



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES
ÓPTICAS DE NITRURO DE TITANIO (TiN)
MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDAS
DE ENERGÍA ELECTRÓNICA, EELS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

RICARDO GONZÁLEZ VALENZUELA

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES
CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 964031.**

Chihuahua, Chih.

Agosto del 2000

Cuando sólo 17 palabras pueden expresar la solidez de las partes, es porque Dios las ha unido.

A todos aquellos quienes han hecho posible esta frase inicial...



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo y oportunidad brindados.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) y a todo su personal. Recibí todo el apoyo solicitado y más, así como el ser una segunda familia durante estos años.

Al Dr. Francisco Espinosa por su amplia colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A las siguientes personas quienes fueron elementos fundamentales:

Lic. Federico Stockton

Dr. Alfredo Márquez

M.C. Ernesto Arias

M. C. Francisco Paraguay

Un agradecimiento especial a mi asesor Dr. Alberto Duarte Möller.

A mi hermano César, mi madre, mi familia y amigos.

...y por supuesto, a Dios por todo lo anterior.

RESUMEN

A partir del espectro de pérdidas de energía de electrones en la zona de bajas energías y considerando sólo procesos de dispersión simple, es posible, con la ayuda de las relaciones de Kramer-Kronig, el obtener la parte real e imaginaria del inverso de la función dieléctrica compleja. Con un sencillo cálculo algebraico, se obtienen después las partes real e imaginaria de la función dieléctrica completa para un material dado en un rango de frecuencias relativamente amplio.

Sabiendo que el índice de refracción es función de la raíz cuadrada de la función dieléctrica, es posible entonces, el contar con un número complejo también para el índice de refracción, el cual es determinado para una zona del espectro electromagnético desde el visible hasta una buena parte de la zona ultravioleta.

Con la formulación dieléctrica, se establecieron las correspondientes ecuaciones para la parte real e imaginaria de la función dieléctrica compleja, así como la función de pérdidas de energía. Al realizar los ajustes correspondientes entre las curvas experimentales y las ecuaciones propuestas, se logró una muy buena aproximación y con ello determinar los parámetros principales que satisfacen dichas ecuaciones.

Los parámetros encontrados describen los principales valores en energía donde el material presenta diferentes frecuencias naturales de oscilación de sus electrones, y que, al hacer incidir una onda con dichas frecuencias, el material entrará en resonancia y presentará un comportamiento de máxima absorción de energía, evitando así la transmisión del haz incidente y delimitar entonces las diferentes zonas de dispersión anómala el cual se explica a detalle en el presente trabajo.



Vo. Bo. Dr. Alberto Duarte Möller

ABSTRACT

From the Electron Energy Loss Spectrum in the low energy zone and considering only the single scattering distribution, it is possible, with the Kramer-Kronig relations, to obtain the real and imaginary parts of the inverse of the complex dielectric function. Furthermore, with a simple algebraic calculation we can also deduce the real and imaginary parts of the complex dielectric function. This can be done among a large frequency range.

Because of the refractive index is the square root of the dielectric function, also it is easy to establish a complex refractive function. Now the value of the refractive index is not only in the electromagnetic visible range. We increased it beyond in the ultraviolet zone.

Parallel, with the dielectric formulation, we defined the complex dielectric function equations including the loss function. Afterwards, that predefined or analytical equations were fixed to the experimental curves obtained from the spectrum in order to know the correct parameters that satisfy the analytical equations.

The found parameters represent the different electron's natural frequencies that belong to the specific material. This is important due the dielectric function or the refractive index function frequency dependence. That is easy to be understood if we consider the case when the incident frequency is the same of the natural electron frequency. In this case, it will be a great internal resonance and therefore a great absorption energy process.

The frequency range where the resonance and absorption occurs is known as anomalous dispersion zone and will be explained with more detail in the present dissertation.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE	v
LISTA DE FIGURAS	vi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I Conceptos básicos	
I. 1.- Fundamentos ópticos	5
I. 2.- Aproximación dieléctrica	7
I.3.- El modelo para la Formulación Dieléctrica y relaciones de Kramer-Kronig	11
CAPÍTULO II Experimentación	
II. 1.- Preparación de la muestra	19
II. 2.- Instrumentación	22
II. 3.- Diagrama de flujo	25
CAPÍTULO III Resultados y discusión	
III. 1.- Valoración de la muestra	26
III. 2.- Presentación de espectros y ajustes teóricos	33
III. 3.- Resumen de resultados	51
CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Micrografía SEM de la superficie de TiN amplificada a 10000x a 15 kV	26
Figura 2. Imagen de alta resolución tomada con el Microscopio Electrónico de transmisión	27
Figura 3. Patrón de difracción de electrones de TiN	28
Figura 4. Patrón de difracción de electrones simulada con el programa Carine	29
Figura 5. Estructura cubica centrada en las caras simulada con el programa Carine	30
Figura 6. Análisis de Difracción de Rayos X	31
Figura 7. Análisis de Difracción de Rayos X (Simulación)	32
Figura 8. Espectro EELS	33
Figura 9. ε_1 calculada a partir del espectro experimental de pérdidas de energía	35
Figura 10. Ajuste teórico de la función ε_1 (línea punteada) y la respectiva ε_1 extraída del experimento (línea continua)	40
Figura 11. ε_2 calculada a partir del espectro experimental de pérdidas de energía	41
Figura 12. Ajuste teórico de la función ε_1 (línea punteada) y la respectiva ε_1 extraída del experimento (línea continua)	42

Figura 13. Función de pérdidas de energía obtenida analíticamente (línea punteada) y calculada a partir del Espectro experimental (línea continua)	43
Figura 14. Ajuste teórico de la parte real del índice de refracción (línea punteada) y el obtenido del experimento (línea continua)	47
Figura 15. Ajuste teórico de la parte imaginaria del índice de refracción (línea punteada) y el obtenido del experimento (línea continua)	48
Figura 16. Resumen de resultados reportados por (J. Pflüger, 1984)	50

INTRODUCCIÓN

Al hablar de propiedades ópticas en los materiales, nos referimos a la interacción de la luz como onda electromagnética cuya velocidad, al ser transmitida a través del medio, depende de las propiedades eléctricas y magnéticas del material. (Hecht-Zajac, 1998).

Cuando una onda electromagnética monocromática viaja a través de un medio cualquiera homogéneo, lo hace a un valor constante de velocidad. Si en su camino encuentra un cambio en el medio, delimitado por una interfase, el nuevo espacio y de acuerdo a sus nuevas características físicas, permitirá o no la transmisión de la onda, que de ser así, lo hará a una velocidad diferente a la original.

Este cambio de una velocidad a otra, ocasiona un desvío en la dirección de su vector de onda cuando dicho vector forma un ángulo mayor a cero grados con la componente normal a la interfase. Este efecto se conoce como refracción.

La naturaleza de este comportamiento no será discutido en el presente trabajo, pero es importante hacer mención por la gran utilidad que esto representa al hablar de aplicaciones y/o construcción de instrumentos ópticos y de ahí el estudio y conocimiento de las propiedades ópticas de los materiales.

Siendo así, y de manera introductoria, es importante decir, que si cierta onda electromagnética es transmitida como onda refractada, ello es debido al ángulo formado

con la interfase así como su índice de refracción, de acuerdo a la ley de Snell (Ecuación 3), teniendo en consideración que el índice de refracción es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y su velocidad en el medio de acuerdo a (Ecuación 1).

Como ha sido dicho anteriormente, las propiedades ópticas están íntimamente relacionadas con las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales. Así que, debido a nuestro enfoque particular hacia el estudio del nitruro de titanio (TiN), el cual, para fines prácticos, es no magnético, se reduce el índice de refracción a una función sólo de la constante dieléctrica del material (Ecuación 2).

Por tal motivo, se ha convertido en nuestro objetivo el obtener una función dieléctrica del TiN y con ello el índice de refracción.

El método utilizado para la obtención de dicha función dieléctrica fue a partir del Espectro de Pérdidas de Energía de Electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy EELS). Cuando un haz de electrones es transmitido a través de un material de espesor considerablemente pequeño, la interacción de los electrones incidentes con los propios del sólido produce cierta disminución en la energía de algunos de los electrones del haz, el cual, al pasar después de la muestra a través de un prisma magnético, éste desvía los electrones en diferentes ángulos de acuerdo a sus nuevos valores energéticos. El nuevo haz dispersado es recuperado en un colector que interpreta su distribución como un espectro de cantidad de electrones contra su energía perdida o disipada mientras

atravesaba el material, otorgando así la información necesaria que para nuestro caso, utilizamos sólo la zona de bajas energías.

Con dicha función de pérdidas de energía es posible, apoyado con la formulación matemática de Kramer-Kronig, obtener también la parte real del inverso de la función dieléctrica compleja y con ello la distribución o respuesta dieléctrica del material a diferentes valores de frecuencia o energía aplicados.

Posteriormente, la realización de un análisis algebraico, de acuerdo a la formulación dieléctrica, permite obtener una ecuación matemática que explica el comportamiento de la función dieléctrica y con ello el índice de refracción esperado en términos más sencillos.

Siendo así, se buscó el mejor ajuste matemático entre las curvas experimentales y teóricas propuestas para determinar los parámetros propios de nuestro objetivo general: El índice de refracción del TiN. Para lo cual, se apoyó en un programa de computadora que utiliza el algoritmo Marquardt-Levenberg.

La formulación matemática se detalla en el capítulo I de la presente Tesis, donde se explican los fundamentos ópticos importantes, así como el espectro de EELS y el enlace entre un análisis de electrones para la demostración y obtención de las propiedades ópticas.

En el capítulo II aparece el desglose de las actividades de tipo experimental donde en primer instancia, se realizó la caracterización química y cristalográfica del TiN con la única finalidad de asegurar la identidad del material deseado.

El capítulo III presenta el análisis de los resultados arrojados por el experimento, más los cálculos teóricos adicionales realizadas para determinar los parámetros establecidos teóricamente que cumplen con las ecuaciones buscadas de la función dieléctrica y del índice de refracción.

El capítulo IV es un resumen de los resultados arrojados por el experimento y detallado de una manera más general y clara, para pasar finalmente a las conclusiones propuestas por el mismo trabajo.

CAPÍTULO I

Conceptos básicos

I. 1.- Fundamentos ópticos.-

Al sustituir las componentes de ϵ_0 y μ_0 en el vacío por las propias del material, la velocidad de fase en el medio es:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}}$$

Así entonces, la relación de las velocidades de una onda electromagnética en el vacío y en la materia se conoce como índice de refracción absoluto n y está dado por:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (1)$$

En términos de la permitividad relativa y de la permeabilidad relativa del medio,

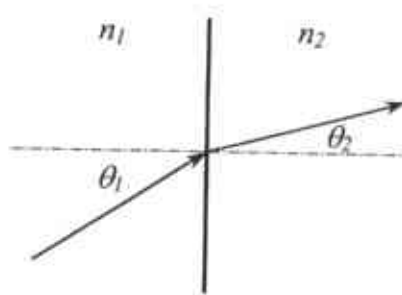
$$n = \sqrt{\epsilon k} \quad (2)$$

Como la mayoría de las sustancias, excepto los materiales ferromagnéticos son muy débilmente magnéticos (ninguno es realmente no magnético), podemos decir que $k = 1$ y así:

$$n = \sqrt{\epsilon}$$

Pero en realidad ϵ , y por consiguiente n , debida a los procesos de absorción propios del material, son dependientes de la frecuencia. Entonces, a la dependencia de n con la longitud de onda (o color) se le conoce como dispersión (Hecht-Zajac, 1998).

Uno de los efectos básicos del índice de refracción es precisamente el ángulo con el cual un haz que alcanza una interfase en el espacio, es desviado cambiando su trayectoria original por una nueva gobernada por el ángulo mismo al cual incide con la interfase y por la relación entre sus índices de refracción de ambas fases:



$$\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

Esto es conocido como la ley de Snell y es fundamental en óptica. Sin embargo, para nuestro análisis es muy importante el estudio del fenómeno de dispersión el cual predice que el índice de refracción aumenta de manera proporcional a la frecuencia, excepto en la región de resonancia donde el comportamiento es contrario. Es decir, ahora la disminución del índice de refracción es con la frecuencia y es conocido como “dispersión anómala” (Guenther, 1990).

Este comportamiento inverso es debido a la proximidad de la frecuencia incidente con la frecuencia natural de oscilación de los electrones en el material. Ahí los efectos de absorción de energía y disipación en forma de calor a través del material son máximos cuando ambas frecuencias, la incidente y la natural de los electrones, son iguales

$(\omega = \omega_0)$. Y de aquí que se denomine precisamente a ω_0 como frecuencia de resonancia.

I. 2.- Aproximación dieléctrica.-

El origen del fenómeno de dispersión es debido a la teoría de la formulación dieléctrica para la cual, hemos decidido iniciar por el análisis de la información arrojada por el espectro EELS debido a que esto lleva de la mano hacia el establecimiento de una función dieléctrica compleja y con ello un índice de refracción también complejo y que explica dicha fenómeno de dispersión.

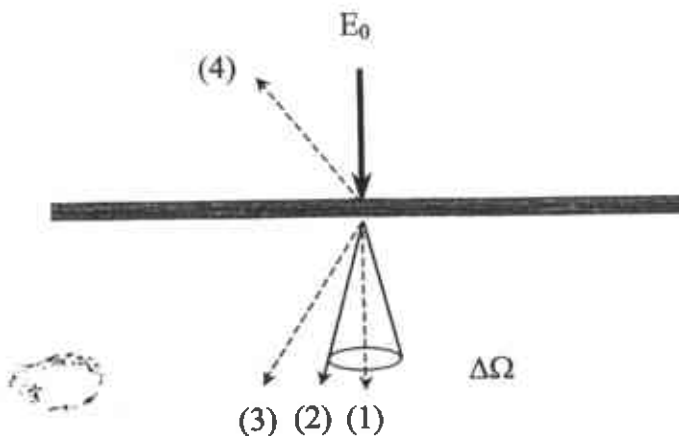
Siendo así, podemos decir que, aprovechando el haz de electrones generado por un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), y la dispersión propia de los electrones al interactuar con la película delgada que ha sido previamente colocada como muestra a analizar, se utiliza el equipo EELS, para nuestro análisis.

Al incidir un haz de electrones sobre una película delgada de cierto material, éste se transmite a través de él, interactuando con los electrones propios de la muestra. Los electrones incidentes sufren colisiones y con ello muy diversas pérdidas energéticas. Sin embargo, la mayoría de los electrones incidentes son transmitidos con una casi nula pérdida de energía, mientras que el resto se ven afectados en su viaje a través del material. Del otro lado de la muestra, se colecta el haz transmitido, el cual, ahora es un conjunto de electrones energéticamente diferentes (Raether, 1980).

El equipo EELS cuenta con un prisma magnético que se encarga de distribuir el haz de electrones transmitidos en el espectro de acuerdo a sus diferentes energías. Esto es, de acuerdo a su valor energético de cada electrón, éstos son desviados un determinado ángulo al atravesar por el prisma magnético. Al final del prisma se cuenta con un colector, el cual censa o mejor dicho, lleva a cabo un conteo de electrones por su determinado valor de pérdida de energía. Todos aquellos electrones que son transmitidos y detectados casi sin pérdida de energía con respecto a la incidente, se denominan como electrones dispersados elásticamente, ya que sufren una desviación mínima. Mientras tanto, el resto de los electrones desviados dentro de un ángulo fijo son llamados electrones dispersados inelásticamente (Garvie, 1994).

Existen además los electrones retrodispersados, del tipo Auger y electrones secundarios, los cuales no son considerados en éste análisis.

