

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE LINBO3

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

M. C. JOSÉ ANTONIO OCÓN ARELLANES

DIRECTORES DE TESIS

DR. JOSÉ GUADALUPE MURILLO RAMÍREZ

DR. MARIO MIKI YOSHIDA

CHIHUAHUA, CHIH.

JULIO 2014

Resumen	ii
Introducción	iv
i. Antecedentes	iv
ii. Justificación del desarrollo de la presente investigación	iv
iii. Aportación de la investigación	v
iv. Hipótesis	v
v. Objetivo general	vi
vi. Objetivos específicos	vi
Capítulo I. Propiedades del LiNbO3	1
1.1. Estructura del LiNbO ₃	1
1.2. Propiedades eléctricas del LiNbO ₃	4
1.3. Propiedades ópticas del LiNbO ₃	5
1.4. Otras propiedades	8
Capítulo II. Desarrollo experimental	11
Capítulo III. Resultados	16
4.1 Propiedades estructurales	16
4.1.1 Películas depositadas en sustratos de silicio	16
4.1.2 Películas depositadas en sustratos de zafiro	
4.2 Propiedades ópticas	
4.2.1 Películas depositadas en sustratos de silicio	
4.2.2 Películas depositadas en sustratos de zafiro	32
4.3. Discusión	
Conclusiones	41
Bibliografía	43
Índice de figuras	45
Índice de tablas	48

Índice

Resumen

En este trabajo de investigación se desarrolló la síntesis y la caracterización microestructural y óptica de películas delgadas de LiNbO₃ depositadas por el método de depósito de vapor químico asistido por aerosol (AACVD) en sustratos planos de silicio (0 0 1) y de zafiro (1 1 $\overline{2}$ 0). Se dedujo una temperatura óptima del sustrato de 653 K para obtener películas con alta uniformidad y un espesor típico de alrededor de unos cientos de nanómetros. La cristalinidad de las películas depositadas se incrementó notablemente después de efectuar un tratamiento térmico de 5 horas a una temperatura de 900 K.

Las películas delgadas depositadas resultaron ser policristalinas con alta calidad óptica debido a su alta trasparencia y nula dispersión de luz, así como baja rugosidad superficial (~10 nm). Las propiedades ópticas de las películas preparadas fueron fuertemente dependientes del tipo de sustrato utilizado en su depósito, tal y como se dedujo de las mediciones de reflectancia óptica que se les practico. En el caso de las películas sintetizadas sobre sustratos de zafiro, en muestras representativas, se encontró un corrimiento del borde de absorción hacia energías más altas (corrimiento al azul) con respecto a los valores reportados para cristales de LiNbO₃ en bulto. Como consecuencia de ello en dos de estas muestras representativas se obtuvieron altos valores de la brecha de energías prohibidas (band gap energy) 4.65 ± 0.02 eV y 4.82 ± 0.02 eV respectivamente. No se encontró una relación entre la magnitud de la brecha de energías prohibidas y la presencia de deformaciones en las películas. Esta alta magnitud de la brecha de energías prohibidas que se encontró en las películas, se cree tiene su origen en su naturaleza intrínseca policristalina y en la existencia de fases amorfas reconocidas de la caracterización estructural, que determina la presencia de defectos estructurales. Como se sabe, estos defectos pueden contribuir al incremento de la concentración de portadores de carga libre que inducen un corrimiento al azul en el borde de absorción y a su vez un incremento en la magnitud de la brecha de energías prohibidas tal y como lo describe el efecto Burstein-Moss.

Los resultados encontrados en este trabajo de investigación son importantes y pueden ser de gran utilidad en el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos que trabajen en el rango ultravioleta (UV) del espectro electromagnético.

ii

Abstract

This work reports the synthesis, the microstructural and the optical characterization of LiNbO₃ thin films deposited by the Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition method (AACVD) on flat substrates of silicon (0 0 1) and sapphire (1 1 $\overline{2}$ 0). Optimum substrate temperature of 653 K was deduced to obtain films with high uniformity and a typical thickness of about a few hundred nanometers. The crystallinity of the deposited films was significantly increased after carrying out a thermal treatment of 5 hours at a temperature of 900 K.

Thin films deposited were polycrystalline with high optical quality because of their high transparency, lack of light scattering and low surface roughness (~ 10 nm). The optical properties of the films prepared were strongly dependent on the substrate used in the deposition process, as deduced from the measurements of optical reflectance. In the case of films synthesized on sapphire substrates, in representative samples, a shift of the absorption edge towards higher energies (blue-shift) with respect to the values reported for bulk LiNbO3 crystals was found. As a result, for two representative samples, high values of the band gap energy $(4.65 \pm 0.02 \text{ eV} \text{ and } 4.82 \pm 0.02 \text{ eV})$ were obtained. No relationship between the magnitude of the band gap energy and the presence of strain in the films was found. This high magnitude of the band gap energy found in films, we believe, is originated in its intrinsic polycrystalline nature and in the existence of amorphous phases recognized from its structural characterization, which determines the presence of structural defects. As it is known, these defects may contribute to the increase in the concentration of free charge carriers that induce a blue shift in the absorption edge and as a consequence, an increase in the magnitude of the band gap energy as described in the Burstein-Moss effect.

The findings of this research are important and can be very useful in the development of optoelectronic devices working in the ultraviolet (UV) range of the electromagnetic spectrum.

Introducción

i. Antecedentes

El niobato de litio (LiNbO₃) es un material piezoeléctrico extraordinario que presenta un fuerte comportamiento electro-óptico y altos efectos fotoconductivos conectados a una alta no linealidad óptica. Algunas de estas propiedades del LiNbO₃ han sido utilizadas en una amplia variedad de dispositivos ópticos incluyendo moduladores electro-ópticos, dobladores de frecuencia, multiplexores y guías de ondas ópticas, entre otras aplicaciones de gran interés.

El LiNbO₃ presenta típicamente una gran concentración de defectos intrínsecos y también puede ser impurificado con diferentes elementos químicos. Al controlar los defectos estructurales y el tipo de impurificación es posible obtener un amplio rango de variación en sus propiedades electicas y ópticas. En consecuencia el LiNbO₃ ha sido objeto de una extensa investigación a efecto de controlar sus propiedades eléctricas y ópticas con la finalidad de utilizarlas en alguna aplicación tecnológica específica. Inclusive el LiNbO₃ es uno de los candidatos más sobresalientes para sustituir al silicio en las áreas de optoelectrónica y fotónica en los próximos años.

ii. Justificación del desarrollo de la presente investigación

Las películas delgadas de LiNbO₃ han generado gran interés recientemente, principalmente porque el costo económico de este material no es excesivamente alto y es factible emplearlo en el desarrollo de dispositivos con aplicaciones potenciales en el área de las telecomunicaciones. Por otro lado, el confinamiento esperado de ondas electromagnéticas en películas delgadas es mayor que en monocristales. Esto facilita por ejemplo el desarrollo de moduladores electro-ópticos con un menor voltaje de activación y mayor ancho de banda. Además, el procedimiento de crecimiento de monocristales de LiNbO₃ en bulto es más complejo que el requerido para sintetizar películas delgadas del mismo material. El crecimiento de monocristales en bulto por métodos como por ejemplo el de Czochralski, requieren altas temperaturas (por encima de los 1300 K), mientras que la síntesis de películas por los métodos más conocidos requiere temperaturas en el intervalo de los 600 – 800 K. Esto representa una ventaja importante de las películas sobre las muestras en bulto. Además, los monocristales en bulto son crecidos a partir de fundiciones congruentes no estequiométricas que pueden resultar en cristales con variabilidad en su composición. De esto se desprende la necesidad de desarrollar nuevos métodos de crecimiento a baja temperatura de películas delgadas que permitan controlar su estequiometría.

iii. Aportación de la investigación

Generación de conocimiento sobre la metodología de CVDAA para el crecimiento de películas delgadas de LiNbO₃ sobre sustratos de silicio y de zafiro.

