

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Diseño y caracterización de guías de onda fabricadas por la
técnica de depósito de capa atómica**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Jorge Adolfo Jurado González

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Jorge Adolfo Jurado González

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Codirector de tesis

Dr. Heriberto Márquez Becerra
Codirector de tesis

Dr. Eder German Lizárraga Medina

Dr. Javier Alonso López Medina

Dr. César Alberto López Mercado



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Jorge Adolfo Jurado González como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

Diseño y caracterización de guías de onda fabricadas por la técnica de depósito de capa atómica

Resumen aprobado por:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Codirector de tesis

Dr. Heriberto Márquez Becerra
Codirector de tesis

Uno de los grandes avances a finales del siglo XIX fue el estudio de la transmisión de información a través de haces de luz, la guía de onda plana es una solución prometedora en óptica integrada para superar las limitaciones de las conexiones electrónicas. El índice de refracción es la propiedad más importante de los materiales con uso potencial en guías de ondas ya que determina parámetros esenciales como los modos y pérdidas de propagación. Por tanto, el estudio de nuevos materiales con un alto índice de refracción (>2) sigue siendo un campo de estudio. Uno de los candidatos es el TiO_2 ya que tiene un alto índice de refracción (>2.2), alta estabilidad a largo plazo y bajo costo comercial. Además, las posibilidades con TiO_2 pueden mejorar si se crean vacancias de oxígeno, lo que conduce a índices de refracción más elevados (>2.4); siendo un material estratégico para guías de ondas. Sin embargo, el aumento de vacancias de oxígeno podría producir una alta absorción de luz ($>50\%$), por lo que es necesario explorar los límites de propagación de la luz en este material. Durante el desarrollo de este proyecto se ha trabajado en la simulación, fabricación y caracterización de guías de onda plana, donde el núcleo de TiO_{2-x} ha sido fabricado por depósito de capa atómica (ALD) y exploramos los límites de su aplicación como guía de onda. Los resultados más relevantes indican que la acumulación de vacancias de oxígeno se produce ciclo a ciclo durante el depósito y que el índice de refracción puede aumentar hasta 2.8, presentando una alta absorción. El mejor resultado de pérdidas de propagación (menor a 0.5 dB/cm) para aplicaciones de guía de ondas se obtuvo con una película de TiO_{2-x} con un índice de refracción de 2.55. La caracterización fisicoquímica, óptica y eléctrica fue empleada por SEM, AFM, XRD, XPS, REELS, Transmitancia UV-Vis, Elipsometría, Espectroscopia de impedancia y el método de cuatro puntas. Los resultados presentados revelan la importancia de TiO_{2-x} y la técnica ALD en fotónica.

Palabras clave: Guías de onda, Depósito de capas atómicas, TiO_x , Black TiO_2 .

Abstract of the thesis presented by Jorge Adolfo Jurado González as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanoscience

Design and characterization of waveguides fabricated using the atomic layer deposition technique.

Abstract approved by:

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Thesis co-director

Dr. Heriberto Márquez Becerra
Thesis co-director

One of the great advances at the end of the 19th century was the study of the transmission of information through light beams, the planar waveguide is a promising solution in integrated optics to overcome the limitations of electronic connections. The refractive index is the most important property of materials with potential in waveguides since this determines essential parameters such as propagation modes and losses in the first instance. Therefore, studying new materials with a high refractive index (>2) continues to be a field of study. One of the candidate materials is TiO_2 since it has a high refractive index (>2.2), high long-term stability, and low commercial cost. Furthermore, the possibilities with TiO_2 can improve if the oxygen vacancies are created, which leads to high refractive indices (>2.4). For waveguides, this is a material with high added value. However, the increase in oxygen vacancy content could produce high absorption of light ($>50\%$), so it is necessary to explore the limits of light propagation in this material. During the development of this project, we have worked on the simulation, fabrication and characterization of planar waveguides, where the TiO_{2-x} core has been fabricated by atomic layer deposition (ALD) and we explore the limits of its application as a waveguide. The most relevant observations indicate that the accumulation of oxygen vacancies occur cycle-by-cycle and that the refractive index can increase up to 2.8. However, transmittance becomes zero. The best propagation loss result (less than 0.5 dB/cm) for waveguide applications was obtained with a TiO_{2-x} film with refractive index of 2.55. The discussion was based on the physicochemical, optical and electrical characterization employed by SEM, AFM, XRD, XPS, REELS, UV-Vis Transmittance, Ellipsometry, Impedance spectroscopy, and the four-point method. Our results reveal the high value of TiO_{2-x} and the ALD technique in photonics.

Keywords: Optical waveguides, Atomic layer deposition, TiO_x , Black TiO_2

Dedicatoria

A mis padres Jorge Adolfo Jurado Solís, María Irene González Leonardo y mi hermano Javier Saturnino Jurado González, les debo todo a ellos, los amo.

A mi tata y mi nana Saturnino González Navarro y Cristina Leonardo Vázquez, siempre me han apoyado, mi ejemplo a seguir, los amo.

A mis tías Patricia González Leonardo y Victoria Maribel González Leonardo, por apoyarme toda la vida y ser como una mamá para mí.

A mis tíos Rene González Leonardo, Paz Monrial Elizalde y Manual Silva por apoyarme, siempre estarán en mi corazón.

A mis tías Rosa González Navarro, Eva González Navarro y mi tío Epigmenio por ser un gran apoyo familiar, los quiero mucho

A mi tía Artemisa Íñiguez, por apoyarme por mucho tiempo, la quiero mucho.

A mis primas Cinthya Biridiana, Cris Estefany y Laura, por ser como mis hermanas, las quiero mucho.

A mi primo Alejandro Silva González, otro hermano, te quiero mucho.

A los “Fantasiosos Team”, Alan Calderón, Billy Vega, Daniel Muñoz, Eddie Ojeda, Osualdo Gómez, Rodolfo Ibarra, por ser mis mejores amigos y creer en mí.

A Dayana Badilla, Nayeli Montoya, Yahaira Delgado, Karen Howell, Giovanna Monzon ¡por ser las mejores amigas!

A Mishelle, te amo mucho.

Agradecimientos

A Dios por todo. A mi Virgen de Guadalupe.

Al Dr. Hugo Tiznado, toda la vida voy a estar agradecido con él.

Al Dr. Heriberto Márquez, por ser una excelente persona y brindarme su apoyo.

Al Dr. Eder Lizárraga uno de mis apoyos pilares para el desarrollo del proyecto

A mi comité de tesis, Dr. Javier López, Dr. César López, por el apoyo brindado en este proyecto.

Al Ing. José Cañedo por confiar en mí para ser parte de su equipo de trabajo.

Al M.C. David Domínguez por su apoyo con la caracterización XPS, interpretación de resultados y desarrollo técnico del proyecto.

Al Dr. Hugo Borbón por su apoyo en la capacitación de espectrofotómetro y desarrollo técnico del proyecto.

A la M.C. Eloisa Aparicio por su apoyo con la caracterización XRD.

Al Ing. Israel Gradilla por el apoyo con la caracterización SEM.

Al Dr. Eduardo Murillo por su apoyo con la caracterización AFM.

Al Dr. Nicola Nedev por su apoyo con la caracterización de elipsometría.

Al Dr. Óscar Contreras por su apoyo en el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Gerardo Soto Herrera por su disposición de apoyo.

A Efraín Mendoza por su apoyo incondicional.

A Joaquín Quezada por su apoyo incondicional.

A la Ing. Bibiana Sánchez Luis y la Ing. Mariela de Jesús Franco Gallegos por su apoyo en el proyecto.

A mis amigos Jorge Vázquez, Carolina Bohórquez, Oscar Romo, Sergio Castillo, Daniel Muñoz, Frank Romo por apoyarme en este proyecto.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California y a CONACyT. A la entidad DGAPA-UNAM, proyectos PAPIIT IN107715, IN105114, PAPIIT IN103220, IN112117, IN110018, IN113219. Proyectos de ciencia básica 2017–2018 A1-S-21084 y A1-S-21323, FORDECYT - CONACYT 272894, por haber financiado este proyecto.

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	2
1.1.1 Teoría de guías de onda	5
1.1.2 Guía de onda plana	5
1.1.3 Condición de reflexión interna total	6
1.1.4 Ecuación de onda	7
1.1.5 Relación de dispersión	10
1.1.6 Análisis de corte modal.	11
1.1.7 Distribución de la amplitud de campo eléctrico.	12
1.1.8 Simulación	12
1.1.9 Depósito de capa atómica.....	14
1.1.10 Oxido de titanio (TiO ₂).....	15
1.2 Hipótesis.....	16
1.3 Objetivos	16
1.3.1 Objetivo general.....	16
1.3.2. Objetivos específicos.....	16
Capítulo 2. Metodología	17
2.1 Fabricación de guías de onda.....	17
2.1.1 Estructura básica de guías de onda.....	17

2.1.2	Materiales necesarios para la fabricación guías de onda	17
2.1.3	Síntesis de películas delgadas	18
2.2	Métodos de caracterización.....	19
2.2.1	Difracción de rayos X (XRD) - Determinación de la estructura cristalina.....	19
2.2.2	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) - Determinación de la composición química de los nanolaminados.....	19
2.2.3	Microscopia de fuerza atómica (AFM) - Rugosidad de la superficie.....	19
2.2.4	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	20
2.2.5	Elipsometría espectroscópica - Determinación del espesor y constantes ópticas	20
2.2.6	Pérdidas de propagación y confinamiento óptico	20
2.3	Diseño de guías de onda	20
Capítulo 3. Discusión de resultados		21
3.1.	Medida del espesor de las guías de onda	21
3.2.	Medida de transmitancia	22
3.2.1	Banda prohibida	22
3.2.2	Coeficiente de absorción.....	24
3.2.3	Profundidad de penetración	24
3.3	Estudio de cristalinidad y rugosidad	25
3.4	Composición química	26
3.5	Índice de refracción.....	34
3.6	Caracterización eléctrica	41
3.7	Análisis de guía de ondas ópticas.....	42
3.7.1	Cálculo del modo efectivo.....	42
3.7.2	Distribución de intensidad de campo eléctrico.....	45
3.7.3	Pérdidas de propagación.....	46
Capítulo 4. Conclusiones		48
Literatura citada		49

Lista de figuras

.....	Página
Figura 1. Guías de onda: a) plana, b) canal y c) circular.....	5
Figura 2. Condición de reflexión interna total.	6
Figura 3. Distribución de la amplitud del campo eléctrico e intensidad para a) modo fundamental b) modo 1, obtenidas de (Lizárraga, 2016).	13
Figura 4. Curvas de corte modal en función del índice de refracción: a) 632.8 nm y b) 1550 nm, obtenidas de (Lizárraga, 2016).	13
Figura 5. Índice de refracción efectivo para guías de onda plana con diferentes índices de refracción, a) modo fundamental b) modo 1, obtenidas de (Lizárraga, 2016).....	14
Figura 6. Los cuatro pasos principales del ciclo ALD, (Ingenieros, 2023).....	15
Figura 7. Esquema de la estructura básica de guías de onda plana.	17
Figura 8. Sistema de fabricación de películas delgadas por ALD, Beneq modelo TFS 200.	18
Figura 9. Imágenes SEM de las películas delgadas de TiO _{2-x} : a) 244 nm b) 374 nm, c) 521 nm, d) 770 nm y e) 1000 nm.....	21
Figura 10. Espectro de transmitancia de las películas de TiO _{2-x}	22
Figura 11. Gráfica de Tauc para calcular la banda prohibida de las películas de TiO _{2-x}	23
Figura 12. Profundidad de penetración para muestras TiO _{2-x} de 244 nm 374 nm y 521 nm.	24
Figura 13. a) Patrones XRD de muestras de TiO _{2-x} . b) Rugosidad superficial obtenida de imágenes AFM.	25
Figura 14. Imágenes AFM topográficas para películas delgadas de TiO _{2-x} : a) 244 nm (RMS=8.51 nm) b) 374 nm (RMS=9.68 nm) c) 521 nm (RMS=15.32 nm) d) 770 nm (RMS=12.93 nm) y 1000nm (RMS=14.21). Área de 2 μm X 2 μm.....	26
Figura 15. Espectro de alta resolución para la señal de Ti2p de las muestras de TiO _{2-x} de a) 244 nm, b) 521 nm, c) 770 nm y d) 1000 nm.	27
Figura 16. Espectro de alta resolución para la señal de O1s de las muestras de TiO _{2-x} de a) 244 nm, b) 521 nm, c) 770 nm y d) 1000 nm.	29
Figura 17. Espectro de alta resolución para la señal de C 1s de las muestras de TiO _{2-x} de a) 244 nm, b) 521 nm, c) 770 nm y d) 1000 nm.	32
Figura 18. a) Espectros REELS de 1000 eV de diferentes películas ALD con espesores entre 50 nm y 1000 nm de TiO _{2-x} . b) La sección transversal inelástica calculada a partir de los espectros REELS y los ajustes correspondientes como una línea gris continua.	36

Figura 19. Índice de refracción obtenido por a) elipsometría y b) REELS. c) Comparación del índice de refracción a 633nm con la literatura.	38
Figura 20. a) Comparación de la densidad de masa superficial calculada por REELS y la relación O/Ti determinada por XPS. b) Comparación bibliográfica entre polarizabilidad y densidad de masa utilizando la relación de Lorentz-Lorenz.....	40
Figura 21. a) Mediciones I-V utilizando la técnica de cuatro puntas. b) Comparación de los valores de resistividad con el porcentaje de deficiencia de oxígeno obtenido por XPS.....	41
Figura 22. El índice de refracción aumenta con la conductividad eléctrica del TiO_{2-x}	42
Figura 23. Índice efectivo de los modos TM medidos para la guía de ondas ópticas con núcleo de TiO_{2-x} de 244 nm (amarillo), 374 nm (verde) y 521 nm (azul) con una longitud de onda de 633 nm mediante la técnica de acoplamiento de prisma.....	43
Figura 24. El índice efectivo calculado de las guías de onda TiO_{2-x} con espesores de núcleo de a) 244 nm, b) 374 nm y c) 521 nm.	44
Figura 25 Cálculo de la a) distribución de intensidad de campo cercano para guías de onda plana de TiO_{2-x} y b) modos de confinamiento.	44
Figura 26 Distribución de la amplitud del campo eléctrico modelado en guía de ondas ópticas de núcleo TiO_{2-x} con espesor a) 244 nm b) 374 nm y c) 521 nm. d) Salida de la distribución de intensidad de campo eléctrico de la guía de onda óptica de núcleo TiO_{2-x} de 521 nm.....	46
Figura 27 Las pérdidas de propagación se midieron mediante el método de reducción para muestras con espesores de núcleo de TiO_{2-x} de 244 nm, 374 nm y 521 nm.....	47

Lista de tablas

	Página
Tabla 1. Principales ventajas de guías de onda.....	3
Tabla 2. Parámetros de depósito.....	18
Tabla 3. Comparación de espesores de las películas delgadas de TiO_{2-x} por SEM y elipsometría. *No se obtuvo información debido a la alta absorción.....	21
Tabla 4. Valores de tamaño de cristal y rugosidad para las diferentes muestras.	26
Tabla 5. Parámetros de ajuste de Ti2p en película de 244 nm de TiO_{2-x} ALD.....	26
Tabla 6. Parámetros de ajuste de Ti2p en película de 521 nm de TiO_{2-x} ALD.....	27
Tabla 7. Parámetros de ajuste de Ti2p en película de 770 nm de TiO_{2-x} ALD.....	27
Tabla 8. Parámetros de ajuste de Ti2p en película de 1000 nm de TiO_{2-x} ALD.....	28
Tabla 9. Parámetros relevantes extraídos del ajuste XPS para los diferentes espesores de TiO_{2-x}	28
Tabla 10. Parámetros de ajuste de O 1s en película de 244 nm de TiO_{2-x} ALD.....	29
Tabla 11. Parámetros de ajuste de O 1s en película de 521 nm de TiO_{2-x} ALD.....	29
Tabla 12. Parámetros de ajuste de O 1s en película de 5770 nm de TiO_{2-x} ALD.....	30
Tabla 13. Parámetros de ajuste de O 1s en película de 1000 nm de TiO_{2-x} ALD.....	30
Tabla 14. Parámetros de ajuste de C1s en película de 244 nm de TiO_{2-x} ALD.....	32
Tabla 15. Parámetros de ajuste de C1s en película de 521 nm de TiO_{2-x} ALD.....	33
Tabla 16. Parámetros de ajuste de C1s en película de 770 nm de TiO_{2-x} ALD.....	33
Tabla 17. Parámetros de ajuste de C1s en película de 1000 nm de TiO_{2-x} ALD.....	33
Tabla 18. Índice de refracción obtenida por los métodos de elipsometría (SE) y por REELS a 633 nm.	39
Tabla 19. Modos efectivos medidos y calculados para las diferentes guías de onda.	43

Capítulo 1. Introducción

La comunicación puede definirse como el intercambio de información entre individuos mediante un sistema común de símbolos, lenguaje, signos o gestos; esta definición se puede utilizar para comunicación entre máquinas, donde se utilizan diferentes medios de emisión y recepción de información. Los primeros pasos de la comunicación internacional se realizaron utilizando cables submarinos, continuando con radioemisiones en onda corta que rebotaban en la ionosfera hasta llegar a la transmisión satelital. Uno de los grandes avances a finales del siglo XIX fue el estudio de la transmisión de información a través de haces de luz, en los cuales se destaca la aparición de la fibra óptica, que con su alta calidad de transmisión y su constante disminución de costo, desplazó a la mayoría de los medios de transmisión, empezando con las comunicaciones urbanas, interurbanas hasta llegar a las internacionales (Szymanczyk, 2013).

El uso de elementos ópticos en conexiones para comunicación y óptica integrada es una solución prometedora para superar las limitaciones de las conexiones electrónicas. Es un medio de transmisión de información que se utiliza para interconectar de forma eficiente ondas electromagnéticas es la llamada “guía de onda” que es una de las aplicaciones tecnológicas más importante de la teoría electromagnética en la actualidad. En su forma más simple la guía de onda es un material que puede propagar ondas electromagnéticas de un lugar a otro (Tomasi et al., 2003).

Existen diferentes tipos de guía de onda, pero para fines prácticos se pueden clasificar principalmente en guías de onda plana, de canal y cilíndricas (fibras ópticas). La estructura general de la guía de onda es de 3 capas, la del sustrato, la del núcleo y por último la de la cubierta. La guía de onda plana normalmente es la más fácil de fabricar debido a que su estructura es menos compleja en comparación a las demás, una forma de fabricar guías de onda plana es depositando una película sobre el sustrato de tal manera que el índice de refracción de la película sea mayor que los materiales que la rodean (Lizárraga, 2016).

