normal tenemos un crecimiento competitivo, mientras que en el anormal es un crecimiento mediante reestructuración.

Además del tipo de crecimiento, las condiciones en las que se produce también influyen en la estructura de los granos. Dependiendo del cociente entre la

temperatura del sustrato,  $T_s$ , y la temperatura de fusión del material,  $T_m$ , en la literatura se han definido 4 zonas estructurales diferentes [32], figura (3.2):

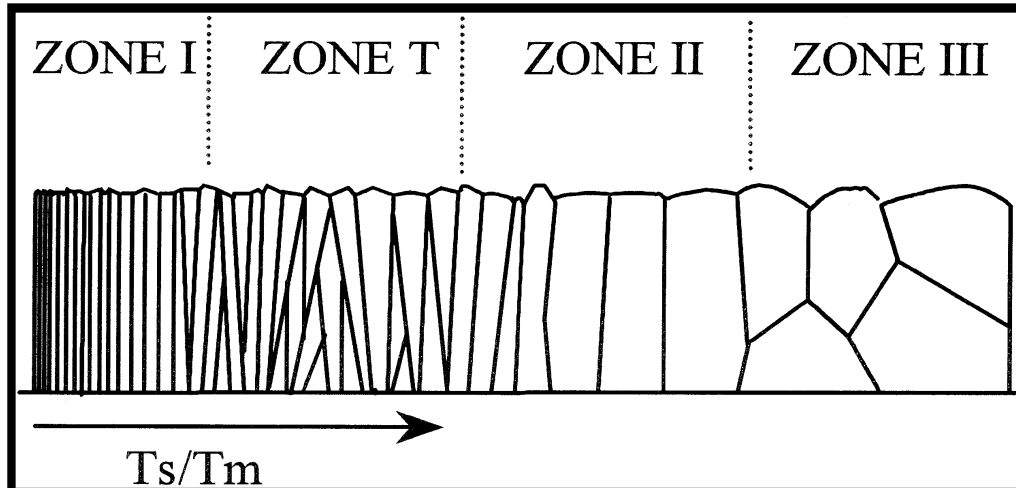


Figura (3.2): Tipos de estructuras del crecimiento de las láminas delgadas.

- Zona I: ( $0 < T_s / T_m < 0.2$ ) La lámina está compuesta por fibras de diámetro muy pequeño, entre 10 y 100 Å (aumentan con  $T_s / T_m$ ), determinado por la densidad de nucleación. Estas fibras de cristalitos crecen a partir de los núcleos primarios hasta la superficie. Es una estructura bastante homogénea pero suelen tener gran cantidad de defectos y las fronteras son porosas.

- Zona T: ( $0.2 < T_s / T_m < 0.4$ ) La estructura es inhomogénea a lo largo del espesor. Hay pequeños cristalitos cerca del sustrato, compuestos por granos en forma de V, pero por encima hay granos columnares. Aunque la difusión en la superficie es apreciable, la migración de las fronteras de los granos está limitada.

- Zona II: ( $T_s / T_m < 0.4$ ). Representa una estructura homogénea a lo largo de todo el espesor de la lámina, formada por granos columnares casi perpendiculares al sustrato.

- Zona III: La estructura está formada por granos globulares tridimensionales del mismo tamaño, lo que indica que el crecimiento del material

ha sido parado periódicamente. Este tipo de estructura se da a temperaturas muy altas.

En nuestro caso estamos entre la zona I y la T, y con los tratamiento de recocido y bombardeo con Argon, mejoramos la estructura de nuestras laminas y podemos desplazarnos a situaciones próximas a la zona II. También se mostrará como el calentamiento del sustrato es un factor muy importante en la calidad del crecimiento (y por tanto en la calidad final) de las láminas delgadas y de las multicapas.

## **3.2 Tratamiento post-crecimiento**

### **3.2.1 Tratamiento térmico (recocido)**

El tratamiento térmico de recocido (*annealing*) se emplea en ciencia de los materiales para cambiar y mejorar ciertas propiedades como la dureza, el stress, la estructura cristalina o las condiciones para el trabajo a bajas temperaturas. Durante el proceso de recocido se pueden distinguir 3 etapas:

- *Fase de recuperación o mejora*: En ésta etapa se produce un reblandecimiento del material que provoca la eliminación de dislocaciones producidas en el material durante el crecimiento; como consecuencia las tensiones internas que producían se ven relajadas.
- *Fase de recristalización*: Debido a la eliminación de las dislocaciones y la relajación de las tensiones se nuclea nuevos granos.
- *Fase de crecimiento de granos*: El crecimiento de los granos continúa de forma que la superficie se vuelve más rugosa que antes.

Las muestras estudiadas en este trabajo han sido sometidas a este tipo de tratamiento de manera que hemos podido estudiar la evolución de las propiedades

en función de la temperatura. El esquema del tratamiento siempre ha sido el mismo, figura (3.3):

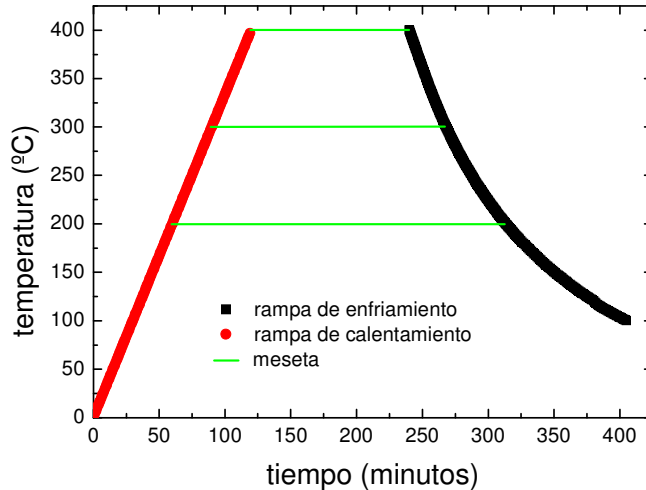


Figura (3.3): Esquema del proceso de recocido de las muestras.

- *Rampa de calentamiento*: el controlador del horno nos permite graduar la escala de calentamiento de las muestras. Para una mayor homogeneidad de los resultados hemos sometido a todas las muestras a la misma rampa: 200 °C / hora.
- *Meseta y tiempo de recocido (Dwell time)*: Es el tiempo que tenemos la muestra a la temperatura indicada. Las muestras han sido tratadas a temperaturas entre 100 y 600 °C durante 2h.
- *Rampa de enfriamiento*: Las muestras se han dejado enfriar, siempre dentro del horno, libremente, sin someterlas a ningún ritmo concreto. La bajada de temperatura del horno es lo suficientemente lenta como para no inducir defectos o deformaciones en la lámina debido a un enfriamiento brusco.

Las muestras se colocan en el horno dentro de ampollas a diferentes atmósferas (vacío, azufre o aire), según las muestras. Lo que se pretende con ello es evitar las variaciones estequiométricas que se han observado a veces con el tratamiento.

### **3.2.2 Bombardeo con argón.**

Está demostrado que el tratamiento de láminas delgadas mediante el bombardeo con iones de plasma de argon aumenta la cinética de los procesos de fase sólida, y hace posible caminos cinéticos no accesibles para el tratamiento térmico. Por tanto lo que se consigue mediante este tratamiento es un aumento de la movilidad de las fronteras de grano sin necesidad de calentar las muestras [35].

La fuerza conductora del crecimiento de los granos no esta afectada por este tratamiento ya que en caso contrario se desarrollarían texturas o fases cristalinas diferentes a las iniciales. Las colisiones inelásticas producen un calentamiento de las láminas que no tiene ningún efecto en las muestras, de modo que solo la energía depositada por las colisiones elásticas sobre o cerca de las fronteras son los responsables del aumento del tamaño de los granos. Con ello se deduce que el tipo de crecimiento es normal y monomodal (todos los granos crecen igual), ya que existen diferencias entre las fronteras de los granos.

### **3.3 Teoría de los recubrimientos ópticos.**

La mayoría de los componentes ópticos de los equipos que se usan habitualmente están fabricados con vidrio, y muchos de ellos están recubiertos con materiales que modifican su reflexión o su transmisión. Por ejemplo en el caso ideal, las lentes requieren un 100 % de transmisión, los espejos un 100 % de reflexión y los divisores de haz un 50 %.

Cuando la luz se propaga de un medio a otro, parte de la luz es transmitida y parte reflejada. La cantidad de cada una depende fundamentalmente de la diferencia de índices de refracción (del aire, lámina y sustrato) y el ángulo de incidencia. En este trabajo, tanto en la toma de medidas como en las aplicaciones, se ha utilizado en la configuración de incidencia normal, por lo que se consideran los índices de refracción como los factores fundamentales.

Los recubrimientos más simples son las llamadas láminas delgadas [36, 37], que con un espesor e índice apropiados pueden mejorar las propiedades de estos instrumentos. Una optimización de cara a las aplicaciones, se consigue utilizando multicapas [20]. Son éstas, estructuras de láminas de materiales de diferente índice de refracción que se depositan de forma alterna sobre el sustrato. Estas estructuras consiguen mejores resultados que las anteriores y tienen un abanico más amplio de aplicación, debido al amplio margen de diseño de estructuras permitido.

### 3.3.1 Láminas delgadas

Las láminas delgadas para recubrimientos ópticos se eligen con el índice de refracción y el espesor adecuado, según sea la aplicación deseada. En general es posible obtener láminas que actúan como antirreflectantes ó como reflectantes.

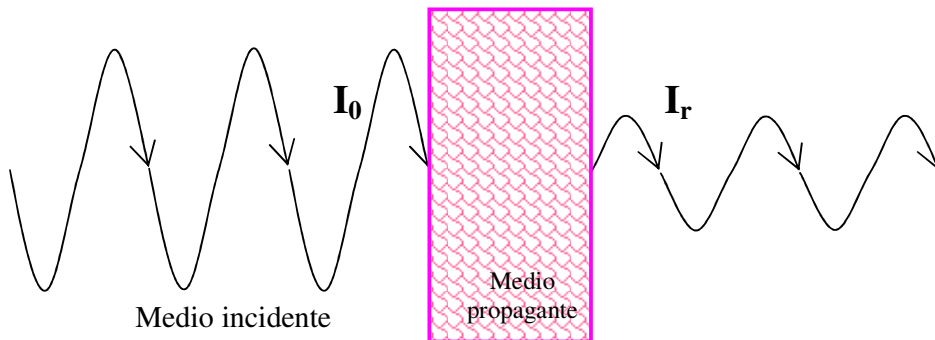


Figura (3.4): Esquema de la propagación de la luz al pasar por un medio de diferente índice de refracción.

Para entender de modo cuantitativo la óptica de las láminas delgadas tenemos que tener claro lo siguiente:

1. La amplitud de la reflectancia normal en una frontera entre dos medios, en la región óptica, está dado por la fórmula de Fresnel:

$$r = \frac{I_r}{I_0} \quad \longrightarrow \quad r = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad [6]$$

Donde  $I_0$  e  $I_r$  son las intensidades antes y después de atravesar el medio,  $n_0$  y  $n_1$  son los índices de refracción del medio incidente y propagante.

2. Cuando la reflexión tiene lugar desde un medio de índice menor a otro mayor, se produce un cambio de fase de  $180^\circ$ . Este cambio de fase es  $0$  o  $360^\circ$  en el caso contrario.

3. Cuando la luz al atravesar una lámina es dividida en dos haces, estos pueden recombinarse posteriormente de modo que la interferencia de las ondas puede ser constructiva ó destructiva dependiendo de la diferencia de fase. Esto nos permite tener láminas antirreflejantes o reflejantes.

La reflectancia, definida como el cuadrado del coeficiente de reflexión, de una lámina delgada (cualquiera que sean sus propiedades y espesores) podemos escribirla, para el caso de incidencia normal, en función de los índices de refracción, el número de onda  $\kappa$  y el espesor óptico  $h$ , como ():

$$R_1 = \frac{n_1^2 (n_0 - n_s)^2 \cos^2(k_0 h) + (n_0 n_1 - n_1^2)^2 \operatorname{sen}^2(k_0 h)}{n_1^2 (n_0 + n_s)^2 \cos^2(k_0 h) + (n_0 n_1 + n_1^2)^2 \operatorname{sen}^2(k_0 h)} \quad [7]$$

$$\text{Donde } \kappa = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{y } h = n \cdot d,$$

Siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la luz incidente y  $n_0$ ,  $n_1$  y  $n_s$  son los índices de refracción del medio incidente, la lámina y el sustrato respectivamente y  $d$  el espesor (geométrico) de la lámina.

Esta fórmula la podemos simplificar bastante haciendo que  $k_0 h$  sea  $\pi/2$ , de forma que el espesor de la lámina,  $d$ , sea un múltiplo impar de  $\lambda_0 / 4$ , de forma que podemos escribir:



$$R_1 = \frac{(n_0 n_s - n_1^2)^2}{(n_0 n_s + n_1^2)^2} \quad [8]$$

Para que  $R_1=0$ , entonces:

$$n_1^2 = n_0 n_s$$

Para el caso de que el sustrato sea vidrio ( $n_s=1.50$ ), el material óptimo sería uno con un índice de 1.22.

En la figura (3.5) tenemos un esquema de la interferencia producida por los haces reflejados en la intercara aire-lámina, onda (1), y en la intercara lámina sustrato, onda (2). Las ondas negras son las ondas transmitidas y las rojas las reflejadas. En la primera intercara la onda reflejada sufre un desfase de  $180^\circ$ , ya que la lámina tiene un índice mayor que el del aire. El material que hemos utilizado como lámina antirreflectante en éste trabajo es  $MgF_2$  cuyo índice es 1.38. En la segunda intercara la onda reflejada también sufre el mismo desfase si el sustrato es vidrio, con índice de refracción próximo a 1.5. El espesor de la lámina es de  $\lambda / 4$ . Como resultado tenemos que estas dos ondas están desfasadas  $180^\circ$  y por lo tanto interfieren destructivamente dando como resultado un aumento de la transmisión.

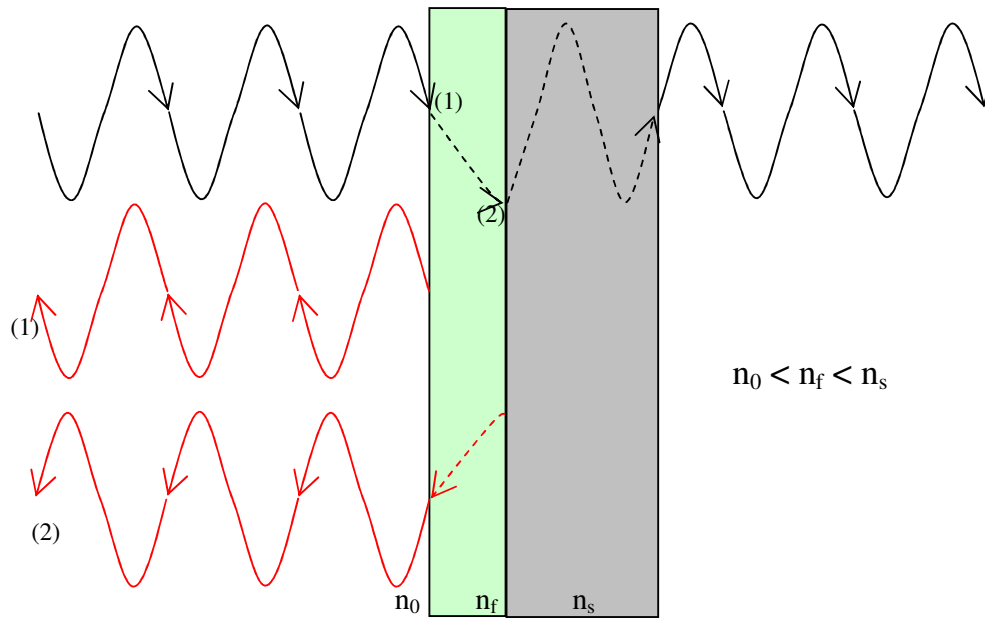


Figura (3.5): Esquema de la interferencia destructiva producida en las ondas reflejadas mediante una lámina antirreflectante

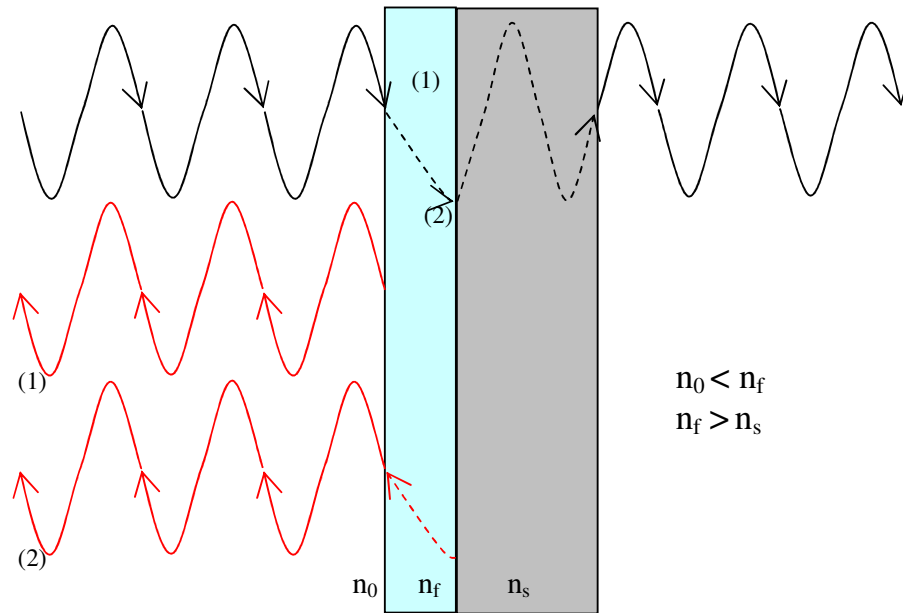


Figura (3.6): Esquema de la interferencia constructiva producida en las ondas reflejadas mediante una lámina reflectante

En la figura (3.6) se ha representado el caso de una lámina reflectante. Como en el caso anterior en la intercara aire-lámina la onda reflejada sufre un desfase de  $180^\circ$ . Pero esto no ocurre en la intercara lámina-sustrato, donde se coloca una lámina con un índice de refracción mayor que el del vidrio. Los materiales utilizados en éste caso han sido: el ZnS que tiene un índice de refracción de 2.3 y el  $Sb_2S_3$  cuyo índice es de 2.8. De nuevo el espesor óptico es de  $\lambda/4$ , de forma que las dos ondas interfieren constructivamente produciendo un aumento de la reflexión del sustrato.

Como se ve en la figura (3.7), cuando recubrimos vidrio con una lámina de  $MgF_2$  conseguimos aumentos de la transmisión de un 2 %. No podemos conseguir transmitancias mayores, pues necesitaríamos un recubrimiento con un índice de refracción menor como la criolita ( $Na_3AlF_6$  con  $n = 1.32$ ), pero esos materiales son más blandos y mucho menos resistentes que el  $MgF_2$ , por lo que éste es el material antirreflectante mas utilizado en la actualidad.

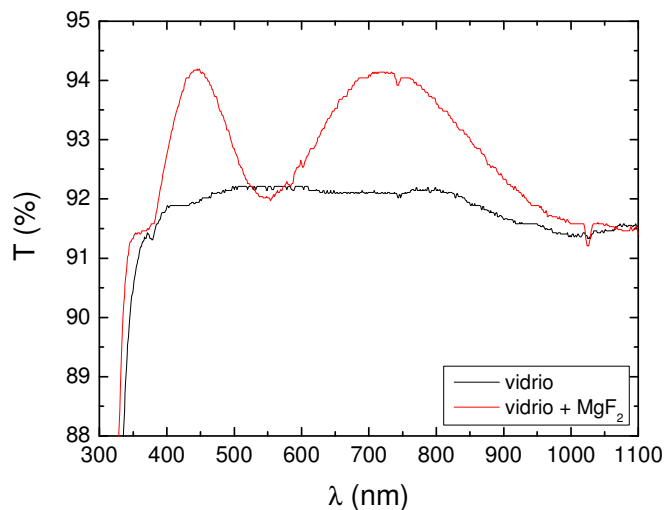


Figura (3.7): Comparación de la transmitancia del vidrio desnudo y el vidrio con una lámina de  $MgF_2$ .

Si por el contrario lo que queremos son láminas reflectantes lo que necesitamos son materiales que tengan un índice de refracción más alto que el del sustrato, figura (3.8). Cuanto más alto o mayor sea la diferencia mejores valores de la reflectancia tendremos.

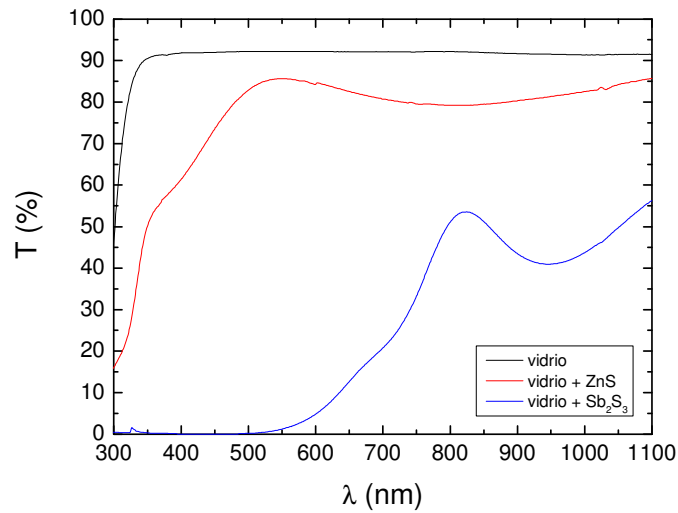


Figura (3.8): Comparación de espectros de transmitancia del vidrio desnudo, vidrio + ZnS y vidrio + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

### 3.3.2 Ajuste teórico de los datos experimentales.

Para el cálculo de propiedades ópticas como el coeficiente de absorción o la energía del gap, así como para ajustar el ya determinado a partir del espectro de transmitancia, se ha utilizado un programa de ajuste similar al de la referencia [38].

El tratamiento del fenómeno de interferencia por optimización multivariable no lineal requiere la asunción de una forma funcional para el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$  y para el índice de refracción  $n(\lambda)$ .

Debido al rango de longitudes de onda de éstas medidas es necesario considerar algunas contribuciones con diferente forma funcional para el coeficiente de absorción. Hemos encontrado que un término lineal extra en el término de absorción ajusta el espectro de transmisión bastante bien. Así se han introducido dos nuevos coeficientes, el fondo de absorción  $\alpha_b$  a  $\lambda = \lambda_0$  ( $\lambda_0 = h \cdot c / E_0$ ) y la pendiente de la absorción lineal  $m$ .

El coeficiente de absorción,  $\alpha$ , se define como el exponente del decaimiento exponencial de la luz al pasar por un medio de un determinado espesor, lo podemos expresar de la forma:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_b - m(\lambda - \lambda_0) + A \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^2 \quad \text{Para } (\lambda > \lambda_0) \quad [9]$$

Donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda de resonancia correspondiente a la transición óptica,  $A$  es el coeficiente proporcional a la fuerza de oscilador de la transición,  $\alpha_b$  es el fondo de la absorción (es decir la absorción a  $\lambda = \lambda_0$ ) y  $m$  es la pendiente de la absorción óptica lineal.

En cuanto al índice de refracción de las láminas, hemos utilizado una expansión de Cauchy de 3 términos, con el fin de ajustar los datos experimentales hasta la parte infrarroja del espectro:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad [10]$$

Para seguir con el ajuste del espectro de transmisión, se han modelado las muestras como estructuras con 2 capas: la lámina delgada (como un medio absorbente) y el sustrato (vidrio con  $n = 1.45$ ). Se ha considerado que el índice de refracción del sustrato permanece constante en todo el rango examinado. La parte real del índice de refracción de la lámina delgada está dada por  $n$ , y su parte imaginaria con el coeficiente de absorción mediante la relación:

$$\hat{n} = n - i\kappa \quad \Longrightarrow \quad \kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

Usamos como orientación el espesor obtenido de los picos interferenciales de los espectros de transmisión y los valores tabulados de los índices de refracción de los materiales. Luego podemos obtener los parámetros anteriores que nos definen el índice de absorción. El siguiente paso en el ajuste es considerar la dispersión del índice de refracción según la expresión [10].

### 3.3.3 Multicapas

El tipo más sencillo de estructura periódica es el que está formado por láminas con espesores ópticos de cuarto de onda ( $\lambda/4$ ). Consiste en una estructura constituida por materiales de índice alto,  $n_H$ , y bajo,  $n_L$ , alternadamente dispuestos, sobre un sustrato de índice  $n_S$ . Dependiendo del número de capas de la que esté formada podemos tener unas propiedades ópticas u otras [20].

Cuando tenemos una estructura con un número par de capas la muestra tiene propiedades antirreflectantes, en la figura (3.9) se ha representado un esquema de las reflexiones que ocurren en las intercaras. Solo debemos tener en cuenta que cuando la luz se refleja en un medio con un índice de refracción mayor que el del que se propaga, sufre un cambio de fase de  $180^\circ$ . Esto sucede en los puntos (1) y (2) de la figura. Sin embargo, cuando se refleja sobre un medio de índice de refracción menor, el cambio de fase es  $0$  o  $360^\circ$ , como ocurre en el punto (3). Al final, las ondas reflejadas de (2) y (3) se encuentran en fase entre sí y desfasadas  $180^\circ$  con la onda (1), por lo que sus amplitudes se restarán; disminuyendo la intensidad de luz reflejada.

En negro se ha dibujado la onda incidente, en azul la onda transmitida y en rojo las ondas reflejadas. Los espesores ópticos de las láminas son  $\lambda / 4$ .  $n_0$  es el índice de refracción de aire,  $n_1$  es el índice de refracción menor (generalmente del  $MgF_2$ ),  $n_2$  es el índice de refracción mayor (del  $ZnS$  o del  $Sb_2S_3$ ) y  $n_s$  es el índice de refracción del sustrato.

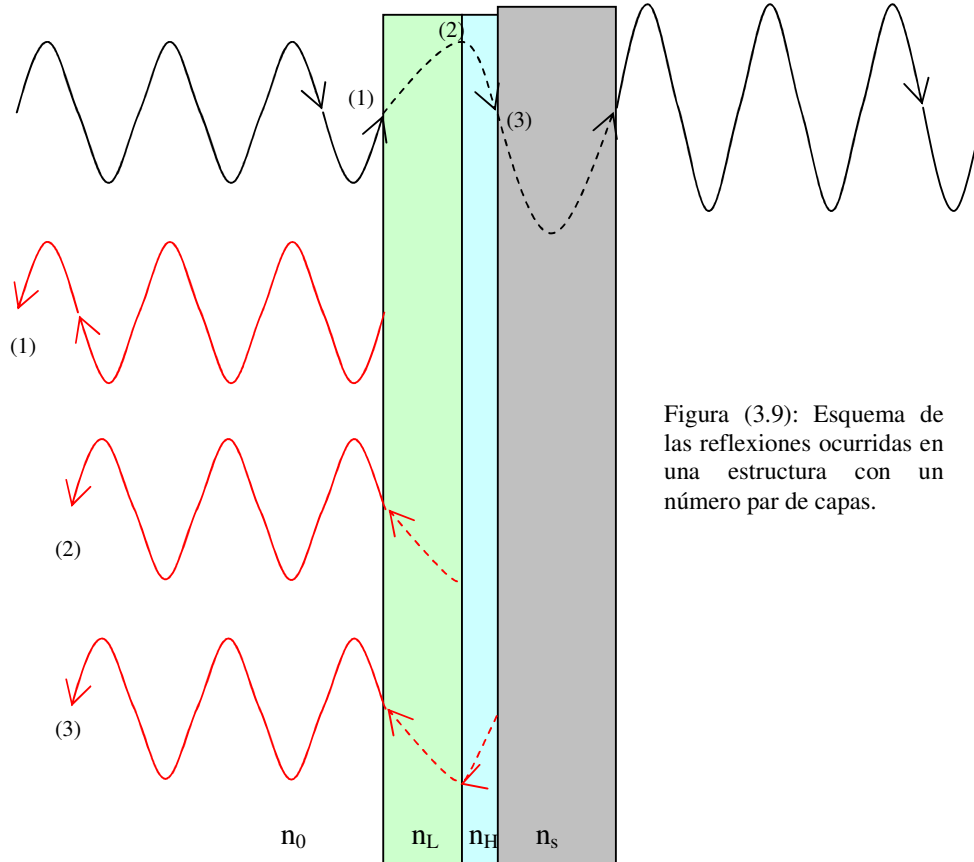


Figura (3.9): Esquema de las reflexiones ocurridas en una estructura con un número par de capas.

Se ha hecho el mismo análisis con un número impar de capas, figura (3.10). En este caso el cambio de fase de  $180^\circ$  ocurre en las intercaras (1) y (3), y de  $360^\circ$  en (2) y (4), como resultado tenemos que todas las ondas reflejadas están en fase, por lo que sus amplitudes se suman, dando como resultado una estructura altamente reflejante.

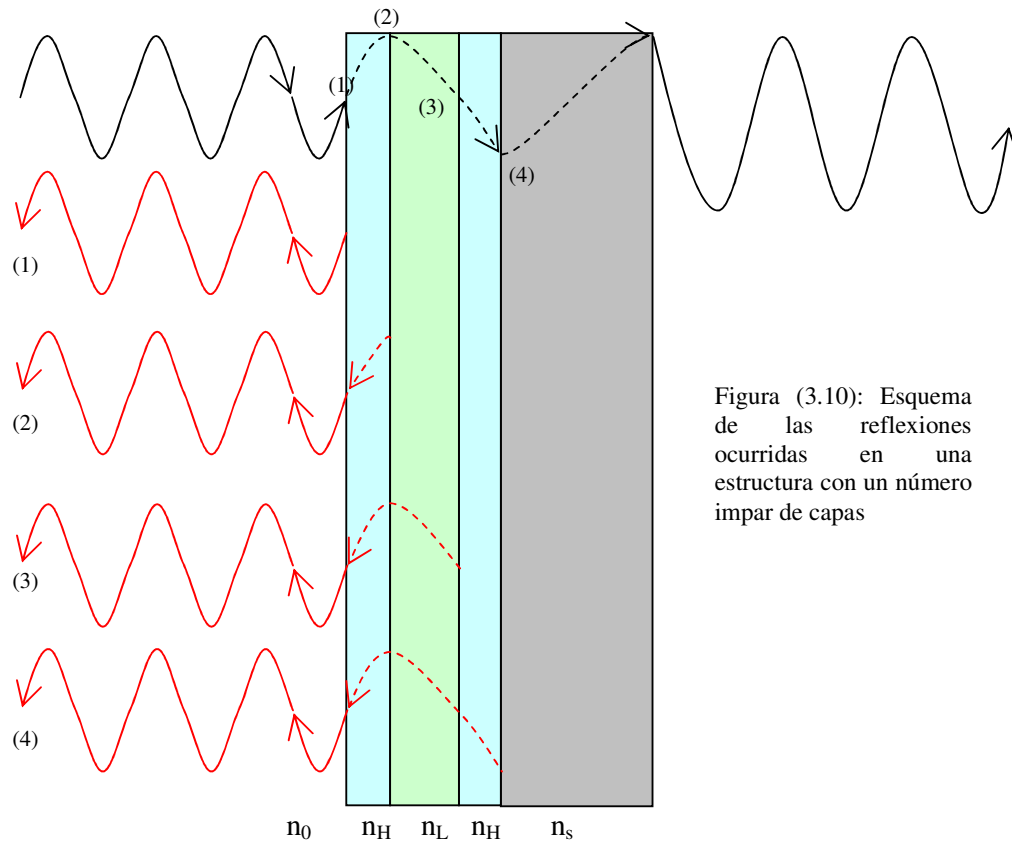


Figura (3.10): Esquema de las reflexiones ocurridas en una estructura con un número impar de capas

El ancho de la zona central, en un caso máximo de transmitancia y mínimo en el otro, es proporcional al cociente de los índices  $n_H / n_L$ . Por otro lado el máximo de reflexión crece con el número de capas, como podemos ver en la expresión:

$$R = \left( \frac{1 - \left( \frac{n_H}{n_L} \right)^{2p} \left( \frac{n_H^2}{n_S^2} \right)}{1 + \left( \frac{n_H}{n_L} \right)^{2p} \left( \frac{n_H^2}{n_S^2} \right)} \right)^2 \quad [11]$$

Donde  $2p+1$  es el número de capas.

Todas las estructuras de multicapas comienzan con el material de alto índice, ZnS o  $Sb_2S_3$  sobre el sustrato y sobre éste el material de bajo índice,  $MgF_2$ . Así se van alternando hasta completar el número de capas deseado.



Por ejemplo, si a una estructura de 6 capas, que tiene propiedades antirreflectantes, le añadimos una capa más, la nueva estructura tiene propiedades reflectantes, como podemos ver en la figura (3.11). La denominación  $g(HL)^nHa$  se refiere a que sobre el sustrato,  $g$ , hay  $n$  parejas de capas alternas de índice alto, (*High*), y bajo, (*Low*), luego una capa de índice alto y finalmente aire,  $a$ .

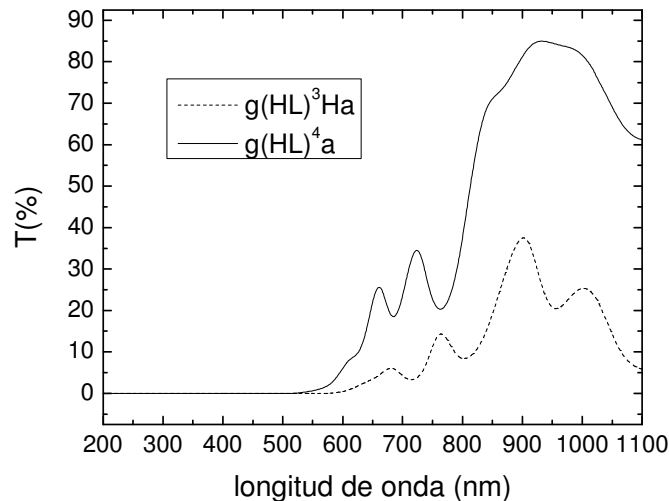


Figura (3.11): Las propiedades de las multicapas cambian en función del número de capas de las que estén formadas

El programa utilizado para el ajuste de los espectros de transmitancia en láminas delgadas, se ha modificado con el fin de poderlo aplicar también al caso de las multicapas.

### 3.4 Propiedades estructurales

#### 3.4.1. Penetración del haz de rayos X

En el análisis de estructura de láminas delgadas mediante difracción de rayos X, la configuración más utilizada es la de incidencia rasante. El ángulo entre el rayo incidente y la superficie de la muestra  $\alpha$  es muy pequeño, de solo unos pocos grados ó menos. El recorrido máximo de los rayos X dentro de una lámina de espesor  $t$ , es  $l = t/\text{sen}\alpha$ , que puede ser unos cuantos múltiplos de  $t$

cuando el ángulo de entrada es muy pequeño y la información contenida en el difractograma será principalmente de la lámina delgada.