Caracterización completa de las propiedades ópticas de películas delgadas de LiNbO₃ depositadas sobre sustratos de silicio y de zafiro. Medición de propiedades de reflectancia y trasmitancia óptica, índice de refracción, coeficiente de extinción, coeficiente de absorción y magnitud del band gap o brecha de energías prohibidas.

Obtención de las relaciones de dispersión (relación tipo Sellmeier del índice de refracción como función de la longitud de onda de la radiación) para películas depositadas sobre silicio.

iv. Hipótesis

Es factible sintetizar películas delgadas de LiNbO₃ con alta calidad óptica y buena homogeneidad mediante la técnica de CVDAA sobre sustratos de silicio y de zafiro.

El grado de cristalinidad de las películas de LiNbO₃ depositadas sobre sustratos de zafiro se espera sea superior al de las películas depositadas sobre silicio.

Las propiedades ópticas de las películas de LiNbO₃ presentan diferencias importantes con aquellas del LiNbO₃ en bulto.

v. Objetivo general

Determinar las condiciones óptimas requeridas para sintetizar películas delgadas de LiNbO₃ mediante la técnica de depósito químico de vapor asistido por aerosol (CVDAA) en sustratos de silicio y de zafiro.

vi. Objetivos específicos

- Depositar películas delgadas de LiNbO₃ en sustratos de silicio y de zafiro mediante CVDAA
- Caracterizar estructuralmente las películas delgadas de LiNbO₃ sintetizadas, obtención de su morfología mediante técnicas de microscopia electrónica de barrido y de trasmisión. Obtención de imágenes de alta resolución y confirmación de las fases mediante HRTEM.
- Determinación de fases cristalinas de las películas depositadas, mediante la obtención de patrones de difracción de rayos X a ángulo rasante (GIXRD).
- Caracterización óptica de las películas de LiNbO₃, medición de índice de refracción (n), coeficiente de extinción (k), coeficiente de absorción (α) y la brecha de energías prohibidas (E_g).
- Comparación de las propiedades estructurales y ópticas de las películas de niobato de litio depositadas sobre sustratos de silicio y y de zafiro mediante CVDAA

Capítulo I. Propiedades del LiNbO₃

1.1. Estructura del LiNbO₃

El niobato de litio (LiNbO₃) es un material que a pesar de no encontrarse presente en la naturaleza se puede crecer con relativa facilidad, inclusive con diámetros de hasta cerca de 3". Su combinación de propiedades lo hacen atractivo para una gran cantidad de posibles aplicaciones tecnológicas.

El sistema Nb₂O₅-Li₂O presenta un rango de solubilidad de aproximadamente 6% a los 1,200°C. El máximo de solubilidad se encuentra a 48.5%mol de Li₂O. A esta composición se le llama congruente, que es la más utilizada ya que fue la primera que permitió la obtención de cristales con buena calidad óptica. A una proporción de 50-50 entre Li y Nb se le llama composición estequiométrica, ya que conserva la relación de igual cantidad de niobio y litio que se expresa en su fórmula química.



Fig. I.1. Diagrama de fases del sistema Nb₂O₅-Li₂O [1]

El LiNbO₃ puro presenta un único cambio de fase a aproximadamente 1145 °C que también es su punto de Curie (T_c) como se muestra en la Fig. I.1 que describe el diagrama de fases del sistema Nb₂O₅-Li₂O. Por encima de esta temperatura es paraeléctrico centrosimétrico y por debajo ferroeléctrico no centrosimétrico, el cristal funde a los 1260°C [2]

La fase ferroeléctrica (Fig. I.2), presente a temperatura ambiente, posee una estructura cristalina trigonal. Se clasifica como un miembro del grupo puntual 3m (*F*) y del grupo espacial *R3c* (*No. 161*). En el sistema trigonal dos celdas unitarias pueden ser utilizadas: la hexagonal convencional que contiene 6 unidades de fórmula o moléculas (el peso molecular del LiNbO₃ es 147.842) y la romboedral que contiene 2. La simetría hexagonal es la más utilizada, ya que de forma natural desacopla el eje polar de la dirección perpendicular a él. Haciéndose coincidir el eje c con el eje de rotación 3.

Las dimensiones de la celda hexagonal son $a_H = 5.15052$ Å, $c_H = 13.86496$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Su volumen es 318.513 Å³ y su densidad es 4.648 g/cm³ [3]



Fig. I.2. Fase ferroeléctrica del LiNbO₃ [3]

Por encima de la temperatura de Curie el LiNbO₃ presenta una fase paraeléctrica con grupo espacial R $\overline{3}$ c *(No. 167)*. Al contrario de la fase ferroeléctrica, en esta las fuerzas elásticas permiten que los iones de litio y niobio se acomoden entre capas de oxigeno. En la fase ferroeléctrica las fuerzas elásticas desplazan estos átomos. La separación de carga resultante del nuevo acomodo de los iones hace que el material presente polarización espontánea por debajo de la T_c. De modo que el LiNbO₃ pertenece a la familia de los materiales ferroeléctricos. Por debajo de la T_c pierde su simetría de inversión.

En la Fig. I.3 se muestran la fase paraeléctrica del LiNbO₃ donde se ven 7 capas de oxigeno, cada capa con tres átomos. Si unimos las capas de dos en dos obtenemos seis octaedros. Dentro de los octaedros se acomodan los iones de niobio en uno si y en dos no. Mientras que los iones de litio se acomodan alineados en la capa intermedia de oxígenos. En la representación de la fase ferroeléctrica en la Fig. I.2 se aprecia el desplazamiento que sufren los iones de litio y de niobio haciendo que un octaedro contenga un ión de Nb, el siguiente uno de Li y el siguiente vacío y así sucesivamente.



Fig. I.3. Fase paraeléctrica del LiNbO₃ [3]

1.2. Propiedades eléctricas del LiNbO₃

El LiNbO₃ es un material cerámico aislante eléctrico (con un gap de 3.8 eV), electroóptico y fotoconductor que pertenece a la familia de los piezoeléctricos dentro del grupo de los ferroeléctricos fotorrefractivos. La constante dieléctrica del niobato de litio para temperatura y esfuerzo constante son $\varepsilon^{T}11/\varepsilon_{0}=85$, $\varepsilon^{T}33/\varepsilon_{0}=29.5$. [2]

El eje polar del LiNbO₃ es paralelo a su eje **c** cristalográfico. A continuación se muestra su ciclo de histéresis, sus propiedades ferroeléctricas se describen precisamente en términos de su ciclo de histéresis. Es notable lo cuadrado de su ciclo, esto determina su singular propiedad de permanecer en estado monodominio eléctrico en su forma monocristalina, requiriéndose intensos campos eléctricos para despolarizarlo.



Fig. I.4. Lazo de histéresis del LiNbO₃ a temperatura ambiente, 300 K **[4]** mostrando la dependencia del vector de desplazamiento D = $\epsilon_0 E$ + P con el campo eléctrico E. E_C es el campo coercitivo requerido para anular la polarización en el material y P_S la polarización espontanea que es la polarización que permanece cuando no se tiene campo eléctrico aplicado.

