

# CONTROL NANOESTRUCTURAL EN CAPAS y MULTICAPAS POROSAS MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA: PROCESADO y APLICACIONES

TESIS DOCTORAL

AURELIO GARCÍA VALENZUELA

Sevilla  
Julio de 2019



[icms.us-csic.es](http://icms.us-csic.es)  
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA







Tesis doctoral

# Control nanoestructural en capas y multicapas porosas mediante pulverización catódica: procesado y aplicaciones

**Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla**  
(Centro Mixto CSIC – Universidad de Sevilla)

**Aurelio García Valenzuela**

Sevilla, mayo de 2019.





## Tesis doctoral

# Control nanoestructural en capas y multicapas porosas mediante pulverización catódica: procesado y aplicaciones

**Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla**

(Centro Mixto CSIC – Universidad de Sevilla)

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Sevilla en el programa de Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales.

Sevilla, mayo de 2019.

Fdo. **Aurelio García Valenzuela**

Directores:

**Dr. Agustín Rodríguez González-Elipe**

Profesor de Investigación del CSIC

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

**Dr. Alberto Palmero Acebedo**

Científico Titular del CSIC

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

Tutor:

**Dr. Agustín Rodríguez González-Elipe**

Profesor de Investigación del CSIC

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla



La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (centro mixto del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Universidad de Sevilla), en el grupo de *Nanotecnología en superficies*, bajo la supervisión del Profesor Dr. Agustín Rodríguez González-Elípe y el Dr. Alberto Palmero Acebedo. Este trabajo se encuentra enmarcado en la línea de Nanomateriales en el Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales de la Universidad de Sevilla.

La presentación de esta tesis se realiza en la modalidad de *Tesis por compendio de publicaciones*, la cual se encuentra avalada por los siguientes artículos científicos:

1. **Growth of nanocolumnar thin films on patterned substrates at oblique angles.** A. Garcia-Valenzuela, S. Muñoz-Piña, G. Alcala, R. Alvarez, B. Lacroix, A. J. Santos, J. Cuevas-Maraver, V. Rico, R. Gago, L. Vazquez, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elípe, A. Palmero. *Plasma, Processes and Polymers* 16 (2), 2019, art. nº 1800135 (10 pp.).
2. **Structural Control in Porous/Compact Multilayer Systems Grown by Magnetron Sputtering.** A. Garcia-Valenzuela, C. Lopez-Santos, R. Alvarez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elípe, A. Palmero. *Nanotechnology* 28, 2017, 465605 (9 pp.).
3. **Environmentally Tight TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Porous 1D-Photonic Structures.** A. Garcia-Valenzuela, C. Lopez-Santos, V. Rico, R. Alvarez, A. Palmero, A. R. Gonzalez-Elípe. *Advanced Materials Interfaces* 6 (4), 2019, art. nº 1801212 (8 pp.).
4. **Stoichiometric Control of SiO<sub>x</sub> Thin Films Grown by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles.** A. Garcia-Valenzuela, R. Alvarez, C. Lopez-Santos, F. J. Ferrer, V. Rico, E. Guillen, M. Alcon-Camas, R. Escobar-Galindo, A. R. Gonzalez-Elípe, A. Palmero. *Plasma, Processes and Polymers* 13 (12), 2016, 1242 (6 pp.).
5. **2D compositional self-patterning in magnetron sputtered thin films.** A. Garcia-Valenzuela, R. Alvarez, V. Rico, J.P. Espinos, M.C. Lopez-Santos, J. Solís, J. Siegel, A. del Campo, A. Palmero, A. R. Gonzalez-Elípe. *Applied Surface Science* 480, 2019, 115 (6 pp.).
6. **Growth of Nanocolumnar Porous TiO<sub>2</sub> Thin Films by Magnetron Sputtering using Particle Collimators.** A. Garcia-Valenzuela, R. Alvarez, V. Rico, A. R. Gonzalez-Elípe, A. Palmero. *Surface and Coatings Technology* 343, 2018, 172 (5 pp.).

Con el objetivo de mantener un discurso cerrado y completo en la presentación de los resultados de esta tesis doctoral, se ha incluido el siguiente artículo que, en el momento de depositar esta Tesis Doctoral, se encuentra bajo revisión:

7. **SiO<sub>x</sub> by magnetron sputtered revisited: tailoring the photonic properties of multilayers.** A. García-Valenzuela, R. Alvarez, J. P. Espinós, V. Rico, J. Gil-Rostra, A. Palmero, A. R. Gonzalez-Elípe. *Applied Surface Science*. En revisión.

Además de los artículos que componen esta tesis, se citan a continuación otros trabajos del doctorando que, aunque no se incluyan en esta memoria, han sido desarrollados durante el periodo doctoral:

- **Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles.** R. Alvarez, J. M. Garcia-Martin, A. Garcia-Valenzuela, M. Macias-Montero, F. J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero. *Journal of Physics D: Applied Physics* 49, 2016, 045303 (10 pp.).
- **Nanocolumnar association and domain formation in porous thin films grown by evaporation at oblique angles.** C. Lopez-Santos, R. Alvarez, A. Garcia-Valenzuela, V. Rico, M. Loeffler, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero. *Nanotechnology* 27, 2016, 395702 (9 pp.).
- **High Rate Deposition of Stoichiometric Compounds by Magnetron Sputtering at Oblique Angles.** R. Alvarez, A. Garcia-Valenzuela, C. Lopez-Santos, F. J. Ferrer, V. Rico, Elena Guillen, M. Alcon-Camas, R. Escobar-Galindo, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero. *Plasma, Processes and Polymers* 13 (10), 2016, 960 (4 pp.). Publicado también como portada del número de octubre de 2016.



A mis padres y hermanos,  
por su amor y paciencia



## Agradecimientos

Muchas son las veces en las que he pensado en el momento en el que tendría que escribir estas palabras. Sinceramente, me hace tantísima ilusión poder llegar a este punto que incluso me abruma y emociona. No sé qué haré cuando me den el Nobel... Sólo espero poder transmitir mi gratitud a todos aquellos que han hecho posible, de una manera u otra, la realización de este trabajo.

Pero no hay mejor comienzo que agradecer a aquellos que apostaron por mí como candidato para realizar esta tesis doctoral, mis directores el Profesor Dr. Agustín Rodríguez González-Elípe y al Dr. Alberto Palmero Acebedo a los que espero no haber impacientado en exceso. De ellos me llevo las graves enseñanzas y consejos. Ambos poseen una particular genialidad de la que ojalá algo me quede impregnado. A ambos debo agradecer su paciencia y comprensión, sobre todo en los momentos más difíciles, y por supuesto, el haber compartido su gran experiencia en el ámbito científico conmigo. Me siento muy afortunado por todo ello.

También quiero agradecer al grupo de investigación, Nanotecnología en Superficies, en el que he desarrollado la tesis: al Prof. Juan Pedro Espinós, al Prof. Pepe Cotrino, al Dr. Paco Yubero, al Dr. Ángel Barranco y a la Dra. Ana Borrás —con la que comparto que el  $\text{TiO}_2$  es el material exitoso de ayer, de hoy y de siempre, y sin el que ningún proyecto tiene sentido—, al Dr. Sánchez Valencia —el que además de darme sabios consejos sabe que soy el único que tiene aspecto de físico en el Instituto—, al Dr. Jorge Gil —que tantísimo me ha ayudado en el laboratorio con sus consejos y sugerencias, no te perdono no haber querido colocar esa hucha en el despacho, ahora estaríamos forrados—, a las doctoras Ana Gómez y Carmen López Santos —que además de ayudarme y aconsejarme son mis fieles receptoras de bombones de higo— y como no, agradecer a los doctores Rafael Álvarez Molina y Víctor Rico Gavira, los cuales han sido una parte esencial en el desarrollo de esta tesis y sin los cuales mi formación estaría incompleta. Al Dr. Javier Ferrer por su trato siempre agradable. Al Dr. Germán Alcalá. También quiero agradecer a aquellos doctores y becarios con los que sólo pude compartir un breve periodo de tiempo no menos provechoso: Víctor, Fran, Manuel, María, Pedro —y su buena música—, Miriam, Antonio, Noe y Ana Mora. Pero una mención especial la tienen las nuevas incorporaciones al grupo que me ha alegrado la existencia en esta última etapa: a Jose y las tardes con la más grande, a Paula y su café de vainilla, a Ester por sus aficiones culinarias y hacer el grandísimo esfuerzo de entender los acentos locales, a Sandra y Encarna, Xabier y Javier.

Agradecer igualmente a los miembros del Instituto de Materiales, en especial al personal de servicios, y secretaría, así como al personal de administración, conserjería y mantenimiento del CiCCartuja.

A la Dra. María Jesús Sayagués, ¡la primera persona que me prestó atención en mi intención de hacer una tesis doctoral!

A los sufridos becarios del Instituto, algunos ya doctores, con los que he podido compartir buenos ratos y desahogos: Alberto, Ángeles, Beatriz, Eva, Cristina, Antonio, César, Francisco, Victoria, Jose, Miguel, Alma, Andrea.

Me gustaría agradecer al grupo de Procesado por Láser del Instituto de Óptica Daza Valdés por su calurosa acogida y disposición durante mis breves estancias, en especial al Profesor Javier Solís a quien admiro enormemente, al Investigador Científico José Gonzalo sin el cual ningún experimento hubiera sido realizado, a la Profesora. Rosalía Serna y al Dr. Antonio Mariscal por ayudarme con la caracterización de fotoluminiscencia de mis muestras «chamuscadas».

*I would like to acknowledge Dr. Maciej Oskar Liedke and the other members of Positron Annihilation Spectroscopy at the HZDR for their kind attention during my stays in their facilities and to giving me the opportunity to play with antimatter!*

*Je tiens à remercier le personnel du centre de recherche FEMTO-ST, en particulier les membres du groupe MINAMAS, le Professeur Dr. Nicolas Martin, le Dr. Franck Berger et le Dr. Jean-Battiste Sanchez pour leur accueil très chaleureux. Merci de me traiter comme un membre de plus du groupe. J'aimerais de nouveau travailler avec vous, surtout que je n'ai pas fini d'essayer tous les fromages et vins locaux. Je ne peux pas oublier Raya El Beainou, qui m'a tant aidée et avec qui j'ai partagé tant de réunions et avec mon ami Charalampos, ou plutôt Χαράλαμπος, la seule personne qui comprend les équations, vous êtes le vrai patron.*

No menos debo agradecer al grupo de Propiedades Mecánicas de Sólidos del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Física de Sevilla. Con ellos comencé mi carrera en la Ciencia de Materiales y aun comparto una gran amistad muy personal. A las doctoras. Rosalía Poyato, Ángela Gallardo y Ana Morales, a los doctores Felipe Gutierrez y Rober González, al Catedrático Antonio Muñoz y a las nuevas incorporaciones, que son envidiables. A todos ellos les debería dedicar muchas palabras gratas por tenerme *recogío* en multitud de eventos y momentos. También dentro del mismo Departamento no quiero olvidar a su personal de administración y servicios, dirección y a la Dra. María Dolores Estrada por sus consejos docentes.

En este exceso de agradecimientos y congratulaciones me gustaría dedicar un hueco, no menos exaltado, a mis familiares y amigos que, aunque no hayan participado de los sinsabores científicos, han contribuido a formarme como persona, o algo parecido a ello. En primer lugar, a mis padres Pepi y Manolo, nadie apostará a ciegas por mí como lo hacen ellos, nadie me habría educado mejor de lo que lo han hecho ellos. Me siento tan orgulloso de llevar una parte de cada uno de vosotros. A mi hermana, la mejor a la que se puede aspirar. Aquella que siempre me anima y que siempre está ahí para apoyarme en mis innumerables traspisés. A mi hermano, al que tanto añoro y mejor me ha definido: «la eterna promesa». A Luis Molina y A Nicole Mentzel. A los amores de mi vida, mis sobrinas Anita y Lucía. Al resto de la familia, pero en especial a mis tías Pepa y Mode que me suben la autoestima como nadie y a mi tío Miguel Ángel que tanto me ayudó y animó en mis etapas de estudiante. A Ani, Paco y Esperanza. Y por supuesto a

mi nonagenaria abuela Pepita, que además de ser maravillosa, si no es la única, es de las pocas personas que puede decir que accionó el botón del alumbrado de la feria de Sevilla con 93 años. Y a mi familia política: Los Suero. En especial a Ana, Cristina, Jorge y Petra, mi estilista particular.

A mis amigos, los de toda la vida, José Manuel, Jesús, Germán, a *El Ale* (mi mejor amigo) y a Cecilia Barrios, que espero que siempre me sigáis transmitiendo ese buen rollo.

De mi etapa estudiantil, a mis ingenieros Perusquíticos con los que tan buenos ratos he pasado. A mis queridísimas amigas Esperilla, Marien, Pepi y Aurori por compartir esos grandes momentos entre el Diseño de Productos, la Expresión Gráfica y la Tecnología Eléctrica. Nunca me perdonareis que admirase a los «currados». Y de la misma época, a la Dra. Gema Chamorro por permitirme participar en su proyecto de investigación, eres el mejor ejemplo de tesón, fue una experiencia muy enriquecedora.

A los «extintos» Abengoínos Mercedes, Gonzalo, Ramón, Elena, Javi, Manu, Anaas y en especial a Verónica Carcelén, mi amiga y compañera, aprendí mucho de ti. Echo tanto de menos vivir entre rumores y quedadas en el *vending*. Qué gran Feria, la de San José. Y de aquella fugaz y agitada etapa, al Profesor Dr. Enrique Calleja Pardo, a la Dra. Ana Bengoechea y al Dr. Steven Albert por su ayuda durante mi estancia en el ISOM.

*Ai miei amici italiani più grandi Andrea e Luca, oppure meglio Zanza e Papi. Ancora ricordo quella giornata primaverale in cui ci siamo incontrati. Soltanto voi sapete che sono come il barone rampante ma invece da albero in'albero, di borsa di studio in borsa di studio, ho presso tutte, finalmente avrò di lavorare...*

A mi familia adoptiva, la familia Poyato-Galán-Bendala al completo por acogerme de forma tan cariñosa como a un sobrino más. A mi «padre adoptivo», Nicolás, y a las que más quiero —como su hermano adoptivo que soy—, a Beatriz y Andrea, las únicas que me entienden. Pero en especial a Rosalía, mi amiga, compañera y paño de lágrimas, no sé qué haría sin tus consejos y paciencia, eres imprescindible. Y por supuesto, a Juan, Jordi, Reyes y Luismi y a los peques.

A la especie de Círculo de Bloomsbury que tanto me ha enriquecido y que hasta consiguió que cogiese cierto lustre: Gero, Juan, Pedro, Lola, Isabel, Ricardo e Isi, Chema, Pili, Mercedes, Paco, Carmen Granados, Gerónimo, Antonio Laula, Leandro y Ángela, Belén, Jan, Tiago y Tatiana, la familia Friedrichs y a Nico, que será el que me acompañe a recoger el Nobel. Espero seguir compartiendo con vosotros esos grandes momentos y como no, las catas a ciegas. Pero quiero destacar de entre ellos a dos personas, a mi ídolo y *carissimo* amigo Pascual Riesco Chueca fuente inagotable de sabiduría y de cariño. Y como no, al pilar sobre el que se sustenta todo esto: a Maite López Suero. Por mucho que lo intente nunca encontraré las palabras adecuadas para agradecerte todo lo que haces por mí. Eres la más grande.

Aurelio García Valenzuela

Mayo de 2019



# Índice

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1. Funcionalización superficial de materiales .....	3
1.2. Nanoestructuración mediante pulverización catódica .....	5
1.3. Nanoestructuración mediante pulverización catódica a ángulo oblicuo.....	10
1.4. Morfologías de películas delgadas nanoestructuradas porosas .....	13
1.5. Contexto científico-técnico de esta tesis: ejemplos de aplicaciones .....	16
Capítulo 2: Motivación, objetivos y esquema de la tesis .....	21
Capítulo 3: Resumen global de los resultados y discusión.....	25
BLOQUE TEMÁTICO: CONTROL MICROESTRUCTURAL .....	27
BLOQUE TEMÁTICO: CONTROL QUÍMICO .....	41
BLOQUE TEMÁTICO: ESCALADO INDUSTRIAL DE LA NANOESTRUCTURACIÓN MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA .....	58
Capítulo 4: Conclusiones .....	65
Capítulo 5: Bibliografía .....	69
Capítulo 6 (artículo 1):.....	77
Structural control in porous/compact multilayer systems grown by magnetron sputtering .....	77
Abstract .....	79
1. Introduction.....	79
2. Experimental Setup .....	81
3. Results and Discussion .....	82
3.1. Microstructural propagation phenomenon .....	82
3.2. Formation of an interfacial accommodation interlayer.....	83
3.3. Growth of a continuous accommodation interlayer on porous films.....	85
3.4. Minimizing the microstructural propagation phenomenon among layers.....	87
4. Conclusions.....	90
5. References.....	91
Capítulo 7 (artículo 2):.....	95
Growth of nanocolumnar thin films on patterned substrates at oblique angles .....	95
Abstract .....	97
1. Introduction.....	98
2. Growth model .....	99
3. Experimental details.....	100
4. Simulation analysis.....	102

5.	Experimental results and discussion .....	107
6.	Conclusions.....	111
7.	References.....	112
Capítulo 8 (artículo 3):.....		115
Environmentally Tight TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Porous 1D-Photonic Structures .....		115
Abstract .....		117
1.	Introduction.....	117
2.	Results and discussion.....	119
2.1.	Optical Properties of Porous Thin Films and Multilayers Prepared by MS-AOD .....	119
2.2.	Optical Properties of Porous Thin Films and Multilayers Exposed to Water Vapor .	122
2.3.	Optical Properties of Porous/Compact Multilayers Exposed to Water Vapor.....	124
2.4.	Environmentally Tight 1D-Photonic Structures.....	127
3.	Conclusions.....	129
4.	Experimental Section .....	129
5.	References.....	131
6.	Supporting information.....	132
Capítulo 9 (artículo 4):.....		139
Stoichiometric Control of SiO <sub>x</sub> Thin Films Grown by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles .....		139
Abstract .....		141
1.	Introduction.....	141
2.	Experimental Section .....	143
3.	Theory .....	144
4.	Results and Discussion .....	146
5.	Conclusion .....	151
6.	References.....	151
Capítulo 10 (artículo 5):.....		153
2D compositional self-patterning in magnetron sputtered thin films .....		153
Abstract .....		155
1.	Introduction.....	156
2.	Experimental and methods.....	157
3.	Results and discussion.....	159
3.1.	r-MS-OAD of SiO <sub>x</sub> thin films onto linear patterned substrates .....	159
3.2.	MC simulations of deposition process .....	160
3.3.	XPS analysis of the SiO <sub>x</sub> thin films deposited a rippled substrate.....	161
3.4.	AFM-Raman analysis of surface composition distribution .....	163



4.	References.....	165
5.	Supplementary information.....	168
Capítulo 11 (artículo 6):.....		171
SiO <sub>x</sub> by magnetron sputtered revisited: tailoring the photonic properties of multilayers.....		171
	Abstract.....	173
1.	Introduction.....	174
2.	Experimental Section.....	175
2.1.	Fabrication of nanostructured SiO <sub>x</sub> thin films and multilayers by reactive MS at oblique angles.....	175
2.2.	Characterization of thin films and multilayers.....	177
2.3.	Optical and optofluidic analysis of nanostructured thin films and multilayers.....	178
3.	Results and Discussion.....	179
3.1.	Synthesis and characterization of SiO <sub>x</sub> thin films by MS-OAD.....	179
3.1.1.	Chemistry of nanostructured SiO <sub>x</sub> thin films prepared by MS-OAD.....	179
3.1.2.	Nanostructure and porosity of the SiO <sub>x</sub> thin films prepared by MS-OAD.....	181
3.1.3.	Optical properties of SiO <sub>x</sub> thin films prepared by r-MS-OAD.....	183
3.2.	Development of NIR 1D-photonic structures for optofluidic and sensing applications.	184
3.2.1.	NIR 1D-photonic structures made of SiO <sub>x</sub> thin films prepared by r-MS-OAD ...	184
3.2.2.	Optofluidic properties of SiO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> NIR Bragg mirrors.....	186
3.2.3.	NIR label free sensing devices based on SiO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> Bragg microcavities.....	188
4.	Conclusion.....	191
5.	References.....	192
6.	Supporting Information.....	200
Capítulo 12 (artículo 7):.....		205
Growth of nanocolumnar porous TiO <sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering using particle collimators.....		205
	Abstract.....	207
1.	Introduction.....	207
2.	Experimental setup.....	209
3.	Results and discussion.....	213
4.	Conclusions.....	218
5.	References.....	218
6.	Supplementary information.....	220



# Capítulo 1: Introducción



## 1.1. Funcionalización superficial de materiales

En las últimas décadas, la Ciencia e Ingeniería de los Materiales se ha convertido en un tema central en prácticamente todos los campos de la ciencia aplicada. Una de las áreas de estudio que ha contribuido en gran medida a este desarrollo ha sido el de la *Ingeniería de Superficies*. Esta disciplina persigue la modificación de las propiedades físicas y químicas de las superficies de materiales a través de procesos de *funcionalización superficial*, gracias a los cuales es posible dotarlas de cualidades excepcionales para su utilización en aplicaciones de gran impacto social e industrial. En este sentido, es relevante destacar el amplio rango de aplicaciones vinculadas con la *funcionalización superficial* de materiales.<sup>1</sup> Entre otros, se pueden citar el tratamiento superficial de plásticos para el envasado de alimentos mediante técnicas de plasma (**Figura 1a**), la fabricación de dispositivos para la generación y almacenamiento de energía como celdas de combustible o celdas solares (**Figura 1b**), el tratamiento de superficies metálicas destinadas a herramientas de corte tanto industriales como domésticas (**Figura 1c**) o la fabricación de elementos electrónicos como los transistores utilizados en casi la totalidad de los aparatos electrónicos (**Figura 1d**).<sup>2-4</sup>

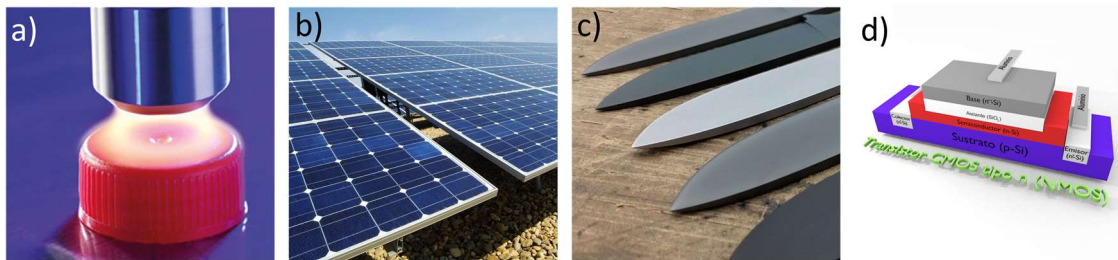


Figura 1. Ejemplos de aplicaciones en las que se utilizan estrategias de *funcionalización superficial* a) tapones de polietileno de alta densidad tratados mediante láser para el envasado de alimentos; b) placas fotovoltaicas de silicio para la conversión de energía solar en energía eléctrica; c) hojas de cuchillos recubiertas de una capa de material anticorrosivo y antiadherente; y d) esquema de un transistor CMOS fabricado a partir del apilamiento de películas delgadas de diferentes materiales.

Una forma de *funcionalizar* la superficie de un material masivo, consiste en la deposición una película delgada sobre ella. El concepto de lámina delgada\* se utiliza para referirse a una porción de material cuyo espesor es de tamaño sub-micrométrico y que se encuentra soportado por un material de mayor volumen. La deposición de una lámina delgada sobre un material persigue la modificación de sus propiedades superficiales, mejorando así las propiedades del conjunto lámina-sustrato, o bien, realizando una función específica en los denominados *recubrimientos funcionales*.<sup>2,5,6</sup>

En un material sólido cualquiera, los átomos de la superficie presentan diferencias en sus enlaces químicos en comparación con los átomos en su interior debido a la asimetría de las fuerzas de enlace y a la ausencia de átomos en una de las direcciones del espacio,

\* En este trabajo se utilizan indistintamente los nombres lámina delgada, película delgada, capa fina o recubrimiento, aunque algunos autores puedan establecer diferencias entre estos conceptos.<sup>11</sup>

lo que explica parcialmente sus propiedades singulares. Además, en una película delgada, la relación superficie/volumen es muy superior a la de un material masivo, siendo esta otra causa por la que sus propiedades pueden ser muy diferentes. Así, dichas diferencias se hacen más acusadas cuanto menor es el espesor, ya que aumentan relativamente la influencia de las intercaras capa/sustrato y capa/aire, así como otros efectos singulares debidos a confinamientos electrónicos y otras interacciones electrónicas y ópticas.

En algunos de los ejemplos de aplicaciones mostrados en la **Figura 1**, las películas delgadas se encuentran formando una capa densa y continua que, entre otras propiedades, se caracterizan por su espesor, cristalinidad, composición química o rugosidad superficial. Dependiendo del tipo de aplicación a la que estén destinadas, las películas delgadas se pueden encontrar en forma de «monocapas» (**Figura 2a**), formando *composites*—donde la película actúa como matriz embebiendo a un segundo material— (**Figura 2b**) o apiladas en forma de multicapas (**Figura 2c**), por citar algunos ejemplos.<sup>2,6,7</sup>

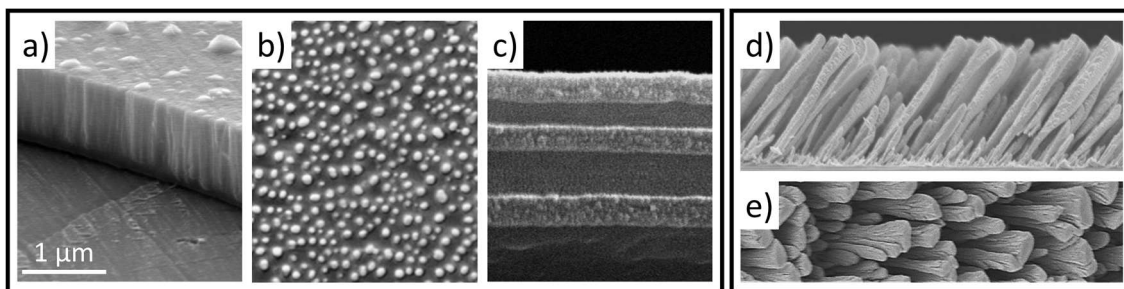


Figura 2. Ejemplos de láminas delgadas: a) vista en perspectiva de una monocapa, b) vista superior de un *composite* constituido por dos materiales —matriz y nanopartículas—, c) sección transversal de un apilamiento formando multicapas y d) sección transversal y e) vista de la superficie de una película nanoestructurada porosa de wolframio formada por nanocolumnas inclinadas.

Los recubrimientos densos han sido ampliamente utilizados desde mediados del siglo pasado. Su desarrollo ha estado ligado, en gran medida, a su uso como recubrimientos protectores, aunque también se han utilizado para aplicaciones en otros campos destacados.<sup>2</sup> En las dos últimas décadas, sin embargo, la *funcionalización superficial* basada en la deposición de películas delgadas porosas ha abierto un nuevo campo de estudio gracias a la utilización de la geometría de ángulo oblicuo en el reactor de deposición, cuyos principios desarrollaremos en la **sección 1.3**. El uso de esta geometría permite obtener láminas nanoestructuradas formadas por nanocolumnas bien separadas de diámetros en el orden de las decenas/centenas de nanómetros.<sup>1</sup> Estas películas se caracterizan por poseer una alta porosidad —y por ende baja densidad— lo que modula propiedades fisicoquímicas básicas como el índice de refracción, la rugosidad superficial o el área específica.<sup>2,8,9</sup> A modo de ejemplo, en las **Figuras 2d y 2e** se muestran la sección transversal y vista superior respectivamente de una película nanoestructurada porosa de wolframio formada por nanocolumnas inclinadas y separadas entre sí. Gracias a sus características morfológicas, las películas nanoestructuradas porosas son ideales para aplicaciones en campos como la electroquímica, catálisis, opto-electrónica, optofluidica, desarrollo de sensores,

magnetismo o generación y almacenamiento de energía.<sup>1-6,10</sup> En estos casos, los esfuerzos en la síntesis de estas películas residen en el control de su morfología y microestructura durante el crecimiento para así obtener materiales con propiedades a la carta.