En la figura se muestran cada uno de los tipos mencionados.



- (1) Elásticamente dispersados
- (2) Inelásticamente dispersados
- (3) Secundarios y Auger
- (4) Retrodispersados

La probabilidad de que cierto número de electrones pierdan esa determinada cantidad de energía E es la relación del haz incidente y el transmitido de la siguiente forma:

$$P(\Delta\Omega, \Delta E) = \frac{I}{I_0} = n_a t \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$$

De acuerdo a la formulación dieléctrica se considera bajas energías a aquellas por debajo de 50 eV. Esta área del espectro es denominada como plasmón debido al efecto de oscilaciones del plasma, los cuales son el resultado de las excitaciones colectivas de electrones de valencia. De aquí se obtiene la información para determinar la función dieléctrica (Buechner, 1975). Así entonces tenemos:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \approx \frac{\text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon}\right]}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n_a} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right)$$

a_0 = Radio de Bohr

m_0 = Masa del electrón

v = Velocidad del haz incidente

n_a = Densidad atómica

θ = Ángulo de dispersión

θ_E = Ángulo característico = E/mv^2

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{\text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon}\right]}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n_a} \ln \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right]$$

Donde:

β = Semiángulo de colección

Además podemos definir:

$$I(E) = \frac{I_0 t \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon}\right]}{\pi \alpha_0 m_0 v^2} \ln\left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E}\right)^2\right]$$

Donde:

I_0 = *Intensidad incidente*

t = *Espesor de la muestra*

Para nuestro análisis, se eliminó la parte del espectro correspondiente a la zona de dispersión elástica, ya que es necesario establecer una distribución de aquellos electrones que sí han sufrido una considerable pérdida de energía y con ello definir precisamente, la función de pérdidas de energía. Tenemos entonces, sólo la parte del espectro correspondiente a dispersión simple (o lo que debería ser si ocurriera una sola dispersión en el material), llamado también como Single Scattering Distribution (SSD). Quedando expresado dicho espectro o distribución de puntos de la misma manera como lo es para la intensidad, y que será utilizado con el desarrollo del experimento.

$$S(E) = \frac{I_0 t \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon}\right]}{\pi \alpha_0 m_0 v^2} \ln\left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E}\right)^2\right] \quad (4)$$

I. 3.- El modelo para la formulación dieléctrica y relaciones de Kramer-Kronig.

De acuerdo a nuestro objetivo, se pretende encontrar el índice de refracción como una función de la energía y el cual está relacionado con la función dieléctrica del material por la forma:

$$\eta^2 = \varepsilon \quad (5)$$

Sabiendo que la polarización electrónica es el mecanismo operativo que determina $\eta(\omega)$ [Hecht-Zajac, 1998], es necesario conocer la susceptibilidad eléctrica χ y para ello la posición x del electrón, como será detallado a continuación.

Debido a que nuestra muestra es un dieléctrico, se descarta el análisis correspondiente a electrones libres, por lo que, considerando una situación en la que tenemos un gas de electrones ligados, utilizamos la correspondiente ecuación de movimiento que describe dicho comportamiento, y que está definida por:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE$$

Donde:

- m = Masa del electrón
- Γ = Frecuencia de Colisión
- ω_0 = Frecuencia característica o de resonancia
- e = Carga del electrón
- E = Campo eléctrico aplicado

Si la dependencia temporal del campo eléctrico es de la forma:

$$E = E_0 e^{-i\omega t}$$

Entonces podemos suponer que, si la frecuencia no es muy grande, el desplazamiento de los electrones con respecto a su posición de equilibrio tendrá la misma dependencia con el tiempo.

$$x = x_0 e^{-i\omega t}$$

Sustituyendo esta expresión para x en la ecuación diferencial, podemos decir:

$$\omega^2 x + i\omega\Gamma x - \omega_0^2 x = eE / m$$

Y de aquí:

$$x = \frac{-eE / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$

La polarización eléctrica P , la susceptibilidad χ , la constante dieléctrica ϵ_0 y el campo eléctrico están relacionados a través de la siguiente ecuación:

$$P = \epsilon_0 \chi E = -nex$$

De donde:

$$\chi = \frac{-nex}{\epsilon_0 E}$$

Así que sustituyendo x en la expresión para χ , tenemos:

$$\chi = \frac{ne^2 / \epsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$

Si definimos:

$$\omega_p^2 = ne^2 / \epsilon_0 m$$

Y sabiendo que la función dieléctrica es una función de χ de la siguiente manera,

$$\varepsilon = 1 + \chi$$

tenemos así una expresión para la función dieléctrica compleja de la siguiente forma:

$$\varepsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\Gamma\omega}$$

Hasta el momento requerimos la parte Real e Imaginaria de la función dieléctrica, ε_1 y ε_2 respectivamente, de manera separada para nuestro análisis posterior, por lo que multiplicamos y dividimos ε por su complejo conjugado y así:

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad \text{y} \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2\Gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}$$

Tenemos entonces ahora una expresión para la función dieléctrica compleja, en términos de su parte Real e Imaginaria,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

Considerando que para diferentes tipos de electrones tenemos ω_i , podemos expresar entonces ε_1 y ε_2 de la siguiente manera:

$$\varepsilon_1 = 1 - \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2(\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2\omega^2} \quad (6) \quad \text{y} \quad \varepsilon_2 = \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2\Gamma_i\omega}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2\omega^2} \quad (7)$$

Sabiendo que el índice de refracción es la raíz cuadrada de la función dieléctrica, y que también es una función compleja debido al proceso de absorción presente en los materiales, donde la parte imaginaria del índice de refracción es conocida precisamente como *índice de absorción* (Bube, 1992), tenemos:

$$\eta^2 = \varepsilon$$

o también:

$$(n + ik)^2 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (8)$$

Y de aquí obtenemos entonces:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}\varepsilon_1 + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \quad (9)$$

$$\text{y} \quad k = \sqrt{\frac{-1}{2}\varepsilon_1 + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \quad (10)$$

que también puede ser expresado sustituyendo las ecuaciones (6) y (7) en las ecuaciones (9) y (10) quedando de la siguiente manera:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[1 - \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right] + \frac{1}{2} \left[\left[1 - \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]^2 + \left[\sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 \Gamma_i \omega}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]^2} \right.}$$

y

$$(11)$$

$$k = \sqrt{-\frac{1}{2} \left[1 - \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right] + \frac{1}{2} \left[\left[1 - \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]^2 + \left[\sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 \Gamma_i \omega}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]^2} \right.}$$

$$(12)$$

Si ahora escribimos:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$$

Nuevamente multiplicamos y dividimos por su complejo conjugado para tener la parte Real e Imaginaria del inverso de la función dieléctrica y así, la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - i \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$$

Así que: $\text{Re}\left[\frac{1}{\epsilon}\right] = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$ (13) y $\text{Im}\left[\frac{1}{\epsilon}\right] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$ (14)

Al ser $\text{Im}\left[\frac{1}{\epsilon}\right]$ la función de pérdidas de energía y análoga al espectro arrojado por dispersión de electrones, el cual ha sido previamente expresado de la siguiente manera:

$$S(E) = \frac{I_0 t \text{Im}\left[\frac{1}{\epsilon}\right]}{\pi a_0 m_0 v^2} \ln\left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_e}\right)^2\right]$$

Y definiendo:

$$k = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2}$$

Podemos escribir:

$$S(E) = k \text{Im}\left[\frac{1}{\epsilon}\right] \ln\left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_e}\right)^2\right]$$

Y así queda expresada la función de pérdidas de energía de la siguiente manera:

$$\text{Im}\left[\frac{1}{\epsilon}\right] = \frac{S(E)}{k \ln\left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_e}\right)^2\right]} \quad (15)$$

$S(E)$ es precisamente el espectro obtenido en EELS. Y los parámetros de β y θ_e se obtienen de las condiciones experimentales.

Para el valor de k sólo necesitamos el espesor de la muestra t , el cual se puede calcular en forma aproximada con el siguiente procedimiento (Egerton, 1992):

Primeramente se calcula lo que se llama el *número atómico efectivo*, definido por:

$$Z = \frac{\sum f_i Z_i^{1.3}}{\sum f_i Z_i^{0.3}}$$

Donde:

f_i = La fracción atómica de cada elemento

Z_i = El número atómico de cada elemento

Con ello calculamos el factor de pérdida de energía E_m como:

$$E_m \approx 7.6Z^{0.36}$$

Así, utilizando los valores del semiángulo de colección β expresado en mrad, el de la energía incidente E_0 en keV y el factor relativista F definido por:

$$F = \frac{1 + E_0 / 1022}{(1 + E_0 / 511)^2},$$

podemos calcular el camino libre medio de la muestra como:

$$\lambda \approx \frac{106F(E_0 / E_m)}{\ln(2\beta E_0 / E_m)}$$

Los valores experimentales y de la muestra utilizados fueron:

$$\begin{aligned} f_{Ti} &= 0.5 \\ f_N &= 0.5 \\ Z_{Ti} &= 22 \end{aligned}$$

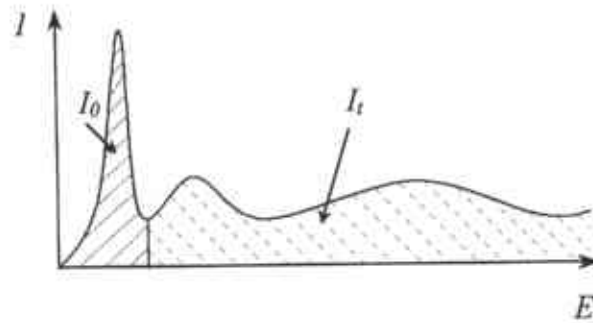
$$\begin{aligned}
 Z_N &= 7 \\
 E_0 &= 200 \text{ keV} \\
 \beta &= 0.12 \pm 0.001 \text{ mrad}
 \end{aligned}$$

Esto nos arroja un valor de camino libre medio λ de aproximadamente $751 \pm 6 \text{ nm}$.

Además, con la relación

$$t/\lambda = \ln(I_0/I_t)$$

podemos calcular el espesor de la muestra en una muy buena aproximación, donde los datos para la relación I_0/I_t fueron tomados a partir del espectro EELS y que corresponden a la siguiente imagen:



Donde I_0 e I_t corresponden a las respectivas áreas bajo la curva del espectro en cada una de las zonas mostradas.

Para nuestro ejemplo, obtuvimos $\ln[I/I_0] = 0.3784 \pm 0.0005$, por lo que finalmente obtuvimos un dato confiable del espesor de nuestra muestra trabajada de aproximadamente 284 ± 2 nm.

Teniendo ya el espesor de la muestra podemos finalmente calcular la función de pérdidas de energía $\text{Im}[\frac{-1}{\epsilon}]$ en (1), como función de la energía y por medio de las relaciones de Kramer-Kronig se obtiene:

$$\text{Re}[\frac{1}{\epsilon}] = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Im}[\frac{-1}{\epsilon}] \frac{dE'}{E'}$$

Recordando que:

$$\text{Re}[\frac{1}{\epsilon}] = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad \text{y} \quad \text{Im}[\frac{-1}{\epsilon}] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$$

Podemos así encontrar los puntos experimentales para ϵ_1 y ϵ_2 como:

$$\epsilon_1 = \frac{\text{Re}[\frac{1}{\epsilon}]}{[\text{Re}[\frac{1}{\epsilon}]]^2 + [\text{Im}[\frac{-1}{\epsilon}]]^2} \quad (16) \quad \text{y} \quad \epsilon_2 = \frac{\text{Im}[\frac{-1}{\epsilon}]}{[\text{Re}[\frac{1}{\epsilon}]]^2 + [\text{Im}[\frac{-1}{\epsilon}]]^2} \quad (17)$$

Así entonces, contamos ya con los datos experimentales tanto para la función de pérdidas de energía, la función dieléctrica y el índice de refracción, así como sus respectivos modelos matemáticos para así poder plantear el objetivo de comparar la consistencia entre los datos experimentales y los puntos teóricos propuestos, y con ello, como parte medular de esta investigación, el obtener finalmente la distribución del índice de refracción como función de la frecuencia (o de la energía) incidente para el material en cuestión, logrando así este objetivo, aplicando un método alternativo a los tradicionales realizados por vía óptica.

CAPÍTULO II

Experimentación

II. 1.- Preparación de la muestra.

La película de nitruro de titanio fue crecida mediante DC Sputtering (Depósito de vapor químico asistido por erosión reactiva de magnetrón de corriente directa). El proceso se llevó a cabo a una presión base de 10^{-7} Torr y el depósito se realizó con una fuente de voltaje de corriente directa (0-1 kV y 1A) sobre una superficie de titanio al 99.98% de pureza. El titanio fue desprendido con una mezcla de alta pureza de Argón-Nitrógeno y la película fue depositada en un sustrato de silicio monocristalino (mc-Si) orientado en su dirección (111) a diferentes presiones parciales de Nitrógeno (O. Contreras-López et al, 1999).

Obtenida la película, se procedió a su caracterización por Difracción de Rayos X (XRD) en un equipo Siemens D5000 con un tamaño de paso de 0.05 a 10 s/paso, observando que su fase correspondía a los resultados esperados y simulados con un programa de computadora para el cual se tomaron los respectivos parámetros de las bases de datos correspondientes al TiN.

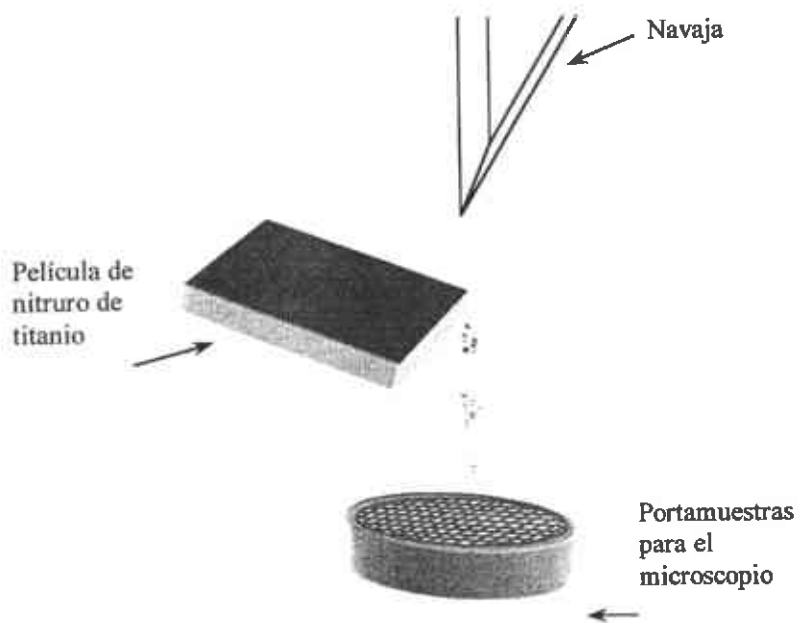
Como una medida de observación visual, se tomaron diferentes imágenes de la muestra con el microscopio electrónico de barrido JSM-5800 LV. Las imágenes fueron tomadas con un voltaje de 15 kV. La primera de ellas fue a un aumento de 7000x con un ancho

de fotografía de $18.9 \mu\text{m}$ así como una imagen más a $10000\times$ y un ancho de $13.2 \mu\text{m}$. De dichas imágenes se pudo observar una apariencia granular en su superficie con pequeños cristales de aproximadamente 100 nm . No fue posible ampliar más la imagen y detallar la observación en un pequeño cristal debido a la acumulación de carga en el silicio, por lo cual, se decidió tomar sólo la medida aproximada del tamaño de grano presente con las respectivas ampliaciones ya mencionadas.