Muy pocos materiales piezoeléctricos exhiben este comportamiento eléctrico conmutativo de manera muy abrupta del estado monodominio eléctrico al de multidominios con polarización nula sólo al aplicar intensos campos eléctricos del orden de 20 kV/mm a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente la conductividad eléctrica del LiNbO₃ monocristalino es del orden de 10⁻¹⁸ (m Ω cm)⁻¹. A 400°C las mediciones reportadas están entre 10⁻⁵ y 10⁻⁶ (m Ω cm)⁻¹ [5]

1.3. Propiedades ópticas del LiNbO₃

Ópticamente, el LiNbO₃ es un cristal birrefringente ya que presenta dos índices de refracción, uno ordinario (n_o) en las direcciones *a* y *b* del cristal y uno extraordinario (n_e) en la dirección *c*. Es un cristal uniaxial negativo porque el índice de refracción ordinario es mayor que el extraordinario, y posee un eje óptico que es una dirección singular a lo largo del cual n_o = n_e.

Una aproximación del índice de refracción para el LiNbO₃ puro como función de la longitud de onda de la luz está dada por [6]

$$n_0 = 2.195 + \frac{0.037}{\left[\lambda(\mu m)\right]^2}$$
(1)

$$n_e = 2.122 + \frac{0.031}{\left[\lambda(\mu m)\right]^2}$$
(2)

Una aproximación más exacta del índice de refracción que además de tomar en cuenta la dependencia con la longitud de onda también toma en cuenta su variación

con la temperatura es la ecuación de Sellmeier [5] o relación de dispersión, válida para el rango de los 400 a los 3,100 nm dada por:

$$n^{2} = A_{1} + \frac{A_{2} + B_{1}F}{\lambda^{2} - (A_{3} + B_{2}F)^{2}} + B_{3}F - A_{4}\lambda^{2}$$
(3)

donde

$$F = (T - T_0)(T + T_0 + 546) \operatorname{con} T_0 = 24.5^{\circ} C$$
(4)

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂	B ₃
n ₀	4.9048	0.11775	0.21802	0.027153	2.2314x10 ⁻⁸	-2.9671x10 ⁻⁸	2.1429x10 ⁻⁸
n _e	4.5820	0.09921	0.21090	0.021940	5.2716 x10 ⁻⁸	-4.9143x10 ⁻⁸	2.2971x10 ⁻⁷

Longitud de onda [nm]	no	n _e
441.6	2.3875	2.2887
457.9	2.3725	2.2760
465.8	2.3653	2.2699
472.7	3.3597	2.2652
476.5	2.3568	2.2627
488.0	2.3489	2.2561
496.5	2.3434	2.2514
501.7	2.3401	2.2486
514.5	2.3326	2.2422
530.0	2.3247	2.2355
632.8	2.2866	2.2028
693.4	2.2726	2.1909
840.0	2.2507	2.1719
1060.0	2.2323	2.1561
1150.0	2.2225	2.1519

Tabla I.1. Coeficientes de la ecuación de Sellmeier para el niobato de litio

Tabla I.2. Índices de refracción del LiNbO3 medidos a 24.5°C [3]

El LiNbO₃ es incoloro y en muestras dopadas el color puede cambiar dependiendo de la sustancia impurificante. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra una fotografía de LiNbO₃ monocristalino impurificado con un 0.3% de rutenio y en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** un monocristal

de LiNbO₃ con 0.6% de rutenio agregado a la mezcla durante su crecimiento por la técnica de Czochralski.



Fig. I.5. Monocristal en bulto de LiNbO3 impurificado con 0.3% de rutenio



Fig. I.6. Monocristal en bulto de LiNbO3 impurificado con 0.6% de rutenio

El coeficiente de absorción para el LiNbO₃ puro alrededor del visible tiene el comportamiento típico que se muestra en la Fig. I.7. Posee un rango de transparencia óptica entre los 350 y 5,200 nm para su uso en guías de onda, entre otras muchas aplicaciones [5].



Fig. I.7. Coeficiente de absorción del niobato de litio puro en el rango UV-Visible [5].

1.4. Otras propiedades

El LiNbO₃ presenta también efecto piroeléctrico ya que presenta un cambio en la polarización espontánea como función de la temperatura originada por el desplazamiento de los iones de niobio y litio en relación a las capas de oxigeno.

El LiNbO₃ presenta efecto fotoelástico en virtud de que manifiesta un cambio en el índice de refracción como resultado de un esfuerzo mecánico aplicado. El LiNbO₃ no es soluble en agua, pero es soluble en una mezcla de 2 partes de HF por una de HNO₃. Otras propiedades relevantes se muestran en la siguiente tabla:

Dureza (Mohs)	5
Polarización espontánea[8]	Ps ~96 C/m ²
Coeficientes de expansión térmica a 25°C	∥a, 2.0 x 10-6/K @ 25°C ∥c, 2.2 x 10-6/K @ 25°C
Conductividad térmica	38 W /m /K @ 25°C
Calor específico, cal/(g K)	0.15
Modulo de Young	C11 = 203; C12 = 57.3; C44 = 59.5 GPa
Coeficiente elástico	C11 = 203; C12 = 57.3; C13 = 75.2; C14 = 8.5; C33 = 242.4; C44 = 59.5; C66 = 72.8 GPa
Coeficientes ópticos no lineales	d33 = 34.4 pm/V d31 = d15 = 5.95 pm/V d22 = 3.07 pm/V
Coeficientes electro-ópticos	gT33 = 32 pm/V, gS33 = 31 pm/V gT31 = 10 pm/V, gS31 = 8.6 pm/V gT22 = 6.8 pm/V, gS22 = 3.4 pm/V
Coeficientes piezoeléctricos	$d15 = 6.96 \times 10^{-11} \text{ C/N}$ $d22 = 2.1 \times 10^{-11} \text{ C/N}$ $d31 = -0.085 \times 10^{-11} \text{ C/N}$ $d33 = 0.6 \times 10^{-11} \text{ C/N}$
Umbral de daño óptico	200 MW/cm ² (10 ns)
Coeficientes de eficiencia óptica no lineales	deff=5.7pm/V o~14.6xd36(KDP) para dobladores de frecuencia 1300 nm; deff=5.3pm/V o~13.6xd36(KDP) para OPO a 1300nm; deff=17.6pm/V o~45xd36(KDP) para estructura cuasi igualadora de frecuencia;

Algunas aplicaciones [7]:

Acústicas

Filtros acústicos

Deflectores acusto-ópticos

Óptica no lineal

Generación de segundo armónico

Óptica integrada

Fibras ópticas

Guías de onda planas para óptica integrada

Óptica cuántica

Generación de pares de fotones con estado acoplado

Aplicaciones en informática cuántica

Fotorrefracción

Holografía

Almacenamiento de datos

Acoplador óptico

Multiplexador

Procesamiento de imágenes análogo

Filtros novedosos

Compuertas opto-lógicas

Capítulo II. Desarrollo experimental

En este trabajo de investigación se reporta la síntesis y la caracterización microestructural de películas delgadas de LiNbO₃ depositadas por el método de depósito de vapor químico asistido por aerosol (AACVD) en sustratos planos de silicio $(0 \ 0 \ 1)$ y de zafiro $(1 \ 1 \ \overline{2} \ 0)$ con dimensiones $(1 \ x \ 1) \ cm^2$. Se consideraron dos tipos diferentes de sustratos; laminas de silicio y zafiro porque actualmente una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos se desarrollan directamente sobre silicio. De ahí que es importante determinar las fuertes propiedades electroópticas no lineales de las películas delgadas de LiNbO₃ depositadas en láminas de silicio porque eso puede ser de utilidad en el campo de la óptica integrada. Por otro lado, se usaron sustratos de zafiro para sintetizar películas delgadas de LiNbO₃ para mejorar la cristalinidad de las películas durante el proceso de crecimiento. Además, las películas depositadas en sustratos de zafiro pueden ser caracterizadas a detalle ya que posibilitan las mediciones ópticas de reflectancia y trasmitancia.