## 1.2. Nanoestructuración mediante pulverización catódica

Independientemente de las propiedades asociadas a la composición química de un material, las propiedades de los recubrimientos dependen fuertemente de su morfología y microestructura. Así, y debido a su importancia tecnológica, una parte del esfuerzo investigador en este campo se centra en el desarrollo de técnicas de fabricación que permitan un control a medida de las propiedades de la película delgada a través de su morfología y microestructura. En el caso particular de la síntesis y nanoestructuración de películas delgadas, este problema ha sido abordado a través de diferentes técnicas fisico-químicas.<sup>2,6,7,11</sup> De hecho, existen un gran número de métodos disponibles para la síntesis de películas delgadas, los cuales pueden agruparse en tratamientos térmicos, tratamientos químicos y electroquímicos, técnicas de nanoestructuración por láser o haces de iones y técnicas de deposición en fase vapor químicas (CVD del inglés *Chemical Vapor Deposition*) o físicas (PVD, del inglés *Physical Vapor Deposition*).<sup>2,12</sup> Estas últimas se han desarrollado rápidamente en los últimos 30 años debido a su relativa facilidad de escalado industrial. Entre ellas, una de las técnicas más utilizadas, incluso a nivel industrial, es la pulverización catódica, comúnmente conocida por su nombre en inglés *Magnetron Sputtering*.<sup>13</sup> Esta técnica posee un gran interés tecnológico debido a que permite el crecimiento de películas delgadas muy densas, cristalinas o amorfas, y con muy buena adhesión a cualquier tipo de sustrato (polímeros, metales, cerámicas, papel, etc.), incluso cuando estos son de grandes dimensiones. A diferencia de otras técnicas, la pulverización catódica posibilita la deposición tanto de metales como de materiales más complejos manteniendo una gran homogeneidad en la composición y el espesor, permitiendo incluso la deposición de materiales refractarios de alto punto de fusión. Por otro lado, esta técnica es muy apreciada por la sencillez de su montaje experimental y por ser una alternativa medioambientalmente limpia con respecto a otras técnicas que requieren alcanzar altas temperaturas o utilizar reactivos contaminantes durante la síntesis.

Esencialmente, la técnica de pulverización catódica en su geometría clásica hace uso de la interacción entre un material a depositar (blanco) y un plasma para pulverizar al primero.<sup>3</sup> Este proceso tiene lugar en un reactor de vacío en cuyo interior se encuentra dicho blanco enfrentado al sustrato (**Figura 3**) y anclado a una pieza denominada cabezal de magnetrón. A este cabezal se le aplica una excitación electromagnética que afecta a un gas inerte en el interior del reactor—normalmente de masa elevada como el argón, aunque puede estar mezclado con helio o xenón— produciendo la ignición de un plasma frente a la superficie del blanco. En el plasma se forman, entre otras especies, iones positivos que se aceleran con energías de cientos de electrón-voltio (eV) hacia el blanco. Tras incidir sobre éste, se produce una cascada de colisiones en la red del material que

termina con la eyección de átomos —o agrupaciones de átomos, denominados *clusters*— en un proceso denominado *pulverización* o *sputtering* (**Figura 3**). Estas partículas son eyectadas preferentemente en una dirección perpendicular a la superficie del blanco y atraviesan el gas del plasma hasta alcanzar la superficie del sustrato donde se depositan, formando una lámina densa y continua.

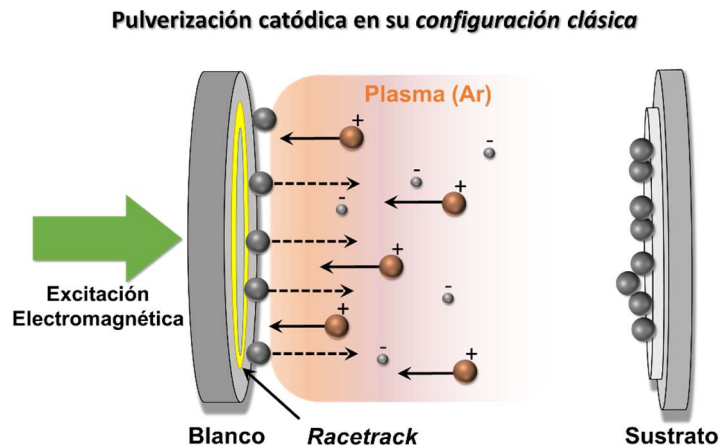


Figura 3. Esquema de montaje experimental de la técnica de pulverización catódica en su configuración clásica donde la superficie del sustrato se encuentra enfrentada al blanco.

En la parte posterior del blanco se alojan unos imanes para confinar a los electrones del plasma en las proximidades de la superficie de éste, en una región en forma de anillo donde se concentra el bombardeo provocado por los iones positivos del plasma.<sup>14,15</sup> A esta región se la denomina *racetrack* (línea circular marcada de color más claro sobre la superficie del blanco en la **Figura 3**). El montaje de los imanes incrementa la densidad electrónica e iónica en la zona cercana al *racetrack*, y permite operar a presiones bajas sin afectar a la estabilidad del plasma, mejorando la tasa de deposición y disminuyendo el voltaje necesario para provocar la descarga de plasma.<sup>2</sup> Dependiendo de la disposición de estos imanes es posible modificar las líneas del campo magnético, abriéndolas (*magnetron* no balanceado) o cerrándolas (*magnetron* balanceado), consiguiendo que el plasma esté más o menos extendido en el reactor.<sup>16,17</sup> Así, un campo magnético más abierto mejora la ionización en regiones alejadas al blanco y favorece la interacción plasma/película delgada durante su crecimiento.

La excitación electromagnética aplicada al blanco puede ser de distintos tipos en función de la naturaleza conductora o dieléctrica de éste. Para materiales conductores, la tensión aplicada suele ser de corriente continua (DC, del inglés *Direct Current*), sin embargo, para blancos de materiales dieléctricos o condiciones de crecimiento en presencia de un gas reactivo —como se verá más adelante— se suelen aplicar tensiones de tipo pulsado (DC-pulsado) o de corriente alterna en el rango de las radiofrecuencias (RF). Una variante utilizada para la deposición de películas delgadas, que no se ha abordado en esta tesis, es la conocida como HIPIMS (siglas del inglés *High-Power Impulse Magnetron Sputtering*). En esta técnica se aplican al blanco pulsos cortos de voltajes muy elevados ( $\sim 1000\text{ V}$  frente a voltajes  $< 500\text{ V}$  utilizados en pulverización catódica convencional) de forma que se consigue un plasma de muy alta densidad que



es capaz de ionizar las especies atómicas pulverizadas. Estas condiciones dan como resultado el crecimiento de películas delgadas muy compactas y muy bien adheridas al sustrato.

Los átomos *pulverizados* se emiten preferentemente según una dirección perpendicular al blanco y, tras su eyección del cátodo, poseen una energía cinética y vector momento determinados. De acuerdo con la ecuación de Thompson, la energía de éstos depende principalmente de la energía de enlace de los átomos del blanco, mientras que el número de partículas pulverizadas por ion incidente —o *sputtering yield*— estará definido por la energía cinética del ion y el flujo de iones (corriente).<sup>3,11,18,19</sup> Durante el trayecto desde el blanco hacia el sustrato las especies atómicas pulverizadas deben atravesar el gas del plasma y pueden experimentar fenómenos de dispersión (*scattering* en inglés) al colisionar con las especies del plasma. Estas interacciones darán como resultado que tales especies varíen su energía y momento. Así, el tipo de transporte colisional de las especies pulverizadas desde el blanco al sustrato resulta clave para determinar la energía cinética y el vector momento de las partículas al depositarse y, por tanto, puede afectar fuertemente el desarrollo nanoestructural de la película. Desde un punto de vista del proceso de crecimiento de la capa, puede considerarse que el transporte colisional tiene lugar de tres maneras características (**Figura 4**):<sup>20,21</sup> i) transporte balístico, en el que los átomos llegan al sustrato sin experimentar colisiones manteniendo la dirección inicial y una energía igual a la de eyección (normalmente superior a 1 eV), ii) transporte difusivo, en el que los átomos, tras sufrir un gran número de colisiones antes de alcanzar el sustrato, se incorporan a la película desde cualquier dirección con energías típicamente térmicas por debajo de 0,1 eV y iii) transporte en condiciones intermedias en el que las especies atómicas eyectadas del blanco experimentan un cierto número de colisiones en el gas del plasma, pero aún mantienen una cierta direccionalidad preferente de llegada y una energía cinética por encima de valores típicamente térmicos. Estos tres tipos de transportes coexisten durante el crecimiento de la película, y su balance viene definido por las condiciones de deposición y, en particular, de un parámetro conocido como *grado de termalización* de las partículas. Este parámetro depende de la distancia blanco-sustrato, del número de colisiones medio necesarias para termalizar a una partícula pulverizada y del recorrido libre medio de una partícula pulverizada, parámetro que a su vez está relacionado con la presión de trabajo.<sup>20</sup> Así, la energía cinética y la dirección de llegada de las especies gaseosas a depositar pueden conocerse a partir de las distribuciones iniciales y su transporte colisional en el plasma.<sup>22,23</sup> La relación entre las propiedades de las películas delgadas depositadas y las condiciones de deposición se han analizado en detalle en los **Capítulos 6, 9 y 12** de esta tesis.

**Transporte colisional de partículas en pulverización catódica**

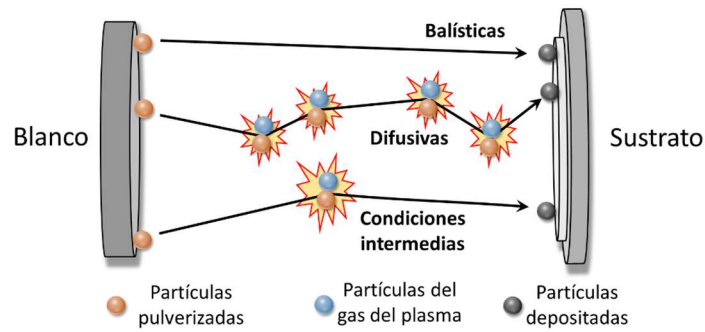


Figura 4. Representación de las formas características en las que se produce el transporte colisional de partículas durante la deposición de una película delgada mediante pulverización catódica: transporte balístico —pocas o ninguna colisión—, transporte en condiciones intermedias (parcialmente difusivo o termalizado) —algunas colisiones— y transporte difusivo o termalizado —gran número de colisiones—.

Mediante pulverización catódica es posible depositar materiales en una forma química diferente a la del blanco, usando una variante de la técnica llamada *pulverización catódica reactiva* (**Figura 5a**). En esta variante se introduce en el gas del plasma una pequeña cantidad de un gas químicamente reactivo —como el oxígeno— que reacciona en la superficie del sustrato con el material pulverizado del blanco.<sup>2,24</sup> Desde un punto de vista tecnológico, esta modalidad añade versatilidad a la técnica ya que permite el uso de un blanco de un único material, típicamente un metal, para la obtención de distintos compuestos. De forma genérica, existe una fuerte dependencia entre el flujo de gas reactivo introducido en el reactor y la composición final de la película depositada (**Figura 5b**).<sup>25</sup> Este hecho ha sido utilizado para controlar la composición de películas delgadas, por ejemplo de  $\text{SiO}_x$  o  $\text{TiO}_x$  para aplicaciones electrónicas.<sup>26,27</sup> Esta variante, como se verá en el **Capítulo 9** para la deposición de películas de  $\text{SiO}_x$ , se puede mejorar modificando otros parámetros de deposición adicionales como por ejemplo la termalización de las partículas pulverizadas o la orientación de la superficie del sustrato. De igual modo, la modalidad *reactiva* permite la utilización de gases para el dopaje controlado de materiales.<sup>18,22,28–30</sup>

Al introducir un gas reactivo en el plasma se produce la interacción de éste no sólo con la película en crecimiento, sino también con las paredes de la cámara de vacío —en un proceso de atrapamiento o *gettering*— y con el propio blanco pudiendo producir su envenenamiento y la aparición de distintos fenómenos de histéresis.<sup>18,31</sup> Por todo ello, durante el proceso de crecimiento en presencia de un gas *reactivo*, y dependiendo de las condiciones de deposición, no sólo la composición química del material depositado puede cambiar, sino también otras cantidades de gran relevancia como la presión parcial de gas reactivo en el reactor o la tasa de deposición, cuyo control es de gran interés industrial.<sup>32</sup>

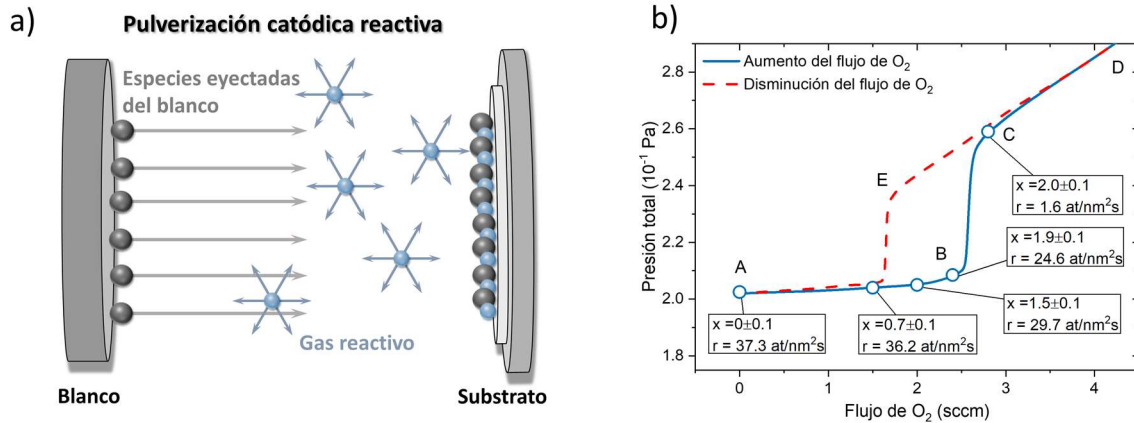


Figura 5. a) Esquema de la técnica de pulverización catódica reactiva en la que se introduce un gas reactivo para formar un compuesto en la superficie del sustrato. b) Ciclo de histéresis durante la pulverización de titanio en presencia de un flujo de gas reactivo —oxígeno—, creciendo películas de composición  $\text{TiO}_x$  (con  $x < 2$ ) hasta alcanzar el valor de óxido estequiométrico ( $x=2$ ) y donde se han incluido los valores de la tasa de deposición,  $r$ , para mostrar su evolución en función del flujo de gas reactivo introducido en el reactor.

En la **Figura 5b** se ha representado la curva de histéresis de la presión total en función del flujo de gas reactivo —oxígeno— introducido en el reactor durante la pulverización catódica de un blanco de titanio.<sup>32</sup> Para bajas cantidades de gas reactivo, entre los puntos A-B de esta curva de histéresis, el oxígeno introducido en el reactor es mayoritariamente «atrapado» por las paredes de la cámara y la capa en crecimiento adquiere la estequiometría de un subóxido ( $\text{TiO}_x$ ). Desde un punto de vista experimental, en este tramo la presión de la fase gaseosa es débilmente dependiente del flujo de oxígeno utilizado. A esta rama de la curva se la denomina rama metálica ya que el blanco mantiene su composición original gracias al constante bombardeo de iones del plasma. Entre los puntos B-C (rama de transición), la cantidad de gas reactivo es suficientemente alta como para empezar a oxidar el blanco, en un proceso conocido como de «envenenamiento». Al estar parcialmente oxidado, el blanco eyecta menos partículas metálicas, disminuyendo así la tasa de pulverización de átomos de Ti y, en consecuencia, la tasa de deposición en el sustrato.<sup>18,31</sup> En estas condiciones, el atrapamiento de partículas reactivas en las paredes del reactor también decrece, por lo que la presión de gas reactivo en el plasma aumenta rápidamente, reforzando el proceso de oxidación de todo el sistema blanco/paredes del reactor, e induciendo un aumento de la estequiometría de la capa hasta el valor máximo de saturación ( $\text{TiO}_2$ ) entre los puntos B-C.<sup>32,33</sup> A partir del punto C en la **Figura 5b**, un incremento de gas reactivo bombeado en la cámara provoca un aumento directo de la presión en la que se denomina rama reactiva o envenenada (tramo C-D), ya que el blanco se encuentra envenenado y la composición de la película depositada es totalmente estequiométrica. Con el blanco envenenado, la presión total presenta un comportamiento de histéresis al disminuir progresivamente el flujo del gas reactivo bombeado en la cámara, ya que la capa de óxido sobre el blanco persiste durante la deposición, y a la baja tasa de atrapamiento de oxígeno en las paredes del reactor. Por debajo de un cierto valor crítico

de este flujo (punto E) la composición del blanco deja de estar saturada en forma de óxido y se vuelve a pulverizar material metálico. Esto a su vez provoca que, al depositarse partículas metálicas en las paredes, se produzca de nuevo el atrapamiento del oxígeno, provocando la disminución de la presión parcial de gas reactivo en el reactor y disminuyendo de nuevo la estequiometría de la película. En general, estos fenómenos de histéresis no son deseados debido a la caída de tasa de deposición al aumentar la estequiometría de la película delgada y a que permite la existencia de dos condiciones estables de deposición para un flujo dado de especies reactivas, lo que la hace muy inestable ante una posible fluctuación de dicho flujo.

### 1.3. Nanoestructuración mediante pulverización catódica a ángulo oblicuo

Hasta ahora, en esta introducción hemos hablado de la llamada *nanoestructuración superficial* mediante pulverización catódica en su *configuración clásica*. En ella la superficie del sustrato es paralela a la del blanco, de forma que los átomos balísticos que llegan a este lo hagan mayoritariamente siguiendo una dirección perpendicular, lo que favorece la formación de películas densas y homogéneas. Sin embargo, resulta posible obtener películas porosas utilizando geometrías alternativas en las que la llegada de las partículas sobre la superficie del sustrato se realiza a lo largo de una dirección preferentemente oblicua que forma un cierto ángulo ( $\alpha$ ) con el sustrato. Esta configuración de crecimiento se conoce como de ángulo oblicuo (OAD, del inglés *Oblique Angle Deposition*), también conocida como configuración en ángulo rasante (GLAD del inglés *Glancing Angle Deposition*).<sup>1</sup>

Idealmente, en esta geometría, el flujo de átomos pulverizados llega al sustrato a lo largo de una dirección oblicua, gracias a la cual, en una primera etapa se depositan en posiciones aleatorias sobre el sustrato (**Figura 6a**). Con la llegada de nuevos átomos se favorece la formación de pequeños núcleos (**Figuras 6b**) cuyas alturas serán ligeramente superior a la de las zonas vecinas. Esto produce un efecto llamado «de sombra» que impide que ninguna especie que llegue a lo largo de dicha dirección oblicua pueda depositarse en zonas vecinas (**Figura 6b**). Este efecto geométrico induce un crecimiento exclusivo de las zonas más altas de la superficie, que a su vez proyectarán una sombra mayor (**Figura 6c**). Este proceso competitivo finaliza con el desarrollo de nanoestructuras columnares inclinadas como las mostradas en la **Figura 6d**.

## Proceso de sombreado

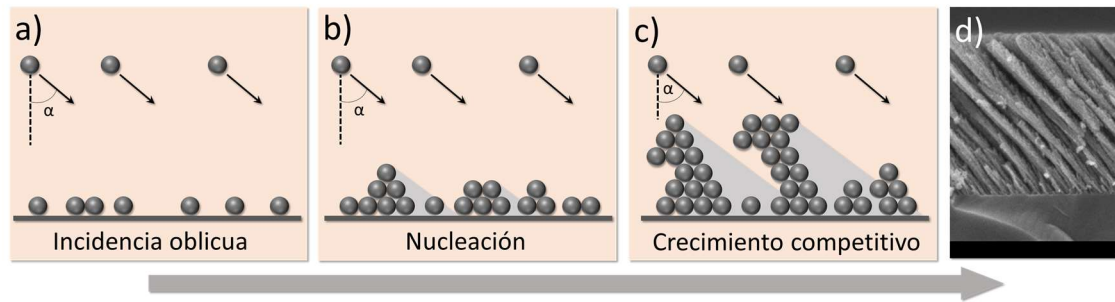


Figura 6. Etapas iniciales durante el crecimiento de una película en configuración de ángulo oblicuo en la que se producen fenómenos de sombra: a) llegada de átomos con una dirección oblicua a posiciones aleatorias, b) formación de núcleos y agregados que proyectan una sombra sobre regiones del sustrato a su espalda, c) crecimiento vertical de las zonas más elevadas de la superficie formando columnas inclinadas y d) sección transversal de una película delgada nanoestructurada porosa formada por nanocolumnas inclinadas.

Esta geometría de deposición se implementó originalmente a mediados del siglo pasado como una curiosidad utilizando la técnica de evaporación, donde los sustratos se colocaban orientados con respecto a una fuente de material sublimado, propiciando la llegada de estas especies a lo largo de una dirección oblicua en un reactor de vacío. Sin embargo, el interés por esta geometría se ha renovado en los últimos años, utilizándose sistemáticamente en la actualidad para el desarrollo de una amplia variedad de aplicaciones y dispositivos que requieren un control estricto sobre la porosidad, anisotropía y/o textura cristalográfica de las películas depositadas.<sup>1</sup> En procesos de evaporación, los átomos evaporados no sufren colisiones en su trayectoria hasta el sustrato y conservan su energía cinética original ( $< 0,1$  eV). Al incidir estos átomos de forma oblicua sobre un sustrato dan lugar a la formación de películas nanoestructuradas porosas. La técnica de evaporación se utiliza ampliamente, tanto en el laboratorio como a nivel industrial, aunque su utilización está restringida a la evaporación de metales no refractarios y óxidos sencillos. Es por ello que en los últimos años se ha reforzado el interés en desarrollos de esta metodología que, de forma sencilla y fácilmente escalable, permitan depositar capas sobre grandes superficies manteniendo la homogeneidad en la composición de los materiales depositados, con un buen control sobre la tasa de deposición.

Un reto indiscutible para lograr un desarrollo más amplio de la configuración oblicua a nivel industrial consiste en la incorporación de esta geometría de deposición en los procesos de pulverización catódica. Resulta evidente que una condición esencial para mantener las condiciones de nanoestructuración reconocidas en los procesos de evaporación reside en realizar la pulverización catódica en condiciones donde el régimen de transporte de átomos balístico sea mayoritario. Una primera aproximación a la pulverización catódica en configuración oblicua fue propuesta en 1997 por Nyberg *et al.*,<sup>33</sup> quienes propusieron la opción más simple de inclinar el sustrato con respecto al blanco (**Figura 7**). Con esta configuración las partículas llegan a la superficie del sustrato

de forma oblicua favoreciendo el crecimiento de películas nanoestructuradas porosas debido a la influencia de los procesos de sombra descritos anteriormente.

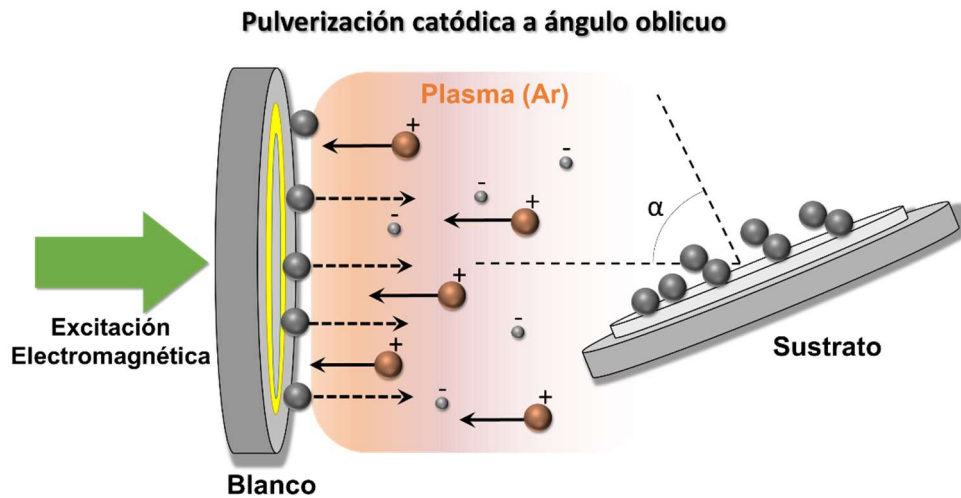


Figura 7. Esquema de la configuración de ángulo oblicuo en la técnica de pulverización catódica. En ella se rota el sustrato con respecto a la superficie del blanco. De esta forma se consigue que los átomos incidan con una dirección oblicua con respecto a la superficie del sustrato.

Los principios básicos sobre la pulverización catódica en su geometría clásica expuestos en las secciones previas son válidos para la nueva configuración. Sin embargo, para la geometría de ángulo oblicuo hay que tener en cuenta consideraciones adicionales para explicar la dependencia observada entre las características de los recubrimientos y el ángulo de deposición. Debido al carácter geométrico de los procesos de sombra, resulta crítico mantener un transporte colisional de las partículas pulverizadas desde el blanco al sustrato, de forma que las especies pulverizadas lleguen al sustrato a lo largo de una dirección preferente bien definida. Para conseguir condiciones de crecimiento que cumplan estos requisitos, no todos los regímenes de transporte colisional en el plasma son adecuados para favorecer los procesos de sombra. *A priori*, no parece recomendable utilizar un transporte colisional de carácter difusivo, donde las especies pulverizadas se incorporarían al sustrato desde cualquier dirección. Como se verá en el **Capítulo 12** de esta tesis, es posible desarrollar estrategias de deposición que eviten los problemas asociados a un régimen difusivo.

Cabe así mismo señalar que la rotación del sustrato respecto del blanco afecta a parámetros experimentales críticos para el control del crecimiento de las capas, en primer lugar, a la tasa de deposición de partículas. El aumento del ángulo de rotación provoca una disminución del flujo incidente de átomos sobre el sustrato, en primer lugar, debido a que parte del *racetrack* queda oculto para el sustrato y, en segundo lugar, a una disminución en el área de deposición proyectada sobre el flujo de átomos según un factor coseno del ángulo de rotación.<sup>32</sup> Estos factores, aunque provocan una caída importante en la tasa de deposición, resultan críticos para controlar la microestructura y composición de las películas delgadas depositadas.<sup>1,22,32</sup>

Debido al gran interés que suscita la implementación de procesos en geometría oblicua en la técnica de pulverización catódica para operar sobre grandes superficies transferibles a procedimientos industriales —como los métodos *roll to roll*—, es de gran interés un análisis fundamental de los mecanismos que gobiernan el crecimiento de las películas delgadas y su relación con parámetros experimentales que permiten un control preciso del proceso de crecimiento. Para ello, resulta clave explorar nuevas geometrías y metodologías de deposición de láminas delgadas que permitan un mayor grado de control sobre los materiales y la adecuación de estos a nuevas aplicaciones. Basándonos en un análisis de esta naturaleza, en el **Capítulo 13** proponemos una nueva geometría de trabajo para el crecimiento de películas delgadas porosas a ángulo oblicuo por pulverización catódica en un sistema *roll to roll*.

#### 1.4. Morfologías de películas delgadas nanoestructuradas porosas

Como se ha descrito en la sección anterior, en la técnica de pulverización catódica la rotación del sustrato puede llevar a dos situaciones límites —con muchos casos intermedios— en las que se obtienen distintas morfologías: en un régimen de deposición predominantemente balístico, la configuración clásica ( $\alpha = 0^\circ$ ) lleva al crecimiento de películas densas, mientras que la configuración de ángulo oblicuo ( $\alpha > 0^\circ$ ) propicia el crecimiento de películas nanoestructuradas porosas.