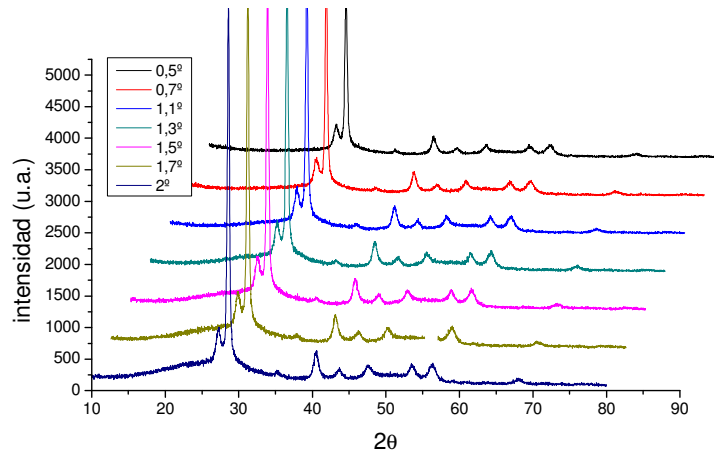


Figura (3.12): Espectros de DRX de una multicapa a distintos ángulos de incidencia.

En el crecimiento de láminas delgadas, es muy interesante observar la dependencia con el espesor del proceso de evolución [29]. Por ejemplo, el tamaño de grano o composición de distintas fases. La investigación de la difracción de rayos X (figura (3.12)) por incidencia rasante nos puede dar información de tales gradientes al hacer un conjunto de medidas variando el ángulo de incidencia. Sin embargo, la relación de la medida estructural a una única coordenada de profundidad no es directa. La complejidad del problema se demuestra por la existencia de tres conceptos para definir la profundidad de penetración de rayos X.

El más simple es el que considera esta distancia aquella para la cual la intensidad es atenuada hasta  $1/e$  de su intensidad inicial. La expresión viene dada por:

$$\tau_{1/e} = \frac{\sin \alpha}{\mu} \quad [12]$$

Donde  $\alpha$  es el ángulo de incidencia y  $\mu$  es el coeficiente de atenuación. Dicha atenuación tiene valores entre  $10^4$ - $10^5$   $\text{m}^{-1}$ . Luego la profundidad de penetración,  $1/\mu$ , está en el rango 10-100  $\mu\text{m}$ .

Esta cantidad tiene la desventaja de que puede ser mayor que el espesor de nuestras muestras, por lo que se debe de tener cuidado cuando trabajamos con espesores pequeños. La siguiente aproximación es introducir el espesor de la lámina como un valor limite, entonces se define la información de profundidad,  $\tau_m$ , en el que se considera la suma de todos los haces provenientes de todas las profundidades de la muestra. Su expresión es:

$$\tau_m = \frac{\int_0^h z e^{-(\mu \cdot k \cdot z)} dz}{\int_0^d e^{-(\mu \cdot k \cdot z)} dz} \quad [13]$$

Donde  $k$  es un factor de configuración que va como  $1/\sin\alpha$  y  $h$  es el espesor total de la muestra. Esta expresión es válida para cualquier configuración de medida, introduciendo el factor  $k$  apropiado. Haciendo las integrales obtenemos la expresión final para el caso de incidencia rasante:

$$\tau_m = \frac{1}{k\mu} + \frac{h}{1 - e^{-kz\mu}} \quad [14]$$

En la figura (3.13) se han representado las dos expresiones en función de varios ángulos de incidencia. Como se puede observar  $\tau_{1/e}$  crece mucho más rápidamente que  $\tau_m$ . Para este cálculo se ha supuesto un valor medio del coeficiente de atenuación de  $5 \cdot 10^4$   $\text{m}^{-1}$ .

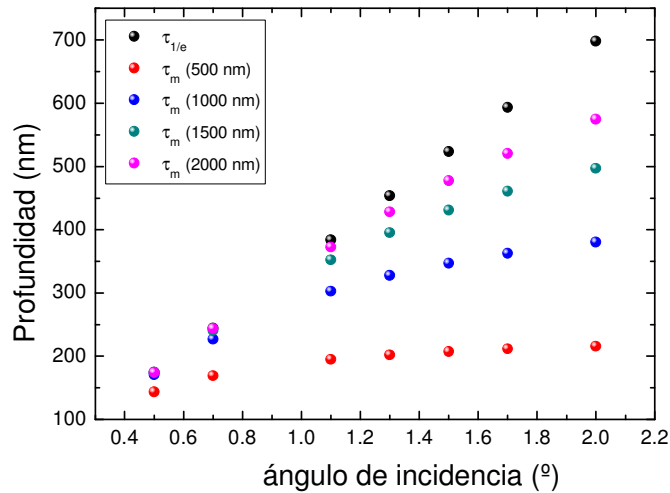


Figura (3.13): Representación de las dos distancias de penetración,  $\tau_{1/e}$  y  $\tau_m$  de los rayos X en función del ángulo de incidencia

Comprobamos que en los espectros de rayos X considerados aquí no se observará todo el volumen de las muestras. Si no aproximadamente el 40% de ellas. Esto nos ayuda a analizar mejor la lámina delgada al no tener la señal del sustrato, de forma que los espectros tendrán poco fondo. Lo que facilita el ajuste de los picos de difracción para el análisis del tamaño de grano y las microtensiones comentado anteriormente. Sin embargo en el análisis de las multicapas no tendremos información de todas las capas, únicamente las últimas capas crecidas serán las que nos den la información de sus estructura. Se ha observado que los resultados obtenidos del tamaño de grano y microtensiones no dependen del ángulo de incidencia de los rayos X.

La información de las capas más próximas al sustrato la recogeremos del análisis de muestras en láminas delgadas de esos mismos materiales

### 3.4.2 Métodos de ajuste de los espectros de rayos X.

A partir de la invención de los rayos x quedó claro que su utilidad no se centraba solo en la identificación de estructuras cristalinas, sino que nos podía

---

suministrar información valiosa acerca de la microestructura de los materiales. En 1918 Scherrer calculó la primera expresión que relacionaba el estrechamiento de los picos de reflexión Bragg con el aumento del tamaño de grano de los cristalitos. Pero hay que tener en cuenta que éstos datos son a partir del esparcimiento coherente de los dominios, de forma que el tamaño calculado es menor que el tamaño obtenido mediante otras técnicas, como la microscopia de transmisión de electrones.

Después se relacionó la anchura de los picos Bragg con otras propiedades como por ejemplo, la forma de los cristalitos, su distribución o las distorsiones del cristal (microtensiones, dislocaciones o defectos columnares). Así, el propósito del análisis estructural es determinar cómo las propiedades físicas de los materiales se ven afectadas por su microestructura.

En este análisis las microtensiones y las dislocaciones tienen un papel importante. En la vecindad de las dislocaciones los átomos se encuentran en posiciones distintas a las que les correspondería en condiciones de equilibrio, de forma que las longitudes de los enlaces se ven contraídas o expandidas. Estos campos de tensiones se propagan durante cientos de celdas unidad en el cristal, además, la distancia interplanar puede no tener un valor fijo sino una pequeña distribución de valores alrededor del valor en condiciones de equilibrio. A este campo de tensiones se le denomina microtensiones porque aparecen en longitudes de escala menores que el inverso del coeficiente de atenuación  $\mu$ , introducido anteriormente.

El ensanchamiento de los picos Bragg debido al tamaño de grano y las microtensiones ocurre de manera conjunta, de modo que es necesario el desarrollo de técnicas que nos permitan separar estos dos efectos. En este trabajo se han utilizado 3 tipos de ajustes de estos picos: Scherrer, Scherrer-Wilson y Williamson-Hall.

### 3.4.2.1 Scherrer

La ecuación de Scherrer [29, 30] es el caso limite en el que solo consideramos el tamaño de grano de los cristalitos como responsable del ensanchamiento de los picos de difracción,  $\beta_p$ . En este caso, la anchura del pico está relacionada con el tamaño efectivo de la partícula,  $d$ , la longitud de onda de los rayos x,  $\lambda$  y el ángulo Bragg,  $\theta$ , mediante la ecuación:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_p \cos \theta} \quad [15]$$

Con esta fórmula se puede calcular el tamaño de grano de cada plano cristalográfico, pero no se obtiene ninguna información de las tensiones producidas por las dislocaciones.

Cuando consideramos el ensanchamiento debido a las microtensiones,  $\beta_s$ , la anchura está relacionada con la tensión efectiva,  $e$ , y el ángulo de Bragg de la siguiente forma:

$$\beta_s = 4e \tan \theta$$

Donde  $e$  es una aproximación del límite superior para las tensiones de la red. Podemos relacionarlo con la raíz cuadrática media  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ :

$$e = 1.25 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$$

Cuando ambas contribuciones están presentes en los materiales es necesario hacer estimaciones de la forma en la que contribuyen cada una de ellas. Comúnmente se asume que son o las dos Lorentzianas o las dos Gaussianas, figura (3.14).

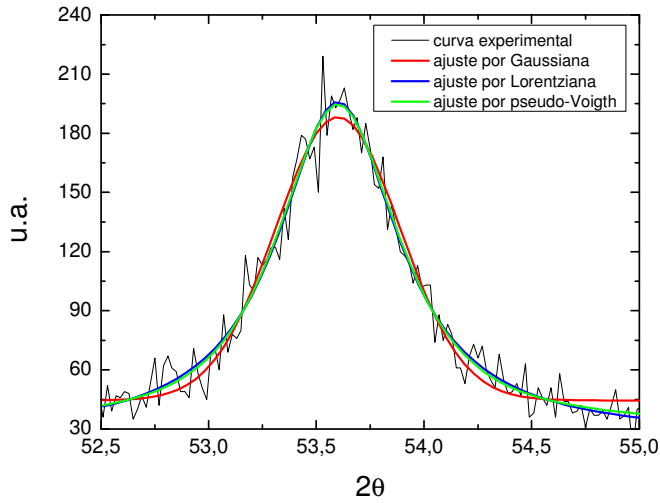


Figura (3.14): Diferentes ajustes de los picos de Rayos X: Gaussiano, Lorentziano o pseudo-Voigt.

La primera de ellas da lugar a la fórmula de Williamson – Hall y la segunda a la de Scherrer – Wilson. En ambos casos se ha utilizado el método de la anchura total para calcular las expresiones finales que nos permiten calcular el tamaño de los cristalitas y las microtensiones de las láminas.

### 3.4.2.2 Williamson –Hall

Si consideramos ambas contribuciones al ensanchamiento de los picos de difracción, la anchura total del pico considerado debe ser la composición de las dos.

Como se ha comentado anteriormente en este método se considera que la contribución, tanto del tamaño de grano como de las microtensiones, son Lorentzianas por lo tanto la contribución al ensanchamiento de ambos efectos son aditivos,  $\beta = \beta_p + \beta_s$ , de modo que podemos escribir [39]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{d_{hkl}} + 4\epsilon_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad [16]$$

De la representación de primer término en función del seno del ángulo de difracción podemos calcular la microtension y el tamaño de grano del plano cristalográfico que estemos considerando, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta resultante. Pero para ello es necesario que nuestros espectros presenten planos múltiples, por ejemplo (1 1 0), (2 2 0), (4 4 0), etc... En el caso de nuestras muestras esto no sucede de forma que solo podemos hacer una estimación del tamaño y las microtensiones “medias” que hay en las láminas.

### 3.4.4.3 Scherrer- Wilson

Por otro lado, el tamaño de grano y las microtensiones pueden ser calculadas mediante la deconvolución de los picos de los datos experimentales.

Ahora el ajuste para la componente de las microtensiones y el tamaño de grano es Gaussiano [29, 30]. De forma que ahora las achuras no son lineales y la anchura total viene dada por una relación cuadrática,  $\beta^2 = \beta_p^2 + \beta_s^2$ . Tras unas simplificaciones podemos escribir como:

$$\frac{\beta_{hkl}^2}{\tan^2 \theta_{hkl}} = \frac{K\lambda}{d_{hkl}} \left( \frac{\beta_{hkl}}{\tan \theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} \right) + 20 \langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle \quad [17]$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la irradiación Cu  $K_{\alpha 1}$ ,  $\beta$  es la anchura total del pico a mitad de altura y  $d$  y  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  representa el tamaño y la microtension media del cristalite considerado.

Como en el caso anterior, si representamos el término de la izquierda en función de  $\frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta_{hkl}}$ , tenemos una recta; de la pendiente podemos calcular el tamaño de grano y de la ordenada en el origen las microtensiones. Como en el caso anterior, solo un cálculo del tamaño y las microtensiones medias son posibles, debido a la inexistencia de planos múltiples.



En todos los ajustes realizados se han despreciado otros factores que pueden influir en el ensanchamiento de los picos de difracción como el ensanchamiento debido al propio equipo de medida o la temperatura. Por ejemplo en el caso del  $\text{MgF}_2$  la anchura más pequeña correspondiente al pico (1 1 0) es de  $0.3000^\circ$  y el error introducido por el equipo es de  $0.0001^\circ$ , de modo que su contribución puede ser despreciada.

# Capítulo 4

## Láminas delgadas

Se ha hecho un estudio paralelo de las propiedades de las láminas simples. Propiedades ópticas mediante los espectros de transmisión óptica y propiedades estructurales mediante DRX, RBS y Raman.

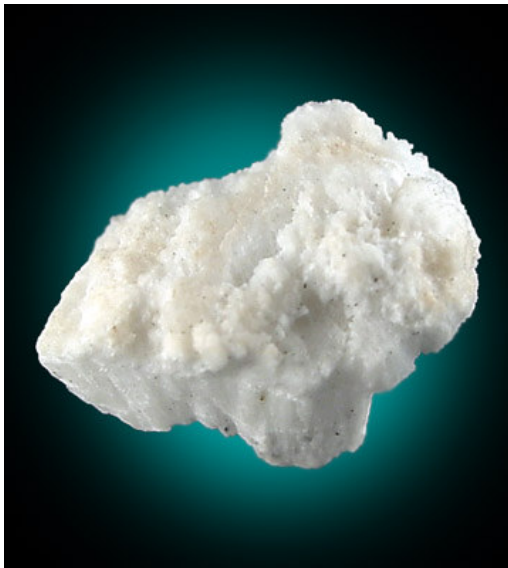
En este capítulo se exponen los resultados experimentales y las discusiones de las propiedades ópticas y estructurales de las muestras de láminas delgadas de  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y magnetitas ( $\text{Fe}_4\text{O}_3$ ) dopadas con nitrógeno. Las láminas de magnetitas han merecido un estudio diferente en las que además de su estructura se han estudiado sus propiedades eléctricas y magnéticas.

Se han encontrado las condiciones más favorables para de crecimiento estas capas y la influencia del tratamiento de recocido y de bombardeo con Argon en la transmitancia, tamaño de grano, microtensiones, etc...

## 4.1 Fluoruro de Magnesio ( $\text{MgF}_2$ ).

### 4.1.1 Características generales.

El fluoruro de magnesio ( $\text{MgF}_2$ ) es una sal cristalina compuesta por átomos de magnesio (Mg) y flúor (F). La forma mineral es conocida como *sellaite* y es de color blanco, fotografía (4.1). La estructura del  $\text{MgF}_2$  es tetragonal. Las dimensiones de la celda unidad son  $a = 4.62 \text{ \AA}$  y  $b = 3.05 \text{ \AA}$ . Tiene una densidad media de  $3.1 \text{ g/cm}^3$  y una impedancia acústica de  $13.9 \times 10^5 \text{ g/s}\cdot\text{cm}^2$ . Valores utilizados, a partir de los cuales el monitor del oscilador de cuarzo controla la velocidad de deposición y el espesor durante el crecimiento. La temperatura de fusión es de  $1263 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fotografía (4.1): El  $\text{MgF}_2$  forma un mineral llamado *Sellaite*. (Fotografía de webmineral: Copyright © John Betts - Fine Minerals)



Fotografía (4.2): Aspecto del  $\text{MgF}_2$  comercial y el material machacado para utilizarlo en la evaporación.

El fluoruro de magnesio es un material birrefringente, pero lo que lo hace más interesante en aplicaciones ópticas es su bajo índice de refracción (1.38 para el índice ordinario y 1.39 para extraordinario, en el rango visible y ultravioleta). Este hecho hace del  $\text{MgF}_2$  el material más utilizado como recubrimiento antirreflectante, fotografía (4.2). Además, es transparente en un amplio espectro de longitudes de onda, ya que presenta su borde de absorción a 300 nm. En los últimos años este material está siendo investigado, en forma de lámina delgada, con el fin de mejorar sus propiedades ópticas y estructurales para poderlo aplicar a los cristales láser ya que estos recubrimientos reducen las pérdidas dentro de la cavidad. También facilita la orientación de las muestras para experimentos de doblado de frecuencia.

#### **4.1.2 Influencia de la temperatura del sustrato.**

Ya se ha comentado anteriormente que las condiciones de crecimiento se han mantenido iguales para todas las muestras. El vacío de la campana durante el crecimiento es de  $2 \times 10^{-6}$  mb y la velocidad de deposición se ha mantenido constante entre 0.2-0.3 nm/s. Se ha probado a crecer muestras a velocidades mayores pero las láminas no se adhieren bien a la superficie del sustrato y se desprenden con facilidad. Otro parámetro importante en el crecimiento que se ha estudiado es la influencia de la temperatura a la que se encuentra el sustrato [40]. Se han crecido muestras del mismo espesor a varias temperaturas: R.T, 70 °C y 100 °C. En la figura (4.1), se representan los espectros de transmisión óptica de dichas láminas.

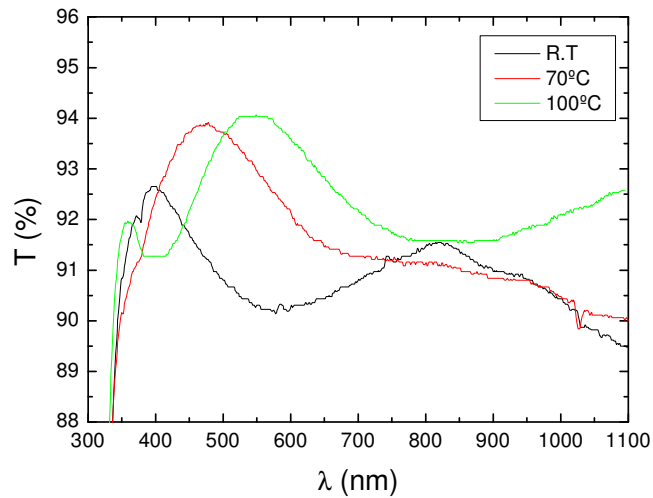


Figura (4.1): Espectro de transmisión óptica de láminas delgadas de MgF<sub>2</sub> crecidas a varias temperaturas de sustrato.

Cuando la temperatura del sustrato es mayor la transmitancia de las muestras también aumenta. Esto se debe a un mejor crecimiento del material sobre el sustrato, debido fundamentalmente al aumento de la energía en la superficie que favorece el crecimiento de las primeras islas en los lugares más favorables y con la forma y orientación adecuada.

### 4.1.3 Propiedades ópticas.

Según se puede deducir de lo expuesto en el capítulo de teoría el MgF<sub>2</sub> actúa como recubrimiento antirreflectante; por este motivo el valor de la transmisión es el mejor indicativo de la calidad de las muestras. Después del crecimiento las muestras han sido sometidas a dos tratamientos: el recocido (*annealing*) y el bombardeo con iones de argón.

### 4.1.3.1 Tratamiento de recocido.

Todas las muestras han sido sometidas a diferentes temperaturas en el rango (25 – 550 °C), durante 2 h. Se ha mantenido siempre la misma rampa de calentamiento (200 °C/hora) y enfriamiento (libre dentro del horno). Se pretende comparar el efecto que tienen estos tratamientos sobre la transmisión óptica. En la figura (4.2) se representa el valor medio de la transmisión (obtenido a partir de los picos de interferencia) de muestras que han sido sometidas a temperaturas entre 25 y 550 °C. La muestra de 25 °C es la muestra sin tratar, y que nos sirve de referencia.

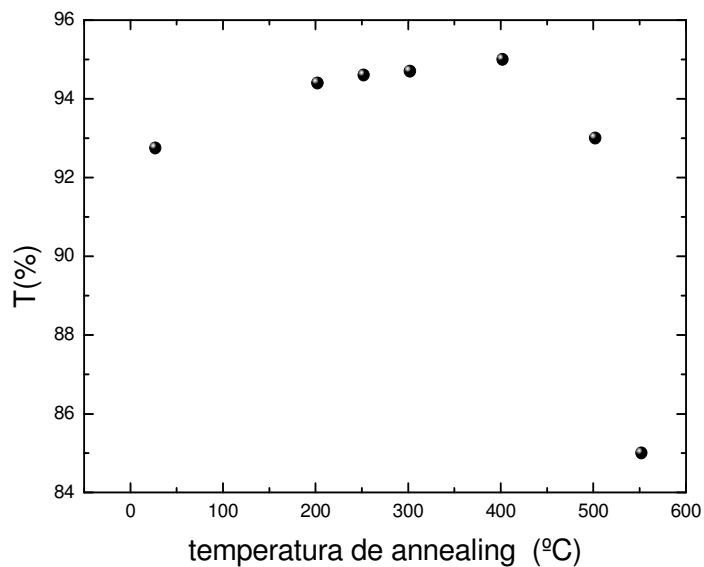


Figura (4.2): Transmitancia óptica de las muestras en función de la temperatura del annealing.

Como se puede ver la transmitancia mejora cuando aumentamos la temperatura hasta los 400 °C. Al calentar, se produce un reblandecimiento del material que puede provocar la eliminación de defectos y huecos generados durante el crecimiento. Este aumento está relacionado con la variación de la estructura, el movimiento de las fronteras de los granos y el aumento de su tamaño, que se verá más adelante. Este tratamiento influye en la estructura global de las láminas, a diferencia del bombardeo con iones de argón que sólo afecta de

manera directa a la superficie, como veremos en el siguiente apartado, donde calcularemos el tamaño de los cristalitas y veremos si este reordenamiento lleva asociado un aumento del tamaño de los cristalitas.

A partir de los 400 °C el valor de la transmitancia decae bruscamente, hasta valores peores que los de la muestra sin tratar. Esta caída se debe al deterioro de la muestra, ya que a altas temperaturas se forman grietas en la lámina debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la lámina que aumentan las pérdidas de intensidad por esparcimiento. Otro inconveniente es que el vidrio tiene una temperatura de fusión cercana a los 1000 °C y como los sustratos son muy finos es posible que se produzcan fenómenos de difusión que suavicen la frontera de índice y por lo tanto la calidad de la reflexión es menor.

#### **4.1.3.2 Bombardeo con argón.**

El bombardeo con argon es el otro método utilizado para mejorar las propiedades ópticas de las láminas de  $\text{MgF}_2$ . Con este tratamiento se consiguen valores de la transmitancia cercanos al 100%, figura (4.3). Estudios realizados indican que el bombardeo iónico produce un aumento en el tamaño de grano, probablemente debido a la migración térmica de los defectos a través de la frontera.

De estas medidas podemos deducir que el crecimiento de la lámina es bueno y que las pérdidas más importantes se deben a las imperfecciones de la superficie.

Debido a que el estudio se centra también en la evolución del tamaño de grano y las microtensiones, el tratamiento utilizado en todas las muestras ha sido el recocido, ya que tiene una influencia mayor sobre la estructura global de las láminas. Pero no nos debemos olvidar que se han obtenido mejores transmitancias bombardeando las muestras con iones de argón.

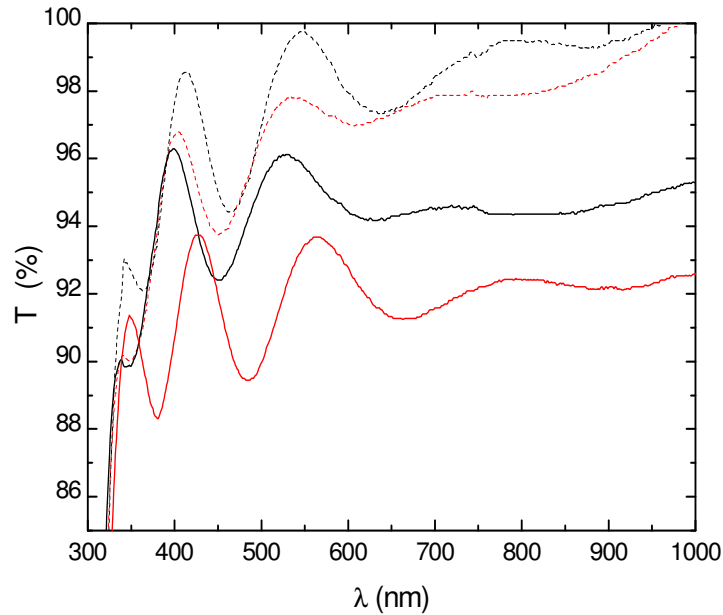


Figura (4.3): Espectros de transmisión de láminas delgadas de  $\text{MgF}_2$  sin tratar (línea continua) y después del tratamiento con iones de argón (línea discontinua)

#### 4.1.4 Propiedades estructurales.

##### 4.1.4.1 Determinación de la fase cristalina.

Las propiedades estructurales se han estudiado a partir de los diagramas de difracción de rayos X. En la figura (4.4) se han representado los difractogramas de láminas de  $\text{MgF}_2$  sometidas al tratamiento de recocido.



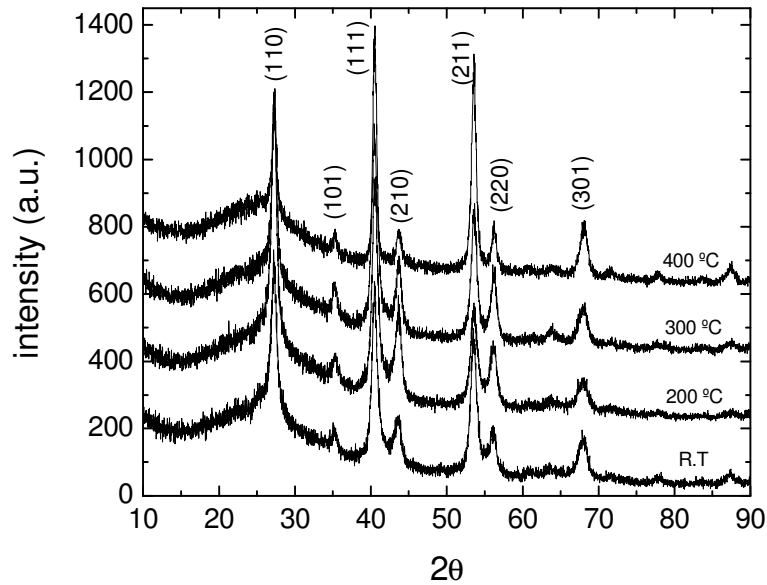


Figura (4.4): Diagramas de difracción de rayos X de láminas delgadas de MgF<sub>2</sub> tratadas a diferentes temperaturas de recocido.

A partir de la posición de los picos se confirma que el MgF<sub>2</sub> en lámina delgada crece con una estructura tetragonal. En la literatura la estructura más común es la de rutilo, figura (4.5). Las bolas grises corresponden a los iones Mg<sup>2+</sup> y las rojas a los iones F<sup>-</sup>.

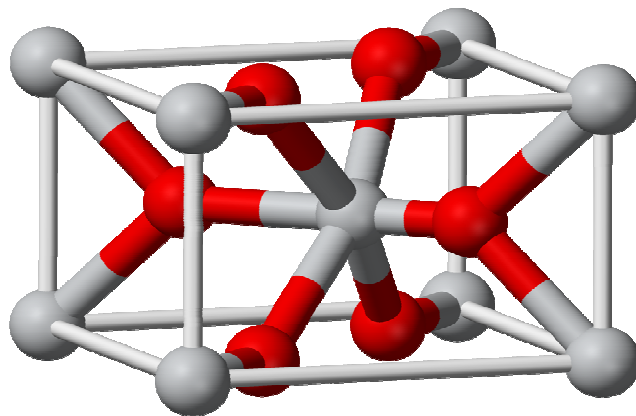


Figura (4.5): Estructura cristalina del MgF<sub>2</sub> de simetría tetragonal tipo rutilo. Las bolas grises corresponden a los iones Mg<sup>2+</sup> y las rojas a los iones F<sup>-</sup>.

### 4.1.4.2 Evolución con la temperatura de la distancia interplanar y espesor de las láminas.

La evolución de la estructura con el tratamiento se ha seguido calculando las distancias interplanares de los planos principales (110), (111), (211) y (301) y se han comparado con los datos tabulados en la literatura (referencia) (línea discontinua) para este material. Los datos se representan en la figura (4.6), en la que además se puede ver la evolución de esta distancia con la temperatura del tratamiento.

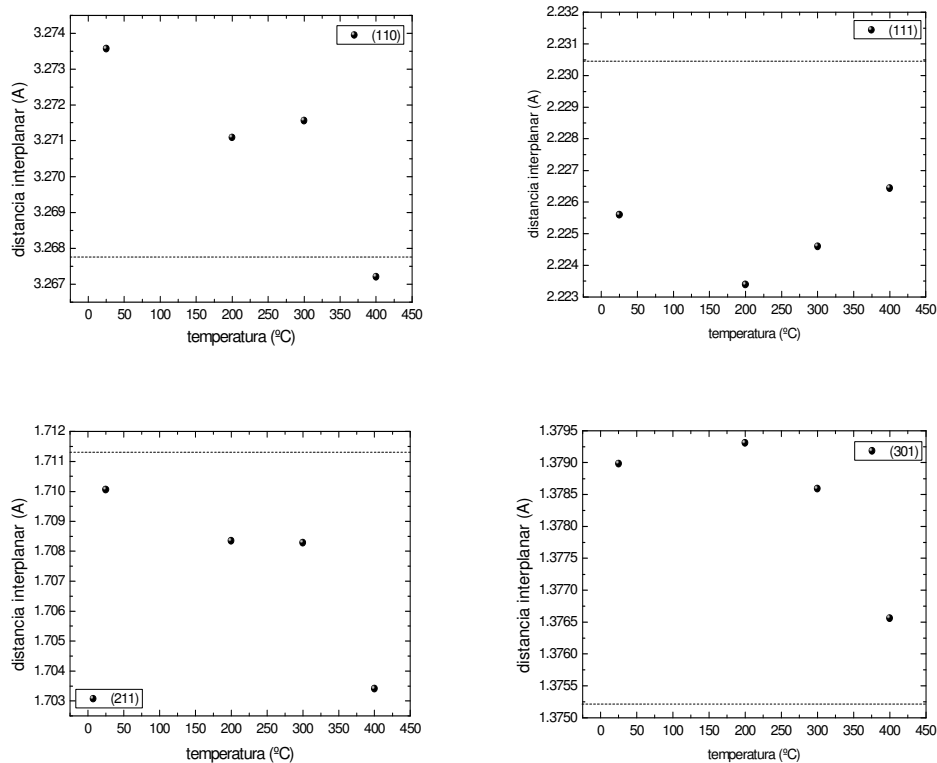


Figura (4.6): Distancia interplanar de los principales planos cristalinos de las láminas de MgF<sub>2</sub>. La línea discontinua marca el valor tabulado en la literatura.

Los valores obtenidos difieren sólo en la tercera cifra decimal a los valores tabulados. Como se puede apreciar en la figura, las distancias interplanares se hacen más cortas, salvo el plano (111), lo que indica un compactamiento de las láminas con la temperatura.

Para poder comprobar que este tratamiento influye de manera notable sobre toda la lámina en la figura (4.7) se ha representado el espesor total de la lámina a diferentes temperaturas de tratamiento. Mediante los dos métodos de cálculo del espesor (mediante la posición y el orden del los picos interferenciales y mediante el programa de ajuste, apartado (3.3.2)) se obtienen valores muy similares del espesor de las muestras, y además con los dos se obtiene que cuando aumenta la temperatura del tratamiento la eliminación de huecos y defectos provoca una densificación de la lámina, que lógicamente lleva asociado una disminución del espesor.

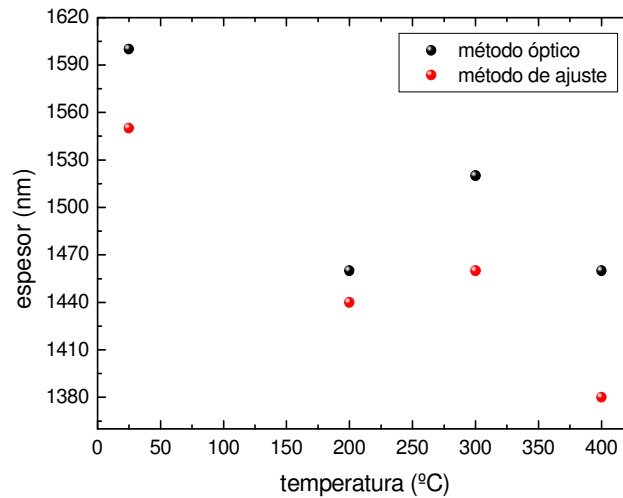


Figura (4.7): Espesor de las láminas en función de la temperatura del recocido, calculadas a partir de medidas ópticas (bolitas negras) y a partir del programa de ajuste (bolitas rojas).

#### 4.1.4.3 Tamaño de grano y microtensiones.

Después de comprobar que el  $MgF_2$  en lámina delgada crece con la misma estructura que en volumen se han determinado el tamaño de grano y las microtensiones y su dependencia con la temperatura del recocido... Para ello se han utilizado las expresiones de Scherrer (15), Williamson-Hall (16) y Scherrer-Wilson (17) descritas en el capítulo 3, comparando los resultados obtenidos por cada una de ellas. Ajustando los picos principales de DRX se obtienen las figuras (4.8 y 4.9), en la que se muestran el tamaño de grano y las microtensiones en función de la temperatura del tratamiento

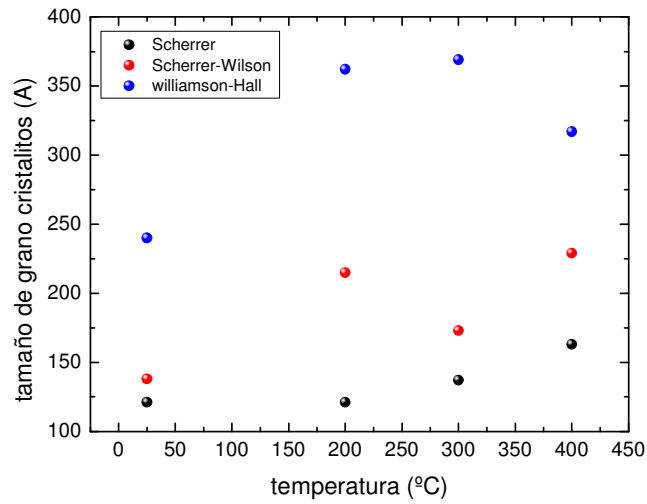


Figura (4.8): Tamaño de grano de MgF<sub>2</sub> en función de la temperatura del tratamiento, calculado a partir de las expresiones de Scherrer (negro), Scherrer-Wilson (rojo) y Williamson-Hall (azul).

