

CARACTERIZACIÓN A LA NANOESCALA DE CAPAS FOTÓNICAS ANTIRREFLECTANTES FABRICADAS MEDIANTE DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR EN ÁNGULOS OBLICUOS

Lacroix. B., Santos-Izquierdo-Bueno. A.J., García-Roja. R., Morales-Sánchez. F.M.  
Equipo de investigación Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto IMEYMAT Universidad de Cádiz.

La ingeniería de superficies es un área de la Ciencia y Tecnología de los Materiales de gran interés que persigue dotar a estos de cualidades excepcionales y novedosas. A través el diseño de superficies con características y arquitecturas nanométricas bien determinadas, se pretende modificar, modular y mejorar significativamente las propiedades físicas y químicas de los materiales para su utilización en campos con alto potencial tecnológico e industrial (óptica, electrónica, catálisis, biotecnología, entre otros). Dicha funcionalización superficial se puede realizar mediante la fabricación de nanoestructuras con formas, tamaños y composiciones específicamente controlados. Este procesamiento se puede lograr mediante aproximaciones descendentes (top-down), que consisten en crear estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones, o ascendente (bottom-up), en los cuales la organización de la superficie de un sólido se consigue ensamblando poco a poco bloques de dimensión atómica. Una ruta *bottom-up* prometedora hacia la

de bajos niveles de luz. Sin embargo, aunque la nanoestructura de las películas OAD juega un papel central, su relación con las condiciones de fabricación y las propiedades aún no se conocía bien.

En este contexto, el reto principal del proyecto liderado por el Dr. Bertrand Lacroix fue profundizar el conocimiento de estos recubrimientos complejos, con especial énfasis en las escalas nanométrica y atómica. Por ello, un grupo de expertos miembros del grupo de investigación “Ciencia e Ingeniería de los Materiales (TEP-120)” del Instituto IMEYMAT llevó a cabo un conjunto de análisis morfológicos, composicionales y estructurales avanzados mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). Las actividades se centraron por una parte en estudiar y optimizar la preparación de lamelas transversales de alta calidad, transparentes a los electrones, para tratar de maximizar la información extraíble a partir de experimentos (S)TEM. Esta etapa fue crucial para llevar a cabo análisis

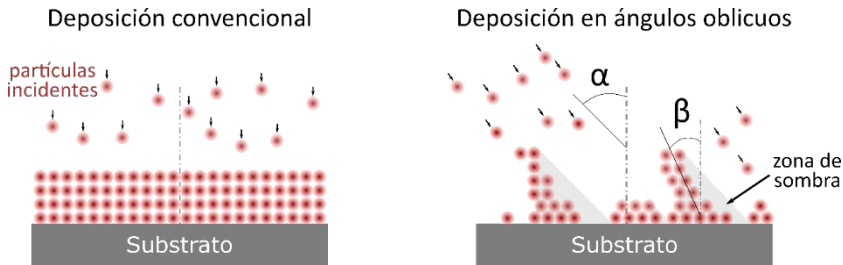


Figura 1. Geometrías de la deposición PVD convencional y en ángulos oblicuos. α y β son los ángulos del flujo de partículas incidentes y la inclinación de las nanocolumnas con respecto a la normal de la superficie del sustrato.

preparación de superficies nanoestructuradas funcionales es la deposición en ángulos oblicuos (oblique angle deposition, OAD). A diferencia de los procesos de deposición física de vapor (PVD) convencionales, donde los átomos se aproximan a la superficie del sustrato perpendicularmente y se fisisorben para formar una película densa y compacta, la deposición OAD se efectúa inclinando el sustrato con respecto al flujo de partículas incidentes. A medida que los átomos se agregan al sustrato, se forman núcleos microscópicos que van generando efectos de sombras impidiendo la condensación de materia en regiones posicionadas detrás de estos núcleos, favoreciendo así el desarrollo de arquitecturas originales formadas por nanocolumnas separadas e inclinadas respecto a la fuente del vapor precursor (Fig. 1).