Uno de los parámetros más importantes para elegir materiales para fabricar guías de onda es el contraste de índice de refracción Δn , que relaciona el índice de refracción del núcleo con el de la cubierta, el cual determina el tamaño del modo óptico y por lo tanto el espesor mínimo para operar en el régimen monomodal (Zaka et al., 2020). Tomando en cuenta esto, es necesario aumentar el índice de refracción del núcleo para lograr la miniaturización de dispositivos. El índice de refracción puede ser modificado por diferentes procesos, algunos ejemplos son implantación de iones, daño UV o daño por láser-fs.

Normalmente el cambio de índice de refracción depende varios factores tales como: concentración de iones, cambios en la polarizabilidad, estructura geométrica, etc. Cuando la concentración de iones excede un punto crítico se presentan fenómenos indeseables como absorción por coloides, daños en la superficie o en la estructura cristalina. Un método más efectivo para lograr un alto Δn es utilizar materiales con índice de refracción alto como Ta_2O_5 ($n=2.3$) o ZnO ($n=2$). Otro material prometedor es el óxido de titanio (TiO_2) debido a su alto índice de refracción ($n>2.2$), transparencia en el espectro visible e infrarrojo cercano, alta estabilidad química y económicamente accesible. La fase amorfa del TiO_2 tiene un índice de refracción de 2.42, anatasa de 2.48 y rutilo 2.6 a una longitud de onda de 633 nm. La síntesis de la fase rutilo normalmente requiere temperaturas mayores a 800 °C, lo que no lo favorece en la fabricación de circuitos fotónicos integrados.

Existen diferentes técnicas de síntesis de películas delgadas, por ejemplo: depósito generado por métodos físicos en fase vapor (PVD), por reacciones químicas en fase vapor (CVD), depósito de capas atómicas (ALD), etc. En ALD, la película crece sobre un sustrato sólido expuesto a gases específicos (precursores químicos), donde ocurren reacciones de superficie cíclicas alternadas. Las películas delgadas obtenidas mediante esta técnica adoptan la geometría nanométrica del sustrato, permitiendo recubrir superficies lisas, amorfas o porosas. ALD es una técnica que se destaca por su alto control del espesor, bajas temperaturas de depósito, homogeneidad de la película y gran variedad de materiales a depositar (Leskela et al., 2014).

En este proyecto se estudió el diseño, la fabricación y la caracterización de guías de onda plana de TiO_{2-x} variando el espesor del núcleo. Los resultados se basan en la caracterización fisicoquímica empleada por SEM, AFM, XRD, XPS, REELS. La caracterización óptica fue llevada a cabo por transmitancia espectral UV-Vis, elipsometría espectroscópica de ángulo variable y por último la caracterización eléctrica utilizando espectroscopia de impedancia y el método de cuatro puntas. También se calculó la longitud de onda de corte, índice efectivo, pérdidas de propagación y por último la distribución e intensidad de salida del campo eléctrico.

1.1 Antecedentes

En 1969 se utilizó por primera vez el término óptica integrada, un término que nombra el estudio de las guías de onda y los circuitos ópticos integrados miniaturizados, buscando sustituir los cables de cobre y circuitos integrados convencionales respectivamente (Fernández, 1992). Cabe destacar que en la óptica integrada se trabaja con longitudes de onda entre 100 y 10000 nanómetros debido a que la radiación con

longitudes de onda menores presenta mucha absorción provocando pérdidas de propagación. Una buena manera de comparar la óptica integrada con la electrónica es comparando sus ventajas y desventajas, en la **Tabla 1** se enlistan las ventajas de las guías de onda frente a los conductores eléctricos (Albert, 1993).

Tabla 1. Principales ventajas de guías de onda.

Ventajas
Inmunidad frente a la interferencia electromagnética
Tamaño, peso y coste reducido
Seguridad de corto circuito
Bajas pérdidas en transmisión
Ancho de banda grande
Posibilidad de multiplexación
Seguridad ante espionaje

Las guías de ondas ópticas son los componentes básicos de los dispositivos de óptica integrada tales como los resonadores de anillo, los interferómetros y los acopladores direccionales; dichos dispositivos son la base para la construcción de un circuito de óptica integrada (Furuhashi et al., 2011). De la misma manera que los circuitos electrónicos, es primordial una alta densidad de dispositivos para fines de miniaturización, permitiendo la construcción de sistemas pequeños y portátiles, para este fin, las guías de ondas deben reducirse a dimensiones submicrón.

Para lograr esto es necesario obtener un alto Δn en las guías de onda. Uno de los primeros intentos de aumentar el índice de refracción del núcleo es mediante la implantación de iones metálicos (Bhattacharya et al., 1976). Normalmente, los cambios en el índice de refracción dependen de la concentración de iones, cambios en la polarizabilidad del enlace atómico y factores de estructura geométrica.

Sin embargo, si la concentración de iones supera un punto crítico, se produce una absorción de luz indeseable o incluso daña la superficie y la estructura cristalina. De esta forma, se han obtenido guías de ondas ópticas mediante la implantación de iones de Ag en SiO₂, para los cuales el aumento del índice de refracción fue modesto ($dn/n \sim 0,008$) (Becerra et al., 2017). La ruta más común para mejorar el índice de

refracción es reducir la banda prohibida y aumentar la densidad de masa. El índice de refracción está relacionado con la estructura electrónica de los materiales (Tripathy, 2015; Tripathy & Pattanaik, 2016). Para materiales con valores de banda prohibida bajos, generalmente aumenta el valor del índice de refracción estático, esta relación se describe mediante varias ecuaciones empíricas, como Moss, Ravindra, Reddy, HIH o Kumars (Hosam M. et al., 2021).

Se han reportado diferentes fases cristalinas de películas delgadas de TiO_2 - ALD (TiCl_4 y O_3 , crecidas a 450°C), el índice de refracción de la fase anatasa ($\lambda = 633\text{ nm}$) fue de 2.49 y su banda prohibida de 3.39 eV, mientras que para la fase rutilo los valores fueron de 2.62 y 3.08 eV, respectivamente (Möls et al., 2019). Esta tendencia se mantiene para las películas amorfas de TiO_2 . También se reportaron películas delgadas TiO_2 - ALD (tetra-isopropóxido y agua a 300°C) de 2.5 a 20 nm de espesor, observando que el índice de refracción aumentaba y la banda prohibida disminuía (Shi et al., 2017). Cabe destacar que el índice de refracción del TiO_2 es proporcional a la densidad de masa y la carga (Mergel, 2001; Ottermann & Bange, 1996). El TiO_2 amorfo crecido por ALD (TiCl_4 y agua, depositado entre 38 y 150°C) mostró valores de índice de refracción de 2.3 a 2.45 para densidades de 3.28 a 3.76 g/cm^3 . De manera similar, el TiO_2 fase anatasa en bulto de 3.84 g/cm^3 muestra un índice de refracción de 3.4. El TiO_2 fase rutilo tiene una mayor densidad e índice de masa. Estos resultados experimentales son predichos por la relación de Lorentz-Lorenz (Mergel, 2001).

Las pérdidas por absorción siempre son perjudiciales para las guías de ondas. Por lo tanto, se prefiere utilizar un material de banda prohibida óptica alta para dispositivos que funcionan cerca del rango visible, especialmente en longitudes de onda bajas. La banda prohibida dicta la longitud de onda de corte ($\lambda_{\text{cut-off}}$). Para las guías de onda, se necesitan longitudes de onda mayores que $\lambda_{\text{cut-off}}$ para evitar pérdidas debidas a la absorción de luz (Hosam M. et al., 2021).

La profundidad de penetración mide la propagación de la radiación electromagnética dentro de un material dado; se define como la profundidad a la que la intensidad de la radiación en el interior de los materiales desciende hasta un 37 % de su valor original (Zaka et al., 2020).

Finalmente, otra propiedad relacionada con el índice de refracción es la resistividad o conductividad eléctrica. Se han reportado películas subestequiométricas de TiO_{2-x} mediante pulverización catódica (Dorow-Gerspach & Wuttig, 2019). Se observó una menor resistividad con la disminución de la concentración de oxígeno y un valor de índice de refracción relativamente alto de 2.5. Al mismo tiempo, se observó una alta transmitancia (80-90%) en el rango visible cuando la estequiometría era óptima. De

manera similar, para el semiconductor $\text{Ge}_{28-x}\text{Se}_{72}\text{Sb}_x$, a mayor concentración de Sb mejoró su conductividad e índice de refracción y al mismo tiempo que disminuyó la banda prohibida (Hosni et al., 2006).

Por lo tanto, la disminución de la concentración de oxígeno en el TiO_2 podría ser una ruta factible para lograr un alto índice de refracción. Por otro lado, se ha reportado que ALD de tetrakis-dimetil-amino Ti y agua podría producir TiO_{2-x} deficiente en oxígeno (TiO_{2-x}) (Ali-Löytty et al., 2019; Saari et al., 2022); sin embargo, este material muestra una alta absorción. En este trabajo, proponemos que el índice de refracción de TiO_{2-x} se puede mejorar, manteniendo alta transparencia. Para comprender el rendimiento óptico de TiO_{2-x} , se crecieron películas de diferentes espesores, investigando el índice de refracción, la banda prohibida, la densidad de masa y la conductividad eléctrica. Se encontró que la pérdida de oxígeno reducía la densidad de la película, lo que no mejoraría el índice de refracción. Al mismo tiempo, el valor de banda prohibida disminuyó y la conductividad aumentó, aumentando el índice de refracción. Finalmente, se exploró la viabilidad de utilizar este material para guías de ondas ópticas.

1.1.1 Teoría de guías de onda

Una guía de onda óptica es una estructura dieléctrica la cual transporta energía a través de luz confinada, las cuales abarcan una porción del espectro electromagnético. Hoy en día las guías de onda son utilizadas principalmente para las telecomunicaciones, existen diferentes tipos de guías de ondas, se pueden dividir principalmente en guías de onda plana, canal y circulares también llamadas fibras ópticas (**Figura 1**) (Carranza, 2014). En este proyecto nos enfocaremos en la guía de onda plana.

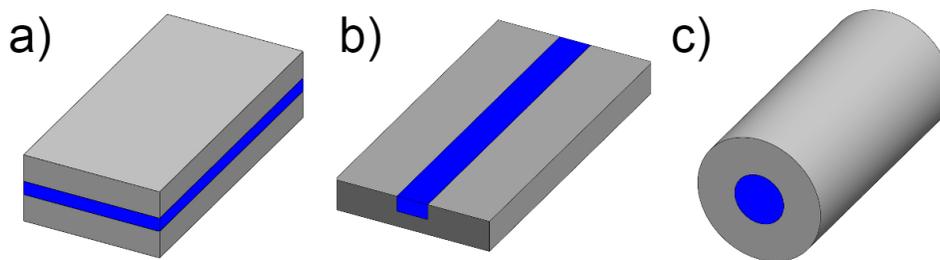


Figura 1. Guías de onda: a) plana, b) canal y c) circular.

1.1.2 Guía de onda plana

La guía de onda plana es la estructura más simple, está conformada por un sustrato, un núcleo y una cubierta. El núcleo es donde ocurre el guiado de luz y cuenta con un índice de refracción mayor al sustrato

y a la cubierta. (Carranza, 2014). A continuación, se desarrolla la teoría de guías de onda plana, donde n_f , n_s y n_c son el índice de refracción del núcleo, sustrato y cubierta. Teniendo en cuenta las siguientes propiedades:

1. Dieléctricos
2. Homogéneos
3. Isotrópicos
4. Núcleo con perfil de índice de refracción cuadrado

Un requisito para la guía de onda es que “el núcleo deberá tener el índice de refracción mayor y el índice del sustrato deberá ser mayor o igual al de la cubierta”, dependiendo de esta última condición la guía será asimétrica o simétrica.

$$n_f > n_s \geq n_c \quad (1)$$

1.1.3 Condición de reflexión interna total

En la **Figura 2** se muestra la condición de reflexión interna total, la cual es un requisito para el confinamiento de la luz en las guías de onda, es decir, que el ángulo de incidencia a la guía satisfaga la siguiente condición:

$$\theta' \leq \sin^{-1} \sqrt{n_f^2 - n_s^2} \quad (2)$$

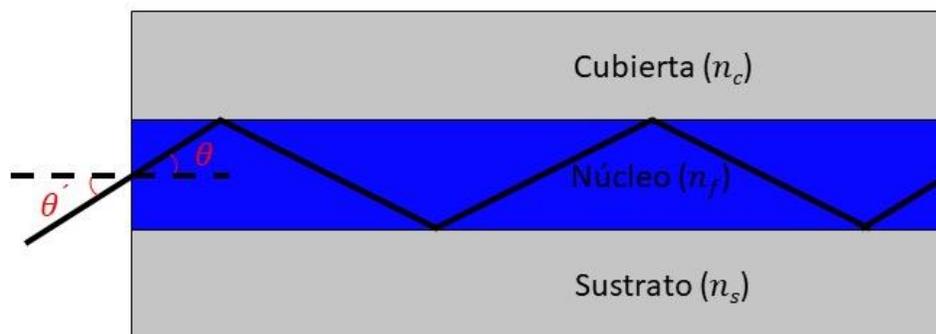


Figura 2. Condición de reflexión interna total.

Sin embargo, la teoría de rayos para las guías de onda con aplicaciones PIC resulta insuficiente debido a que las guías de onda tienen dimensiones similares a la longitud de onda de operación. En la siguiente sección se utiliza la teoría electromagnética para solucionar este problema y conocer el número de modos soportados, corte modal, la distribución de intensidad y campo eléctrico de la guía de onda plana.

1.1.4 Ecuación de onda

A continuación, se presentan las ecuaciones de Maxwell para ondas electromagnéticas en el vacío, tomando en cuenta las siguientes condiciones:

1. Dieléctricos, $\rho = 0$.
2. Homogéneos, (perfil del índice de refracción del núcleo TiO_{2-x} es escalonado)
3. Isotrópicos
4. No magnético ($\mu_0=1$)

Ecuaciones de Maxwell para medios dieléctricos

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (4)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (5)$$

$$\nabla \times \vec{H} = n_x^2 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (6)$$

Donde \vec{E} es el vector de campo eléctrico, \vec{H} es el vector de campo magnético, n_x es el índice de refracción del medio, μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío y ϵ_0 es el valor de la permitividad en el vacío. Aplicando el operador vectorial rotacional ($\nabla \times$) a las ecuaciones 5 y 6 se tiene:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\mu_0 \nabla \times \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (7)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{H}) = n_x^2 \varepsilon_0 \nabla \times \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (8)$$

Aplicando la identidad vectorial $\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}$ he intercambiado el orden del operador rotacional por la derivada temporal se obtiene:

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}) \quad (9)$$

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{H}) - \nabla^2 \vec{H} = n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{E}) \quad (10)$$

Sustituyendo las ecuaciones 3 y 6 en 9, 4 y 5 en 10

$$-\nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (11)$$

$$-\nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (12)$$

$$-\nabla^2 \vec{H} = n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(-\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) \quad (13)$$

$$-\nabla^2 \vec{H} = -\mu_0 n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (14)$$

Se obtienen las ecuaciones de onda para medios homogéneos

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (15)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = \mu_0 n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (16)$$

Para llegar a la ecuación de onda para un medio dieléctrico de índice de refracción n_x , igualamos a 0 la ecuación para medios homogéneos

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (17)$$

Asumiendo que el campo eléctrico $E^{\rightarrow} \approx e^{-i\omega t}$

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 n_x^2 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (e^{-i\omega t}) = 0 \quad (18)$$

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 n_x^2 \varepsilon_0 \omega^2 e^{-i\omega t} = 0 \quad (19)$$

Tomando en cuenta que:

$$k^2 = \mu_0 \varepsilon_0 \omega^2$$

Donde:

$k = \text{Numero de onda}$

$\omega = \text{Frecuencia angular}$

Sustituimos

$$\nabla^2 \vec{E} - n_x^2 k^2 e^{-i\omega t} = 0 \quad (20)$$

Recordando que $E^{\rightarrow} \approx e^{-i\omega t}$

$$\nabla^2 \vec{E} - n_x^2 k^2 \vec{E} = 0 \quad (21)$$

Llegamos a la ecuación de onda para un medio dieléctrico de índice de refracción n_x .

En particular la estructura de la guía de onda plana se considera un sistema bidimensional, donde la guía se extiende al infinito en la dirección Y, tomando en cuenta esto la derivada parcial respecto a y es 0.

Respecto a Z existe una dependencia en la forma $e^{i\beta z}$. La ecuación 21 puede describir el comportamiento en la región del sustrato, núcleo y cubierta de la guía de onda plana.

Sustrato

$$\frac{d^2 E_s(x)}{dx^2} - (\beta^2 - n_s^2 k^2) E_s(x) = 0 \quad (22)$$

Núcleo

$$\frac{d^2 E_n(x)}{dx^2} - (n_f^2 k^2 - \beta^2) E_n(x) = 0 \quad (23)$$

Cubierta

$$\frac{d^2 E_c(x)}{dx^2} - (\beta^2 - n_c^2 k^2) E_c(x) = 0 \quad (24)$$

Para el campo magnético se puede hacer un desarrollo de ecuaciones similares (Caballero-Espitia, 2020).

1.1.5 Relación de dispersión

En la sección pasada asumimos que la derivada parcial respecto a Y es cero, entonces las únicas componentes diferentes que tomamos en cuenta para los modos transversal eléctrico T_E son E_y , H_x y H_z .

Estas dos últimas se describen a continuación:

$$H_x = -\frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y(x) \quad (25)$$

$$H_y = \frac{i}{\omega \mu_0} \frac{dE_y(x)}{dx} \quad (26)$$

Sustituyéndolas en la ecuación 23:

$$\frac{dE_y(x)}{dx} + k^2 (n_f^2 - n_e^2) E_y(x) = 0 \quad (27)$$

Donde $n_e = \beta/k_0 = n_f \text{sen}(\theta)$ es el índice efectivo de la distribución del campo eléctrico que se propaga en el núcleo de la guía, que tienen el nombre de modos. La distribución de E_y esperada en el núcleo es una función oscilatoria:

$$E_y(x) = E_f \cos(\kappa_f x + \phi) \quad (28)$$

Donde E_f y ϕ son constantes y $\kappa_f = k^2 \sqrt{n_f^2 - n_e^2}$ es el número de onda transversal del núcleo, que debe cumplir $n_f^2 - n_e^2 > 0$. Por otro lado, en el sustrato ($x \leq -f$) se espera que el campo eléctrico E_y decaiga exponencialmente:

$$E_y(x) = E_s e^{\sigma_s(x+f)} \quad (29)$$

Donde E_s es una constante a determinar y $\sigma_s = k^2 \sqrt{n_e^2 - n_s^2}$ es el número de onda transversal del sustrato, que debe cumplir $n_e^2 - n_s^2 > 0$. Este mismo tratamiento de datos se puede utilizar para la cubierta.