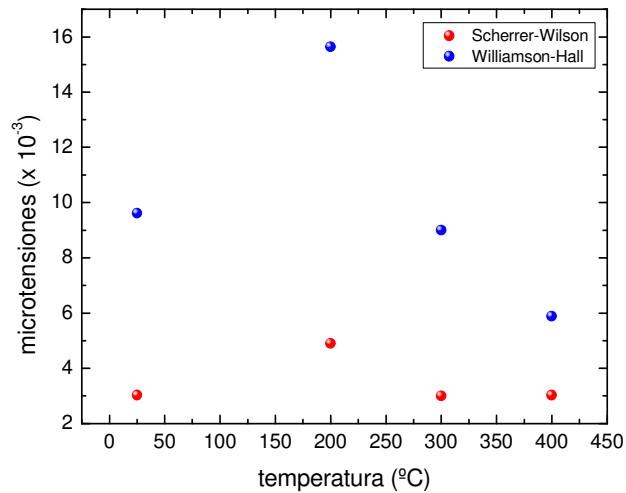


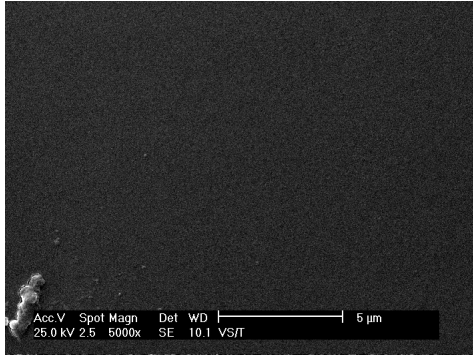
Figura (4.9): Microtensiones de MgF<sub>2</sub> en función de la temperatura del tratamiento, calculado a partir de las expresiones de Scherrer-Wilson (rojo) y Williamson-Hall (azul).

Independientemente de la expresión utilizada el tamaño de grano aumenta con la temperatura, confirmando todo lo dicho acerca de los efectos del tratamiento (eliminación de defectos y huecos, aumento de la movilidad de las fronteras de grano y crecimiento de los granos). Hay un crecimiento grande

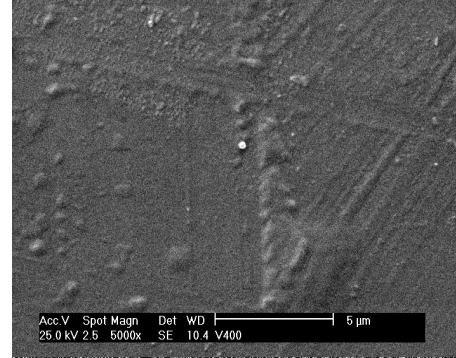
cuando calentamos la muestra a 200 °C, pero lleva asociado un incremento de las microtensiones. Esto sugiere que se ha producido un movimiento de las fronteras de grano que originan el crecimiento de éstos, pero este aumento provoca que en la lámina estén presentes muchas tensiones entre estos granos, posiblemente debido a que no todas las fronteras tienen la movilidad suficiente. Según el método de Scherrer no se aprecia el aumento de tamaño porque atribuye el ensanchamiento sólo al tamaño, sin embargo gracias a las otras expresiones podemos comprobar que ese ensanchamiento es debido también a un aumento de las microtensiones. Cuando se aumenta la temperatura hasta los 300 °C el tamaño de los granos no crece tanto pero las microtensiones no se ven alteradas, eso quiere decir que ha habido un aumento del tamaño de grano más regular y estos granos han podido ordenarse adecuadamente para no afectar a las microtensiones. Finalmente cuando se calienta hasta los 400 °C, el tamaño del grano crece de forma significativa, manteniendo las microtensiones en los mismos niveles. Si nos fijamos en los datos de Scherrer vemos que el tamaño de grano empieza a aumentar cuando las microtensiones se relajan, uniéndose al tamaño de grano en el estrechamiento de los picos de DRX. De modo que efectivamente el recocido del material provoca un aumento del tamaño del grano, manteniendo los mismos valores de las microtensiones, que antes eran debidas a las imperfecciones del crecimiento y ahora son debidas a al hecho de tener los granos más grandes en un espesor menor.

#### **4.1.4.4 Microfotografías de SEM.**

El aspecto de la superficie de las muestras puede ser un factor importante en la calidad final de las muestras. Se han realizado fotografías de la superficie de muestras tratadas a varias temperaturas y sobre diferentes sustratos para comprobar el aspecto que presentan. En las fotografías (4.3 y 4.4) se observan las superficies de dos láminas de  $MgF_2$  sin tratar y recocidas a 400 °C.

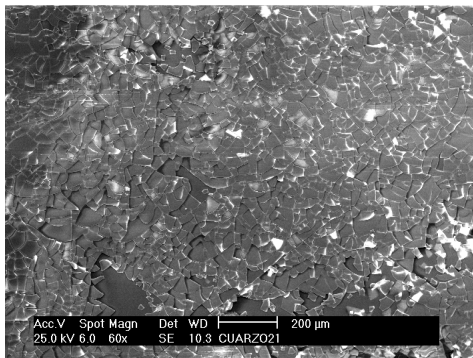


Fotografía (4.3): Imagen tomada con el SEM de la superficie de una lámina de  $\text{MgF}_2$  sin tratar.

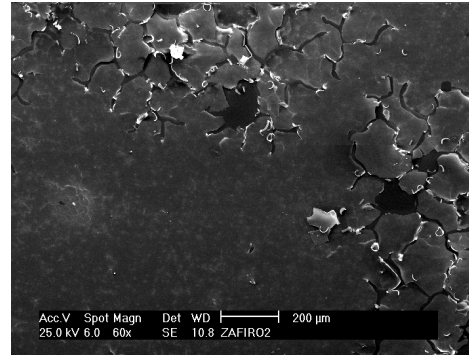


Fotografía (4.4): Imagen tomada con el SEM de la superficie de una lámina de  $\text{MgF}_2$  tratada a 400 °C.

Como se puede apreciar la muestra sin tratar presenta muy poca rugosidad. Cuando se aumenta la temperatura empiezan a aumentar debido a que la lámina se desprende del sustrato. Las láminas se calentaron hasta 550 °C, aunque a partir de 500 °C se resquebrajaban. Se ha probado a crecer y calentar a alta temperatura sobre otros sustratos como zafiro y cuarzo. Sobre el cuarzo el resultado fue el mismo, fotografía (4.5) y solo sobre el zafiro, a 550 °C, la superficie presentaba un aspecto mejor, aunque siempre con grietas, fotografía (4.6).



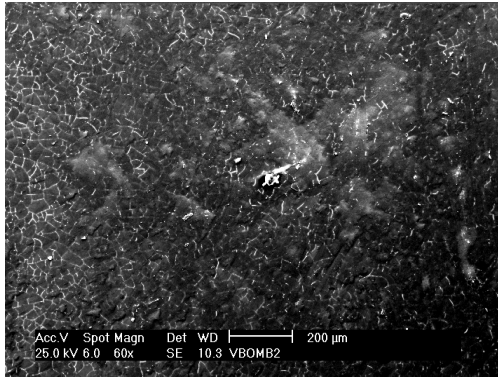
Fotografía (4.5): Imagen tomada con el SEM de la superficie de una lámina de  $\text{MgF}_2$  cuarzo tratado a 500°C.



Fotografía (4.6): Imagen tomada con el SEM de la superficie de una lámina de  $\text{MgF}_2$  sobre zafiro tratado a 550°C.

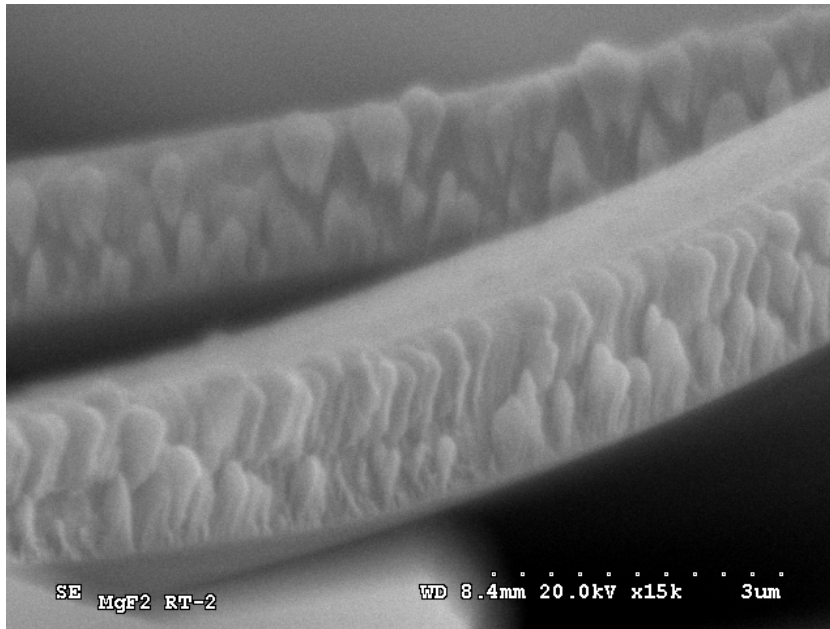
Según se ha comentado anteriormente, otra manera de mejorar las propiedades de las láminas es con el bombardeo con iones de argón. De las fotografías tomadas en las muestras se deduce que la estructura de la superficie es

muy parecida a la que tienen las muestras calentadas a estas temperaturas, fotografía (4.7).

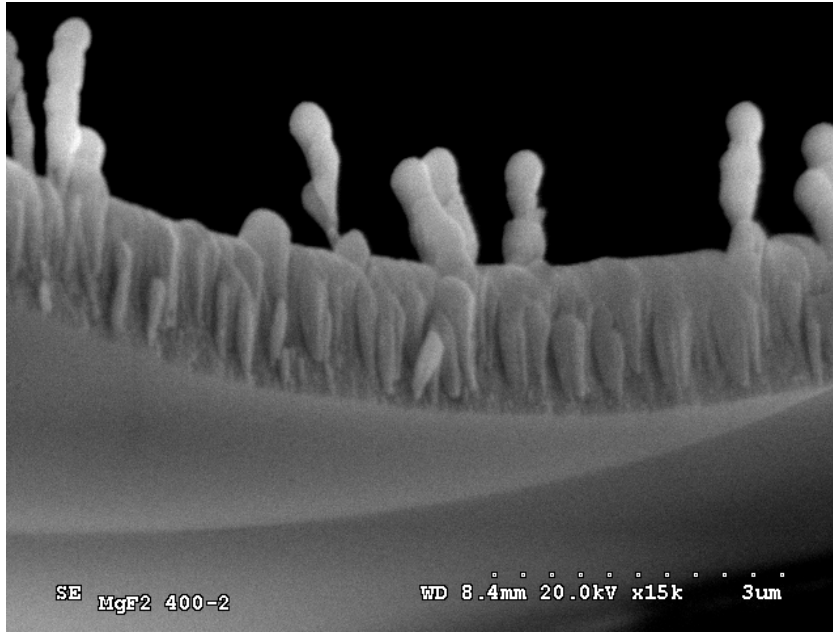


Fotografía (4.7): Imagen tomada con el SEM de la superficie de una lámina de  $\text{MgF}_2$  sobre vidrio tratado con bombardeo iónico.

Con el fin de observar la forma de crecimiento de este tipo de láminas, se han obtenido imágenes por microscopía electrónica de barrido de una sección transversal. Fotografías (4.8 y 4.9).



Fotografía (4.8): Fotografía SEM de una lámina de  $\text{MgF}_2$  sin tratamiento.



Fotografía (4.9): Fotografía de una lámina de  $\text{MgF}_2$  sometida a tratamiento de recocido de 400 °C.

En la imagen se puede ver como el  $\text{MgF}_2$  crece en granos con forma de V. Además aparecen 2 filas de granos que forman el espesor total de la lámina. La fila superior ha crecido a partir de los huecos que se forman entre dos granos adyacentes. A partir de la imagen se obtiene una sección transversal de los granos de 766 nm x 446 nm.

La siguiente fotografía es de la misma lámina pero tratada a 400 °C. En ella se puede apreciar como los granos tienen la misma forma pero éstos formando una sola fila, y aumentado su tamaño 820 nm x 250 nm. Al aumentar la temperatura del recocido los huecos y defectos originados en el crecimiento se han reducido, induciendo un aumento de la movilidad de las fronteras de los granos, aumentando el tamaño de los mismos. Anteriormente se ha visto que a 200 °C se produce un aumento de las microtensiones de la lámina. Probablemente esta temperatura marca el inicio de estos procesos, de forma que las fronteras comienzan a tener cierta movilidad, produciendo tensiones entre granos. Cuando aumentamos esta temperatura las fronteras ganan movilidad y los granos crecen en tamaño y son capaces de colocarse de manera que minimizan las microtensiones estructurales.



#### 4.1.4.5 Espectros Raman.

Con el fin de obtener más información de la cristalización del  $\text{MgF}_2$  se han medido los espectros Raman de las láminas de  $1.5 \mu\text{m}$  de espesor para varias temperaturas de tratamiento [41, 42].

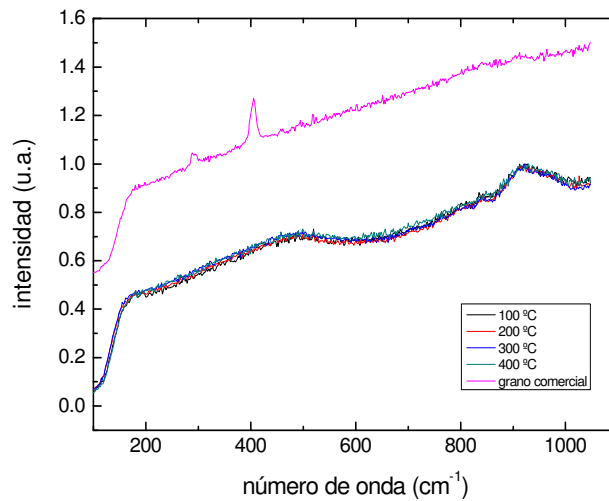


Figura (4.10): Espectro Raman de láminas delgadas de  $\text{MgF}_2$  a varias temperaturas de tratamiento, además del espectro Raman del  $\text{MgF}_2$  antes de evaporar.

En la figura (4.10) se observa que no aparece ningún pico para las láminas delgadas. Tampoco se aprecia ninguna evolución del espectro, independientemente de la temperatura a la que han sido tratadas, en los espectros solo aparecen dos grandes deformaciones, pero que no se corresponden con ningún modo de vibración. Sin embargo el  $\text{MgF}_2$  antes de evaporarlo (los granos comerciales) sí muestra dos picos Raman a  $291$  y  $406 \text{ cm}^{-1}$ , que son los fonones activos con simetría  $E_g$  y  $A_{1g}$ . La forma de vibración de estos modos se representa en la figura (4.11). La desaparición de los picos Raman de primer orden se debe probablemente a que la formación de granos de tamaño nanométrico reduce la vida media de los fonones y produce un fuerte ensanchamiento de las bandas correspondientes.

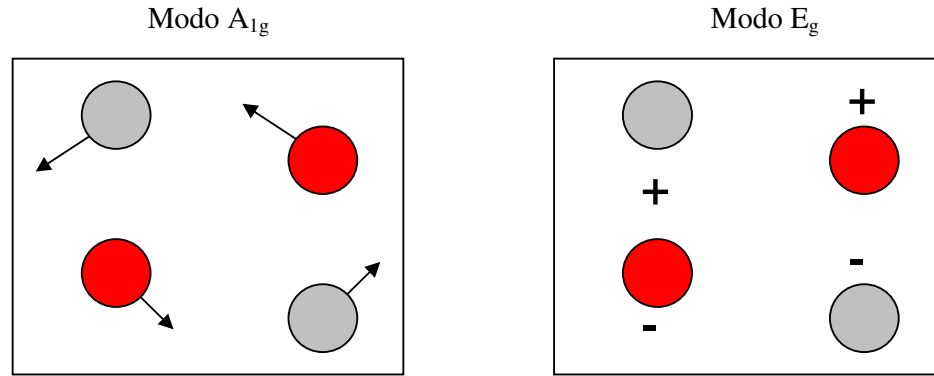


Figura (4.11). Vibración de los modos ópticos  $A_{1g}$  y  $E_g$  del  $MgF_2$ .

#### 4.1.4.6 RBS.

En la figura (4.12) esta representado el espectro RBS de una lámina de  $MgF_2$  tratada a varias temperaturas. Como se menciona en el capítulo 3, con el fin de obtener mejor las energías, las láminas han tenido que ser crecidas sobre Si (1 0 0) para tener un fondo de espectro conocido y sencillo, debido a su orientación las muestras tienen que ser giradas para evitar el efecto de canalamiento de la señal que produciría errores en la medida.

Se puede observar como los átomos más pesados (Mg) aparecen a energías más altas, mientras que los átomos de F lo hacen a energías menores. La altura de los picos nos da información de la concentración de cada elemento, mientras que la anchura nos da idea del espesor en el que se encuentra

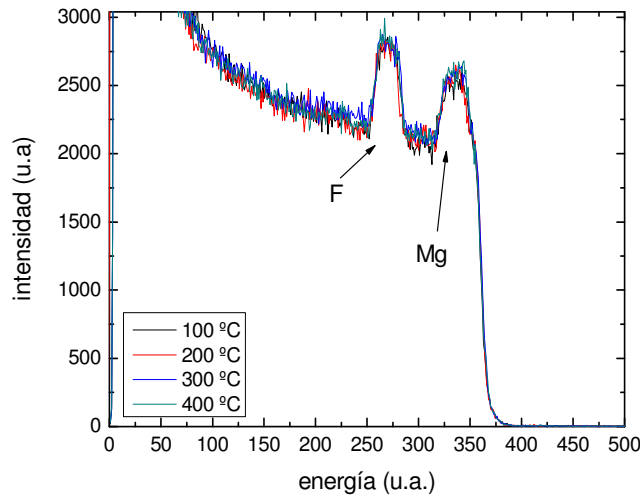


Figura (4.12): Espectro RBS de una lámina de  $\text{MgF}_2$ . Los átomos más pesados (Mg) aparecen a energías más altas.

Viendo el espectro se puede apreciar que ni el espesor ni la altura varían con la temperatura, lo que indica que la concentración de los dos materiales permanece constante y el espesor no varía apreciablemente. Este equipo tiene una resolución en profundidad de 10 nm y las variaciones en el espesor que produce el recocido en este material son del orden de 100-200 nm, quizás demasiado pequeñas para obtener una variación apreciable de la anchura de los picos. Lo que sí podemos ver es que los dos picos tienen una anchura similar, por lo que los dos elementos están distribuidos por todo el espesor de la muestra; se podría dar el caso de que el F hubiera emigrado a las capas superiores debido al calentamiento, pero no parece que sea así.

#### 4.1.5 Conclusiones.

En este apartado se han estudiado las propiedades ópticas y estructurales de las láminas delgadas de  $\text{MgF}_2$ . Primeramente se ha visto como al aumentar la temperatura del sustrato se consigue mejorar la transmisión óptica de la lámina, lo que indica un mejor crecimiento. Pero esta dependencia pierde importancia cuando posteriormente la muestra se somete a recocido.

Después se han sometido las muestras a tratamiento de recocido y bombardeo con iones de argón. En ambos casos se han conseguido mejoras en la transmisión óptica, incluso con el segundo tratamiento se alcanzan valores cercanos al 100 %.

Para el análisis de las propiedades estructurales las muestras sólo han sido tratadas con el recocido. De la posición de los picos de rayos X se ha observado que la estructura de crecimiento es tetragonal y del análisis de los picos comprobamos como el tamaño de grano aumenta y las microtensiones disminuyen ligeramente. Lo que indica que con este tipo de tratamiento se eliminan huecos y defectos originados durante el crecimiento. Esto lo podemos confirmar observando la figura (4.13), donde se ha representado el tamaño de grano en función del espesor de la lámina. Las láminas de espesor menor corresponden a láminas tratadas a temperaturas más altas, éstas son las que tienen tamaños de granos mayores, confirmando las afirmaciones anteriores.

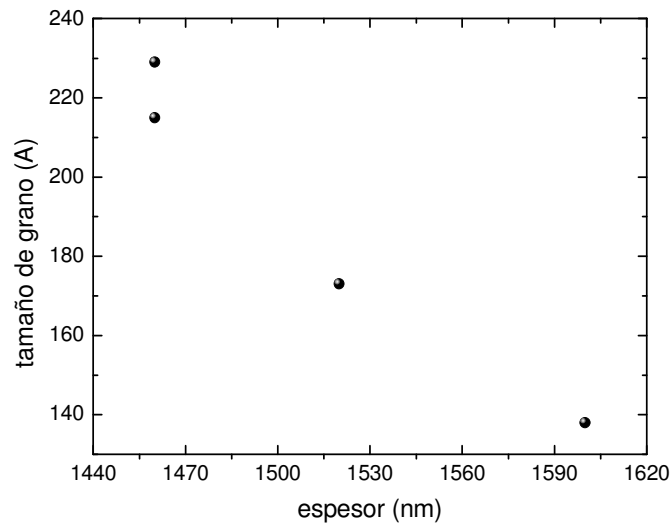


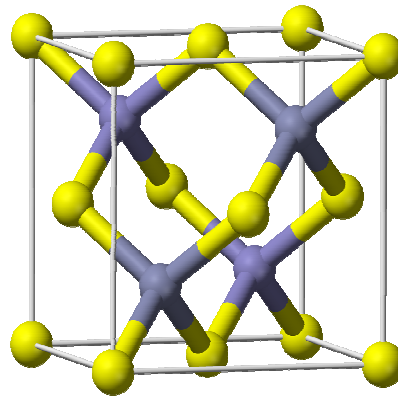
Figura (4.13): Tamaño de grano de  $\text{MgF}_2$  en función del espesor de la lámina.

Con el SEM se han hecho fotografías de la sección transversal de las muestras y se ha visto que el  $\text{MgF}_2$  crece en granos con forma de V, que aumentan de tamaño al aumentar la temperatura del tratamiento.

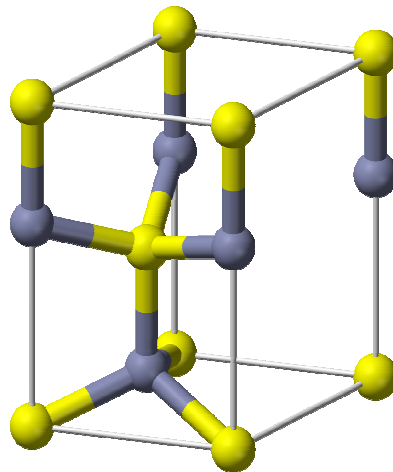
## 4.2 Sulfuro de zinc (ZnS):

### 4.2.1 Características generales.

El sulfuro de zinc es un compuesto semiconductor muy útil para un gran número de dispositivos optoelectrónicos como las células solares, recubrimientos antirreflectantes, pantallas electroluminiscentes, sensores ópticos,...debido fundamentalmente a su gap directo entre 3.6 y 3.8 eV [43, 44, 45].



Fotografía (4.10): Fotografía de la esfalerita y esquema de bolas de su estructura cristalina cúbica.



Fotografía (4.11): Fotografía de la wurzita y esquema de bolas de su estructura cristalina hexagonal.

Suele tener un color entre blanco y amarillo. Su estructura más estable es la cúbica (con un parámetro de red de 5.406 Å), formando el mineral escalerita, fotografía (4.10). Además, puede cristalizar con estructura hexagonal (con unos parámetros de red  $a = 3.82$  Å,  $c = 6.26$  Å) tanto de forma sintética como en mineral, formando la wurzita, fotografía (4.11). Estas dos fases están dentro de los semiconductores de gap ancho, pues la esfalerita tiene un gap de 3.54 eV a 300 K y la wurzita 3.91 eV.



Fotografía (4.12): Fotografía del ZnS comercial (a la izquierda) y el material preparado para la evaporación.

Tiene un índice de refracción de 2.3, lo que hace de este material muy útil como recubrimiento reflectante, fotografía (4.12), de sustratos con bajo índice de refracción, como el vidrio. Su densidad es  $4.1 \text{ g/cm}^3$  y su impedancia acústica  $11.4 \times 10^5 \text{ g/s} \cdot \text{cm}^2$ .

## 4.2.2 Propiedades ópticas.

### 4.2.2.1 Influencia del tratamiento de recocido.

Ya hemos visto en el apartado anterior que el calentamiento del sustrato mejora la calidad del crecimiento y por lo tanto las propiedades ópticas de los recubrimientos, por lo que no se presentarán aquí.

Las láminas de ZnS, debido al valor de su índice de refracción, actúan como láminas reflectantes cuando se depositan sobre sustratos con un índice de refracción bajo. En este apartado se mostrará un estudio de la evolución de estas propiedades con la temperatura del recocido de las muestras.

Se sabe que los materiales que contienen azufre, cuando son sometidos a tratamientos de recalentamiento tienden a perder parte del azufre presente en su estructura, variando la estequiometría del material. Por este motivo se han realizado tratamientos de recocido en atmósfera de azufre (sulfuración) o en vacío, con el fin de observar este fenómeno. En la figura (4.14 y 4.15), se puede observar la variación de la transmitancia con la temperatura de sulfuración y con la temperatura de recocido.

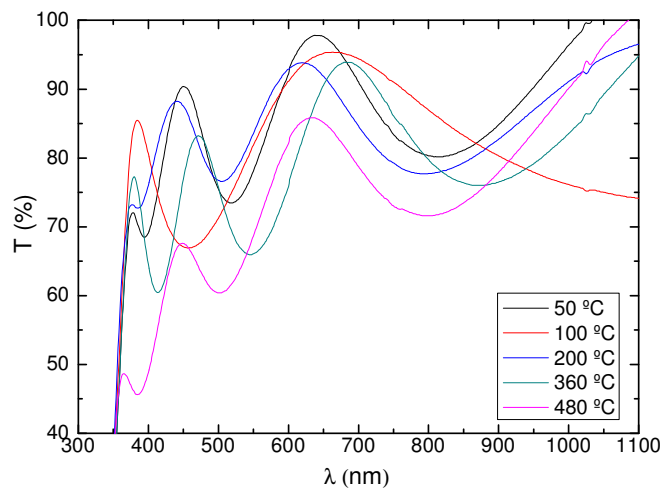


Figura (4.14): Transmitancia en función de la temperatura de sulfuración.

Los espectros de la figura (4.14) corresponden a una lámina de 280 nm de espesor. Se puede ver como la transmitancia va decreciendo a medida que la temperatura de sulfuración crece. Los valores más altos corresponden a la muestra que no está tratada (50 °C) o la tratada a 100 °C, y el valor más bajo corresponde con la lámina tratada a 480 °C.

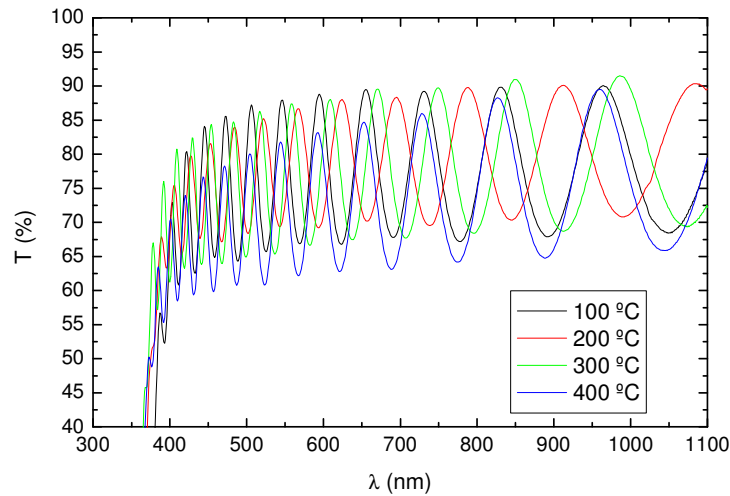


Figura (4.15): Transmitancia en función de la temperatura de recocido, en vacío.

La figura (4.15) corresponde a una lámina de 1,3  $\mu\text{m}$  de espesor, mayor que la anterior. En este caso la influencia del tratamiento no es tan clara, pero se puede apreciar que la muestra con la transmisión más alta es la tratada a 100 °C y la más baja la tratada a 400 °C, confirmando que el tratamiento induce mejoras en la estructura de las láminas potenciando las propiedades de éstas.

#### 4.2.2.2 Estequiometría de las muestras.

En este apartado se estudia la estequiometría de las muestras a partir de las medidas de EDAX de la superficie de las muestras, con el fin de comprobar si la atmósfera en la que se produce el recocido influye en la estequiometría de las láminas de ZnS.



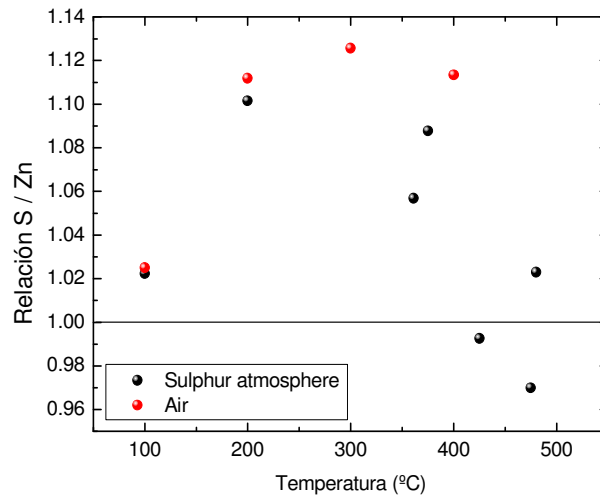


Figura (4.16): Relación entre la cantidad de azufre y zinc presente en la lámina en función de la temperatura de tratamiento, en atmósfera de azufre y de aire.

Según lo que nos muestra la figura (4.16) hay un exceso de azufre tanto en vacío como en atmósfera de azufre, e incluso hay más azufre en vacío. Pero esto se debe a que el haz de electrones de microscopio electrónico no es capaz de analizar toda la lámina en profundidad sino que al incidir sobre la muestra el haz se abre más o menos en función de la densidad electrónica del material que esté analizando, formando una “gota”. Debido a que en los enlaces entre el zinc y el azufre solo intervienen  $4 e^-$ , la gota que forma el haz es muy ancha y lo que analiza fundamentalmente es la parte superior de la lámina. De modo que analizando de nuevo la figura, podemos ver que lo que en realidad ocurre es que tenemos mayor cantidad de azufre cerca de la superficie en vacío que con atmósfera de azufre, lo que indica que el azufre sí tiende a evaporarse. Además podemos ver que en las muestras tratadas a temperaturas bajas, la relación entre el azufre y el zinc está muy próxima a 1 de lo que se deduce que las muestras crecen bastante estequiométricas.

### 4.2.2.3 Ajuste óptico de los espectros.

Se ha realizado el ajuste óptico paramétrico citado en el capítulo 3 para los espectros de transmisión. En la figura (4.17) se muestra un espectro de una lámina de 150 nm. En la mayoría de los parámetros obtenidos del ajuste, no se aprecia una evolución con la temperatura. Sin embargo los valores obtenidos para la energía del gap son mayores, en torno a 4.14 eV, mientras que los valores tabulados para el ZnS en su estructura cúbica es de 3.54 eV.

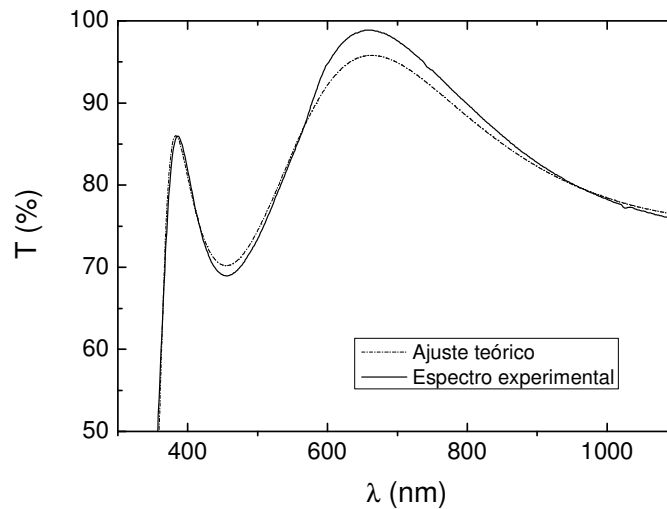


Figura (4.17): Espectro de transmisión de una lámina delgada de ZnS y el espectro obtenido a través del programa de ajuste.

En la figura (4.18) se puede observar la evolución gradual de la energía del gap y la anchura del borde de absorción con la temperatura del tratamiento. Mediante los ajustes se ha obtenido un decaimiento de los valores del gap desde 4.42 hasta 4.00 eV, como ya se ha comentado los valores son mayores que los esperados. Además, el borde de absorción se hace más estrecho al aumentar la temperatura. Estos dos efectos pueden estar relacionados con la eliminación de parte del azufre de las láminas.

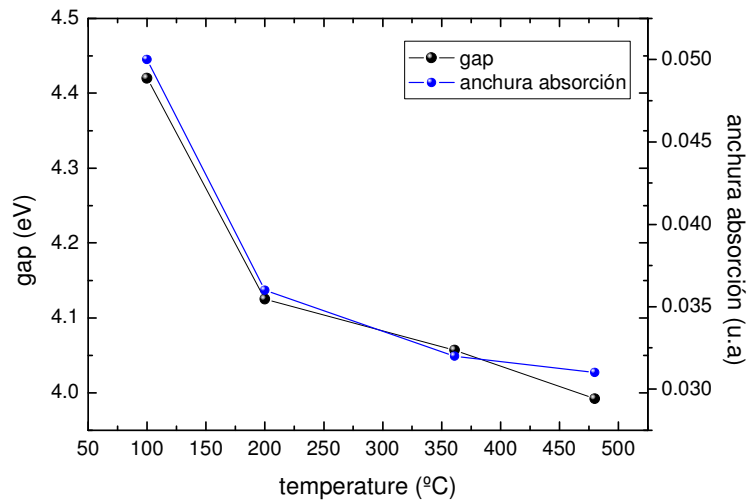


Figura (4.18): Energía del gap y anchura de borde de absorción del ZnS en función de la temperatura obtenida a partir del ajuste óptico de los espectros de transmisión.

### 4.2.3 Propiedades estructurales.

#### 4.2.3.1 Determinación de la fase cristalina.

En la figura (4.19) se representan los diagramas de difracción de rayos X para muestras de ZnS sometidas a temperaturas de recocido entre 100 y 400 °C.

Según el espectro obtenido se puede deducir que este material crece con una estructura cúbica, ilustrada en la fotografía (4.5). El pico más intenso corresponde al plano (1 1 1). Los otros dos planos son el (3 1 1) y el (2 2 2) y están mucho menos definidos que el anterior, como cabe esperar según los datos tabulados.

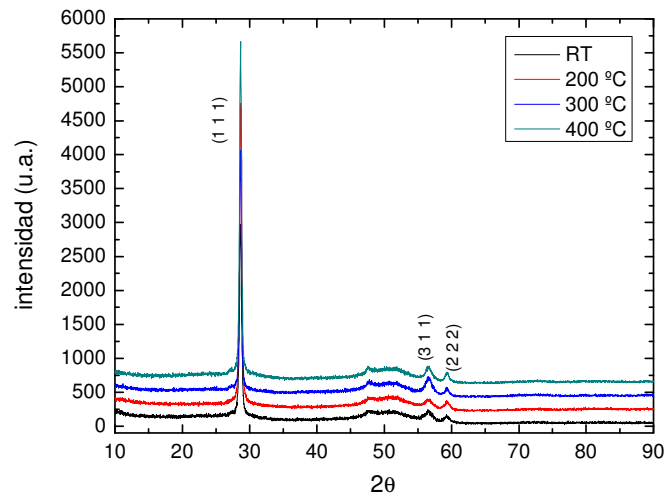


Figura (4.19): Diagrama de difracción de rayos X de láminas delgadas de ZnS a varias temperaturas de tratamiento de recocido.