Un ejemplo de la relación entre porosidad y ángulo de deposición se muestra en la **Figura 8**. En ella se representa la variación de la densidad en función del ángulo de rotación de películas delgadas de titanio metálico crecidas mediante pulverización catódica en un régimen de transporte balístico.<sup>34</sup> Cabe señalar que este comportamiento es general para todos los materiales estudiados en esta tesis. Para bajos ángulos de rotación la densidad se mantiene aproximadamente constante, debido a la incidencia de partículas con una trayectoria perpendicular a la superficie del sustrato, obteniéndose una película densa y continua (**Figura 10a**). Para ángulos superiores, para los cuales los fenómenos de sombra dominan el crecimiento, se produce una ruptura de la homogeneidad de la película que pasa a estar compuesta por estructuras nanocolumnares (**Figura 10c**), produciéndose una caída drástica en la densidad relativa del material (**Figura 8**). Como norma general, cuanto mayor es el ángulo de deposición mayor es la inclinación y separación entre columnas ya que la sombra proyectada por los agregados en los primeros estadios de crecimiento es mayor. Este hecho es evidente en las imágenes de microscopía electrónica mostradas en las **Figuras 10c y 10d** donde se observa el cambio en la inclinación de las nanoestructuras y el aumento de la distancia intercolumnar. Este comportamiento permite alcanzar densidades relativas de, incluso, el 25% con respecto a la película compacta,<sup>34</sup> dependiendo del tipo de material. Este comportamiento general puede verse afectado por numerosos factores que, como la energía de las partículas pulverizadas o la distribución angular de pulverización, afectan no sólo a la inclinación y separación entre columnas, sino a la porosidad interna de las mismas. Actualmente, la influencia de estos

factores son objeto de estudio a través de diferentes aproximaciones y modelos teóricos.<sup>35-38</sup>

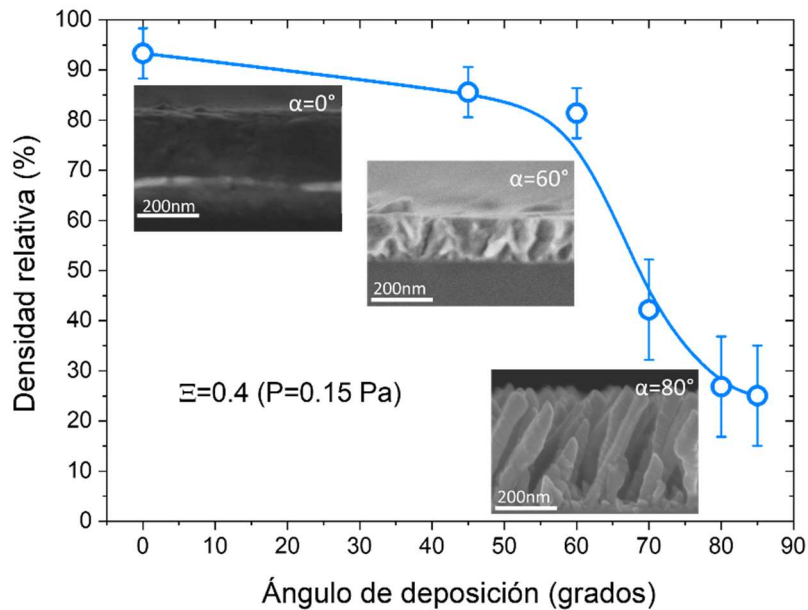


Figura 8. Evolución de la densidad relativa de una película delgada de titanio depositada en un régimen de transporte colisional balístico en función del ángulo de deposición. El aumento del ángulo de deposición provoca que los fenómenos de sombra dominen el crecimiento de la película. Cuanto mayor es el ángulo de deposición, mayor es la disminución de la densidad del material debido a la formación de poros y aparición de espacios vacíos de mayor tamaño.

Aun así, existen diversos parámetros que se pueden controlar durante la deposición y que pueden afectar a la microestructura y otras propiedades de las películas delgadas. Entre ellos cabe citar la temperatura del sustrato, la polarización eléctrica del sustrato, y la presión de los gases del plasma. Tanto el calentamiento como la polarización eléctrica del sustrato pueden inducir fenómenos de migración atómica que son indeseados para el objetivo de lograr capas porosas nanoestructuradas ya que contribuyen a aumentar los procesos de movilidad superficial atómica y, por lo tanto, contrarrestan la eficacia de los procesos de sombra.<sup>1</sup> Según el *modelo SZM de zonas* (del inglés *Structure-Zone Model*) o *modelo de Thornton* (**Figura 9**),<sup>39,40</sup> para evitar los fenómenos de migración atómica inducidos térmicamente, la relación entre la temperatura del sustrato durante el crecimiento y la temperatura de fusión del material debe ser baja. Es por ello que, en esta tesis, las películas delgadas nanoestructuradas se han crecido a temperatura ambiente, ya que así se minimiza la influencia de la migración atómica inducida térmicamente, y en condiciones donde la interacción plasma/película delgada se puede despreciar.



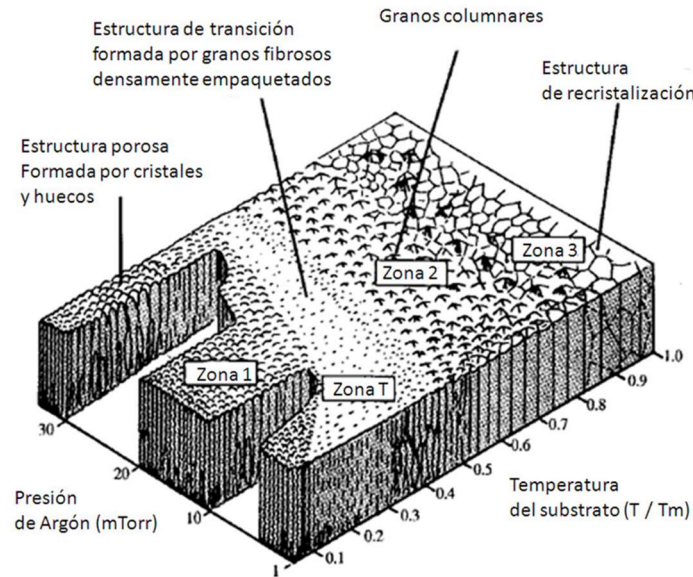


Figura 9. Diagrama del modelo de zonas de Thornton (SZM) para el crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de pulverización catódica. En este diagrama se muestra la relación entre la microestructura de la película crecida, la temperatura normalizada (temperatura del sustrato/temperatura de fusión del material) y la presión total en el reactor.

El valor de la presión de los gases en el reactor determina directamente el recorrido libre medio de las especies eyectadas del blanco y, por lo tanto, controla el grado de termalización de las especies a depositar. Por lo tanto, cuanto menor sea la presión de trabajo, menor será el grado de termalización y más dominante será el transporte balístico de especies. Así, un aumento de presión propiciará un mayor régimen de transporte difusivo, y una llegada de partículas desde todas las direcciones. Desde un punto de vista microestructural, y en geometría oblicua, esto implica una transición desde una nanoestructura columnar a baja presión, a otra nanoestructura formada por elementos esponjosos verticales y coalescentes cuyo diámetro aumenta con el espesor a altas presiones de trabajo (**Figura 10b**). Esta última estructura es similar a la observada en otras técnicas de deposición como PECVD (del inglés *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) en determinadas situaciones, donde las moléculas de gas precursor pueden llegar al sustrato desde cualquier dirección.<sup>41,42</sup> Por otro lado, en condiciones de crecimiento a presiones intermedias, donde coexisten partículas balísticas y termalizadas, cabe pensar que la nanoestructura de la capa delgada presente unas características intermedias. En general, en estas condiciones, y aunque las características morfológicas dependerán del tipo de material depositado, se puede afirmar que, a medida que aumenta la presión de trabajo, las nanocolumnas tenderán a ser más verticales y coalescentes con un diámetro de columna que crecerá con el espesor. Para comparar, las **Figuras 10 c) y d)** presentan las estructuras típicas de capas preparadas mediante pulverización catódica donde el régimen de las partículas es mayoritariamente balístico y se siguen los principios de sombra que controlan el crecimiento de este tipo de capas.

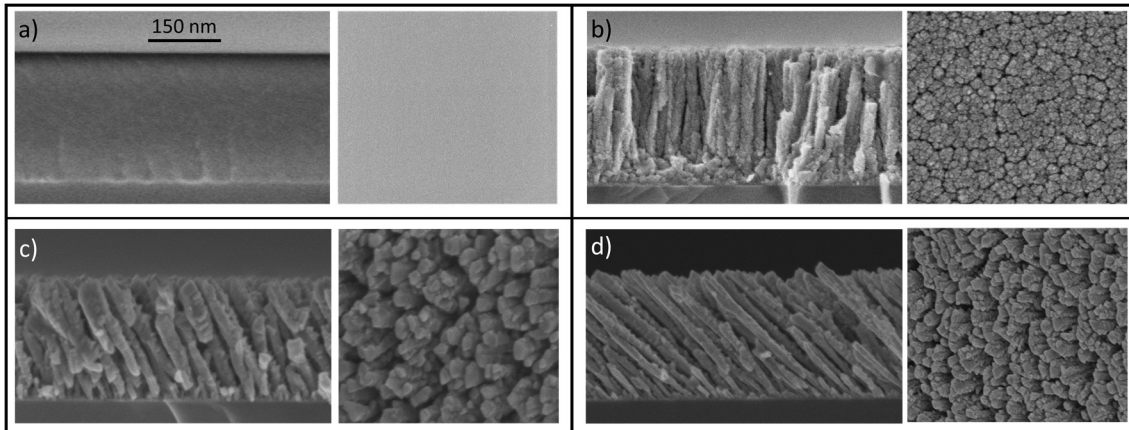


Figura 10. Diferentes tipos de morfologías posibles mediante la utilización de la técnica de pulverización catódica con diferentes condiciones de deposición: a) película compacta de  $\text{TiO}_2$  deposita en la configuración clásica a  $\alpha=0^\circ$ ; b) película nanoestructura de  $\text{TiO}_2$  porosa formada por columnas verticales coalescentes formada tras la deposición a alta termalización ( $p_g > 1 \text{ Pa}$ ), d) y e) nanoestructuras porosas de Ti formada por columnas inclinadas depositadas en un régimen de transporte colisional balístico con ángulo de disposición de  $\alpha=70^\circ$  y  $\alpha=85^\circ$  respectivamente.

En resumen, seleccionando las condiciones de deposición, es posible modular las características microestructurales de las películas crecidas. Gracias a la naturaleza geométrica de los procesos de sombra se pueden desarrollar diversas estrategias para controlar las propiedades de los materiales como las propuestas en esta tesis en el **Capítulo 7**. El conocimiento de los fundamentos de los procesos de sombra se ha utilizado para el desarrollo de otras aproximaciones como la utilización de semillas para condicionar el crecimiento de nanoestructuras de forma ordenada,<sup>4,43,44</sup> o la deposición mediante la rotación dinámica del sustrato en diferentes direcciones angulares para fabricar estructuras con formas diversas, tales como espirales, estructuras en zigzag, hélices, etc.<sup>45,46</sup> Estas técnicas, aunque ofrecen una gran flexibilidad en la fabricación de nanoestructuras, requieren de un conocimiento más preciso de aspectos básicos del crecimiento para un desarrollo sistemático en la industria y/o para el crecimiento sobre grandes superficies.

### 1.5. Contexto científico-técnico de esta tesis: ejemplos de aplicaciones

En las secciones anteriores se han descrito brevemente los fundamentos del crecimiento de películas delgadas nanoestructuradas porosas mediante pulverización catódica y cómo, mediante la modificación adecuada de las condiciones de crecimiento, se pueden obtener recubrimientos con propiedades definidas a medida. Esta posibilidad es de gran importancia porque permite fabricar películas delgadas con propiedades específicas ajustadas a aplicaciones concretas. Una de las áreas en las que más se ha aplicado este principio es la de los materiales para aplicaciones ópticas.<sup>10,47</sup> Las películas formadas por nanocolumnas inclinadas presentan una anisotropía microestructural que se traduce en un comportamiento óptico anisotrópico, por lo que, dependiendo del tipo

de material pueden ser birrefringentes (dieléctricos transparentes) o dicroicas (metales).<sup>48,49</sup> Por otro lado, debido a la formación de poros en la película, el índice de refracción, al igual que la densidad, puede controlarse mediante el ajuste de la porosidad de la película.<sup>50</sup> Este comportamiento, de gran importancia en aplicaciones ópticas y opto-flúidicas, se puede explicar mediante la teoría de medio efectivo (EMT del inglés *Effective Medium Theory*) recurriendo a modelos tales como el de Bruggeman o el de Maxwell-Garnet.<sup>51,52</sup> En estos modelos, el índice de refracción efectivo ( $n_{\text{eff}}$ ) de un recubrimiento depende de la contribución de los índices de refracción del material depositado ( $n_L$ ) y del material que se encuentra rellenando los poros ( $n_P$ ) (aire, vapores, líquidos, etc.). Así, el incremento de la porosidad en un recubrimiento aumentará la contribución del índice de refracción del material que rellena el poro. Si el índice de refracción de este material ( $n_P$ ) es menor que el del material depositado ( $n_L$ ), se produce una disminución de  $n_{\text{eff}}$ . Por ejemplo, una película porosa de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con un 30% de porosidad posee un índice de refracción de  $n_{\text{eff}}=1,85$  en contraste con el índice del mismo material, pero formando una película densa, el cual es  $n_{\text{eff}}=2,3$ .<sup>53</sup>

Teniendo en cuenta la versatilidad de la pulverización catódica para el control de las propiedades de una película delgada, en esta tesis hemos aplicado los principios básicos del crecimiento a dos ejemplos de aplicaciones ópticas donde los aspectos morfológicos son claves. Estos ejemplos, que son objeto de estudio en los **Capítulos 8 y 11** de esta tesis, consisten en la utilización de estructuras fotónicas para aplicaciones ópticas pasivas (filtros ópticos o espejos de Bragg) y activas (sensores ópticos de fluidos) respectivamente. Para el caso de los espejos de Bragg se han utilizado apilamientos de materiales dieléctricos transparentes en el visible y que presentan un alto contraste de índices de refracción en este rango, como son el  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, la fabricación de sensores ópticos se ha llevado mediante el apilamiento de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_x$ . Estos materiales presentan un alto contraste de índices de refracción y son transparentes en el infrarrojo cercano, lo que permite el análisis de fluidos en esta región espectral.

Debido a su importancia en esta tesis, a continuación, se describen someramente los fundamentos de los cristales fotónicos en forma de reflectores o resonadores ópticos. Un cristal fotónico es una nanoestructura formada por el apilamiento de uno o varios materiales que presentan una periodicidad del índice de refracción en al menos una de las tres direcciones del espacio, pudiéndose encontrar cristales fotónicos unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D).<sup>54,55</sup> En la **Figura 11a** se muestra un esquema de una estructura fotónica unidimensional formada por dos materiales de índices de refracción distintos  $n_H$  y  $n_L$  (con  $n_H > n_L$ ) y transparentes en la zona visible del espectro (como el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{SiO}_2$  respectivamente). Debido a la distribución espacial periódica de los índices de refracción en la estructura y los fenómenos de interferencia óptica que produce esta distribución espacial, se genera un intervalo de longitudes de onda prohibidas para las cuales la luz se ve reflejada por la estructura. Este tipo de estructura fotónica se denomina «reflector de Bragg», caracterizado por la aparición de bandas de alta reflexión —o baja transmisión— localizadas (**Figura 11b**). Tanto la anchura ( $\Delta\lambda$ ) como la posición del centro del mínimo de la banda ( $\lambda_0$ ) están definidos por el espesor de las películas y el contraste entre los

índices de refracción de estas. La relación entre estos parámetros se describe mediante la expresión:<sup>56</sup>

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} \arcsin\left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L}\right) \quad (1)$$

En la **Figura 11b** se muestran los espectros de reflexión y transmisión simulados correspondientes a una estructura fotónica formada por el apilamiento de 6 pares de capas de TiO<sub>2</sub> ( $n_H=2,30$ ) y SiO<sub>2</sub> ( $n_L=1,44$ ) densas con espesores de 90 nm para los que  $\Delta\lambda=220$  nm y  $\lambda_0 = 700$  nm.

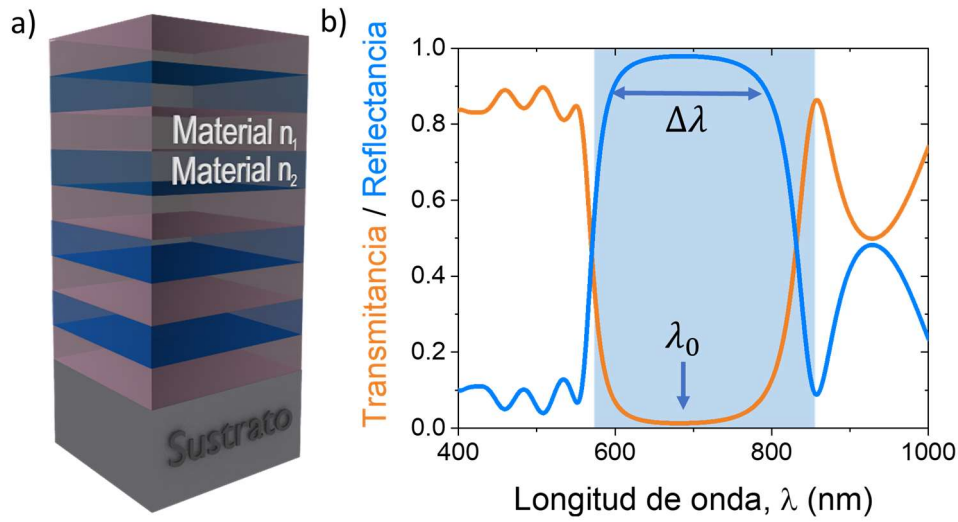


Figura 11. a) Esquema de un apilamiento de láminas delgadas de dos materiales con distintos índices de refracción — $n_1$  y  $n_2$ — formando un *reflector de Bragg*. b) Espectros de transmitancia y reflectancia de un *reflector de Bragg* como el representado esquemáticamente en a) en el que se muestran sus parámetros característicos  $\Delta\lambda$  y  $\lambda_0$ .

Un reflector o espejo de Bragg tal y como el que se muestra en a **Figura 11** se puede modificar introduciendo en el centro de la estructura un defecto óptico formado por una capa de mayor espesor. Esta nueva estructura se denomina resonador óptico o cavidad óptica (**Figura 12b**).<sup>54</sup> La misma se puede considerar formada por dos reflectores de Bragg separados por una película gruesa del material de menor índice de refracción (**Figura 12a**). Con esta configuración se consiguen introducir estados fotónicos localizados o «picos resonantes» dentro de la banda prohibida con una alta transmisión (**Figura 12b**). La posición de este pico resonante depende del espesor de la lámina que divide los reflectores de Bragg, pudiéndose introducir, para espesores mucho mayores que los de las capas individuales, más de una cavidad resonante en el intervalo prohibido.<sup>56</sup>

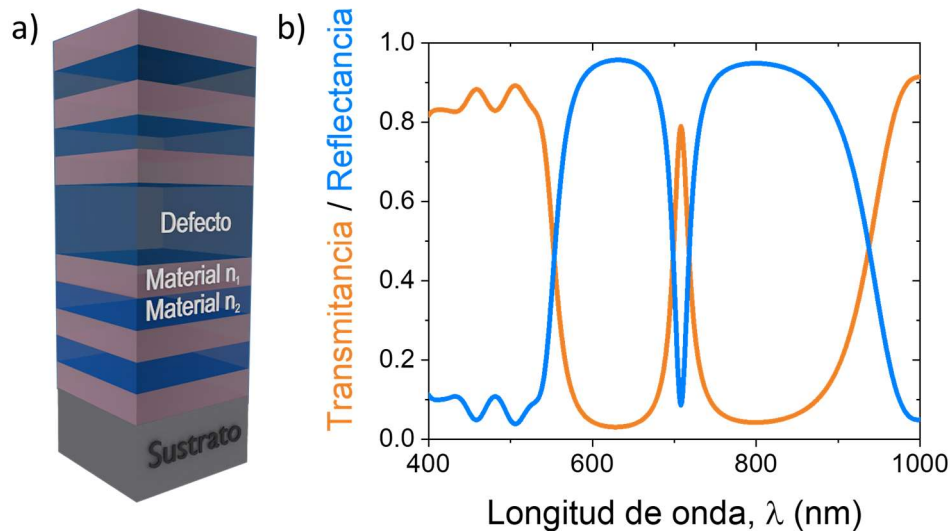


Figura 12. a) Esquema de un resonador óptico formado por dos reflectores de Bragg separados por una película gruesa del material de menor índice de refracción. b) Espectros de reflectancia y transmitancia correspondientes a la estructura fotónica representada en a) donde se observa la cavidad resonante en el interior de la banda de reflexión.

Los cristales fotónicos se utilizan como elementos pasivos en la fabricación de dispositivos como filtros ópticos, recubrimientos antirreflectantes, reflectores de Bragg, guías de onda, etc.<sup>1</sup> En la fabricación de estos dispositivos, la posibilidad de utilizar películas delgadas ofrece una gran versatilidad en el ajuste de las propiedades ópticas de las estructuras. Por otro lado, la utilización de capas porosas para la construcción de estructuras fotónicas permite utilizar estas arquitecturas como elementos activos, los cuales se definen como aquellos en los que la estructura fotónica responde a las condiciones del medio al interactuar con ella. Sus principales aplicaciones son las láminas luminiscentes, sensores ópticos y resonadores plasmónicos. En esta tesis se han desarrollado sensores fotónicos de base optofluídica formados por un apilamiento de capas porosas según una configuración de espejo o microcavidad de Bragg y donde los espesores e índices de refracción de las capas apiladas poseen valores definidos. En estas estructuras porosas los poros entre las nanocolumnas de las capas individuales tienen tamaños considerables lo que permite un acceso rápido a líquidos que pueden infiltrarse y llenar por completo el volumen de poros de la estructura. Este proceso constituye la base de la respuesta optofluídica del sensor fotónico al variar el índice de refracción  $n_{\text{eff}}$  de las capas individuales que se integran en la estructura fotónica. La dependencia de la modificación óptica con las características del líquido que se infiltra en el cristal fotónico es el fundamento del uso de multicapas columnares para el desarrollo de sensores fotónicos. Entre otras aplicaciones, estos sensores se utilizan para el análisis de líquidos infiltrados, para la detección rápida de vapor de agua o la detección colorimétrica de la humedad.<sup>1</sup>



## Capítulo 2: Motivación, objetivos y esquema de la tesis

En la bibliografía existe un gran número de trabajos que describen la fabricación mediante pulverización catódica de láminas delgadas porosas, así como su uso para un gran número de aplicaciones. Los campos de aplicación son muy amplios, debiéndose mencionar aquí aquellos donde porosidad y nanoestructura son elementos cruciales para las prestaciones deseadas. Baste citar en ese sentido, aplicaciones de tales capas como sensores, electrodos, membranas, biomateriales o celdas fotovoltaicas. Sin embargo, y a pesar de la importancia de dichos campos de aplicación, la mayor parte de las veces no se han desarrollado procedimientos de fabricación estándar fácilmente extrapolables de un reactor a otro, siendo los procedimientos en la mayor parte de los casos resultado de análisis empíricos difícilmente extrapolables a otras condiciones de trabajo. Esta tesis persigue aportar conocimiento científico, estructurado en forma de conceptos generales y de fácil extrapolación a otras condiciones de trabajo, a fin de desarrollar los fundamentos que rigen el crecimiento de capas mediante pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo. En consecuencia, **el objetivo general de este trabajo es el desarrollo de los principios fundamentales de la fabricación a medida de películas delgadas nanoestructuradas porosas mediante pulverización catódica en configuración oblicua y, en particular, el estudio de principios generales que relacionen la geometría del reactor, las condiciones de la deposición y la nanoestructura de la película. Así mismo, en esta tesis nos centramos en la demostración práctica de la funcionalidad de dichas capas para aplicaciones específicas.**

Dentro de este objetivo general se pueden considerar los siguientes **objetivos específicos**:

- Analizar y describir los procesos básicos que influyen en el crecimiento de una lámina delgada porosa nanoestructurada depositada mediante pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo y relacionarlos con las propiedades de las películas crecidas.
- Estudio de la relación entre la geometría del reactor y las condiciones de la deposición con la nanoestructura de la película delgada.
- Desarrollar una metodología específica para el control simultáneo de la composición y microestructura de películas delgadas porosas nanoestructuradas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo.
- Determinar la influencia de la rugosidad del sustrato en los procesos de crecimiento y propiedades de películas delgadas crecidas mediante pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo.
- Desarrollar estrategias de control de la nanoestructura y composición de películas delgadas mediante el uso de sustratos con patrones superficiales.
- Ajustar la composición química de las capas de óxido de silicio mediante el control de las condiciones de deposición, logrando un control independiente sobre el contenido de oxígeno y nanoestructura.



- Validar las estrategias de crecimiento desarrolladas fabricando multicapas en forma de cristales fotónicos con composición y microestructura controladas.
- Demostrar las posibilidades de aplicación de tales multicapas como elementos ópticos pasivos estancos frente a los cambios ambientales y como sensores optofluídicos.
- Desarrollar una estrategia para el escalado industrial de la deposición de películas delgadas nanoestructuradas porosas mediante pulverización catódica.

Esta tesis está organizada en tres bloques temáticos. En el primer bloque, los **Capítulos 6 - 8** se dedican al control microestructural y morfológico de películas delgadas nanoestructuradas. En el **Capítulo 6** se analiza el problema asociado a la aparición de fenómenos de propagación microestructural durante el crecimiento de capas de  $\text{TiO}_2$  densas apiladas sobre  $\text{SiO}_2$  poroso proponiéndose una estrategia de crecimiento para evitar dicho proceso de propagación. En el **Capítulo 7** se analiza la influencia de la rugosidad del sustrato en el crecimiento de películas de  $\text{SiO}_2$  detallándose los parámetros y regímenes críticos en dicho crecimiento. Este bloque se cierra con el **Capítulo 8** en el que se utilizan las estrategias propuestas en el **Capítulo 6** para la fabricación de estructuras multicapas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  en forma de cristales fotónicos para su aplicación como *reflectores de Bragg* estancos frente a humedad ambiental. Se verifica cómo el control microestructural sobre el crecimiento de estas capas permite modular la respuesta óptica de la estructura fotónica gracias a la utilización de láminas nanoestructuradas porosas o densas.

El segundo bloque está compuesto por los **Capítulos 9 - 11** dedicados al control químico de películas delgadas nanoestructuradas porosas. En el **Capítulo 9** se desarrolla una estrategia basada en la utilización de la configuración de ángulo oblicuo para el control químico de películas delgadas nanoestructuradas de  $\text{SiO}_x$  (con  $0 < x \leq 2$ ), de forma que se puedan controlar la composición y la microestructura simultáneamente de una manera independiente. Además, en este capítulo se desarrolla un marco teórico que permite predecir la estequiometría de los recubrimientos en función de parámetros experimentales. En el **Capítulo 10**, basado en los fundamentos del capítulo anterior, se realiza la distribución de la composición química de películas de  $\text{SiO}_x$  en dos dimensiones (2D) utilizando para ello sustratos con patrones superficiales 2D. En el **Capítulo 11** confluye parte del conocimiento generado en los capítulos precedentes y se desarrolla una estrategia de fabricación de cristales fotónicos de  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  en los que a través del control de la composición química y la microestructura es posible modular su respuesta óptica. Por otro lado, se demuestra que estas estructuras fotónicas son válidas para la fabricación de sensores optofluídicos de base interferométrica para el análisis en el rango del infrarrojo cercano.

Por último, el tercer bloque, compuesto únicamente por el **Capítulo 12**, aborda el desarrollo de una estrategia basada en el uso de colimadores para el crecimiento de películas delgadas nanoestructuradas porosas de  $\text{TiO}_2$  para condiciones en las que los procesos de sombra gobiernan el crecimiento. Así mismo, en este capítulo se propone

una estrategia de escalado industrial combinando el uso de colimadores con sistemas de movimiento de sustratos de tipo *roll to roll*.