Considerando que el campo eléctrico se encuentra sobre el eje longitudinal y realizando un procedimiento similar al realizado a partir de la ecuación (23), es posible obtener la relación de dispersión para los modos transversales magnéticos TM:

$$\kappa_f f = \tan^{-1} \left(\frac{n_f^2 \sigma_c}{n_c^2 \kappa_f} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{n_f^2 \sigma_s}{n_s^2 \kappa_f} \right) + m' \pi \quad (30)$$

Esta ecuación no tiene solución analítica para las ecuaciones de dispersión TE y TM, solo existen soluciones por aproximación numérica que permiten estimar el índice efectivo y la solución no siempre es trivial. Kogelnil y Ramaswamy introdujeron en 1974 un conjunto de parámetros generalizados que permiten agilizar el proceso de diseño de las guías de onda. Con el uso de estos parámetros es posible expresar una relación de dispersión TE normalizada:

$$V\sqrt{1-b} = \tan^{-1} \sqrt{\frac{a+b}{1-b}} + \tan^{-1} \sqrt{\frac{b}{1-b}} + m\pi \quad (31)$$

La relación de dispersión TM normalizada requiere la introducción de 2 parámetros $c = n_s^2/n_f^2$ y $d = n_c^2/n_f^2$:

$$V\sqrt{1-b} = \tan^{-1} \frac{1}{d} \sqrt{\frac{a+b}{1-b}} + \tan^{-1} \frac{1}{c} \sqrt{\frac{b}{1-b}} + m'\pi \quad (32)$$

Estas ecuaciones de las relaciones de dispersión para modos TE y TM normalizadas se utilizan ampliamente en el diseño de guías de onda. Una solución numérica a la ecuación de dispersión normalizada provee el índice de refracción normalizado, del cual se puede obtener el índice efectivo n_e . Adicionalmente, a partir de estas curvas es posible obtener el número de modos que soportara una estructura óptica (Lizárraga, 2016).

1.1.1 Distribución de la amplitud de campo eléctrico.

Tomando en cuenta las condiciones de frontera y la relación de dispersión es posible encontrar ecuaciones para calcular la distribución de campo eléctrico $E_y(x)$ e términos de la amplitud E_c (Lizárraga, 2016).

$$E_y(x) = \begin{cases} E_c e^{-\sigma_c x}, & x \geq 0 \\ E_c \left[\cos(k_f x) - \frac{\sigma_c}{k_f} \sin(k_f x) \right], & -f \leq x \leq 0 \\ E_c \left[\cos(k_f f) - \frac{\sigma_c}{k_f} \sin(k_f f) \right] e^{\sigma_c(x+f)}, & x \leq -f \end{cases}$$

En términos de los parámetros normalizados quedaría:

$$E_y(x) = \begin{cases} E_c e^{-v \left(\frac{\sqrt{\gamma+bx}}{f} \right)}, & x \geq 0 \\ E_c \left[\cos \left(\frac{V\sqrt{1-bx}}{f} \right) + \frac{\sqrt{\gamma+b}}{\sqrt{1-b}} \sin \left(\frac{V\sqrt{1-bx}}{f} \right) \right], & -f \leq x \leq 0 \\ E_c [\cos(V\sqrt{1-b}) - \sin(V\sqrt{1-b})] e^{v\sqrt{b} \left[1 + \left(\frac{x}{f} \right) \right]}, & x \leq -f \end{cases}$$

1.1.2 Simulación

Se han diseñado y fabricado guías de onda logrando obtener la intensidad y amplitud del campo eléctrico para diferentes modos (**Figura 3**) con la ayuda de un software previamente desarrollado por el grupo de trabajo en MATLAB para calcular las diferentes propiedades de la guía de onda (Lizárraga, 2016).

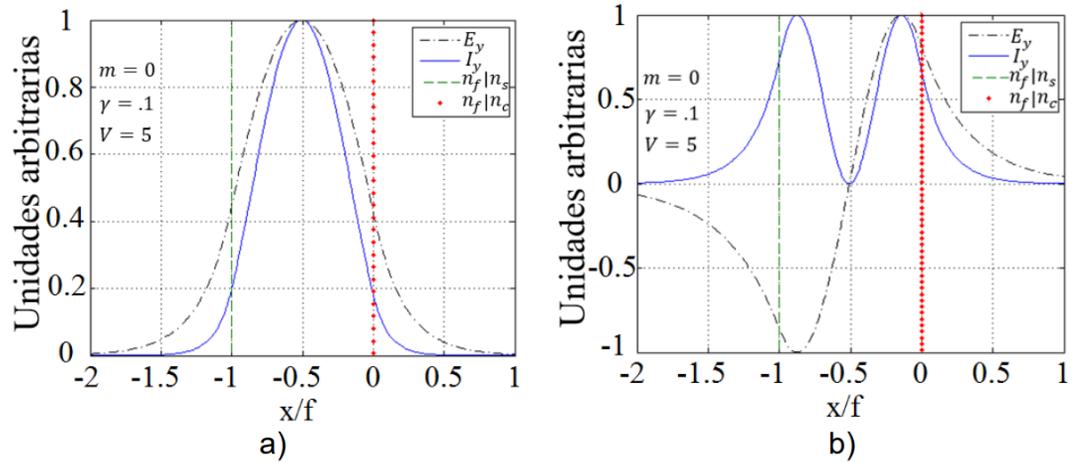


Figura 3. Distribución de la amplitud del campo eléctrico e intensidad para a) modo fundamental b) modo 1, obtenidas de (Lizárraga, 2016).

Se logró calcular el corte modal en función del índice de refracción del núcleo y el espesor de la película, parámetros necesarios para conocer el espesor o la índice refracción necesario para asegurar la propagación de la onda electromagnética a través de la guía de onda, ver **Figura 4**.

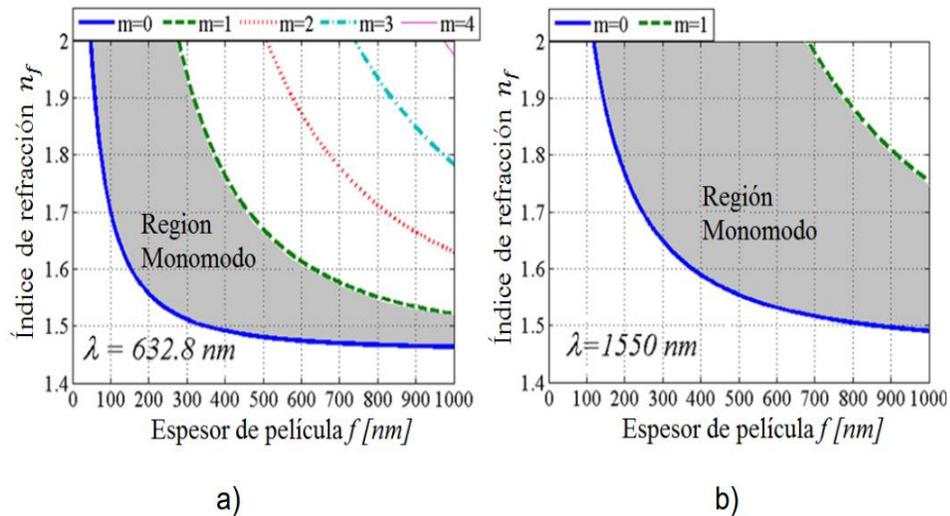


Figura 4. Curvas de corte modal en función del índice de refracción: a) 632.8 nm y b) 1550 nm, obtenidas de (Lizárraga, 2016).

El índice efectivo es un parámetro importante en el diseño de guías de ondas y puede ser considerado como el índice de refracción que experimenta el modo de propagación al viajar confinado en la guía de onda. En la **Figura 5** se muestra el índice de refracción efectivo para diferentes guías de onda plana con diferentes índices de refracción.

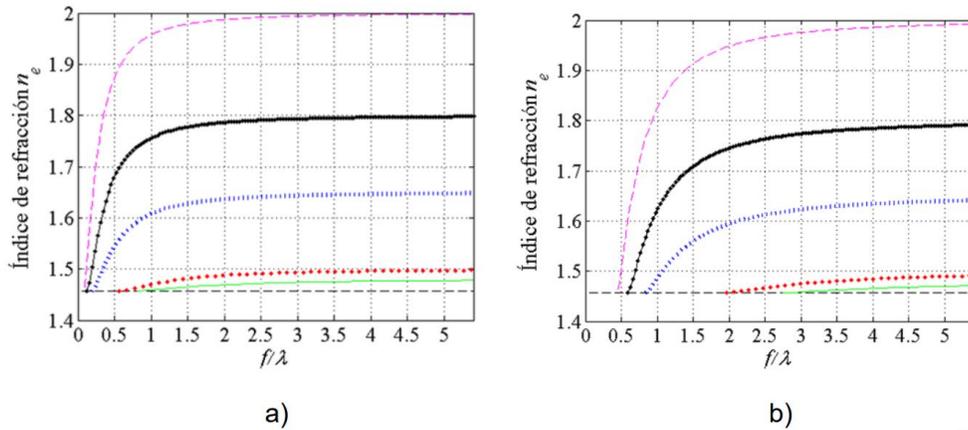


Figura 5. Índice de refracción efectivo para guías de onda plana con diferentes índices de refracción, a) modo fundamental b) modo 1, obtenidas de (Lizárraga, 2016).

1.1.3 Depósito de capa atómica

Para la fabricación de guías de onda submicrón, ALD es una técnica prometedora debido a su control preciso del espesor con resolución atómica. Además, el recubrimiento adopta la geometría nanométrica del sustrato, independientemente de su estructura, es decir se puede depositar sobre sustratos lisos, rugosos o porosos, abriendo la posibilidad de fabricar diferentes tipos de guías de onda y dispositivos fotónicos. Por ejemplo, (Lizarraga-Medina et al., 2021) fabricó guías de onda de canal utilizando la técnica ALD y ablación laser, otro ejemplo son los resonadores de anillo fabricados por (Häyrinen et al., 2015), donde el método de fabricación incluye ALD, litografía por haz de electrones y decapado por iones reactivos.

Existen diferentes variantes de ALD, algunos ejemplos son ALD térmico y ALD asistido por plasma, para la fabricación de guías de onda resulta favorable utilizar ALD térmico para evitar el daño superficial provocado por el plasma, daño que afecta directamente a las pérdidas de propagación. Esta técnica también ofrece una gran variedad de materiales dieléctricos para depositar, abriendo la posibilidad de fabricar guías de onda de diferentes materiales y combinación de materiales mediante nanolaminados o mediante incorporación de impurezas.

Químicamente ofrece un porcentaje bajo de impurezas en comparación a otras técnicas. Además, debido a que la reacción para formar el material de depósito ocurre en la superficie del sustrato y de forma autolimitada, es decir, la cantidad de precursor depositada es constante y es independiente del tiempo, debido a que las reacciones están autolimitadas por la saturación superficial del sustrato, ver **Figura 6**.

También se pueden utilizar diferentes precursores o agentes oxidantes, abriendo la posibilidad de modificar la estequiometría del material.



Figura 6. Los cuatro pasos principales del ciclo ALD, (Ingenieros, 2023).

1.1.4 Óxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ se ha convertido en un material prometedor en diferentes aplicaciones por su alto valor de banda prohibida (bandgap), índice de refracción alto, constante dieléctrica alta y superficie muy activa. En las aplicaciones ópticas destaca su transparencia en el rango visible y su aplicación como recubrimiento antirreflejante. Para todas las aplicaciones es necesario tener un control de los polimorfos, rutilo, anatasa y brookita, esta última es difícil de sintetizar en películas delgadas. Se han reportado la fase anatasa y rutilo en una estructura tetragonal, la fase rutilo es la fase más densa con 4.25 g/cm, una brecha óptica de 3.0-3.05 eV y un índice de refracción de 2.7. Por otro lado, la fase anatasa es la menos densa con 3.894, una brecha de 3.25 eV y un índice de refracción de 2.5 (Won et al., 2001).

También se han fabricado películas de TiO₂ de 1000 ciclos (50 nanómetros aproximadamente) sobre sustratos de silicio por medio de la técnica ALD, utilizando tetrakis-dimethylamino Titanio (TDMAT) y ozono (O₃) como precursores. Las películas depositadas a 165 °C mostraron una estructura amorfa mientras que las depositadas a 250 °C mostraron una estructura cristalina anatasa. El cambio de fase de anatasa a rutilo ocurre a los 1000 °C. La fase rutilo mostro una mayor densidad en comparación de la anatasa con un valor de 4.25 g/cm³ y 3.894 g/cm³, respectivamente (Jin et al., 2015). En general se ha observado que, a menor valor de banda prohibida, mayor es el índice de refracción.

1.2 Hipótesis

Es posible controlar las características de propagación de luz a través de una guía de onda mediante el diseño de su núcleo, en este caso, modificando el índice de refracción de películas delgadas TiO_{2-x} .

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Diseñar, fabricar y caracterizar guías de onda utilizando TiO_{2-x} como núcleo.

1.3.2. Objetivos específicos

- Desarrollar el software para el diseño de guías de onda plana.
- Fabricar guías de onda plana mediante la técnica de depósito por capa atómica.
- Modular del índice de refracción utilizando películas delgadas de TiO_{2-x} .
- Reducir el espesor del núcleo de guías de onda.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y ópticas de las guías de onda.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Fabricación de guías de onda

En este proyecto se fabricaron guías de onda utilizando sustratos de silicio, zafiro y sílice fundida (SiO_2) como sustrato, TiO_{2-x} como núcleo, sintetizado por ALD y, por último, se utilizó el aire como cubierta. La **Figura 7** muestra la estructura básica de la guía de onda que se fabricó.

2.1.1 Estructura básica de guías de onda

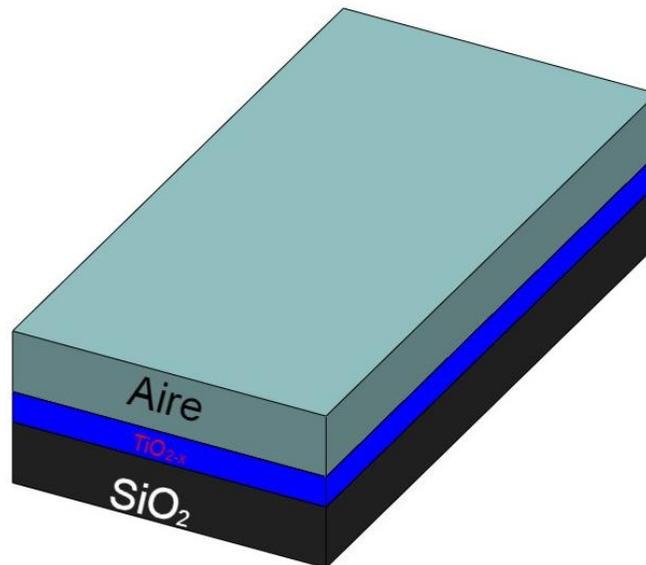


Figura 7. Esquema de la estructura básica de guías de onda plana.

2.1.2 Materiales necesarios para la fabricación guías de onda

- **Sustrato:** Oblea de silicio con $5\ \mu\text{m}$ de SiO_2 , Oblea de silicio, zafiro, sílice fundida (SiO_2)
- **Precursor:** TDMAT, Tetrakis(dimethylamino) Titanio (IV), 99% como precursor de Ti.
- **Oxidante:** H_2O como agente oxidante.

2.1.3 Síntesis de películas delgadas

La técnica de depósito de capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) es una técnica cíclica que permite controlar el crecimiento de películas ultra delgadas que adoptan la geometría del sustrato (Leskela et al., 2014). En este proyecto se utilizó un reactor ALD Beneq modelo TFS - 200.



Figura 8. Sistema de fabricación de películas delgadas por ALD, Beneq modelo TFS 200.

Parámetros de depósito

Para la fabricación de las películas delgadas de TiO_{2-x} se utilizaron los siguientes parámetros de depósito:

Tabla 2. Parámetros de depósito.

	Dosis	Purga
H₂O	50 ms	3 segundos
TDMAT	50 ms	3 segundos
Temperatura del reactor	250 °C	
Temperatura de los precursores	Temperatura ambiente	
Gas de arrastre	Nitrógeno	
PPM de oxígeno	1×10^{-14}	

2.2 Métodos de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X (XRD) - Determinación de la estructura cristalina

Es bien sabido que el arreglo de átomos de un material desempeña una función muy importante en la determinación de su microestructura y sus propiedades. Los materiales se dividen principalmente en dos tipos, los cristalinos y los amorfos. Los materiales amorfos tienden a formarse cuando la cinética de síntesis no permite un arreglo periódico de átomos. El estudio de científicos e ingenieros de materiales ha logrado controlar la cristalización mediante métodos de síntesis nucleación, tratamientos de presión y temperatura, etc. En este proyecto se investigará la influencia de la estructura cristalina en diferentes propiedades de las guías de onda. Para esto se aplicará la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). Consiste en la interacción de radiación electromagnética con sólidos cristalinos para producir el patrón de difracción característico de cada cristal, de donde se obtiene la orientación de los diferentes planos cristalográficos del material (Billmeyer, 2004).

2.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) - Determinación de la composición química de los nanolaminados

Para conocer la composición química de las películas delgadas de TiO_{2-x} se utilizó la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), la cual permite analizar los fotoelectrones emitidos por la primera capa delgada (1-2 nm) de un material, obteniendo un espectro característico con información de la composición atómica de la muestra y el estado de oxidación de los elementos (Corzo & Nieves, 1997).

2.2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM) - Rugosidad de la superficie

La rugosidad de las películas es un parámetro muy importante que influye directamente en las pérdidas de propagación de las guías de onda, para la rugosidad se utilizó la microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) la cual es una técnica que nos permite observar y medir la superficie de un material con gran resolución y precisión. Se pueden obtener imágenes muy pequeñas de un tamaño de 5 nm, que muestran solo de 40 a 50 átomos como superficies de distintos materiales.

2.2.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Una manera conocer el espesor es mediante una imagen de la sección transversal de las películas delgadas. El microscopio electrónico de barrido (SEM) trabaja con un gran aumento que alcanza los 300,000x e incluso 1000000x (en algunos modelos modernos) para producir imágenes con mucha precisión de una amplia gama de materiales (Abdullah & Mohammed, 2019). En este proyecto se midió el espesor de las películas delgadas de TiO_{2-x} mediante SEM.

2.2.5 Elipsometría espectroscópica - Determinación del espesor y constantes ópticas

La elipsometría espectroscópica de ángulo variable se basa en determinar el cambio de estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada cuando incide sobre un material. Permite obtener información sobre el espesor de películas delgadas y constantes ópticas de materiales (índice de refracción y coeficiente de absorción) (Portela Rodríguez, 2008). En este proyecto se utilizó esta técnica para obtener el índice de refracción y el espesor de las películas depositadas por ALD.