#### 4.2.3.2 Evolución de la distancia interplanar y el espesor con la temperatura del tratamiento.

Se ha calculado, mediante la ley de Bragg, la distancia interplanar de las láminas de ZnS a las diferentes temperaturas de tratamiento y los resultados se han representado en la figura (4.20).

Los valores obtenidos después de crecidas son: para el plano (1 1 1) la distancia es 3.1246 Å, para el (3 1 1) 1.6318 Å y para el (2 2 2) 1.5623 Å. En la variación con el recocido, se puede apreciar una tendencia similar al caso del  $\text{MgF}_2$ , estrechándose las distancias, salvo para el caso del plano (1 1 1) en el que a partir de 200 °C esta distancia aumenta. Este plano es el fundamental pues presenta una intensidad mucho mayor que los otros. Puede ocurrir que el estrechamiento de los demás planos, junto con la eliminación de defectos originada por el tratamiento, favorezca el aumento de la distancia interplanar de este plano. Esto se puede comprobar en la media de los tamaños de grano, ya que la contribución más fuerte será dada por éste.

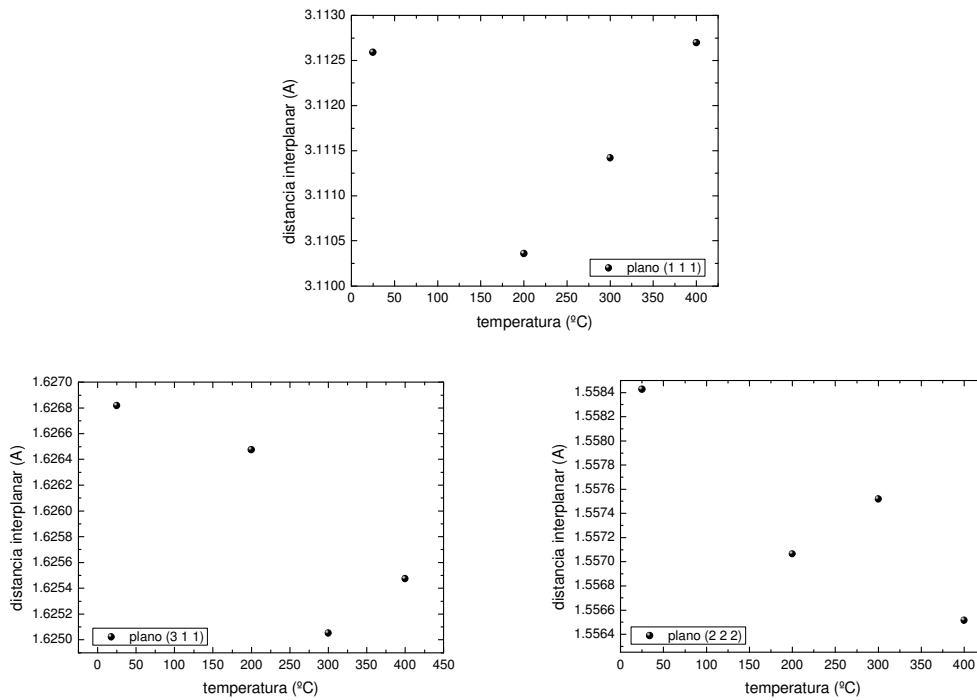


Figura (4.20): Distancia interplanar de los planos (1 1 1), (3 1 1) y (2 2 2) de la estructura cúbica del ZnS en función de la temperatura de recocido.

Además, como en el caso anterior, se ha medido el espesor de las láminas para comprobar la influencia del tratamiento en este material. Los valores obtenidos están representados en la figura (4.21).

Con los dos métodos se obtienen resultados similares, salvo para la temperatura de 2 °C. Aunque la tendencia es decreciente cuando aumentamos la temperatura, en este material no se observa un estrechamiento tan grande como el que sufren las láminas de  $\text{MgF}_2$  con un espesor similar.

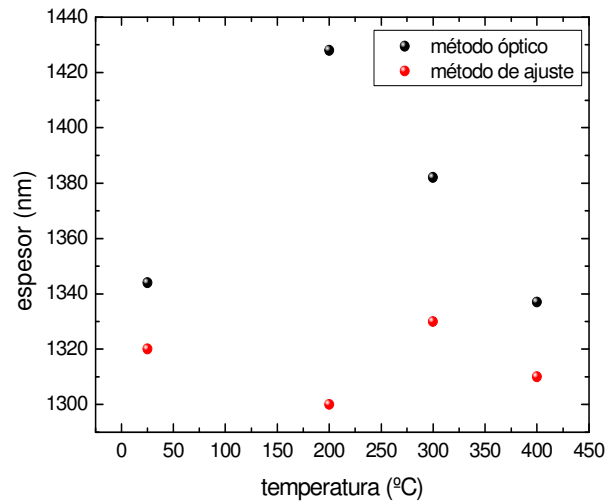


Figura (4.21): Espesor de las láminas de ZnS en función de la temperatura del tratamiento calculada a partir de los espectros de transmisión (bolas negras) y con la ayuda del programa de ajuste (bolas rojas)

### 4.2.3.3 Tamaño de grano y microtensiones.

Siguiendo con el estudio de las propiedades estructurales, el tamaño de grano de las muestras han sido calculados a partir del ajuste dado por las fórmulas. El tamaño de grano obtenido está representado en la figura (4.22) y las microtensiones en la figura (4.23).

Con las tres expresiones se obtiene un aumento del tamaño de grano con la temperatura, como era de esperar. El crecimiento obtenido mediante la fórmula de Scherrer es más lento debido al hecho de no incluir la contribución de las microtensiones en el ensanchamiento. Con las expresiones de Scherrer-Wilson y Williamson-Hall se obtienen diferentes valores, pero la tendencia es similar. En el caso de las microtensiones sucede lo mismo y la tendencia es muy similar salvo para los valores de la muestra sin tratar.

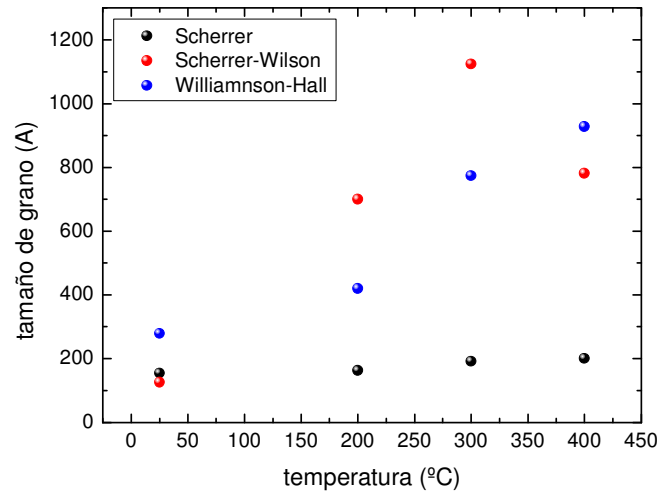


Figura (4.22): Tamaño de grano en función de la temperatura, calculado mediante la fórmula de Scherrer (negro), Scherrer-Wilson (rojo) y Williamson – Hall (azul).

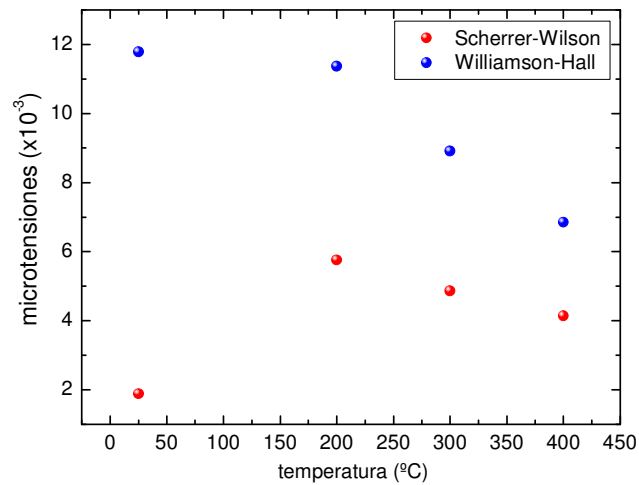


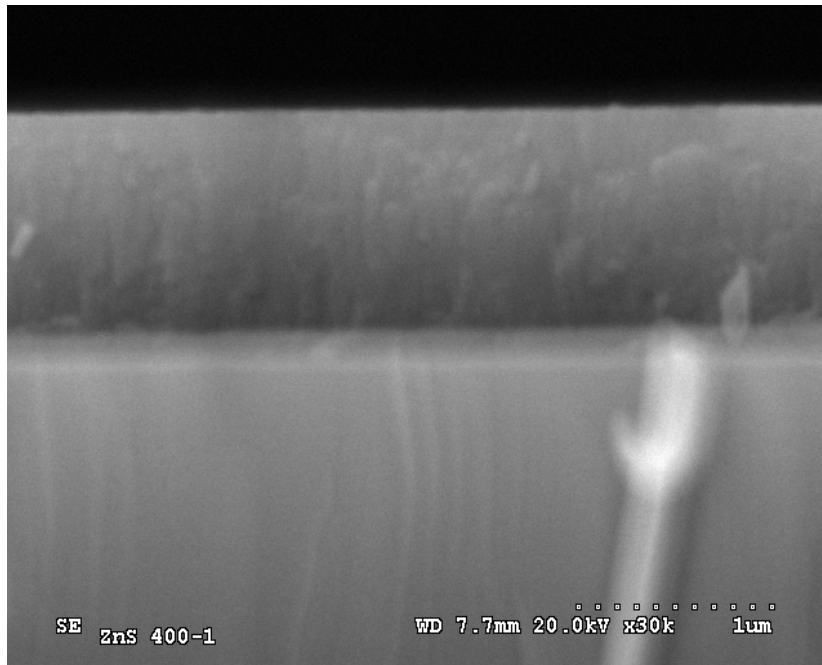
Figura (4.23): Microtensiones en función de la temperatura, calculado mediante la fórmula Scherrer-Wilson (rojo) y Williamson – Hall (azul).

Conviene destacar que a la temperatura de 200 °C se produce un cambio en la tendencia de las microtensiones con cualquiera de las 2 expresiones, comenzando la disminución de los valores con la temperatura. De modo que el mecanismo de crecimiento de los granos es similar y sólo por encima de los 200

°C el tratamiento es capaz de aumentar las dimensiones de los granos eliminando fronteras entre ellos que eliminen tensiones. Por debajo de esa temperatura el aumento del tamaño de los cristalitas induce microtensiones dentro de la lámina ya que las fronteras entre los granos no se modifican.

#### 4.2.3.4 Microfotografías de SEM.

En la microfotografía de SEM, fotografía (4.13) se observa la estructura de granos columnares de una lámina de ZnS tratada a 400 °C.



Fotografía (4.13): Imagen SEM de una lámina de ZnS tratada a 400 °C en la que se aprecia la estructura en granos columnares.

Los granos columnares no son lo suficientemente grandes como para ocupar todo el espesor de la lámina sino que se superponen unos encima de otros para formar toda la estructura completa. Estos granos son más pequeños que los de  $\text{MgF}_2$  y tienen una forma más rectangular que los otros. Sin embargo la apariencia general es más compacta y la adhesión al sustrato es mejor. La parte



inferior de la imagen es el sustrato de vidrio y la lámina no se ha desprendido como ocurre en el caso del  $\text{MgF}_2$ .

En el capítulo de multicapas se verá mejor la diferencia entre un crecimiento y el otro.

#### 4.2.3.5 RBS.

Mediante las medidas de RBS se va a comprobar los efectos que la temperatura de recocido produce en la estequiometría a lo largo de la anchura de la lámina.

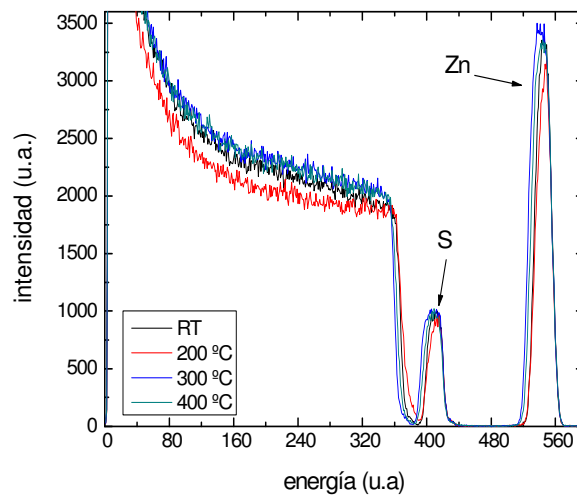


Figura (4.24): Espectro RBS de láminas de ZnS tratadas a diferentes temperaturas de tratamiento.

En la figura (4.24) podemos ver como el espesor de los picos correspondientes al Zn y al S se hacen cada vez más anchos, lo que quiere decir que estos materiales están distribuidos en un espacio mayor. Pero de las medidas y ajustes ópticos se ha comprobado que el espesor de la lámina decrece, de modo que lo que puede ocurrir es que hay una difusión del material en el Si, por este motivo la señal del sustrato aparece desplazada ligeramente.

### 4.2.3.6 Espectros Raman.

En la figura (4.25) se representa el espectro Raman de las láminas delgadas de ZnS en comparación con el espectro Raman del material antes de ser evaporado.

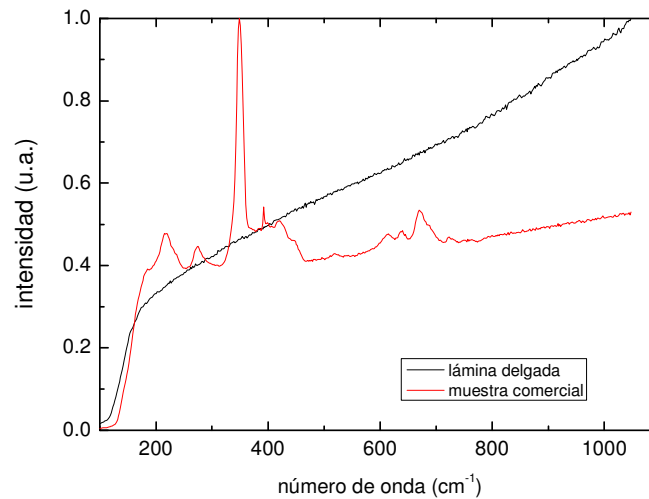


Figura (4.25): Espectro Raman de una lámina delgada de ZnS y del material granulado antes de ser evaporado.

En la muestra de partida aparecen varios modos de vibración entre los que destaca el situado a  $351\text{ cm}^{-1}$  que es un modo longitudinal óptico. Se puede apreciar como después de la evaporación los picos de vibraciones desaparecen. Esto puede ser debido a que el tamaño de los dominios cristalinos es demasiado pequeño y la vida media de los fonones demasiado corta.

### 4.2.4 Conclusiones.

Del estudio de las propiedades ópticas del ZnS se ha comprobado que es un buen material reflectante para sustratos de bajo índice de refracción, mejorando

los valores de reflectancia al aumentar la temperatura del tratamiento de recocido. Las condiciones en las que se efectúa este tratamiento también son importantes ya que de ello depende la evaporación de azufre debido al calentamiento. En condiciones de atmósfera de azufre las muestras se conservan más estequiométricas cuando aumentamos la temperatura que en el caso contrario. En atmósfera de vacío los átomos de azufre suben hasta las capas superiores de la lámina hasta que a alta temperatura consiguen evaporarse.

Con los espectros de DRX se ha observado que la estructura de crecimiento es cúbica. Del análisis de los picos se observa que el tamaño de grano aumenta con la temperatura (al igual que la distancia interplanar del plano principal (1 1 1)) y las microtensiones disminuyen a partir de 200 ° C.

En la fotografía SEM se ha visto que los granos son columnares de forma rectangular, que le dan un aspecto compacto. Además la adherencia al sustrato es mejor que la del MgF<sub>2</sub>.

Finalmente los datos obtenidos por RBS sugieren que hay fenómenos de difusión cuando aumentamos la temperatura del sustrato.

### **4.3 Sulfuro de antimonio (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).**

#### **4.3.1 Características generales.**

Este material ha despertado un reciente interés por sus posibles aplicaciones en optoelectrónica, explotando sus diferentes propiedades tanto en muestras amorfas como cristalinas. Además las láminas delgadas de ese material se utilizan como material detector en cámaras de televisión y aparatos de microondas. Por último, debido a los valores del gap (hay datos entre 1.2 y 2.5 eV) [46, 47, 48, 49] ha recibido especial atención como material fotovoltaico para la conversión de la energía solar. En forma de mineral se le conoce como estibinita y es de color gris metálico, fotografía (4.14). La estructura de

crecimiento es ortorrómbica con unos parámetros de red  $a = 11.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.31 \text{ \AA}$  y  $c = 3.89 \text{ \AA}$ .



Fotografía (4.14): Mineral Estibina o Antifonita, formado por  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .



Fotografía (4.15): Imagen del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  comercial (a la izquierda) y machacado para la evaporación (a la derecha).

En cuanto a las propiedades ópticas el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tiene un índice de refracción de 2.8, que le otorga propiedades reflectantes cuando se deposita como recubrimiento sobre un sustrato de vidrio. Su densidad es  $4.61 \text{ g/cm}^3$  y la impedancia acústica  $1.9 \times 10^5 \text{ g/s}\cdot\text{cm}^2$ .

### 4.3.2 Propiedades ópticas.

Como se ha comentado anteriormente las propiedades ópticas de este material se deben a su alto índice de refracción, que le hace muy útil como recubrimiento reflectante al crecerlo sobre sustratos de bajo índice, como el vidrio. En la figura (4.26) se ha representado los espectros de transmisión de láminas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tratadas a temperaturas entre RT y 400°C.

Se puede ver como se produce un cambio brusco de la transmisión entre 220 y 260 °C. Además, el borde de absorción ha cambiado de posición. Para obtener mejores datos del cambio de las constantes ópticas se aplica el ajuste óptico como a las otras muestras, citado en el capítulo de teoría.

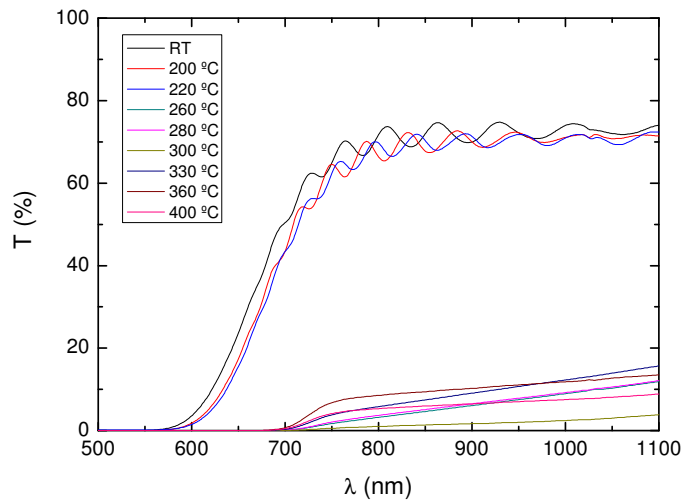


Figura (4.26): Espectros de transmisión de láminas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tratadas a temperaturas entre RT y 400 °C

En la figura (4.27) se representa un espectro de transmisión de una lámina de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tratada a una temperatura de 200 °C y el espectro obtenido mediante el programa de ajuste, el grado de coincidencia entre ambos es muy bueno.

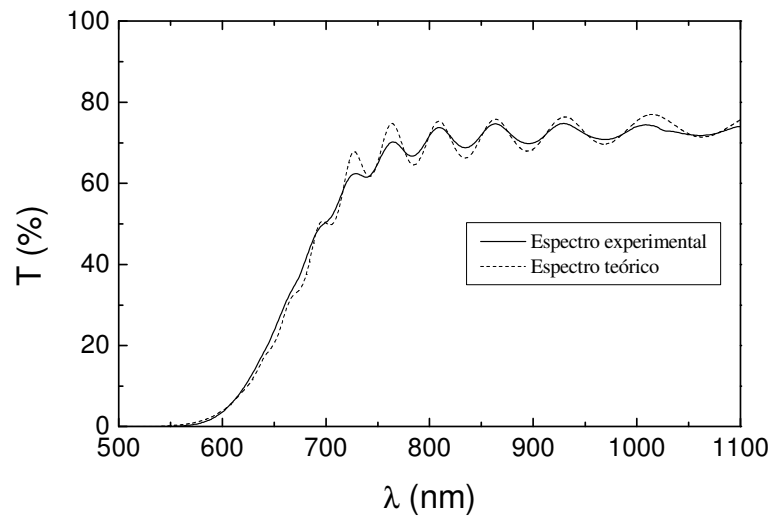


Figura (4.27): Espectro de transmisión experimental y el obtenido mediante el programa de ajuste de una lámina de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratada a 200 °C.

En la figura (4.28) se representa la energía del gap obtenida en función de la temperatura. Hay un decrecimiento desde 2.275 eV de la muestra en condiciones de crecimiento hasta 1.75 eV cuando el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ha sido calentado a partir de 260 °C. Esta disminución no se produce de forma abrupta sino que va decreciendo con el aumento de la temperatura. La relación que esto puede tener con la transformación estructural se estudia más adelante.

A partir del ajuste óptico también se obtienen los valores del índice de refracción a 500 y 1000 nm ( $n_1$  y  $n_2$ ) que nos dan una idea de la dispersión. En la figura (4.29) se puede ver claramente como se produce una variación de los índices. Como todas las medidas se han realizado a temperatura ambiente, esta variación solo puede ser debida a cambios estructurales del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  producidos por el recocido.

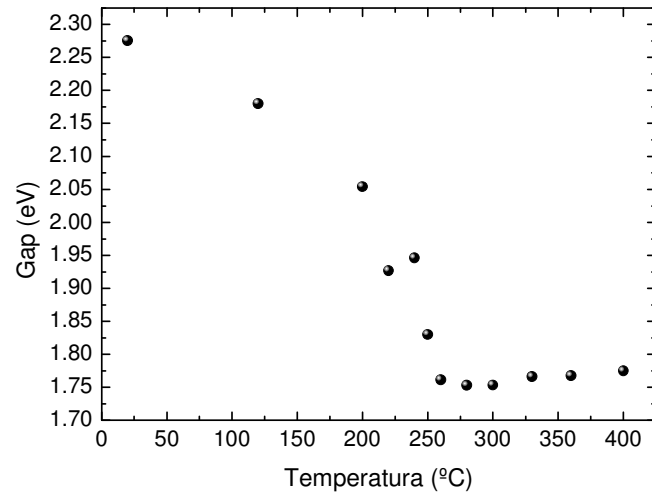


Figura (4.28): Variación de la energía del gap de las láminas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en función de la temperatura.

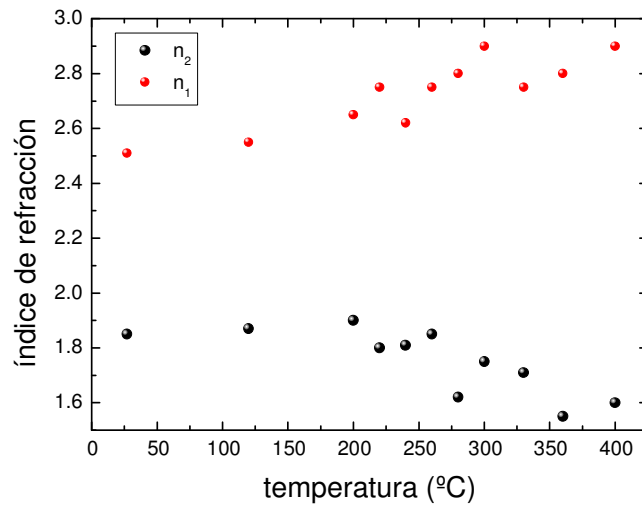


Figura (4.29): Variación de los índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$  del Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en función de la temperatura del tratamiento.

### 4.3.3 Propiedades estructurales.

#### 4.3.3.1 Determinación de la estructura del crecimiento.

Los resultados obtenidos de las propiedades ópticas sugieren que cuando sometemos las láminas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a temperaturas por encima de 220-240 °C, se produce algún cambio en el material que induce cambios en la energía del gap y en el índice de refracción. A partir de los espectros de DRX, figura (4.30), se puede comprobar qué es lo que le sucede a este material.

Cuando la temperatura del tratamiento está por debajo de 260 °C no se observa ningún pico cristalográfico, lo que indica que la muestra tiene estructura amorfa. A partir de esa temperatura aparecen los picos correspondientes a los planos cristalográficos de la estructura ortorrómbica de este material. De nuevo, como cabe de esperar, las estructuras de crecimiento en volumen y en lámina delgada coinciden.

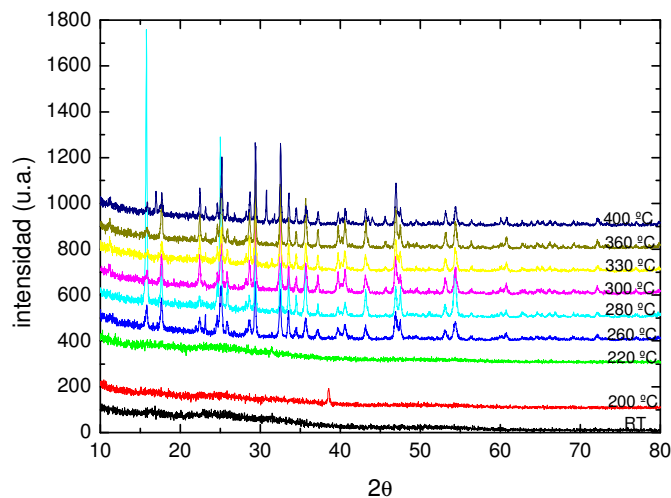


Figura (4.30): Espectros de DRX de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en función de la temperatura del recocido.



Con este resultado se comprueba que hallan cambio estructural a la temperatura que se observaba una variación en el gap y en los índices de refracción, los valores altos de la energía del gap (que son los más utilizados en la literatura) corresponden al material en fase amorfa, mientras el valor más bajo corresponde a la fase cristalina [50-55].

### 4.3.3.2 Tamaño de grano y microtensiones.

Para el cálculo del tamaño de grano y las microtensiones se han ajustado los picos de los principales planos: (1 2 0), (3 1 0), (2 1 1), (2 2 1) y (0 6 1), y se ha hallado la media. Ajustando estos picos se obtiene una relación muy clara entre el tamaño de los cristalitas y las microtensiones existentes en las láminas. En la figura (4.31) se ha representado la dependencia de cada uno con la temperatura.

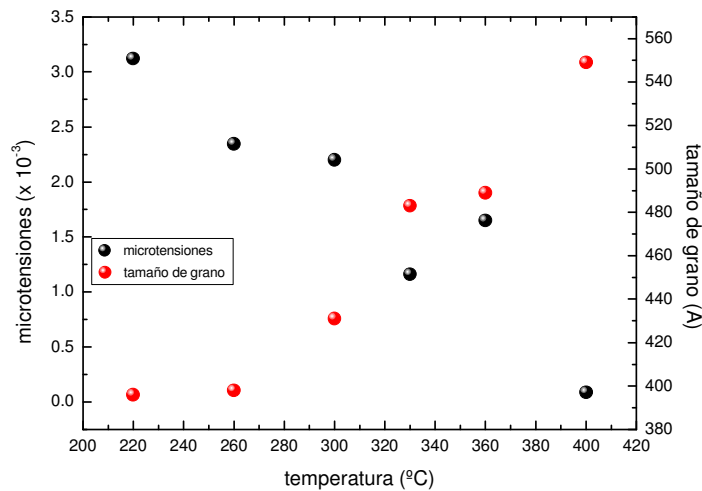


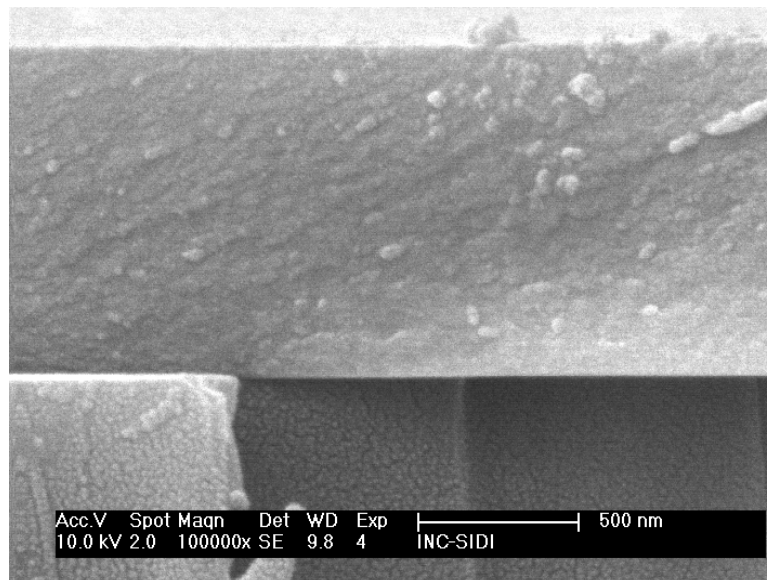
Figura (4.31): Tamaño de grano y microtensiones de láminas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en función de la temperatura.

Se puede observar cómo el comportamiento es el esperado. El tamaño del grano aumenta con la temperatura, mientras que las microtensiones se relajan. Una muestra de esta relación se aprecia entre 330 y 360 °C cuando las microtensiones aumentan y el tamaño de grano crece muy poco.

Con estos datos se puede entender mejor como la eliminación de defectos mediante el recocido favorece la movilidad de las fronteras de los granos que lleva asociado un aumento del tamaño y una reducción de las microtensiones internas en las láminas.

### 4.3.3.3 Microfotografías de SEM.

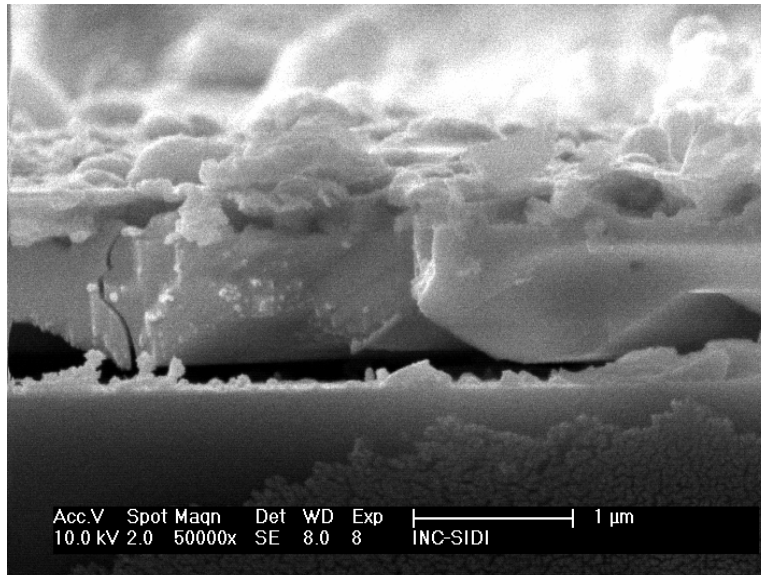
Con el microscopio electrónico de barrido se han obtenido imágenes de la estructura de las láminas, fotografías (4.16 y 4.17). Las láminas han sido tratadas en atmósfera de aire y en atmósfera de azufre.



Fotografía (4.16): Lámina de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crecida sobre Si sin tratamiento térmico.

La muestra que no ha sido tratada presenta un aspecto granulado y compacto. No hay granos columnares como en los otros materiales debido a que la relación entre la temperatura de evaporación y la temperatura del sustrato es menor. Como se ha explicado en el apartado 3.1 el desarrollo de las estructuras columnares está favorecido cuando esta relación se hace mayor. En la fotografía (4.12) se presenta la estructura de una lámina crecida sobre Si que ha sido tratada a 400°C en atmósfera de aire. Se puede ver como la estructura se ha deformado presentando numerosas irregularidades. Haciendo un análisis estequiométrico se

observa que el azufre se ha evaporado casi completamente, hecho que no sucede cuando el recocido se realiza en atmósfera de azufre.



Fotografía (4.17): Sección transversal de una lámina de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratada a  $400^\circ\text{C}$  en una atmósfera de aire.

#### 4.3.3.4 Estequiometría de las láminas.

En la figura (4.32) se ha representado la estequiometría obtenida mediante el EDAX de láminas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  que han sido recocidas en atmósfera de azufre.

En este material la densidad electrónica es mayor por lo que el haz de electrones penetra más en la muestra y es más estrecho, de modo que en análisis es mejor que el del  $\text{ZnS}$ . Se puede ver como inicialmente las muestras crecen con un déficit de azufre, a medida que aumentamos la temperatura la proporción S/Sb crece. El aumento hasta 1.6 que se produce en la muestra de  $200^\circ\text{C}$  puede deberse en parte a que el azufre se concentra en zonas cercanas a la superficie. A partir de los  $200^\circ\text{C}$  esta cantidad decrece y es muy próxima a 1.50 a  $325^\circ\text{C}$ . A esta

temperatura se produce un equilibrio entre lo que se evapora y lo que se absorbe de la atmósfera.

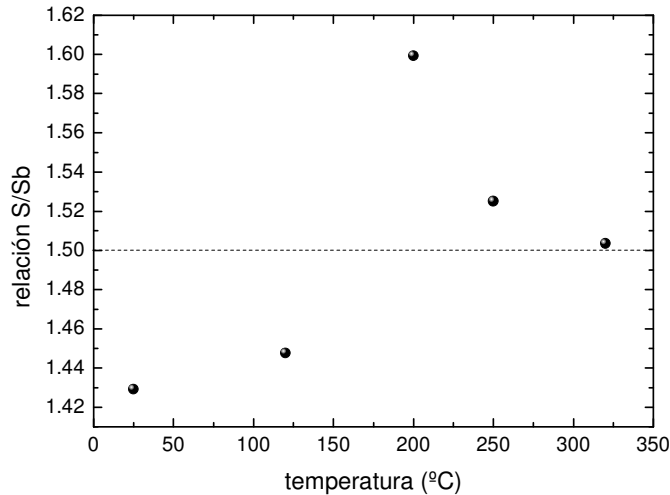


Figura (4.32): Estequimetría de láminas de  $Sb_2S_3$  en función de la temperatura del tratamiento medidas con el EDAX.

Aunque, efectivamente, los valores absolutos no son fiables (debido al desconocimiento de la forma del haz dentro del material), la dependencia de la relación con la temperatura sí puede dar una idea clara de lo que sucede con el azufre. Como en el  $ZnS$  cuando calentamos a bajas temperaturas el azufre ocupa posiciones cercanas a la superficie para evaporarse, pero cuando aumentamos la temperatura (en atmósfera de S) se produce un equilibrio entre lo que se evapora y lo que se absorbe, dejando a las láminas con una estequimetría cercana a la ideal.

#### 4.3.3.5 Espectros Raman.

Sabiendo que el  $Sb_2S_3$  cristaliza a partir de 240 °C, se ha medido el espectro Raman de estas láminas para comprobar si existe alguna diferencia en los modos de vibración por el hecho de ser lámina delgada en lugar de muestras en volumen.