En primer lugar se optimizaron las condiciones de depósito para obtener películas delgadas de LiNbO₃ con un espesor de alrededor de 135 nm., con alta calidad óptica y baja rugosidad superficial (~10 nm). Se utilizó un arreglo experimental de depósito similar al que ha sido reportado en la literatura [8] [9]. En la Fig. II.1 se muestra un diagrama del dispositivo experimental utilizado en este trabajo. Inicialmente se prepararon soluciones de etóxido de niobio y acetil-acetonato de litio diluidos en metanol empleando concentraciones de 0.02 mol L⁻¹ y 0.01 mol L⁻¹, respectivamente. Los sustratos de depósito se lavaron en un baño ultrasónico en acetona y después en metanol para finalmente ser secados con aire comprimido.



Fig. II.1. Distribución experimental para el depósito de películas

Se preparo una serie de películas de LiNbO₃ a diferentes temperaturas entre 623 y 773 K. En el método de depósito se empleó un nebulizador ultrasónico trabajando a una frecuencia de 2.4 MHz para generar un aerosol de las soluciones preparadas que se transporto por medio de aire como gas de arrastre y se dirigió hacia el sustrato con una tobera fija. En el arreglo de depósito utilizado, el sustrato se encuentra en contacto directo con una placa metálica calentada a una temperatura seleccionada. El flujo del gas de arrastre, la distancia de la tobera al sustrato, la concentración de la solución y el tiempo de depósito se variaron también para determinar las condiciones óptimas. Después del depósito, para estabilizar la microestructura y mejorar la cristalinidad de

las muestras se les realizó un tratamiento térmico. Las muestras fueron horneadas por 5 horas a 900 K usando rampas lineales con un incremento de 1 K min⁻¹ para el calentamiento y enfriamiento para prevenir daños por choque térmico. La Fig. II.2 muestra una representación gráfica del tratamiento térmico practicado a las películas sintetizadas.



Fig. II.2. Representación gráfica del tratamiento térmico practicado

La microestructura de las películas delgadas de LiNbO₃ fue caracterizada por difracción de rayos X de haz rasante (GIXRD), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM), microscopía electrónica de trasmisión de alta resolución (TEM), y microscopía de fuerza atómica (AFM).

La morfología superficial y el espesor de las películas se estudió por FESEM en un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-7401F operado a 2 kV. La uniformidad, densidad y continuidad de la capa de las películas delgadas fueron determinadas observando la morfología superficial antes y después del tratamiento térmico. El espesor de las muestras tratadas fue medido observando la sección transversal de las películas en el microscopio electrónico de barrido. El microanálisis elemental de las películas se hizo por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) usando un sistema de microanálisis Oxford INCA adjunto al microscopio electrónico de barrido.

Las fases cristalinas presentes en la película se determinaron mediante el análisis de los patrones de GIXRD obtenidos en un sistema Panalytical X-Pert usando radiación Cu K α (λ = 0.15418 nm) a 40 keV y 35 mA. El ángulo de incidencia del haz rasante se fijó a 0.5° y el ángulo de medición 20 se vario desde 20° a 85° utilizando un paso de 0.1° min⁻¹.

La microestructura de la sección transversal de las películas se analizo mediante la obtención de imágenes de campo claro y campo oscuro de microscopia electrónica de trasmisión (TEM) así como imágenes de campo claro y campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) en microscopia electrónica de trasmisión en modo barrido (STEM). Se obtuvieron también, patrones de difracción de electrones para confirmar las fases encontradas mediante los estudios de difracción de rayos X.

Se obtuvieron imágenes de AFM utilizando un aparato SPM multimode Nanoscope IV (Veeco) con barrido en modo "tapping" usando un cantiléver estándar comercial de silicio n-type con constante de resorte de 20 N/m. La rugosidad superficial rms fue estimada a partir de varias mediciones de varias imágenes de AFM de las películas.

Por otro lado, las propiedades ópticas en el rango 250 - 1100 nm correspondientes al rango de energía entre 1 y 5 eV fueron determinadas de los espectros de reflectancia especular (a un ángulo de incidencia menor a 7° de la normal a la superficie) y trasmitancia medidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 35. De estas mediciones en el caso de las películas depositadas en zafiro, se estimo su coeficiente de absorción como función de la energía del fotón y la magnitud de la brecha de energías prohibidas ó energía del "band gap". En el caso de las muestras

depositadas en silicio sólo se pudieron realizar las mediciones de reflectancia especular. Aun así, esto permitió obtener su índice de refracción y su coeficiente de extinción como función de la energía del fotón, de donde se estimo también su "band gap".

Capítulo III. Resultados

4.1 Propiedades estructurales

Se preparó una cantidad importante de películas por el método de depósito de vapor químico asistido por aerosol en sustratos de silicio (0 0 1) y zafiro (1 1 0) (1.5 x 1.5) cm² para determinar las condiciones optimas de depósito. Las mejores muestras fueron obtenidas a 653 K con un tiempo de depósito de 1 h. Después del depósito, las películas fueron tratadas térmicamente durante un periodo de cinco horas a 900 K, que se determino como la temperatura optima de recocido térmico debido a que a esta temperatura la cristalinidad de las muestras se incremento de manera apreciable. En general las películas preparadas fueron policristalinas, uniformes y no dispersoras de luz. Varias micrografías de muestras representativas depositadas en sustratos de silicio y zafiro. A continuación se muestran.

4.1.1 Películas depositadas en sustratos de silicio

La Fig. III.1 muestra la micrografía de SEM obtenida mediante la técnica de electrones secundarios de la morfología superficial de la muestra LNTFS1 depositada sobre un sustrato de silicio (0 0 1) después de haberle practicado el tratamiento térmico a 900 K y la Fig. III.2 la micrografía de SEM de electrones retrodispersados de la sección transversal. La película es suave, densa y firmemente adherida al sustrato. El tamaño promedio de grano de esta muestra fue igual a 131 nm que fue determinado por medio de un estudio estadístico de varias micrografías de SEM de la superficie de la. Como se puede medir de la Fig. III.2 el espesor de la película fue de alrededor de 117 nm.



Fig. III.1. Micrografía SEM de electrones secundarios de la superficie de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFS1) depositada a 653 K en un sustrato de silicio con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico a 900 K



Fig. III.2. Micrografía SEM de electrones retrodispersados de la sección transversal de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFS1) depositada a 653 K en un sustrato de silicio con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico a 900 K

La naturaleza policristalina de la muestra LNTFS1 fue determinada de su patrón de GIXRD que se muestra en la Fig. III.3. La estructura cristalina de la película corresponde a la tarjeta JCPD 01-070-8451 [10].El grado de rugosidad de la película LNTFS1 se midió en AFM en modo "tapping". El valor de la rugosidad rms de la película LNTFS1 fue 11.3 ± 0.8 nm que fue determinado de varias micrografías AFM como la que se muestra en la Fig. III.4 graficada con el software WSxM [11]. A pesar de que la película no es epitaxial, debido al método utilizado, creemos que es suficientemente suave para ser empleada en guiado de luz, debido a que su rugosidad es muy baja comparada con la longitud de donde de la radiación. Los resultados de GIXRD fueron confirmados por estudios de microscopia electrónica de trasmisión de alta resolución.