2.2.6 Pérdidas de propagación y confinamiento óptico

En este proyecto se utilizó un sistema optomecánico (lentes, cámaras, esfera integradora, microscopio, microposicionadores, etc.) para obtener el acoplamiento fibra-guía de onda, las pérdidas de propagación, la distribución de intensidad, el índice efectivo de los modos, el ancho de modo, el corte modal, confinamiento modal y pérdidas de propagación en las guías de onda fabricados

2.3 Diseño de guías de onda

Para el diseño de guías de onda se desarrolló un algoritmo en Matlab que permitió calcular el índice efectivo, número de modos, distribución de la intensidad y amplitud de campo eléctrico, corte modal, en guías de onda plana. Se diseñó utilizando la estructura mostrada en la **Figura 7**, se tomó en cuenta el índice de refracción TiO_2 y SiO_2 previamente medido por elipsometría, el espesor de las guías de onda y una longitud de onda de trabajo de 633 nm.

Capítulo 3. Discusión de resultados

3.1. Medida del espesor de las guías de onda

Se estimó el espesor de la película mediante imágenes SEM, **Figura 9**. Las imágenes SEM muestran uniformidad y conformalidad, característica de la técnica ALD. Con el fin de comparar datos, se midió espesor de las películas más delgadas (50 nm, 374 nm y 521 nm) por elipsometría utilizando el modelo de Tauc-Lorentz; las películas más gruesas (770 nm y 1000 nm) eran demasiado absorbentes y no fue posible obtener datos. Los valores de espesor de SEM y elipsometría son similares, los cuales se muestran en la **Tabla 3**.

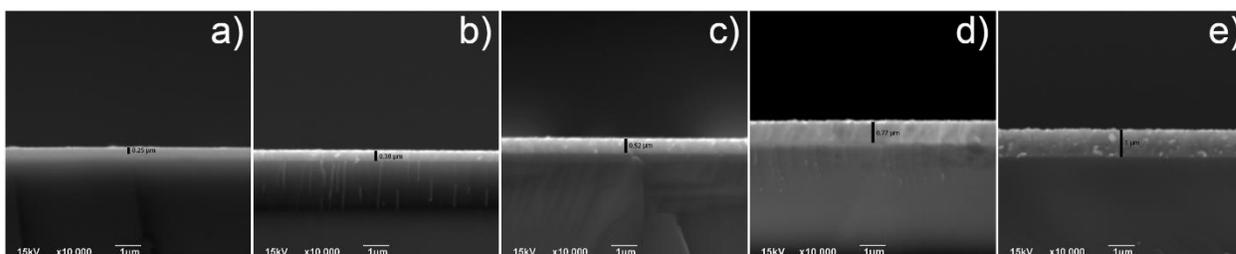


Figura 9. Imágenes SEM de las películas delgadas de TiO_{2-x} : a) 244 nm b) 374 nm, c) 521 nm, d) 770 nm y e) 1000 nm.

Tabla 3. Comparación de espesores de las películas delgadas de TiO_{2-x} por SEM y elipsometría. *No se obtuvo información debido a la alta absorción.

Nombre	SEM (nm)	Elipsómetro (nm) [MSE]
50	n/a	244 [11.7]
100	n/a	n/a
244	250	244 [11.7]
374	380	374 [25.4]
521	520	521 [37.1]
770	770	n/a*
1000	1000	n/a*

3.2. Medida de transmitancia

La **Figura 10** muestra el espectro de transmitancia UV-Vis para las películas de TiO_{2-x} . Las películas de 50 nm, 100 nm, 244 nm, 374 nm y 521 nm tienen una transmitancia alrededor del 80 % mientras que las películas de espesores de 770 nm y 1000 nm tienen un color oscuro a simple vista (transmitancia nula), esto se puede asociar a las vacancias de oxígeno. Se han reportado que cristales de TiO_2 que fueron tratados con hidrógeno cambian su color a azul oscuro con el incremento de las vacancias de oxígeno (Sekiya et al., 2004). También se ha demostrado que películas delgadas de TiO_2 con espesores de 30 nm crecidas a 200 °C son de color negras y es asociado al ion Ti^{3+} (Ali-Löyty et al., 2019).

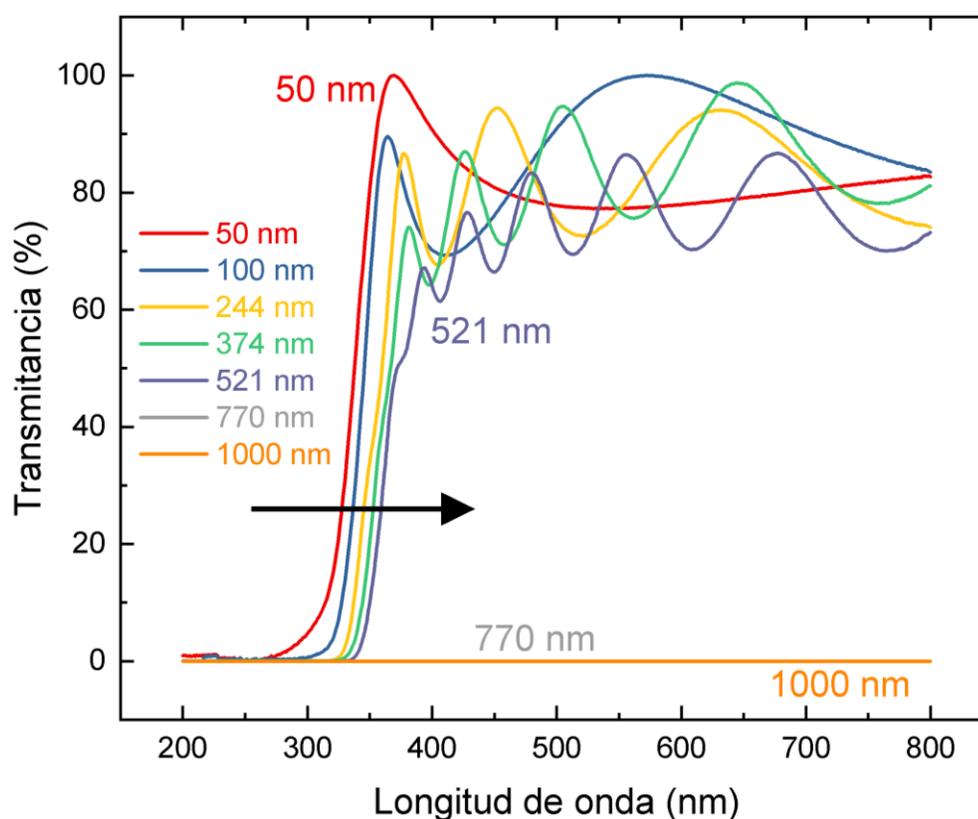


Figura 10. Espectro de transmitancia de las películas de TiO_{2-x} .

3.2.1 Banda prohibida

A partir de los datos de absorbancia, se calculó la banda prohibida utilizando el método de Tauc:

$$\alpha h\nu - A(h\nu - E_g)^r \quad (33)$$

Donde A es constante y r representa el proceso de transición óptica, que toma valores de 2 o $\frac{1}{2}$ para transición directa e indirecta respectivamente. Considerando estas ecuaciones, se puede estimar el valor de banda prohibida (E_g) graficando $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$, tomando el valor en la intersección de energía.

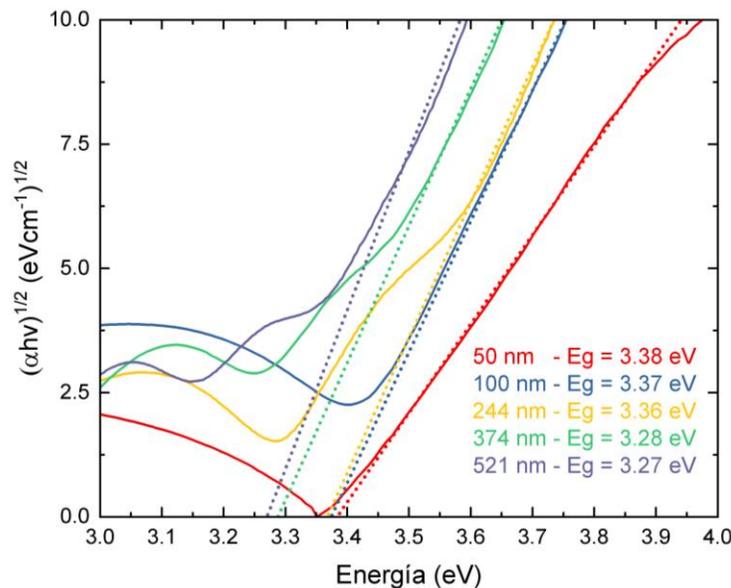


Figura 11. Gráfica de Tauc para calcular la banda prohibida de las películas de TiO_{2-x} .

Para las películas de 50 nm, 100 nm, 244 nm, 374 nm y 521 nm, la banda prohibida fue de 3.38, 3.37, 3.36, 3.28 y 3.27 eV respectivamente, como se observa en la **Figura 11**. Los valores de banda prohibida más bajos generalmente conducen a un índice de refracción más alto (Hosam M. et al., 2021).

Para películas ALD- TiO_2 amorfas con espesores de 2.5 nm a 20.6 nm, la banda prohibida disminuyó de 3.7 a 3.4 eV, y el índice de refracción aumentó de 2.0 a 2.37 (Shi et al., 2017). En nuestro caso, esperamos que el índice de refracción aumente, esto se explica en la siguiente sección. La banda prohibida con valor más bajo se explica en términos de vacancias de oxígeno.

3.2.2 Coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción (α) fue calculado a partir del espectro de transmisión UV-Vis utilizando la siguiente relación:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (34)$$

donde d es el espesor de la película y T es la transmitancia.

3.2.2 Profundidad de penetración

La profundidad de penetración mide la propagación de la radiación electromagnética dentro de un material dado. La profundidad de penetración se calculó utilizando la relación:

$$\text{Profundidad de penetración} = \left(\frac{1}{\alpha}\right)$$

La profundidad de penetración para las películas de 244 nm, 374 nm y 521 nm se observa en la **Figura 12**. Se observa un decaimiento similar y los valores disminuyen con la energía del fotón. El corte de λ para todas las muestras es similar, 3.80 eV (326 nm), ligeramente más bajo para la película de 521 nm, atribuido a su bajo valor de bandgap.

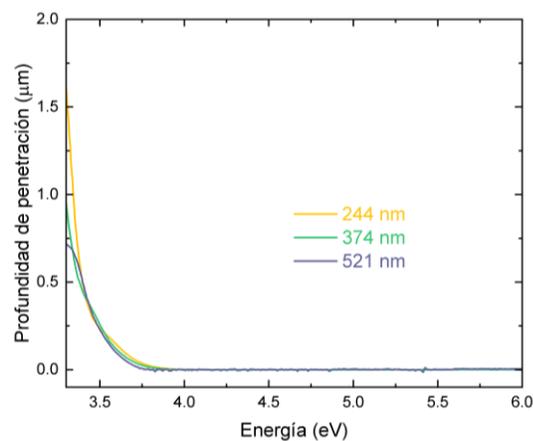


Figura 12. Profundidad de penetración para muestras TiO_{2-x} de 244 nm 374 nm y 521 nm.

3.3 Estudio de cristalinidad y rugosidad

Los patrones XRD de las películas de TiO_{2-x} se muestran en la **Figura 13a**. Las muestras de 244 nm, 374 nm y 521 nm exhibieron picos de difracción a 25° , 37° , 48° , 55° , 62° y 75° , característicos de la fase anatasa (JCPDS no. 84–1286), típicos para películas crecidas por ALD en condiciones de crecimiento similares (Thamaphat et al., 2008). El tamaño de cristal correspondiente se calculó a partir de la ecuación de Scherrer para el plano cristalográfico A(101) (Abendroth et al., 2013) es de 17.5 nm, 43.1 nm y 21.1 nm para las películas de 244 nm, 374 nm y 521 nm respectivamente. La estructura cristalina se pierde para las películas de 770 nm y 1000 nm y la rugosidad disminuye ligeramente.

Este resultado puede explicarse debido a la pérdida de oxígeno, que provoca un desorden cristalográfico (X. Chen et al., 2015). La **Figura 13b** muestra la rugosidad superficial, mostrando un máximo para la película de 521 nm. Para las películas más gruesas, la rugosidad disminuye para las muestras de 770 nm y 1000 nm. La tendencia concuerda bien con la pérdida de cristalinidad observada en XRD (**Tabla 4**). La **Figura 14** muestra la topografía superficial de las diferentes películas con un área de medición de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

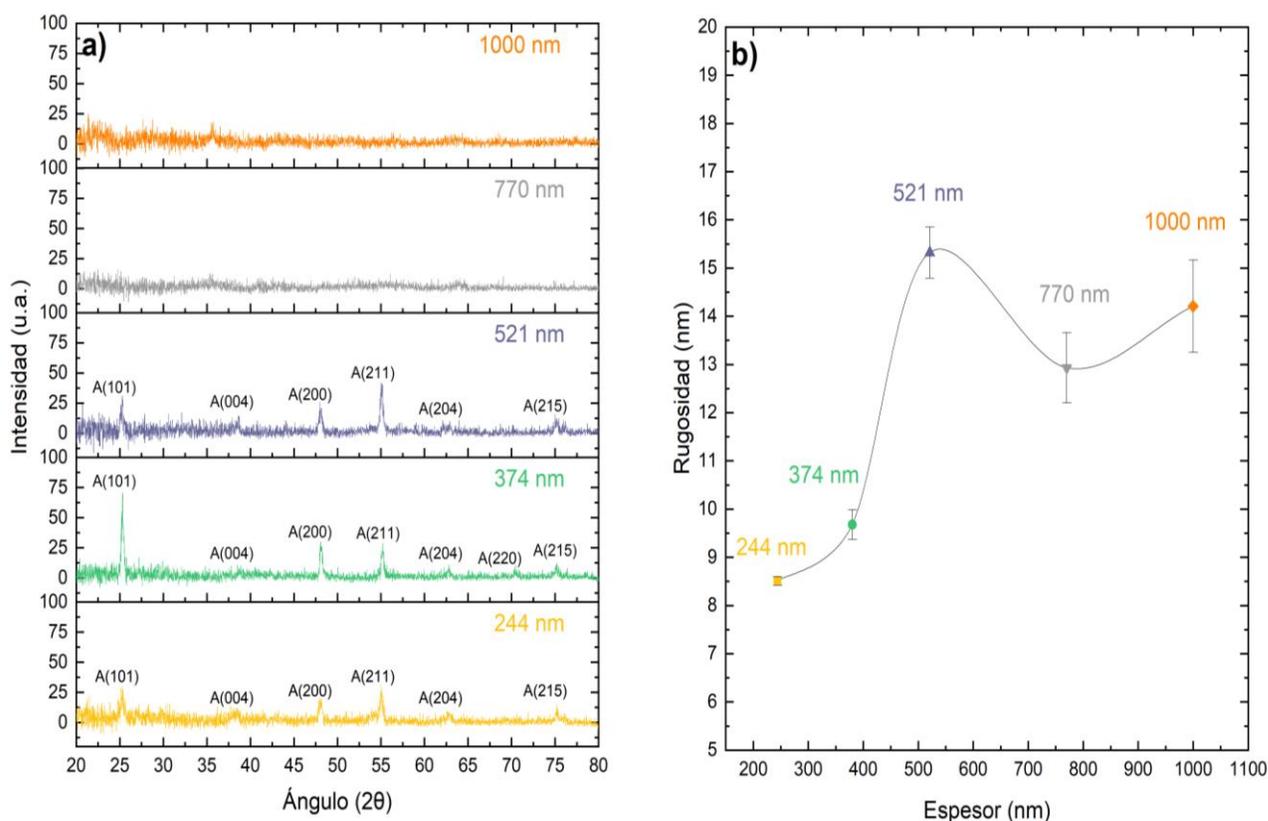
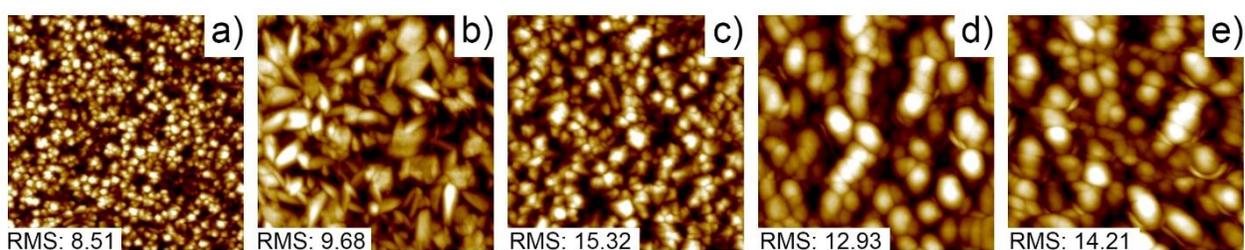


Figura 13. a) Patrones XRD de muestras de TiO_{2-x} . b) Rugosidad superficial obtenida de imágenes AFM.

Tabla 4. Valores de tamaño de cristal y rugosidad para las diferentes muestras.

Nombre	Tamaño de cristal (nm)	Rugosidad (nm)
244	17.5	8.51
374	43.1	9.68
521	21.1	15.32
770	N/A	12.93
1000	N/A	14.21

**Figura 14.** Imágenes AFM topográficas para películas delgadas de TiO₂-X: a) 244 nm (RMS=8.51 nm) b) 374 nm (RMS=9.68 nm) c) 521 nm (RMS=15.32 nm) d) 770 nm (RMS=12.93 nm) y 1000nm (RMS=14.21). Área de 2 μm X 2 μm.

3.4 Composición química

Una de las pruebas más importantes que confirman la formación de TiO₂ Negro es la presencia de Ti³⁺ en la red (X. Chen et al., 2013; Ren et al., 2015). El estado de oxidación más estable y estudiado es el Ti⁴⁺ (Katal et al., 2020). El desorden producido por el TiO₂ negro provoca la formación de Ti³⁺ (Xu et al., 2017). La **Figura 15** presenta los espectros XPS de alta resolución para la señal Ti 2p y los parámetros de ajuste se muestran en las **Tablas 5 - 8**. Se observa Ti³⁺ en la película de 770 nm (4.65 %) y aumenta en la película de 1000 nm (8.75 %).