Antes de ser preparada la muestra para ser analizada en el TEM, se observó, apoyado con un microscopio óptico, la morfología general de la interfase entre el TiN y el Si de la base. Dicha observación revelaba una clara separación entre el óxido de silicio y nuestra película de TiN. Sin embargo, por causa del grosor de la placa de vidrio y su fragilidad no era posible el desprendimiento de la película de una forma manual y homogénea. Además, apoyados en las observaciones de la superficie de la película en el Microscopio Electrónico de Barrido, donde se detectaron claras fracturas, se decidió aprovechar el fácil desprendimiento de la película de TiN.

Durante el manejo de la pieza a través de los diferentes equipos para observación de imágenes, se pudo detectar un relativo y fácil desprendimiento de la película delgada de TiN del sustrato de Si en forma de polvo muy fino. Conociendo además la importancia del tamaño de grano para ser tratado en el TEM y también la limitante en la cantidad de muestra con la que se contaba, se decidió no pulverizar a la manera tradicional en el mortero y mezclar todo el polvo de Si-Ti-N. Por lo que, para minimizar la cantidad de

silicio y aprovechar al máximo la película delgada, decidimos raspar la superficie de la muestra en la zona de la película de TiN con una navaja. Lo anterior con la finalidad de desprender sólo pequeños cristales de la película delgada del TiN y simultáneamente, que dichos cristales tuvieran dimensiones aceptablemente pequeñas para su análisis (≈ 100 nm).



II. 2.- Instrumentación.

El equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Transmisión de Electrones Phillips CM 200 operando a 200kV equipado con un Detector de Dispersión de Rayos X (Energy Dispersion Spectroscopy EDS) y un detector de Pérdidas de Energía de Electrones (Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy PEELS) para análisis elemental. Después de numerosas observaciones debido a la poca cantidad de material recuperado en el portamuestras, se pudo detectar una zona apropiada para ser analizada. Al aparecer un primer espectro de difracción, se analizaron los componentes químicos de la evidente estructura cristalina presente por medio del equipo EDAX. Con la información arrojada por el equipo EDAX, la cual era compatible con el análisis químico realizado previamente en el microscopio electrónico de barrido, se pudo comprobar finalmente que el tamaño de grano de la muestra en observación era de aproximadamente 300 nm. Al contar con la información de su composición química correspondiente al TiN esperado y en una relación de Ti sobre N muy aproximada de 1:1, además del patrón de difracción que revelaba una estructura cúbica de la muestra, se pudo comprobar que efectivamente estábamos trabajando con el material deseado. Esto es, nitruro de titanio policristalino puro con estructura fcc.

Posteriormente se realizó la primera adquisición de datos para ser analizados en el equipo EELS Gatan 666, utilizando en primer término, una resolución de 0.3 eV/canal a diferentes tiempos de adquisición. Contando con una apertura posible entre 1 y 5 mm, se decidió utilizar la de 3 mm. El primer paso importante fue la obtención del espectro

preliminar observando un espectro correspondiente al publicado en (Duarte-Möller, 1999).

Una vez contando con el espectro buscado, apoyado con el software propio del equipo, se sustrae la parte de dispersión múltiple del espectro, para su posterior análisis. Del mismo programa se obtienen datos importantes para determinar el espesor de la muestra.

Siendo así, podemos decir que del laboratorio obtuvimos la información requerida para la caracterización de la muestra. Esto es, una imagen de alta resolución y un patrón de difracción de electrones proporcionados por el microscopio electrónico. Además, el análisis químico obtenido por el equipo EDAX que en la figura II.1, lo que se muestra es la rapidez de cambio de la sección eficaz de dispersión respecto a la energía. Este ajuste es necesario para determinar la razón elemental, obteniendo para TiN la razón de 1:1.. Por otra parte, del equipo EELS tenemos el buscado patrón de pérdidas de energía de electrones, así como la información necesaria para el cálculo del espesor de la muestra a analizar. En este caso, TiN.

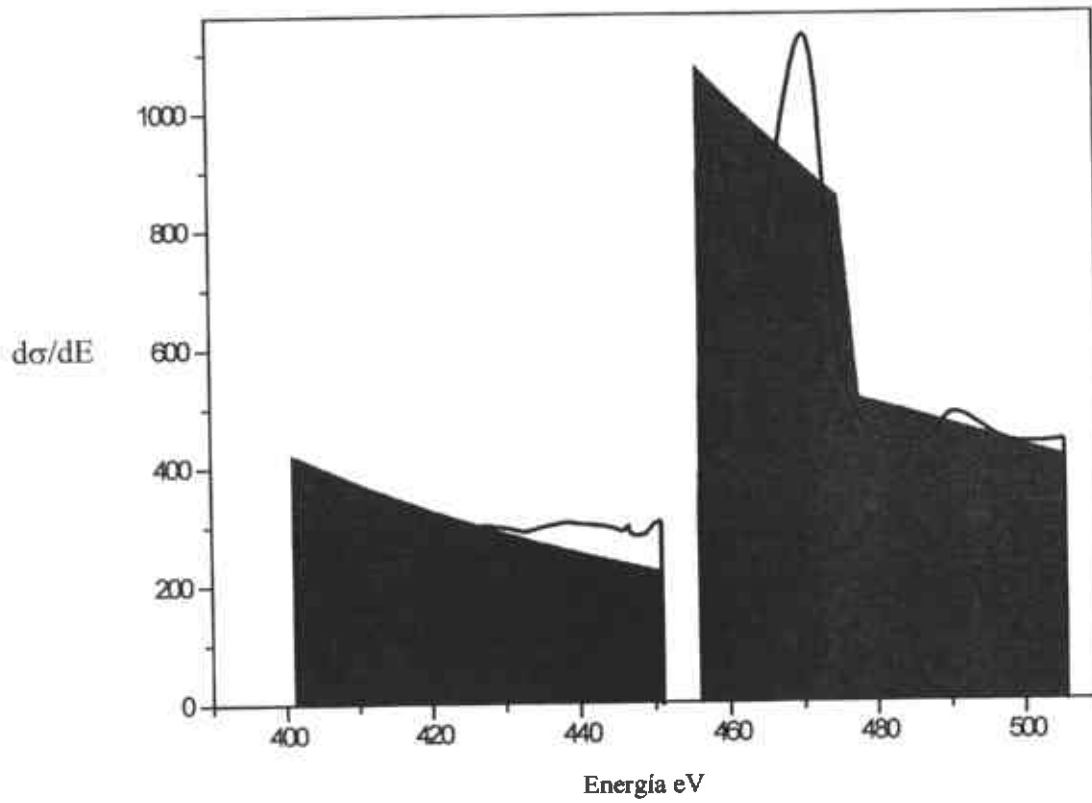
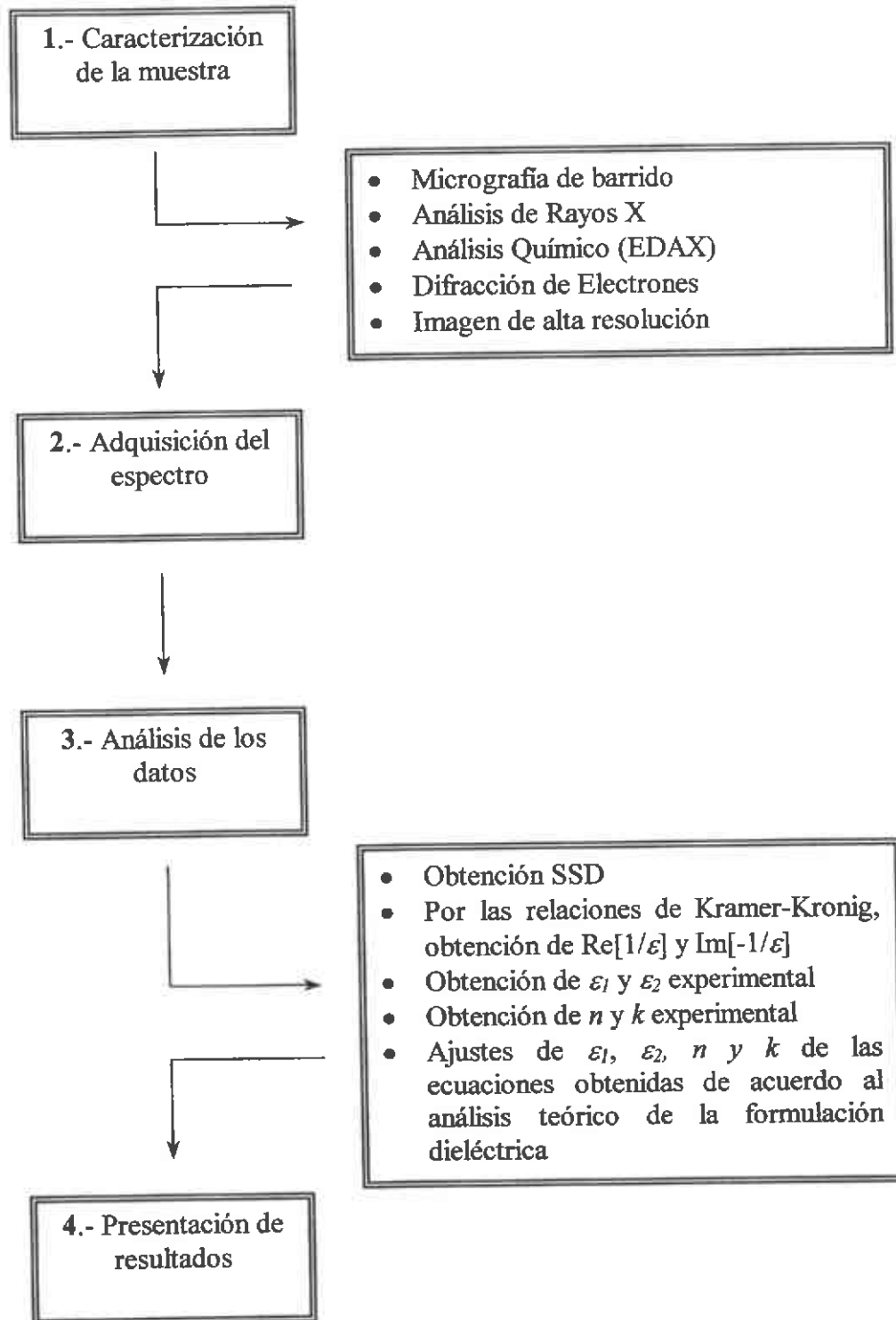


Figura II.1.-La relación $d\sigma/dE$ para cada elemento del sistema.

II. 3.- Diagrama de Flujo.



CAPÍTULO III

Resultados y discusión

III. 1.- Valoración de la muestra.

La figura 1 es una imagen con los electrones secundarios de la superficie de la película de TiN. Como se puede observar, en la parte izquierda de la fotografía, aparecen diferentes capas del sustrato de óxido de silicio (SiO_2) donde fue depositada la película. Por otra parte, el grosor de la película es evidente y de fácil observación, donde además presenta una fractura a lo largo de toda la imagen.



Figura 1.- Micrografía SEM de la superficie de TiN amplificada a 10000x a 15 kV.

También es notoria la textura “granular” donde son apreciables los pequeños cristales del TiN y gracias a la escala presente, se pueden apreciar los tamaños de dichos granos de hasta 50 nm, que fue el tamaño aproximado de la muestra con que se realizó el trabajo.

La figura 2 muestra la imagen de alta resolución tomada con el microscopio electrónico de transmisión. Ahí puede ser observada la zona donde se tomó el espectro de difracción de electrones. Los “canales” claramente visibles en la imagen son las columnas de átomos en el cristal, las que, por su diferente densidad, marcan la imagen con diferentes contrastes.

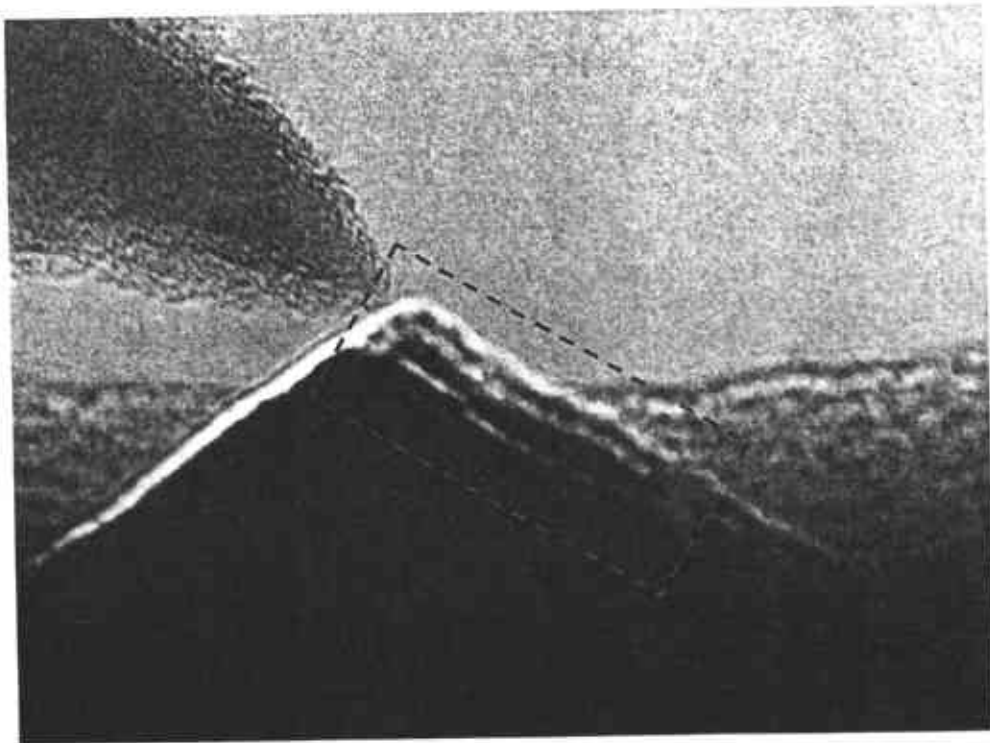


Figura 2.- Imagen de alta resolución tomada con el Microscopio Electrónico de transmisión.

En la figura 3 aparece el Patrón de Difracción de Electrones mostrando una estructura cristalina y con indicios de una celda cúbica. Lo anterior es comparado con la simulación realizada y mostrada en la siguiente figura.



Figura 3.- Patrón de difracción de Electrones de TiN.

La figura 4 es la simulación realizada con el programa Carine para el mismo Patrón de Difracción de Electrones, los parámetros utilizados fueron los mismos con los que se realizó la simulación de la estructura cristalina y que es explicado en la siguiente figura.