En la figura (4.33) se ha representado los espectros de muestras de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> que han sido tratadas a 260 y 400 °C, así como una muestra sin tratar, el material antes de la evaporación y el espectro de una muestra en volumen. La muestra sin tratar no presenta ningún modo de vibración, por lo que se confirma que inicialmente el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crece con estructura amorfa o nanocrystalina. Las láminas tratadas sí muestran los picos de vibración correspondientes a los modos de la muestra en volumen (mineral estibina). Sin embargo sí que hay diferencias entre el espectro de las láminas delgadas y el espectro del material antes de la evaporación. Tras la evaporación y el tratamiento el material presenta una mejor cristalización ya que aparecen más picos (155 y 124 cm<sup>-1</sup>) y otros están mejor definidos (190, 233 cm<sup>-1</sup>).

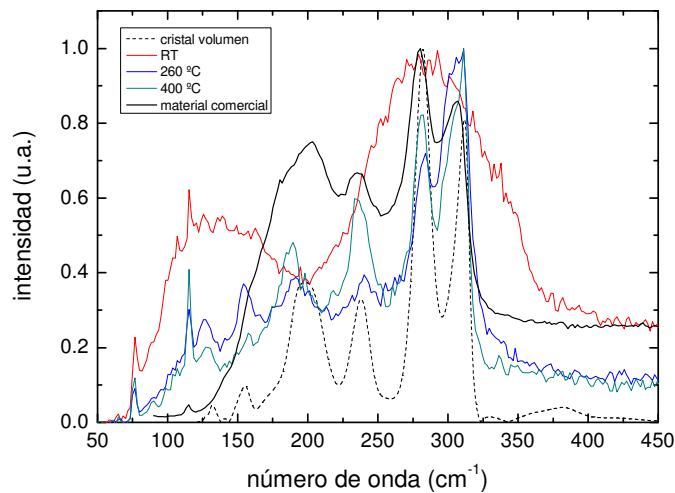


Figura (4.33): Espectros Raman de láminas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sin tratar y tratadas a 260 y 400 °C, en línea de puntos está representado el espectro de una muestra en volumen.

La anchura de los picos es similar pero, en algunos modos, como en el 196 o el 245 cm<sup>-1</sup> se puede comprobar que los picos están un poco desplazados a la izquierda, lo que indica que las tensiones existentes en la lámina son tensiles [56].

Además, sobre la superficie de las láminas se han observado estructuras de azufre por espectroscopia Raman, especialmente en las muestras tratadas a más alta temperatura, lo que confirma una mayor cantidad de S en éstas.

#### **4.3.4 Conclusiones.**

Los recubrimientos de láminas delgadas de  $Sb_2S_3$  tienen propiedades reflectantes sobre sustratos con menor índice de refracción. Cuando las muestras son tratadas a temperaturas superiores a  $240\text{ }^\circ\text{C}$  se produce un descenso muy brusco en la transmitancia y en la energía del gap. Además los valores del índice de refracción cambian, indicando variaciones en la estructura del material.

A partir de los espectros de DRX se ha comprobado que a esa temperatura se produce una cristalización del material. Durante la evaporación el material crece con estructura amorfa, y sólo por encima de  $240\text{ }^\circ\text{C}$  aparecen las difracciones de los planos cristalográficos. Del análisis de estos picos se observa que el tamaño de grano aumenta con la temperatura y las microtensiones disminuyen.

La estequiometría de las muestras muestra un déficit de S en el crecimiento. Este déficit aumenta cuando el recocido se produce al aire, mientras que en atmósfera de azufre se consigue la estequiometría deseada.

Finalmente con las medidas de microRaman se comprueba que se produce cristalización del material, ya que los modos de vibración de la lámina delgada y la muestra en volumen coinciden. Además algunos picos aparecen un poco desplazados hacia la izquierda indicando que las microtensiones son tensiles.

## 4.4 Magnetitas dopadas con nitrógeno.

### 4.4.1 Características generales

La magnetita es un mineral ferromagnético cuya fórmula química es  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esta fórmula también puede ser escrita como  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , donde se distinguen los dos estados de oxidación del hierro en la estructura. La temperatura de Curie de la magnetita es de 858 K. Es el mineral más magnético de los que se encuentran en la Tierra de forma natural, y su presencia en rocas determina el magnetismo de ésta. Esta propiedad es una de las herramientas usadas en paleomagnetismo para el estudio de las placas tectónicas.

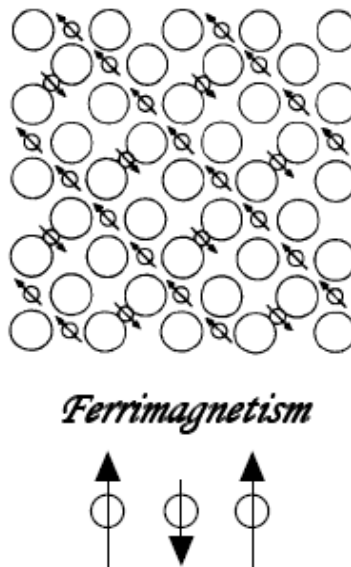


Figura (4.34): estructura de un material ferrimagnético.

El término ferrimagnetismo se aplica a todos los compuestos en los que los iones tienen un momento antiparalelo unos a los otros [31, 57]. Una representación simple de los espines magnéticos de un óxido ferrimagnético está representado en la figura (4.34).

La estructura magnética está formada por dos subredes magnéticas, llamadas A y B, separadas por oxígenos (cuyos aniones son los mediadores de las interacciones de intercambio). Cuando esto sucede las interacciones se denominan indirectas o de superintercambio. Las interacciones de superintercambio más fuertes se dan cuando hay una alineación antiparalela entre las subredes A y B. En este tipo de materiales los momentos magnéticos de las dos estructuras no son iguales, de forma que existe un momento magnético neto. Este ferrimagnetismo presenta todas las propiedades del ferromagnetismo: magnetización espontánea, temperatura de Curie, histéresis,...

La magnetita cristaliza en una estructura tipo espinel. Los átomos de oxígeno están dispuestos en una estructura cúbica y los átomos de Fe, más pequeños, llenan los huecos, de forma que se forman dos estructuras: tetraédrica (Fe rodeado de 4 O) y octaédrica (Fe rodeado de 6 O). Estas dos estructuras forman las dos subredes, A y B. Los espines de la subred A están dispuestos de forma antiparalela a los de la subred B, figura (4.35).

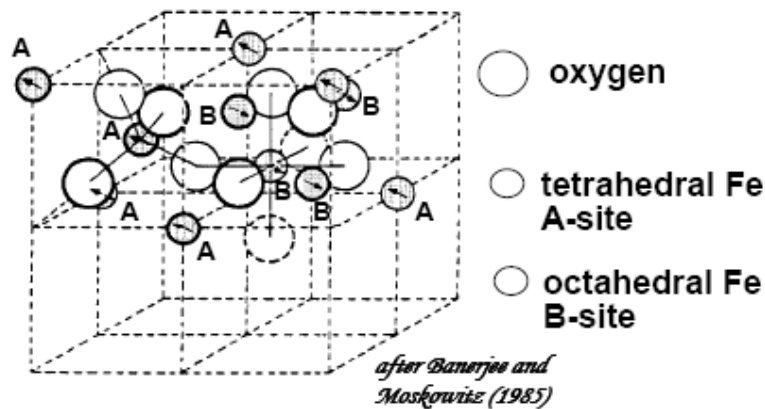


Figura (4.35): Estructura cristalina de la magnetita.

La fórmula estructural de la magnetita es  $[\text{Fe}^{3+}]_A [\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]_B \text{O}^{2-}_4$ . Esta ordenación de cationes en las subredes A y B se denomina estructura inversa de espinela. Debido a que las interacciones de intercambio son negativas, el momento magnético neto de la magnetita es debida a la estructura B  $\text{Fe}^{2+}$ .



Las láminas de magnetita se han crecido mediante PLD [58, 59, 60, 61] asistido por plasma de nitrógeno. El objetivo es la introducción del nitrógeno dentro de la lámina para estudiar el cambio en las propiedades que puede inducir.

#### 4.4.2 Propiedades estructurales y eléctricas

En primer lugar se han crecido muestras para determinar las mejores condiciones del crecimiento de este material. En la figura (4.36) se han representado los espectros DRX de una muestra de magnetita sin dopar, crecida a 700°C y otra de magnetita dopada, crecida a 400°C. La muestra dopada se ha crecido a una temperatura menor para evitar la pérdida de nitrógeno por evaporación. En ambas la potencia del plasma se mantuvo en 200 W.

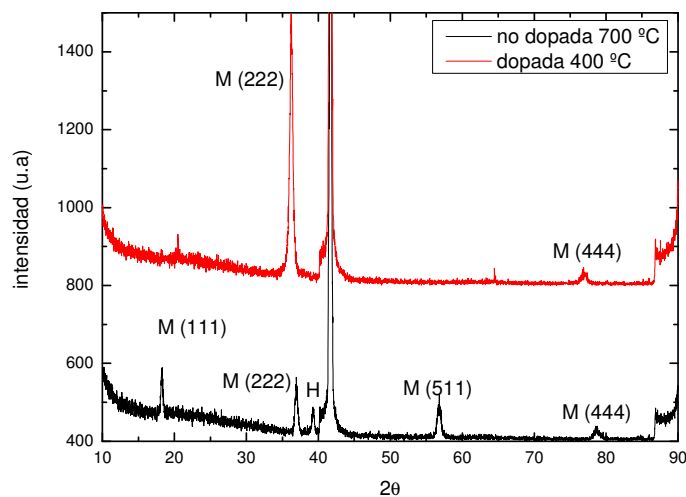


Figura (4.36): Espectros de DRX de una muestra de magnetita no dopada (línea negra) y una muestra de magnetita dopada (línea roja).

En los espectros de la figura (4.36) la letra M significa magnetita y la letra H hematita. Como se puede apreciar en la muestra sin dopar aparece una fase de la hematita. La fase de la magnetita crece en los planos (111), (222) y (444) como se esperaba. Para el crecimiento de la muestra dopada con nitrógeno se ha utilizado el plasma con una potencia de 200 W. Vemos que la fase de la hematita no ha crecido en este caso. Además el pico correspondiente al plano (111) no

aparece. El más intenso es el (222), por lo que será este el que se utilizará para ver la influencia de las características de las deposiciones sobre las muestras. En este primer caso se observa que el pico (222) de la muestra dopada ( $\theta = 36.210$ ) está ligeramente desplazado respecto a la muestra sin dopar ( $\theta = 36.979$ ); debido al hecho de que los átomos de nitrógeno son mayores que los de oxígeno se produce un aumento en el parámetro de red.

En la siguiente figura (4.37) se muestra un crecimiento de magnetita dopada, pero en este caso se ha bajado la potencia del plasma hasta 100 W y se ha incrementado la temperatura hasta los 600°C. De esta manera los iones de nitrógeno son menos reactivos, pero al tener el sustrato una temperatura mayor es más fácil que se introduzcan en la lámina. El único inconveniente es que debido a la alta temperatura parte del nitrógeno se evapora.

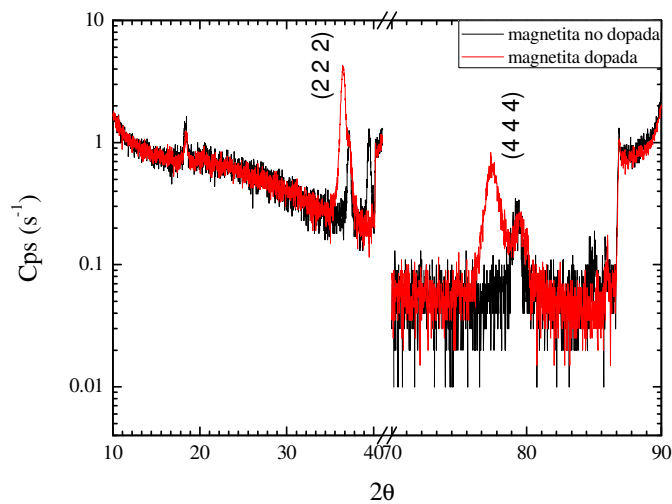


Figura (4.37): Espectro DRX de una muestra de magnetita dopada (línea roja) y una muestra sin dopar (línea negra).

Se puede ver que en la muestra dopada coexisten las dos fases, magnetita dopada y sin dopar. En negro está pintado el espectro de la magnetita sin dopar, obtenida anteriormente, y en rojo la magnetita dopada. Se observan en las dos muestras los picos correspondientes a los planos (2 2 2) y (4 4 4). En la muestra dopada además aparecen otros picos muy próximos a los anteriores. Estos sugiere la presencia de las dos fases en la muestra dopada, bien mezcladas o en dos capas

diferenciadas. Se ha medido la relación entre las áreas de las dos fases y se ha estimado una relación entre la magnetita sin dopar y dopada de 0.328.

A continuación se ha medido el espesor de la muestra dopada mediante reflexión de rayos X, figura (4.38).

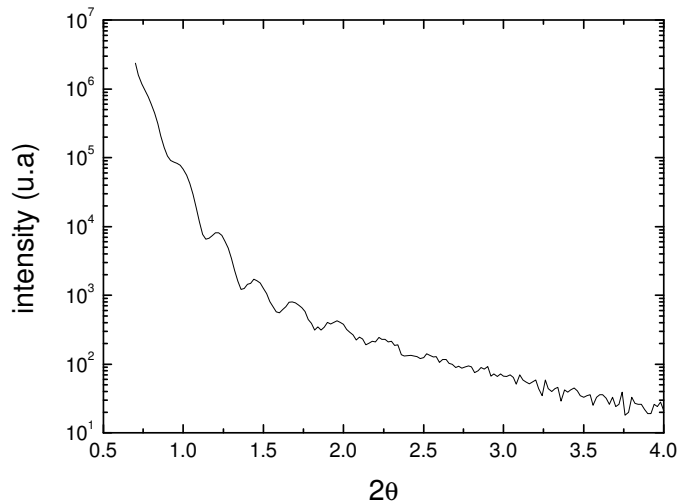


Figura (4.38): Espectro de reflexión de rayos X de una muestra de magnetita dopada.

El cálculo del espesor de esta muestra ha dado como resultado 32.6 nm, pero dividido en 2 capas, la más cercana al sustrato de 8.3 nm formada por magnetita sin dopar y la exterior de 25.6 nm de magnetita dopada. Haciendo el cociente de estas dos cantidades tenemos que la relación es de 0.322, muy similar a la obtenida mediante DRX. En este caso parece que el nitrógeno no se ha distribuido uniformemente por toda la muestra, ha necesitado que una capa fina de magnetita esté formada sobre el sustrato. Esto puede ser debido al hecho combinado de que la potencia del plasma no era tan elevada, por lo que el plasma no es tan reactivo y a la elevada temperatura del sustrato, que induce la evaporación del nitrógeno de las capas más cercanas al sustrato.

A continuación se ha variado la potencia del plasma para ver si la diferencia en la reactividad del nitrógeno influye en la estructura de la magnetita o

en sus propiedades. Todos estos crecimientos se han hecho a 300 °C (para evitar evaporaciones) y a una presión de 1  $\mu$ bar, obviamente en atmósfera de nitrógeno.

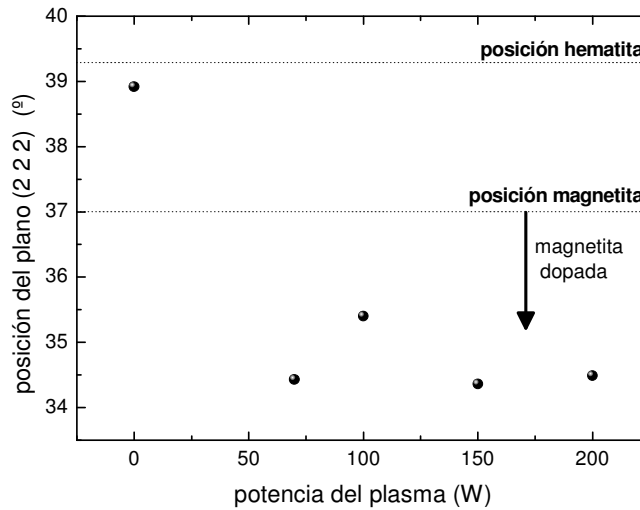


Figura (4.39): Posición del pico correspondiente al plano (2 2 2) de las magnetitas dopadas en función de la potencia del plasma de nitrógeno.

En la figura (4.39) se puede ver como variando la potencia del plasma desde 0 hasta 200 W la posición del pico correspondiente al plano (2 2 2) decrece hasta alcanzar un valor de saturación en torno a 34.36°. Esto indica que cuando la energía del plasma aumenta, una mayor cantidad de nitrógeno se introduce en las láminas, debido a que los iones de nitrógeno son mucho más reactivos. En el caso de que el crecimiento se produzca en atmósfera de nitrógeno pero sin plasma, el pico está situado cerca de la posición correspondiente a la hematita.

El espesor medido por XRR de todas estas láminas es muy parecido por lo que la potencia del plasma no afecta en este aspecto. Se ha medido la resistividad de estas muestras para determinar también si la muestra es más hematita o magnetita, ya que mientras la primera es aislante, la segunda tiene unos valores cercanos a los 1000  $\Omega$ . En la figura (4.40) se representan los datos obtenidos.

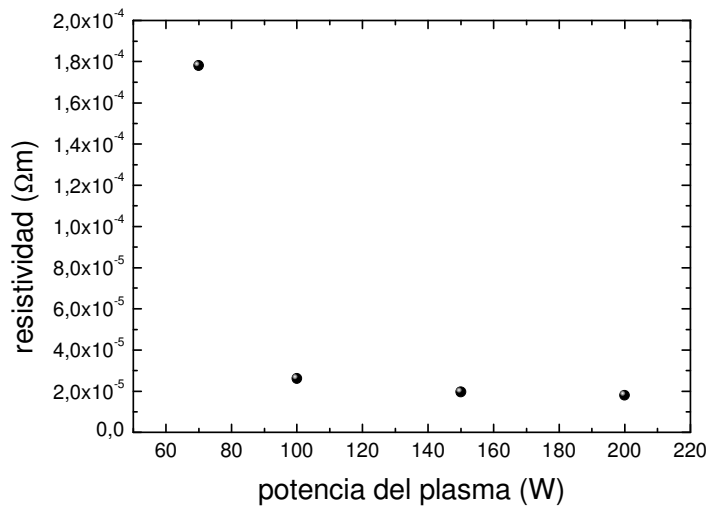


Figura (4.40): Resistividad de las magnetitas dopadas en función de la potencia del plasma de nitrógeno.

Se puede ver como a medida que aumentamos la potencia del plasma se obtienen los valores deseados. Cuando disminuimos esta potencia la resistividad de la lámina crece rápidamente, siendo aislante la muestra crecida en atmósfera de nitrógeno pero sin plasma. Estos datos, junto con la posición del pico en estas condiciones, sugirieron que lo que ha crecido es hematita dopada con nitrógeno.

Con estos resultados, en los siguientes crecimientos se ha mantenido la potencia del plasma en 250 W. En este caso no se calienta el sustrato, aunque el plasma lo calienta hasta los 180 °C, y después se han sometido las muestras a un tratamiento de recocido 300 y 600 °C durante 3 horas. De este modo se asegura que el nitrógeno se introduce en la magnetita y después se comprobará si en el recocido se produce evaporación de éste o no.

En la figura (4.41) está representada la posición del pico correspondiente al plano (2 2 2) en función de la temperatura. Claramente se produce un movimiento hacia posiciones más altas, lo que indica que el nitrógeno sale de sus posiciones e induce un estrechamiento de los planos.

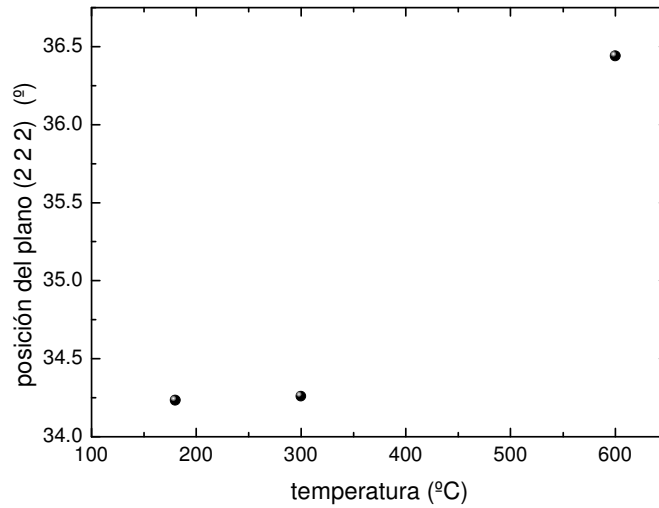


Figura (4.41): Posición del pico correspondiente al plano (2 2 2) en función de la temperatura de recocido.

De las medidas de los espesores de estas muestras se ha obtenido que al calentar las muestras se produce un estrechamiento de las láminas, desde 19.8 nm de la muestra sin tratar hasta los 15.6 nm de la muestra calentada a 600°C. Con esto se confirma que se produce evaporación del nitrógeno, de modo que este tipo de tratamiento no es muy apropiado para estas láminas.

A continuación se ha medido de nuevo la resistividad, figura (4.42), efectivamente, al incrementar la temperatura se produce un aumento de la resistividad de las magnetitas.

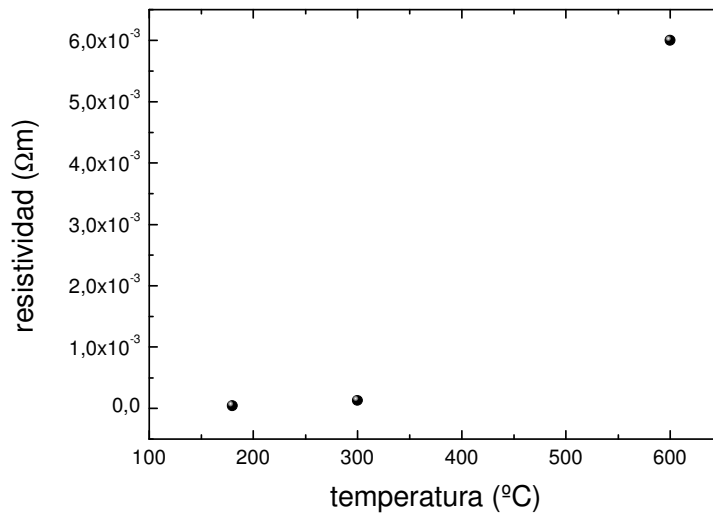


Figura (4.42): Resistividad de una muestra de magnetita dopada en función de la temperatura de recocido.

El último paso es ver la posibilidad de crecer dos láminas de magnetitas sobre el mismo sustrato, pero una dopada y la otra sin dopar, para comprobar si el nitrógeno no se difunde por toda la muestra o se mantiene solo en la capa deseada. Esta muestra se ha crecido a 150 w de potencia de plasma y 300°C, con una frecuencia de repetición del láser de 3 Hz. Primero se ha crecido la capa sin dopar, en vacío, y después la capa dopada, pues en caso contrario podría ocurrir que quedasen restos de nitrógeno en la campana y contaminase la muestra.

En la figura (4.43) se ha representado el espectro de RRX de esta muestra. Como se puede ver las oscilaciones están superpuestas, lo que quiere decir que se distinguen más de una capa. Analizando estas oscilaciones se ha calculado que cada una de las capas mide 7.1 nm. Esto sugiere que el nitrógeno no se ha difundido a través de toda la muestra sino que se ha mantenido en la capa superior.

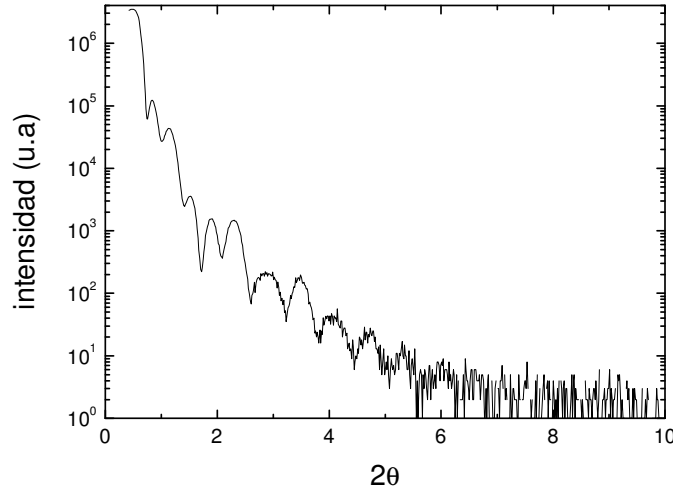


Figura (4.43): Espectro de RRX de una muestra formada por una capa de magnetita sobre el sustrato y otra capa de magnetita dopada con nitrógeno sobre ésta.

En conclusión, para el crecimiento de magnetitas dopadas con nitrógeno hay que mantener una elevada potencia del plasma de nitrógeno para que su reactividad sea suficiente como para incorporarse a la lámina y la temperatura del sustrato no debe de ser excesivamente elevada para evitar que se evapore el nitrógeno. Guardando estas condiciones se obtienen unas muestras con las propiedades estudiadas muy parecidas a las magnetitas sin dopar. Además es posible crecer estructuras de multicapas, alternando muestras dopadas con muestras sin dopar.

### 4.4.3 VSM

Se ha medido la magnetización de las muestras mediante magnetometría de muestra vibrante, de forma que podemos obtener la magnetización de las magnetitas dopadas y compararla con la magnetización típica de las muestras no dopadas, del orden de  $4.75 \times 10^5$  A/m. En la figura (4.44) se muestra la magnetización de una muestra de 37.3 nm de espesor crecida a  $300^\circ\text{C}$  con una potencia de plasma de 200 W.



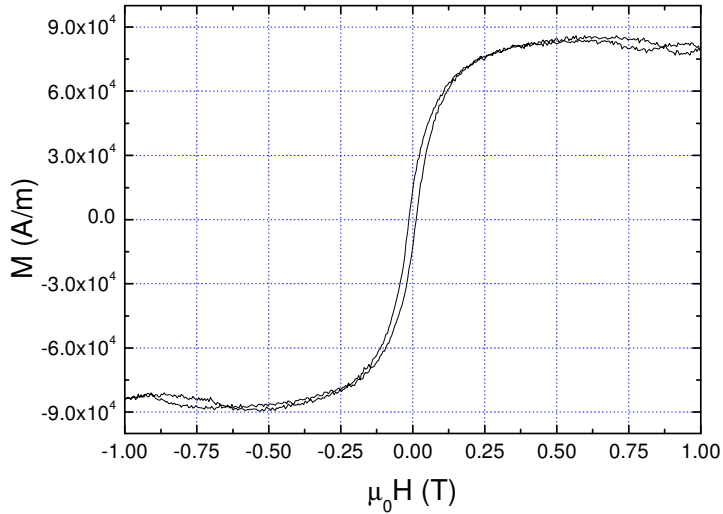


Figura (4.44). Magnetización de una lámina de magnetita dopada con nitrógeno.

Se comprueba que esta muestra tiene una magnetización más débil (alrededor del un 20% menor) que la correspondiente a la magnetita sin dopar.

También se ha medido la magnetización de la muestra formada por una delgada capa de magnetita sin dopar y otra más gruesa de magnetita dopada. El resultado de las medidas está representado en la figura (4.45), donde se puede ver que la magnetización de la muestra se debe fundamentalmente a la capa dopada. En este caso la magnetización resultante no es tan débil como en el caso anterior, aunque sigue siendo algo menor a la esperada. Lo que ocurre es que esta muestra ha sido crecida con una potencia de plasma menor, 100 W, y a una temperatura de 600 °C. Estos dos factores unidos provocan que la cantidad de nitrógeno dentro de la muestra sea menor, de forma que la composición y estructura es más parecida a la de la magnetita, presentando una magnetización mayor que la del caso anterior.

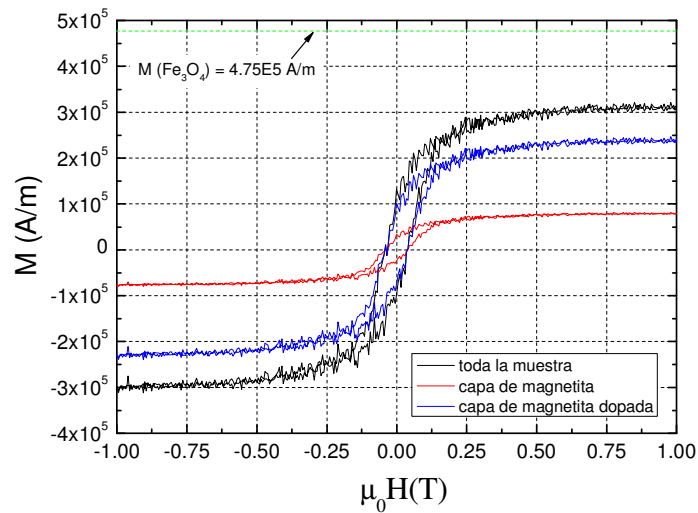


Figura (4.45): Medidas de la magnetización mediante VSM de una muestra formada por una capa fina de magnetita (línea roja) y una capa más gruesa de magnetita dopada.

Una explicación de por qué decrece la magnetización de la magnetita al doparse con nitrógeno puede ser el hecho de que al ser un material ferrimagnético, la magnetización total se debe al balance entre los dos momentos de las dos fases. Como se ha explicado anteriormente en la magnetita el momento magnético se debe a la fase B, formada conjuntamente por iones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . El nitrógeno tiene valencia 3, por lo que le resulta más fácil colocarse junto a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  que forman la fase A de la magnetita. De este modo esta fase se ve fortalecida, dando como resultado que el balance entre las dos fases sea menor que en las magnetitas no dopadas.

#### 4.4.4 RBS

Para determinar la cantidad de nitrógeno que ha quedado en las muestras después de dopadas se han realizado medidas de RBS. El resultado de estas medidas se muestra en la figura (4.46).

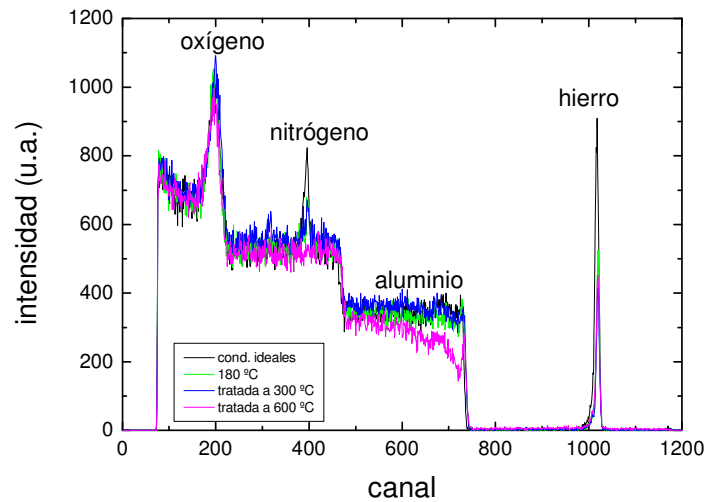


Figura (4.46): Espectro RBS de magnetitas dopadas con nitrógeno, crecidas y tratadas a varias temperaturas.

Se puede ver como aparecen todos los materiales de los que está formada la muestra, enumerados de mayor a menor energía son: el hierro, que al ser más grande y pesado aparece a más altas energías, el aluminio del sustrato, el oxígeno del sustrato, el nitrógeno de las láminas y finalmente el oxígeno de las magnetitas. De este modo se confirma que las muestras se han dopado con nitrógeno. Para determinar el porcentaje atómico de este elemento en las muestras se ha utilizado un programa informático para la simulación de este tipo de medidas, SIMRA. La variación de la cantidad de nitrógeno en las muestras se puede ver en la figura (4.47).

En negro están representadas las muestras que han sido sometidas a tratamiento de recocido, durante 3 horas a 300 y 600 °C. La muestra de color rojo ha sido crecida en las condiciones ideales de 150 W, 300°C y 1  $\mu$ bar de presión. Cuando se aumenta la temperatura de tratamiento el nitrógeno desaparece de la muestra, de forma que a 600°C esta técnica no detecta este elemento. Sin embargo, es conveniente que el sustrato esté a cierta temperatura para una mejor incorporación del nitrógeno, ya que la muestra crecida a 300 °C contiene un 12% mientras que la crecida a 180 °C sólo tiene un 8.5%.

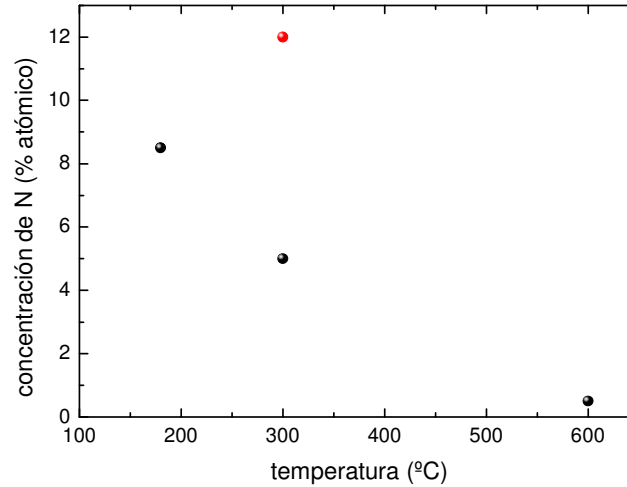


Figura (4.47): Concentración de N en función de la temperatura de tratamiento (bolas negras). La bola roja corresponde a una muestra crecida a 300°C y 150 W (condiciones más favorables).

#### 4.4.5 Conclusiones

Se han crecido láminas delgadas de magnetita dopadas con nitrógeno. Las propiedades eléctricas de éstas varían en función de las condiciones del crecimiento y el posterior tratamiento, teniendo muestras conductoras de  $2 \times 10^{-5} \Omega m$  y muestras aislantes. De las medidas de DRX se ha observado que el plano (2 2 2) se ensancha cuando las condiciones favorecen la incorporación de nitrógeno, que coinciden con las muestras que son conductoras. Sin embargo mediante recocido o a baja potencia de plasma las láminas se hacen aislantes. Con las medidas de RBS se ha verificado que el contenido de nitrógeno en los crecimientos favorables es del 12%, y que mediante calentamiento se puede variar su concentración o incluso eliminarlo, variando las propiedades antes mencionadas.

De las medidas magnéticas se obtiene que las muestras dopadas mantienen las mismas propiedades magnéticas que las muestras sin dopar, pero con un valor de la magnetización ligeramente inferior.



# Capítulo 5

## Multicapas

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de las propiedades ópticas y estructurales de las muestras formadas por multicapas de  $\text{MgF}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$ . Se ha estudiado la dependencia de estas propiedades (transmitancia, tamaño de grano, microtensiones,...) con la temperatura y con el número de capas. Además se han comparado estos resultados con los previamente obtenidos para las láminas delgadas, con el fin de determinar las posibles variaciones en las estructuras.

## 5.1 Multicapas de $\text{MgF}_2 / \text{Sb}_2\text{S}_3$ .

### 5.1.1 Propiedades ópticas.

Se han producido multicapas de  $\text{MgF}_2 / \text{Sb}_2\text{S}_3$  mediante evaporación térmica con distinto número de capas, según se ha comentado en el capítulo de técnicas experimentales. En el apartado 4.3.3 ya se ha mencionado que las propiedades ópticas de las multicapas varían dependiendo de si el número de capas es par o impar, figura (5.1). En la figura [62] se muestran los espectros de transmitancia de dos muestras de 7 y 8 capas respectivamente. Los espesores finales de las capas están en torno a 193 nm para el  $\text{MgF}_2$  y 112 nm para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , los cuales corresponden a un espesor óptico de  $\lambda/4$  para la longitud de onda del láser de Nd: YAG (1064 nm), longitud de onda muy utilizada en cavidades láser. En dicha figura se puede observar un cambio de reflectante a antirreflectante al pasar de una muestra a otra.