Fig. III.3. Patrón de difracción de rayos X en haz rasante de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFS1) depositada a 653 K en un sustrato de silicio (0 0 1) con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico a 900 K durante 5 horas



Fig. III.4. Micrografía de fuerza atómica de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFS1) depositada a 653 K en un sustrato de silicio (0 0 1) con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico a 900 K durante 5 horas. Escala x → 0.5 µm por graduación; y → 0.5 µm por graduación; z → 73.1 nm por graduación.

La Fig. III.5 muestra una imagen HAADF de la sección transversal de la muestra LNTFS1, que es uniforme, densa y suave. Se depositaron capas de oro y carbón durante la preparación de la muestra para el análisis por TEM. La Fig. III.6 muestra una imagen de campo claro de HRTEM de un área cercana a la interfase entre el sustrato de Si y la película de LiNbO₃. En el área central de la figura se observa una interfase clara de oxido de silicio amorfo. Las franjas de la red medidas en la Fig. III.6 fueron consistentes con la distancia interplanar de la familia de planos (0 1 2) de la fase hexagonal del niobato de litio [10]



Fig. III.5. Micrografía STEM de campo oscuro de la sección transversal de una película delgada de LiNbO₃ sobre un sustrato de silicio



Fig. III.6. Micrografía de campo claro de alta resolución de la interfase entre el sustrato de Si y la película LNTFS1

Adicionalmente, los resultados de los patrones de difracción de electrones de área selecta también confirman la existencia de la fase hexagonal como se muestra en la Fig. III.7. Además, el análisis de las franjas de la red de la Fig. III.8 confirma la fase de niobato de litio. En esta imagen de campo claro de HRTEM de la muestra LNTFS1 se ven granos bien cristalizados, y las franjas de red de las familias de planos (0 1 2), $(1 \ 0 \ 2) \ y \ (1 \ -1 \ 0)$.



Fig. III.7. Patrón de difracción de electrones de área selecta que muestra la fase hexagonal de la película LNTFS-1 de LiNbO₃



Fig. III.8. Micrografía de campo claro de alta resolución de granos cristalizados de una película de LiNbO₃ sobre sustrato de silicio mostrando franjas de red de las familias de planos (0 1 2), (1 0 2) and (1 $\overline{1}$ 0)

4.1.2 Películas depositadas en sustratos de zafiro

Por otro lado, se preparó un gran número de películas depositadas en sustratos de a una temperatura de depósito de 653 K, la misma temperatura que las películas depositadas en sustrato de silicio. La Fig. III.9 y la Fig. III.10 muestran respectivamente la morfología superficial antes y después del tratamiento térmico a 900 K durante 5 horas de la muestra LNTFSP1 preparada en sustrato de zafiro.



Fig. III.9. Micrografía SEM de electrones secundarios de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFSP1) depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) antes de tratamiento térmico



Fig. III.10. Micrografía SEM de electrones secundarios de una película delgada de LiNbO3 (LNTFSP1) depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) después de tratamiento térmico a 900 K durante 5 horas

Las Fig. III.11 y Fig. III.12 muestran respectivamente, el patrón GIXRD de la misma muestra antes y después del tratamiento térmico. Como se puede ver en las Fig. III.10 y Fig. III.12 los granos crecieron y la cristalinidad de las películas se mejoro apreciablemente después del tratamiento térmico.



Fig. III.11. Patrón de difracción de rayos X en haz rasante de una película delgada de LiNbO₃ depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) antes de tratamiento térmico



Fig. III.12. Patrón de difracción de rayos X en haz rasante de una película delgada de LiNbO₃ depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) después de tratamiento térmico a 900 K durante 5 horas

El tamaño promedio de grano y el valor de la rugosidad rms de la película LNTFSP1, determinados con el mismo método usado en el caso de las películas depositadas en silicio, fueron igual a 102 nm y 15.9 ± 0.8 nm respectivamente. La Fig. III.13 muestra una micrografía de AFM de la película LNTFSP1 después del tratamiento térmico.



Fig. III.13. Micrografía de fuerza atómica de una película delgada de LiNbO₃ depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0), después de tratamiento térmico a 900 K durante 5 horas. Escala x → 0.5 µm por graduación; y → 0.5 µm por graduación; z → 116 nm por graduación.

Es importante notar la existencia de fases amorfas en las películas depositadas en el sustrato que coexisten con fases cristalinas como se muestra en la Fig. III.14. En este caso por ejemplo algunas distancias interplanares asociadas con las familia de planos del LiNbO₃ (0 1 2) y (0 1 -4) se ven en la esquina de abajo de la figura, denotando una fase cristalina, mientras en la esquina superior izquierda se ve una fase amorfa.



Fig. III.14. Micrografía TEM de campo claro de alta resolución de una zona cercana al sustrato de zafiro de una película delgada LNTFSP1 mostrando la existencia de fases amorfas que coexisten con fases cristalinas. En la esquina de abajo de la figura se muestran algunas franjas interplanares asociadas con las familias de planos (0 1 2) y (0 1 4) del LiNbO₃

En resumen, la apariencia y propiedades estructurales de las películas preparadas en sustrato de zafiro muestran diferencias a las de las películas depositadas en sustratos de silicio. Específicamente, las películas de LiNbO₃ depositadas en sustrato de zafiro muestran un tamaño de grano más pequeño que las depositadas en sustrato de silicio. Adicionalmente, la distribución de tamaños de grano es más irregular en las películas depositadas en sustrato de silicio.

La tabla 3 resume las condiciones experimentales que describen el proceso de preparación de las muestras, el tipo de sustrato y parámetros principales de las muestras analizadas en este trabajo como espesor, rugosidad, tamaño de grano y energía de band gap.

Nombre de	Sustrato	Tasa de	Espesor	Rugosidad	Tamaño	Energía
la muestra		depósito	(nm)	rms (nm)	de grano	de band
		(nm/hr)			(nm)	gap (eV)
LNTFS-1	Silicio	117	117 ± 5	11.3 ± 0.8	131	3.87 ± 0.1
LNTFS-2	Silicio	67	135 ± 5	16.8 ± 0.8	125	-
LNTFS-3	Silicio	110	110 ± 5	13.9 ± 0.8	403	-
LNTFSP-1	Zafiro	57	229 ± 5	15.9 ± 0.8	133	4.65 ± 0.1
LNTFSP-2	Zafiro	60	60 ± 5	4.6 ± 0.8	102	4.82 ± 0.1

Tabla III.1. Condiciones con las que se prepararon las muestras representativas y parámetros principales de las películas. La temperatura del sustrato durante el proceso de depósito de estas películas fue 653 K.

4.2 Propiedades ópticas

Para determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas depositadas en los dos tipos de sustratos utilizados usados en este trabajo los espectros de reflectancia y/o trasmitancia de algunas de las mejores películas sintetizadas fueron obtenidos. Estas mediciones se hicieron con incidencia normal y a temperatura ambiente, usando un espectrofotómetro de doble haz UV-Vis-NIR Perkin Elmer lambda 35.

4.2.1 Películas depositadas en sustratos de silicio

La Fig. III.15 muestra la variación de la reflectancia óptica medida como función de la energía del fotón en el rango de 1 a 4.13 eV (300 a 1100 nm) de la muestra LNTFS1 depositada en sustrato de silicio.