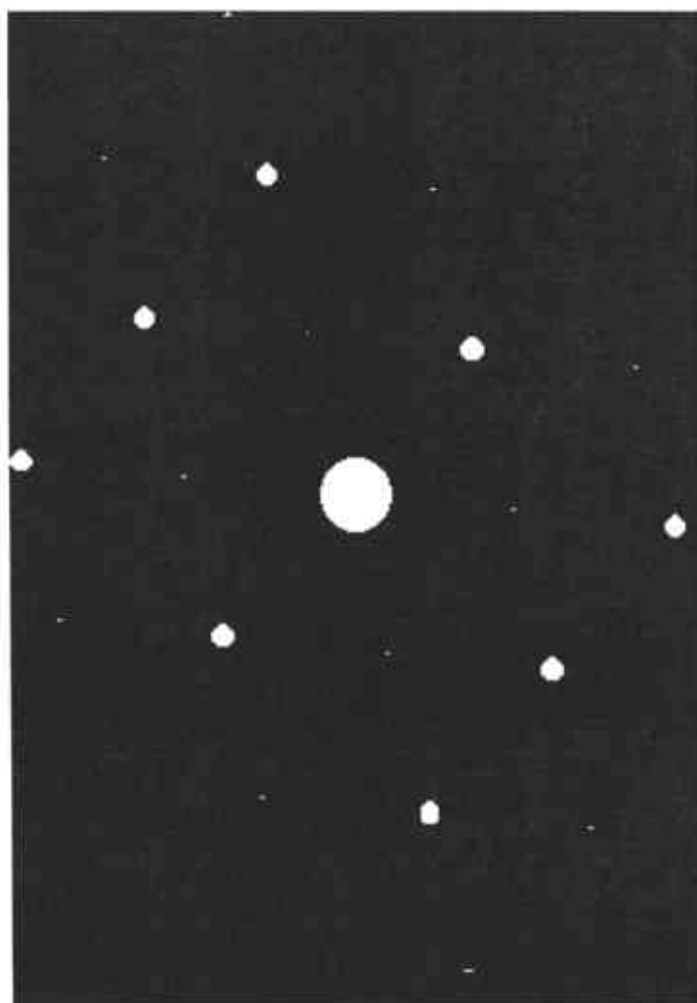


Figura 4.- Patrón de difracción de electrones simulada con el programa Carine.

En la figura 5 se presenta la simulación realizada con el programa Carine, donde simultáneamente se muestran la estructura cúbica centrada en las caras del TiN con sus respectivos radios atómicos estimados para hacer representativo el modelo. Aquí se simuló la estructura basándose en los datos conocidos de simetría del TiN el cual corresponde al grupo puntual 225 ($Fm\bar{3}m$). Las distancias reticulares para la estructura

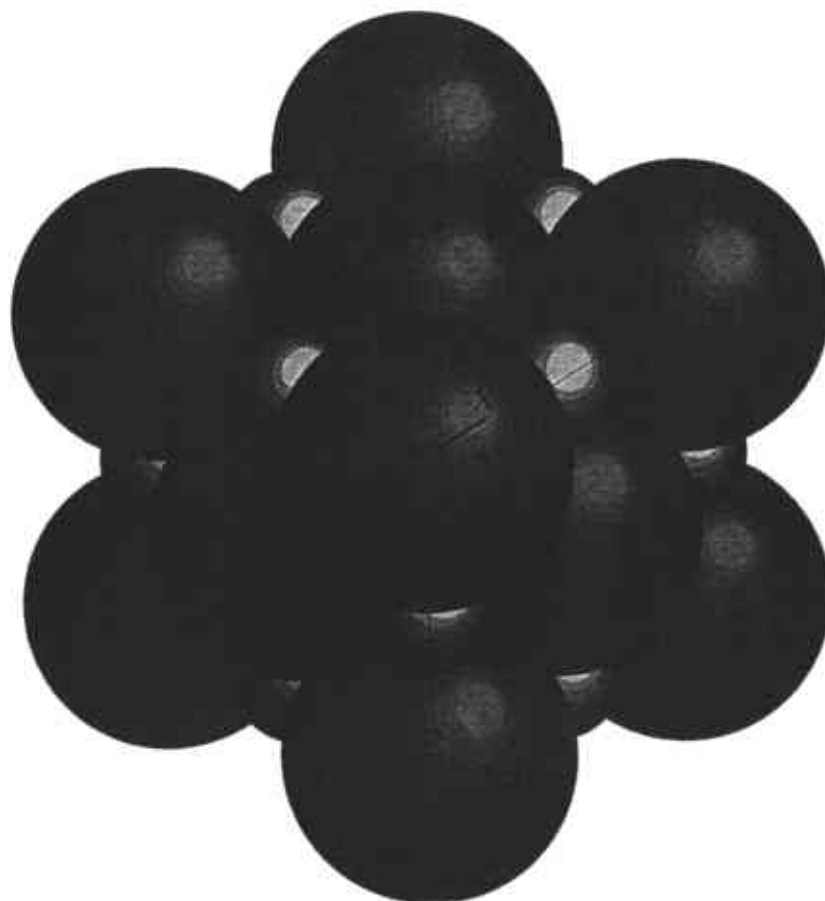


Figura 5.- Estructura cúbica centrada en las caras simulada el programa Carine.

cúbica son: $a=b=c=4.239 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. En la simulación se determinó utilizar el titanio con una oxidación de 3^+ y el nitrógeno con 3^- , por lo cual se calculan los radios atómicos como 0.76 \AA y 1.71 \AA para el Ti y N respectivamente.

La figura 6 muestra el análisis de Difracción de Rayos X experimental, donde fácilmente es comparado con el Patrón de Rayos X simulado (figura 7) con el mismo programa Carine, donde se observa la presencia de los diferentes planos principales de la estructura.

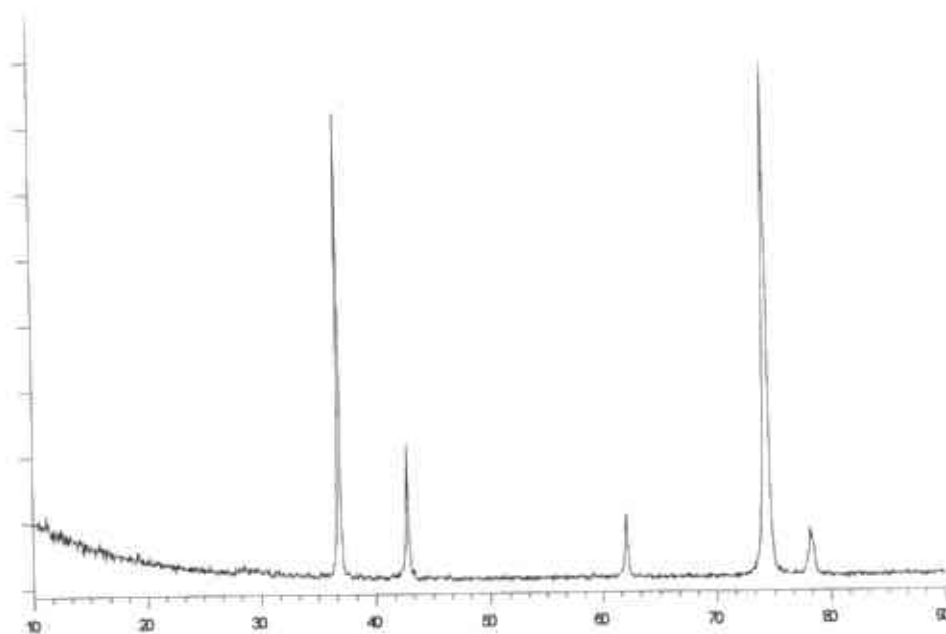


Figura 6.- Análisis de Difracción de Rayos X

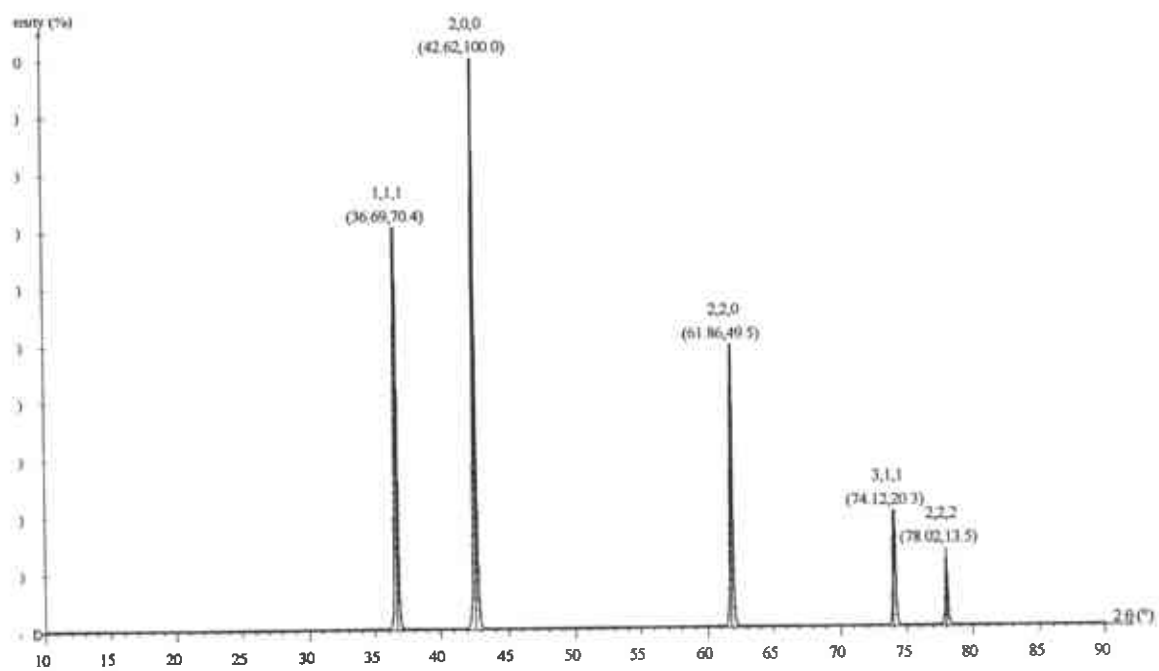


Figura 7.- Análisis de Difracción de Rayos X (Simulación).

III. 2.- Presentación de espectros y ajustes teóricos.

Como ya hemos visto en la sección introductoria, en un espectro EELS se obtiene la distribución de intensidad contra sus diferentes valores de pérdidas de energía.

En la figura 8 se muestra el espectro de EELS en la zona de bajas energías, donde aparece claramente el pico de dispersión inelástica desde casi 0 eV alcanzando un máximo en 26 eV y con una disminución exponencial hasta casi un valor de 0 en 60 eV.

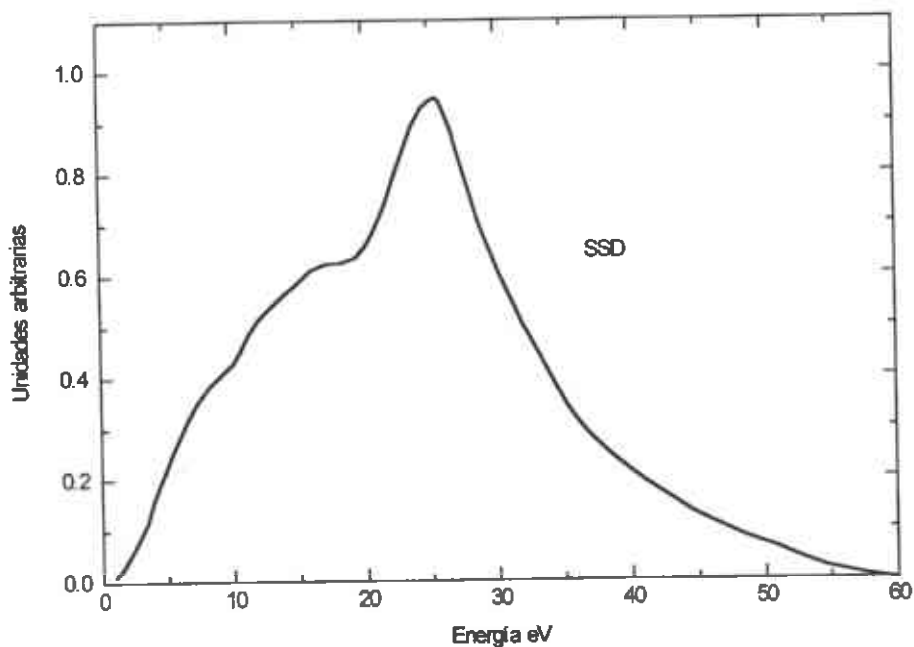


Figura 8.-Espectro EELS.

Sustrayendo la parte del espectro correspondiente a la dispersión múltiple (En Inglés, Multiple Scattering), y debido a la necesidad de considerar aquella parte del espectro de electrones con pérdida de energía y así tener precisamente la función de pérdidas $\text{Im}[\frac{-1}{\epsilon}]$. Esta parte del espectro es conocida como Distribución de Dispersión Múltiple (En Inglés, Single Scattering Distribution. SSD), que son los datos con los cuales se realizó el análisis completo del experimento.

Con la ayuda de las relaciones de Kramer-Kronig, como ya ha sido detallado en capítulos anteriores, obtenemos las ya definidas $\text{Re}[1/\epsilon]$ (Ecuación 13) y $\text{Im}[-1/\epsilon]$ (Ecuación 14) y con ellas se pueden calcular ϵ_1 (Ecuación 16) y ϵ_2 (Ecuación 17).

La figura 9 muestra la parte real de la función dieléctrica ϵ_1 (Ecuación 16) en el rango de 0 a 50 eV. Aquí aparece un máximo en aproximadamente 3 eV con un mínimo claramente visible en un valor de alrededor de 11 eV. Donde dicho máximo y mínimo delimita la zona de dispersión anómala la cual, establece un comportamiento inverso de la función dieléctrica (o análogamente el índice de refracción) con la frecuencia incidente.

Habiendo definido que $\eta^2 = \epsilon$ y que ambas son cantidades complejas, tenemos entonces la expresión para el índice de refracción complejo y la función dieléctrica también compleja (Ecuación 8).

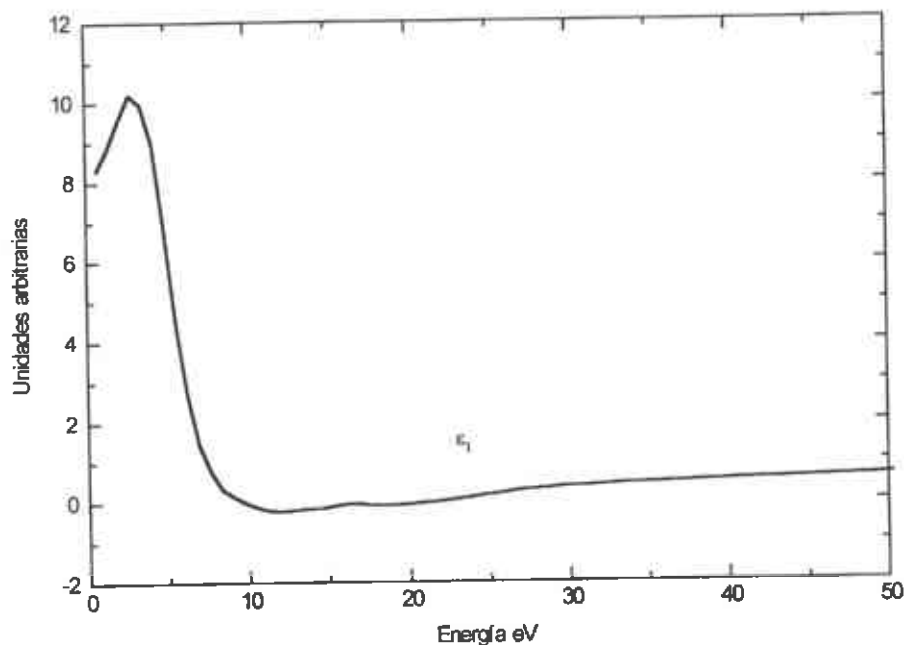


Figura 9.- ϵ_1 calculada a partir del espectro experimental de pérdidas de energía.

Así mismo pudo ser definida la parte real (Ecuación 9) y la imaginaria (Ecuación 10) del índice de refracción tomado del espectro experimental.