Un mapa conceptual del contenido de esta tesis y sus objetivos se presenta a continuación en la **Figura 13**.

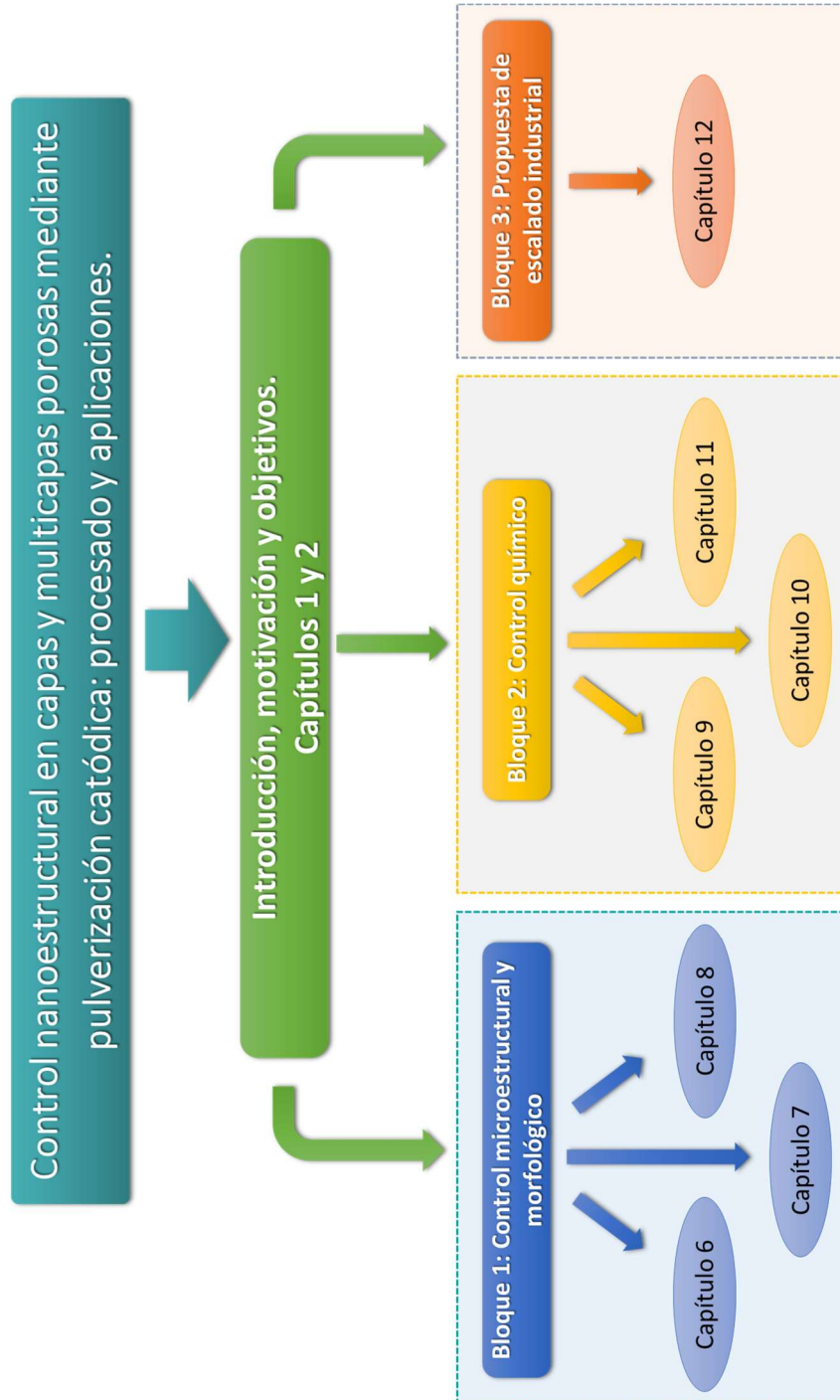


Figura 13. Esquema organizativo de esta tesis.

## Capítulo 3: Resumen global de los resultados y discusión

A continuación, pasamos a resumir los trabajos incluidos en esta tesis doctoral, los resultados más relevantes, así como las conclusiones asociadas a los mismos. En todos los casos, es importante mencionar que, por coherencia, vamos a utilizar la misma notación en cada resumen que la empleada en cada artículo. Por esto, y para una mayor claridad y facilitar la lectura, hemos incluido una tabla al comienzo de cada resumen con la lista de variables empleadas.

Cada resumen se ha realizado con la intención de dar una visión completa del artículo publicado y que conceptualmente se pueda seguir sin necesidad de realizar ninguna consulta adicional. Aun así, para profundizar en algunos detalles o para discusiones científicas más exhaustivas, invitamos al lector que acuda al artículo original incluido en el capítulo correspondiente. También, y por coherencia con la exposición de objetivos, hemos dividido los resúmenes en tres bloques temáticos:

- i) Control microestructural (3 artículos).
- ii) Control químico (2 artículos + 1 artículo enviado).
- iii) Escalado industrial de la nanoestructuración mediante pulverización catódica (1 artículo).

Además del resumen de los trabajos publicados asociados a esta tesis doctoral, para darle unidad conceptual a los resultados aquí presentados, en el segundo bloque también incluimos un resumen de un trabajo que, a fecha de depósito de esta tesis, está bajo revisión. Éste está centrado en el desarrollo de un dispositivo responsivo microfluídico que hace uso de muchos de los resultados obtenidos aquí, y que pone de manifiesto la significancia e impacto tanto científico como industrial de las técnicas de procesado empleadas en este trabajo.

## BLOQUE TEMÁTICO: CONTROL MICROESTRUCTURAL

## Artículo 1

3.2.1. *Structural control in porous/compact multilayer systems grown by magnetron sputtering.*

Control microestructural en multicapas porosas/compactas crecidas mediante pulverización catódica.

Autores: A. Garcia-Valenzuela, C. Lopez-Santos, R. Alvarez, V. Rico, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero.

Resumen del artículo correspondiente al **Capítulo 6**.

Tabla 1. Lista de variables utilizadas en este resumen.

$w$	Rugosidad superficial de la película delgada.
$\Delta$	Espesor de la película delgada.
$\beta$	Exponente de crecimiento de una ley de potencias.

La síntesis de estructuras multicapas formadas por el apilamiento de láminas delgadas se utiliza actualmente para la fabricación de diversos dispositivos, mayoritariamente ópticos, como es el caso de filtros ópticos o espejos de Bragg.<sup>36</sup> En estas aplicaciones las estructuras multicapas se caracterizan por combinar materiales que poseen distintos índices de refracción cuyo contraste define la respuesta óptica del conjunto. Dicha respuesta puede ser modulada actuando sobre el contraste de índices lo que, en primera instancia, podría ser llevado a cabo utilizando diferentes materiales. Sin embargo, es bien conocido que la introducción de diferentes grados de porosidad en monocapas induce una variación significativa del índice de refracción,<sup>57</sup> sugiriendo que se podría utilizar la porosidad para conseguir acentuar aún más el contraste de índices entre monocapas.<sup>58</sup> En este sentido, las técnicas de deposición física en fase vapor —y en particular la técnica de pulverización catódica— llevadas a cabo en geometría de ángulo oblicuo ofrecen la posibilidad de introducir porosidad en las películas delgadas de forma relativamente sencilla.<sup>21,36,59,60</sup> Sin embargo, la utilización de morfologías nanocolumnares presenta algunos problemas asociados a la alta rugosidad superficial: un aspecto que puede afectar su desempeño como elementos ópticos pasivos. Además, el crecimiento de una capa sobre otra rugosa ya formada, puede alterar las condiciones de nucleación y crecimiento, así como propiciar una cierta degradación microestructural de la estructura multicapa.

En la **Figura 14a** se muestra la sección transversal, tomada mediante microscopía electrónica de barrido, de una bicapa formada por una lámina nanocolumnar porosa de

SiO<sub>2</sub> sobre la que se ha depositado una película de TiO<sub>2</sub> en geometría normal (la cual, sobre una superficie plana, daría lugar a una microestructura compacta). En la película de TiO<sub>2</sub> se puede apreciar la existencia de fisuras que se relacionan con la existencia de porosidad abierta intercolumnar en la lámina de SiO<sub>2</sub> que actúa de sustrato, en un fenómeno que hemos venido en llamar «propagación microestructural». Durante la fabricación de multicapas este fenómeno puede llevar a la prolongación de los grandes poros abiertos de las capas nanocolumnares a través de todo el apilamiento, propiciando la pérdida de control microestructural a medida que se apilan diferentes monocapas en la estructura. Este hecho queda evidenciado en la **Figura 14b** donde se muestra la sección transversal de un apilamiento de láminas de TiO<sub>2</sub> depositadas en geometría normal sobre una capa de SiO<sub>2</sub> nanocolumnar porosa. En la misma se observa cómo la propagación microestructural causa la pérdida de planaridad y compacidad de las capas de TiO<sub>2</sub> y, por lo tanto, de la integridad de la estructura, que es una característica clave en su desempeño como dispositivo óptico.

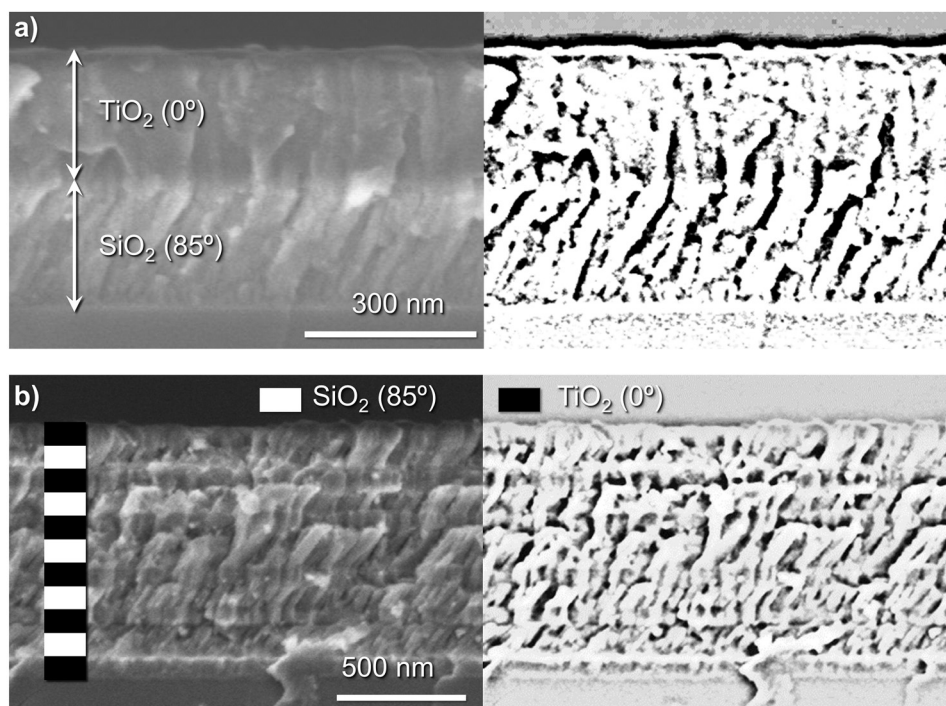


Figura 14. Sección transversal de microscopía electrónica de barrido de: a) bicapa de TiO<sub>2</sub> compacta sobre SiO<sub>2</sub> porosa en la que se aprecia la propagación vertical de las grietas formadas en las regiones intercolumnares de SiO<sub>2</sub>; b) multicapa formada por el apilamiento de láminas de TiO<sub>2</sub> crecidas en geometría normal sobre SiO<sub>2</sub> porosas donde se aprecia el deterioro estructural de las películas a lo largo del espesor como efecto de la propagación de grietas. El esquema del apilamiento se indica en el perfil a la izquierda de la figura. Las figuras de la derecha son el resultado de la mejora del contraste de las figuras de la izquierda.

En este contexto, hemos estudiado el origen del fenómeno de propagación de la microestructura entre láminas delgadas de SiO<sub>2</sub> poroso y TiO<sub>2</sub> compacto con el objetivo de desarrollar una estrategia que minimice este fenómeno indeseado. Un primer análisis de estas estructuras se ha llevado a cabo mediante simulaciones numéricas basadas en

métodos de Monte Carlo.<sup>21,37</sup> En estas simulaciones se estudia la relación entre la rugosidad superficial de las láminas de SiO<sub>2</sub> y la propagación de fisuras en las láminas compactas de TiO<sub>2</sub>. De ellas se obtiene que el crecimiento de una capa de TiO<sub>2</sub> sobre una superficie suave propicia la formación de una intercara continua conformal y sin fisuras, mientras que en el caso de crecimiento sobre la superficie porosa de SiO<sub>2</sub>, parte del TiO<sub>2</sub> penetra en los espacios entre columnas provocando la formación de discontinuidades en la intercara. Estas discontinuidades evolucionan con el espesor como fisuras verticales dividiendo a la película en dominios de TiO<sub>2</sub> cuya anchura depende del diámetro de la columna sobre la que se ha depositado (ver con detalle en el **Capítulo 6**).

Para evitar este inconveniente, en este trabajo proponemos la introducción de una *capa de acomodación* entre la capa porosa y la capa compacta que sirva para desarrollar una intercara continua, facilitando el crecimiento de una película compacta de TiO<sub>2</sub> sin fisuras. Se propone para ello crecer esta fina capa de acomodación mediante pulverización catódica en configuración clásica y bajo un ligero bombardeo de iones del plasma.<sup>8-13</sup> Este bombardeo propicia la migración y difusión superficial de las especies depositadas, permitiendo tapar los poros que se forman entre las columnas de la película nanoestructurada y favorecer la formación de una intercara continua. La demostración de este fenómeno de suavizado se ha realizado analizando la evolución de la rugosidad superficial de películas porosas de SiO<sub>2</sub> a las que, para un espesor determinado, se le ha crecido una capa de acomodación con diferentes espesores. En la **Figura 15** se aprecia la evolución de la rugosidad de láminas individuales de SiO<sub>2</sub> nanoestructuradas en función de su espesor. Puede observarse cómo la rugosidad aumenta con el espesor de la capa (puntos de color negro), de acuerdo con la teoría de escalado dinámico<sup>9,67</sup> (curvas en la figura), descrito como una ley potencial del tipo  $w \propto \Delta^\beta$ , donde  $w$  es la rugosidad de la lámina,  $\Delta$  es el espesor y  $\beta$  es el denominado exponente de crecimiento.<sup>68</sup> Este exponente es característico para cada tipo de lámina, siendo en nuestro caso: crecimiento compacto ( $\beta = 0,6$ ) o crecimiento nanocolumnar ( $\beta = 0,8$ ). La evolución de la rugosidad al crecer esta capa de acomodación se muestra en la **Figura 15** con puntos de color rojo. Así, se demuestra cómo esta capa produce la disminución de la rugosidad superficial, parámetro que, para un espesor determinado ( $\Delta \approx 70 \text{ nm}$ ), alcanza un régimen de crecimiento con  $\beta = 0,6$ . De esta forma, se demuestra que para un espesor de aproximadamente el 25% del de la capa porosa, la *capa de acomodación* consigue disminuir la rugosidad y recobrar un crecimiento igual al de una capa compacta.

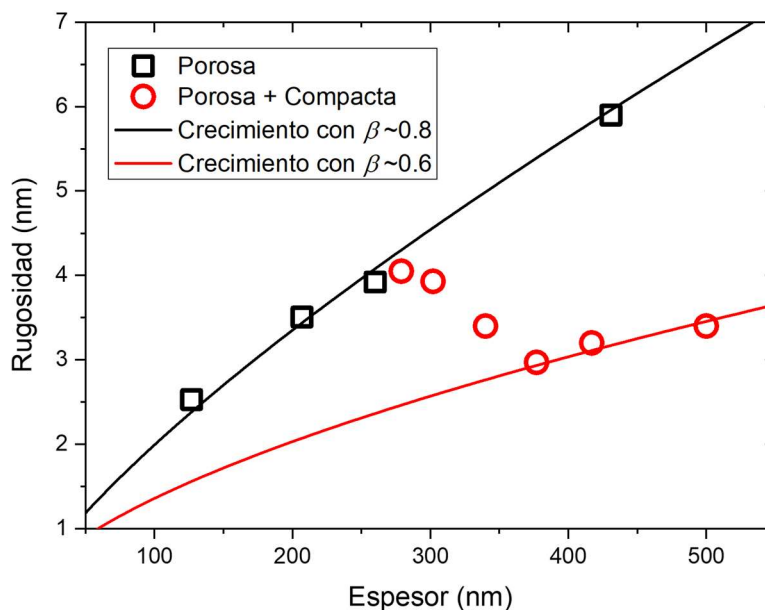


Figura 15. Evolución de la rugosidad superficial en función del espesor para: i) películas porosas de  $\text{SiO}_2$  (puntos de color negro); ii) películas densas de  $\text{SiO}_2$  depositadas sobre película de  $\text{SiO}_2$  porosa de  $\sim 280$  nm de espesor (puntos de color rojo). Las líneas continuas se corresponden con las tendencias predichas por la ley de potencias para una capa porosa cuyo exponente de crecimiento es  $\beta = 0,8$  (color negro) y una lámina compacta cuyo exponente de crecimiento es  $\beta = 0,6$  (color rojo).

Utilizando esta estrategia hemos realizado el crecimiento de un sistema tricapa compuesto por una lámina de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre otra de  $\text{SiO}_2$  nanoestructurada porosa interponiendo una *capa de acomodación* de  $\text{SiO}_2$ . En la **Figura 16a** se muestra la sección transversal de este apilamiento en el que no se ha producido la propagación estructural desde la lámina porosa de base hasta la lámina compacta. Finalmente, una prueba definitiva de la validez de esta metodología se muestra en la **Figura 16b**, equivalente a la mostrada en la **Figura 14b** pero en la que se ha intercalado una lámina de  $\text{SiO}_2$  continua de  $\sim 30$  nm (el 25% del espesor de la lámina porosa) sobre cada una de las películas de  $\text{SiO}_2$  porosas. El efecto de estas capas de acomodación es evidente en este sistema multicapa, de forma que la estructura aparece bien definida y muestra una alta homogeneidad a lo largo de su espesor. Estas mejoras también son evidentes en la respuesta óptica de la estructura, como se verá en detalle en el **Capítulo 8**.



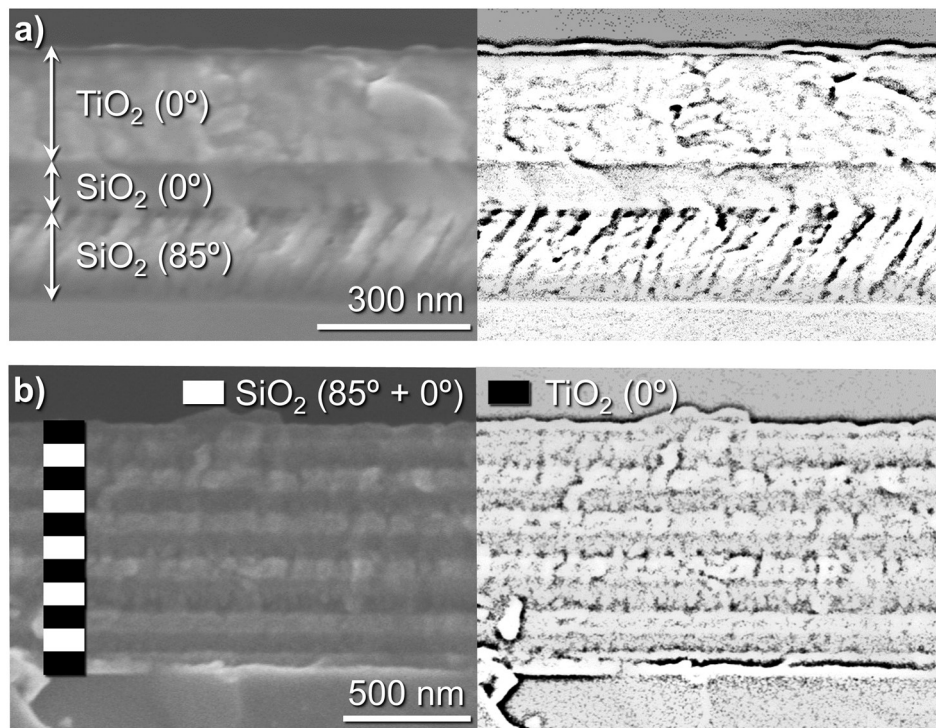


Figura 16. Secciones transversales de microscopía electrónica de barrido de a) la estructura formada por  $\text{SiO}_2$  poroso / $\text{SiO}_2$  compacto/ $\text{TiO}_2$  compacto, en la se evita la propagación de grietas entre láminas; b) apilamiento de láminas delgadas formando una estructura multicapa utilizando la misma secuencia que en a). Para una mejor visualización se han incluido a la derecha las imágenes de alto contraste para evidenciar, en este caso, la ausencia de propagación microestructural.

En resumen, en este trabajo se han conseguido reducir la rugosidad de capas porosas nanocolumnares y amortiguar los efectos de propagación microestructural durante la fabricación de estructuras multicapas porosas mediante pulverización catódica en la configuración de ángulo oblicuo. La estrategia desarrollada se basa en favorecer la movilidad atómica superficial de las especies depositadas para sellar los poros de las capas inferiores porosas creando una *capa de acomodación* continua de baja rugosidad sobre las mismas. Esta estrategia se puede aplicar de forma sencilla controlando simplemente el ángulo de rotación del sustrato y el bombardeo de iones desde el plasma durante el crecimiento de las capas. Esta metodología será utilizada en el **Capítulo 8** para la fabricación de estructuras fotónicas multicapas utilizadas como *espejos de Bragg*.

## BLOQUE TEMÁTICO: CONTROL MICROESTRUCTURAL

## Artículo 2

3.2.2. *Growth of nanocolumnar thin films on patterned substrates at oblique angles.*

Crecimiento de capas delgadas nanocolumnares a ángulo oblicuo sobre patrones superficiales.

**Autores:** *Aurelio Garcia-Valenzuela, Sandra Muñoz-Piña, German Alcala, Rafael Alvarez, Bertrand Lacroix, Antonio J. Santos, Jesus Cuevas-Maraver, Victor Rico, Raul Gago, Luis Vazquez, Jose Cotrino, Agustin R. Gonzalez-Elipe, Alberto Palmero.*

Resumen del artículo correspondiente al **Capítulo 7**.

Tabla 2. Lista de variables utilizadas en este resumen.

$\lambda$	Longitud de onda de los motivos superficiales.
$A$	Amplitud de los motivos superficiales.
$l$	Longitud de correlación.
$w$	Rugosidad superficial de la película delgada.
$\Delta$	Espesor de la película delgada.
$\Delta_0$	Espesor de olvido.

En el **Capítulo 6** se muestra cómo el crecimiento de una película delgada depositada sobre una superficie rugosa, tanto en configuración normal como en configuración de ángulo oblicuo, provoca la aparición de grietas y patrones asociados a los motivos superficiales del sustrato.<sup>69</sup> Este fenómeno, al cual lo hemos denominado *propagación de la microestructura*, es más acusado en el caso de películas depositadas a través de geometrías de ángulo oblicuo, ya que, bajo esta configuración, los procesos de sombra favorecen el crecimiento de las zonas más altas en detrimento de las más bajas, amplificando el patrón del sustrato en la película. Este mecanismo, en principio indeseado, también podría ser utilizado como una herramienta de nanoestructuración y, por ende, como herramienta para el control de las propiedades de la película delgada. En este capítulo, nos centraremos en este estudio que puede tener implicaciones significativas a nivel industrial, ya que en los procesos industriales la deposición de láminas delgadas no siempre se produce sobre superficies de alta planitud, sino sobre sustratos que poseen una rugosidad intrínseca significativa.

En este trabajo, en primer lugar, se desarrolló el marco conceptual de este problema mediante la resolución de modelos ideales de crecimiento basados en técnicas de tipo

Monte Carlo.<sup>21,60</sup> La evolución de la nanoestructura se estudió en función de dos parámetros característicos del sustrato, la longitud de onda del patrón ( $\lambda$ ) y la amplitud ( $A$ ) de los motivos. Asimismo, el crecimiento de la película se analizó relacionando dichas cantidades con la longitud de correlación que definen los motivos superficiales de la película ( $l$ ) y su rugosidad ( $w$ ). La longitud de correlación se define como la distancia característica que separa diferentes motivos sobre una superficie, mientras que la rugosidad es otra cantidad que estima la dispersión de alturas de una superficie sobre su altura media. Las simulaciones se realizaron según una geometría de deposición de ángulo oblicuo sobre sustratos bidimensionales y se supuso que éstos poseían un patrón de tipo sinusoidal que, definido por  $\lambda$  y  $A$  específicos, podían presentar fluctuaciones de estos valores a lo largo de la superficie. De esta manera, para espesores pequeños, se encontró que el material se va depositando preferentemente en las zonas más altas de los patrones, de forma que la película reproduce la morfología del sustrato (**Figura 17a**). A esta etapa del crecimiento la hemos denominado Régimen de Crecimiento Dirigido por el Sustrato (*Substrate Driven Growth*) y se mantiene hasta un cierto espesor al cual lo hemos denominado *espesor de olvido* (*Oblivion Thickness*,  $\Delta_0$ ). A partir de este espesor crítico se produce un cambio en el modo de crecimiento caracterizado por la coalescencia de nanoestructuras donde sólo las más desarrolladas verticalmente prevalecen (**Figura 17b**). A esta etapa del crecimiento la hemos denominado Régimen de Crecimiento de Agregación Columnar (*Columnar Aggregation Regime*). Para espesores muy superiores a  $\Delta_0$ , las nanoestructuras evolucionan independientemente de los motivos del sustrato (**Figura 17c**), denominando a este modo como Crecimiento Libre (*Free Growth Regime*).

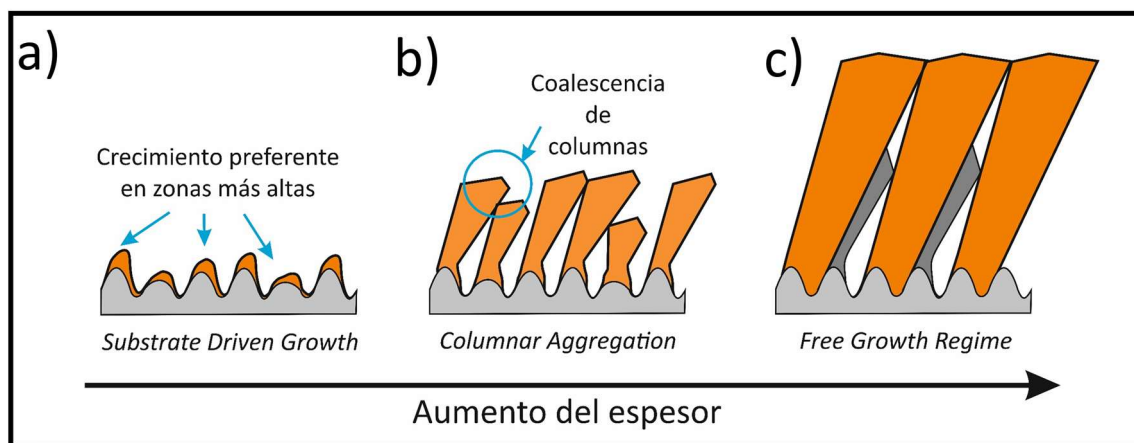


Figura 17. Esquemas de las diferentes etapas de crecimiento de nanoestructuras en función del espesor sobre sustratos con patrones definidos: a) pequeños espesores en los que se produce un crecimiento que, fuertemente dependiente de los motivos del sustrato, ocurre preferentemente en las zonas más altas del sustrato (*Substrate Driven Growth*); b) coalescencia de nanoestructuras en las que las más desarrolladas incorporan a las más pequeñas (*Columnar Aggregation*); c) crecimiento independiente de los motivos del sustrato (*Free Growth Regime*).