Fig. III.15. Reflectancia como función de la energía del fotón de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFS1) depositada a 653 K en un sustrato de silicio (0 0 1) con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico a 900 K durante 5 horas

A partir de esta medición, se determino el índice de refracción n de la muestra LNTFS1 como función de la longitud de onda λ de la radiación usando el software TFcalc 3.5.14:

$$n(\lambda) = \left(3.1547 + \frac{(1.1040 * 10^{-1})\lambda^2}{\lambda^2 - 8.6333 * 10^{-2}}\right)^{1/2} (5)$$

Claramente, esta estimación del índice de refracción de la película LNTFS1 fue obtenida usando datos conocidos del índice de refracción y el coeficiente de extinción del sustrato usado para el depósito. La Fig. III.16 muestra la magnitud del índice de refracción ordinario, dado por la Eq. (5), de la muestra LNTFS1 depositada en sustrato de silicio graficada como una función de la energía del fotón de la radiación incidente. Se observo que la magnitud del índice de refracción de la muestra LNTFS1 fue

ligeramente más bajo que el valor reportado en la literatura para películas delgadas y muestras en bulto de LiNbO₃ a 633 nm correspondientes a 1.96 eV [9] [12] [13]. Como se muestra en la Fig. III.16, el índice de refracción de la muestra LNTFS1 tenía el comportamiento esperado mostrando un incremento continuo con el incremento de la energía del fotón.



Fig. III.16. Índice de refracción ordinario •-•-• como función de la energía del fotón de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFS1)

Además, usando el software TFcalc 3.5.14, también se determino el coeficiente de extinción k de la muestra LNTFS1 como una función de la longitud de onda de la radiación. Sin embargo, la relación tipo Sellmeier para el coeficiente de extinción obtenido del software TFcalc 3.5.14 describía un decrecimiento continuo conforme la energía del fotón se incrementa lo cual es un comportamiento no aceptable. Para resolver esta anomalía, el coeficiente de extinción k fue recalculado utilizando su

relación bien conocida con el índice de refracción n, y la reflectancia R a incidencia normal, dada por:

$$k = \left(\frac{R(n+1)^2 - (n-1)^2}{1-R}\right)^{1/2} (6)$$

.

Esta vez, el coeficiente de extinción tenía un comportamiento aceptable mostrando un incremento continuo cuando subía la energía del fotón. Después de el coeficiente de absorción se calculó el coeficiente de extinción para obtener la energía del band gap E_g de la película delgada LNTFS1. La Fig. III.17 muestra la determinación de la energía del band gap para la muestra LNTFS1 obtenida de la relación de Tauc entre el coeficiente de absorción α y la energía del fotón hv (h es la constante de Planck y v es la frecuencia de la radiación) como en la Ref. [14]. La energía del band gap E_g estimada para la muestra LNTFS1 fue igual a 3.87 ± 0.02 eV.



Fig. III.17. Comportamiento de (αhν)² como función de la energía del fotón para la determinación de la energía de band gap de la película delgada LNTFS1

4.2.2 Películas depositadas en sustratos de zafiro

Por otro lado, se llevo a cabo la caracterización óptica de las muestras depositadas en sustratos de zafiro se hizo midiendo sus espectros de reflectancia y trasmitancia. Las

Fig. III.**18** y Fig. III.19 muestran los espectros de trasmitancia y reflectancia de las películas LNTFSP1 and LNTFSP2 como una función de la energía del fotón, respectivamente. Como se muestra en las

Fig. III.**18** y Fig. III.19 la dependencia de la reflectancia con la energía del fotón de las muestras representativas LNTFSP1 and LNTFSP2 fue diferente a la obtenida de la muestra depositada en sustrato de silicio.



Fig. III.18. Trasmitancia — ; y reflectancia – – – de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFSP1), como función de la energía del fotón. Las películas fueron depositadas a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) con un tiempo de depósito de una hora.



Fig. III.19. Trasmitancia ———; y reflectancia – – – de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFSP2), como función de la energía del fotón. Las películas fueron depositadas a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) con un tiempo de depósito de una hora.

Para completar la caracterización óptica de las películas depositadas en sustrato de zafiro su coeficiente de absorción óptica α se determino a partir de mediciones de espectros de trasmitancia y reflectancia. Las

Fig. III.20 y

Fig. III.**21** muestran el coeficiente da absorción óptica de las muestras LNTFSP1 and LNTFSP2 respectivamente como una función de la energía del fotón en el rango de 1 a 5 eV (250 nm a 1100 nm en el rango de longitud de onda) calculados de acuerdo a los métodos descritos en [15]. Los valores de absorción óptica del orden de 10⁵ cm⁻¹ in el rango de energía del fotón considerados arriba y encontrados para las películas de LiNbO₃ depositadas no significan que las muestras presenten una dispersión alta. Por el contrario, las mediciones de dispersión de las películas en el rango de energía del fotón desde 0.5 a 10 eV (rango de longitud de onda de 200 a 3000 nm) usando un espectrofotómetro Varian Cary 5000 con una esfera integradora, fueron muy bajas, prácticamente indetectables. De hecho, valores similares de α han sido previamente reportados para películas delgadas de ZrO₂:Y en la Ref. [16]. Finalmente, el coeficiente de absorción óptica obtenido como una función de la energía del fotón se uso para encontrar la energía del band gap de dos de las muestras representativas, LNTFSP1 and LNTFSP2, depositadas en sustrato de zafiro.



Fig. III.20. Coeficiente de absorción óptica como función de la energía del fotón de la películas de LiNbO₃ LNTFSP1 depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico. El inset muestra el comportamiento de (αhν)² como función de la energía del fotón en donde se determina la energía del band gap.



Fig. III.21. Coeficiente de absorción óptica como función de la energía del fotón de la películas de LiNbO₃ LNTFSP2 depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico. El inset muestra el comportamiento de (αhν)² como función de la energía del fotón en donde se determina la energía del band gap.

En inset de las

Fig. III.20 y

Fig. III.**21** se muestran la determinación de la energía del band gap de las muestras LNTFSP1 y LNTFSP2 respectivamente, obtenidas con el método usado en el caso de las películas depositadas sobre silicio. La energía del band gap E_g estimada para las muestras LNTFSP1 y LNTFSP2 fue igual a 4.65 ± 0.02 eV y 4.82 ± 0.02 eV respectivamente. Estos valores de E_g son más altos que los valores reportados para monocristales estequiométricos de LiNbO₃. Sin embargo, son similares en magnitud a los valores de E_g reportados recientemente para películas delgadas de LiNbO₃ preparadas por sol-gel [17].

4.3. Discusión

Se depositaron películas delgadas policristalinas de LiNbO₃ con alta uniformidad, alta trasparencia y no dispersoras de luz por el método de depósito de vapor químico asistido por aerosol sobre sustratos planos de silicio y zafiro. Se dedujo una temperatura óptima del sustrato de 653 K para obtener muestras de alta calidad con alta uniformidad y un espesor típico de alrededor de unos cientos de nanómetros. La tasa de depósito alcanzada con nuestro arreglo de depósito fue cercana a cien nanómetros por hora. La cristalinidad de las películas depositadas se incremento notablemente después de un tratamiento térmico de 5 horas a una temperatura de 900 K.

Encontramos algunas diferencias estructurales y morfológicas importantes entre las muestras preparadas sobre silicio y las preparadas sobre sustrato de zafiro. Sin embargo, las películas de LiNbO₃ fueron suaves, densas y firmemente adheridas al sustrato. De hecho, contrario a lo que se esperaba no hubo un incremento apreciable en la cristalinidad de las muestras depositada sobre sustrato de zafiro comparadas con las que se prepararon sobre sustrato de silicio. No obstante, a pesar de que se utilizó un método no epitaxial para sintetizar las películas pensamos que son suficientemente suaves para ser empleadas en aplicaciones de guiado de ondas ópticas, dado que su rugosidad es baja (~10 nm) comparada con la longitud de de onda de la radiación.