Habiendo graficado la distribución de puntos correspondiente a ϵ_1 (figura 9) ϵ_2 (figura 11), así como n (figura 14) y k (figura 15) de los resultados experimentales, logramos ajustar a ellos las curvas teóricas definidas con anterioridad de acuerdo a (Ecuación 6) para ϵ_1 , (Ecuación 7) para ϵ_2 , (Ecuación 11) para n y (Ecuación 12) para k .

Para ello se utilizó en primer instancia, el programa de computadora "ORIGIN". Con el cual se realizó el trabajo en todas las curvas. Sin embargo, debido a la incertidumbre en la veracidad de los resultados, se decidió efectuar el mismo trabajo, apoyado en el programa "GNUPLOT". Esto, para fines de comprobación.

Ambos programas utilizan el algoritmo de Marquardt-Levenberg para la realización de los cálculos, por lo cual se establecieron las mismas condiciones de operación en cada uno de ellos. Por ejemplo, la tolerancia en el cálculo del error dentro del proceso con el que el programa automáticamente detiene las iteraciones del ajuste. Esto es, cuando la diferencia entre la χ^2 de las iteraciones sucesivas es menor que la tolerancia, el proceso se detiene. Dicho valor fue establecido como $1 \cdot 10^{-10}$.

Dicho algoritmo se detalla en (W. H. Press, 1992) donde pudo ser observada la necesidad de contar con la primera y segunda derivadas parciales de las ecuaciones a ajustar con respecto de cada una de sus parámetros. Necesidad que es perfectamente satisfecha por nuestras ecuaciones.

Al conocer las ecuaciones de la función dieléctrica como la suma de diferentes términos (entendiendo esto como diferentes transiciones de los electrones en el material), comenzamos por evaluar ϵ_1 seguido de ϵ_2 . Como punto inicial, se determinaron los parámetros de mejor ajuste para un solo término. Se observó aquí un comportamiento muy general; especialmente en lo correspondiente a ϵ_2 , donde el ajuste teórico con un

solo término alcanzó la forma de una parábola invertida. Siendo así, e intuyendo la presencia de más de un término al observar su forma un poco más complicada de las curvas experimentales; es decir, la existencia de un ligero pico más en aproximadamente 17 eV, se incrementó a 2 el número de términos y con ello se obtuvo un mejor ajuste entre ambas curvas (ε_1 y ε_2).

Después de múltiples ensayos pero con justificación sólida en el trabajo de las curvas, se lograron ajustes muy precisos en ambas ε_1 y ε_2 , pero evaluadas cada una de ellas por separado. Lo anterior nos llevó a la conclusión de un posible error en el procedimiento al observar diferencias notables entre los parámetros que satisfacían cada una de las ecuaciones, ya que al conocer el origen de las mismas, sus parámetros deberían ser compatibles para ambas. Siendo así, se decidió realizar el ajuste de cada una de las curvas con su respectiva ecuación.

Finalmente se estableció un valor general para los parámetros de las ecuaciones, promediando los valores obtenidos para cada uno de los mencionados parámetros correspondientes a ε_1 y ε_2 .

Dichos resultados son mostrados en la siguiente tabla:

Parámetros ajustados	ϵ_1		ϵ_2		Promedio	
ω_{p1}	12.9485	+/-0.7418	12.8611	+/-0.7420	12.9048	+/-0.7419
ω_2	5.9223	+/-0.0604	5.9182	+/-0.0623	5.92025	+/-0.0614
Γ_1	4.2921	+/-0.2544	4.2132	+/-0.2565	4.25265	+/-0.2555
ω_{p2}	23.7165	+/-0.7875	23.4	+/-0.8022	23.55825	+/-0.7949
ω_2	12.722	+/-0.5353	12.6804	+/-0.5283	12.7012	+/-0.5318
Γ_2	18.2873	+/-0.9063	17.7478	+/-0.9360	18.01755	+/-0.9212
varianza residual	0.0168		0.0195		0.01815	

Con dicho promedio, se corroboró la confiabilidad de los resultados al graficar nuevamente cada una de las funciones obtenidas y observar una diferencia mínima con los ajustes originales.

De esta manera fue posible establecer las diferentes ecuaciones para la función dieléctrica compleja y el índice de refracción utilizando sólo un valor para cada uno de los parámetros encontrados los cuales son listados a continuación:

$$\omega_p = 3.1941 \times 10^{15}$$

$$\omega_{o1} = 1.4509 \times 10^{15}$$

$$\Gamma_1 = 1.0729 \times 10^{15}$$

$$\omega_p = 5.8128 \times 10^{15}$$

$$\omega_{o2} = 3.1441 \times 10^{15}$$

$$\Gamma_2 = 4.7381 \times 10^{15}$$

donde,

$$\begin{aligned}\omega_p &= \text{La frecuencia del plasmón} \\ \omega_0 &= \text{La frecuencia de resonancia} \\ \Gamma &= \text{La frecuencia de colisión.}\end{aligned}$$

Para nuestro estudio particular, sólo son significativas las frecuencias de resonancia debido a que son con las que podemos hablar de las zonas de dispersión anómala del material en estudio. Ya que, recordando la parte introductoria del presente trabajo, es ahí en la frecuencia de resonancia donde la curva de la parte real de la función dieléctrica o análogamente del índice de refracción presenta su punto de inflexión o hablando de las partes imaginarias de ambas funciones, es ahí en la frecuencia de resonancia donde las curvas presentan picos máximos, que traducidos a su significado físico, son los puntos de absorción máxima de energía.

En la figura 10 se incluye el ajuste teórico realizado a la curva experimental, basándose en la ecuación correspondiente para la parte real de la función dieléctrica (Ecuación 6) y aquí, específicamente su parte real. De dicho ajuste, se observó un muy buen acercamiento a los puntos de inflexión de la curva. Debido a que dichos puntos de inflexión corresponden a los valores de energía donde el material presenta una cierta frecuencia de resonancia, esto fue de vital importancia al empatar los mismos parámetros encontrados con las siguientes curvas que fueron ajustadas y discutidas posteriormente.

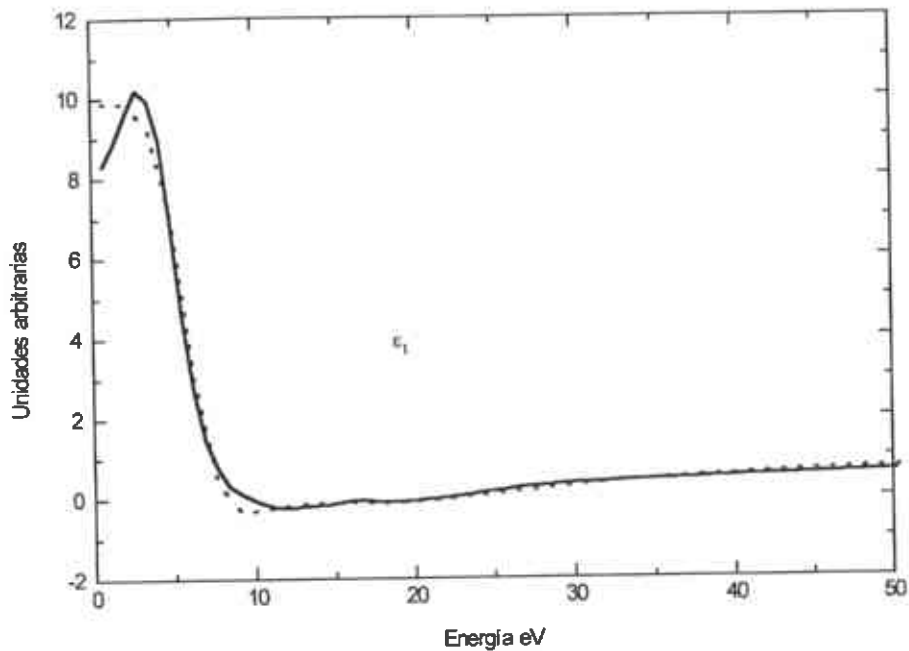


Figura 10.- Ajuste teórico de la función ϵ_1 (línea punteada) y la respectiva ϵ_1 extraída del experimento (línea continua).

La figura 11 corresponde entonces a la parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ_2 (Ecuación 17) tomada de acuerdo al procedimiento experimental realizado.

En la figura 12 aparece el ajuste teórico realizado de igual manera de cómo lo fue para ϵ_1 utilizando la ecuación (Ecuación 7). Aquí podemos observar una similitud mucho mayor entre ambas curvas (Teórica y experimental), donde es evidente que las frecuencias de resonancia indicadas para este material en la zona del espectro seleccionado son, de acuerdo a lo esperado, aquellas donde la función es un máximo. Correspondiendo así a los valores de frecuencia o energía donde el material presenta una absorción máxima y

correspondiendo a los valores esperados de los puntos de inflexión observados en la curva de la parte real de la función dieléctrica.

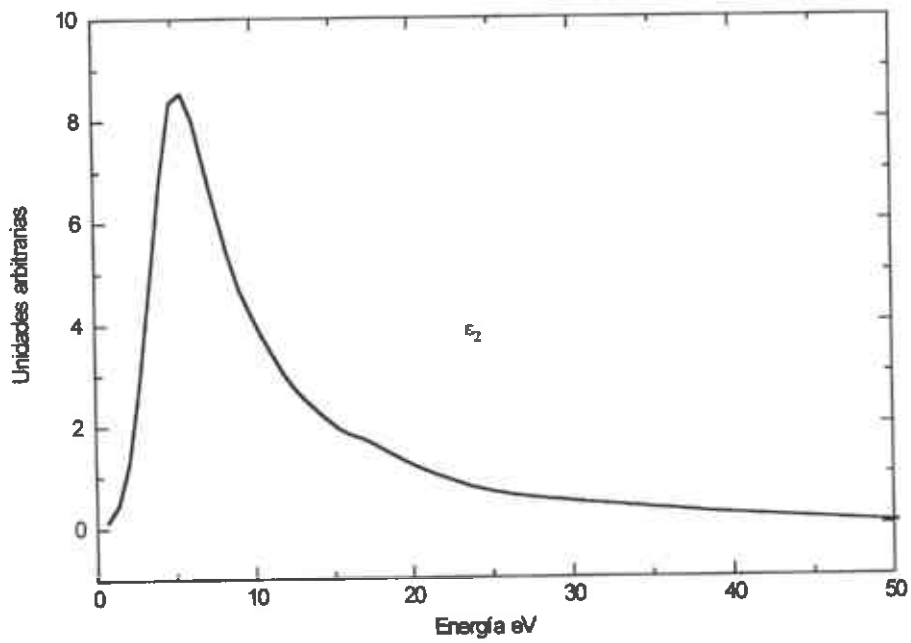


Figura 11.- ϵ_2 calculada a partir del espectro experimental de pérdidas de energía.

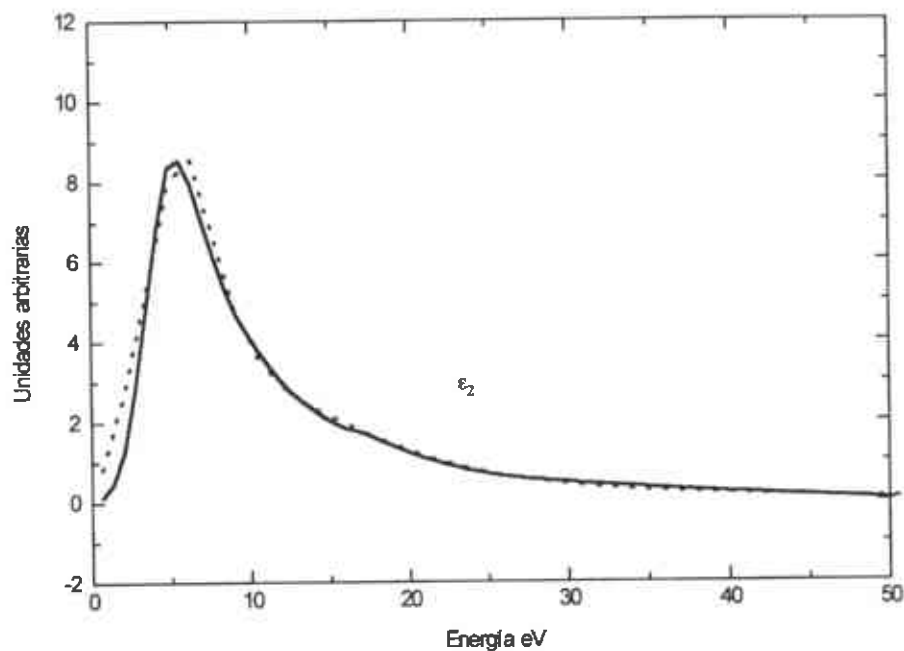


Figura 12.- Ajuste teórico de la función ϵ_2 (línea punteada) y la respectiva ϵ_1 extraída del experimento (línea continua).

Así entonces, podemos observar el comparativo de la figura 13 entre las correspondientes curvas teórica (Ecuación 14) y experimental (Ecuación 15) de la función de pérdidas de energía. Es claro entonces la similitud, recordando que la función de pérdidas de energía tomada del espectro, fue analizada de acuerdo a las relaciones de Kramer-Kronig para de ahí obtener los puntos correspondientes para la función dieléctrica compleja y que, de los ajustes teóricos realizados a sus respectivas partes real e imaginaria de la función dieléctrica, se pudo regresar nuevamente a establecer una

ecuación general correspondiente a la función de pérdidas de energía ($\text{Im}[-1/\epsilon]$) y que es mostrada comparativamente con la misma experimental.

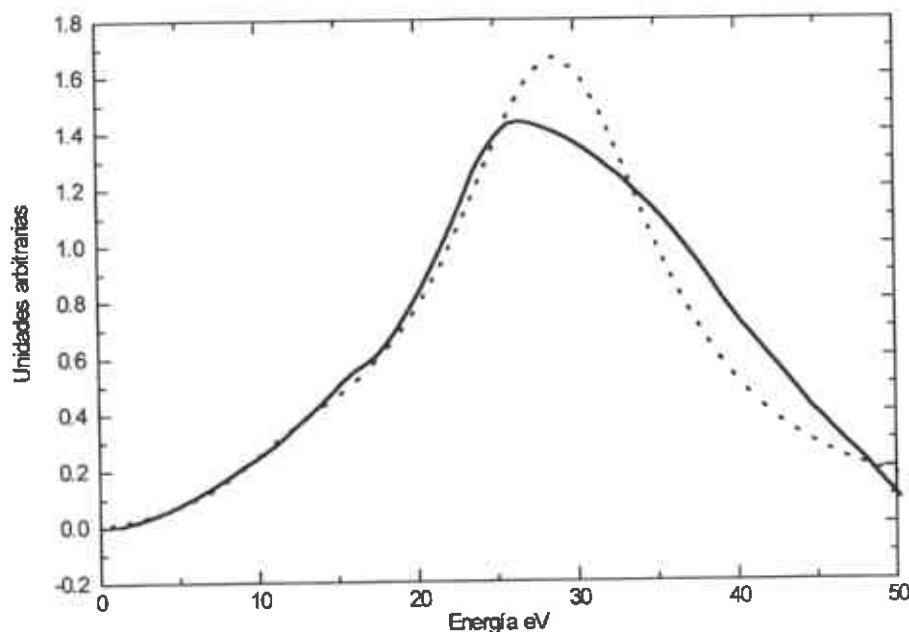


Figura 13.- Función de pérdida de energía obtenida analíticamente (línea punteada) y la calculada a partir del espectro experimental (línea continua).

Una vez contando con las ecuaciones que determinaban la función dieléctrica, se realizó el mismo procedimiento para el índice de refracción, donde se utilizaron los mismos valores encontradas en las anteriores ecuaciones. Afortunadamente, el cumplimiento de las ecuaciones propuestas para el índice de refracción con respecto a los datos arrojados por el experimento, fue significativamente bueno.