Con el objetivo de verificar este marco conceptual en condiciones reales de deposición, se ha estudiado la evolución de la microestructura de capas de  $\text{SiO}_2$  crecidas en configuración oblicua sobre sustratos tallados mediante haces de iones.<sup>70</sup> En

paralelo, para evaluar el efecto del sustrato nanoestructurado sobre el crecimiento, se ha procedido a estudiar capas delgadas depositadas en las mismas condiciones sobre sustratos planos de silicio. Los sustratos tallados utilizados poseen una superficie formada por patrones altamente anisotrópicos, definidos por una longitud de onda (longitud de correlación) de  $\approx 550$  nm y una rugosidad de  $\approx 32$  nm (**Figura 18a**). En la **Figura 18a** se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido correspondientes a la superficie de las películas depositadas en ambos tipos de sustratos, evidenciándose la evolución superficial de las películas en función del espesor de las mismas.

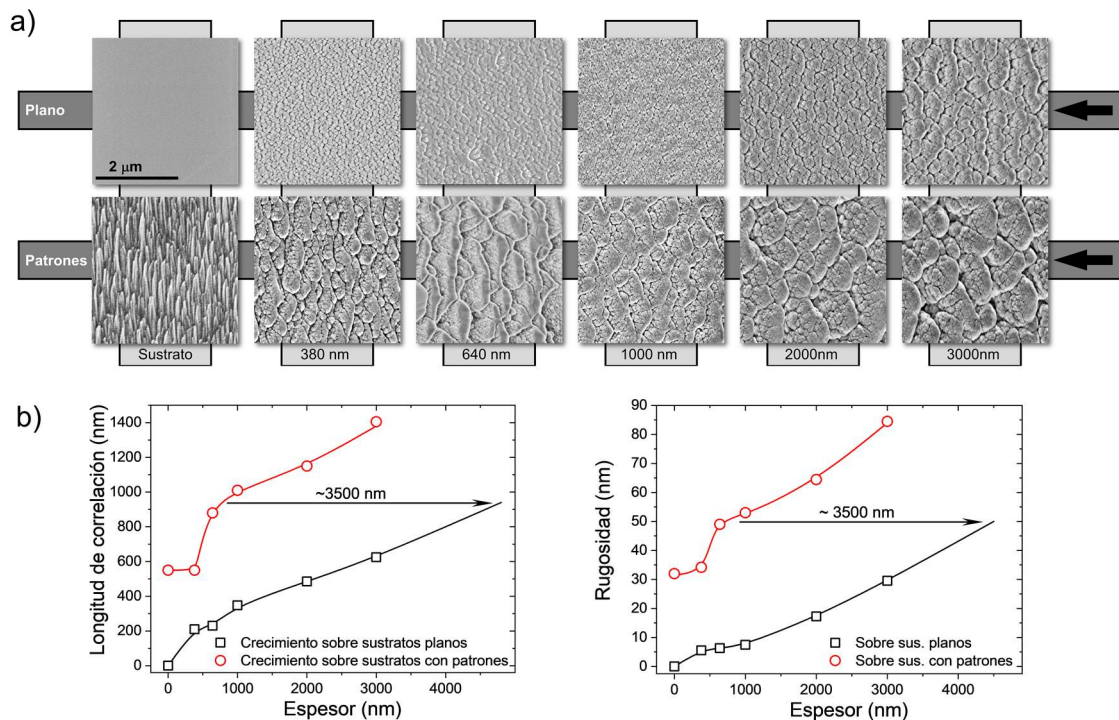


Figura 18. a) Vista, mediante MEB, de la superficie de las láminas delgadas de SiO<sub>2</sub> depositadas sobre sustratos planos y sobre sustratos con patrones (RIPPLES). Las flechas indican la dirección de llegada de las partículas. Longitud de correlación (b) y rugosidad (c) obtenidas de la topografía superficial de las láminas mediante AFM.

De forma análoga al procedimiento seguido con las simulaciones, hemos analizado para estas películas la evolución de  $w$  y  $l$  en función del espesor. Estos resultados se muestran en la **Figura 18b** y permiten delimitar de forma experimental los espesores para los que se producen los diferentes regímenes de crecimiento. Así, para pequeños espesores ( $\Delta \leq 380$  nm) la longitud de correlación mantiene el mismo valor que el sustrato (**Figura 18b** izquierda). Ello se debe a que el material se deposita preferentemente en las zonas más altas del sustrato, por lo que las nanoestructuras formadas siguen los patrones de este (**Figura 18a**) según el modo de crecimiento *Substrate Driven Growth Regimen*. Para espesores superiores ( $\Delta > 380$  nm) se produce un aumento en la longitud de correlación de las nanoestructuras depositadas (**Figura 18b**). Debido a los procesos de sombra que gobiernan el crecimiento, para estos espesores, las nanoestructuras depositadas en las zonas más altas impiden el

crecimiento de las depositadas en zonas más bajas (**Figura 17b**). En esta etapa del proceso, las nanoestructuras más desarrolladas van incorporando a las de menor tamaño resultando en el crecimiento de estructuras de mayores dimensiones. Este modo de crecimiento se corresponde con el denominado *Columnar Aggregation Regime*. Estos cambios morfológicos son apreciables en la **Figura 18a** donde, para un espesor de  $640\text{ nm}$ , la morfología de la película está definida por motivos de mayor tamaño y una mayor distancia entre ellos. La transición entre estos modos de crecimiento nos indica que el espesor de olvido se encuentra en un intervalo de espesores comprendido  $380\text{ nm} \leq \Delta_0 \leq 640\text{ nm}$ . Finalmente, para espesores superiores ( $\Delta > 1000\text{ nm}$ ), el ordenamiento original de patrones superficiales desaparece (**Figura 17c**) evidenciando su independencia con el patrón que define el sustrato. También, en esta zona encontramos que la dependencia de la longitud de correlación con el espesor muestra una tendencia similar a la obtenida sobre sustratos planos (**Figura 18b**). De hecho, la morfología de estas nanoestructuras, para un espesor de  $\sim 1000\text{ nm}$ , es similar al de otra películas depositada sobre un sustrato plano con espesor muy superior ( $\sim 3000\text{ nm}$ ). Este modo de crecimiento se corresponde con el modo de crecimiento de *Free Growth Regimen*. Un análisis equivalente se puede realizar atendiendo a la evolución de la rugosidad en función del espesor, evidenciándose cambios de tendencia equivalentes debidos a las diferentes etapas de crecimiento.

En resumen, en este trabajo se ha desarrollado un marco conceptual para entender el crecimiento de películas delgadas mediante pulverización catódica reactiva y configuración de ángulo oblicuo sobre sustratos con patrones definidos y cómo éstos afectan al crecimiento de la película. El análisis de la evolución de parámetros clave como la longitud de correlación y la rugosidad de la película nos ha permitido discernir las diferentes etapas de crecimiento que se suceden durante la deposición. En concreto, hemos definido tres etapas en función del espesor, donde, para espesores pequeños el crecimiento, las nanoestructuras desarrolladas poseen una gran dependencia con los patrones del sustrato, mostrando una morfología similar, en lo que hemos denominado como *Substrate Driven Growth Regime*. En esta etapa se identifica un espesor crítico denominado *espesor del olvido* ( $\Delta_0$ ) a partir del cual se producen procesos de coalescencia —*Columnar Aggregation Regime*— entre las nanoestructuras columnares. Para espesores superiores, el crecimiento es independiente de la morfología del sustrato, siendo esta etapa denominada como *Free Growth Regime*. Este marco conceptual permite el desarrollo de herramientas para la nanoestructuración de películas delgadas a través de la utilización de sustratos con patrones definidos.

## BLOQUE TEMÁTICO: CONTROL MICROESTRUCTURAL

## Artículo 3

3.2.3. *Environmentally tight TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> porous 1D-photonic structure.*

Estructuras fotónicas porosas 1D de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ambientalmente herméticas.

Autores: *Aurelio García-Valenzuela, Carmen López-Santos, Victor Rico, Rafael Alvarez, Alberto Palmero, Agustín R. González-Elipe.*

Resumen del artículo correspondiente al **Capítulo 8**.

Tabla 3. Lista de variables utilizadas en este resumen.

$\lambda_0$	Posición del centro del mínimo de la banda de reflexión de un <i>reflector de Bragg</i> .
$\Delta\lambda$	Anchura del mínimo de la banda de reflexión de un <i>reflector de Bragg</i> .
$n_H$	Índice de refracción de mayor valor en una estructura fotónica multicapa.
$n_L$	Índice de refracción de menor valor en una estructura fotónica multicapa.
$n_{agua}$	Índice de refracción del agua.
$n_{aire}$	Índice de refracción del aire.

Las estructuras multicapas se utilizan en la actualidad para el desarrollo de dispositivos fotocatalíticos,<sup>71</sup> electrocrómicos,<sup>72</sup> celdas de combustible<sup>73</sup> u recubrimientos ópticos,<sup>36</sup> entre otros. En todas estas aplicaciones, sería de gran interés poder controlar no sólo la nanoestructura de las capas o las características de las intercaras que determinan la eficiencia del dispositivo, sino también dotarlas de una estructura porosa que ayude a mejorar su funcionalidad o añadir otras características complementarias. Por ejemplo, en el caso de aplicaciones ópticas, la porosidad se ha propuesto como vía para ajustar la respuesta de recubrimientos antirreflectantes y mejorar el rendimiento de celdas solares.<sup>50</sup> También, la existencia de una estructura porosa permite la infiltración de fluidos (gases, líquidos, vapores) para su análisis mediante técnicas de análisis ópticas. Sin embargo, la existencia de porosidad en las capas también puede presentar desventajas, ya que, si la estructura porosa está expuesta al aire, el vapor de agua ambiental se puede condensar en su interior, alterando su respuesta. Por todo ello, en este trabajo proponemos una metodología de fabricación de estructuras fotónicas 1D de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y (SiO<sub>2</sub>) que, basándonos en los resultados del trabajo presentado en el punto 3.1 (**Capítulo 6**), permite ajustar las propiedades ópticas de la estructura mediante el control de la porosidad de las láminas individuales. Además, el procedimiento desarrollado asegura la estanqueidad del conjunto frente a la condensación de vapor de agua y, en

consecuencia, permite su correcto funcionamiento como elemento pasivo en aplicaciones al aire libre.

La primera parte de este trabajo está dedicada a la fabricación de multicapas formadas por el apilamiento de láminas de dióxido de silicio y dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) mediante pulverización catódica, utilizando la geometría de deposición clásica (geometría normal), que da lugar a películas compactas cuando se crece sobre un sustrato plano, u oblicua para aumentar, en su caso, la porosidad de las mismas. En la **Figura 19a** se comparan los espectros de transmisión correspondientes a dos tipos de *reflectores de Bragg* con distintas morfologías: una formada por láminas compactas de  $\text{TiO}_2$  y porosas de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$ ) y otra formada sólo por láminas porosas ( $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$ ) cuyas secciones transversales tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se muestran en la **Figuras 19b y 19c**, respectivamente. En ambos casos, la banda de reflexión se encuentra en la misma posición, ya que, en ambos casos, cada monocapa posee un espesor equivalente. Sin embargo, la anchura de esas bandas es distinta en cada caso debido a que el contraste de índice de refracción entre monocapas contiguas es diferente.<sup>74</sup> Para la estructura  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$ , los índices de refracción son 2,23 y 1,36 para las capas  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  y  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  respectivamente, mientras que para el caso de la estructura de  $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  los índices de refracción son 1,86 y 1,36 para  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los principios de interferencia óptica descritos en la bibliografía.<sup>74</sup> Según estos principios, es bien conocido que la posición del mínimo,  $\lambda_0$ , y la anchura de la banda de reflexión,  $\Delta\lambda$ , están relacionadas mediante la expresión

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} \sin^{-1} \left( \frac{n_H - n_L}{n_H + n_L} \right) \quad (1)$$

donde  $n_H$  y  $n_L$  son los índices de refracción de las monocapas de mayor y menor índice de refracción en la estructura multicapa, respectivamente. En el trabajo publicado (**capítulo 8**)<sup>53</sup> se pone de manifiesto que las predicciones de esta ecuación respecto del valor  $\Delta\lambda/\lambda_0$  se verifican experimentalmente en caso de que las monocapas sean compactas o porosas, encontrándose también un buen acuerdo con los espectros simulados mediante la teoría de matrices de transferencia (*Transfer-Matrix method*).<sup>75</sup> Este conjunto de resultados prueba por lo tanto que es posible controlar las propiedades ópticas de estructuras fotónicas 1D ajustando la porosidad de las capas delgadas que se apilan en ellas.

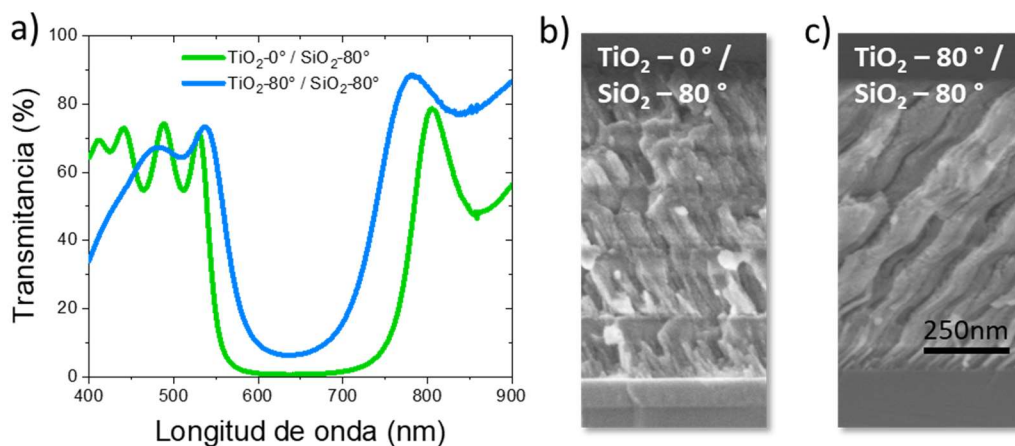


Figura 19. a) Comparación de los espectros de transmisión UV-Vis de multicapas preparadas mediante pulverización catódica bajo un estricto control de la porosidad de las láminas individuales apiladas. Se representan dos espectros de transmisión correspondientes a multicapas formadas por capas de  $\text{TiO}_2$  compacto sobre  $\text{SiO}_2$  poroso (línea verde) y  $\text{TiO}_2$  poroso sobre  $\text{SiO}_2$  poroso (línea azul); b) Micrografías MEB correspondientes a estos dos tipos de multicapas.

Debido a la existencia de porosidad abierta al aire, las estructuras representadas en la **Figura 19** presentan una alta sensibilidad en su respuesta óptica frente a la humedad ambiental. En la publicación de referencia se pone de manifiesto que el vapor de agua condensado en los poros de la estructura fotónica induce un incremento en el índice de refracción del medio efectivo, ya que el índice de refracción del agua ( $n_{\text{agua}} = 1,3$ ) es superior al del aire ( $n_{\text{aire}} = 1,0$ ). En este trabajo hemos evidenciado este comportamiento exponiendo un conjunto de estructuras multicapas —en la forma de reflectores de Bragg o microcavidades de Bragg— a una atmósfera de vapor de agua en una cámara que se encuentra inicialmente en vacío.

En la **Figura 20a** se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de transmisión de una multicapa formada por el apilamiento de láminas porosas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . La microestructura de esta multicapa está caracterizada por el crecimiento de nanocolumnas inclinadas con una alta porosidad intercolumnar (**Figura 19c**). La exposición a una atmósfera saturada de vapor de agua produjo un cambio en la respuesta óptica de la multicapa, siendo el fenómeno parcialmente reversible cuando la multicapa se expone de nuevo a condiciones de vacío. En concreto, la condensación de vapor de agua produjo el desplazamiento del espectro de transmisión a longitudes de onda mayores (**Figura 19b**). El análisis de estos espectros mediante simulaciones de matrices de transferencia<sup>75</sup> puso de manifiesto la existencia de variaciones en los índices de refracción de las láminas individuales debido a la presencia de vapor de agua condensada en los poros, permitiendo calcular el índice de refracción de cada monocapa cuando sus poros estaban llenos de agua.



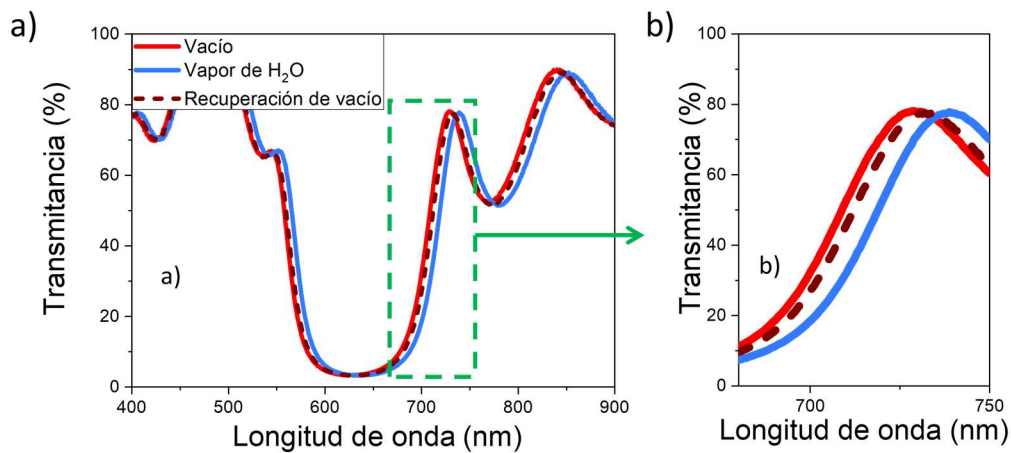


Figura 20. Efecto del vapor de agua en los espectros de transmisión UV-Vis de una estructura fotónica 1D formada por láminas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  porosas. a) Espectro de transmisión en vacío (rojo), tras exposición a vapor de agua (azul) y vacío —recuperación— (curva de líneas). b) Detalle del borde derecho de la banda de transmisión representada en a) en el que se observa un desplazamiento claro del mismo.

Este análisis se extendió a multicapas compuestas por láminas con diferentes morfologías, incluyendo estructuras formadas por el apilamiento de láminas de  $\text{TiO}_2$  crecidas en geometría clásica (no porosa), sobre láminas de  $\text{SiO}_2$  porosas bajo la hipótesis de que esta configuración daría lugar a una estructura estanca frente a la humedad ambiental. Sin embargo, el comportamiento frente a la exposición al vapor de agua fue similar al mostrado en la **Figura 20a** para la estructura porosa, indicando que el vapor de agua penetra y puede condensarse en los poros de esta estructura fotónica. Este comportamiento, resumido en el apartado 3.1 y descrito en detalle en el **Capítulo 6**,<sup>69</sup> lo atribuimos a fenómenos de propagación de grietas desde la lámina porosa a la compacta, con el resultado de que esta no crece de igual manera a como lo hace sobre un sustrato plano. En efecto, en las estructuras fotónicas estudiadas, el crecimiento de las películas de  $\text{TiO}_2$  en geometría normal se realiza sobre la superficie rugosa de las películas de  $\text{SiO}_2$  porosas, demostrándose que la discontinuidad de la intercara induce la formación grietas que se propagan a lo largo del espesor de la película de  $\text{TiO}_2$ , permitiendo la difusión de vapor de agua desde el aire.

Para evitar estos fenómenos, en el **Capítulo 6**, se propuso una metodología para conseguir un mejor control estructural de las capas compactas crecidas sobre películas porosas.<sup>69</sup> La metodología se basa en la deposición de una capa fina de acomodación que induzca la aparición de una intercara continua entre ambas monocapas. En concreto, en dicho capítulo, se puso de manifiesto que esta capa de acomodación, incluso para espesores de 20 nm, crece de manera compacta y sin grietas sobre la capa porosa de  $\text{SiO}_2$ .

En la **Figura 21b** se muestra una imagen SEM de la sección transversal de una estructura fotónica formada por el apilamiento de capas de  $\text{TiO}_2$  compacto sobre  $\text{SiO}_2$  poroso, intercalando entre ellas una capa de acomodación de  $\text{SiO}_2$ . En la figura se aprecia que las láminas de  $\text{TiO}_2$  presentan una microestructura compacta que contrasta

con la nanoestructura porosa de las láminas de  $\text{SiO}_2$ . Este tipo de estructura fotónica 1D fue expuesta a una atmósfera saturada de vapor de agua mostrando una alta estanqueidad, tal y como se muestra en la **Figura 21a**. Esta figura muestra que la respuesta óptica no se ve afectada por las diferentes condiciones investigadas —en vacío y expuesta a vapor de agua—, demostrándose el carácter hermético de la estructura fotónica.

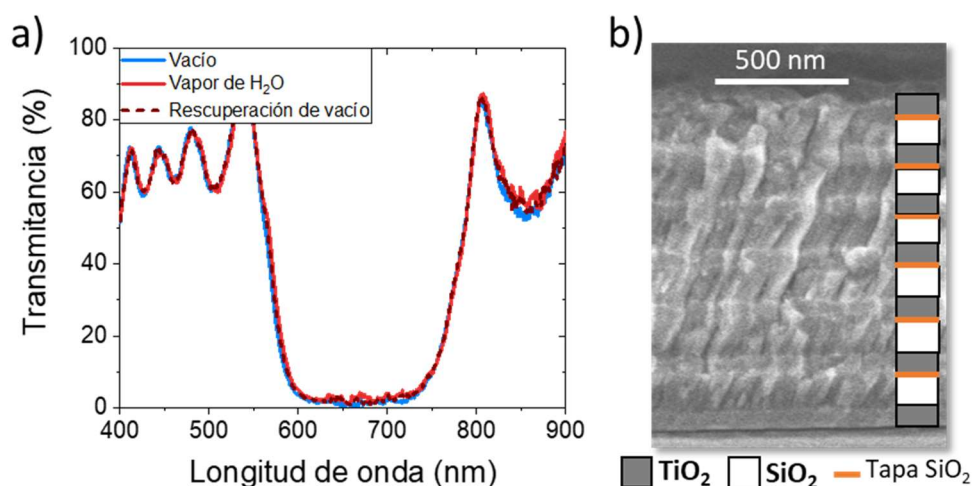


Figura 21. Efecto del vapor de agua en los espectros de transmisión UV-Vis de una estructura fotónica 1D formada por láminas de  $\text{TiO}_2$  poroso apiladas sobre capas de  $\text{SiO}_2$  porosas con capa de acomodación de  $\text{SiO}_2$ . a) Espectro de transmisión en vacío (rojo), exposición a vapor de agua (azul) y vacío —recuperación— (curva de líneas). b) Sección transversal y esquema de la estructura.

Los resultados presentados en este trabajo ponen de manifiesto que la fabricación de multicapas porosas/compactas con la incorporación de intercaras continuas permite la obtención de estructuras fotónicas 1D cuya respuesta es independiente al nivel de humedad ambiental. La utilización de intercaras continuas, actuando como «capas de acomodación», ofrece una superficie plana que facilita el apilamiento de películas de distinta morfología evitando la formación de grietas y fenómenos de propagación microestructural. Este hecho aporta un grado de libertad adicional en la fabricación, mediante la técnica de pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo, de estructuras fotónicas con una respuesta óptica a medida.

## BLOQUE TEMÁTICO: CONTROL QUÍMICO

## Artículo 4

3.3.1. *Stoichiometric Control of SiO<sub>x</sub> Thin Films Grown by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles.*

Control estequiométrico de películas delgadas de SiO<sub>x</sub> depositadas mediante pulverización catódica en la configuración de ángulo oblicuo.

Autores: *Aurelio Garcia-Valenzuela, Rafael Alvarez, Carmen Lopez Santos, Francisco J. Ferrer, Victor Rico, Elena Guillen, Mercedes Alcon-Camas, Ramon Escobar-Galindo, Agustin R. Gonzalez-Elipe, Alberto Palmero.*

Resumen del artículo correspondiente al **Capítulo 9**.

Tabla 4. Lista de variables utilizadas en este resumen.

$x$	Relación oxígeno/silicio en el SiO <sub>x</sub> .
$\alpha$	Ángulo de rotación del sustrato.
$x_{\alpha}$	Relación oxígeno/silicio en SiO <sub>x</sub> para un ángulo de rotación $\alpha$ .
$r_0$	Tasa de deposición en la configuración clásica ( $\alpha = 0^\circ$ ).
$r_{\alpha}$	Tasa de deposición en la configuración de ángulo oblicuo ( $\alpha > 0^\circ$ ).
$E$	Grado de termalización.
$L$	Distancia blanco-sustrato.
$\lambda_T$	Recorrido libre medio de termalización de un átomo pulverizado.
$\lambda$	Recorrido libre medio para una colisión elástica de un átomo pulverizado.
$\nu$	Número de colisiones medio para la termalización de un átomo pulverizado.
$p_g$	Presión parcial de argón.

Como hemos visto en los capítulos anteriores, la técnica de pulverización catódica ofrece una gran versatilidad en el control morfológico de películas delgadas. En concreto, la posibilidad de realizar la deposición del material en una configuración a ángulo oblicuo permite la transición controlada desde un recubrimiento homogéneo y compacto —en la configuración de deposición clásica con el sustrato paralelo al blanco— a una microestructura nanocolumnar porosa.<sup>60</sup> Esta versatilidad en el control morfológico proporciona un mayor control sobre propiedades del material depositado donde la porosidad juega un papel clave, como por ejemplo en el caso de las propiedades ópticas, donde el control de la porosidad permite modificar el índice de refracción efectivo de la capa correspondiente.<sup>36</sup> Por otro lado, de acuerdo con Nyberg

*et al.*, la configuración de ángulo oblicuo también permite controlar la composición química de la película delgada.<sup>33</sup> En este trabajo analizamos el efecto de la geometría de ángulo rasante sobre la composición química de láminas delgadas de subóxido de silicio ( $SiO_x$  con  $x \leq 2$ ) preparadas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva, habiendo propuesto una ecuación sencilla que relaciona las condiciones de deposición y la composición de la película.

Para desarrollar esta expresión matemática se han analizado teóricamente los procesos que ocurren en un reactor de pulverización catódica durante la deposición de láminas delgadas. Así, las partículas arrancadas del blanco de material a depositar deben atravesar el gas de plasma del reactor en su trayecto hacia la superficie sobre la que se deben depositar. Este gas está compuesto, en el caso de pulverización catódica reactiva, por un gas inerte —necesario para el establecimiento del plasma— y un gas reactivo para formar el compuesto deseado, por ejemplo, oxígeno o nitrógeno. Durante el viaje de las partículas hacia el sustrato, estas pueden sufrir colisiones con las partículas del gas. Como comentamos en la introducción, dependiendo del número medio de colisiones que experimentan hasta depositarse, los procesos de transporte de los átomos pueden enmarcarse dentro de tres categorías: i) transporte balístico, donde los átomos llegan al sustrato sin experimentar colisiones, y por lo tanto con una direccionalidad preferente y con energías cinéticas equivalentes a las de eyección del blanco (típicamente por encima de 1 eV), ii) transporte difusivo, donde éstos experimentan muchas colisiones antes de ser depositados y, por lo tanto, se incorporan a la película desde una dirección no preferente y con una energía cinética típicamente térmica (del orden de 0,01 eV), y iii) transporte en condiciones intermedias, donde los átomos eyectados llegan a la película en un régimen intermedio entre el balístico y el difusivo. El balance entre estas partículas según su grado de termalización gobernará la tasa de deposición y el tipo de morfología de la película delgada depositada. En una geometría clásica y según una descripción en una sola dimensión espacial, estos procesos se pueden racionalizar mediante la relación de *Keller-Simmons*,<sup>76</sup> que, de acuerdo a nuestro trabajo, bajo una geometría de ángulo oblicuo toma la forma<sup>20</sup>

$$\frac{r_0}{r_\alpha} = 1 - \frac{\Xi}{\exp(\Xi) - 1} (1 - \cos \alpha) \quad (1)$$

donde,  $r_\alpha$  es la tasa de deposición atómica de Si al rotar el sustrato un ángulo  $\alpha$ ,  $r_0$  es la tasa de deposición atómica de Si en la configuración clásica ( $\alpha = 0^\circ$ ) y  $\Xi$  es el denominado *grado de termalización*<sup>20</sup>, el cual depende de la distancia blanco-sustrato ( $L$ ) y el recorrido libre medio de termalización de un átomo eyectado del blanco ( $\lambda_T$ ), definido este como  $\lambda_T = \nu\lambda$ , donde  $\lambda$  es el recorrido libre medio para una colisión elástica entre un átomo eyectado y una especie pesada del plasma, y  $\nu$  el número de colisiones medio requerido para la termalización de la especie eyectada. De esta manera,  $\Xi$  se define como  $\Xi = L/\lambda_T$ . La **Ecuación 1** permite relacionar las condiciones del proceso de deposición (presión y distancia blanco-sustrato) y el ángulo de rotación del sustrato con la tasa de deposición atómica sobre el sustrato.