Tabla 5. Parámetros de ajuste de Ti 2p en película de 244 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
Ti 2p _(3/2) IV	458.49	1.48	29262.82	45.71
Ti 2p _(1/2) IV	464.21	2.27	14631.41	22.86
Ti 2p _(3/2) sat.	460.49	2.23	2723.36	4.25
Ti 2p _(1/2) sat.	465.46	2.23	1361.68	2.13
Sat. Shake-up	471.89	2.00	16034.30	25.05
Line-shape GL(30), Sat. Shake-up LA(1,0.5,2)				

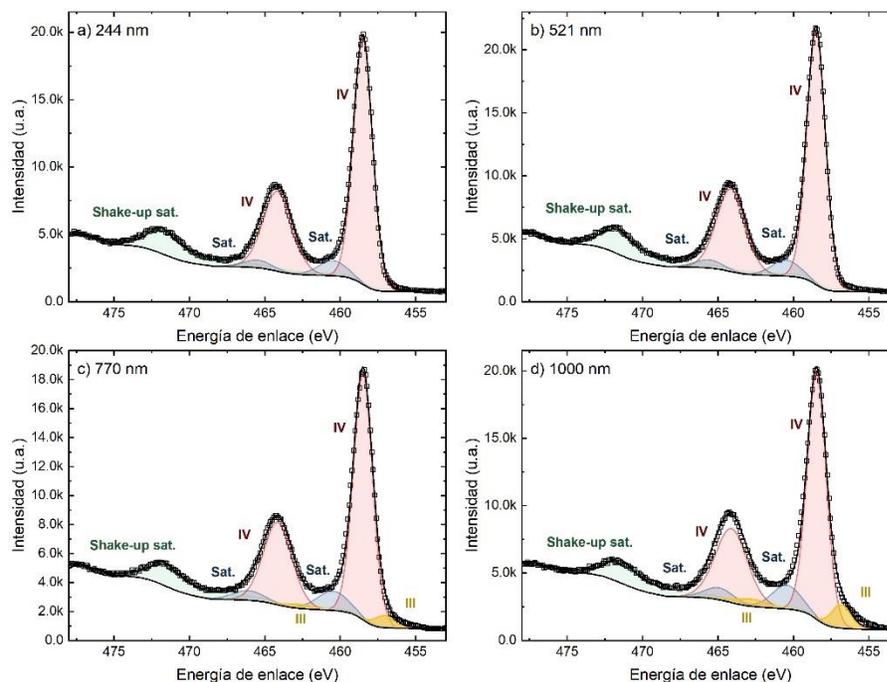


Figura 15. Espectro de alta resolución para la señal de Ti 2p de las muestras de TiO_{2-x} de a) 244 nm, b) 521 nm, c) 770 nm y d) 1000 nm.

Tabla 6. Parámetros de ajuste de Ti 2p en película de 521 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
Ti 2p _(3/2) IV	458.49	1.45	31785.14	45.69
Ti 2p _(1/2) IV	464.21	2.23	15892.57	22.84
Ti 2p _(3/2) sat.	460.49	2.23	3095.01	4.45
Ti 2p _(1/2) sat.	465.58	2.23	1547.51	2.22
Sat. Shake-up	471.83	2.00	17252.85	24-80
Line-shape GL(30), Sat. Shake-up LA(1,0.5,2)				

Tabla 7. Parámetros de ajuste de Ti 2p en película de 770 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
Ti 2p _(3/2) III	457.08	1.50	1350	2.16
Ti 2p _(1/2) III	462.80	2.50	675	1.08
Ti 2p _(3/2) IV	458.48	1.50	27656.30	44.33
Ti 2p _(1/2) IV	464.20	2.50	13828.15	22.15
Ti 2p _(3/2) sat.	460.48	2.23	3547.0	5.68
Ti 2p _(1/2) sat.	466.08	2.23	1773.5	2.84
Sat. Shake-up	471.72	2.0	13597.65	21.78
Line-shape GL(30), Sat. Shake-up LA(1,0.5,2)				

Tabla 8. Parámetros de ajuste de Ti 2p en película de 1000 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
Ti 2p _(3/2) III	456.85	1.50	2857	4.08
Ti 2p _(1/2) III	462.77	2.50	1428.5	2.04
Ti 2p _(3/2) IV	458.45	1.50	29774.1	42.56
Ti 2p _(1/2) IV	464.12	2.50	14887.05	21.28
Ti 2p _(3/2) sat.	460.45	2.27	4357.17	6.23
Ti 2p _(1/2) sat.	464.93	2.27	2178.59	3.11
Sat. Shake-up	471.60	2.00	15500	21.90
Line-shape GL(30), Sat. Shake-up LA(1,0.5,2)				

El desdoblamiento de spin 2p_{3/2}–2p_{1/2} para Ti⁴⁺ es de 5.72 eV para todas las muestras, lo que corresponde a la fase anatasa de TiO₂ (Biesinger et al., 2010). En nuestro caso, la diferencia de energía entre Ti⁴⁺ y Ti³⁺ es de 1.4 eV, el valor típico (Chinh et al., 2017). El pico satélite “shake-up” para TiO_{2-x} está relacionado con fenómenos de plasmones de superficie y volumen (Oku et al., 1999). La diferencia de energía del pico principal 3p_{3/2} disminuyó de 13.41 eV a 13.16 eV a medida que aumentaba el espesor.

La energía requerida para la excitación de este fenómeno está fuertemente relacionada con la energía de hibridación (Bocquet et al., 1996; Zimmermann et al., 1999). Por lo tanto, podemos plantear la hipótesis de que la formación de Ti³⁺ introduce defectos puntuales que alargan los orbitales hibridados en TiO_{2-x}, lo que reduce la energía de hibridación.

Tabla 9. Parámetros relevantes extraídos del ajuste XPS para los diferentes espesores de TiO_{2-x}.

Espesor (nm)	Fórmula empírica (calculada a partir de Ti 2p y O 1s)	O de compuestos de C (Calculado y ajustado en O 1s)	% de H ₂ O de O 1s	% deficiencia de O/-OH [vacantes de oxígeno] (en O 1s)	ΔE Ti 2p _{3/2} - satellite shake-up (eV)
244	TiO _{1.98}	12.1	11.03	2.03	13.41
374	TiO _{1.97}	13.4	11.83	3.91	13.39
521	TiO _{1.96}	10.76	13.28	4.68	13.38
770	(TiO _{1.93}) _{0.96} (Ti ₂ O ₃) _{0.04}	14.1	10.39	7.21	13.30
1000	(TiO _{1.89}) _{0.92} (Ti ₂ O ₃) _{0.08}	11.6	9.17	9.95	13.16

La **Figura 16** muestra los espectros XPS de O 1s y los parámetros de ajuste en las tablas 10, 11, 12 y 13. Se observan tres picos para todas las muestras, el principal para el oxígeno ligado al Ti, O-Ti (TiO_2), otro relacionado con el agua adsorbida y otro relacionado con el oxígeno ligado al carbono.

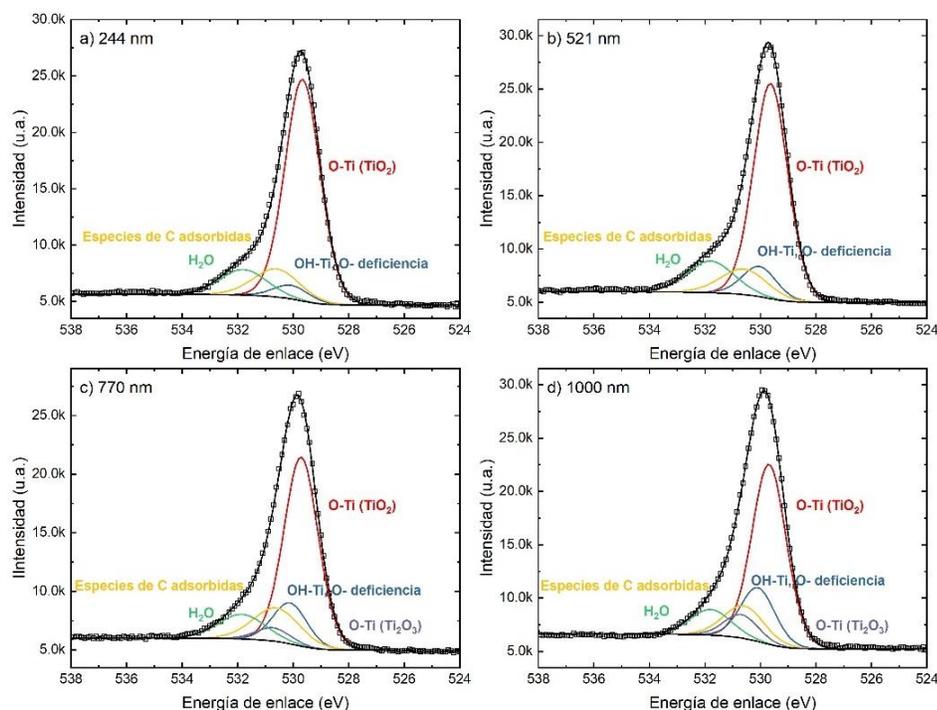


Figura 16. Espectro de alta resolución para la señal de O 1s de las muestras de TiO_{2-x} de a) 244 nm, b) 521 nm, c) 770 nm y d) 1000 nm.

Tabla 10. Parámetros de ajuste de O 1s en película de 244 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Ti	529.66	1.49	31692.75	72.49
Deficiencia de oxígeno -TiOH	530.06	1.49	1930.0	4.41
Especies de carbono adsorbido	530.6	1.96	5278.0	12.07
H ₂ O	531.80	1.96	4820.53	11.03
Line-shape GL(30), Las especies de carbono adsorbido incluyen C=O, C-OH, O-C=O, otras.				

Tabla 11. Parámetros de ajuste de O 1s en película de 521 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Ti	529.63	1.46	31828.94	66.68
Deficiencia de oxígeno -TiOH	530.03	1.46	4468.78	9.36
Especies de carbono adsorbido	530.6	1.97	5100.0	10.68
H ₂ O	531.80	1.97	6339.39	13.28
Line-shape GL(30), Las especies de carbono adsorbido incluyen C=O, C-OH, O-C=O, otras.				

Tabla 12. Parámetros de ajuste de O 1s en película de 5770 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Ti	529.71	1.45	25409.59	58.71
Deficiencia de oxígeno -TiOH	530.11	1.45	5496.1	12.70
Especies de carbón adsorbido	530.6	1.97	6101.0	14.10
H ₂ O	530.72	1.45	1778.67	4.11
O-Ti	531.85	1.97	4492.71	10.38

Tabla 13. Parámetros de ajuste de O 1s en película de 1000 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Ti	529.69	1.45	26514.69	55.16
Deficiencia de oxígeno -TiOH	530.09	1.45	7914.64	16.46
Especies de carbón adsorbido	530.60	1.72	5705.17	11.87
H ₂ O	530.70	1.45	3446.91	7.17
O-Ti	531.80	1.72	4489.31	9.34
Line-shape GL(30), Las especies de carbono adsorbido incluyen C=O, C-OH, O-C=O, otras.				

En la literatura del titanio negro (Black TiO₂), está bien establecido que la formación de Ti³⁺ produce un hombro en el lado de alta energía de unión de la señal principal de O 1s (S. Chen et al., 2018; Zhu et al., 2021), que se ha asociado con vacancias de oxígeno, normalmente denominadas TiO_x o Ti-OH. Estas especies se encuentran en todas las muestras y su concentración aumenta linealmente con el espesor. Para el tratamiento de datos se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones.

El oxígeno de las especies de carbono adsorbidas.

BP Payne et al. dedujeron una ecuación empírica para determinar el porcentaje de oxígeno en la señal de O 1s, que pertenece a las especies con carbono. Los pasos a seguir para el cálculo son los siguientes:

- En primer lugar, se ajustaron los espectros de carbono de los cuatro espesores de TiO_{2-x} ALD. Los resultados se muestran en la **Figura 17** y los parámetros utilizados para el ajuste se encuentran en las Tablas **14-17**. El enlace C-C se calibró a 284.6 eV y los componentes identificados son los mencionados anteriormente (CC, CH, C-OH, C=O y OC=O).
- Utilizando las intensidades relativas de cada componente y la relación O 1s/C 1s.

- El porcentaje de oxígeno correspondiente a las especies de carbono en cada espesor de TiO_x se encuentra en la **Tabla 9**, columna 3.

En este punto, es posible proponer un ajuste para la señal de O 1s que incluya el enlace Ti_2O_3 correspondiente a la intensidad de Ti^{3+} observada y la cantidad de vacancias de oxígeno

Consideraciones para ajustar la señal O 1s.

- El ajuste propuesto se encuentra en la **Figura 16**.
- Conociendo el porcentaje de oxígeno que corresponde a las especies de carbono, se suma (por simplicidad) una componente que incluye todas las especies de carbono, cuya intensidad se fijará en dicho porcentaje. La energía de enlace se considera en ≥ 530.5 eV.
- Como la intensidad de esta componente no puede ser superior al porcentaje calculado, es evidente que a energías superiores a 532 eV se debe sumar una componente. Dicho componente corresponde al H_2O adsorbido.
- El porcentaje de H_2O adsorbido se encuentra en la **Tabla 9**, columna 4. Se observa que disminuye a medida que aumenta el espesor de TiO_x .
- Restando la intensidad de oxígeno correspondiente a H_2O y especies de carbono, es posible calcular la estequiométrica de TiO_x . Para el caso de Ti^{3+} observado en TiO_x a 770 nm y 1000 nm, consideramos que Ti_2O_3 es completamente estequiométrico y que las vacancias de oxígeno se encuentran en la red de TiO_x .
- De esta forma, la estequiometría calculada se encuentra en la **Tabla 9**, columna 2. Se observa que a medida que aumenta el espesor del TiO_x , su estequiometría disminuye debido al aumento de vacancias de oxígeno. El comportamiento concuerda con la conclusión sobre el Ti^{3+} y la creación de defectos puntuales como consecuencia del titanio negro "Black TiO_2 ".
- Finalmente, la señal O 1s se completa con los componentes asociados al enlace TiO_x , el enlace Ti_2O_3 y las vacancias de oxígeno. La intensidad del componente Ti_2O_3 es igual al porcentaje de Ti^{3+} observado

en la señal de Ti 2p multiplicado por 1.5. Además, la energía de enlace se asigna de acuerdo con la literatura en Energía de enlace = Energía de enlace (TiO₂) + 1 eV.

- Para el componente asociado a vacancias de oxígeno, debemos asumir que medimos oxígeno ligado al metal y una vacancia de oxígeno (O-Ti-VO). En la red cristalina de TiO_x anatasa, cada vacancia de oxígeno tiene tres vecinos. Por lo tanto, el porcentaje de vacancias de oxígeno obtenido de la **Tabla 9**, columna 5, debe multiplicarse por 3 para sumar a la señal O 1s. Además, la energía de enlace se asignó como Energía de enlace = Energía de enlace (TiO₂) + 0.4 eV. Este componente se conoce comúnmente como deficiencia de oxígeno o TiOH, suponiendo que los grupos hidroxilo se adsorberán en las vacantes de oxígeno.

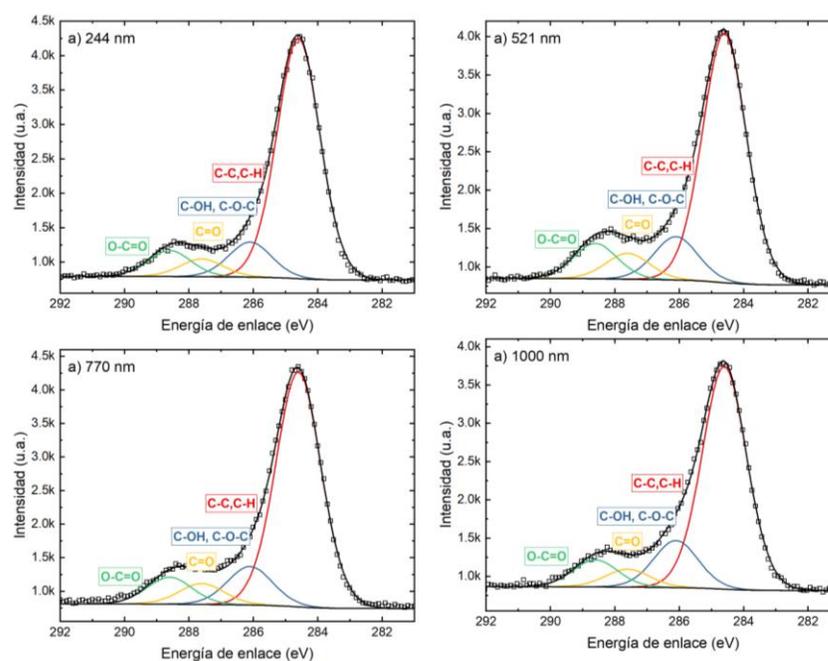


Figura 17. Espectro de alta resolución para la señal de C 1s de las muestras de TiO_{2-x} de a) 244 nm, b) 521 nm, c) 770 nm y d) 1000 nm.

Tabla 14. Parámetros de ajuste de C 1s en película de 244 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.57	5942	75.31
C-OH	286.10	1.57	865	10.95
C=O	287.60	1.57	440	5.58
O-C=O	288.60	1.57	644	8.16
Line-shape GL(30)				

Tabla 15. Parámetros de ajuste de C 1s en película de 521 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.60	5622	70.42
C-OH	286.10	1.60	979	12.26
C=O	287.60	1.60	585	7.33
O-C=O	288.60	1.60	797	9.98
Line-shape GL(30)				

Tabla 16 Parámetros de ajuste de C 1s en película de 770 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.65	6265	73.14
C-OH	286.10	1.65	1025	11.96
C=O	287.60	1.65	557	6.50
O-C=O	288.60	1.65	720	8.40
Line-shape GL(30)				

Tabla 17. Parámetros de ajuste de C 1s en película de 1000 nm de TiO_{2-x} ALD.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.62	5127.48	70.74
C-OH	286.10	1.62	1084.28	14.96
C=O	287.60	1.62	412.64	5.69
O-C=O	288.60	1.62	623.84	8.61
Line-shape GL(30)				

Además, es bien sabido que la limpieza de la superficie de TiO₂ con iones de argón provoca la reducción química de los átomos de Ti⁴⁺ a Ti³⁺. Por lo tanto, es preferible no limpiar las especies de carbono de la superficie. Las especies de carbono comúnmente adsorbidas en la superficie de las películas son C-C, C-H, C-OH, C=O y O-C=O [47], y aquellas asociadas con el oxígeno deben ser consideradas en el ajuste O 1s.

El cálculo de oxígeno en la señal O 1s de las especies de carbono adsorbidas se realizó con la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{\left[\frac{A \times D}{100} + \frac{B \times D}{100} + \frac{\frac{B}{2} \times D}{100} + \frac{2 \times \left(C - \frac{B}{2} \right) \times D}{3 \times 100} \right]}{Y}$$

Donde:

A es el porcentaje % del componente C = O en la señal C 1s. B es el porcentaje % del componente O-C = O en la señal C 1s. C es el porcentaje % del componente C-O-H en la señal C 1s. D es el porcentaje % de la señal total de C 1s con respecto a O 1s. Y es el porcentaje % de la señal total de O 1s con respecto a C 1s

Por otra parte el índice de refracción se puede correlacionar con la conductividad (Caffrey et al., 2016, 2018), que a su vez es modificada por las vacancias de oxígeno. Se ha reportado que las vacancias de oxígeno en bulto provocan una conductividad tipo n, pero en la superficie, actúan como una trampa de electrones, disminuyendo la conductividad. Dado que XPS analiza la superficie, no sería concluyente si la conductividad de la película aumentará o disminuirá. Así que se realizó una caracterización eléctrica para evaluar directamente la evolución en las películas, los resultados se muestran en la siguiente sección.