Con las curvas teóricas y los gráficos experimentales podemos observar el comportamiento del índice de refracción a través de un rango apreciable de frecuencias (no solo en el visible), donde es evidente la presencia de diversas zonas de resonancia donde el comportamiento de la onda incidente al interactuar con el material es interesante.

Como se habló anteriormente, el fenómeno por el cual el índice de refracción no es constante, es conocido como dispersión. Cuando un material es sometido a una onda electromagnética, su distribución interna de carga se distorsiona bajo su influencia generando así momentos eléctricos dipolares (Hecht-Zajac, 1998).

La relación existente entre el momento dipolar, la densidad de cargas y el desplazamiento, llevan a una expresión para el índice de refracción como función de la frecuencia como ha sido explicado en el Capítulo I.3 (Ecuaciones 11 y 12).

De aquí, podemos analizar la contribución de la frecuencia natural de oscilación de los electrones con el índice de refracción.

Cuando $\omega \ll \omega_0$, el índice de refracción es prácticamente constante, pero conforme se acerca el valor de ω a ω_0 , el índice de refracción aumenta a su vez y esto es lo que se conoce como dispersión normal. Esto puede ser observado claramente si permitimos el

paso de un haz de luz visible por un prisma de vidrio. Pero cuando ω se aproxima suficientemente a ω_0 , las oscilaciones de los electrones comienzan a resonar, sus amplitudes aumentan marcadamente y esto es acompañado por un amortiguamiento y por lo tanto por una fuerte absorción de energía de la onda incidente que es disipada en todas direcciones como energía térmica (Hecht-Zajac, 1998).

Cuando comienza la resonancia, el efecto del índice de refracción es inverso debido a la absorción de energía presente y ahora su variación es inversa a la frecuencia; esto es,

$$\frac{dn}{d\omega} < 0.$$

A este efecto se le denomina como dispersión anómala. El índice de refracción alcanza entonces un valor mínimo para esa zona donde comienza a aumentar nuevamente su valor de manera proporcional a la frecuencia iniciando así una situación de dispersión normal.

El punto en el cual $\frac{dn}{d\omega}$ es máximo, es precisamente cuando la frecuencia incidente es igual a la frecuencia de resonancia (o una de ellas) del material. Ahí el proceso de absorción es máximo y se observa en la parte imaginaria del índice de refracción complejo (k) denominándose a su vez como índice de absorción (Bube, 1992).

En nuestro experimento, podemos comparar las curvas obtenidas donde al graficar n y k , se observa que los picos máximos del índice de absorción corresponden a los puntos de

n donde $\frac{dn}{d\omega}$ es máximo, y se puede observar en la figura 14 que corresponde al comparativo entre la parte real del índice de refracción tomado del experimento (Ecuación 9) y el ajuste teórico realizado de acuerdo a (ecuación 11), donde, primeramente, es importante hacer notar la similitud entre la parte real de la función dieléctrica y ésta, la del índice de refracción. Esto es debido a que la diferencia numérica entre ϵ_1 y ϵ_2 es bastante notoria y con ello, al establecer la relación $n^2 = \epsilon$, el valor de ϵ_1 es predominante, pudiendo decir que $[\text{Re}[n]]^2 \approx \epsilon_1$. Y se puede observar que es sumamente aceptable, recordando que nuevamente se utilizaron los mismos parámetros encontrados para los ajustes de la función dieléctrica, pero utilizando su respectiva función para el índice de refracción. De ésta es importante hacer notar que presenta casi la totalidad del espectro una situación de dispersión anómala ($\frac{dn}{d\omega} < 0$). Aunque pareciera ser una situación muy complicada, es explicable si consideramos el espectro de la parte imaginaria del índice de refracción el cual es mostrado y discutido en la figura 15. Por el momento es importante enfatizar que en la región visible del espectro electromagnético, que corresponde entre 1.6 y 3.2 eV (Hecht-Zajac,1998), presenta un índice de refracción con tendencia normal y en un valor casi constante de aproximadamente 3.

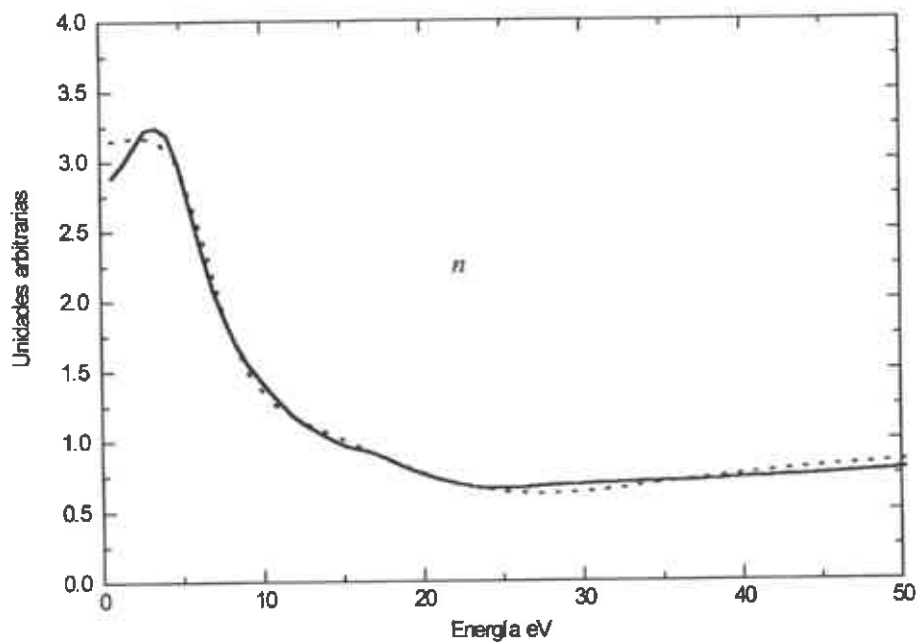


Figura 14.- Ajuste teórico de la parte real del índice de refracción (línea punteada) y el obtenido del experimento (línea continua).

Continuando entonces con el comportamiento de la parte Real e Imaginaria del índice de refracción con respecto a la energía incidente, donde encontramos del experimento diferentes *picos* de absorción predominante.

Los valores de dichos picos fueron determinados de acuerdo a los parámetros encontrados en la realización de los cálculos del ajuste de las curvas teóricas con las experimentales. Observamos entonces la figura 15 que corresponde al comparativo nuevamente entre las curvas teóricas y experimental obtenidas de la parte imaginaria del

índice de refracción complejo. De aquí como se explico anteriormente, debido a la diferencia entre ε_1 y ε_2 nuevamente, la función para la parte imaginaria del índice de refracción es prácticamente $[\text{Im}[n]]^2 \approx \varepsilon_2$ y de ahí su similitud en forma con ε_2 . Así entonces, es observable como los 2 picos o máximos de la curva que corresponden a las energías o frecuencias características o de resonancia, son precisamente los puntos de inflexión de la parte real de la curva del índice de refracción.

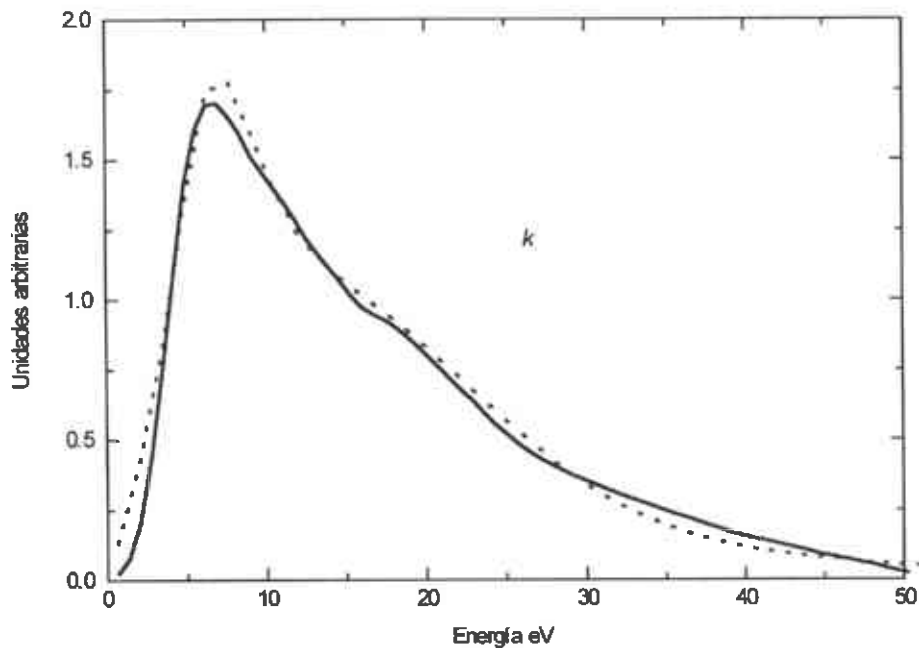


Figura 15.- Ajuste teórico de la parte imaginaria del índice de refracción (línea punteada) y el obtenido del experimento (línea continua).

Así entonces, es conveniente mencionar los valores de energía críticos encontrados como característica plena del TiN y correspondientes a 5.92 y 12.7 eV aproximadamente como los más importantes observados.

Dichos valores, como ha sido ya explicado, corresponden a los puntos de pendiente máxima negativa $\frac{dn}{d\omega} < 0$ de la curva para la parte real del índice de refracción. Significando entonces que ahí están presentes las frecuencias de resonancia del TiN para un rango de desde el visible hasta una amplia zona en el ultravioleta.

De los valores de energía de resonancia encontrados, deducimos las frecuencias características buscadas:

$$\omega_1 = 1.45 \times 10^{15} \text{ Hz.}$$

$$\omega_2 = 3.14 \times 10^{15} \text{ Hz.}$$

Como parte importante en el desarrollo de nuestro trabajo, fue la similitud de resultados con los reportados por (J. Pfüger, 1984).

Uno de los aspectos sobresalientes es el punto coincidente de las curvas ϵ_1 y ϵ_2 en una zona (o valor de energía) muy similar a la reportada en dicho artículo y es mostrado en la figura 16.

Además, es evidente el dato reportado en lo referente al valor de energía a la cual presenta su máximo la función de pérdidas de energía.

Las diferencias en escala son debidas al equipo utilizado, así como algunos parámetros de operación como resolución o energía incidente, además de las naturales diferencias en ambas muestras, ya que el espesor juega un papel esencial en la medición de los resultados.

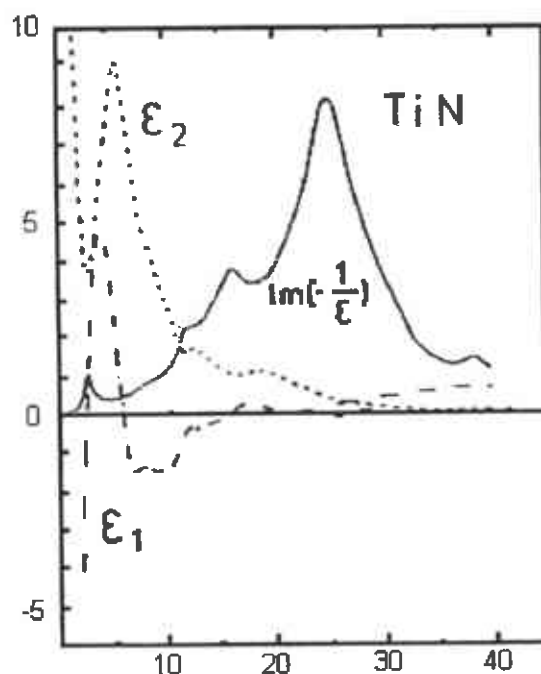
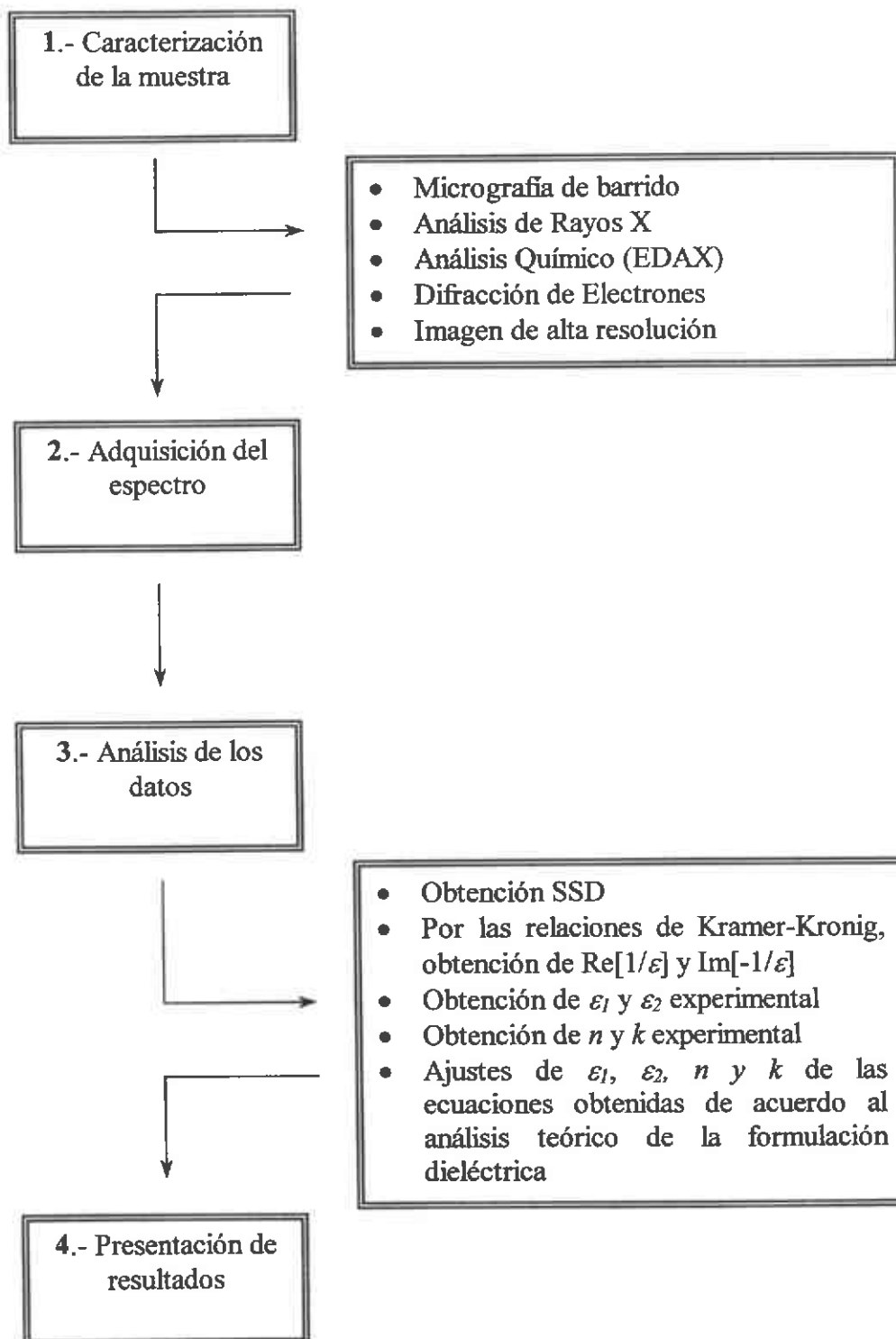


Figura 16.- Resumen de resultados reportados por (J. Pflüger, 1984).

III. 3.- Resumen de Resultados



Primeramente se realizó la caracterización esencial del material. Esto es, la comprobación de la presencia de titanio y nitrógeno puros en el compuesto del nitruro de titanio (TiN).