Teniendo en cuenta consideraciones tales como que i) la contribución mayoritaria de oxígeno que se incorpora a la película proviene en forma de moléculas de oxígeno del gas del plasma, ii) que su distribución es homogénea e isotrópica,<sup>77</sup> y iii) que la probabilidad de adsorción de oxígeno en la superficie de la película no depende de la estequiometría mientras  $x < 2$ , hecho sugerido en la literatura para la deposición de películas delgadas de composición  $\text{SiO}_x$  mediante pulverización catódica reactiva,<sup>25,78</sup> la **Ecuación 1** se puede reescribir como:

$$\frac{x_0}{x_\alpha} = 1 - \frac{\Xi}{\exp(\Xi) - 1} (1 - \cos \alpha) \quad (2)$$

donde,  $x_\alpha$  es la composición de la película al rotar el sustrato un ángulo  $\alpha$  y  $x_0$  es la composición de la película al crecerla en las mismas condiciones pero según una geometría clásica ( $\alpha = 0^\circ$ ). Esta expresión (**Ecuación 2**), sólo válida si se cumple que  $x_\alpha < 2$ , es el principal resultado teórico en este trabajo y establece la relación entre el ángulo de inclinación del sustrato, la estequiometría de la película y las condiciones de deposición —distancia blanco-sustrato y presión parcial de oxígeno—.

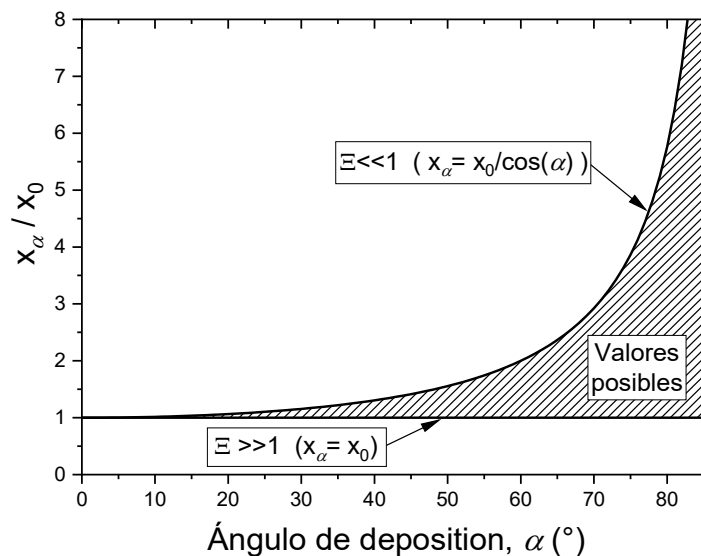


Figura 22. Relación de la estequiometría de capas de  $\text{SiO}_x$  con respecto a la de una capa crecida en geometría clásica en las mismas condiciones, en función del ángulo de deposición para películas delgadas de óxido de silicio crecidas en una geometría de configuración oblicua y distintos grados de termalización. Los límites de esta representación son:  $\Xi \ll 1$  (régimen balístico), donde la estequiometría posee una fuerte dependencia con el ángulo de deposición y  $\Xi \gg 1$  (régimen difusivo), donde la estequiometría no depende del ángulo de deposición. Relación válida mientras  $x_\alpha < 2$ .

En la **Figura 22** se representa la predicción del intervalo de variación de la composición permitido ( $x_\alpha/x_0$ ) en función del ángulo de rotación del sustrato ( $\alpha$ ). Para un grado de termalización alto ( $\Xi \gg 1$ ), esto es, en un régimen térmico de deposición, la composición no muestra dependencia alguna con  $\alpha$ . Este hecho es debido a que las partículas eyectadas del cátodo bajo estas condiciones poseen una dirección isotrópica

de llegada al sustrato, resultando que la composición sea independiente del ángulo de deposición. Sin embargo, para un grado de termalización bajo ( $\Xi \ll 1$ ), en un régimen puramente balístico, se obtiene una fuerte dependencia de la composición con el ángulo de deposición, siendo de destacar que los cambios de composición más acusados se producen para ángulos superiores a  $\sim 45^\circ$ .

Los límites representados en la **Figura 23**, donde  $\Xi \ll 1$  y  $\Xi \gg 1$ , se han explorado experimentalmente. Para ello hemos realizado la deposición de películas de  $\text{SiO}_x$  en condiciones de alta y baja termalización, analizándose tanto su composición como su morfología. En la **Figura 23a** se representa la estequiometría de películas de  $\text{SiO}_x$  crecidas a distintos ángulos de deposición para un grado de termalización bajo ( $\Xi = 0,18$ ) definido por el uso de una presión parcial de argón de  $p_g = 0,15 \text{ Pa}$ . Las diferentes series de muestras, cuya estequiometría se recoge en esta figura junto a la predicción de la ecuación (2), se han depositado bajo diferentes flujos de oxígeno en el reactor. El buen acuerdo entre la predicción teórica y resultado experimental explica cómo el aumento del flujo de oxígeno resulta en un aumento de la relación oxígeno/silicio (O/Si) en todos los casos. Así mismo, el aumento del ángulo de deposición para una cantidad de oxígeno dada resulta en un aumento de la relación O/Si. Esta tendencia es debida a que, para una cantidad de oxígeno dada en el reactor, el aumento de  $\alpha$  provoca una disminución del número de átomos de silicio que llegan al sustrato por unidad de área, traduciéndose en una mayor oxidación de la película y un aumento de la relación O/Si. De hecho, para las películas depositadas con un flujo de oxígeno de 2 sccm es posible cambiar la composición desde  $x \approx 0,75$  para  $\alpha = 0^\circ$ , hasta una composición completamente estequiométrica,  $x \approx 2$ , para  $\alpha = 85^\circ$ .

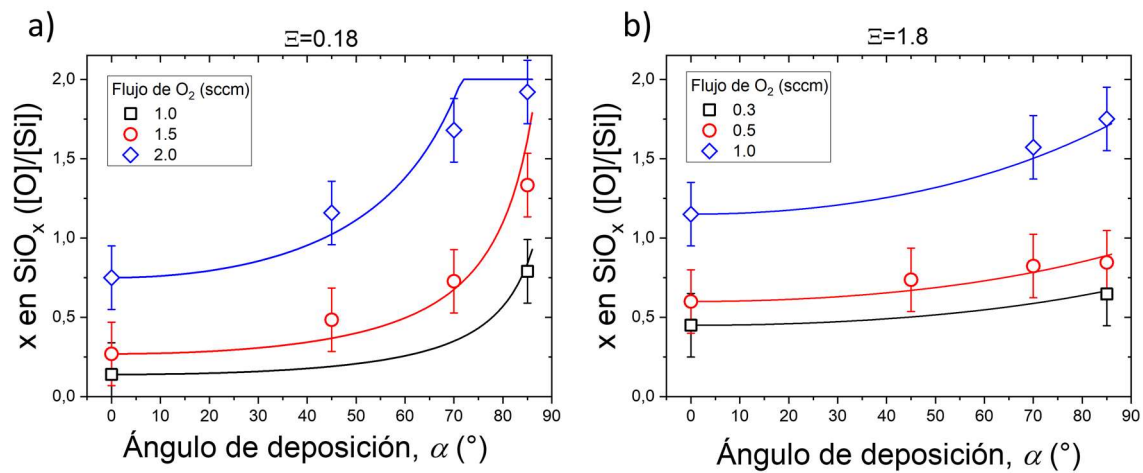


Figura 23. Estequiometría de las películas para diferentes ángulos de deposición y diferentes flujos de gas reactivo junto con la tendencia teórica predicha por la ecuación 2: a) para una presión parcial de argón de 0,15 Pa y b) para una presión parcial de argón de 1,50 Pa.

De igual modo, depositamos películas de  $\text{SiO}_x$  para un grado de termalización muy superior, con  $\Xi = 1,8$  (**Figura 23b**). La presión necesaria para alcanzar este grado de termalización ( $p_g = 1,5 \text{ Pa}$ ) provoca el incremento de la población de partículas que experimentan un transporte difusivo. Bajo estas condiciones de deposición, la

composición de las películas resulta menos dependiente del ángulo de deposición variando, para el caso de un flujo de oxígeno de 1 *sccm*, desde  $x \approx 1,2$  para  $\alpha = 0^\circ$  hasta una composición de  $x \approx 1,75$  para  $\alpha = 85^\circ$ .

Cabe reseñar que la morfología de las películas depositadas (ver el capítulo 9 de la Tesis), al igual que la composición, resultó ser muy sensible a la geometría específica de ángulo oblicuo utilizada. Como cabe esperar, las películas depositadas en la configuración geométrica clásica desarrollaron una nanoestructura compacta, mientras que las películas depositadas en la configuración oblicua presentaron una nanoestructura porosa de columnas inclinadas y una mayor definición de su nanoestructura columnar a medida que se incrementa el ángulo de deposición. Sin embargo, las películas depositadas para un grado de termalización alto poseen una nanoestructura compuesta por estructuras esponjosas verticales. Esta morfología, características de las películas depositadas a alta presión, es independiente del ángulo de deposición, debido a que las partículas involucradas en el crecimiento de la película poseen una distribución de momento.

Finalmente, en este trabajo analizamos también la **Ecuación 2** comparando el cociente ( $x_\alpha/x_0$ ) obtenido experimentalmente con los valores predichos por dicha ecuación. En la **Figura 24** se muestra la evolución del ratio ( $x_\alpha/x_0$ ) en función del ángulo de deposición, poniéndose en evidencia el buen acuerdo entre los valores experimentales y teóricos. Estos resultados ponen de manifiesto la influencia de los diferentes grados de termalización en el control de la estequiometría de las películas depositadas mediante pulverización catódica.

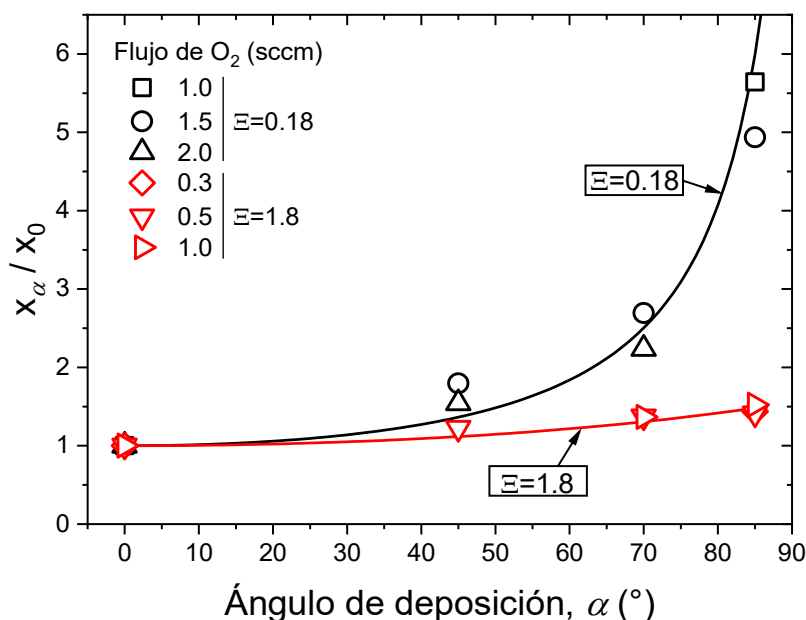


Figura 24. Valor de  $x_\alpha/x_0$  en función de  $\alpha$  para los casos experimentales estudiados en este trabajo donde  $x_\alpha < 2$ . Estos valores experimentales se superponen sobre las tendencias

teóricas (líneas continuas) predichas por la ecuación 2. Nótese que los casos con  $x_{\alpha} = 2$  no se han incluido en el gráfico.

Finalmente, los resultados de este trabajo demuestran que durante la deposición de películas delgadas de  $\text{SiO}_x$  se puede controlar la composición de estas mediante la rotación del sustrato con respecto a la dirección de llegada de las partículas. De esta forma se valida la técnica de pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo como herramienta versátil para el control tanto químico como microestructural de recubrimientos de  $\text{SiO}_x$ . Por otro lado, se ha obtenido una ecuación matemática sencilla que permite predecir la estequiometría de los recubrimientos en función de parámetros experimentales como la presión de argón, grado de termalización o ángulo de rotación del sustrato.



## BLOQUE TEMÁTICO: CONTROL QUÍMICO

## Artículo 5

3.3.2. *2D compositional self-patterning in magnetron sputtered thin films.*

Obtención de Patrones Químicos 2D en películas delgadas depositadas mediante pulverización catódica reactiva a ángulos oblicuos.

Autores: Aurelio García-Valenzuela, Rafael Alvarez, Victor Rico, Juan P. Espinos, Maria C. López-Santos, Javier Solís, Jan Siegel, Adolfo Del Campo, Alberto Palmero, Agustín R. González-Elipe.

Resumen del artículo correspondiente al **Capítulo 10**.

En el **Capítulo 9** se ha presentado un procedimiento que muestra cómo es posible controlar la composición química de láminas delgadas de subóxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ) mediante pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo.<sup>22</sup> En dicho trabajo se ha demostrado que mediante el ajuste del ángulo de deposición y la presión parcial de oxígeno es posible controlar de forma precisa, no sólo la morfología de la película delgada sino también su composición. De la misma manera, en el **Capítulo 7** hemos puesto de manifiesto que la deposición sobre sustratos con un relieve geométrico determinado posibilita la fabricación de nanoestructuras que pueden seguir dicho patrón.<sup>4,79</sup> Quedaría explorar si dichos patrones morfológicos se podrían traducir también en patrones químicos utilizando la geometría de ángulo rasante. En efecto, un sustrato con patrones puede presentar diferentes superficies con diferentes orientaciones con respecto al blanco, lo que podría ser equivalente (a escala local) a una rotación de un sustrato plano.

Esta idea se ha analizado inicialmente mediante un modelo matemático<sup>21,60</sup> con el que hemos simulado la deposición de  $\text{SiO}_x$  sobre un sustrato con un relieve sinusoidal. Este modelo tiene en cuenta que, durante la deposición de  $\text{SiO}_x$  mediante pulverización catódica, los átomos de silicio sufren colisiones con las partículas del gas del plasma en su trayectoria desde el blanco al sustrato (**Figura 25a**), alterando su distribución angular de llegada. Debido a estas colisiones se pueden encontrar tres tipos de partículas atendiendo a la distribución de su momento de llegada: balísticas —las cuales no han sufrido colisiones y llegan a la película con su momento original—, difusivas —las cuales han sufrido un gran número de colisiones y poseen una distribución de momento isotrópica al llegar a la película— y condiciones intermedias —las cuales, aunque han sufrido un gran número de colisiones, pero aún mantienen una cierta direccionalidad preferente de llegada y energía cinética por encima de valores típicamente difusivos—.

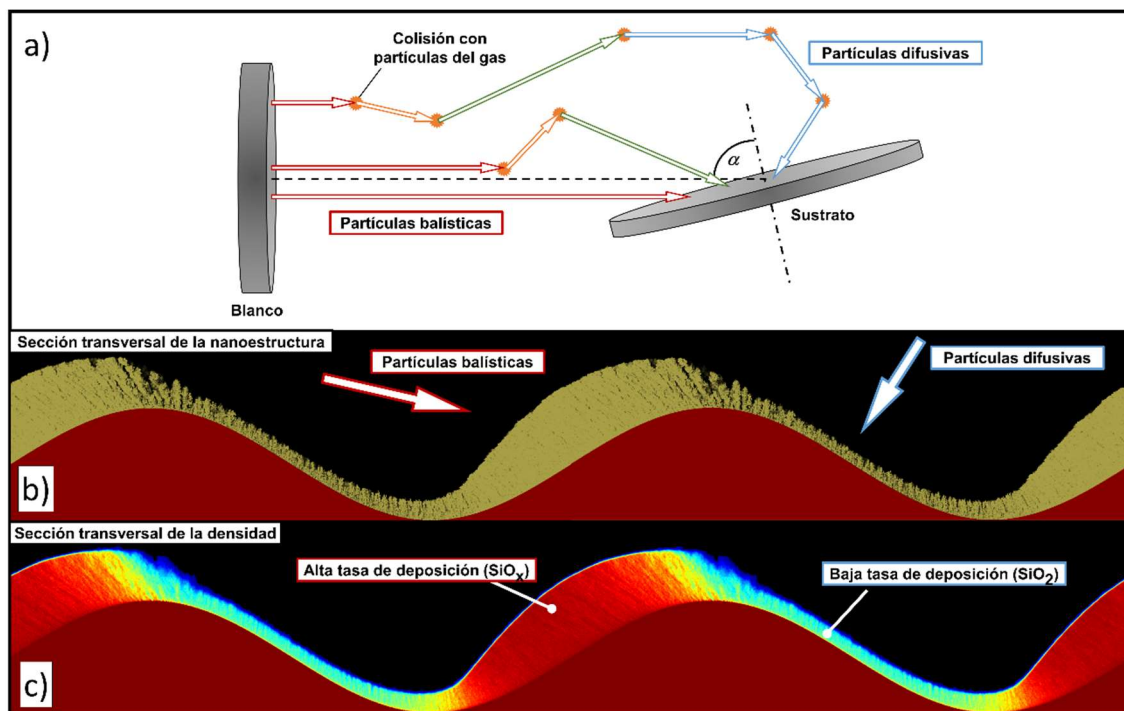


Figura 25. Simulaciones de Monte Carlo para una deposición a  $85^\circ$  de una película de  $\text{SiO}_x$  sobre una superficie ideal con un perfil sinusoidal (color rojo oscuro) y un espesor equivalente sobre sustrato plano de 70 nm. a) Esquema descriptivo de los procesos de termalización sufridos por las partículas en su trayecto desde el blanco hacia el sustrato. b) Sección transversal del espesor y nanoestructura de la capa depositada sobre el sustrato de relieve sinusoidal. c) Mapa de color de la evolución de la composición de la capa, donde el color azul oscuro corresponde a  $\text{SiO}_2$ , el rojo a  $\text{SiO}_x$  (con el menor valor de  $x$ ), el amarillo corresponde una zona de transición.

Las simulaciones representadas en la **Figura 25b** evidencian que el crecimiento de la película no sólo se realiza en la región del sustrato enfrentada al blanco, sino que también las zonas opuestas a la dirección de las partículas balísticas se recubren de material depositado. Esto es debido a que en las zonas enfrentadas al blanco pueden acceder los tres tipos de partículas, mientras que, a las no enfrentadas, sólo las partículas termalizadas y parcialmente termalizadas pueden llegar a depositarse. Esto hace que el espesor de la película en estas dos regiones sea diferente, y por ende la tasa de deposición. Cabe además señalar que en la región enfrentada al blanco la morfología de la lámina es más densa y homogénea debido a la llegada de partículas balísticas con alta energía, mientras que en la región oculta al blanco la nanoestructura del depósito, formada por estructuras verticales porosas, es equivalente a la de capas crecidas con partículas de baja energía y trayectorias isotrópicas,<sup>42</sup> obteniéndose una variación progresiva de la nanoestructura a lo largo del perfil.

Según la representación en la **Figura 25c**, la composición de la película también cambia a lo largo del perfil sinusoidal. La zona enfrentada al blanco, donde la tasa de deposición de silicio es mayor al nutrirse de los tres tipos de partículas mencionadas, se produce la formación de un óxido subestequiométrico de silicio ( $\text{SiO}_x$  con  $x < 2$ ). Sin embargo, en la zona opuesta la tasa de deposición de silicio es menor al deberse exclusivamente a partículas termalizadas. Dado que la tasa de llegada de moléculas de

oxígeno es la misma en todas las regiones de la superficie del sustrato (el oxígeno se supone en fase gaseosa y en equilibrio, i.e. con una función de momento isotrópica), la relación O/Si será mucho mayor en las zonas ocultas al blanco, que resultan con una composición de un compuesto completamente estequiométrico ( $\text{SiO}_2$ ).

Los resultados de las simulaciones anteriores sirvieron para orientar el desarrollo experimental de una metodología capaz de generar mapas de composición superficial según un patrón lateral 2D definido por el relieve de sustratos con un patrón geométrico 2D. Para ello se utilizaron sustratos tallados con láser según la técnica LIPSS (del inglés *Laser-Induced Periodic Surface Structuring*).<sup>80</sup> Una imagen topográfica de los sustratos utilizados se presenta en la **Figura 26a**. En ella se pueden apreciar los patrones longitudinales horizontales tallados mediante láser. La sección transversal de estos patrones (**Figura 26b**) pone de manifiesto la similitud con los perfiles sinusoidales utilizados para las simulaciones. El perfil de los sustratos está caracterizado por los valores de la amplitud y periodo de los patrones, cuyos valores aproximados son de 250 nm y 700 nm respectivamente. Una imagen tomada mediante microscopía electrónica de barrido nos permite ver con más detalle la disposición de los patrones en el sustrato (**Figura 26c**).

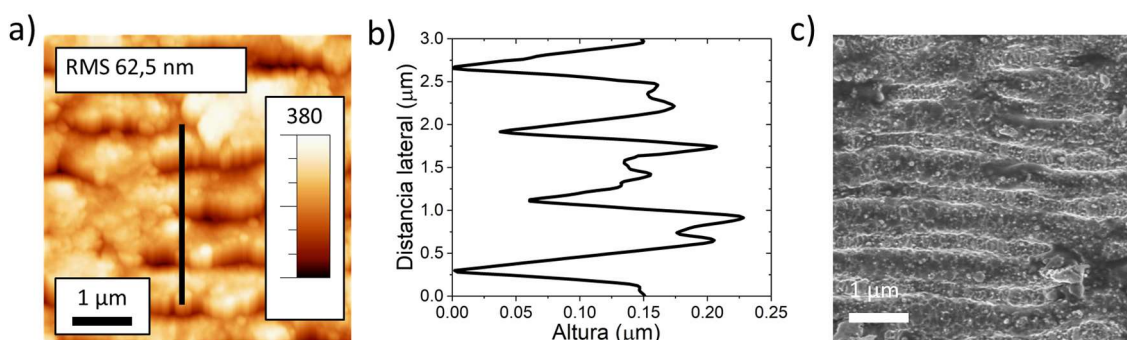


Figura 26. a) Representación topográfica mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) de la superficie de un sustrato tallado mediante LIPSS<sup>80</sup> en el que se han formado patrones longitudinales 2D. b) Sección transversal del sustrato caracterizado por una amplitud media de 250 nm y un periodo de 700 nm. c) Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie del sustrato en la que se observan los patrones alargados 2D.

Sobre este sustrato se procedió a depositar una capa de  $\text{SiO}_{1,5}$  a un ángulo oblicuo de  $85^\circ$ . Mediante la técnica de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (*X-ray Photoemission Spectroscopy*, XPS) hemos realizado el análisis selectivo de la composición de las películas depositadas en las diferentes zonas del sustrato según su exposición directa al blanco. Para ello, orientando el sustrato a diferentes ángulos con respecto al detector del equipo (ver esquemas en la **Figura 27**) es posible determinar la composición de la capa según su exposición directa o no al blanco durante la deposición. En la **Figura 27** se muestran los espectros del nivel Si2p y su correspondiente ajuste para una lámina con una composición nominal de  $\text{SiO}_{1,5}$ . Los resultados revelan que, efectivamente en la región enfrentada al blanco (colección a  $-70^\circ$ ) se ha depositado un compuesto con una mayor presencia de  $\text{Si}^0$ , lo que indica que es un compuesto con una composición muy diferente de la del óxido estequiométrico. Por el contrario, en el

análisis de la zona oculta al blanco (colección a +70°) se obtiene un compuesto con una alta proporción de la especie  $\text{Si}^{4+}$ , características del óxido estequiométrico. Un análisis equivalente se ha realizado sobre películas con composiciones nominales de  $x=1,2$  y  $x=1,9$  obteniéndose un comportamiento análogo al representado en la **Figura 27**.

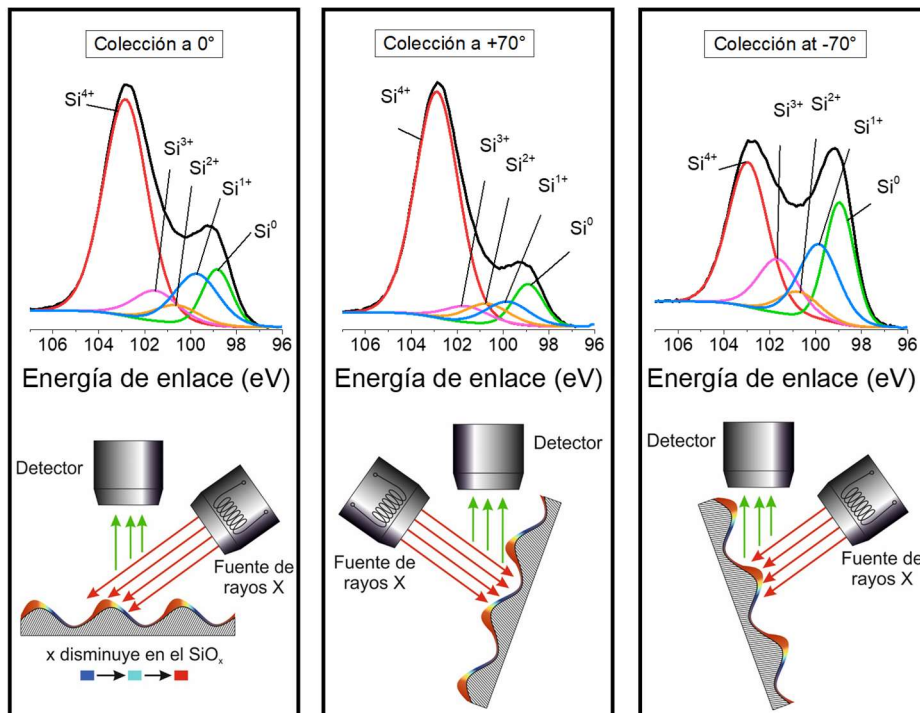


Figura 27. Parte inferior) Esquema de la geometría de medida de los espectros de fotoemisión de rayos X con respecto a la perpendicular del sustrato (0°, -70° y +70°). Parte superior) Ajustes de los espectros de  $\text{Si}2p$  de una película de  $\text{SiO}_{1,5}$  depositada sobre un sustrato con un relieve replicado 2D registrados a tres ángulos de colección. Los ajustes de los espectros se han realizado para cinco bandas separadas entre sí aproximadamente 1eV.