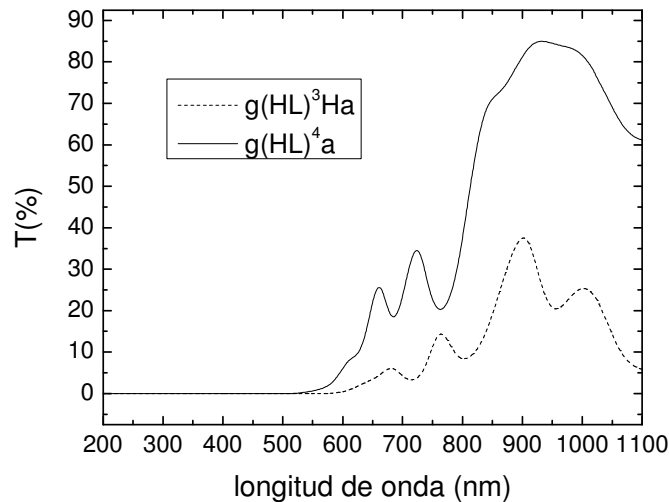


Figura (5.1): Las propiedades de las multicapas cambian en función del número de capas de las que estén formadas

El estudio de las propiedades ópticas y estructurales de estas estructuras se ha hecho en las muestras formadas con ocho capas ( $g(\text{HL})^4$ ), que como se ve en la figura presentan alta transmisión (mínimo de reflectancia) a la longitud de onda seleccionada en el crecimiento, en las muestras sin tratar.

En la figura (5.2) se muestra en espectro de transmisión de las muestras tratadas a distintas temperaturas en el rango de 100 a 400°C.

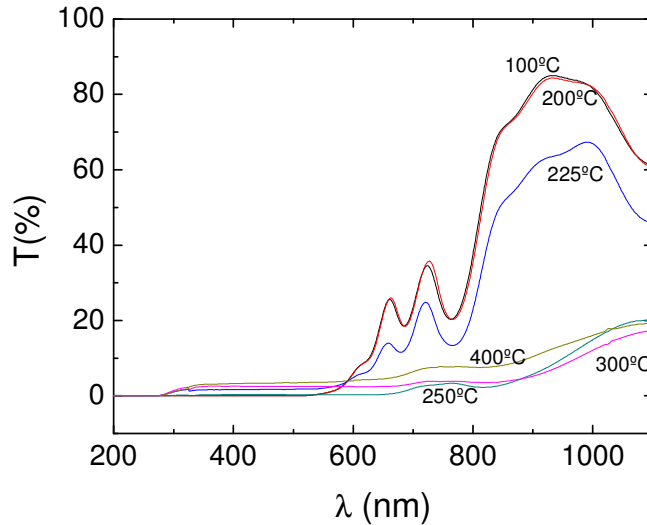


Figura (5.2): Espectro de transmisión de una estructura de 8 capas formada por MgF<sub>2</sub> / Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en función de la temperatura de crecimiento.

Por encima de 225 °C se produce una disminución abrupta de la intensidad de luz transmitida por la muestra, muy similar a la que ocurre cuando calentamos el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en la monocapa. Sin embargo se veía poca variación en la transmitancia de las muestras de MgF<sub>2</sub> cuando se calentaban cerca de esas temperaturas. Esto sugiere que las propiedades de la lámina de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se han transmitido a las multicapas. Esto se verá con más claridad en el siguiente apartado cuando se comente la cristalización de las muestras.

Con el fin de comprobar si estas estructuras son buenas candidatas a ser recubrimientos en dispositivos ópticos, se ha medido el espectro de absorción y en la figura (5.3) se muestran los resultados obtenidos. Allí se ve un aumento de la absorción en las muestras tratadas por encima de los 225 °C posiblemente también relacionado con los cambios estructurales. Además este hecho le resta calidad para posibles aplicaciones ópticas, al menos por encima de 225 °C. Además, también se puede ver un desplazamiento en el borde de absorción hacia longitudes de onda más bajas al aumentar la temperatura, ensanchando la ventana de transparencia.



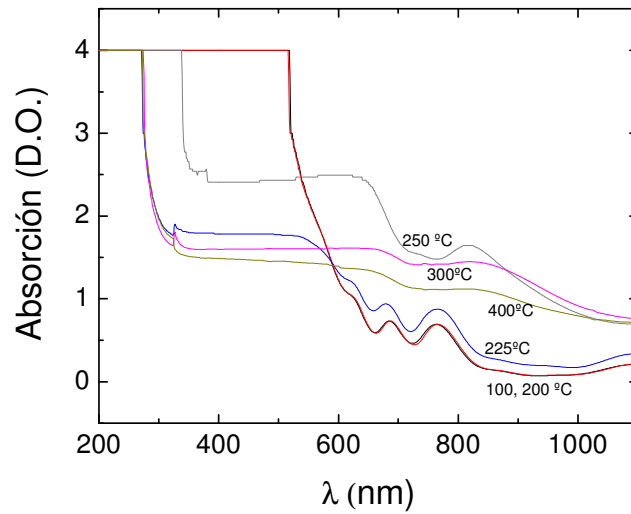


Figura (5.3): Espectro de absorción de una estructura de 8 capas formada por  $\text{MgF}_2$  /  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y tratada a varias temperaturas de crecimiento en atmósfera de aire.

## 5.1.2 Propiedades estructurales.

### 5.1.2.1 DRX.

Para caracterizar la estructura presentada por la multicapas se ha seguido el mismo método utilizado en láminas simples. Se han realizado espectros de DRX de las muestras obtenidas y las tratadas, y se ha comparado con las monocapas en las mismas condiciones. Los resultados que se muestran en la figura (5.4) corresponden a muestras recocidas a temperaturas desde 100 hasta 400 °C.

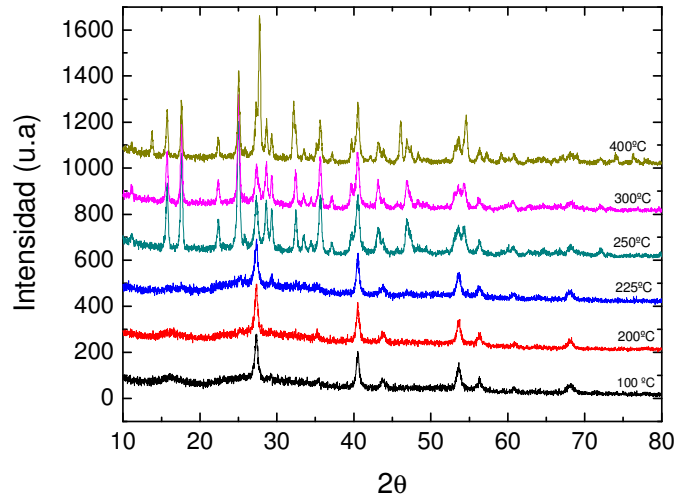


Fig. (5.4): Espectro de DRX de una estructura de 8 capas tratada a diferentes temperaturas.

En la figura (5.4) se puede ver como hasta 225 °C solo aparecen los picos de difracción correspondientes al  $\text{MgF}_2$ . Además estos picos coinciden con los estudiados en el caso de monocapa, por lo que la estructura cristalina es la misma, tetragonal. A partir de 250 °C aparecen todos los picos del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; de nuevo, los picos se corresponden con los de lámina delgada, por lo que su estructura en multicapas es ortorrómbica. Todos los picos coinciden con uno u otro material por lo que no esperamos que haya recombinación de materiales formando fases mixtas.

Como en los casos anteriores, con el ajuste mediante el método de Scherrer-Wilson, se ha determinado el tamaño de grano y las microtensiones de los dos materiales. En la figura (5.5) están representados los tamaños de grano de los dos materiales. Para el caso del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sólo se ha podido calcular para temperaturas a partir de 250 °C, la tendencia es creciente con la temperatura, como el los demás casos. Para el  $\text{MgF}_2$  se puede calcular su tamaño para todas las temperaturas y se observan dos comportamientos bastante diferenciados. Por debajo de la temperatura de cristalización del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , el tamaño de grano no crece con la temperatura y se mantiene constante. A partir de 250 °C se produce un incremento rápido llegando a superar el tamaño del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Este hecho sugiere que

la cristalización del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  influye de alguna manera sobre las fronteras de los granos del  $\text{MgF}_2$ .

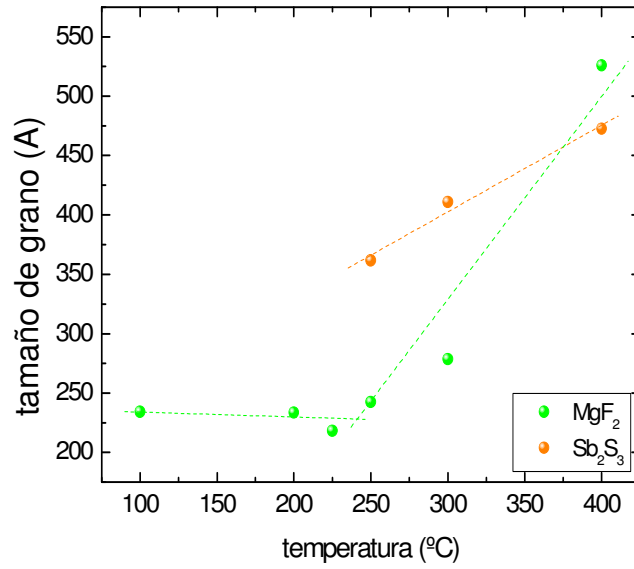


Fig. (5.5): Evolución con la temperatura del tamaño de grano de  $\text{MgF}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en la estructura de multicapas.

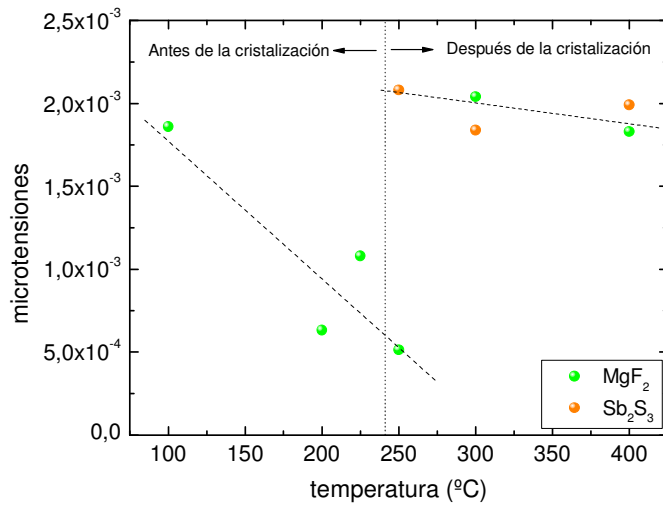


Fig. (5.6): Evolución de las microtensiones de las láminas de  $\text{MgF}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en la estructura de multicapas.

En la figura (5.6) se ha representado la dependencia con la temperatura de las microtensiones de los dos materiales. Se observa como para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  el comportamiento decreciente, como es habitual. En el caso del  $\text{MgF}_2$  se observan dos zonas en el comportamiento de las microtensiones con la temperatura, como lo que se ha visto en el comportamiento del tamaño de grano: hasta  $250\text{ }^\circ\text{C}$  las microtensiones de este material decrecen con la temperatura, pero en el momento de la cristalización del otro material se produce un salto en las microtensiones, igualándose con las del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La cristalización del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  introduce unas tensiones tensiles adicionales que fuerzan las fronteras de granos, produciendo un aumento de su tamaño.

### 5.1.2.2 Espectroscopia Raman.

Se ha medido el espectro Raman de estas muestras, figura (5.7). El hecho de que los materiales estén en una estructura de multicapas puede provocar que los modos de vibración no sean los mismos o que unos se vean más o menos favorecidos que otros.

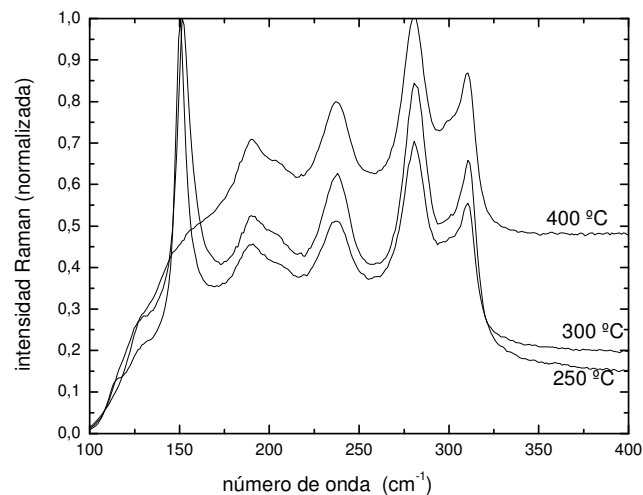
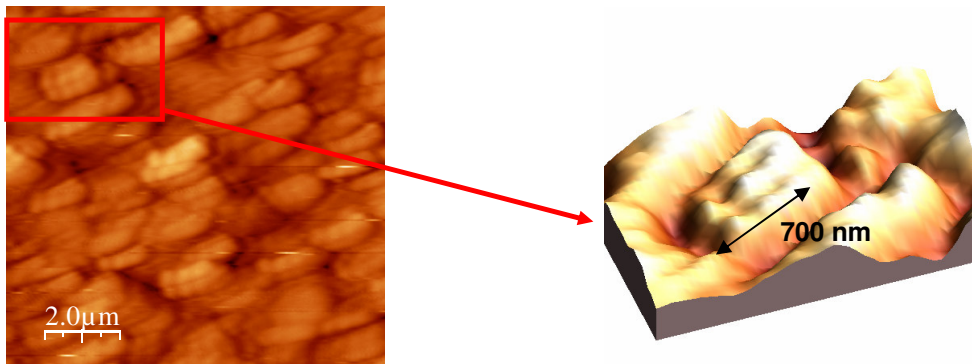


Fig. (5.7): Espectro Raman de la estructura de multicapas de  $\text{MgF}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Por debajo de la temperatura de cristalización no se ha observado ningún modo, ni del  $\text{MgF}_2$  ni del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . A partir de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  sí se observan los picos correspondientes al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , por lo que se confirma que la estructura cristalina es la misma en multicapas que en lámina delgada. Las diferencias con el caso de lámina delgada se tratan en el apartado 5.1.3.

### 5.1.2.3 SNOM.

Para el estudio de la superficie de las muestras y determinar su rugosidad se ha realizado un barrido con el AFM del equipo SNOM. En la fotografía (5.1) se aprecia como se forman granos de  $800 \times 400\text{ nm}$ , todos ordenados según una dirección preferencial. Dentro de esos granos también se ordenan otras estructuras de menor tamaño, en las cuales se encuentran los cristalitos o dominios de coherencia.



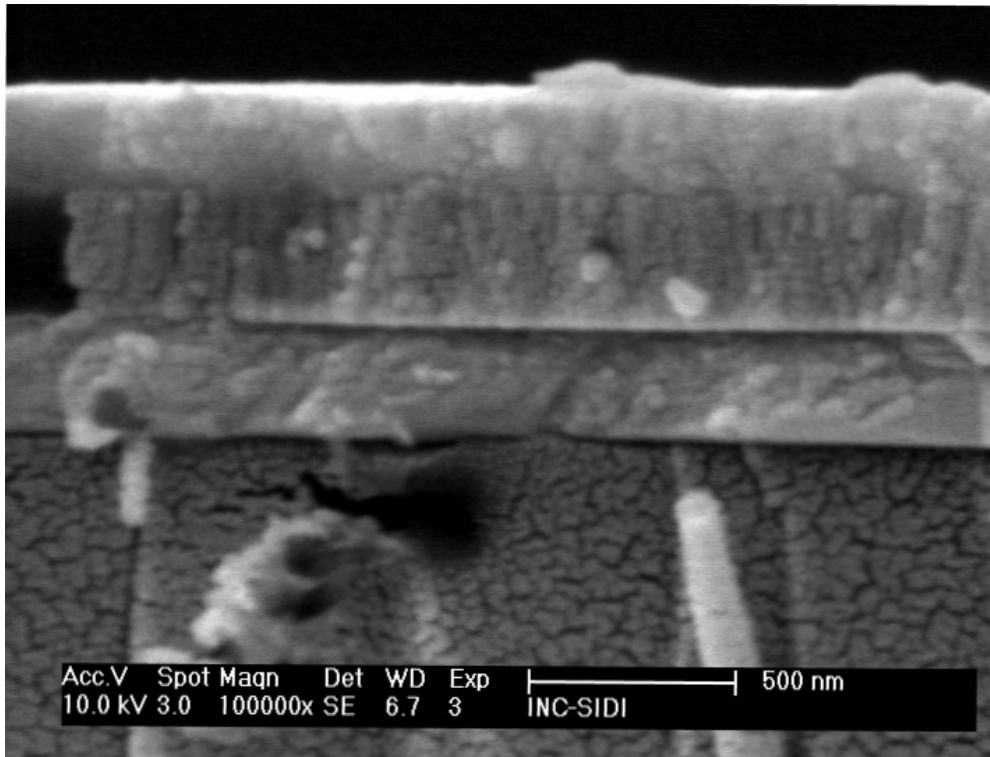
Fotografía (5.1): Imagen AFM de la superficie de la multicapa.

La rugosidad medida es de  $11\text{ nm}$ , que representa un  $10\%$  del tamaño del espesor de la última capa de  $\text{MgF}_2$ .

### 5.1.2.4 SEM.

Para comprobar la forma de la intercara entre los dos materiales y el tipo de grano de cada material se ha crecido una estructura formada únicamente por 3 capas, g HLH a. Las capas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se han crecido con un espesor de 200 nm y las de  $\text{MgF}_2$  350 nm, guardando las proporciones que tienen cuando se crecen para formar cuarto de onda.

En la fotografía (5.2) se puede observar que el tipo de crecimiento es diferente. El  $\text{MgF}_2$  crece claramente formando estructuras columnares, mientras que las capas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tienen un aspecto mucho más granulado.



Fotografía (5.2): Fotografía SEM de la estructura de crecimiento de una estructura de 3 capas ( $\text{Sb}_2\text{S}_3 / \text{MgF}_2 / \text{Sb}_2\text{S}_3$ )

Las intercaras están muy bien definidas y no se observan inserciones de un material en el otro, además la superficie de la muestra no presenta ninguna rugosidad. Hay que destacar que para hacer estas fotografías las muestras son

fracturadas, y a pesar de ello las estructuras permanecen inalteradas y totalmente adheridas al sustrato, lo que da idea de la estabilidad de las estructuras.

### 5.1.2.5 RBS.

Con el fin de comprobar si el tratamiento de recocido modifica la estructura de capas, se han crecido muestras formadas por 3 capas de la forma g HLH a y se han medido los espectros de RBS. Las muestras se han sometido a dos tipos de tratamiento ambos durante dos horas, en atmósfera de aire, figura (5.8), y en atmósfera de azufre, figura (5.9).

Cuando el tratamiento se realiza en atmósfera de aire se puede comprobar como a medida que aumenta la temperatura la primera capa tiende a desaparecer. La intensidad de los picos decrece, lo que indica que se va perdiendo material. Así, en la muestra tratada a 400 °C solo aparecen pequeñas señales procedentes del antimonio de la capa superior y de la capa de  $MgF_2$ . Todo el azufre se ha evaporado, tanto de la capa inferior como de la superior.

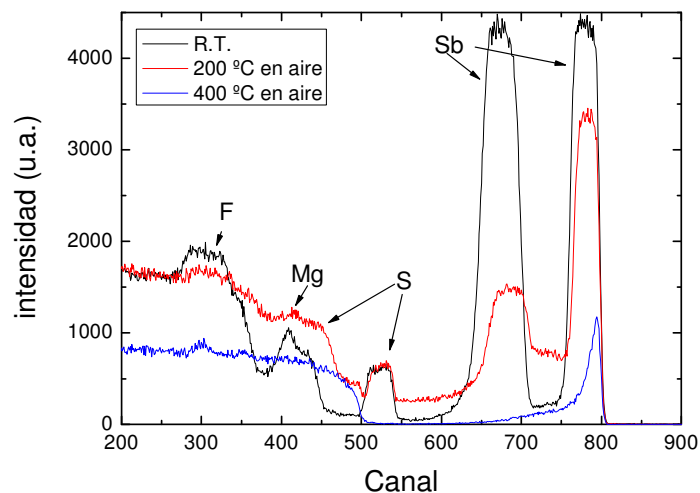


Figura (5.8): Espectro RBS de una muestra formada por 3 capas y sometida a tratamiento de recocido en atmósfera de aire.

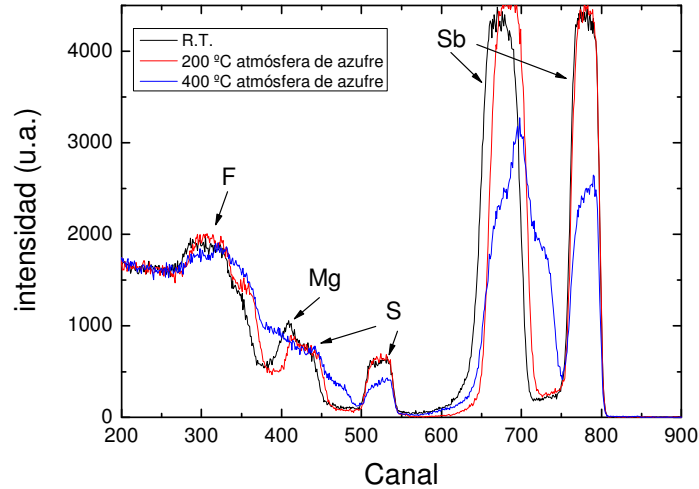


Figura (5.9): Espectro RBS de una muestra formada por 3 capas y sometida a tratamiento de recocido en atmósfera de azufre.

Esto no sucede en la muestra tratada en atmósfera de azufre. Se ve que a 200 °C las 3 capas permanecen perfectamente delimitadas, tan solo un ligero desplazamiento de la capa de  $\text{MgF}_2$  hacia energías menores, lo que puede indicar difusión con la capa inferior. En cuanto a las cantidades de material, no se aprecia evaporación de ninguno de ellos. A 400 °C todavía son visibles los picos de Sb de las dos capas, aunque el pico de la capa inferior se ha desplazado a energías mayores, confirmando el proceso de difusión comentado anteriormente. La señal procedente de la capa del fluoruro se ha hecho más ancha y se ha continuado su desplazamiento a energías mayores, por lo que se puede afirmar que se ha producido un proceso de difusión desde las capas interiores hacia fuera. Además a esta temperatura se ha perdido parte del material, tanto de Sb como de S en las dos capas de forma similar.

En conclusión, las condiciones en las que se realiza el tratamiento de recocido influyen de manera muy notable en la estructura final de las muestras. Para evitar la pérdida de material es necesaria una atmósfera de azufre. Además no hay que aumentar la temperatura demasiado, ya que aparecen fenómenos de difusión entre las capas que estropean completamente la estructura inicial.



### 5.1.3 Comparación de las propiedades entre las multicapas y las láminas delgadas.

En este apartado se comparan las propiedades de estos materiales en las dos configuraciones estudiadas, lámina delgada y multicapa con el fin de determinar si se produce alguna variación en ellas por la influencia del otro material.

En la figura (5.10) se representan los espectros de difracción de dos láminas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{MgF}_2$  y el obtenido en multicapas, todos tratados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener mejor definidos los picos. El espectro de las multicapas presenta la suma de los otros dos, no aparece ningún pico extra. Todos los picos presentes también lo están en uno u otro de los materiales componentes. Por lo tanto no hay recombinación de materiales que pudiera dar lugar a fases mixtas y picos “extra” no esperados. La única diferencia es que la relación entre las intensidades de los picos no es la misma, unos planos están mejor definidos en la multicapa que en la lámina delgada, sobre todo en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

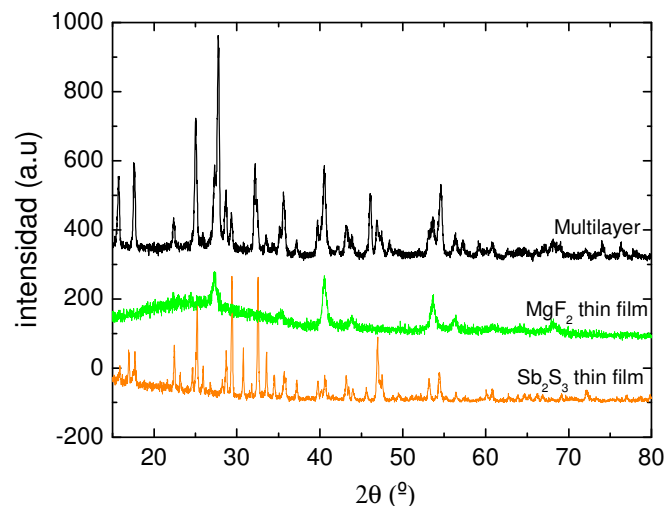


Fig. (5.10): Comparación del espectro de DRX de la multicapa con los espectros de los materiales en forma de lámina delgada, todos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Una propiedad importante a comparar es el tamaño de grano. Se ha visto como en la multicapa, la presencia del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  induce variaciones en el tamaño de grano del  $\text{MgF}_2$  y viceversa. En la figura (5.11) están representados todos los tamaños de grano de las muestras en lámina delgada y multicapa. En el caso del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se observa que su tamaño en lámina delgada es mayor que en la multicapa, mientras que para el  $\text{MgF}_2$  sucede lo contrario. En resumen, cuando los materiales están formando una estructura de multicapas tienden a crecer con el tamaño de grano más parecido posible.

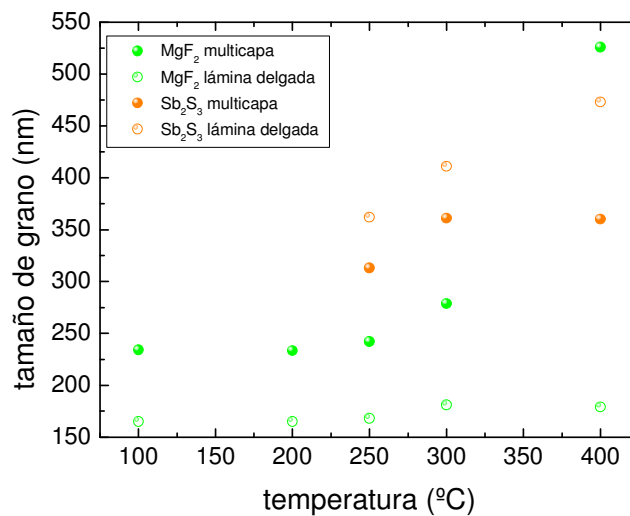


Fig. (5.11): Comparación de los tamaños de granos de  $\text{MgF}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cuando están en lámina delgada y cuando forman parte de una estructura de multicapas.

Esta homogenización del tamaño induce un aumento de las microtensiones del material que más ve afectado su tamaño,  $\text{MgF}_2$  en este caso. Pero este aumento lleva asociado también una relajación de las microtensiones al disminuir el número de dislocaciones y defectos, sobre todo en las intercaras.

La figura (5.12) muestra las diferencias entre los espectros Raman de las multicapas y las láminas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a varias temperaturas. En todos los casos los espectros son muy similares y los modos de vibración son los mismos, por lo que la estructura cristalina de este material es la misma en los dos casos. Antes de la cristalización solo aparecen dos picos anchos, propios de las

estructuras amorfas, aunque en el caso de las multicapas el pico a  $150\text{ cm}^{-1}$  aparece mejor definido. Con el material ya cristalizado aparecen los modos de vibración del centro de la zona de Brillouin. Casi todos están mejor definidos en el caso de láminas delgadas. Pero puede ser debido a que en el caso de multicapas, el hecho de tener otro material nos aporta más señal de fondo.

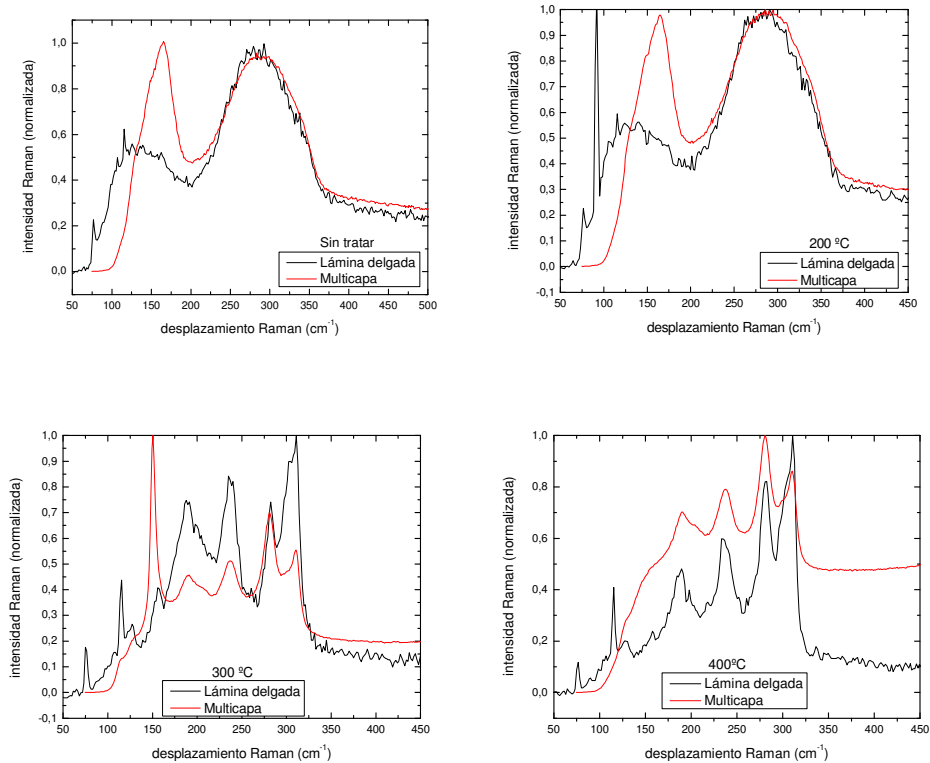


Fig. (5.12): Comparación de los espectros Raman de láminas delgadas y multicapas, sometidas a varias temperaturas de recocido.

Las únicas diferencias apreciables se producen a bajas frecuencias, en el caso de lámina delgada aparecen dos modos a  $76$  y  $115\text{ cm}^{-1}$ , que no están en el caso de multicapas. A  $300\text{ °C}$  el modo a  $150\text{ cm}^{-1}$  está mucho mejor definido en multicapa que en lámina delgada, aunque al aumentar la temperatura este desaparece, posiblemente debido a la evaporación de azufre.

En la figura (5.13), se ha representado el desplazamiento de los principales modos con la temperatura. Los picos se desplazan hacia frecuencias menores

cuando aumenta la temperatura del tratamiento. Debido al aumento de grano de los materiales se inducen en las muestras tensiones tensiles, generadas a partir de la eliminación del exceso de volumen asociado con las fronteras de grano. Esta variación es menor en las multicapas que en las monocapas, debido a la mayor cantidad de material y una mayor presión en estas estructuras. En todos los casos el número de onda tiende a ser el mismo al aumentar la temperatura.

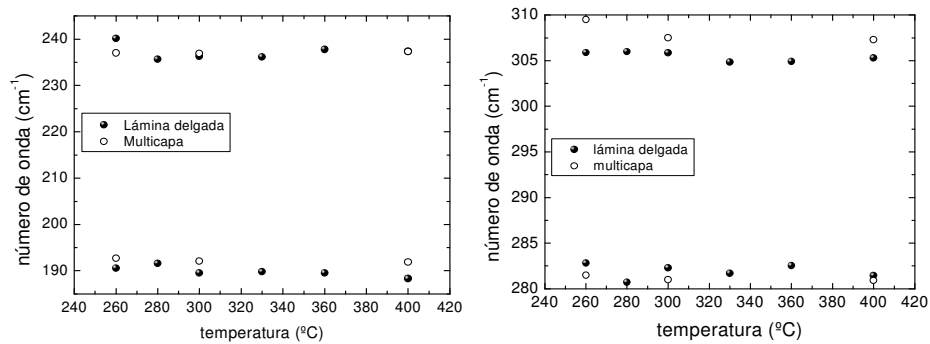


Fig. (5.13): Evolución con la temperatura de los principales picos Raman, comparando el caso de lámina delgada con el de multicapa.

### 5.1.4 Conclusiones.

Se ha comprobado que el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tiene unas propiedades muy similares cuando forma lámina delgada o multicapa. Pero cuando está formando una multicapa la recristalización induce un incremento del tamaño de grano y de las microtensiones del  $\text{MgF}_2$  hasta alcanzar los mismos valores que el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Respecto a los valores de tamaño de grano se ha visto como cuando los materiales forman una multicapa tienden a crecer con granos de tamaños similares, de forma que se el acoplo entre las capas sea mejor y se tengan menos defectos en las interfases. Los cristalitos se agrupan en granos de mayor tamaño que a su vez están ordenados siguiendo una dirección preferencial. Durante el crecimiento no se producen difusiones de los materiales o rugosidades en las superficies, pero dependiendo de las condiciones del tratamiento si podemos tener pérdida de material o difusión entre las capas, comenzando por las más internas. Los

espectros Raman muestran que la cristalización del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es similar en ambos casos, pero con un comportamiento más suave con la temperatura en el caso de las multicapas, tendiendo siempre hacia los mismos valores.

## 5.2 Multicapas de ZnS / $\text{MgF}_2$

### 5.2.1 Estudio de las propiedades ópticas en función del número de capas.

Por el mismo procedimiento de evaporación térmica, se han crecido multicapas de ZnS/ $\text{MgF}_2$  de 3, 5,7 y 9 capas y se ha estudiado la variación de las propiedades ópticas en función del número de las mismas. Cada capa se ha crecido con un espesor óptico  $\lambda / 4$  para una longitud de onda de onda de 650 nm. Así el espesor de las capas de ZnS es de 70 nm y 118 para las capas de  $\text{MgF}_2$ . Se ha elegido esta longitud de onda para poder obtener espectros de transmisión con el mínimo de transmisión en el centro, ya que el rango que nos permite el espectrofotómetro es (200-1100) nm. Todas las muestras se han crecido a una temperatura de sustrato de 100 °C. En la figura (5.14) se presentan todos los espectros obtenidos. Las muestras han sido tratadas a varias temperaturas de recocido, de forma que también se puede estudiar la influencia del tratamiento en este tipo de muestras [63].

Se puede observar como todas tienen un mínimo alrededor de la longitud de onda seleccionada. La diferencia con el valor esperado se debe a la imprecisión experimental que supone no tener el medidor de espesores en el mismo punto que los sustratos.