Por medio de Microscopía Electrónica de Barrido se observó su composición química, cuantitativa y cualitativamente, así como la textura de la superficie de la película delgada del TiN.

El análisis de Difracción de Rayos X reveló, en comparación con una simulación realizada, la estructura cúbica esperada y con ello tener ya la seguridad de contar con el material esperado.

Se realizó el análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión localizando así una zona apropiada para su evaluación. Esto es, se seleccionó una parte de la muestra con estructura cristalina apoyados por el Patrón de Difracción de Electrones encontrado y comparado a su vez con la simulación previamente realizada. De aquí, se obtuvo una imagen de alta resolución para tener una mejor apreciación de la formación atómica del cristal. La composición química también otorgada por el equipo EDAX como accesorio del Microscopio Electrónico de Transmisión, revelaba la presencia del material deseado.

Posteriormente, se realizó la adquisición de datos para el Espectro de Pérdidas de Energía de Electrones dedicándose a trabajar sólo con la zona de bajas energías.

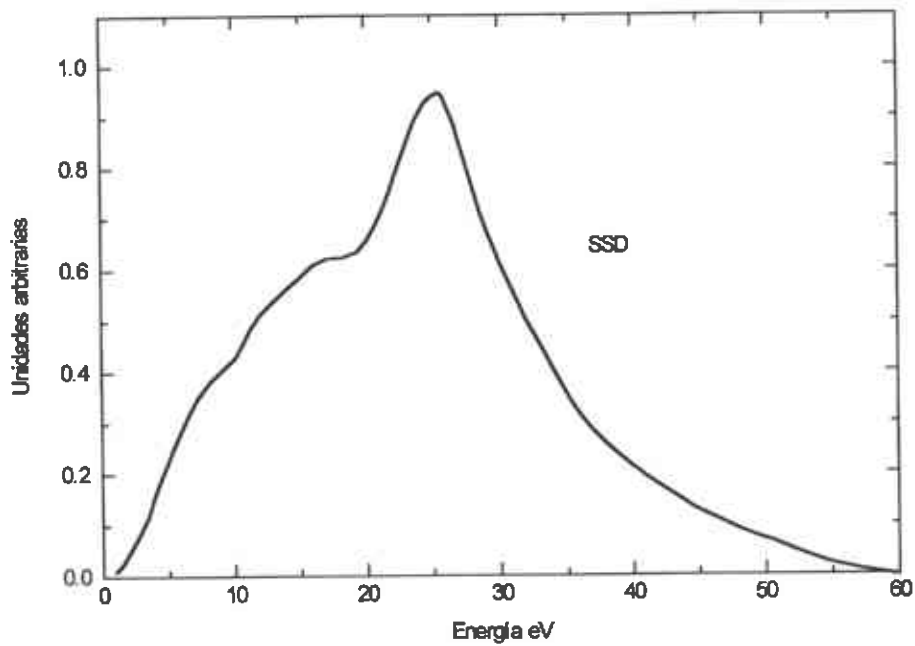


Figura IV- 1

Del espectro de EELS y eliminando las dispersiones múltiples, se obtiene lo que se conoce como Single Scattering Distribution (SSD) mostrado en la figura IV-1.

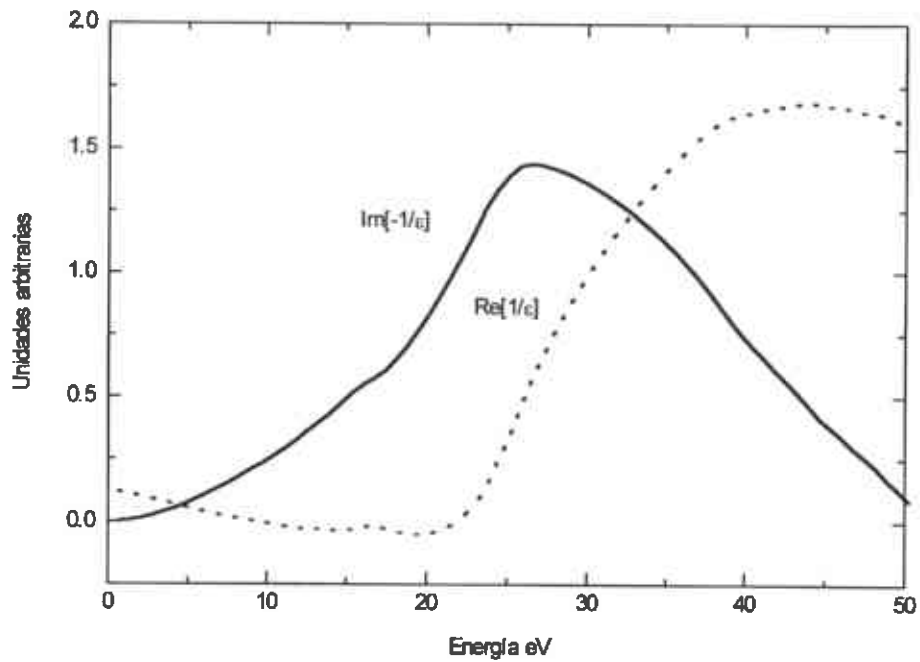


Figura IV- 2

La serie de puntos mostrada es procesada de acuerdo a las relaciones de Kramer-Kronig de donde se obtienen las partes real e imaginarias del inverso de la función dieléctrica y es mostrado en la figura IV-2.

La línea punteada es $\text{Re}[1/\epsilon]$ y la línea continua es $\text{Im}[-1/\epsilon]$.

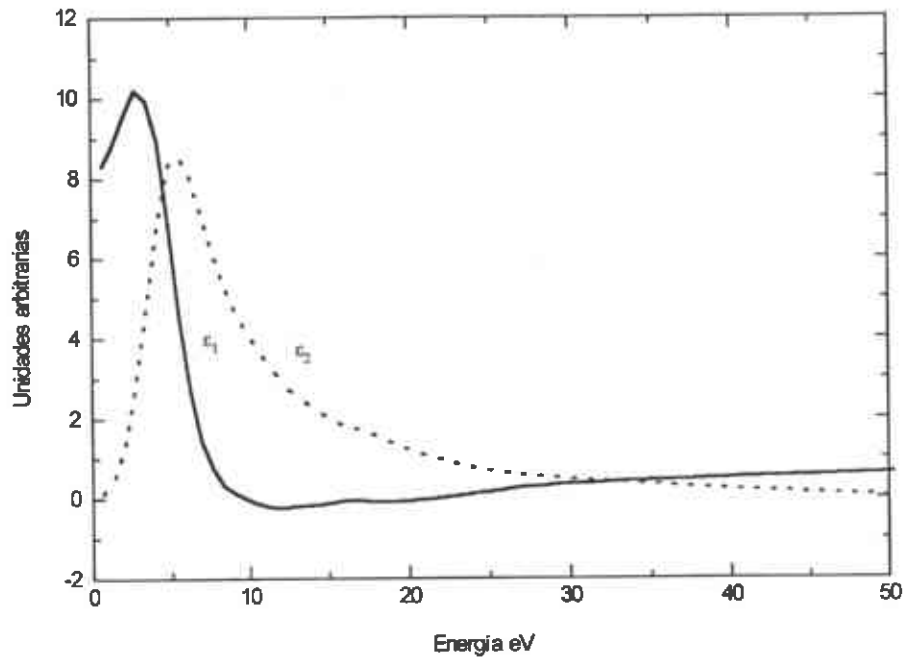


Figura IV- 3

Ya contando con la parte real e imaginaria del inverso de la función dieléctrica, fácilmente se obtienen ε_1 y ε_2 mediante las ecuaciones (16) y (17) respectivamente.

$$\operatorname{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon}\right] = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (16) \quad \text{y} \quad \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon}\right] = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (17)$$

ε_1 aparece en la figura IV-3 como la línea continua y ε_2 como la línea punteada.

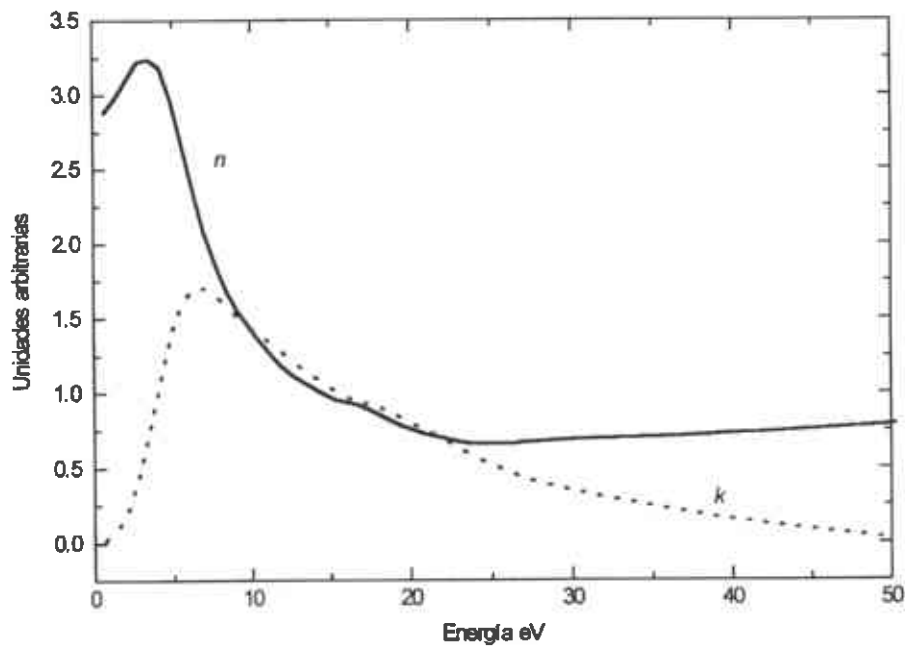


Figura IV- 4

Conociendo entonces la relación matemática entre el índice de refracción y la función dieléctrica, obtenemos mediante las ecuaciones (9) y (10) las respectivas partes real (n) e imaginaria (k) del índice de refracción complejo.

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \epsilon_1 + \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \quad (9) \quad \text{y} \quad k = \sqrt{\frac{-1}{2} \epsilon_1 + \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \quad (10)$$

En la figura IV-4 es mostrado n como la línea continua y k como la línea punteada.

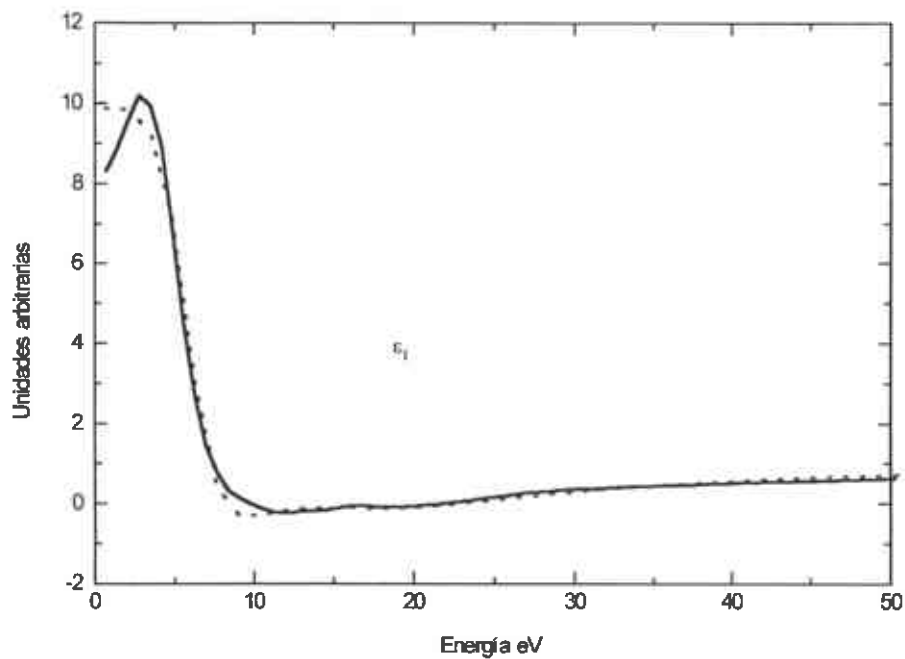


Figura IV- 5

Una vez que se tienen las diferentes curvas de los puntos experimentales, y de acuerdo al análisis previo realizado de acuerdo a la formulación dieléctrica, se establecieron las diferentes ecuaciones que deben corresponder a cada una de las curvas. Para comprobar esto, se realizaron los respectivos ajustes a cada una de las curvas con su correspondiente ecuación analítica.

En la figura IV-5 se muestra la curva experimental de ϵ_1 en línea continua con el ajuste realizado con la ecuación (6) (línea punteada) donde se consideraron 2 términos en la

suma.

$$\epsilon_1 = 1 - \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \quad (6)$$

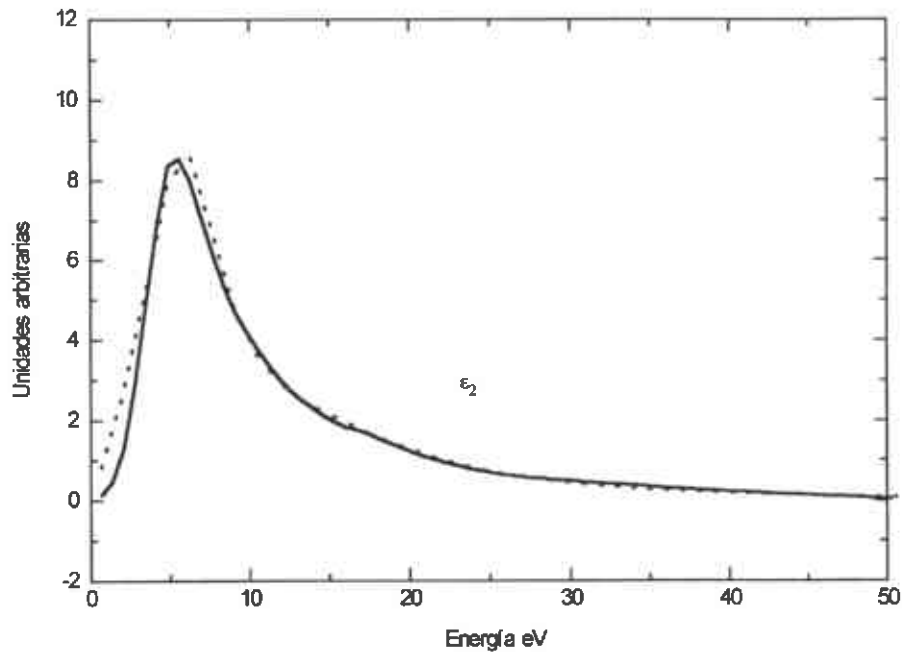


Figura IV- 6

El mismo procedimiento se efectuó para obtener el ajuste entre la curva experimental de ϵ_2 con su respectiva ecuación (7).

$$\epsilon_2 = \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 \Gamma_i \omega}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \quad (7)$$

La línea continua de la figura IV-6 representa los datos experimentales para ϵ_2 y la línea punteada el ajuste de la ecuación (7).

Cabe mencionar que en ambas curvas y así como el resto de ellas, se utilizaron exactamente los mismos parámetros para comprobar así la veracidad en el proceso y en el arrojó de resultados.