3.5 Índice de refracción

El índice de refracción de las películas de TiO_{2-x} se determinó mediante elipsometría y espectroscopia de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS). En el caso de elipsometría se utilizó un modelo de osciladores Tauc-Lorentz, cuyo modelo es de ayuda para parametrizar absorciones interbanda en la región UV (Lassaletta et al., 2002), como las del TiO_2 . Este modelo fue desarrollado en 1966 por Jellison y Modine utilizando la densidad conjunta de estados de Tauc y el oscilador de Lorentz. Las ecuaciones son las siguientes (Complete, 2007):

$$\varepsilon_{T-L}(E) = \varepsilon_{n1} + i\varepsilon_{n2} \quad (35)$$

donde ε_{n1} se define como:

$$\varepsilon_{n1} = \frac{2}{\pi} P \int_{Eg_n}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_{n2}(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (36)$$

Donde E es la energía del fotón, Eg es la banda prohibida óptica, P es el valor principal de Cauchy que contiene los residuos integrales en los polos ubicados en la mitad inferior del plano complejo ya lo largo del eje real. ε_{n2} se define como:

$$\varepsilon_{n2} = \left[\frac{Amp_n E o_n Br_n (E - Eg_n)^2}{(E^2 - E o_n^2)^2 + Br_n^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} \right] \text{ for } E > Eg_n \quad (37)$$

Donde $Amp_n = A_T \times A_L$, $E o_n$ es el pico central de energía, Br_n es la ampliación del pico.

O también se define como:

$$\varepsilon_{n2} = 0 \text{ for } E \leq Eg_n \quad (38)$$

Como en la caracterización UV-Vis, solo fue posible recolectar datos elipsométricos para las películas de 50 nm, 244 nm, 374 nm y 521 nm. La absorción de las muestras con espesor de 750 nm y 1000 nm fue demasiado alta.

Dado que el índice de refracción es una propiedad esencial para su aplicación en guías de ondas, es crucial encontrar un método sistemático para obtener este parámetro en películas de alta absorción. Una alternativa a este problema es la espectroscopia de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS). La **Figura 18a** muestra los espectros experimentales de las mediciones REELS tomadas con una energía de electrones primarios de 1000 eV para diferentes espesores de TiO_{2-x} .

En los espectros es posible identificar diferentes señales de pérdidas de energía. El pico de pérdida a 6.1 eV se atribuye a las transiciones oxígeno- π (Kurtz & Henrich, 1982), mientras que los hombros centrados en 11.1 eV y 13.7 eV están relacionados con las transiciones oxígeno-plasmón de titanio y oxígeno (Bertel et al., 1984), respectivamente. Los picos a 25.8 eV y 47.5 eV en la región de alta pérdida de energía se atribuyen a la excitación del plasmón de volumen (Smith & Bernasek, 1987) y la resonancia de Ti 3p (French

& King, 2013). No hay cambio notable en las pérdidas de alta energía. Por el contrario, existe una tendencia identificable en la energía de la banda prohibida. A medida que aumenta el espesor de TiO_{2-x} , la banda prohibida disminuye debido a la acumulación de vacancias de oxígeno y la formación de Ti^{3+} . La banda prohibida calculado para TiO_{2-x} a 50 nm fue de 3.57 eV, mientras que para 1000 nm fue de 3.25 eV.

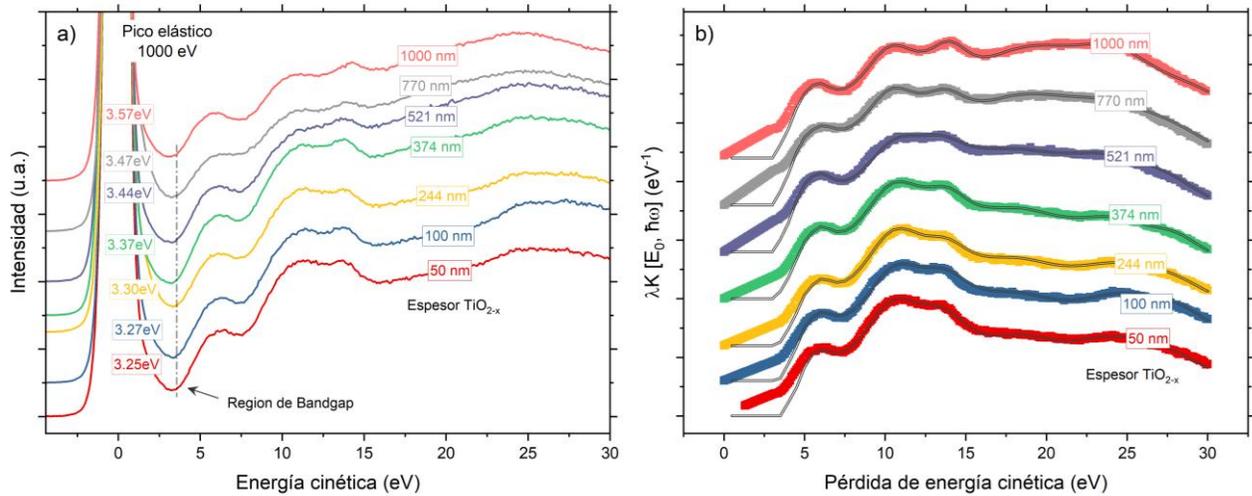


Figura 18. a) Espectros REELS de 1000 eV de diferentes películas ALD con espesores entre 50 nm y 1000 nm de TiO_{2-x} . b) La sección transversal inelástica calculada a partir de los espectros REELS y los ajustes correspondientes como una línea gris continua.

La **Figura 18b** muestra la sección transversal inelástica calculada a partir de las medidas experimentales de REELS y el ajuste correspondiente utilizando el software QUASES-REELS. La sección transversal inelástica se determinó utilizando el procedimiento de S. Tougaard para eliminar el fondo en los espectros de pérdida (Tougaard, 1988; Verbeeck & Van Aert, 2004). El ajuste se realiza con la distribución para la dispersión de electrones moviéndose en un medio infinito.

$$S(E) = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \left[-\frac{1}{\varepsilon(q, E)} \right] \ln \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right] \quad (39)$$

donde a_0 es el radio de Bohr, m_0 la masa en reposo del electrón, v la velocidad del electrón incidente, $\varepsilon(q, E)$ es la función dieléctrica compleja en la pérdida de energía E y la transferencia de cantidad de

movimiento q , θ_E el ángulo de dispersión característico $\left(\frac{E}{\gamma m_0 v^2}\right)$. La función de pérdida de energía se construye usando osciladores de tipo Drude-Lindhard donde su expresión más simple para $k=0$ es:

$$Im\left(\frac{1}{\varepsilon(\hbar\omega)}\right) = \theta(\hbar\omega - E_{bandgap}) \times F(\hbar\omega) \times \sum_{j=1}^n \frac{A_j \gamma_j \hbar\omega}{(\hbar\omega_{0j}^2 - \hbar\omega^2)^2 + \gamma_j^2 \hbar\omega^2} \quad (40)$$

donde $Im\left(\frac{1}{\varepsilon(\hbar\omega)}\right)$ es la parte imaginaria del recíproco de la función dieléctrica compleja. A_j es la intensidad del oscilador, γ_j es el FWHM y $\hbar\omega$ es la energía en eV. Las partes real e imaginaria de la permitividad están dadas por:

$$\varepsilon_1 = \frac{Re\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}}{(Re\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\})^2 + (Im\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\})^2} \quad (41)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{Im\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}}{(Re\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\})^2 + (Im\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\})^2} \quad (42)$$

en consecuencia, el índice de refracción viene dado por la ecuación:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + \varepsilon_1} \quad (43)$$

La **Figura 19a** muestra el índice de refracción calculado a partir de las mediciones de elipsometría para películas de 50 nm, 240 nm, 374 nm y 520 nm. A medida que aumenta el espesor de TiO_{2-x} , aumenta el índice de refracción, probablemente debido a la acumulación de vacancias de oxígeno en la superficie de TiO_{2-x} . Por otro lado, la **Figura 19b** muestra el índice de refracción calculado a partir de las medidas de REELS. Se presentan los resultados en la misma escala de longitud de onda, para compararlos adecuadamente con las mediciones de elipsometría. Dado que con REELS fue posible medir las películas de TiO_{2-x} de 750 nm y 1000 nm (altamente absorbentes), podemos calcular su índice de refracción de

manera similar. En este caso, el comportamiento es el mismo; a medida que aumenta el espesor de TiO_{2-x} , aumenta el índice de refracción. La diferencia es que los valores de REELS son ligeramente superiores a los de elipsometría. Esto se podría explicar debido a que REELS es principalmente una técnica de análisis de superficie, donde pudiese haber mayor acumulación de vacancias de oxígeno que en el bulto. La **Figura 19c** muestra el índice de refracción a una longitud de onda de 633 nm de películas ALD de TiO_{2-x} determinado por elipsometría, REELS y una comparación bibliográfica de películas de TiO_2 .

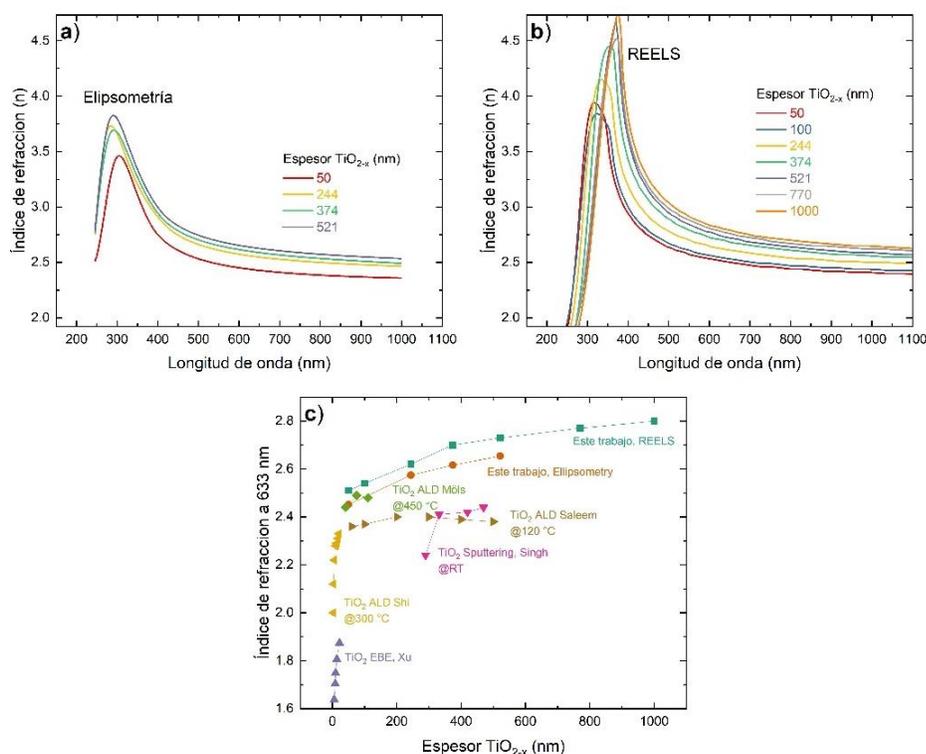


Figura 19. Índice de refracción obtenido por a) elipsometría y b) REELS. c) Comparación del índice de refracción a 633nm con la literatura.

Se obtuvo un índice de refracción mediante elipsometría de 2.45 para TiO_{2-x} con espesor de 50 nm y 2.65 para TiO_{2-x} con espesor de 500 nm. Usando REELS, se obtuvo un índice de refracción de 2.51 para 50 nm y 2.73 para 500 nm. En el caso del TiO_{2-x} de 750 nm y 1000 nm se obtuvieron valores de 2.77 y 2.80. De la literatura, se seleccionaron películas altamente estequiométricas y cristalinas de TiO_2 crecidas en haz de electrones con espesores inferiores a 20 nm y pulverización catódica de espesores de hasta 500 nm. Observamos que el índice de refracción es sistemáticamente inferior al obtenido con TiO_{2-x} ALD debido a la alta absorbancia atribuida a la acumulación de vacancias de oxígeno en su superficie a medida que aumenta el espesor.

Tabla 18. Índice de refracción obtenida por los métodos de elipsometría (SE) y por REELS a 633 nm.

Muestra	Índice de refracción (SE)	Índice de refracción REELS
50	2.43	2.51
100	n/a	2.54
244	2.55	2.62
374	2.59	2.7
521	2.63	2.73
770	n/a	2.77
1000	n/a	2.8

Otro parámetro relevante que puede determinar REELS es la densidad de masa. Para ello, es necesario implementar la aproximación clásica de electrones libres utilizando la posición del pico del plasmón. La fórmula general es la siguiente:

$$\rho_m = \frac{m_e \varepsilon_0 E_p^2 M_B}{\hbar^2 e^2 N_a C_B} \quad (44)$$

donde m_e es la masa del electrón, ε_0 es la permitividad del espacio libre, E_p es la energía del plasmón, M_B es la masa de TiO_2 , \hbar es la constante de Planck dividida por 2π , e es la carga del electrón, N_a es el número de Avogadro y C_B es el número de electrones de valencia del TiO_2 . De acuerdo con la literatura, el pico de plasmón en las mediciones de REELS para TiO_2 aparece alrededor de 11 eV. Usamos este pico y tres electrones de valencia ya que se ha demostrado que la banda de valencia de TiO_{2-x} está compuesta por 3 electrones del orbital 3d de los átomos de Ti (Koch & Manzhos, 2017).

La **Figura 20a** muestra la densidad de las películas de TiO_{2-x} en función del espesor, también se agrega la relación O/Ti determinada por XPS en un eje Y adicional. Observamos que a medida que aumenta el espesor de TiO_{2-x} , disminuye la densidad de TiO_{2-x} , por lo que considerando que la relación O/Ti disminuye, de la misma manera, podemos concluir que la reducción de densidad se debe a la pérdida de oxígeno. Estas vacancias de oxígeno son probablemente creadas por las reacciones químicas durante el proceso ALD y aumentan en función de la temperatura creciente (Ali-Löyty et al., 2019; Pan et al., 2013; Saari et al., 2022).

Las vacancias pueden llenarse con uno o dos electrones, lo que tiene un efecto directo en la estructura electrónica del TiO_2 al formar un nivel donante por debajo de la banda de conducción, que modula la

banda prohibida. Como se observa en los patrones XRD, estas vacancias de oxígeno también modifican las estructuras electrónicas y cristalinas. En el caso del índice de refracción, la relación general de Lorentz-Lorentz nos dice que tiene una relación directamente proporcional con la densidad de masa y la polarizabilidad (Saleem et al., 2014).

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi\alpha_e\rho N_a}{3m} \quad (45)$$

Donde n es el índice de refracción, α_e es la polarizabilidad, ρ es la densidad de masa, N_a es el número de Avogadro y m es el peso molecular. Dado que tenemos la densidad de masa de las películas de TiO_{2-x} calculada por REELS, es posible calcular su polarizabilidad.

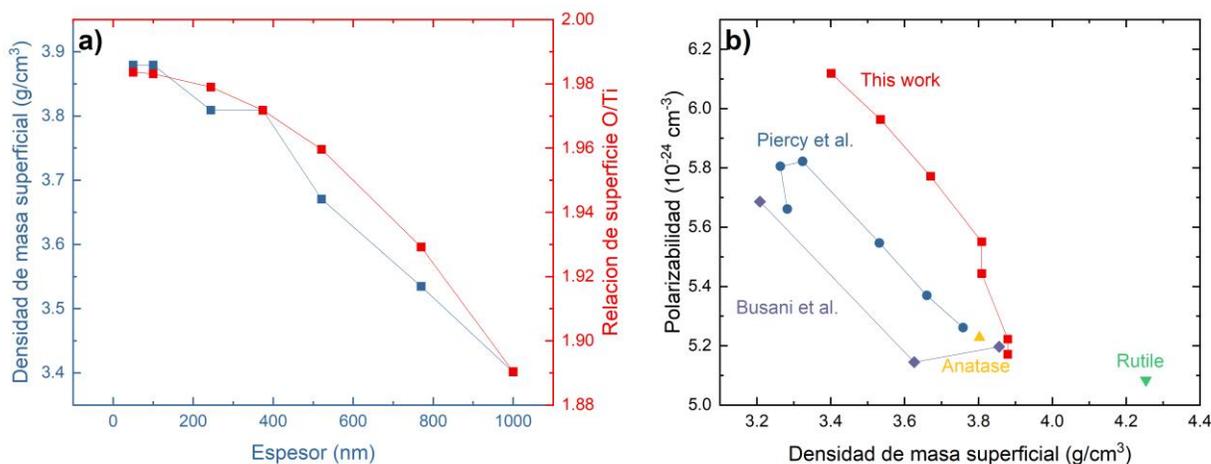


Figura 20. a) Comparación de la densidad de masa superficial calculada por REELS y la relación O/Ti determinada por XPS. b) Comparación bibliográfica entre polarizabilidad y densidad de masa utilizando la relación de Lorentz-Lorenz.

La relación entre la polarizabilidad y la densidad de masa de las películas ALD de TiO_{2-x} se muestra en la **Figura 20b**. En primera instancia, se observa que a medida que disminuye la densidad del TiO_{2-x} en función del espesor, aumenta su polarizabilidad. Esto se debe a que, al acumular vacancias de oxígeno, se crean electrones libres, aumentando la posibilidad de polarización del medio. Por otro lado, agregamos una comparación de literatura que indica que nuestras películas de TiO_{2-x} tienen mayor polarizabilidad que otras crecidas por ALD. Por lo tanto, el aumento de la polarizabilidad del TiO_{2-x} es una de las razones fundamentales del notable aumento del índice de refracción que observamos, aunque la densidad de masa disminuya.