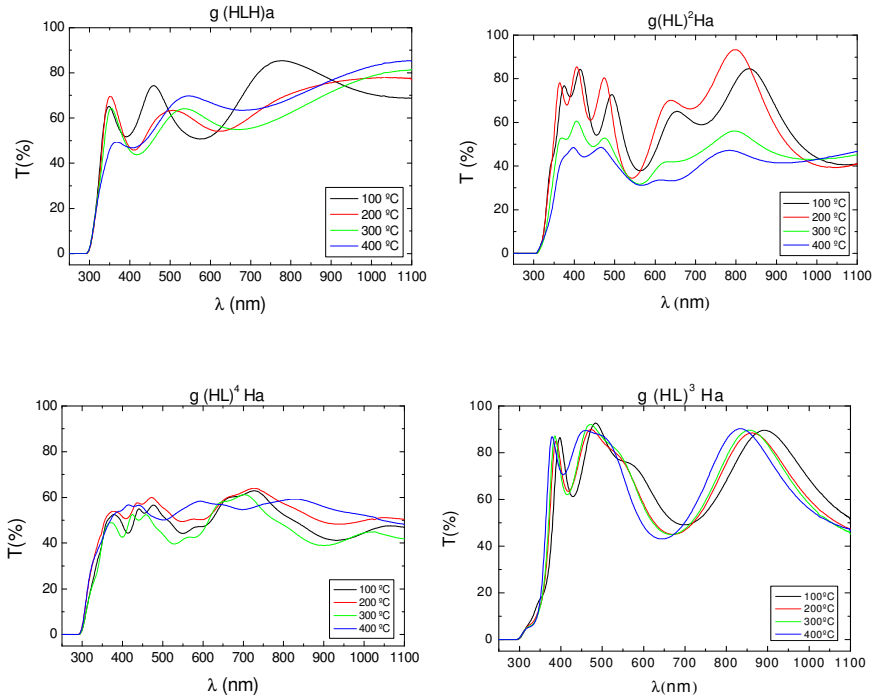


Figura (5.14): Espectros de transmisión de las multicapas de ZnS/MgF<sub>2</sub> para 3, 5, 7 y 9 capas. Todas han sido tratadas a las mismas temperaturas.

Se puede observar en los espectros que todas tienen un mínimo alrededor de la longitud de onda seleccionada. La variación de la posición, en las muestras recién crecidas, puede deberse a la dificultad en conseguir el valor del espesor adecuado durante el crecimiento al estar el medidor ligeramente desplazado cierta distancia de las muestras.

En las muestras sometidas a tratamiento térmico, también se observa desplazamiento del mínimo, figura (5.16). Esta variación es diferente según el número de capas que tiene la muestra. Para muestras con 3 capas la posición del mínimo se desplaza hacia valores de mayor longitud de onda cuando la temperatura aumenta. Por el contrario, en las muestras con 7 y 9 capas, la tendencia es opuesta. En la muestra con 5 capas, la posición del mínimo casi no varía.

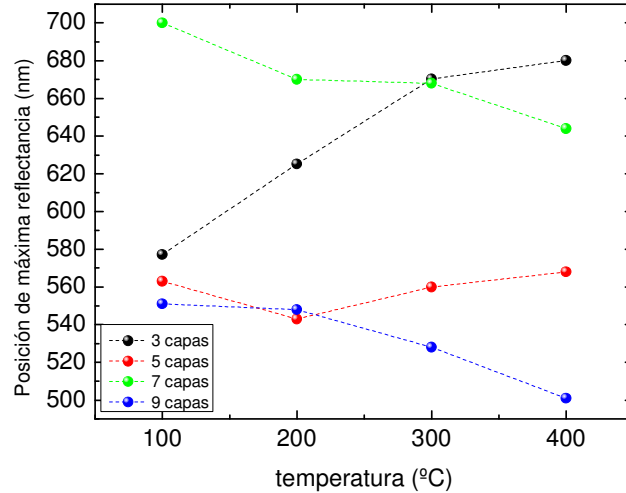


Fig. (5.15): Evolución de la posición de máxima reflectancia con la temperatura, para 3, 5, 7 y 9 capas.

Durante el recocido pueden ocurrir diferentes procesos. Por un lado la eliminación de defectos y huecos originados durante el crecimiento da lugar a una disminución del espesor. Como consecuencia el valor de la longitud de onda corresponde a un valor  $\lambda/4$  disminuye. Si consideramos que el mayor número de defectos se acumulan en las intercalas, las muestras con mayor número con 7 y 9 capas sufrirán más este proceso, y el mínimo irá a valores menores de la longitud de onda, como se observa en la figura (5.15). Además el calentamiento de la muestra puede producir evaporación del azufre en las capas de ZnS, y variaciones en el índice de refracción. Éste efecto es más fácil de observar en las muestras de con menor número de capas, como es el caso de 3 capas. En estos casos, al ser menor el número de capas, el azufre se evapora con mayor facilidad que en los otros casos, introduciendo defectos y vacantes, sobre todo a temperaturas altas. Fijándose en la muestra de 5 capas, se observa como al pasar de 100 a 200 °C el mínimo pasa de 562 a 545 nm, según lo esperado, pero al incrementar más la temperatura es cuando se produce el corrimiento a longitudes de onda mayores. En muestras con mayor número de capas, a igualdad de temperatura es más difícil de observar evaporación de azufre en las capas más internas- el azufre necesita una temperatura mayor para poder evaporarse de la estructura. Para el caso de 3 capas, al haber menos material el azufre se evapora a menor temperatura.

En la figura (5.16) se ha representado el valor de la reflectancia, calculado como  $R = 1-T$ , en función del número de capas; comparándolo con el valor teórico dado por la fórmula [11].

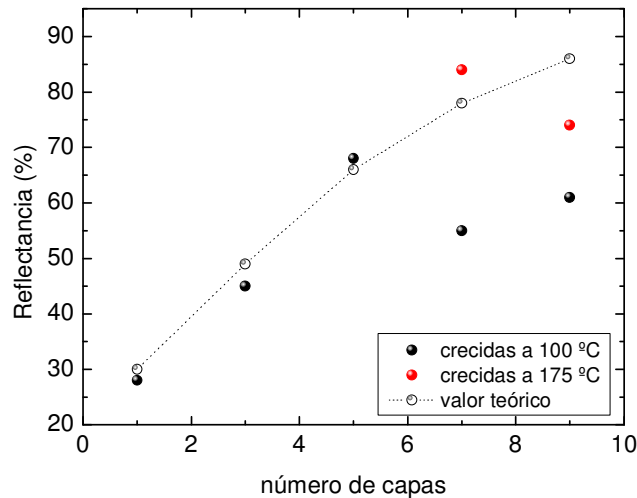


Fig. (5.16): Comparación de la reflectancia experimental con el valor teórico esperado.

Hasta las muestras con 5 capas los valores concuerdan muy bien, sin embargo, para 7 y 9 capas los valores experimentales obtenidos son bastante menores que los esperados. Esto se debe fundamentalmente al hecho mencionado anteriormente de que las capas presentaban poca adherencia. Por este motivo se crecieron otras muestras a una temperatura de sustrato de 175 °C. Se puede observar como en este caso el valor de la reflectancia mejora considerablemente, aunque todavía no se alcanza el valor teórico en el caso de 9 capas.

La tendencia en la variación con la temperatura de la transmitancia en multicapas también cambia con el número de capas. En la figura (5.17) se ha representado el valor de la transmitancia media en función de la temperatura de tratamiento para muestra con diferente número de capas. En las muestras con 3 capas, se observa un aumento de la transmitancia cuando aumenta la temperatura. La tendencia es diferente para las muestras con 5 y 7 capas, cuya transmitancia



disminuye. Por otro lado la muestra de 9 capas no presentaba buena adherencia con el sustrato y las capas se desprendían con facilidad, no presentando ninguna tendencia con la temperatura.

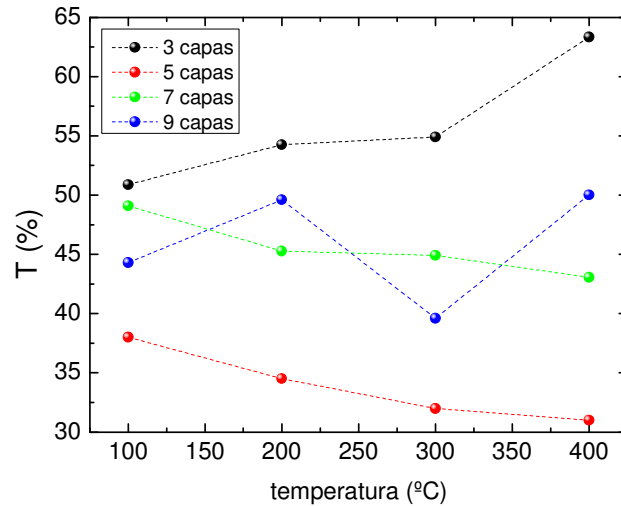


Figura (5.17): Evolución con la temperatura del valor mínimo de la transmitancia, para diferente número de capas.

Los espectros de transmitancia obtenidos con las multicapas se han ajustado teóricamente mediante un programa de análogo al utilizado anteriormente para el caso de las monocapas (apartado 3.3.2). La extensión se realiza a ir aumentando capa por capa el dispositivo inicial. Dado que la dispersión en el índice de refracción del fluoruro de magnesio es muy suave en el rango de longitudes de onda de estudio, se ha considerado fijo en el programa. Por el contrario, si que se ha considerado la dispersión del sulfuro de zinc.

En la figura (5.18) se muestra un ejemplo de una multicapa de 8 capas (4 parejas de ZnS/MgF<sub>2</sub>). Los resultados obtenidos confirman nuestras expectativas ya que la curva experimental se ajusta muy bien a la teórica diseñada para las 8 capas con los mismos parámetros de partida. Solo se observa variación en los valores de los espesores. Esto puede explicarse porque en el proceso de evaporación de esta multicapa, se han dejado crecer las láminas hasta que han alcanzado espesores de 70 nm para el ZnS y 120 nm para el MgF<sub>2</sub>, medidos por el

oscilador de cuarzo. El mejor ajuste teórico para el caso presentado aquí, se obtiene cuando se considera 80 nm como el espesor del ZnS y 158 nm para el MgF<sub>2</sub>. Dichos valores no están muy alejados y la diferencia se debe más a la hora de colocar en la campana de evaporación, el medidor en la posición adecuada para que la lectura sea correcta. Según la disposición del equipo de crecimiento, los valores experimentales leídos son siempre algo menores que los que se obtiene por otros métodos.

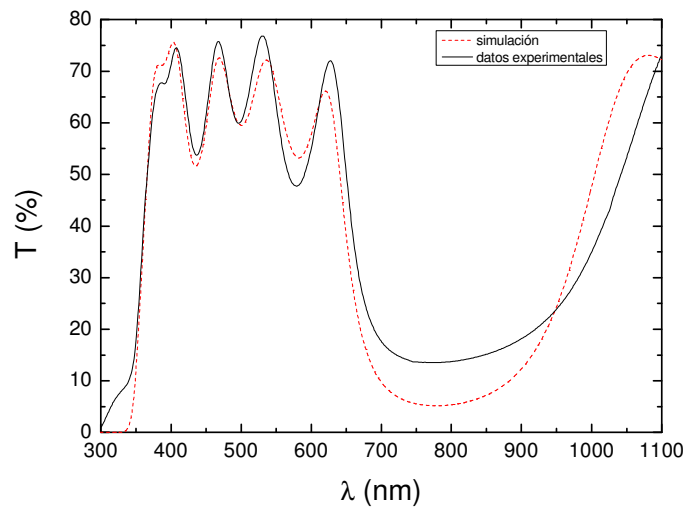


Figura (5.18): Espectro de transmisión experimental (línea negra) y teórico (línea roja discontinua) de una muestra formada por 8 capas de ZnS y MgF<sub>2</sub>.

## 5.2.2 Propiedades estructurales.

### 5.2.2.1 Dependencia del tamaño de grano y las microtensiones con el número de capas.

Al igual que con la propiedades ópticas se ha estudiado la variación del tamaño de grano y las microtensiones mediante DRX en función del numero de capas. Se han calculado los valores de ambas magnitudes según el método de

Scherrer-Wilson para varias temperaturas de tratamiento. En la figura (5.19) se representan los datos por separado para cada temperatura.

En las figuras de la columna de la izquierda se representan los valores del tamaño de grano y se puede observar como para 100, 200 y 400 °C se produce una homogenización del tamaño de grano, llegando a tener valores muy parecidos para 9 capas. El ZnS es el material que modifica en mayor medida su tamaño para adaptarse al del MgF<sub>2</sub>, al contrario de lo que ocurría en las multicapas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> donde la mayor variación en el tamaño era de los granos de MgF<sub>2</sub>. Esta reorganización del tamaño en el ZnS lleva asociado un incremento en las microtensiones de sus capas, como puede verse en las figuras de la derecha. Sin embargo, para la muestra de 300 C lo que se homogeniza son las microtensiones. A cambio, los tamaños de grano en general llegan a ser muy diferentes cuando el número de capas es de 9. Por tanto, hay un proceso competitivo en las muestras entre la homogenización del tamaño de grano para acoplarse mejor unas capas sobre las otras, eliminando así los defectos y huecos de las intercaras, o el relajamiento de las microtensiones de las dos capas por separado, lo que conlleva tamaños de granos muy diferentes.

Además las mayores diferencias en los tamaños de grano y las microtensiones, se observan cuando el número de capas es o muy pequeño, 3, o muy grande, 9. La mayor uniformidad en cuanto a tamaños y microtensiones se obtienen para las muestras con 7 capas. Muestra en con la que se ha obtenido muy buenos valores de reflectancia cuando se calienta en sustrato a 175 °C.

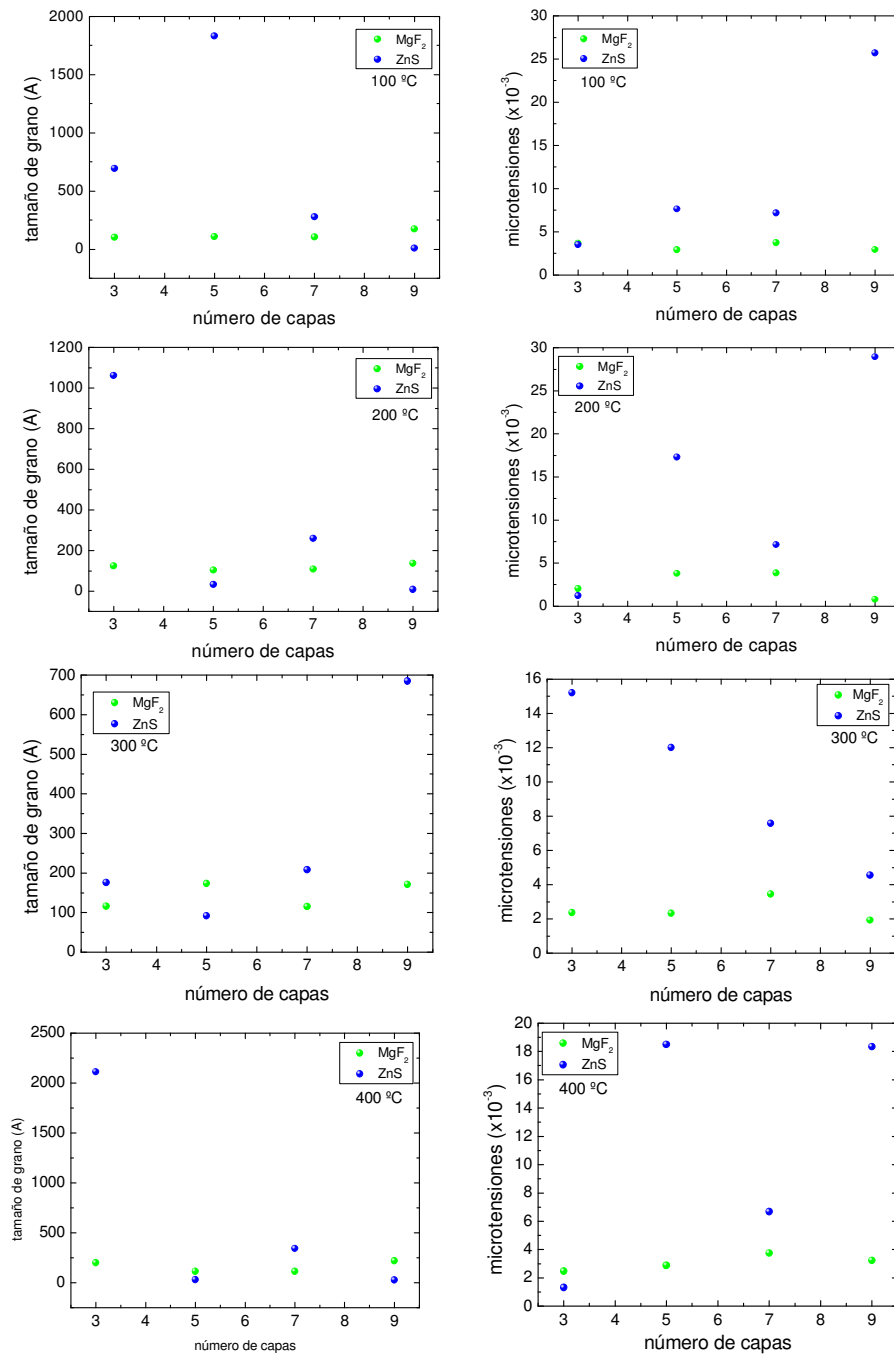


Fig. (5.19): Tamaño de grano y microtensiones en función del número de capas a diferentes temperaturas de tratamiento (100, 200, 300 y 400 °C)

### 5.2.2.2 Estudio de las propiedades estructurales mediante los 3 métodos de ajuste.

El objetivo de este apartado es la comparación de los resultados obtenidos, tamaño de grano y microtensiones, mediante el ajuste de los picos de rayos X con los 3 métodos comunes ya citados en el apartados 3.4.2. Para ello se ha crecido una muestra de 8 capas de espesores ópticos  $\lambda/4$  para  $\lambda = 650$  nm para los dos materiales. En la figura (5.20) esta representado los espectros de DRX obtenidos para multicapas sin tratar y tratadas a 3 temperaturas distintas respectivamente y con los planos cristalográficos de los materiales.

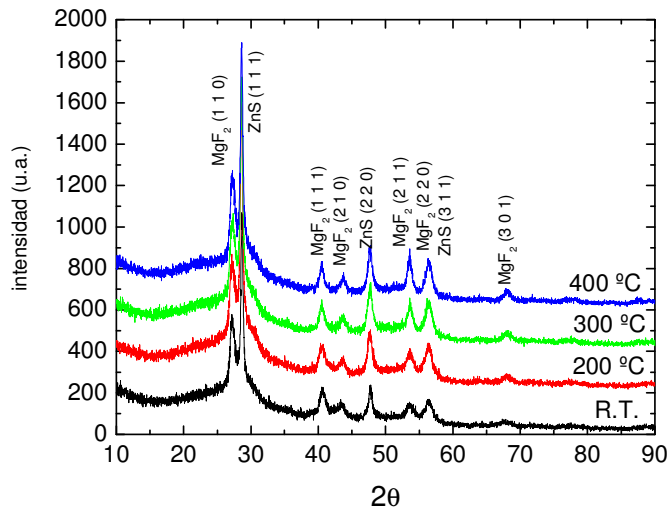


Fig. (5.20): Espectro de DRX de una muestra de 8 capas de ZnS / MgF<sub>2</sub>, a varias temperaturas.

En la figura (5.21) están representados el tamaño de grano y las microtensiones del MgF<sub>2</sub>. En la figura donde se representa el tamaño de grano puede verse como cada método de ajuste muestra una dependencia diferente con la temperatura. Los valores obtenidos por el método de Scherrer indican un aumento del tamaño de grano con la temperatura como ocurría en las monocapas. Cuando los valores se obtienen por el método de Scherrer-Wilson los valores son casi constantes y aquellos obtenidos por el de Williamson-Hall indica un decrecimiento del tamaño hasta 300 C y después un repunte. Sin embargo todos

los valores están en el mismo rango y las diferencias no son significativas. Como se verá más adelante el tamaño de grano es menor aquí que en las monocapas en las mismas condiciones.

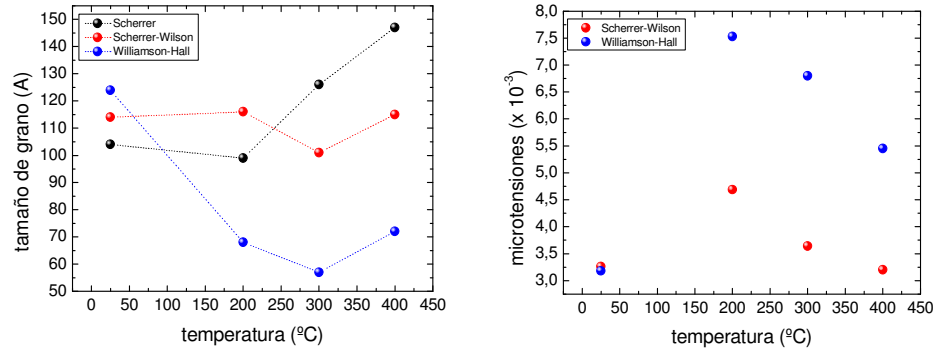


Fig. (5.21): Tamaño de grano y microtensiones del  $\text{MgF}_2$  en la multicapa, calculado por los 3 tipos de ajuste.

En la figura de las microtensiones vemos como los dos ajustes muestran un comportamiento similar, aumento de las microtensiones hasta 200 °C, que coincide con un descenso del tamaño de grano, y una posterior relajación de estas cuando la temperatura aumenta. De nuevo los valores obtenidos están en el mismo orden de magnitud.

Los resultados para el  $\text{ZnS}$  esta representados en la figura (5.22). Los valores de tamaño de grano obtenidos mediante la formula de Scherrer presentan variación, mientras que los obtenidos por los otros dos métodos presentan el mismo comportamiento, descenso del tamaño de grano entre 200 y 300 °C y un posterior aumento cuando la temperatura alcanza los 400 °C. En cuanto a las microtensiones de nuevo se obtiene una dependencia muy similar y los valores están muy próximos.

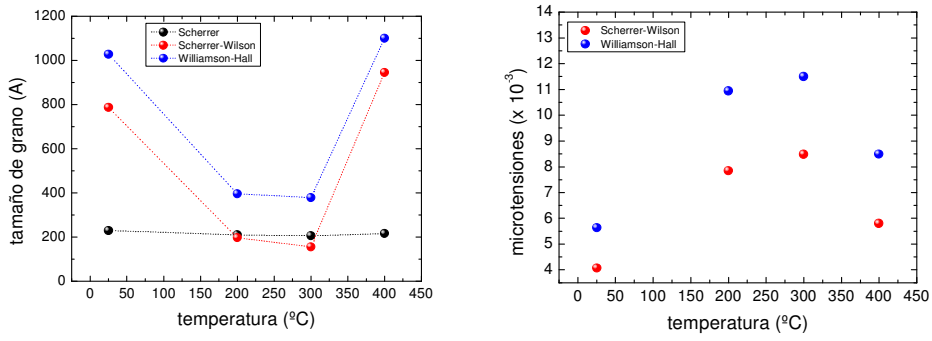
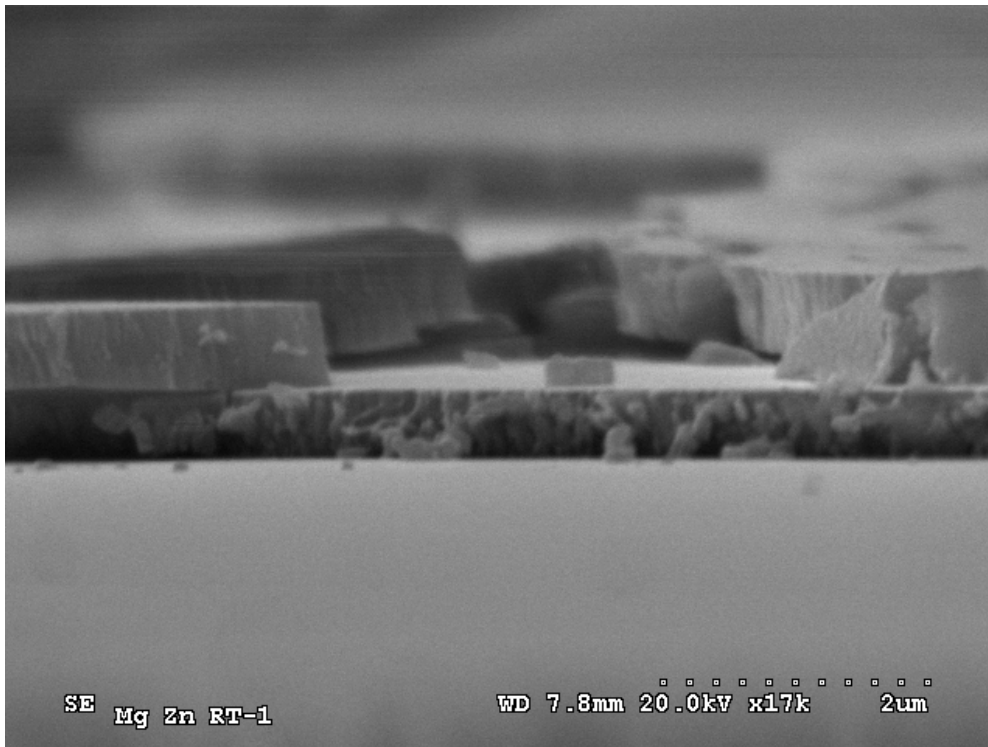


Fig. (5.22): Tamaño de grano y microtensiones del ZnS en la multicapa, calculado por los 3 tipos de ajuste.

Como cabe esperar, cuando las microtensiones aumentan el tamaño de grano disminuye y viceversa.

### 5.2.2.3 Vista de perfil mediante SEM.



Fotografía (5.3): Imagen SEM de una estructura formada por MgF<sub>2</sub> (capa inferior) y ZnS (capa superior) crecida sobre vidrio.

En la fotografía (5.3) se observa un perfil obtenido en el SEM de una muestra formada por una lamina de  $MgF_2$  sobre la que se ha depositado otra de  $ZnS$ . Puede observarse la textura granulada del  $MgF_2$ , a diferencia del  $ZnS$  que presenta un aspecto mucho más compacto. Las zonas de interfase están perfectamente delimitadas y no se aprecia difusión de los materiales. La fractura de la capa se debe a la tensión aplicada al partir la muestra para realizarse la fotografía. También se puede ver como la zona de fractura del  $ZnS$  se ha producido en la interfase con el  $MgF_2$  dejando ver su escasa rugosidad. También se puede observar, en una zona donde se ha desprendido el  $ZnS$ , la escasa rugosidad de la interfase.

#### 5.2.2.4 RBS.

Se han medido los espectros RBS de unas muestras formadas por 3 capas  $g$  HLH a sobre un sustrato de Si para ver la influencia del tratamiento de recocido sobre la estructura de las multicapas.

En la figura (5.23) se muestra el espectro de la muestra tratada a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Se ha realizado en tratamiento en atmósfera de azufre (línea negra) y en aire (línea roja). Se puede ver en para esta temperatura no se aprecian cambios entre los dos tipos de tratamiento. Se diferencia perfectamente los 2 picos correspondientes a las dos capas de Zn, los 2 picos del S y los picos del Mg y F de la capa intermedia. Además ni la intensidad ni la anchura de los picos cambia, luego no hay diferencias en la cantidad de material ni en el espesor de las capas.

Se han realizado las mismas medidas, pero ahora la temperatura es de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Ahora se puede apreciar, figura (5.24), que la intensidad de los picos es ligeramente inferior en la muestra tratada en aire, esto quiere decir que el Zn y el S sobre todo se evaporan, mientras que el Mg y F se conserva. También hay que destacar que la anchura de la capa más interna se ensancha; esto sugiere que parte de esta capa se ha difundido sobre la capa superior de  $MgF_2$ .



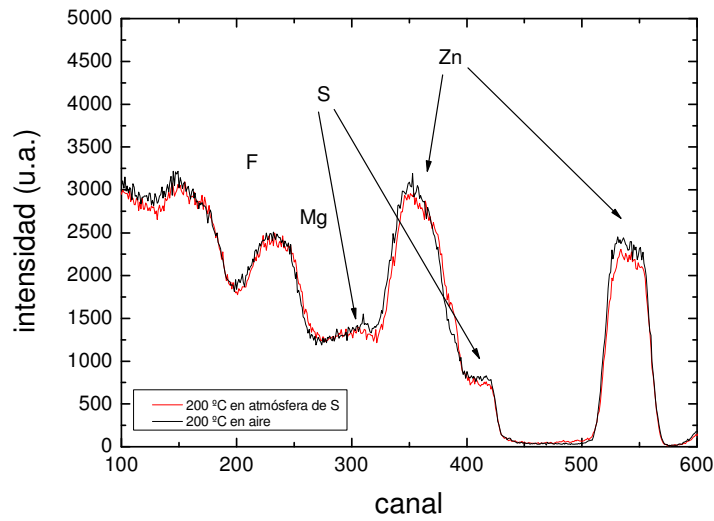


Figura (5.23): Espectro RBS de muestras tratadas a 200 °C durante 2 horas en atmósfera de S (línea roja) y en aire (línea negra).

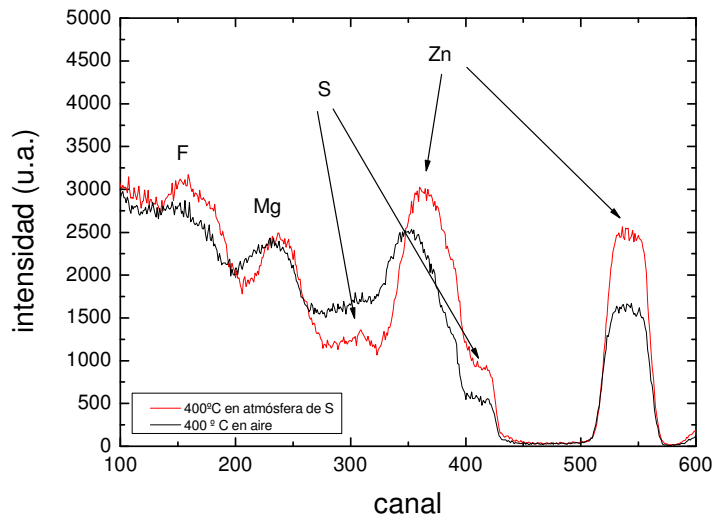


Figura (5.24): Espectro RBS de muestras tratadas a 400 °C durante 2 horas en atmósfera de S (línea roja) y en aire (línea negra).

### 5.2.2.5 Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman de esta muestra, figura (5.25), no muestran ningún pico bien definido. Sólo dos bandas muy anchas que corresponden al  $\text{MgF}_2$ , pues la estructura cúbica del ZnS no muestra ningún modo de vibración Raman de primer orden. El ensanchamiento de las bandas del  $\text{MgF}_2$  se debe probablemente al confinamiento de los fonones en los nanocristales, que en esta muestra son de hasta 150 Å.

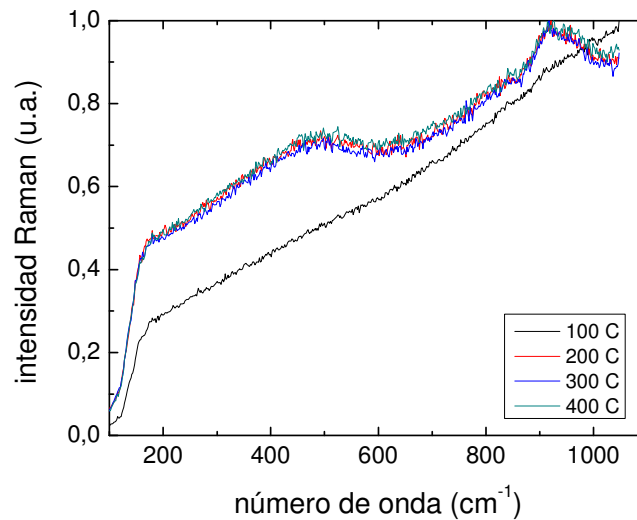


Fig. (5.25): Espectro Raman de la multicapa a varias temperaturas de recocido.

### 5.2.3 Comparación entre lámina delgada y multicapa.

En este apartado se comentan las diferencias entre las propiedades de estos materiales en lámina delgada y en multicapa. En la figura (5.26) se muestra el espectro de DRX obtenido para una multicapa y los espectros de los materiales que forman la misma por separado. Se han seleccionado monocapas con los espesores similares a los de la multicapa, en este caso la multicapa esta formada por 7 capas. En el caso de las multicapas los picos tienen menor intensidad debido

a la presencia del otro material. Los picos de difracción del espectro de la monocapa coinciden con los observados en los espectros de las multicapas sin que aparezca ninguno añadido correspondiente a alguna fase mixta.

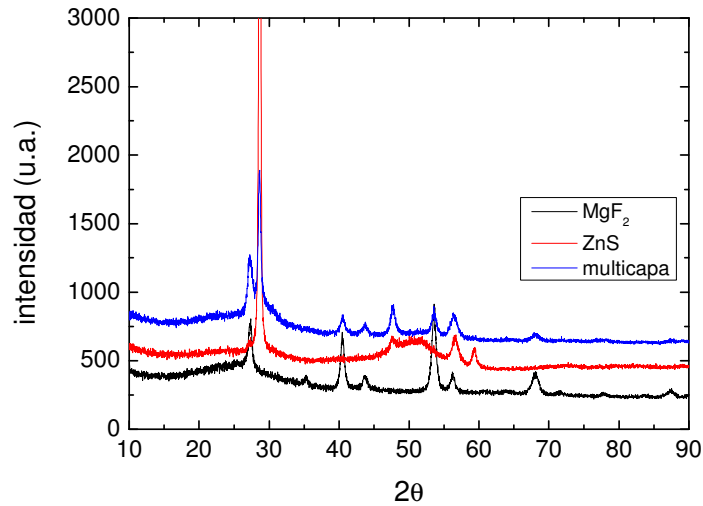


Fig. (5.26): Comparación entre el espectro de DRX de la multicapa y los espectros de ZnS y MgF<sub>2</sub> en lámina delgada, todos a 400 °C.

Analizando los tamaños de granos de los materiales en lámina delgada y en multicapa se puede apreciar el proceso de homogenización del tamaño de grano, figura (5.27). En lámina delgada, con los dos materiales tienen un tamaño de grano similar, sometiendo los dos al mismo tratamiento térmico el ZnS crece rápidamente con la temperatura. Sin embargo en multicapa, aunque inicialmente los dos materiales tienen tamaños de grano muy diferentes, siendo el ZnS mucho más grande que el MgF<sub>2</sub> (786 Å frente a 138), el ZnS alcanza valores de 150-200 Å, cercanos a los del otro material.

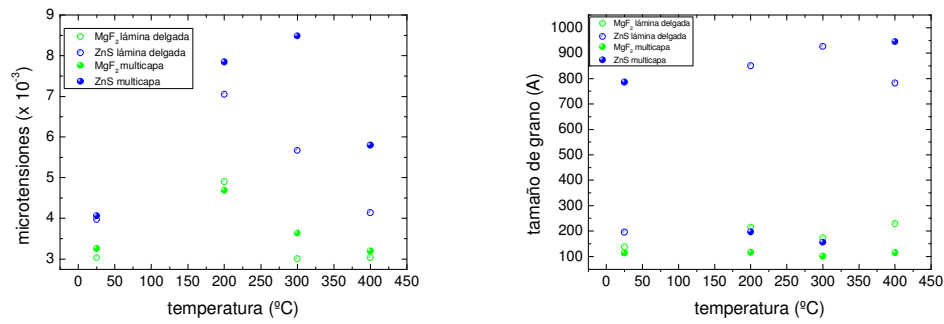


Fig. (5.27): Comparación entre el tamaño de grano y las microtensiones del ZnS y el MgF<sub>2</sub> en lámina delgada y en multicapa.