Por otro lado, las propiedades ópticas de las películas preparadas fueron fuertemente dependientes del tipos de sustrato usado en el proceso de depósito como se puede ver de las mediciones de reflectancia realizadas a las películas depositadas en sustratos de silicio y zafiro.

Una de las películas representativas LNTFS1 depositadas en sustratos de silicio fue caracterizada ópticamente a partir de su espectro de reflectancia. El índice de refracción de esta película se obtuvo utilizando el software comercial TFcalc 3.5.14. Después de combinar este resultado con el espectro de reflectancia, se obtuvo el

coeficiente de extinción siguiendo un procedimiento auto- consistente. Finalmente el coeficiente de absorción se calculo de el coeficiente de extinción para obtener la energía de band gap E_g de la película LNTFS1, el cual se estimo en 3.87 ± 0.02 eV. Es importante notar que este valor es muy similar a la energía de band gap E_g de monocristales en bulto reportada en la literatura.

En el caso de las películas preparadas en sustrato de zafiro para 2 de las muestras representativas se encontró un corrimiento del borde de absorción hacia energías más altas (corrimiento hacia el azul) comparados con los cristales de LiNbO₃ en bulto. Esto resulto en valores muy altos de la energía de band gap 4.65 ± 0.02 eV y 4.82 ± 0.02 eV para las muestras LNTFSP1 y LNTFSP2 respectivamente. Esas magnitudes de las energías de band gap concuerdan con los valores calculados y reportados de películas de LiNbO₃ sintetizadas por sol gel [17]. Sin embargo, al contrario de los resultados obtenidos en la Ref. [17], no se encontró una conexión entre la alta energía del band gap y la deformación en las películas. En efecto, no encontramos un esfuerzo apreciable en las muestras LNTFSP1, LNTFSP2 and LNTFS1. Es bien conocido que los esfuerzos o deformaciones en la red cristalina pueden causar un corrimiento en los picos de difracción de rayos X como resultado de los cambios en los parámetros de red (esfuerzo-deformación uniforme) o un ensanchamiento de los picos debido a variaciones de los parámetros (esfuerzo deformación no-uniforme). Adicionalmente, el tamaño de cristalita también causa un ensanchamiento de los picos debido al factor de forma del cristal. En método de Williamson-Hall (WH) permite separar los efectos de la deformación y el tamaño de cristalita en el ensanchamiento de los picos difractados. En nuestro caso, analizando la posición de las líneas difractadas en el patrón de difracción de rayos X de las muestras LNTFS1 y LNTFSP1, en ambos casos se estimo una deformación del orden de 0.4%. De forma similar, aplicando el método WH obtuvimos una deformación del orden de 0.3%, como se puede ver en la Fig. III.22, y un tamaño de cristalita de 110 nm el cual es similar al valor medido en el SEM. De esto concluimos que no hay esfuerzo apreciable en las películas depositadas en sustrato de zafiro.



Fig. III.22. Graficas de Williamson – Hall obtenidas para (a) + + + + la película delgada LNTFSP1 de espesor 229 nm depositada en un sustrato de zafiro (1 1 0); y (b) ○ ○ ○ ○ la película delgada LNTFS1 de espesor 117 nm depositada en un sustrato de silicio.

En la literatura algunos autores han explicado el alto valor de la energía del band gap de películas delgadas de SrTiO₃ por ejemplo, en términos de su pobre cristalinidad y la existencia de fases amorfas que dependen de la temperatura de recocido y el espesor de la película [18]. También se encontró que hay un incremento en la energía del band gap cuando se disminuye la temperatura del tratamiento térmico en películas de SrTiO₃ [18] y Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ [19], lo cual es causado por un incremento en la naturaleza amorfa de las películas. Por otro lado, un incremento en la energía del band gap también ha sido atribuido a una disminución en el tamaño de grano de las películas. En la ref. [20] por ejemplo, la energía del band gap se incremento de 3.98 eV a 4.2 eV en películas de Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ tratadas térmicamente a 500 y 700°C respectivamente, resultando en una disminución en el tamaño de grano de 10.8 nm a 8.8 nm. También se encontró que la energía del band gap crece conforme se disminuye el espesor de la película delgada. Por supuesto se espera que las películas

más delgadas usualmente sean más amorfas y en consecuencia se presente un incremento en su energía de band gap.

En el caso de las películas delgadas de LiNbO₃ estudiadas en este trabajo, a las muestras LNTFS1, LNTFSP1 y LNTFSP2 se les practico un tratamiento térmico a la misma temperatura. Sin embargo, estas películas no tienen ni el mismo espesor ni el mismo tamaño de grano, y en consecuencia no tienen el mismo valor de E_g. De hecho, en el caso de las películas depositadas en zafiro la película LNTFSP2 es más delgada (60 nm) que la película LNTFSP1 (229 nm) y el valor de su energía de band gap es 4.82 eV y 4.65 eV respectivamente. El tamaño de grano de las películas LNTFSP1 y LNTFSP2 es 133 nm y 102 nm respectivamente.

Así estos resultados coinciden con lo encontrado en las películas de SrTiO₃ y Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ en cuanto a que la energía de band gap sube cuando el espesor disminuye [18] y cuando el tamaño de grano disminuye [20]. Por esto, pensamos que la energía del band gap aumenta en muestras más delgadas de películas de LiNbO₃ debido a su naturaleza policristalina y la existencia de fases amorfas, como la que se muestra en la Fig. 6, lo que se asocia con defectos estructurales. Estos defectos contribuyen a incrementar la concentración de portadores de carga libres en el fondo de la banda de conducción lo que genera un ensanchamiento de la energía de band gap. Esto es similar al caso de materiales semiconductores altamente dopados donde el corrimiento hacia el azul en la energía del band gap se atribuye principalmente a el efecto Burstein-Moss. Sin embargo, la confirmación de esta afirmación requiere el desarrollo de más experimentos, basados primero en mediciones de fotoconductividad de las muestras y segundo en la determinación de defectos estructurales presentes en las películas delgadas, que serian desarrollados en trabajos futuros.

Además, la película LNTFS1 depositada en sustrato de silicio tuvo propiedades estructurales y ópticas diferentes comparadas con las películas depositadas en zafiro. Esto determine una magnitud de la energía del band gap completamente al de las películas depositadas en sustrato de zafiro. De hecho es importante notar que le valor

de E_g obtenido para esta película fue muy similar a la energía de band gap E_g de monocristales en bulto reportados en la literatura.

Conclusiones

En resumen, las propiedades ópticas de las películas delgadas de LiNbO₃ preparadas mediante el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol fueron fuertemente dependientes del tipo de sustrato utilizado en su depósito tal y como se dedujo de las mediciones de reflectancia efectuadas a las películas depositadas. En el caso de las películas preparadas sobre sustratos de zafiro para dos de las muestras representativas se encontró un corrimiento del borde de absorción hacia energías más altas (corrimiento al azul) con respecto a los cristales de LiNbO₃ en bulto. Como consecuencia de ello se obtuvieron altos valores de la brecha de energías prohibidas (band gap energy) con valores de 4.65 \pm 0.02 eV y 4.82 \pm 0.02 eV para el caso de las muestras etiquetadas con las siglas LNTFSP1 y LNTFSP2 respectivamente.

No se encontró una relación entre la magnitud de la brecha de energías prohibidas y la presencia de deformaciones en las películas. Analizando la posición de los picos obtenidos en el patrón de difracción de rayos X de las muestras LNTFS1 y LNTFSP1 se encontró en ambos casos una deformación del orden de un 0.4%. Por otra parte, aplicando el método de Williamson-Hall se obtuvo una deformación del orden de 0.3% para la muestra LNTFS1. De estos resultados se concluyo que no hay esfuerzos significativos en las películas depositadas tanto en sustratos de silicio como de zafiro.