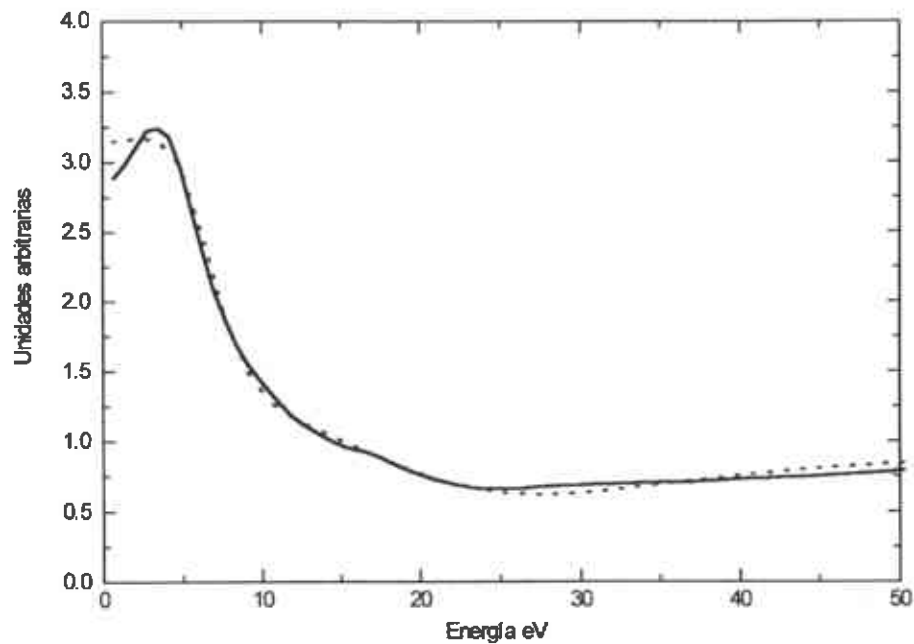


Figura IV- 7

Como ya ha sido mencionado, la parte real del índice de refracción n una vez obtenida mediante la ecuación (9) para los datos experimentales, también fue ajustada la ecuación analítica (11) y de igual manera, utilizando los mismo parámetros que en las anteriores.

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[1 - \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right] + \frac{1}{2} \sqrt{\left[1 - \sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]^2 + \left[\sum_{i=1} \frac{\omega_{pi}^2 \Gamma_i \omega}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]^2}} \quad (11)$$

En la figura IV-7, aparece la parte experimental en línea continua y la analítica en línea punteada.

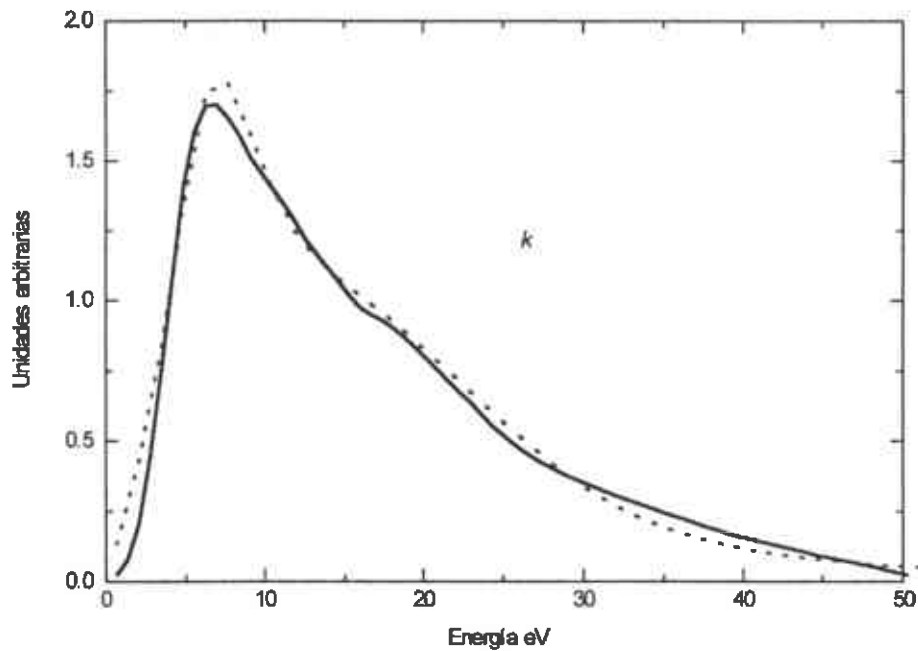


Figura IV- 8

Del mismo modo, se ajustó la ecuación (12) a la parte imaginaria del índice de refracción k obtenida previamente mediante la ecuación (10).

$$k = \sqrt{-\frac{1}{2} \left[1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]} + \frac{1}{2} \sqrt{\left[1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\omega_{pi}^2 (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\omega_{pi}^2 \Gamma_i \omega}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right]^2} \quad (12)$$

La línea continua de la figura IV-8 es la curva experimental y la línea punteada la función analítica.

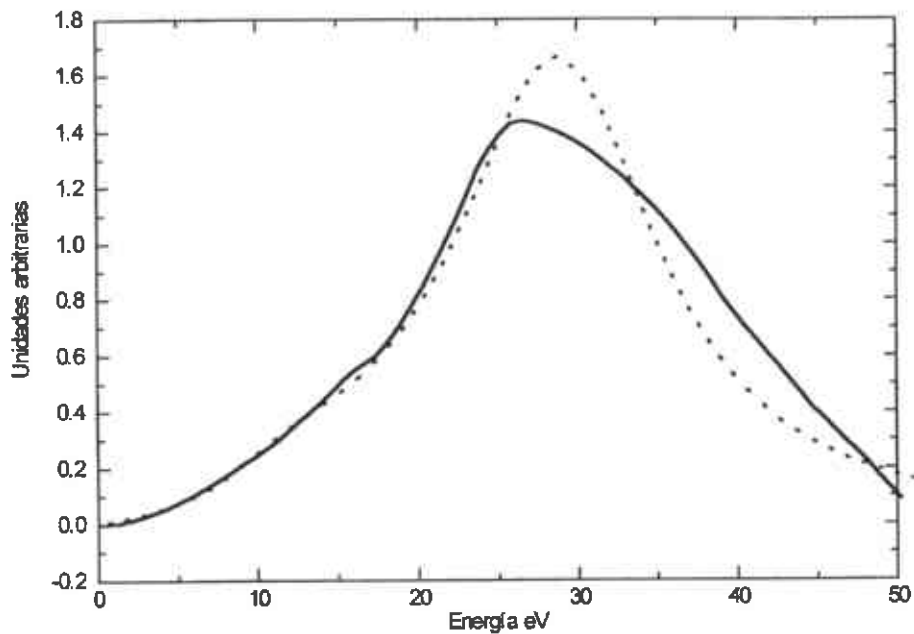


Figura IV- 9

La línea continua del la figura IV-9 es la ya discutida función de pérdidas obtenida mediante las relaciones de Kramer-Kronig a la que, regresando en el método de los ajustes, se utilizaron las ecuaciones (6) y (7) en la ecuación (14) para así contar con una función analítica también para la función de pérdidas y ajustada con los mismos parámetros utilizados en todas las anteriores, mostrada aquí en línea punteada.

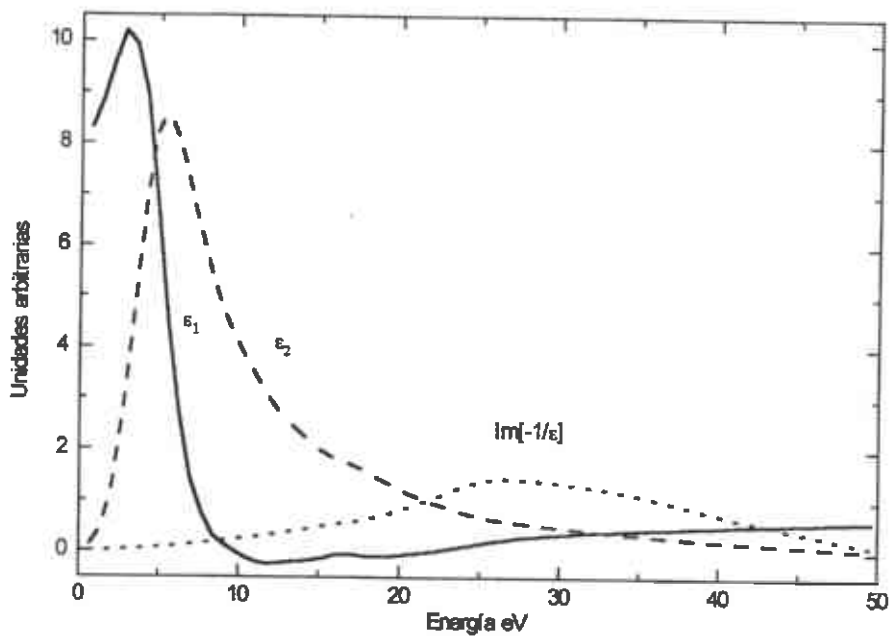


Figura IV- 10

En esta figura IV-10 se muestra un resumen de ϵ_1 , ϵ_2 y $\text{Im}[-1/\epsilon]$ de los resultados experimentales en línea continua, línea punteada grande y línea punteada fina, respectivamente.

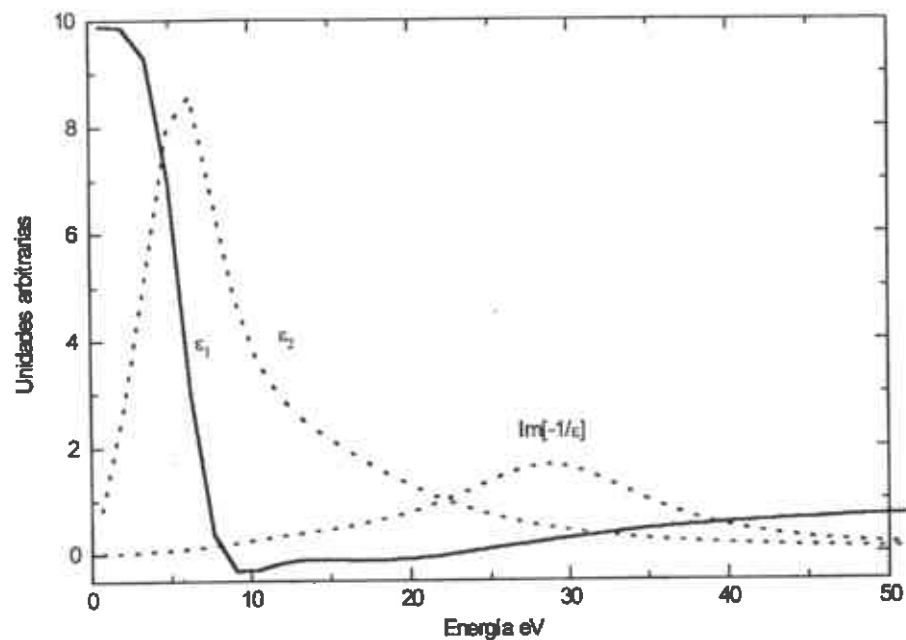


Figura IV- 11

En la figura IV-11 aparecen en línea continua, línea punteada grande y línea punteada fina ϵ_1 , ϵ_2 y $\text{Im}[-1/\epsilon]$ respectivamente para los análisis de los ajustes de las ecuaciones antes mencionadas.

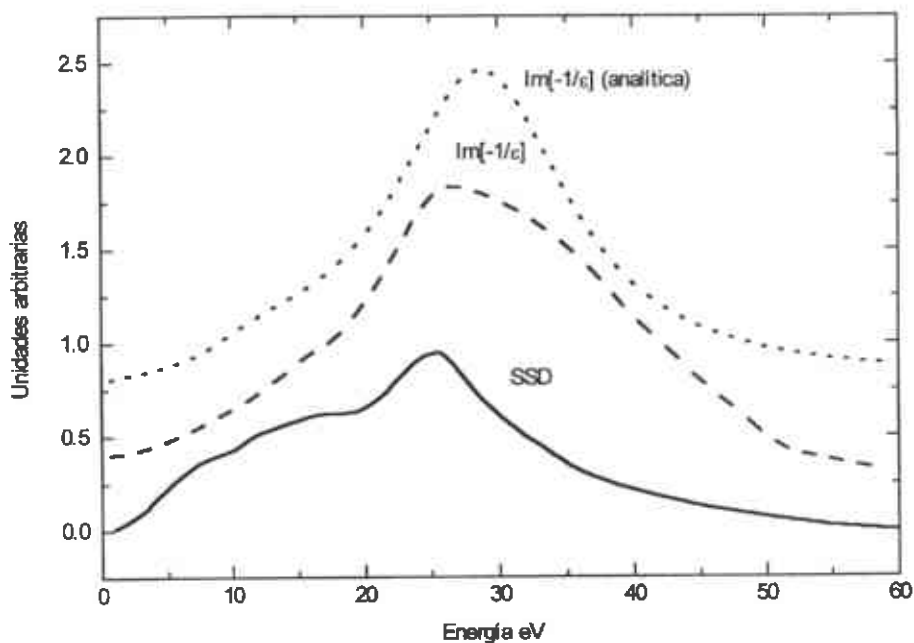


Figura IV- 12

Finalmente, aparece el resumen de la función de pérdidas ($\text{Im}[-1/\epsilon]$).

En línea continua aparece el espectro original con el que dio inicio el experimento.

En línea punteada grande la función de pérdidas obtenida mediante las ya mencionadas relaciones de Kramer-Kronig.

En línea punteada fina aparece la función de pérdidas mediante el proceso analítico del ajuste de las ecuaciones planteadas.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones encontradas en el desarrollo de este trabajo son:

1.- La obtención del Índice de Refracción del material en un rango dentro del espectro electromagnético más allá del visible.

2.- Determinación de las principales frecuencias de resonancia del material dentro del rango de energía mencionado.

3.- Establecimiento de un método efectivo y confiable de trabajo con la posibilidad de generalizarlo a cualquier material que requiera ser caracterizado.

4.- Se encontró una alta sensibilidad en el arrojo de resultados ante parámetros propios del manejo del equipo, como el espesor de la muestra entre otros.

Con ello concluimos que el método para el cálculo de las características dieléctricas por EELS, presenta una cantidad de ventajas, como el análisis de regiones muy pequeñas o la expansión de resultados dentro de un mayor rango en el espectro electromagnético, las cuales están por encima de la desventaja de la sensibilidad del manejo de los parámetros de operación en la confiabilidad de los resultados.

REFERENCIAS

R. Guenther, *Modern Optics*, Duke University, John Wiley and Sons Inc. Capítulo 7
Dispersión, pag. 252, 1990.

Heinz Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer-
Verlag, Berlin Heidelberg New York 1980.

A. J. Garvie, A. J. Craven, *Use of Electron-Energy Loss Near-Edge Fine Structure*,
American Mineralogist, Volume 79, pages 411-425, 1994.

Buechner, *The Dielectric Function of Mica and Quartz Determinated by Electron
Energy Losses*, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8, pages 2781-2787.

Hecht-Zajac, *Óptica*, Addison Wesley Longman, 1998.

R. H. Bube, *Electrons in Solids in Introductory Survey*, Third Edition, Stanford
University Academic Press, 1992.

R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Second
Edition, page 301, 1992.

W. H. Press, *Numerical Recipes in Fortran 77: The art of Scientific Computing*, Cambridge University Press. Capítulo 15.5 Nonlinear Models, pag. 675, 1992.

O. Contreras, A Duarte-Möller, G. A. Hirata, M. Avalos-Borja, *EELS Characterization of TiN Grown by the DC Sputtering Technique*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 105, pages 129-133, 1999.

J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. P. Bohen, *Dielectric Properties of TiC, TiN, VC and VN from 1.5 to 40 eV determined by electron-energy-loss spectroscopy* The American Physical Society Volume 30, Number 3 pages 1155-1163, 1984.