En los últimos años, se ha ido demostrando que este método de deposición tiene varias ventajas ya que no solo permite mejorar considerablemente la transmitancia óptica de sustratos transparentes en rangos espectrales amplios mediante la inserción controlada de material y de porosidad en la superficie, sino que también ofrece la posibilidad de dotarlos de nuevas funcionalidades autolimpiantes (hidrofobicidad, oleobicidad). Por lo tanto, la técnica OAD es idónea para lograr dispositivos fotónicos de alto rendimiento (cámaras, sensores, ventanas, etc.) capaces de funcionar en condiciones

nanoestructurales finos dado que las películas OAD generalmente tienen un elevado grado de porosidad y por tanto una menor robustez a sollicitaciones mecánicas que las capas compactas convencionales, lo que puede dificultar o incluso imposibilitar la preparación de lamelas homogéneas muy finas para su posterior análisis mediante técnicas (S)TEM. Se demostró que el pulido mecánico suave y controlado micrométricamente mediante el método del trípode, seguido por un bombardeo iónico de corta duración y de baja energía (~30 minutos o menos, con iones de Ar<sup>+</sup> acelerados a 2.5-3 keV) es el procedimiento más adecuado para obtener áreas transparentes a los electrones muy finas (t/λ≈0,3), homogéneas y amplias (varios μm, Fig. 2).

Con el conocimiento adquirido para la preparación de lamelas electrón-transparentes, se estudiaron un conjunto de recubrimientos de mayor interés depositados por métodos PVD-OAD. El proyecto permitió (i) apoyar la línea de investigación de reciente creación del grupo TEP-120 relacionada con el estudio de capas antirreflectantes innovadoras, con diseños basados en gradientes de índice de refracción, en cooperación con el Instituto francés PPRIME (CNRS, Universidad de Poitiers), y también (ii) contribuir a iniciar una nueva colaboración internacional con otros expertos de la deposición OAD para estudiar sistemas termocrómi-

cos basados en óxidos de vanadio (Instituto FEMTO-ST, Francia). Mediante técnicas de microscopía (S)TEM avanzadas (CTEM, HRTEM, difracción de electrones, STEM-HAADF, espectroscopias EDS y EELS y tomografía) se han caracterizado una gran variedad de materiales (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, Si, Ge, y VO<sub>x</sub>) preparados por OAD sobre diferentes sustratos (vidrio, silicio) mediante evaporación por haz de electrones y/o pulverización iónica. Se ha podido acceder tanto a la estructura cristalina (fases presentes, orientaciones cristalinas, tamaño de granos), como a la composición local (evaluación de la homogeneidad de las capas, química de intercaras) y a la morfología (espesores, inclinación, forma y tamaño de nanocolumnas, reconstruc-

sultados más destacables y pionero, relacionado con esta investigación, es el uso de la tomografía de electrones aplicada a gran escala sobre un sistema compuesto de una bicapa SiO<sub>2</sub> de unos 300 nm de espesor fabricada por OAD junto con su sustrato (sistema de la Fig. 2). La extracción directa del perfil de porosidad del recubrimiento a partir del volumen reconstruido permitió validar la estimación indirecta que se había realizado a partir de simulaciones (Fig. 3) y construir modelos ópticos más robustos para obtener informaciones morfológicas a partir de experimentos de elipsometría generalizada. El volumen 3D reconstruido se implementó también de manera exitosa en simulaciones ópticas FDTD (Finite-difference time domain) demostrando que este tipo