La alta magnitud de la brecha de energías prohibidas que se encontró en las películas de LiNbO₃ sintetizadas sobre sustratos de zafiro, se cree tiene su origen en su naturaleza intrínseca policristalina y en la existencia de fases amorfas que fueron reconocidas de la caracterización estructural de las películas, lo que determina la presencia de defectos estructurales. Estos defectos contribuyen a incrementar la concentración de portadores de carga libre que induce un corrimiento al azul en la magnitud de la brecha de energías prohibidas tal y como lo describe el efecto Burstein-

42

Moss. Hasta el momento no se identificó qué tipo de defectos están presentes en las películas preparadas, estos deberá ser determinado en un trabajo a desarrollar en el futuro inmediato. No obstante, los resultados encontrados en este trabajo de investigación son importantes y pueden ser de gran utilidad en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos que trabajen en el rango ultravioleta (UV) del espectro electromagnético.

Bibliografía

- [1] T. Volk y M. Wohlecke, Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching, Berlin: Springer-Verlag, 2008, p. 4.
- [2] F. Agulló-López, J. M. Cabrera y F. Agulló-Rueda, Electrooptics. Phenomena, materials and applications, San Diego: Academic Press, 1994, p. 134.
- [3] R. S. Weiss y T. K. Gaylord, «Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure,» *Appl. Phys. A*, vol. 37, pp. 191-203, 1985.
- [4] G. Miller, «Periodically poled lithium niobate: modeling, fabrication and nonlinear optical performance,» Stanford University, 1998.
- [5] K. K. Wong, Properties of lithium niobate, EMIS datareviews series, 28, Londres: INSPEC, 2002, p. 116.
- [6] G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond y A. Savage, «LiNbO3: an efficient phase matchable nonlinear optical material,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 5, pp. 234-236, 1964.
- [7] L. Arizmendi, «Photonic applications of lithium niobate crystals,» *Phys. stat. sol. (a),* vol. 201, nº 2, pp. 253-283, 2004.
- [8] K. Terabe, K. Kurashima, A. Gruverman, Y. Matsui, N. Iyi y K. Kitamura, «Transmission electron microscopy study on epitaxial growth behaviors of sol-gel-derived LiNbO3 films,» *J. Cryst. Growth*, vol. 179, pp. 577-584, 1997.
- [9] M. Takahashi, K. Yamauchi, T. Yagi, A. Nishiwaki, K. Wakita, N. Ohnishi, K. Hotta y I. Sahashi, «Preparation and characterization of high-quality stoichiometric LiNbO3 thick films prepared by the sol–gel method,» *Thin Solid Films*, vol. 458, pp. 108-113, 2004.
- [10] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, « Powder Diffraction File, card 01-070-8451,» International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 2006.
- [11] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero y A. M. Baro, «WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, p. 013705, 2007.
- [12] X. Wang, Z. Ye, G. Li y B. Zhao, «Influence of substrate temperature on the growth and optical waveguide properties of oriented LiNbO3 thin films,» J. Cryst. Growth, vol. 306, pp. 62-67, 2007.
- [13] C. J. G. Kirkby y C. Florea, «Dispersion properties of Lithium Niobate and tables,» de Properties of lithium niobate, K. K. Wong, Ed., INSPEC/IEEE, 2002, pp. 119-128.
- [14] P. Amezaga-Madrid, W. Antunez-Flores, J. E. Ledezma, J. G. Murillo-Ramírez, O. Solís-Canto, O. E. Vega-Becerra, R. Martínez-Sánchez y M. Miki-Yoshida, J. Alloys Compd., vol. 509S, pp. S490-S495, 2011.
- [15] E. Nichelatti, J. Opt. A. Pure Appl. Opt., vol. 4, pp. 400-403, 2002.
- [16] I. Kosacki, V. Petrovsky y H. U. Anderson, *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 341-343, 1999.
- [17] S. Satapathy, C. Mukherjee, T. Shaktawat, P. K. Gupta y V. G. Sathe, *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 6510-6514, 2012.
- [18] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki y N. Mizutani, Appl. Phys. Lett., vol. 79, pp.

3767-3769, 2001.

- [19] S. C. Roy, G. L. Sharma y M. C. Bhatnagar, *Solid State Commun.*, vol. 141, pp. 243-247, 2007.
- [20] Y. F. Kuo y T. Y. Tseng, Mater. Chem. Phys., vol. 61, pp. 244-250, 1999.

Índice de figuras

Fig. I.1. Diagrama de fases del sistema Nb ₂ O ₅ -Li ₂ O [1]
Fig. I.4. Lazo de histéresis del LiNbO ₃ a temperatura ambiente, 300 K [4] mostrando la dependencia del vector de desplazamiento D = $\varepsilon_0 E$ + P con el campo eléctrico E. E _c es el campo coercitivo requerido para anular la polarización en el material y P _S la polarización espontanea que es la polarización que permanece cuando no se tiene campo eléctrico
Fig. I.5. Monocristal en bulto de LiNbO3 impurificado con un 0.3% de rutenio
Fig. II.1. Distribución experimental para el depósito de películas
película delgada de LiNbO ₃ (LNTFS1) depositada a 653 K en un sustrato de silicio con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento
 fig. III.2. Micrografía SEM de electrones retrodispersados de la sección transversal de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFS1) depositada a 653 K en un sustrato de silicio con un tiempo de depósito de una hora, después de
 Fig. III.3. Patrón de difracción de rayos X en haz rasante de una película delgada de LiNbO₃ (LNTFS1) depositada a 653 K en un sustrato de silicio (0 0 1) con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico
a 900 K durante 5 horas
graduación; $z \rightarrow 73.1$ nm por graduación
película delgada de LiNbO ₃ sobre un sustrato de silicio
Fig. III.7. Patrón de difracción de electrones de área selecta que muestra la fase hexagonal de la película LNTFS-1 de LiNbO ₃
Fig. III.8. Micrografía de campo claro de alta resolución de granos cristalizados de una película de LiNbO ₃ sobre sustrato de silicio mostrando franjas de red de las familias de planos (0 1 2), (1 0 2) and (1 1 0)
Fig. III.9. Micrografía SEM de electrones secundarios de una película delgada de LiNbO ₃ (LNTFSP1) depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) antes de tratamiento térmico

- Fig. III.13. Micrografía de fuerza atómica de una película delgada de LiNbO₃ depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0), después de tratamiento térmico a 900 K durante 5 horas. Escala $x \rightarrow 0.5 \mu m$ por graduación; $y \rightarrow 0.5 \mu m$ por graduación; $z \rightarrow 116 nm$ por graduación....26

Fig. III.17. Comportamiento de $(\alpha hv)^2$ como función de la energía del fotón para la determinación de la energía de band gap de la película delgada LNTFS1..31

- Fig. III.21. Coeficiente de absorción óptica como función de la energía del fotón de la películas de LiNbO₃ LNTFSP2 depositada a 653 K en un sustrato de zafiro (1 1 0) con un tiempo de depósito de una hora, después de tratamiento térmico. El inset muestra el comportamiento de $(\alpha hv)^2$ como función de la energía del fotón en donde se determina la energía del band gap.

Índice de tablas

Tabla I.1. Coeficientes de la ecuación de Sellmeier para el niobato de litio	6
Tabla I.2. Índices de refracción del LiNbO3 medidos a 24.5°C [3]	6
Tabla III.1. Condiciones con las que se prepararon las muestras representativas y	
parámetros principales de las películas. La temperatura del sustrato	
durante el proceso de depósito de estas películas fue 653 K	. 28