3.6 Caracterización eléctrica

Para complementar la discusión de los resultados obtenidos hasta este punto, se realizó una caracterización eléctrica por el método de cuatro puntas. Las mediciones de corriente-voltaje se muestran en la **Figura 21a**. Se observa un comportamiento óhmico, por lo que es posible calcular la resistencia laminar y la resistividad de las películas mediante las siguientes ecuaciones:

$$R_s = \frac{\pi}{Ln(2)} \frac{\Delta V}{I}, \quad R_s = \frac{\rho}{T_f} \quad (46)$$

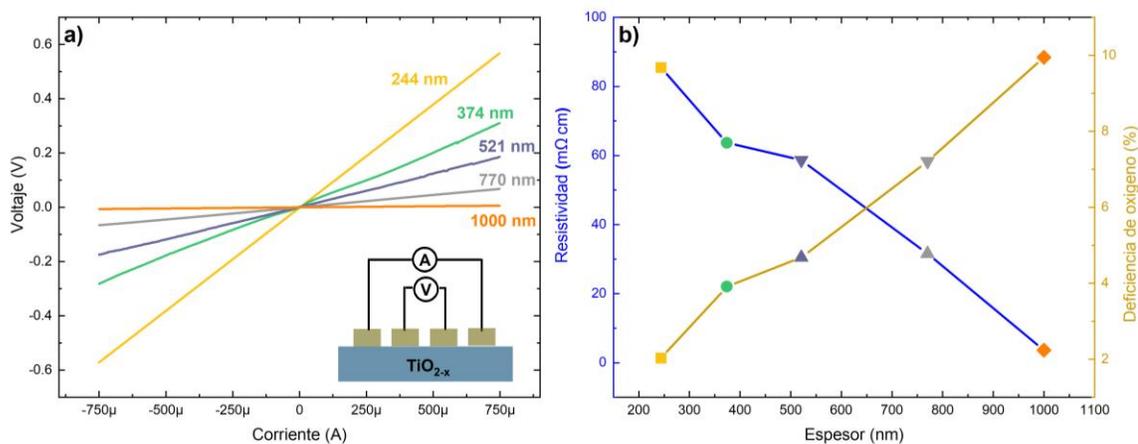


Figura 21. a) Mediciones I-V utilizando la técnica de cuatro puntas. b) Comparación de los valores de resistividad con el porcentaje de deficiencia de oxígeno obtenido por XPS.

En estas expresiones, R_s es la resistencia de hoja, T_f es el espesor de la película, ρ es la resistividad, I es la corriente (750 μ A). La resistividad disminuye con el espesor de la película, ver **Figura 21b**. Esta tendencia se observa comúnmente en películas muy delgadas (decenas de nanómetros) y es causada por varios factores, como una mayor concentración de portadores de carga, distorsiones de la red cristalina o efectos de superficie (Deelen et al., 2012; Liu et al., 2013; Mazur et al., 2022).

En este trabajo, el espesor de la película es relativamente grande, mayor a 244 nm; por lo tanto, estos fenómenos pueden despreciarse. En este caso, el comportamiento eléctrico está más asociado a los

defectos causados por las vacancias de oxígeno y la formación de iones hidróxido, cuantificados previamente por XPS. Según Liu et al., en el proceso de hidrogenación, los enlaces Ti-O se rompen para formar compuestos O-H, generando un estado intermedio por encima de la banda de valencia (Wang et al., 2011). Además, las vacancias de oxígeno pueden actuar como donantes de electrones, aumentando la posición del nivel de Fermi y mejorando así la conductividad eléctrica (Xie et al., 2007). Creemos que durante el crecimiento de la película, se están formando vacancias de oxígeno en cada ciclo ALD, acumulándose en el espesor de la película, creando un gradiente de concentración (Prajzler et al., 2019). Como se mencionó anteriormente, las vacancias de oxígeno favorecen la conductividad, reflejado en la menor resistividad de la película de TiO_{2-x} más gruesa.

En la **Figura 22**, el índice de refracción se representa como una función de conductividad. Similar a los resultados encontrados por Caffrey et al. (Caffrey et al., 2016). El índice de refracción de nuestras películas se correlaciona bien con el aumento de la conductividad eléctrica (obtenido a partir de los valores de resistividad). Se puede proponer que los electrones libres contribuyen al índice de refracción.

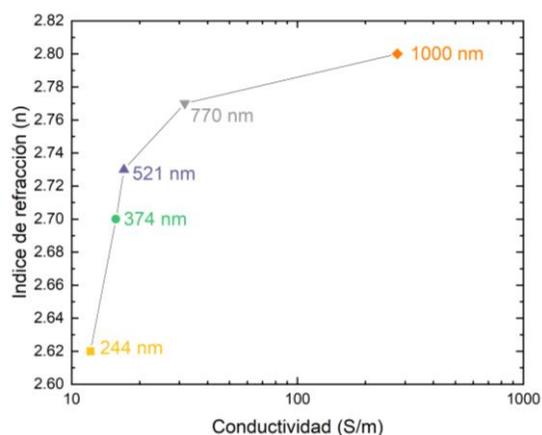


Figura 22. El índice de refracción aumenta con la conductividad eléctrica del TiO_{2-x} .

3.7 Análisis de guía de ondas ópticas

3.7.1 Cálculo del modo efectivo

El índice de refracción efectivo de las guías de ondas de TiO_{2-x} con un espesor de núcleo de 244 nm, 374 nm y 521 nm se midieron mediante la técnica de acoplamiento de prisma. La **Figura 23** muestra el índice efectivo de los modos TM medidos para cada muestra.

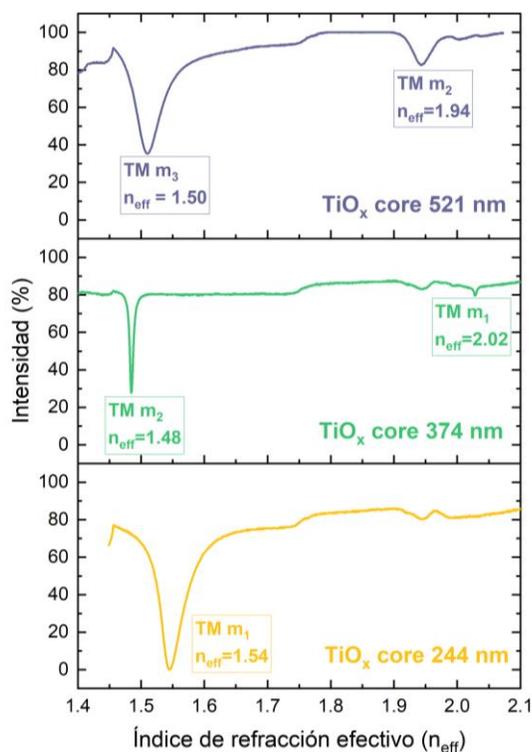


Figura 23. Índice efectivo de los modos TM medidos para la guía de ondas ópticas con núcleo de TiO_{2-x} de 244 nm (amarillo), 374 nm (verde) y 521 nm (azul) con una longitud de onda de 633 nm mediante la técnica de acoplamiento de prisma.

Tabla 19. Modos efectivos medidos y calculados para las diferentes guías de onda.

Esesor (Elipsometría)	Modo	TE (Simulado)	TE (Experimental)	TM (Simulado)	TM (Experimental)
244 nm	0	2.37	2.33	2.26	>2.23
	1	1.80	1.79	1.49	1.54
374 nm	0	2.49	>2.43	2.46	>2.23
	1	2.21	2.13	2.05	2.02
	2	1.68	1.65	1.47	1.48
521 nm	0	2.57	>2.43	2.56	>2.23
	1	2.41	2.30	2.35	>2.23
	2	2.13	2.04	1.98	1.94
	3	1.69	1.63	1.48	1.50

En la práctica fue posible observar los modos con índice efectivo mayor a 2.4388 para TE y 2.2359 para TM, debido al límite de índice efectivo máximo alcanzable por el prisma. Se observa una disminución drástica de la intensidad a un índice de refracción de 1.457, debido a que es el índice de refracción de la

sílice fundida utilizada como sustrato. La **Tabla 19** compara los modos TE y TM para guías de ondas ópticas de 244 nm, 374 nm y 521 nm. En general, la discrepancia entre los valores puede deberse al índice de refracción no homogéneo a lo largo del espesor del núcleo debido a la acumulación de vacancias de oxígeno.

Simulación

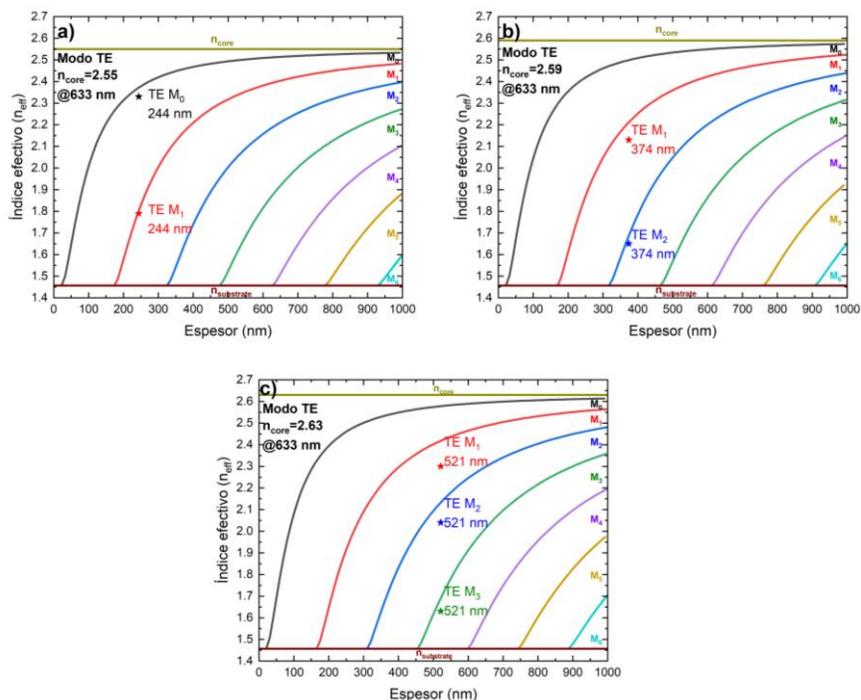


Figura 24. El índice efectivo calculado de las guías de onda TiO_{2-x} con espesores de núcleo de a) 244 nm, b) 374 nm y c) 521 nm.

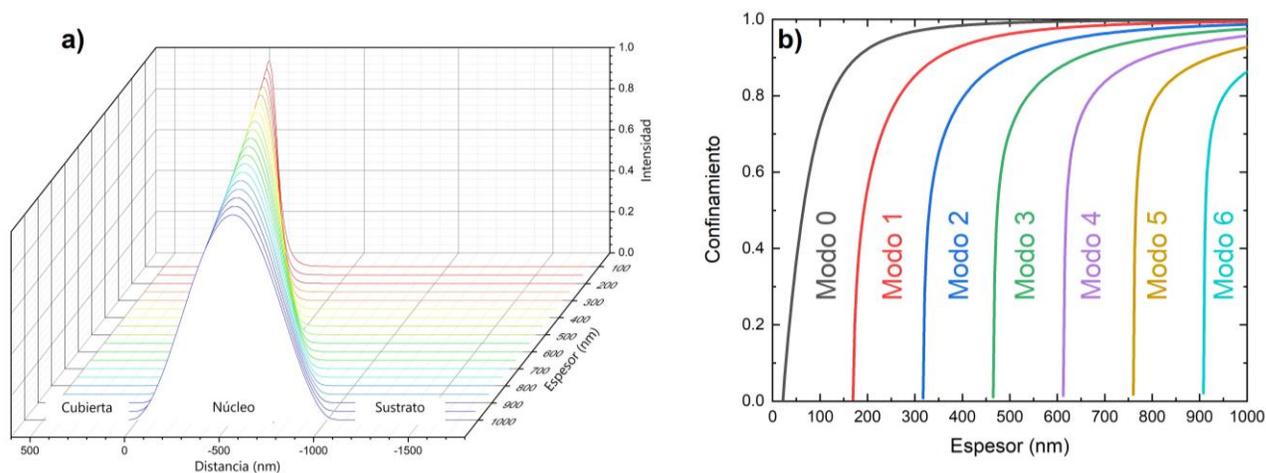


Figura 25 Cálculo de la a) distribución de intensidad de campo cercano para guías de onda plana de TiO_{2-x} y b) modos de confinamiento.

Se modeló una guía de ondas plana utilizando el índice de refracción de TiO_{2-x} medido por elipsometría, el índice efectivo calculado se obtuvo resolviendo la ecuación del eigenvalor utilizada en trabajos anteriores (Lizárraga, 2016), la **Figura 24** muestra las curvas para el índice efectivo de TE calculado con un espesor de núcleo de 244 nm, 374 nm y 521 nm con índice de refracción de 2.55, 2.59 y 2.63 respectivamente, con espesor de 0 a 1000 nm a una longitud de onda de 633 nm.

La simulación nos permite observar que las guías de onda de 244 nm, 374 nm y 521 nm soportan 2, 3 y 4 modos respectivamente. Además, se observa el espesor de corte modal.

El factor de confinamiento es una relación entre la potencia dentro del núcleo de una guía de ondas y la potencia total del modo de propagación, en otras palabras, el confinamiento de la luz.

Normalmente, el confinamiento en el núcleo de la guía de ondas aumenta con su espesor, la **Figura 25a** muestra el confinamiento de la luz para el núcleo de las guías de ondas ópticas de TiO_{2-x} en un rango de espesores de 0 nm a 1000 nm con un índice de refracción de 2.59 a una longitud de onda de 633 nm.

La **Figura 25b** muestra la distribución de intensidad de los modos TE para las mismas guías de ondas con un grosor de núcleo de 100 nm a 1000 nm.

3.7.2 Distribución de intensidad de campo eléctrico

Para guías de onda con núcleo de TiO_{2-x} de 244 nm, 374 nm y 521 nm, la distribución de la luz se obtuvo utilizando un algoritmo obtenido en trabajos anteriores (Lizárraga, 2016).

Las **Figuras 26a, 26b y 26c** muestran la intensidad de distribución intensidad calculada y experimental, así como el perfil del índice de refracción de las muestras; La concordancia entre la intensidad y calculada y medida es idicativo de la fiabilidad de los resultados obtenidos para el índice de refracción y el espesor por elipsometría.

La **Figura 26d** muestra la imagen de salida para la distribución de intensidad para la guía de ondas con núcleo de 521 nm.

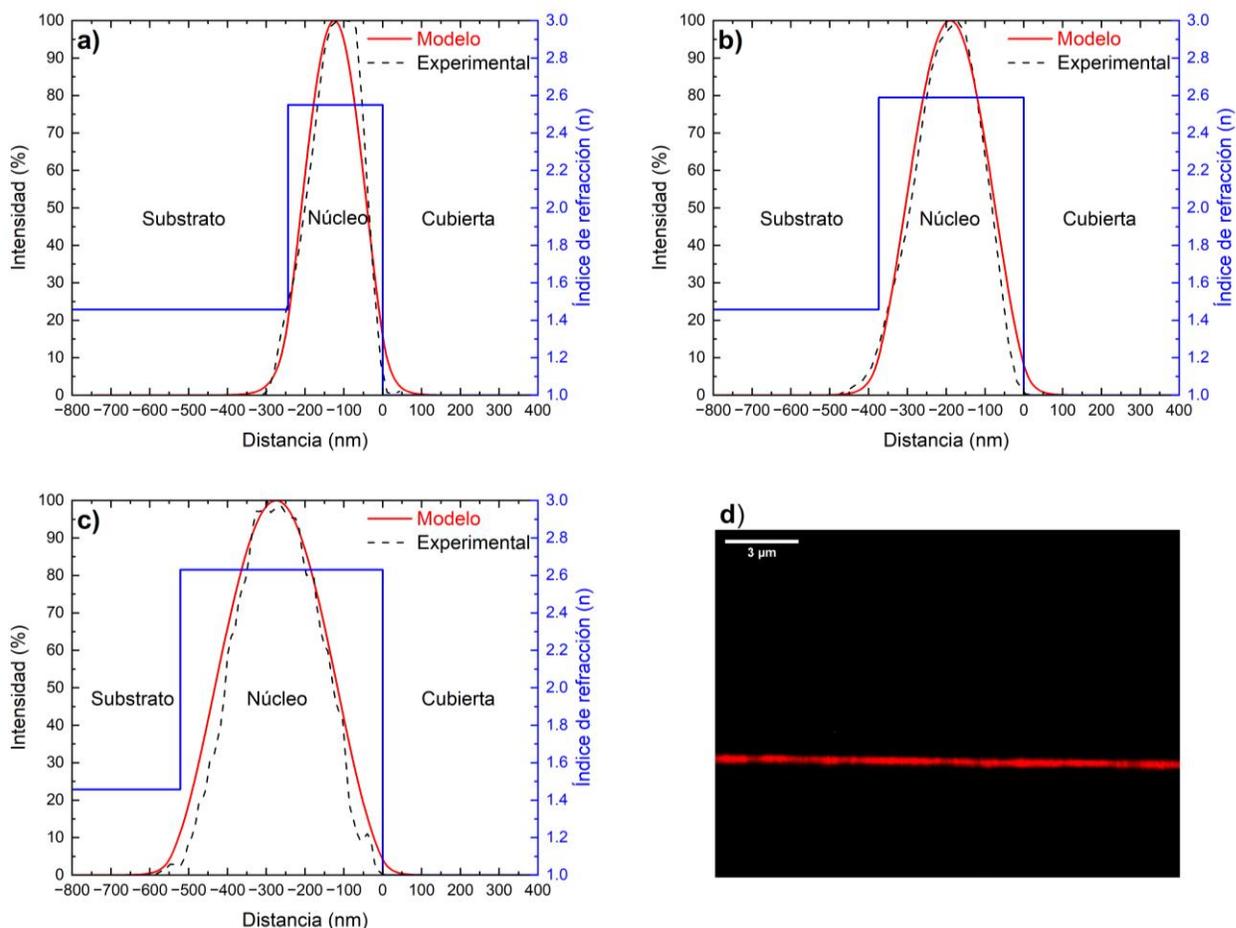


Figura 26 Distribución de la amplitud del campo eléctrico modelado en guía de ondas ópticas de núcleo TiO_{2-x} con espesor a) 244 nm b) 374 nm y c) 521 nm. d) Salida de la distribución de intensidad de campo eléctrico de la guía de onda óptica de núcleo TiO_{2-x} de 521 nm.

3.7.3 Pérdidas de propagación

Uno de los factores críticos en los circuitos ópticos integrados es conocer las pérdidas de propagación. Las pérdidas de propagación se midieron utilizando el método de reducción y la Ecuación 35 (Prajzler et al., 2019). Las pérdidas de propagación son bajas para las guías de ondas ópticas fabricadas. La **Figura 27** muestra el incremento de ~ 0.45 a ~ 0.7 dB/cm para las muestras de 244, 374 y 521 nm. Esto se puede atribuir a un aumento en la rugosidad y la absorción.

$$A = -10 \frac{\log \frac{P_1(W)}{P_2(W)}}{l_1 - l_2(cm)} \left(\frac{dB}{cm} \right) \quad (47)$$

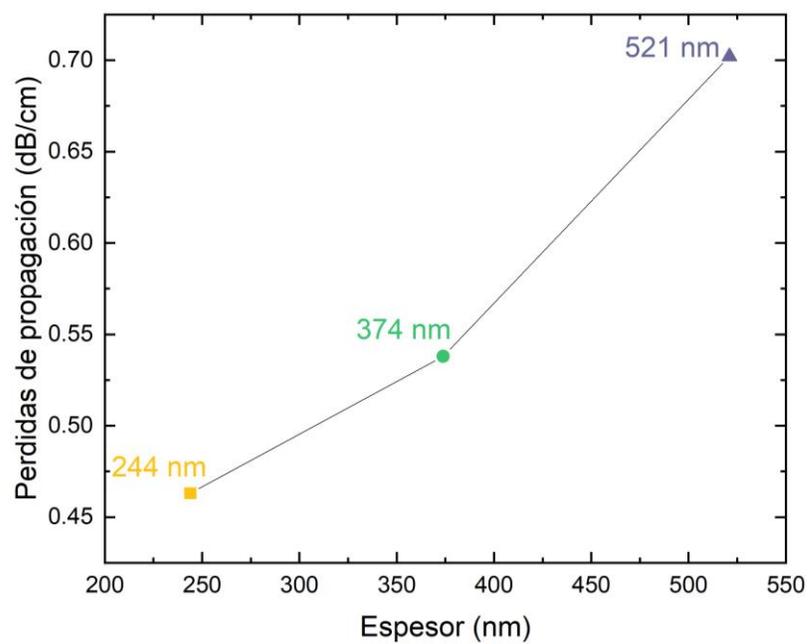


Figura 27 Las pérdidas de propagación se midieron mediante el método de reducción para muestras con espesores de núcleo de TiO_{2-x} de 244 nm, 374 nm y 521 nm.