La evolución en los espectros obtenidos claramente demuestra la heterogeneidad de la composición a lo largo de la superficie del sustrato. Sin embargo, este análisis no permite conocer la distribución química sobre la superficie a nivel local. Para conocerlo hemos realizado un análisis mediante espectroscopía Raman combinada con microscopía de fuerzas atómicas (AFM-Raman), la cual nos permite analizar la distribución composicional a nivel microscópico. En las **Figura 28a** y **28b** se muestran respectivamente los mapas topográficos (AFM) y Raman tomados simultáneamente sobre la superficie de una película con una composición nominal de  $\text{SiO}_{1,2}$ . Los colores se corresponden con las diferentes respuestas Raman registradas en la superficie de la muestra. En particular, el espectro asociado a las regiones de color azul (**Figura 28c**) está compuesto por las bandas características del  $\text{SiO}_x$ ,<sup>81-83</sup> mientras que el espectro correspondiente a las zonas de color rojo (**Figura 28d**) se caracteriza por la presencia de las bandas típicas de enlaces Si-O en  $\text{SiO}_2$ .<sup>84</sup>

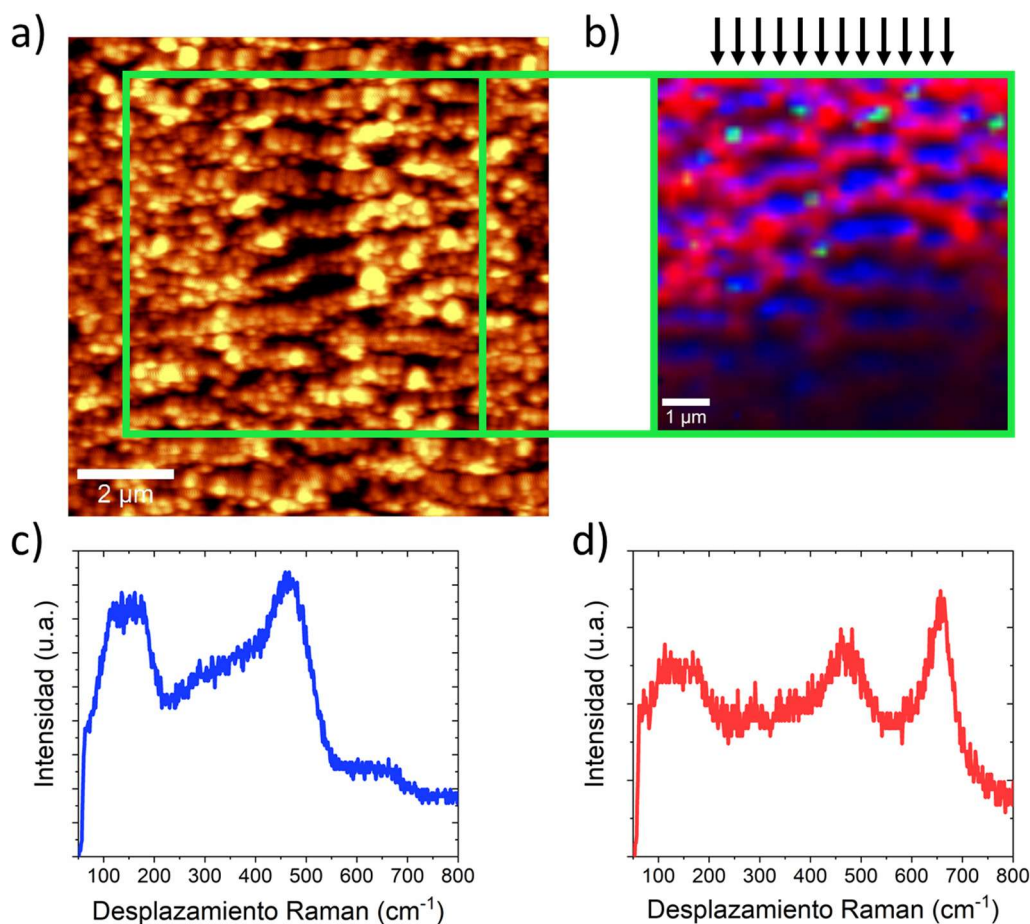


Figura 28. Análisis mediante AFM-Raman de películas de  $\text{SiO}_{1,2}$  depositadas sobre sustratos tallados con láser: a) topografía superficial de la película; b) mapa composicional combinado con imagen topográfica; c) espectro Raman característico de películas delgadas de  $\text{SiO}_x$  correspondiente a las zonas de color azul en el mapa composicional de b); d) espectro Raman característico de películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  correspondiente a las zonas de color rojo en el mapa composicional de b).

La distribución de las diferentes regiones de distinto color nos permite constatar que las zonas más ricas en silicio se encuentran en las zonas de los patrones enfrentadas a la dirección de llegada de las partículas (flechas en la **Figura 28b**). Estos resultados evidencian la formación de  $\text{SiO}_2$  en la zona posterior de las crestas y la localización de  $\text{SiO}_x$  en las regiones frontales de las mismas.

En este trabajo demostramos la distribución composicional en películas de  $\text{SiO}_x$  siguiendo un patrón geométrico 2D. Para ello hemos desarrollado una estrategia basada en la combinación de la nanoestructuración de superficies mediante láser y la deposición de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva en la geometría de ángulo rasante. Debido a los tipos de partículas presentes durante la deposición de  $\text{SiO}_x$ , el crecimiento de la película es más rico en silicio en las zonas enfrentadas a la dirección de llegada de las partículas formando  $\text{SiO}_x$ , en contraste con las zonas ocultas a la fuente de pulverización, donde se forma  $\text{SiO}_2$ . Con ello se demuestra que, en los crecimientos gobernados por procesos de sombra, el patrón geométrico dirige la distribución de composición química sobre la superficie, por lo que

el control sobre la topografía superficial determinaría la distribución composicional del recubrimiento.

## BLOQUE TEMÁTICO: CONTROL QUÍMICO

## Artículo 6

3.3.3. *SiO<sub>x</sub> by magnetron sputtered revisited: tailoring the photonic properties of multilayers.*

Revisión de la deposición de SiO<sub>x</sub> mediante pulverización catódica: adaptación a medida de las propiedades de estructuras fotónicas multicapas.

Autores: Aurelio Garcia-Valenzuela, Rafael Alvarez, Juan Pedro Espinós, Victor Rico, Jorge Gil-Rostra, Alberto Palmero, Agustin R. Gonzalez-Elipe.

Resumen del artículo correspondiente al **Capítulo 11**.

Tabla 5. Lista de variables utilizadas en este resumen.

$n$	Índice de refracción.
$x$	Relación oxígeno/silicio en el SiO <sub>x</sub> .
$\lambda$	Longitud de onda.

El fundamento básico del funcionamiento de algunos sensores ópticos consiste en la modulación de su respuesta al hacer interaccionar el dispositivo con un fluido. Este principio subyace en aplicaciones tales como la detección de bacterias mediante estructuras fotónicas Fabry-Perot,<sup>85</sup> «sensado sin marcaje» (del inglés *label-free sensing*) para la detección de células<sup>86</sup> o biosensores,<sup>87</sup> entre otras. En estos dispositivos, la parte activa integra una estructura fotónica 1D compuesta por el apilamiento de láminas delgadas porosas de dos materiales con distintos índices de refracción ( $n$ ), como pueden ser SiO<sub>2</sub> ( $n=1,4$ ) y TiO<sub>2</sub> ( $n=1,8$ ).<sup>88</sup>

Un material habitual en este tipo de aplicaciones es el óxido de silicio ( $SiO_x$ , con  $x \leq 2$ ) debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, así como a la posibilidad de anclar moléculas a su estructura permitiendo realizar detecciones selectivas en función del tipo de molécula utilizada.<sup>89</sup> Desde el punto de vista de su integración en sensores ópticos, es relevante señalar que materiales del tipo SiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) son opacos en las regiones del espectro visible y primeras zonas del infrarrojo cercano, variando el umbral de absorción con el valor de  $x$ . En forma de capa delgada, sus propiedades ópticas dependen de la estequiometría y la nanoestructura. Por ejemplo, el índice de refracción en el infrarrojo ( $\lambda = 1500 \text{ nm}$ ) puede variar desde 1,4 para el óxido estequiométrico (SiO<sub>2</sub>) hasta 3,4 para el silicio (Si). Esta dependencia con la composición y nanoestructura permite diseñar estructuras fotónicas que integren capas apiladas con gran contraste en el índice de refracción en esa región de longitudes de onda.

Aunque la fabricación de películas porosas de  $\text{SiO}_x$  se ha abordado a través de diferentes vías de síntesis consiguiendo un control de la nanoestructura o de la composición química con una gran precisión,<sup>90,91</sup> no existe ninguna técnica o estrategia que permita controlar ambas propiedades simultáneamente. Con este propósito, en este trabajo proponemos una estrategia de síntesis que permite obtener en una sola etapa láminas delgadas de  $\text{SiO}_x$  con una composición y microestructura bien definidas. El método desarrollado se basa en la técnica de pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo. Mediante la estrategia desarrollada ha sido posible lograr un control estricto de la composición y la nanoestructura de las capas de  $\text{SiO}_x$  a partir de la modificación de dos variables durante el proceso de deposición, la presión parcial de oxígeno y el ángulo de deposición. Una descripción pormenorizada de la técnica aplicada se presenta en el **Capítulo 9**.<sup>22</sup>

La validez de la estrategia desarrollada se ha aplicado a la deposición de diferentes series de muestras en las que se ha mantenido constante su composición, modificando sistemáticamente su microestructura. De esta forma demostramos el control simultáneo de ambas propiedades: la microestructura y la composición (ver con detalle en el **Capítulo 11**). Los cambios en la composición química y nanoestructura provocan la variación de las propiedades ópticas de las películas de  $\text{SiO}_x$ . La variación estequiométrica del  $\text{SiO}_x$  aumentando su cantidad en oxígeno (aumento de  $x$ ) provoca una disminución del índice de refracción y desplaza su borde de absorción a menores longitudes de onda (mayor transparencia en el rango visible). Por otro lado, el crecimiento de películas porosas permite igualmente la disminución del índice de refracción de la película sin provocar desplazamientos del borde de absorción. Por tanto, controlando estas dos variables es posible depositar películas con unas propiedades ópticas determinadas. Estos resultados son de gran relevancia debido a que el control preciso de las condiciones de deposición nos permite seleccionar las propiedades ópticas y nanoestructurales de las películas delgadas. Como se verá a continuación, ese control proporciona un alto grado de precisión en la selección de la respuesta óptica de las estructuras fotónicas formadas a partir del apilamiento de capas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_x$ .

Como ejemplo del grado de control que puede conseguirse en la fabricación de estructuras fotónicas, en el trabajo hemos preparado cuatro multicapas en forma de *reflectores de Bragg* (BR) formados por capas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_x$  con dos estequiometrías ( $\text{SiO}_{0,4}$  y  $\text{SiO}_{0,8}$ ) y morfologías diferentes (compactas y porosas). Las secciones transversales de estas multicapas se muestran en la **Figura 29** (inferior), mientras que sus respectivos espectros de reflexión se muestran en la **Figura 29** (superior). El carácter compacto o poroso de las diferentes capas apiladas en las estructuras fotónicas analizadas queda claramente evidenciado en las imágenes de secciones transversales de microscopía electrónica de esta figura. Por otro lado, los espectros están caracterizados por la presencia de una banda de reflexión ancha típica de estas estructuras fotónicas. La anchura de esta banda depende principalmente del contraste entre índices de refracción de las capas que forman la multicapa, mientras que la posición del centro del mínimo de la banda está definida por el espesor de las láminas individuales.<sup>74</sup> Esta



comparación pone de manifiesto que a través del control de la composición y morfología de las películas delgadas se puede definir la respuesta óptica de la estructura fotónica.

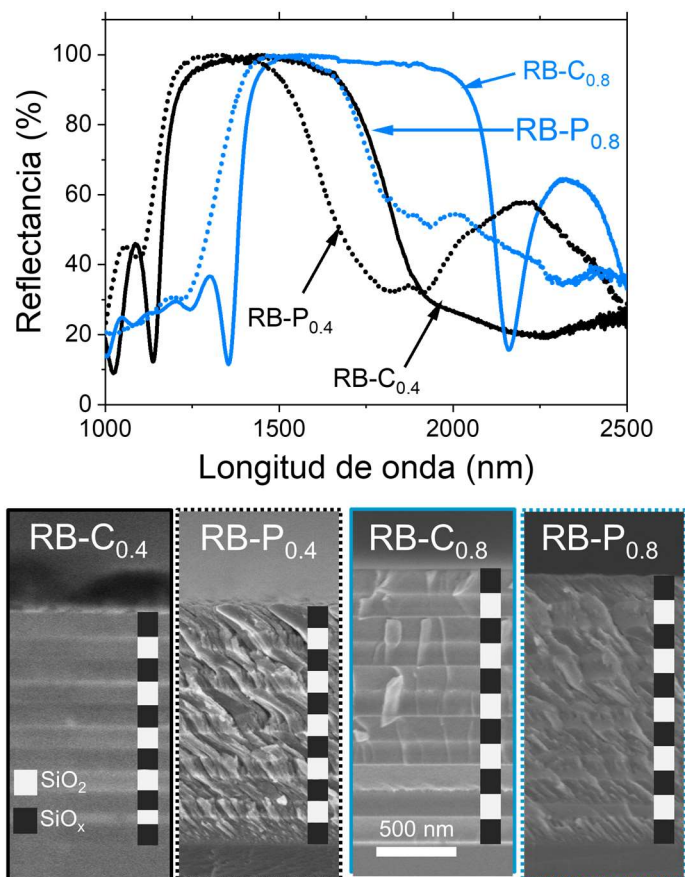


Figura 29. Superior) Series de espectros de reflexión normalizada correspondientes a multicapas compactas y porosas de de SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> que se comportan como «reflectores de Bragg». Inferior) Secciones transversales de microscopía electrónica de barrido junto con un esquema de la secuencia de láminas de SiO<sub>x</sub> y SiO<sub>2</sub> para las multicapas cuyos epectros se muestran en la parte superior.

La alta porosidad de las estructuras fotónicas preparadas mediante la metodología desarrollada en este trabajo permite introducir fluidos a través de los poros para modular la respuesta óptica del conjunto. El índice de refracción de una película porosa se define como el promedio entre el índice del material de la capa y el índice del aire ocluido en los poros.<sup>52</sup> Al rellenar estos poros con un fluido el índice de refracción efectivo de la película cambia. Esta es la base de la modulación óptica de estructuras fotónicas cuando se infiltran con líquidos o vapores. En este trabajo hemos infiltrado una estructura multicapa actuando como *reflector de Bragg* con diferentes fluidos para analizar la evolución de sus propiedades ópticas. El incremento del índice de refracción efectivo de las películas porosas provoca el ensanchamiento de la banda de reflexión y su desplazamiento hacia longitudes de onda superiores mostrando un comportamiento lineal entre estas magnitudes (ver esta dependencia en el **Capítulo 11**).

El principio de la modulación *optoflúidica* de las propiedades de las estructuras fotónicas se ha aplicado a una *microcavidad de Bragg*. Estas estructuras están

compuestas por dos *reflectores de Bragg* separados por una capa gruesa del material de menor índice de refracción, en nuestro caso SiO<sub>2</sub> poroso (**Figura 30c**). La capa gruesa actúa como defecto óptico introduciendo en el interior de la banda de reflexión un pico resonante que permite monitorizar la respuesta óptica del conjunto al ser infiltrado con un fluido. En la **Figura 30a** se muestra la evolución del espectro de reflexión de esta estructura al ser infiltrado con fluidos de diferentes índices de refracción. Al igual que para el caso de *reflectores de Bragg*, la banda de reflexión aumenta su anchura y se desplaza a mayores longitudes de onda al ser infiltrada con fluidos de índices de refracción crecientes. Este comportamiento muestra una tendencia lineal entre el desplazamiento del centro del pico resonante y el índice de refracción de los líquidos (**Figura 30b**). A partir de la pendiente de la recta que define esta variación se puede determinar la sensibilidad de la estructura, que en este caso resultó ser 90,4 RIU<sup>-1</sup>.

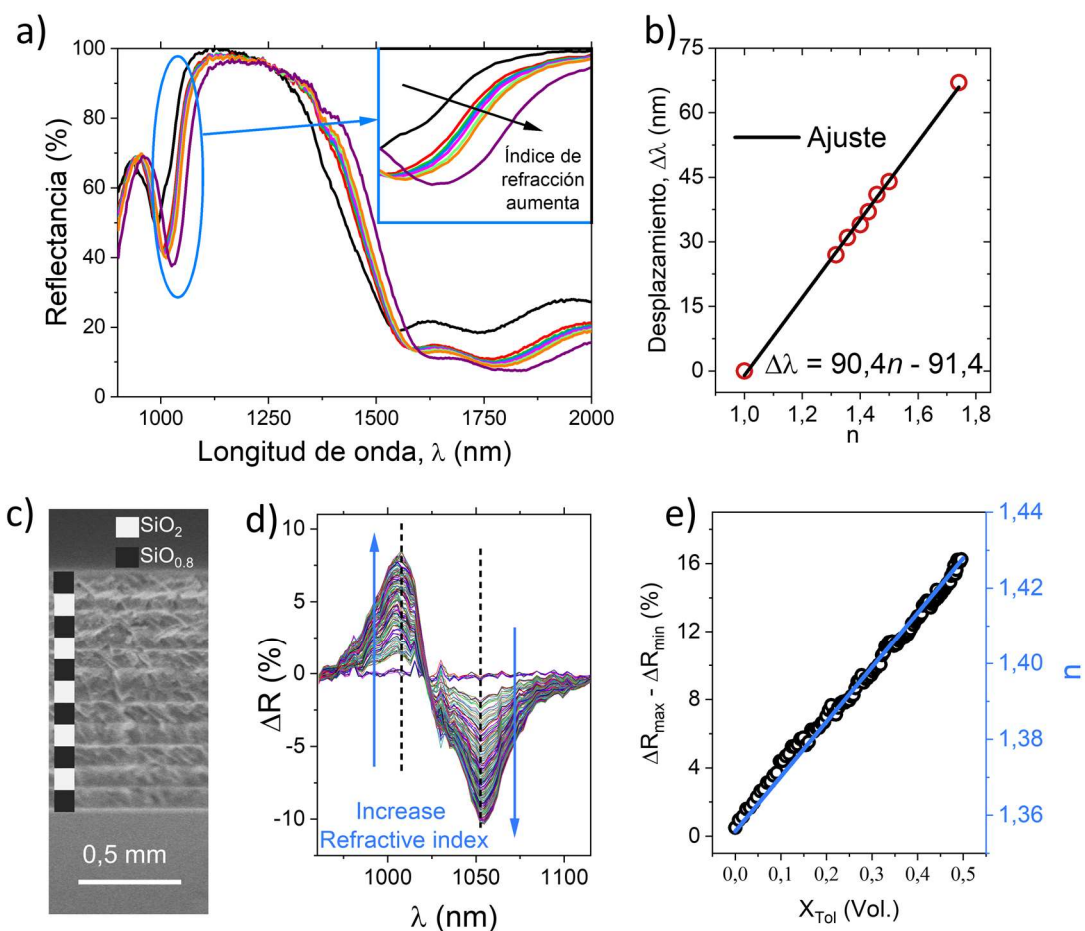


Figura 30. a) Evolución del espectro de reflexión normalizado de una «microcavidad de Bragg» infiltrada con líquidos de diferentes índices de refracción. El recuadro muestra con detalle el desplazamiento del pico resonante. b) Representación de la posición del pico resonante en función del índice de refracción del líquido infiltrado. Los puntos se corresponden con agua ( $n=1,31$ ), hexano ( $n=1,35$ ), octano ( $n=1,40$ ), ciclohexano ( $n=1,43$ ), ciclooctano ( $n=1,46$ ), tolueno ( $n=1,50$ ) y diyodometano ( $n=1,70$ ). c) Sección transversal de microscopía electrónica y esquema de la estructura fotónica SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>. d) diferencia entre espectros en la zona espectral del pico resonante cuando la estructura se infiltra con una mezcla de tolueno y hexano. e)

representación de la resta entre máximo y mínimo en función de la fracción molar de tolueno. Índice de refracción calculado para la mezcla suponiendo que no se producen cambios de volumen.

Finalmente hemos demostrado en este trabajo la validez de usar estas estructuras como detectores de fluidos, «*label free sensing*», para el análisis de fluidos en continuo. En la **Figura 30e** se muestra la respuesta óptica de la estructura fotónica con respecto al índice de refracción del fluido, en este caso una mezcla de tolueno en hexano. La respuesta óptica de la estructura se ha determinado analizando la zona espectral próxima al pico resonante y realizando la diferencia entre espectros (**Figura 30d**). Este tipo de análisis nos permite aumentar la precisión del sensor que, en este caso, resultó ser de  $219,9 \text{ RIU}^{-1}$ , permitiendo la detección de cambios en el índice de refracción del líquido infiltrado del orden de  $0,002 \text{ RIU}$ .

En este trabajo hemos presentado una estrategia de crecimiento de películas delgadas de  $\text{SiO}_x$  con una estequiometría y nanoestructura controladas *a la carta*. Esta estrategia permite obtener en una simple etapa nanoestructuras de  $\text{SiO}_x$  con propiedades ópticas determinadas, a diferencia de las vías convencionales de síntesis, mediante la técnica de pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo. Con todo ello es posible fabricar estructuras multicapas fotónicas 1D de  $\text{SiO}_x$  y  $\text{SiO}_2$  con distintas morfologías para operar en el infrarrojo cercano. Debido a la alta porosidad hemos modulado la respuesta óptica de las estructuras fotónicas mediante la infiltración de líquidos en su interior, demostrándose la funcionalidad de estructuras fotónicas 1D en la detección de fluidos con una alta sensibilidad.

## BLOQUE TEMÁTICO: ESCALADO INDUSTRIAL DE LA NANOESTRUCTURACIÓN MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA

### Artículo 7

#### 3.3.1. *Growth of nanocolumnar porous TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering using particle collimators.*

Crecimiento de láminas delgadas nanocolumnares de TiO<sub>2</sub> mediante pulverización catódica utilizando colimadores de partículas.

**Autores:** A. García-Valenzuela, R. Álvarez, V. Rico, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, A. Palmero.

*Resumen del artículo correspondiente al **Capítulo 12**.*

*Tabla 6. Lista de variables utilizadas en este resumen.*

$\alpha$	Ángulo de rotación del sustrato.
$L$	Distancia blanco-sustrato.
$p_g$	Presión parcial del gas.

En los capítulos precedentes hemos mostrado la versatilidad de la técnica de pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo para el crecimiento de películas delgadas nanoestructuradas. Con esta configuración es posible obtener películas con propiedades definidas gracias al alto grado de control que se alcanza tanto en la composición como en la microestructura de los recubrimientos depositados.<sup>22,37,69</sup> Concretamente, en los **Capítulos 8 y 11** hemos visto que la gran capacidad de control de las propiedades de las películas permite fabricar estructuras fotónicas que pueden utilizarse tanto como elementos pasivos o activos en dispositivos ópticos gracias a la modulación de la respuesta óptica de estas estructuras. Sin embargo, desde un punto de vista industrial, la implementación de la configuración de ángulo oblicuo para la deposición de películas porosas sobre grandes superficies no es fácil. En concreto, en algunas ocasiones la alta presión de trabajo necesaria para mantener una descarga de plasma estable en reactores industriales impide la incidencia predominantemente oblicua y los fenómenos de sombra asociados. En otras, la geometría del propio equipo de deposición impone restricciones mecánicas a la implementación de esta configuración de ángulo oblicuo.

Por tanto, es necesario desarrollar una estrategia de deposición de películas delgadas nanoestructuradas en condiciones reales que permita escalar el proceso a condiciones industriales. Para ello, en este trabajo proponemos la deposición de nanoestructuras porosas mediante el uso de colimadores de partículas. Esta estrategia combinada con

otras metodologías como el sistema *roll to roll* para el desplazamiento continuo de sustratos, podría ser utilizada para la deposición de películas nanoestructuradas sobre grandes superficies.

Tal y como se entiende en este trabajo, un colimador es una pieza formada por dos superficies planas que forman un ángulo entre sí. En nuestro caso este ángulo es de  $20^\circ$  (**Figura 31a**). En este sistema, los sustratos se colocan bajo la superficie inclinada, asegurándose así que las partículas que alcancen el sustrato formen un ángulo determinado con la superficie de éste (**Figura 31b**).

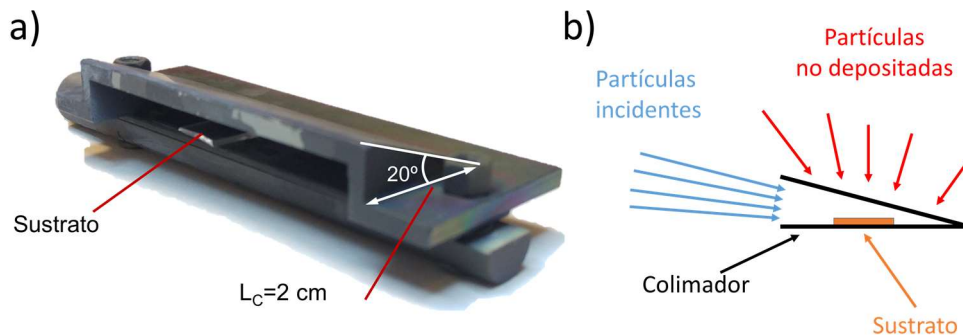


Figura 31. a) Imagen de un colimador de partículas constituido por dos planos que forman entre sí un ángulo de  $20^\circ$ . b) esquema representando el funcionamiento del colimador. Los sustratos se colocan bajo el plano inclinado de forma que sólo llegarán a la superficie del sustrato aquellas partículas con un ángulo determinado definido por la apertura angular del colimador.

En este trabajo se ha estudiado la formación de películas de  $\text{TiO}_2$ , analizando cómo la utilización de colimadores permite, dentro de un régimen de transporte determinado de especies eyectadas del blanco, seleccionar aquellas que lleguen a lo largo de una dirección preferencial respecto a la normal del sustrato, independientemente de las condiciones experimentales en el reactor. Con estas restricciones geométricas se ha analizado, en primer lugar, de forma teórica, la distribución de los ángulos de llegada de especies del blanco sobre un sustrato en configuración oblicua y paralela con respecto de este. Los cálculos se han realizado para condiciones de deposición en los que se presentan diferentes regímenes —balístico (baja presión), difusivo (alta presión) y condiciones intermedias (presión intermedia)<sup>20,22,42,77</sup>— en dos situaciones posibles: con y sin colimador. A modo de ejemplo, en la **Figura 32** se muestra la distribución de partículas según su ángulo de llegada sobre la superficie para condiciones de presión intermedia ( $p_g = 0,5 \text{ Pa}$  y  $L = 7 \text{ cm}$ ) y una configuración oblicua de  $\alpha = 80^\circ$ . En ausencia de colimador, la curva muestra un pico bien definido para un ángulo de incidencia de  $80^\circ$ : en dicha figura hemos también representado las componentes balísticas y difusivas e intermedias de las especies depositadas, comprobando que todas ellas contribuyen de manera importante a la deposición. De hecho, la proporción de especies balísticas, termalizadas y en situaciones intermedias es del 21%, 58%, y 21%, respectivamente, lo que indica que muchas partículas llegarán al sustrato a lo largo de direcciones varias alejadas de los  $\alpha = 80^\circ$ . En presencia de colimador, la distribución cambia drásticamente, eliminándose prácticamente en su totalidad las partículas con ángulos de incidencia menores de  $\alpha = 50^\circ$  y resaltándose la proporción de especies con

ángulos de llegada alrededor de  $\alpha = 80^\circ$ . De la **Figura 32**, se deduce también que la utilización del colimador permite otro escenario diferente caracterizado por una disminución drástica de la contribución de especies termalizadas, alcanzándose una contribución de especies balísticas del  $\approx 55\%$  y que las partículas llegan a la superficie del sustrato con direcciones de llegada mejor definida con ángulos de incidencia entre  $70^\circ$  y  $90^\circ$ . En el **Capítulo 12** se presentan cálculos análogos para presiones de trabajo menor y mayor respecto a la utilizada en el análisis de la **Figura 32**.