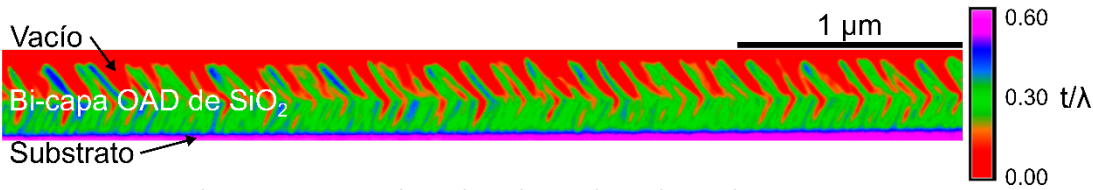


Figura 2. Mapa de espesor STEM-EELS de una de una bi-capa de SiO<sub>2</sub> depositada por OAD (primera capa α=65°, segunda capa α=85°). La escala de color representa el grosor relativo de la muestra (t/λ). Se puede apreciar la gran homogeneidad (t/λ≈0,3 a lo largo de más de 4 micras), demostrando todo el interés del método de preparación por trípode para obtener lamelas transparentes a los electrones de gran calidad para recubrimientos porosos.

ción 3D en volumen). Estos estudios fueron fundamentales para eliminar ciertos obstáculos científicos y tecnológicos en los recubrimientos OAD: mejor comprensión de los procesos de deposición y de las propiedades físicas, identificación problemas de oxidación en capas basadas en Si o Ge debido al alto grado de superficie expuesta al medio ambiente que limita sus rendimientos, propuestas de soluciones de mejora de los procesos de fabricación. Sin embargo, uno de los re-

de sistema OAD simple puede ser de gran interés en futuros diseños ópticos ya que permite incrementar considerablemente la transmitancia de un sustrato de vidrio en un rango espectral amplio (~ 99% en 400-1800 nm), limitando las pérdidas de luz por difusión que suelen ser importantes en otros tipos de sistemas nanoestructurados como los de tipo “moth eyes”.

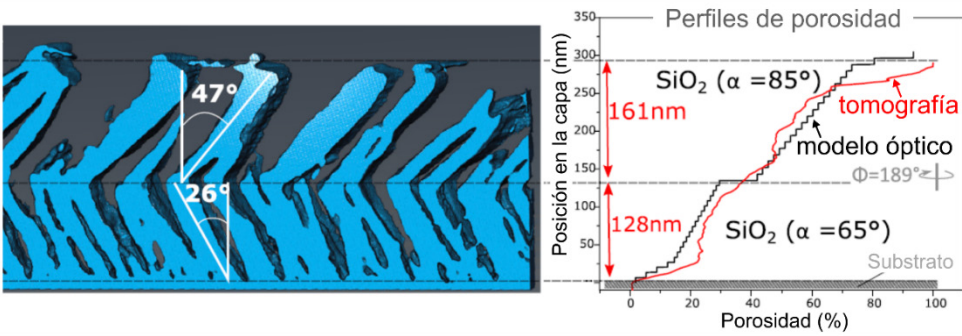



Figura 3. Reconstrucción 3D de una bicapa de SiO<sub>2</sub> depositada mediante evaporación por haz de electrones en ángulos oblicuos, obtenida a partir de una serie de tomografía de electrones. El perfil de porosidad extraído en función del espesor de la capa es muy similar al perfil obtenido a partir de un modelo óptico.



Tras realizar en 2006 el Máster de Física e Ingeniería de Materiales en la Universidad de Poitiers (Francia), el Dr. Bertrand Lacroix completó en 2009 su Doctorado en Física en esta misma Universidad. Realizó varias estancias de investigación posdoctorales en centros de prestigio en Francia (CNRS-CIMAP) y en España (CSIC-ICMS). Desde 2017, es investigador posdoctoral en la Universidad de Cádiz, seleccionado a través de una convocatoria de Atracción de Talento del plan propio. Su línea de investigación en el IMEYMAT se centra principalmente en estudios en la nanoescala de superficies nanoestructuradas como películas delgadas, heteroestructuras y arquitecturas porosas para aplicaciones relacionadas con la óptica y la (opto)electrónica.