Capítulo 4. Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis de películas delgadas por la técnica ALD de TiO_{2-x} el cual presenta un potencial de ser utilizadas en guía de ondas. Se determinó que al aumentar el espesor de TiO_{2-x} de 50 nm a 1000 nm, el contenido de vacancias de oxígeno aumenta gradualmente. Esto se debe a la acumulación de vacancias de oxígeno que se producen en cada ciclo de crecimiento. Las propiedades ópticas indican que al aumentar el contenido de vacancias de oxígeno aumenta el índice de refracción de 2.45 a 2.80, lo cual es deseable para aplicaciones de guías de onda. Sin embargo, las películas de TiO_{2-x} con un índice de refracción mayor tienen absorbancia intensa debido a la alta concentración de vacancias de oxígeno. A partir de valores de índice de refracción de 2.55 a 2.8, la absorbancia aumenta de tal forma que afecta negativamente a las pérdidas de propagación de la guía de ondas. Por lo tanto, se determinó que el índice de refracción ideal de las películas ALD TiO_{2-x} para su aplicación como guías de onda es de 2.55. Sus pérdidas de propagación fueron inferiores a 0.5 dB/cm. Las películas de TiO_{2-x} con mayor contenido de vacancias tienen el comportamiento de TiO_2 Negro, identificado por su característico Ti^{3+} .

Por otro lado, el aumento del contenido de vacancias de oxígeno redujo la cristalinidad de la fase anatasa de las películas, aumentó la rugosidad y aumentó significativamente su conductividad. Estas características también abren la posibilidad de utilizar TiO_{2-x} como un óxido conductor de buena transparencia. Un hecho interesante, es que la acumulación de vacancias de oxígeno redujo la densidad de masa de las películas de TiO_{2-x} . Para explicar el aumento del índice de refracción, se propone que hubo un aumento significativo en la polarizabilidad de las películas de TiO_{2-x} . Se determinó la banda prohibida y el índice de refracción de las películas de TiO_{2-x} (por REELS). Los resultados indican un índice de refracción más alto y un valor de banda prohibida más bajo en la superficie de las películas. Esto puede ser evidencia de que la acumulación de vacancias de oxígeno en el proceso ALD ocurre ciclo por ciclo. Las perspectivas de esta investigación son que las propiedades intrínsecas de las películas ALD de TiO_{2-x} se pueden manipular y mejorar modificando los parámetros de crecimiento.

Las guías de onda de TiO_{2-x} fueron fabricadas por ALD y caracterizadas. El índice efectivo, el número de modos, el confinamiento modal y la distribución de intensidad de campo eléctrico se calcularon para guías de ondas con un espesor de núcleo de 244 nm, 374 nm y 521 nm con un índice de refracción de núcleo de 2.55, 2.59 y 2.63 respectivamente a una longitud de onda de 633 nm. Las pérdidas de propagación fueron inferiores a 1 dB/cm.

Literatura citada

- Abendroth, B., Moebus, T., Rentrop, S., Strohmeyer, R., Vinnichenko, M., Weling, T., Stöcker, H., & Meyer, D. C. (2013). Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis(dimethylamino) titanium and H₂O. *Thin Solid Films*, 545, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.076>
- Ali-Löytty, H., Hannula, M., Saari, J., Palmolahti, L., Bhuskute, B. D., Ulkuniemi, R., Nyysönen, T., Lahtonen, K., & Valden, M. (2019). Diversity of TiO₂: Controlling the Molecular and Electronic Structure of Atomic-Layer-Deposited Black TiO₂. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(3), 2758–2762. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20608>
- Becerra, H. M., Vázquez, G. V., Lizárraga-Medina, E. G., Rangel-Rojo, R., Salazar, D., & Oliver, A. (2017). Development of Optical Waveguides Through Multiple-Energy Ion Implantations. *Ion Implantation - Research and Application*. <https://doi.org/10.5772/67829>
- Bertel, E., Stockbauer, R., & Madey, T. E. (1984). Electron emission and ion desorption spectroscopy of clean and oxidized Ti(0001). *Surface Science*, 141(2–3), 355–387. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90137-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90137-7)
- Bhattacharya, P. K., Sarma, N., & Wagh, A. G. (1976). Effect of ion implantation on the refractive index of glass. *Pramana*, 6(2), 102–108. <https://doi.org/10.1007/BF02848640>
- Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3), 887–898. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.07.086>
- Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. Editorial Reverté.
- Bocquet, A., Mizokawa, T., Morikawa, K., Fujimori, A., Barman, S., Maiti, K., & Sarma, D. (1996). Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Physical Review B*, 53(3), 1161. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1161>
- Caballero-Espitia, D. L. (2020). *Fabricación de guías de onda ópticas por Depósito de Capas Atómicas (ALD)*. [Tesis de maestría] Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California. <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/3233>
- Caffrey, D., Norton, E., Coileáin, C., Smith, C. M., Bulfin, B., Farrell, L., Shvets, I. V., & Fleischer, K. (2016). Decoupling the refractive index from the electrical properties of transparent conducting oxides via periodic superlattices. *Scientific Reports*, 6(September), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep33006>
- Caffrey, D., Norton, E., Coileáin, C., Smith, C. M., Shvets, I. V., & Fleischer, K. (2018). Increasing the refractive index of materials via nanolamination: A-IGZO/TiO₂ nanolaminates. *Physical Review Materials*, 2(9), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.096002>
- Carranza, F. (2014). *Reflexión de la luz en guías de onda con estructuras confinantes en el núcleo* [Tesis de maestría] Universidad Autónoma de Nuevo León
- Chen, S., Xiao, Y., Wang, Y., Hu, Z., Zhao, H., & Xie, W. (2018). A facile approach to prepare black TiO₂ with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity. *Nanomaterials*, 8(4), 1–16. <https://doi.org/10.3390/nano8040245>

- Chen, X., Liu, L., & Huang, F. (2015). Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 44(7), 1861–1885. <https://doi.org/10.1039/c4cs00330f>
- Chen, X., Liu, L., Liu, Z., Marcus, M. A., Wang, W. C., Oyler, N. A., Grass, M. E., Mao, B., Glans, P. A., Yu, P. Y., Guo, J., & Mao, S. S. (2013). Properties of disorder-engineered black titanium dioxide nanoparticles through hydrogenation. *Scientific Reports*, 3, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep01510>
- Chinh, V. D., Broggi, A., Di Palma, L., Scarsella, M., Speranza, G., Vilardi, G., & Thang, P. N. (2017). XPS Spectra Analysis of Ti²⁺, Ti³⁺ Ions and Dye Photodegradation Evaluation of Titania-Silica Mixed Oxide Nanoparticles. *Journal of Electronic Materials* 2017 47:4, 47(4), 2215–2224. <https://doi.org/10.1007/S11664-017-6036-1>
- Complete, E. (2007). *Software Manual Version 3.18*, JA Woollam Co. <https://www.jawoollam.com/ellipsometry-software/completeease>
- Corzo, M. A., & Nieves, V. (1997). *Conservación de vidrieras históricas : análisis y diagnóstico de su deterioro : restauración*. Getty Conservation Institute.
- Deelen, J. Van, Kniknie, B., Grob, F., Volintiru, I., Roozeboom, F., Poodt, P., & Illiberi, A. (2012). Atmospheric pressure deposition of SnO₂ and ZnO Atmospheric pressure deposition of SnO₂ and ZnO. June, 2–5. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6317993>
- Dorow-Gerspach, D., & Wuttig, M. (2019). Metal-like conductivity in undoped TiO_{2-x}: Understanding an unconventional transparent conducting oxide. *Thin Solid Films*, 669(November 2017), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.026>
- Fernández, S. (1992). *Óptica integrada : primeros pasos : fundamentos teóricos y aplicaciones*. Servicio de Publicaciones, Universidad. https://books.google.com.mx/books?id=b6RfJRIABYc&dq=optica+integrada&source=gb_s_navlinks_s
- French, B. L., & King, S. W. (2013). Detection of surface electronic defect states in low and high-k dielectrics using reflection electron energy loss spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 28(20), 2771–2784. <https://doi.org/10.1557/JMR.2013.274>
- Furuhashi, M., Fujiwara, M., Ohshiro, T., Tsutsui, M., Matsubara, K., Taniguchi, M., Takeuchi, S., & Kawai, T. (2011). Development of microfabricated TiO₂ channel waveguides. *AIP Advances*, 1(3). <https://doi.org/10.1063/1.3615716>
- Häyrynen, M., Roussey, M., Säynätjoki, A., Kuitinen, M., & Honkanen, S. (2015). Slot waveguide ring resonators for visible wavelengths in ALD titanium dioxide. <https://doi.org/10.1117/12.2077413>, 9365, 143–148. <https://doi.org/10.1117/12.2077413>
- Hosam M., G., I. S., Y., & H. Y., Z. (2021). Correlation between the static refractive index and the optical bandgap: Review and new empirical approach. *Physica B: Condensed Matter*, 620, 413246. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413246>
- Hosni, H. M., Fayek, S. A., El-Sayed, S. M., Roushdy, M., & Soliman, M. A. (2006). Optical properties and DC electrical conductivity of Ge_{28-x}Se₇₂S_x thin films. *Vacuum*, 81(1), 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.02.014>

- Ingenieros, Á. (2023). *Descubra el potencial del Depósito de capas atómicas ALD*. <https://www.grupoalava.com/ingenieros/actualidad/descubra-el-potencial-del-deposito-de-capas-atomicas-ald/>
- Jin, C., Liu, B., Lei, Z., & Sun, J. (2015). Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 95. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0790-x>
- Katal, R., Masudy-Panah, S., Tanhaei, M., Farahani, M. H. D. A., & Jiangyong, H. (2020). A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123384. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123384>
- Koch, D., & Manzhos, S. (2017). On the Charge State of Titanium in Titanium Dioxide. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(7), 1593–1598. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00313>
- Kurtz, R. L., & Henrich, V. E. (1982). Chemisorption of H₂O on the surface of Ti₂O₃: Role of d electrons and ligand geometry. *Physical Review B*, 26(12), 6682. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.6682>
- Lassaletta, G., Fernández, A., Espinós, J. P., & González-Elipe, A. R. (2002). Spectroscopic characterization of quantum-sized TiO₂ supported on silica: influence of size and TiO₂-SiO₂ interface composition. *Journal of Physical Chemistry*, 99(5), 1484–1490. <https://doi.org/10.1021/J100005A019>
- Leskela, M., Niinisto, J., & Ritala, M. (2014). Atomic Layer Deposition. In *Comprehensive Materials Processing* (Vol. 4, pp. 101–123). Elsevier.
- Liu, L., Yu, P. Y., Chen, X., Mao, S. S., & Shen, D. Z. (2013). *Hydrogenation and Disorder in Engineered Black TiO₂*. 065505(August), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.065505>
- Lizarraga-Medina, E. G., Castillo, G. R., Jurado, J. A., Caballero-Espitia, D. L., Camacho-Lopez, S., Contreras, O., Santillan, R., Marquez, H., & Tiznado, H. (2021). Optical waveguides fabricated in atomic layer deposited Al₂O₃ by ultrafast laser ablation. *Results in Optics*, 2, 100060. <https://doi.org/10.1016/J.RIO.2021.100060>
- Lizárraga, É. G. (2016). *Estudio de guías de onda ópticas de SiO_x* [CICESE]. <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1007/1335/1/TesisEderLizarraga.pdf>
- Mazur, M., Pastuszek, R., Wojcieszak, D., Kaczmarek, D., Obstarczyk, A., & Lubanska, A. (2022). *Effect of thickness on optoelectronic properties of ITO thin films*. April 2020. <https://doi.org/10.1108/CW-11-2019-0170>
- Mergel, D. (2001). Modeling thin TiO₂ films of various densities as an effective optical medium. *Thin Solid Films*, 397(1–2), 216–222. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01403-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01403-1)
- Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania(Vol. 2018, pp. 7-9).
- Möls, K., Aarik, L., Mändar, H., Kasikov, A., Niilisk, A., Rammula, R., & Aarik, J. (2019). Influence of phase composition on optical properties of TiO₂: Dependence of refractive index and band gap on formation of TiO₂-II phase in thin films. *Optical Materials*, 96(May), 109335. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109335>

- Oku, M., Matsuta, H., Wagatsuma, K., Waseda, Y., & Kohiki, S. (1999). Removal of inelastic scattering part from Ti2p XPS spectrum of TiO₂ by deconvolution method using O1s as response function. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 105(2–3), 211–218. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(99\)00067-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(99)00067-5)
- Ottermann, C. R., & Bange, K. (1996). Correlation between the density of TiO₂ films and their properties. *Thin Solid Films*, 286(1–2), 32–34. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08848-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08848-7)
- Pan, X., Yang, M. Q., Fu, X., Zhang, N., & Xu, Y. J. (2013). Defective TiO₂ with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 5(9), 3601–3614. <https://doi.org/10.1039/c3nr00476g>
- Portela Rodríguez, R. (2008). *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A* [Universidad de Santiago de Compostela]. https://books.google.com.mx/books?id=WVPnJ07PbUMC&dq=elipsometría&source=gbs_navlinks_s
- Prajzler, V., Neruda, M., & Květoň, M. (2019). Flexible multimode optical elastomer waveguides. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(18), 16983–16990. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02087-1>
- Ren, R., Wen, Z., Cui, S., Hou, Y., Guo, X., & Chen, J. (2015). Controllable Synthesis and Tunable Photocatalytic Properties of Ti³⁺-doped TiO₂. *Scientific Reports 2015 5:1*, 5(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep10714>
- Saari, J., Ali-Löyty, H., Kauppinen, M. M., Hannula, M., Khan, R., Lahtonen, K., Palmolahti, L., Tukiainen, A., Grönbeck, H., Tkachenko, N. V., & Valden, M. (2022). Tunable Ti³⁺-Mediated Charge Carrier Dynamics of Atomic Layer Deposition-Grown Amorphous TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 126(9), 4542–4554. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10919>
- Saleem, M. R., Honkanen, S., & Turunen, J. (2014). Thermal properties of TiO₂ films fabricated by atomic layer deposition. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 60(1), 0–9. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/60/1/012008>
- Sekiya, T., Yagisawa, T., Kamiya, N., Mulmi, D. Das, Kurita, S., Murakami, Y., & Kodaira, T. (2004). Defects in anatase TiO₂ single crystal controlled by heat treatments. *Journal of the Physical Society of Japan*, 73(3), 703–710. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.73.703>
- Shi, Y. J., Zhang, R. J., Zheng, H., Li, D. H., Wei, W., Chen, X., Sun, Y., Wei, Y. F., Lu, H. L., Dai, N., & Chen, L. Y. (2017). Optical Constants and Band Gap Evolution with Phase Transition in Sub-20-nm-Thick TiO₂ Films Prepared by ALD. *Nanoscale Research Letters*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2011-2>
- Smith, P. B., & Bernasek, S. L. (1987). The adsorption of water on TiO₂(001). *Surface Science*, 188(1–2), 241–254. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80155-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80155-3)
- Szymanczyk, O. (2013). *Historia de las telecomunicaciones mundiales* (Editorial Dunken).
- Thamaphat, K., Limsuwan, P., & Ngotawornchai, B. (2008). Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 42, 357–361.

- Tomasi, W., Mata, G., & González, V. (2003). *Sistemas de comunicaciones electrónicas*. Pearson Educación. https://books.google.com.mx/books?id=_2HCio8aZiQC&dq=introduccion+guias+de+onda&source=gbs_navlinks_s
- Tougaard, S. (1988). Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, 11(9), 453–472. <https://doi.org/10.1002/SIA.740110902>
- Tripathy, S. K. (2015). Refractive indices of semiconductors from energy gaps. *Optical Materials*, 46, 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.026>
- Tripathy, S. K., & Pattanaik, A. (2016). Optical and electronic properties of some semiconductors from energy gaps. *Optical Materials*, 53, 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.012>
- Verbeeck, J., & Van Aert, S. (2004). Model based quantification of EELS spectra. *Ultramicroscopy*, 101(2–4), 207–224. <https://doi.org/10.1016/J.ULTRAMIC.2004.06.004>
- Wang, G., Wang, H., Ling, Y., Tang, Y., Yang, X., Fitzmorris, R. C., Wang, C., Zhang, J. Z., & Li, Y. (2011). *Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting*. 3026–3033. <https://doi.org/10.1021/nl201766h>
- Won, D. J., Wang, C. H., Jang, H. K., & Choi, D. J. (2001). Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 73(5), 595–600. <https://doi.org/10.1007/s003390100804>
- Xie, Q., Jiang, Y. L., Detavernier, C., Deduytsche, D., Van Meirhaeghe, R. L., Ru, G. P., Li, B. Z., & Qu, X. P. (2007). Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂O. *Journal of Applied Physics*, 102(8). <https://doi.org/10.1063/1.2798384>
- Xu, Y., Wu, S., Wan, P., Sun, J., & Hood, Z. D. (2017). Introducing Ti³⁺ defects based on lattice distortion for enhanced visible light photoreactivity in TiO₂ microspheres. *RSC Advances*, 7(52), 32461–32467. <https://doi.org/10.1039/C7RA04885H>
- Zaka, H., Parditka, B., Erdélyi, Z., Atyia, H. E., Sharma, P., & Fouad, S. S. (2020). Investigation of dispersion parameters, dielectric properties and opto–electrical parameters of ZnO thin film grown by ALD. *Optik*, 203(September 2019), 163933. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163933>
- Zhu, S., Yu, Z., Zhang, L., & Watanabe, S. (2021). Solution Plasma-Synthesized Black TiO₂ Nanoparticles for Solar-Thermal Water Evaporation. *ACS Applied Nano Materials*, 4(4), 3940–3948. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00322>
- Zimmermann, R., Steiner, P., Claessen, R., Reinert, F., Hüfner, S., Blaha, P., & Dufek, P. (1999). Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: on-site Coulomb repulsion versus covalency. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(7), 1657. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/7/002>