Por encima de los 300 °C el tamaño del grano de ZnS vuelve a crecer, hasta alcanzar los valores iniciales, pero esto lo consigue minimizando la microtensiones, como puede verse en la figura de la izquierda. En dicha figura de las microtensiones se observa como tanto las láminas delgadas como las multicapas tienen el mismo comportamiento con la temperatura. Hasta los 200-300 °C hay un incremento de las tensiones, superada esta temperatura se inicia un descenso bastante rápido.

En los dos materiales los valores de las microtensiones son ligeramente superiores a los de lámina delgada, debido a la presencia del otro material, que limita la capacidad de movimiento de las fronteras de los granos. Así pues las microtensiones y el tamaño de grano están relacionadas entre sí ya que ambas dependen de la capacidad de movimiento de las fronteras de los granos. En lámina delgada esta capacidad de movimiento es mayor, por eso se consiguen mayores tamaños y menores microtensiones. En multicapa, la presencia de las otras capas de los otros materiales obliga a incrementar más la temperatura para proporcionar a las fronteras la capacidad de aumentar los granos y ordenarlos mejor.

En siguiente figura (5.28) se presenta los espectros Raman de las multicapas y las laminas delgadas, para 100 y 300 °C. La única diferencia esta en que en las multicapas no aparecen los modos anchos del MgF<sub>2</sub>, debido a que la cantidad de material en la muestra es menor y el tamaño de los cristalitas es muy pequeño.

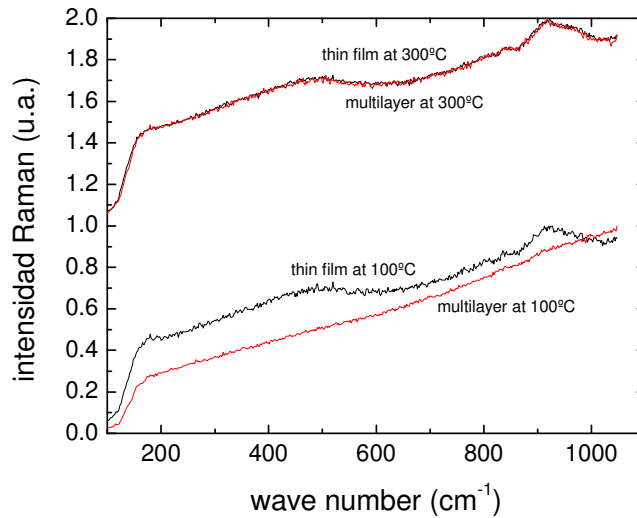


Fig. (): Comparación entre el espectro Raman de la multicapa y una lámina delgada de  $\text{MgF}_2$ , a 100 y 300 °C.

### 5.2.4 Conclusiones.

Se han crecido multicapas de  $\text{ZnS/MgF}_2$  con diferente número de capas y se han sometido a diferentes tratamientos térmicos. El tratamiento de recocido puede originar varios problemas: evaporación del azufre o la rotura de las capas, mayormente en las estructuras de pocas capas. Con este tratamiento se consiguen mejores valores de reflectancia y un desplazamiento hacia longitudes de onda menores que la optimizada en el crecimiento.

Se han obtenido los espectros de transmitancia de todos los casos. Se han calculado los valores de la reflectancia y se han comparado con los valores teóricos esperados. Se ha visto que los valores experimentales y teóricos coinciden muy bien para las muestras con menor número de capas. Para las muestras con mayor número de capas es necesario calentar el sustrato durante el crecimiento a temperaturas superiores.

A medida que aumenta el número de capas pueden ocurrir dos fenómenos: que el tamaño del grano de los dos materiales se iguale, aumentando las microtensiones de las capas, o que las microtensiones se igualen, de modo que cada material tiene un tamaño de grano muy diferente. El primer caso es el que se presenta con mayor frecuencia.

Mediante el método de ajuste de Scherrer solo se obtiene información del tamaño de grano, despreciando la contribución de las microtensiones, por lo que los valores obtenidos pueden diferir bastante de los valores reales. Mediante los métodos de Scherrer-Wilson y Williamson-Hall se obtienen unos resultados cualitativos muy similares, pero los valores difieren, manteniéndose siempre en el mismo orden de magnitud.

El crecimiento de las capas se produce sin incursiones o difusiones de un material en otro y las superficies no presentan rugosidades. Solo se han detectado fenómenos de difusión y pérdida de material en muestras sometidas a 400 °C. Además si las muestras no se tratan en atmósfera de S parte del material se evapora.



# Capítulo 6

## Aplicaciones en cristales para dispositivos láser.

Como se comentó en la introducción, este trabajo fue hincado con la idea de mejorar las prestaciones de los cristales utilizados en láseres de estado sólido mediante recubrimientos de capas antirreflectantes o reflectantes. Con este fin, se han depositado diferentes recubrimientos sobre distintos cristales utilizados en los dispositivos.

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos al depositar láminas de  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sobre varios cristales para dispositivos láser como: Cr: YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*, dopado con iones de cromo y neodimio), Yb: SBN (niobato de estroncio y bario, dopado con iones de iterbio) y  $\text{LiNbO}_3$  (niobato de litio).



## 6.1 Cr: YAG

El óxido de aluminio e itrio ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), comúnmente conocido como YAG, es un material cristalino sintético del grupo de los granates. Su uso más frecuente es el de matriz para láseres de estado sólido, cuando está dopado generalmente por tierras raras (Nd, Er, Yb,..). El cristal utilizado estaba dopado con Cr (IV).

El Cr: YAG tiene una gran absorción en el rango de 0.9-1.2  $\mu\text{m}$ , lo que le hace atractivo como Q-switch pasivo para los láseres dopados con Nd. Estos dispositivos de estado sólido tienen un alto umbral de daño, buena conductividad térmica y estabilidad química. Además resiste la radiación ultravioleta y es fácilmente mecanizable. Las concentraciones de Cr dentro de la matriz están entre 0.5 -3 % molar.

Otra posible aplicación es la sintonizabilidad entre 1.35 y 1.55  $\mu\text{m}$ . Puede generar pulsos hasta de femtosegundos cuando se bombea a 1.064  $\mu\text{m}$  con un láser de Nd: YAG.

Se ha utilizado este material, con un índice de refracción de 1.83, para recubrirlo con una lámina delgada de  $MgF_2$ . El objetivo es aumentar la transmisión óptica con el fin de disminuir la cantidad de luz del bombeo que se refleja en las caras de entrada y salida del cristal, de modo que el bombeo sea más eficiente, disminuya la potencia umbral y mejore el rendimiento del láser [40].

Para que cumpla las condiciones de lámina  $\lambda/4$  correspondiente a una  $\lambda=1.064 \mu\text{m}$  el espesor de la lámina antirreflectante ha de ser de 192.6 nm. En la figura (6.1) se pueden observar los espectros de transmisión óptica del cristal con y sin el recubrimiento. Como se puede apreciar, en el rango de longitudes de onda de trabajo (1.064  $\mu\text{m}$ ) la transmitancia ha aumentado del 50 % hasta el 80 %, de modo que se han reducido las pérdidas de luz en las reflexiones externas de las dos caras del cristal.

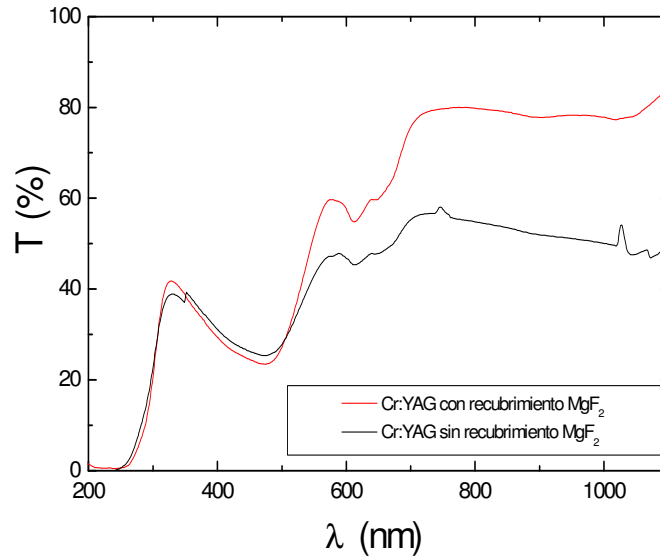


Figura (6.1): Espectro de transmisión de un cristal de Cr: YAG sin recubrimiento y con el recubrimiento de MgF<sub>2</sub>.

A continuación se ha estudiado el comportamiento láser de este cristal. En la figura (6.2) se muestra un pulso típico obtenido por el sistema formado por Nd:CGG más Cr<sup>4+</sup>: YAG (cubierto). En este caso la duración del pulso es del orden de los 70 ns.

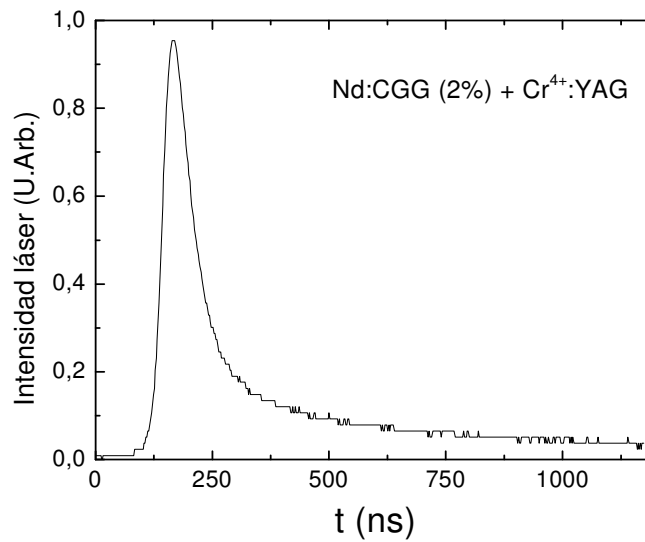


Figura (6.2): Pulso del cristal Nd CGG + Cr<sup>4+</sup>: YAG con el recubrimiento MgF<sub>2</sub>.

Después, el cristal de  $\text{Nd}^{3+}$ : CGG se cubrió también para conseguir una reducción adicional de las pérdidas de la intracavidad. Se cubrieron ambas caras del cristal con láminas de  $\text{MgF}_2$  crecidas a temperatura ambiente. El aumento de la transmisión es cercano al 10 % para  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  respecto al cristal sin recubrir.

En la figura (6.3) se puede ver la potencia láser en función de la potencia de bombeo de un cristal de  $\text{Nd}^{3+}$ : CGG sin y con recubrimiento, bombardeado con un diodo. La potencia umbral de bombeo sin recubrimiento es de 124 mW y de 108 mW con el recubrimiento, lo que supone una reducción del 13% de la potencia requerida para el funcionamiento láser. En cuanto a la eficiencia, sin recubrimiento era del 22% y con el recubrimiento antirreflectante es de 24%, de forma que con recubrimiento de las dos caras del cristal láser se ha conseguido mejorar las principales propiedades.

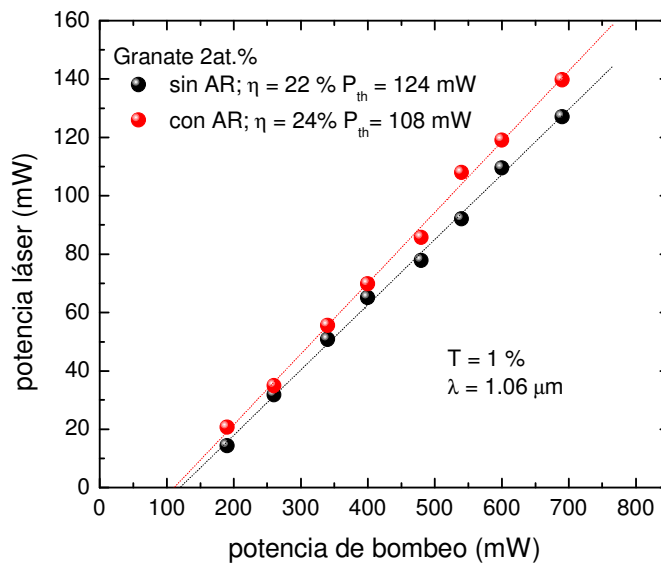


Figura (6.3): Potencia láser en función de la potencia de bombeo para el cristal con y sin recubrimiento.

Está claro que el recubrimiento con  $\text{MgF}_2$  aumenta las prestaciones del sistema. De la figura se deduce que la reducción de la reflectancia del cristal

conduce a un incremento en la pendiente de eficiencia del láser, así como un decrecimiento de la potencia umbral.

Después el cristal de  $\text{Nd}^{3+}$ : CGG recubierto fue sometido a tratamiento de recocido. Todavía se observa un aumento en el rendimiento cuando la muestra se calienta a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  en vacío durante 2 h. sin embargo, a temperaturas más altas el recubrimiento se estropea.

## 6.2 Niobato de estroncio y bario (SBN).

El SBN (Niobato de Estroncio y Bario,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) es un cristal ferroeléctrico con baja temperatura de transición ( $T_c = 20\text{-}250^{\circ}\text{C}$  dependiendo de la estequiometría de la muestra) [64, 65]. Los valores de la celda unidad son:  $a = 12.46\text{ \AA}$  y  $c = 3.946\text{ \AA}$ , aunque varían un poco dependiendo de la cantidad  $x$ . Debido a sus propiedades piroeléctricas, fotorrefractivas y electroópticas [66], este material tiene multitud de aplicaciones en optoelectrónica. Una de ellas es la fabricación de guías de onda mediante técnicas fotorrefractivas [67] o inducidas ópticamente a partir de las variaciones en la estructura de dominios ferroeléctricos [68].

Además el SBN se puede dopar con iones de tierras raras ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) [69] o metales de transición sin que se produzcan cambios en la estructura del material, consiguiendo emisiones láser en la región infrarroja y visible, gracias al autodoblado de frecuencia.

En la figura (6.4) se presenta el espectro de transmisión de un cristal SBN dopado con iones de  $\text{Yb}^{3+}$ . El SBN tiene un índice de refracción de 2.3, por lo que al recubrirlo con una lámina  $\lambda/4$  de  $\text{MgF}_2$  ( $n = 1.34$ ) se espera que su transmisión aumente.

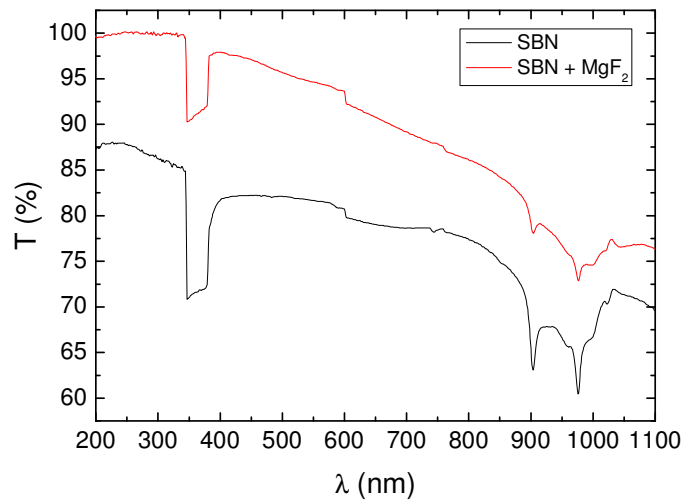


Figura (6.4): Espectro de transmisión de Yb: SBN con y sin recubrimiento de MgF<sub>2</sub>.

Efectivamente se puede observar cómo la transmisión de la muestra aumenta en todo el rango de longitudes de onda analizado. En especial para las longitudes a las que se bombea este material  $\lambda = 903 \text{ nm}$  y  $\lambda = 976 \text{ nm}$ . Para la primera se ha aumentado del 63% al 78% de transmisión, y para la segunda de 60% al 73%. De modo se han eliminado buena parte de las reflexiones en las caras, de forma que ahora el bombeo puede ser más eficiente.

### 6.3 Niobato de litio (LiNbO<sub>3</sub>)

El niobato de litio (LiNbO<sub>3</sub>) es un sólido incoloro e insoluble en agua (también los otros). Tiene una densidad de 4.65 g/cm<sup>3</sup>. Crece en un sistema trigonal, con unos parámetros de red  $a = 5.148 \text{ \AA}$  y  $c = 13.863 \text{ \AA}$ . Para longitudes de onda de la luz entre 0.35 – 5.2  $\mu\text{m}$  el material es transparente y tiene un band-gap de 4 eV. Es un material que presenta birrefringencia teniendo como índice de refracción ordinario 2.39 y de extraordinario 2.29 a 0.44  $\mu\text{m}$ . Una de las propiedades más destacadas de este material es que es ferromagnético a temperatura ambiente. Además muestra piezoelectricidad, fotoelasticidad, propiedades ópticas no lineales o efecto Pockels.

Debido a sus excelentes propiedades ópticas, actualmente hay un gran interés en la investigación de este material. Algunas de sus aplicaciones están en dispositivos de ondas acústicas superficiales (SAW) [70, 71], conmutadores, multiplexores, filtros [72], moduladores electroópticos o dispositivos de almacenamiento holográfico. [73].

Con este material se han crecido recubrimientos con 2 tipos de configuraciones.

a)- En el primer caso se han recubierto las caras con láminas de ZnS, que en este caso, al tener un índice menor que el  $\text{LiNbO}_3$ , actuarán como láminas antirreflectantes.

b)- En el segundo caso se ha crecido una lámina de  $\text{MgF}_2$  en la primera cara y una de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en la cara de salida, de este modo se consigue un aumento de la energía dentro del material.

En la figura (6.5) se ha representado el espectro de transmisión del material para el caso a), en este caso el  $\text{LiNbO}_3$  está dopado con Zn para inhibir los daños fotorrefractivos, sin el recubrimiento y con el recubrimiento. Al recubrirlo se produce un aumento de la transmisión de la muestra en todo el rango de análisis. Con el recubrimiento se alcanza una transmisión del 90%, siendo la transmisión del cristal sin recubrir del 70%. En la zona de absorción este aumento es menos significativo.

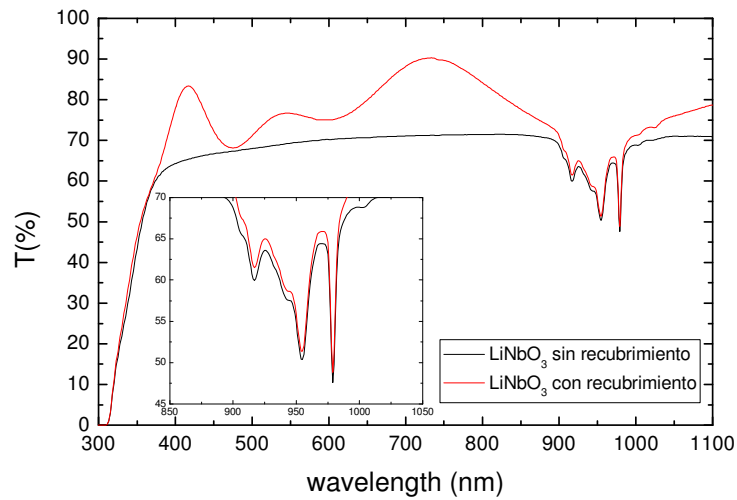


Figura (6.5): Espectro de transmisión de  $\text{LiNbO}_3$  con y sin recubriendo de  $\text{ZnS}$ .

En la configuración b) se ha recubierto un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  sin dopar. En la cara de entrada se ha depositado una lámina delgada de  $\text{MgF}_2$  con la que se reducen las pérdidas por reflexión. La cara de salida se ha recubierto con una capa de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  que actúa como lámina reflectante, de modo que la energía se concentra en el interior del material. En la figura (6.6) se representan los espectros de transmisión de la muestra sin recubrimiento y con los dos recubrimientos.

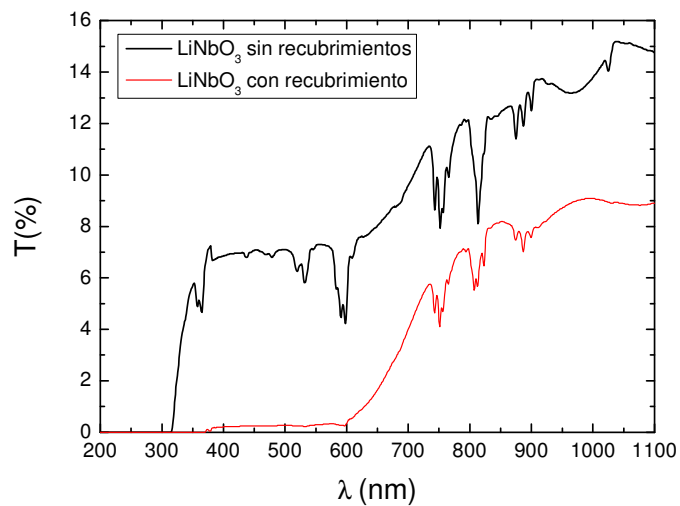


Figura (6.6): Espectro de transmisión de un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  con un recubrimiento de  $\text{MgF}_2$  en la cara de entrada y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en la de salida.

Como se esperaba la muestra recubierta tiene una menor transmisión de la luz que la muestra sin recubrir. Además el borde de absorción se ha desplazado desde los 310 nm a los 600 nm, que es el borde correspondiente al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . En el rango de longitudes de onda entre 600 y 1100 nm se ve cómo se ha pasado de una transmisión del 15% al 9%, lo que representa una disminución del 40%. Como se conoce que el  $\text{MgF}_2$  es un buen recubrimiento antirreflectante, la única opción es que la energía haya sido absorbida por el material.





# Capítulo 7

## Conclusiones

Se han estudiado las propiedades ópticas y estructurales de láminas delgadas de  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de las multicapas formadas por  $\text{MgF}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$  que se han crecido en el laboratorio. Respecto a las propiedades ópticas, mediante el espectro de transmisión se ha estudiado las diferentes aplicaciones como capas reflectantes y antirreflectantes. Se ha realizado un ajuste paramétrico de los espectros, del que se ha podido obtener información sobre el espesor, el borde de absorción y el índice de refracción en cada caso. Las propiedades estructurales se han estudiado mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman, SEM-EDAX, SNOM, RBS. Obteniéndose información del tamaño de grano, microtensiones y morfología de las muestras.

Del estudio de las láminas delgadas de  $\text{MgF}_2$  se ha obtenido que las muestras presentan mejores propiedades de adherencia, estructurales y de transmisión óptica cuando la temperatura del sustrato durante el crecimiento es alta (hasta  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) o cuando la temperatura del tratamiento de recocido no supera los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , por encima de esta temperatura la lámina se fractura en todos los sustratos utilizados. Además se ha visto que el tratamiento de bombardeo con iones mejora la calidad de las láminas, obteniendo valores de transmisión cercanos al  $100\%$ .

Se han depositado láminas de  $\text{ZnS}$  en sustratos de índice alto y bajo y se ha comprobado que se puede utilizar como recubrimiento reflectante o antirreflectante. Las láminas presentan un aspecto compacto, con la temperatura de crecimiento estas propiedades estructurales mejoran, aumenta el tamaño de grano y disminuyen las microtensiones.

El  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se puede emplear como recubrimiento reflectante siempre que la temperatura de recocido no supere los  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de esta temperatura se produce una recristalización del material que lleva asociado un aumento de la absorción de luz, que lo limita en aplicaciones ópticas.

Se han dopado mediante plasma de nitrógeno láminas delgadas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crecidas por PLD. La magnitud del dopaje depende de las condiciones del crecimiento, siendo el valor más elevado del  $12\%$ , para  $300^\circ\text{C}$  y  $150\text{ W}$  del plasma. Además, ha sido posible crecer una lámina de magnetita dopada sobre otra lámina de magnetita sin dopar sin que se produjera difusión del nitrógeno, de forma que se obtienen dos capas perfectamente diferenciadas. La magnetización del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopado es muy similar a la de las muestras sin dopar.

Cuando se calientan las multicapas formadas por  $\text{MgF}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por encima de la temperatura de recristalización del segundo material las microtensiones del  $\text{MgF}_2$  aumentan hasta equipararse las de los dos materiales. En este proceso el tamaño de grano de los dos materiales también tiende a igualarse.

Para el caso de las multicapas de  $\text{MgF}_2$  y  $\text{ZnS}$  se ha visto que al aumentar el número de capas de la estructura se produce, en la mayoría de los casos, una equiparación del tamaño de grano de los dos materiales, que lleva asociado un incremento de las microtensiones del  $\text{ZnS}$ . En los casos en los que esto no se ha producido han sido las microtensiones las que se han igualado, siendo los tamaños de grano de los materiales muy diferentes.

En los dos tipos de multicapas estudiados, no se ha visto la existencia de fases mixtas ni interdifusión de un material en otro.

Finalmente se ha demostrado que con los recubrimientos se puede variar la transmisión óptica de los cristales utilizados en cavidades láser como el  $\text{Cr: YAG}$ ,  $\text{SBN}$  y el  $\text{LiNbO}_3$ . Además, con el primer cristal se ha disminuido la potencia umbral para obtener emisión estimulada y se ha aumentado la eficiencia de la acción láser.



# Referencias

- [1]. Maria Lucia Protopapa et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**(2) Mar/Apr 2001.
- [2]. G. Hass, E. Ritter, *J. Vac. Sci. Technol.* **4** (1967) 71.
- [3]. D. Jacob et al. *Thin Solid Films* **360** (2000) 133.
- [4]. D. Ristau et al, *Appl. Opt.* **41** (2002) 3196.
- [5]. M.A. Hasse et al. *J. Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1272.
- [6]. *Wide band gap Semiconductors*, ed. C.G. Van der Walle (North Holland, Amsterdam, 1993).
- [7]. W.H. Bloss et al. « *Advances in solar Energy* » **4**, 275.
- [8]. K. Hirabayashi, H. Kozawaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 711.
- [9]. M.J. Chokalingam et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **3** (1970) 1641.
- [10]. E. Montrimass et al. *Thin Solid Films* **34** (1976) 65.
- [11]. G. Ghosh, B.P. Varna, *Thin Solid Films* **69**, (1979) 61.
- [12]. J. Grigas et al. *Physica Status Solidii (A)* **37** (1976) 10.
- [13]. H. Ditrich et al. *12th Eur. Photov. Sol. Ener. Conf.*, Amsterdam (1994) 587.
- [14]. H.Q. Yin, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **222** (2000) 115.
- [15]. R. Akiyama, et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4378.
- [16]. M. Bowen, et al, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 233.
- [17]. Moon-Ho Jo, et al. *Phys. Rev. B* **61** (2000) R14905.
- [18]. A. Gupta, et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1894.
- [19]. V. Skumryev et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197** (1999) 515.
- [20]. Macleod H. A. *Thin-Film Optical Filters*. IoP (Institute of Physics Publishing) (2003)
- [21]. Hecht, *Óptica* (Pearson addison-Wesley 2006).
- [22]. Maxwell J.C. *A Treatise on Electricity and Magnetism* Oxford: Clarendon (1873)
- [23]. Rouard P. *Contes Rendus de l'Academie de Science* **195** (1932) 869-72.
- [24]. Bauer G. *Ann. Phys.* **19** (1934) 434-64.
- [25]. Pfund A. H. *J. Opt. Soc. Am.* **24** (1934) 99-102.
- [26]. Strong J. *J. Opt. Soc. Am.* **26** (1936) 73-74.

- [27]. Geffcken W. *Interferenzlichtfilter*, Germany Patent 716153 (1939).
- [28].
- [29]. Birkholz M 2006 *Thin Film Analysis by X-ray Scattering* (New York: Wiley-VCH).
- [30]. Klug H.P., Alexander L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* (1974).
- [31]. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley: New York, 1996).
- [32]. P. B. Barna et al. *Thin solids Films* **317** (1998) 27-33.
- [33]. Carl V. Thompson et al. *J.Mech. Phys. Solids*. **44** N°5 (1996) 657-673.
- [34]. C.R.M. Grovenor. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** (1985) 4079-4119.
- [35]. Harry A. Atwater et al. *J.Appl. Phys.* **64** (5), 1 September 1988.
- [36]. James D. Rancourt. *Optical thin films*. SPIE Optical Engineering Press (1996).
- [37]. O.S. Heavens. *Optical properties of thin solid films*. Dover publications, INC (1991).
- [38]. de las Heras C and Lifante G 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5132.
- [39]. Joshua Pelleg et al. *Metal.and Mat. Trans.A*, **36A** Nov. 2005-3187.
- [40]. F.Perales et al. *Optical Materials* **29** (2007) 783–787.
- [41]. A. Perakis et al. *Physical review B*. **59** n° 2 (1999).
- [42]. S.P.S. Porto et al. *Physical Review* 154, N2 (1967).
- [43]. M.Y. Nadeem et al. *Turk. J. Phys.* **24** (2000), 651-659.
- [44]. H. C. Ong et al. *Applied Physics Letters*, **79** N°22 (2001).
- [45]. M.Y. Nadeem et al. *Journal of Research (Science)* **16**(2), 2005, 105-112.
- [46]. S. Mahanty et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**(6), Nov/Dec 1997.
- [47]. N. Tigau et al *J. of Optoelect. And adv. Materials* **6** n°1, March 2004, 211-217.
- [48]. N. Tigau et al. *J. of Optoelect. And adv. Materials* **4** n°4, Dec 2002, 943-948.
- [49]. A.G. Vedeshwar. *J. Phys III France* **5** (1995) 1161-1172.
- [50]. F.Perales et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 2440–2444.
- [51]. N. Tigau et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351** (2005) 987-992.
- [52]. Kh.A. Mady et al *Journal of Materials Science* **22** N°11 (1987).
- [53]. I.K. El Zawawi et al. *Thin solid Films* **324**, Issues 1-2, (1998) 300-304

- 
- [54]. P. Arun et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* **220** (1997) 63-68
- [55]. P. Arun et al. *J. Appl. Phys.* **79**(8), 15 April 1996.
- [56]. F. Spaepen. *Acta mater.* **48** (2000) 31-42.
- [57]. Bruce M. Moskowitz. Hitchhiker's guide to magnetism.
- [58]. Murtaza Bohra et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310** (2007) 2242–2244.
- [59]. A. Bollero et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **285** (2005) 279–289.
- [60]. S.P.Sena et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **176** (1997) 111-126.
- [61]. Guomin Zhang et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **293** (2005) 737–745.
- [62]. F.Perales et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 045403.
- [63]. F. Perales et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 225405.
- [64]. A.M. Glass *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4699-4713.
- [65]. C. David et al. *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, No8, R49-R52 (2004).
- [66]. P.V. Lenzo et al. *Appl. Phys. Lett.* **11** (2001) 23.
- [67]. H. Yoshinada and K.I. Kitayama, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1728.
- [68]. A. Bekker et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3121.
- [69]. Maria de la O Ramírez, Tesis Doctoral: *SBN y LiNbO<sub>3</sub> como dispositivos multifuncionales de ganancia: propiedades ópticas y experimentos en cavidad*. Universidad Autónoma de Madrid (2005)
- [70]. J. Lee et al.. *Appl. Phys. Lett.* **36**(11):896–898 (1980).
- [71]. C. C. W. Ruppelet al. *IEEE Microwave Magazine* pp. 65–71 (June 2002).
- [72]. R. Müller, M.T. Santos, L. Arizmendi, J.M. Cabrera. *Journal of Physics D: Applied Physics* **27**:241–246 (1994).
- [73]. S. Breer, K. Buse. . *Appl. Phys. B* **66**:339–345 (1998).



**Otras referencias de interes.****MgF<sub>2</sub>**

- [74]. J. Haines et al. *Physical Review B*, **64** (2001) 134110.  
[75]. K. Nishidate et al. *J. Phys. Condens. Matter* **5** (1993) 4855-4864.  
[76]. Kazume Nishidate et al. *Physical review B*, **46** n°21 (1992).  
[77]. W.H. Weber et al. *Physical Review B*, Vol **42**, n° 17 (1990).  
[78]. P.S. Peercey et al. *Physical Review B*, Vol. **7**, n° 6 (1973).

**ZnS**

- [79]. P. Prathap et al. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **40** (2007) 5275-5282.  
[80]. T. Dedova et al. *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, N°3, 1161-1166 (2005).  
[81]. S. Ves et al. *Physical Review B*. Vol. **42**, n° 14 (1969).  
[82]. A.A.J.Al-Douri et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **16** (1983) 927-935.  
[83]. W. G. Nielsen. *Physical Review*. Vol. **182**, n° 3 (1969).  
[84]. O. Brafman et al. *Physical Review*. Vol. **171**, n° 3 (1968).

**Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

- [85]. M. Schubert et al. *Thin Solid Films* **455 –456** (2004) 619–623.  
[86]. Satoru Kuze et al. *American Mineralogist* **89** (2004) 1022-1025.  
[87]. R.S. Mane et al. *Materials Chemistry and Physics* **82** (2003) 347–354.  
[88]. B. Frumarová et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* **326&327** (2003) 348–352.  
[89]. Beatriz H. Juárez et al. *Adv. Mater.* **14** N°20 (2002).  
[90]. A.M. Salem et al.. *J. Phys. D: appl. Phys.* **34**, (2001) 12-17.  
[91]. M.T.S. Nair et al. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **145**, No. 6, June 1998.  
[92]. O. Savadogo et al. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **139**, No. 1, January 1992  
[93]. G. Ghosh et al. *J. Phys D: Appl. Phys.*, **7** (1974). 1773-1777

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

- [94]. J.S-Y Feng et al. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. **8**, 1975.  
[95]. M.H. Mahmoud, M.A. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.* (2008), doi:10.1016/j.jmmm.2008.05.020.  
[96]. M.L. Paramês et al. *Applied Surface Science* **254** (2007) 1255–1259.

### Multicapas en general

- [97]. G. Pérez et al. *Thin Solids Films* **485** (2005) 274-283.
- [98]. P.F. Fewster et al. *Physical review B* **72**, 174105 (2005).
- [99]. Jijun Lao et al. *Appl. Phys. Letters* **86**, 011902 (2005).
- [100]. J.J. Monzón et al. *Optics Communications* **218** (2003) 43-47.
- [101]. T. Yonte et al. *J Opt. A : Pure and Applied optics*. (2003).
- [102]. H. Ganesh Shanogue et al. *Thin Solid Films* **320** (1998) 290–297.
- [103]. M.K. Sanyal et al. *Applied Surface Science* **133** (1998) 98–102.
- Shang Shuzhen et al. *Applied Surface Science* **249** (2005) 157–161.

### Publicaciones a que ha dado lugar este trabajo

- Dependence on layer numbers of optical and structural properties in ZnS / MgF<sub>2</sub> multilayers.  
F. Perales and C. de las Heras.  
Optical Materials. Enviado.
- Structural properties in MgF<sub>2</sub>, ZnS thin films and in multilayers optical coatings”.  
F. Perales, C. de las Heras y F. Agulló-Rueda.  
Journal of Physics B: Applied Physics. 41 (2008)
- “Optical and structural properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub> multilayers for laser applications”  
F. Perales, F. Agulló-Rueda, J. Lamela and C. de las Heras.  
Journal of Physics B: Applied Physics. **41** (2008) 045403
- “Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films”  
F. Perales, G. Lifante, F. Agulló-Rueda and C. de las Heras.  
Journal of Physics B: Applied Physics. **40** March (2007) 2440-2444.
- “Improvement of MgF<sub>2</sub> thin coating films for laser applications”  
F. Perales, J. M. Herrero, D. Jaque, C. de las Heras.  
Optical Materials **29** (2007) 783–787