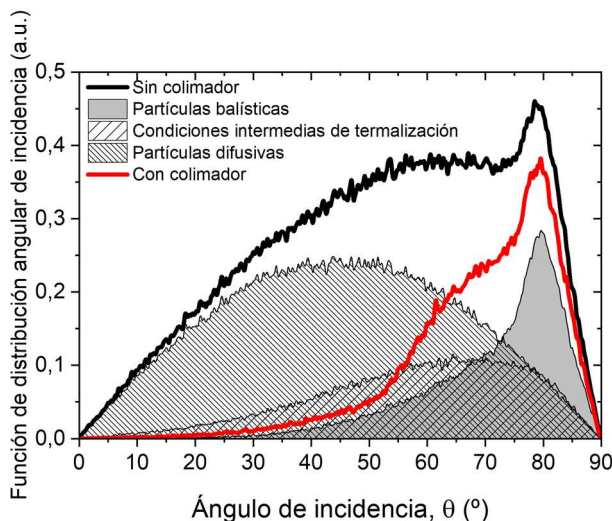


Figura 32. Distribución del ángulo polar de incidencia sobre el sustrato de las especies del blanco sin colimador (curva de color negro) y con colimador (curva de color rojo) para una presión de trabajo intermedia. Las curvas rellenas describen la contribución de cada una de las componentes, balísticas, termalizadas y parcialmente termalizadas, a la curva sin colimador. Ver capítulo 12. para los criterios utilizados para discriminar cada una de estas tres categorías de partículas. El área bajo las curvas es proporcional al número de partículas depositadas para cada caso.

Para estudiar la relevancia del uso del colimador en la morfología de las películas delgadas, se ha llevado a cabo un estudio sistemático de la microestructura de capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas en esas condiciones. En la **Figura 33a** se muestra la sección transversal de una película depositada sin colimador y en las condiciones expuestas en la **Figura 32** ( $p_g = 0,5 \text{ Pa}$  y  $L = 7 \text{ cm}$ ), condiciones para las que existirá un alto grado de termalización de las partículas. Esta lámina está caracterizada por estructuras más bien verticales y esponjosas cuyo diámetro aumenta con la altura, típico de un crecimiento donde existe una contribución dominante de especies termalizadas. Este crecimiento contrasta con el de una película depositada en las mismas condiciones, pero incorporando un colimador con una apertura de  $20^\circ$ . En este caso (**Figura 33b**), la morfología de la lámina está compuesta por nanoestructuras columnares inclinadas bien definidas y separadas como corresponde a unas condiciones de deposición oblicua típicas. En este caso, el colimador ha servido para seleccionar aquellas especies que pueden pasar por su apertura, inhibiendo la deposición de especies que llegan a lo largo de otras direcciones—como se muestra en la **Figura 32**—. Estos resultados no sólo condicionan las propiedades morfológicas de la película: el estudio de las propiedades

ópticas llevado a cabo en este trabajo muestra que las películas depositadas con colimador poseen un menor índice de refracción, que se relaciona con una menor densidad de la película y la existencia de una estructura columnar bien definida (ver en detalle en el **Capítulo 12**).<sup>92</sup>

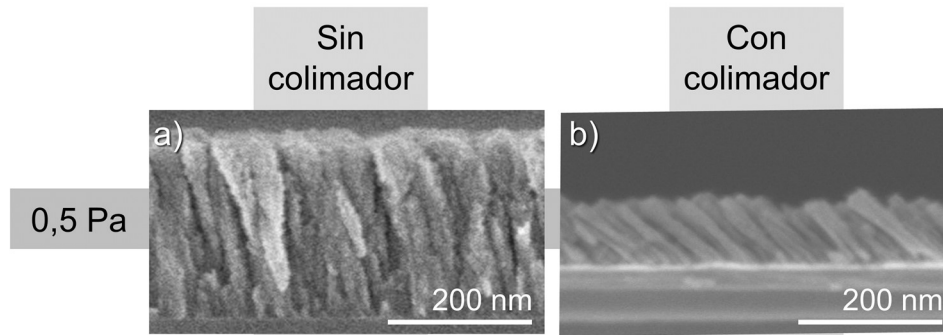


Figura 33. Imágenes SEM de la sección transversal de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas usando condiciones que dan lugar a partículas con un grado de termalización alto ( $p \approx 0,5$  Pa) a) sin colimador, condiciones para las que la película presenta una microestructura típica de un crecimiento regido por especies termalizadas; y b) con colimador, donde la película presenta nanoestructuras columnares inclinadas bien definidas, características de un crecimiento gobernado por partículas balísticas.

Los resultados anteriores son de gran relevancia debido a que el uso de colimadores permite la obtención de nanoestructuras porosas independientemente de si el régimen de deposición es gobernado por especies balísticas o termalizadas. Esto indica que, en un reactor en el que no sea posible la implementación de la configuración de ángulo oblicuo, o la presión de trabajo no pueda ser lo suficientemente baja como para operar en un régimen balístico, se podrían obtener estructuras porosas nanocolumnares mediante la utilización de colimadores. Para demostrarlo, en este artículo hemos realizado una prueba de concepto consistente en la deposición sobre sustratos con mayor superficie utilizando la configuración clásica —donde las superficies del sustrato y del blanco son paralelas— e incrementando la distancia entre el blanco y el sustrato (**Figura 34a**). Bajo estas condiciones, aunque las especies que llegan al nivel del sustrato están altamente termalizadas, la utilización de un colimador permite seleccionar sólo aquellas que incidan sobre el sustrato con una dirección oblicua, dando lugar a una nanoestructura similar a la mostrada en la **Figura 33b**.

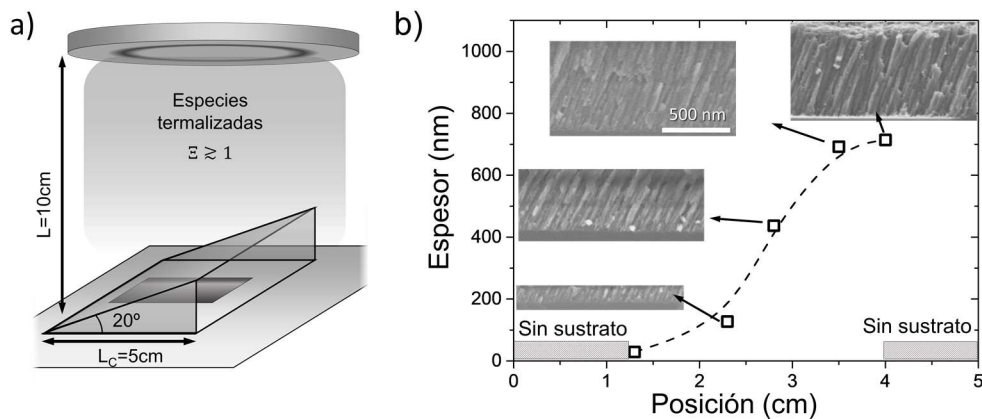


Figura 34. a) Esquema de deposición con colimador bajo condiciones de alta termalización en configuración normal y mayor distancia entre blanco y sustrato. b) Evolución del espesor a lo largo de la posición de la superficie del sustrato utilizado en a). Se incluyen como insertos las secciones transversales en la que se observa las diferencias de espesor e inclinación de las nanoestructuras formadas.

De acuerdo con la **Figura 34b**, la utilización de colimadores sobre sustratos de gran tamaño puede provocar el crecimiento de películas delgadas con heterogeneidades tanto en el espesor de la película como en la inclinación de las nanoestructuras formadas. Así, el espesor de la película es mayor en la zona del sustrato que se encuentra cercana a la abertura del colimador. Por otro lado, las nanoestructuras crecidas en la región del sustrato cercana al exterior de colimador poseen una menor inclinación, debido a que en esta zona el colimador es menos efectivo y pueden llegar al sustrato partículas con distintas distribuciones angulares de llegada. En el caso de la región del sustrato bajo la zona interior del colimador, al ser más efectiva la función de éste, las partículas que llegan al sustrato poseen una distribución angular de llegada muy bien definida produciendo estructuras columnares más inclinadas y bien definidas. Sin embargo, la cantidad de partículas que acceden a esta región es mucho menor que la de las partículas que llegan a la zona cercana a la abertura del colimador, de ahí las diferencias en el espesor.

Este inconveniente puede ser solventado mediante el diseño de una estrategia de deposición combinada para la nanoestructuración de películas delgadas. En particular, en este trabajo proponemos la combinación de colimadores junto con un sistema de movimiento lineal de sustrato de tipo *Roll to Roll* o similar (**Figura 35**). Este sistema permitiría depositar sobre grandes superficies que se mueven bajo el colimador de forma continua, evitando además problemas de heterogeneidades en el espesor de las películas depositadas. Por limitaciones de espacio, debido a que es necesario utilizar un reactor de tipo semi-industrial, en este trabajo no hemos podido implementar esta metodología para probar su eficacia, aunque hayamos realizado una prueba de concepto mediante el uso de colimadores de gran tamaño.



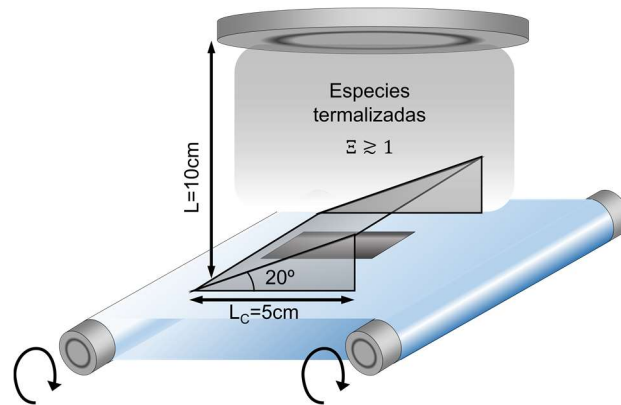


Figura 35. Propuesta de escalado de la configuración de ángulo oblicuo a través de la combinación de colimadores con un sistema de movimiento continuo para los sustratos de tipo «roll to roll».

Finalmente, en este artículo se ha demostrado la viabilidad de utilizar colimadores para la obtención de películas delgadas nanoestructuradas porosas. La utilización de este tipo de dispositivos favorece el crecimiento de películas con una nanoestructura columnar bien definida, incluso bajo condiciones «desfavorables» para este fin, como son una alta presión o una configuración de deposición clásica para la que blanco y sustrato sean paralelos. Asimismo, teniendo presente los distintos condicionantes del proceso, se ha propuesto una metodología para la deposición de películas nanoestructuradas sobre grandes superficies consistente en la combinación de un colimador con un sistema de movimiento lineal continuo para los sustratos de tipo *roll to roll* o similar.



## Capítulo 4: Conclusiones

Dentro de un contexto puramente conceptual, esta tesis doctoral ha perseguido la obtención de principios generales que describan la deposición de películas delgadas nanocolumnares porosas. Así, los trabajos que se han incluido han permitido establecer una serie de principios generales que permiten controlar de forma precisa la morfología, porosidad y composición química de capas nanoestructuradas crecidas mediante pulverización catódica reactiva en configuración de ángulo oblicuo. Estos principios generales proporcionan un marco conceptual que permite ajustar de manera sistemática las condiciones de crecimiento de las capas en función de sus características finales, independientemente del tipo de reactor y otras condiciones de trabajo. Así, hemos crecido capas y multicapas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_x$  con morfología y porosidad controladas como elementos ópticos activos y pasivos.

En esta tesis doctoral se ha seguido un análisis combinado del crecimiento de las películas delgadas mediante experimentos de tipo fundamental y estudios pormenorizados de procesos atomísticos tanto en fase gaseosa (plasma) como en superficie. Además, como aplicación de estos principios, hemos obtenido diferentes resultados particulares que, atendiendo a los bloques en los que se ha organizado la exposición de resultados en el **Capítulo 3**, pueden describirse en los términos siguientes:

1. Bloque temático: Control microestructural

- Se ha identificado y estudiado el origen de los fenómenos de *propagación microestructural* que surgen durante el apilamiento de películas delgadas — densas o porosas— sobre otras películas porosas. Se ha puesto de manifiesto que los poros que aparecen entre las nanocolumnas del sustrato generan discontinuidades en las interfaces que dan lugar a la formación de fisuras y oquedades en la película, en un proceso que se va amplificando a medida que aumenta el número de películas apiladas en estructuras multicapas.
- Se ha demostrado que los fenómenos de *propagación microestructural* se pueden evitar mediante la utilización de una *capa de acomodación* que disminuye sustancialmente la rugosidad de la película porosa y, por ende, mitiga la formación de fisuras en la nueva capa depositada. Se ha demostrado que el espesor de la capa de acomodación debe ser de aproximadamente el 25% del espesor de la película porosa.
- Se ha desarrollado una estrategia de crecimiento de estructuras multicapas que minimiza los fenómenos de *propagación microestructural*. Esta metodología implica estimular la migración de átomos superficiales mediante el bombardeo con iones de alta energía durante el crecimiento de la *capa de acomodación*.
- Se ha validado esta estrategia mediante la fabricación de estructuras multicapas formadas por capas de  $\text{TiO}_2$  densas depositadas sobre capas de  $\text{SiO}_2$  porosas, incorporando una capa de acomodación de  $\text{SiO}_2$  entre ambas. Las multicapas obtenidas han resultado herméticas frente a la adsorción de agua ambiental lo

que, en consecuencia, posibilita su uso como elemento óptico activo en condiciones climáticas variables.

- Se ha desarrollado un modelo que explica cómo afecta la rugosidad del sustrato a la nanoestructura de películas delgadas de SiO<sub>2</sub> crecidas mediante pulverización catódica reactiva en la configuración de ángulo oblicuo. Utilizando sustratos con patrones superficiales definidos se ha determinado que parámetros clave como la longitud de correlación y la rugosidad de la película controlan la evolución microestructural con el espesor. Se han formulado tres etapas en el crecimiento, cada una caracterizada por grado diferente de control de la microestructura de la capa por las características del sustrato, así como un espesor crítico denominado *espesor del olvido* ( $\Delta_0$ ) por encima del cual, la capa crecida deja de reproducir la topografía superficial del sustrato.

## 2. Bloque temático: Control químico

- Se ha demostrado que durante la deposición de películas delgadas de SiO<sub>x</sub> mediante pulverización catódica reactiva se puede controlar su composición de forma muy eficaz modificando el ángulo de rotación del sustrato con respecto a la dirección de llegada de las partículas y la cantidad de gas reactivo introducido en el reactor durante la deposición.
- Las condiciones de trabajo necesarias para este control se han formalizado mediante una expresión matemática que permite predecir la estequiometría de los recubrimientos en función de parámetros experimentales como la presión de trabajo, cantidad de gas reactivo, distancia entre blanco y sustrato y ángulo de rotación de este.
- Se ha propuesto una estrategia experimental para controlar para la distribución 2D de la composición en películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre un sustrato con un patrón topográfico en forma de surcos. La técnica desarrollada resulta de una combinación de la nanoestructuración de superficies mediante láser y la deposición de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva en la geometría de ángulo oblicuo.
- Se ha desarrollado una estrategia en un solo paso para el crecimiento de películas delgadas con composición SiO<sub>x</sub> con estequiometría y nanoestructura controladas *a la carta* que proporciona grados de libertad adicionales para el control de las propiedades ópticas.
- Esta capacidad de control óptico se ha utilizado para la fabricación de estructuras multicapas fotónicas 1D formadas por el apilamiento de capas de SiO<sub>x</sub> y SiO<sub>2</sub> con distintas morfologías y composición química. Las estructuras fotónicas porosas resultantes han demostrado una gran eficacia como elementos ópticos activos

utilizados como sensores optofluídicos que, operando en el infrarrojo cercano, resultan de gran utilidad para el análisis de líquidos y disoluciones.

### 3. Bloque temático: Escalado industrial de la nanoestructuración mediante pulverización catódica.

- Se ha demostrado la gran versatilidad que ofrece el uso de colimadores para la obtención de películas delgadas porosas nanocolumnares bajo condiciones «a priori» desfavorables para el desarrollo de tales nanoestructuras, como son una alta presión o una configuración de deposición clásica para la que blanco y sustrato sean paralelos.
- Utilizando colimadores en forma de cuña se ha demostrado la posibilidad de seleccionar partículas con una determinada direccionalidad a su llegada al sustrato incluso en la configuración clásica, produciendo crecimientos nanocolumnares porosos.
- Se ha propuesto una metodología para la deposición de películas nanoestructuradas sobre grandes superficies consistente en la combinación de un colimador con un sistema de movimiento lineal continuo para los sustratos de tipo *roll to roll* o similar.

## Capítulo 5: Bibliografía

1. Barranco, A., Borrás, A., González-Elipé, A. R. & Palmero, A. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. *Prog. Mater. Sci.* **76**, 59–153 (2016).
2. Martin, P. *Handbook of deposition technologies for films and coatings : science, applications and technology*. *Journal of Chemical Information and Modeling* (2010). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
3. Wasa, K. & Hayakawa, S. *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications*. *Handbook of Sputter Deposition Technology* (1992).
4. Suzuki, M. Practical applications of thin films nanostructured by shadowing growth. *J. Nanophotonics* (2013). doi:10.1117/1.JNP.7.073598
5. Frey, H. & Khan, H. R. *Handbook of Thin-Film Technology*. *Handbook of Thin-Film Technology* (2015). doi:10.1007/978-3-642-05430-3
6. Ohring, M. *The Materials Science of Thin Films*. *The Materials Science of Thin Films* (2013). doi:10.1016/C2009-0-22199-4
7. L. B. Freund, S. S. *Thin Film Materials: Stress , Defect Formation and Surface Evolution*. *Evolution* (2003).
8. Zhang, S. *Nanostructured thin films and coatings: Mechanical properties*. *Nanostructured Thin Films and Coatings: Mechanical Properties* (2010). doi:10.1201/b11764
9. Pelliccione, M. & Lu, T. M. *Evolution of thin film morphology : modeling and simulations*. *Springer series in materials science v. 108* (2008). doi:10.1007/978-0-387-75109-2
10. Taschuk, M. T., Hawkeye, M. M. & Brett, M. J. Glancing Angle Deposition. in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (2010). doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00013-2
11. Albella Martín, J. M. *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. *Consejo de Investigaciones Científicas* (2003).
12. Sree Harsha, K. S. *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*. *Principles of Vapor Deposition of Thin Films* (2006). doi:10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1
13. Thornton, J. A. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons. *J. Vac. Sci. Technol.* (1978). doi:10.1116/1.569448
14. Lieberman, M. A. & Lichtenberg, A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition*. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition* (2005). doi:10.1002/0471724254
15. Rodil, S. E., Olaya, J. J., Muhl, S., Bhushan, B. & Wei, G. The influence of the magnetic field configuration on plasma parameters and microstructure of niobium nitride films. *Surf. Coatings Technol.* (2007). doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.120



16. Savvides, N. Unbalanced magnetron ion-assisted deposition and property modification of thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (1986). doi:10.1116/1.573869
17. Kelly, P. J. & Arnell, R. D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum* (2000). doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X
18. Bishop, C. A. *Reactive Sputter Deposition. Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils* (2012). doi:10.1016/b978-1-4377-7867-0.00022-2
19. Seshan, K. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. Microelectronics Journal* (2002). doi:10.1016/S0026-2692(99)00122-6
20. Alvarez, R. *et al.* On the deposition rates of magnetron sputtered thin films at oblique angles. *Plasma Process. Polym.* **11**, 571–576 (2014).
21. Alvarez, R. *et al.* Growth regimes of porous gold thin films deposited by magnetron sputtering at oblique incidence: from compact to columnar microstructures. *Nanotechnology* **24**, 045604 (2013).
22. Garcia-Valenzuela, A. *et al.* Stoichiometric Control of SiO<sub>x</sub> Thin Films Grown by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles. *Plasma Process. Polym.* **13**, (2016).
23. Garcia-Valenzuela, A. *et al.* Growth of nanocolumnar porous TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering using particle collimators. *Surf. Coatings Technol.* **343**, (2018).
24. Safi, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surf. Coatings Technol.* **127**, 203–218 (2000).
25. van Hattum, E. D., Palmero, A., Arnoldbik, W. M., Rudolph, H. & Habraken, F. H. P. M. Distinct processes in radio-frequency reactive magnetron plasma sputter deposition of silicon suboxide films. *J. Appl. Phys.* **102**, 124505 (2007).
26. Hoskins, B. D. & Strukov, D. B. Maximizing stoichiometry control in reactive sputter deposition of TiO<sub>2</sub>. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2017). doi:10.1116/1.4974140
27. Van Hattum, E. D. *RF Reactive Magnetron Sputter Deposition of Silicon Sub-Oxides.* (2007).
28. Quynh, L. M. *et al.* Optical and electrical responses of magnetron-sputtered amorphous Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films annealed at low temperature. *Phys. B Condens. Matter* (2018). doi:10.1016/j.physb.2017.05.024
29. Vega Macotella, L. G., Torchynska, T., Khomenkova, L. & Gorbilleau, F. Light emission and structure of Nd-doped Si-rich-HfO<sub>2</sub> films prepared by magnetron sputtering in different atmospheres. *Mater. Chem. Phys.* (2019). doi:10.1016/j.matchemphys.2019.03.007
30. Alvarez, R. *et al.* High-Rate Deposition of Stoichiometric Compounds by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles. *Plasma Process. Polym.* 1–5 (2016).

- doi:10.1002/ppap.201600019
31. Swann, S. Magnetron sputtering Phys Techno. *Phys. Technol.* (1988). doi:0305-4624/19/2/304
  32. Alvarez, R. *et al.* High-Rate Deposition of Stoichiometric Compounds by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles. *Plasma Process. Polym.* **13**, (2016).
  33. Nyberg, T., Nender, C., Högberg, H. & Berg, S. The influence of the deposition angle on the composition of reactively sputtered thin films. *Surf. Coatings Technol.* (1997). doi:10.1016/S0257-8972(97)00340-X
  34. Alvarez, R. Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49**, 45303 (2016).
  35. Tanto, B., Ten Eyck, G. & Lu, T. M. A model for column angle evolution during oblique angle deposition. *J. Appl. Phys.* (2010). doi:10.1063/1.3465296
  36. Poxson, D. J. *et al.* High-performance antireflection coatings utilizing nanoporous layers. *MRS Bull.* (2011). doi:10.1557/mrs.2011.110
  37. Alvarez, R. Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **00**, 1–10 (2015).
  38. Grüner, C., Liedtke, S., Bauer, J., Mayr, S. G. & Rauschenbach, B. Morphology of Thin Films Formed by Oblique Physical Vapor Deposition. *ACS Appl. Nano Mater.* (2018). doi:10.1021/acsanm.8b00124
  39. Thornton, J. The microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A* (1986). doi:10.1116/1.573628
  40. McGuire, G. E. SEMICONDUCTOR MATERIALS AND PROCESS TECHNOLOGY HANDBOOK: For Very Large Scale Integration (VLSI) and Ultra Large Scale Integration (ULSI). in *Electronics Reliability and Measurement Technology* (2016). doi:10.1016/b978-0-8155-1171-7.50019-6
  41. Alvarez, R. *et al.* Growth of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering and PECVD by the incorporation of non-directional deposition fluxes. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* (2013). doi:10.1002/pssa.201228656
  42. Alvarez, R. *et al.* On the microstructure of thin films grown by an isotropically directed deposition flux. *J. Appl. Phys.* (2010). doi:10.1063/1.3483242
  43. Wu, Y. *et al.* Fabrication of Microstructured thermoelectric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films by seed layer assisted electrodeposition. *Mater. Sci. Semicond. Process.* (2016). doi:10.1016/j.mssp.2016.01.014
  44. Huang, J. *et al.* Seed-layer-free growth of ultra-thin Ag transparent conductive films imparts flexibility to polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2018). doi:10.1016/j.solmat.2018.04.002
  45. Patzig, C., Karabacak, T., Fuhrmann, B. & Rauschenbach, B. Glancing angle sputter deposited nanostructures on rotating substrates: Experiments and

- simulations. *J. Appl. Phys.* (2008). doi:10.1063/1.3018145
46. Messier, R., Venugopal, V. C. & Sunal, P. D. Origin and evolution of sculptured thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2002). doi:10.1116/1.582381
  47. Hawkeye, M. M. & Brett, M. J. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2007). doi:10.1116/1.2764082
  48. Schulz, U., Terry, S. G. & Levi, C. G. Microstructure and texture of EB-PVD TBCs grown under different rotation modes. *Mater. Sci. Eng. A* (2003). doi:10.1016/S0921-5093(03)00470-2
  49. Chen, L., Lu, T. M. & Wang, G. C. Biaxially textured Mo films with diverse morphologies by substrate-flipping rotation. *Nanotechnology* (2011). doi:10.1088/0957-4484/22/50/505701
  50. Womack, G. *et al.* Performance and durability of broadband antireflection coatings for thin film CdTe solar cells. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2017). doi:10.1116/1.4973909
  51. Aspnes, D. E. Optical properties of Thin Films. *Thin Solid Films* **89**, 249–262 (1982).
  52. Wang, M. & Pan, N. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials. *Materials Science and Engineering R: Reports* (2008). doi:10.1016/j.mser.2008.07.001
  53. García-Valenzuela, A. *et al.* Environmentally Tight TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Porous 1D-Photonic Structures. *Adv. Mater. Interfaces* **1801212**, 1801212 (2018).
  54. Joannopoulos, J. J. D., Johnson, S., Winn, J. N. J. & Meade, R. R. D. *Photonic crystals: molding the flow of light.* *Time* (2008). doi:10.1063/1.1586781
  55. Calvo, M. E. *et al.* Porous one dimensional photonic crystals: novel multifunctional materials for environmental and energy applications. *Energy Environ. Sci.* **4**, 4800 (2011).
  56. Heiss, W. *et al.* Epitaxial Bragg mirrors for the mid-infrared and their applications. *Progress in Quantum Electronics* (2001). doi:10.1016/S0079-6727(01)00011-8
  57. Aspnes, D. E. 27 Optical properties of thin films. *Thin Solid Films* (1982). doi:10.1016/0040-6090(82)90590-9
  58. Xi, J. Q. *et al.* Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nat. Photonics* (2007). doi:10.1038/nphoton.2007.26
  59. Schubert, M. F. *et al.* Design of multilayer antireflection coatings made from co-sputtered and low-refractive-index materials by genetic algorithm. *Opt. Express* (2008). doi:10.1364/OE.16.005290

60. Alvarez, R. *et al.* Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49**, (2015).
61. Álvarez, R. *et al.* Morphological evolution of pulsed laser deposited ZrO<sub>2</sub> thin films. *J. Appl. Phys.* (2010). doi:10.1016/j.ssresearch.2015.05.001
62. Vogel, N., Zieleniecki, J. & Köper, I. As flat as it gets: Ultrasmooth surfaces from template-stripping procedures. *Nanoscale* (2012). doi:10.1039/c2nr30434a
63. Chen, W., Chen, K. P., Thoreson, M. D., Kildishev, A. V. & Shalaev, V. M. Ultrathin, ultrasmooth, and low-loss silver films via wetting and annealing. *Appl. Phys. Lett.* (2010). doi:10.1063/1.3514257
64. Lin, Y. W., Huang, J. H., Yu, G. P., Hsiao, C. N. & Chen, F. Z. Influence of ion bombardment on structure and properties of TiZrN thin film. in *Applied Surface Science* (2015). doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.190
65. Welzel, T. & Ellmer, K. Comparison of ion energies and fluxes at the substrate during magnetron sputtering of ZnO: Al for dc and rf discharges. *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2013). doi:10.1088/0022-3727/46/31/315202
66. Ellmer, K. & Welzel, T. Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment. *Journal of Materials Research* (2012). doi:10.1557/jmr.2011.428
67. Oliveira, T. J. & Aarão Reis, F. D. A. Effects of grains' features in surface roughness scaling. *J. Appl. Phys.* (2007). doi:10.1063/1.2710286
68. Karabacak, T. Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects. *J. Nanophotonics* (2011). doi:10.1117/1.3543822
69. Garcia-Valenzuela, A. *et al.* Structural control in porous/compact multilayer systems grown by magnetron sputtering. *Nanotechnology* **28**, (2017).
70. Castro, M., Gago, R., Vázquez, L., Muñoz-García, J. & Cuerno, R. Stress-induced solid flow drives surface nanopatterning of silicon by ion-beam irradiation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* (2012). doi:10.1103/PhysRevB.86.214107
71. Eufinger, K., Poelman, D., Poelman, H., De Gryse, R. & Marin, G. B. Effect of microstructure and crystallinity on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by dc magnetron sputtering. *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2007). doi:10.1088/0022-3727/40/17/033
72. Gil-Rostra, J. *et al.* Electrochromic behavior of W<sub>x</sub>SiyO<sub>z</sub> thin films prepared by reactive magnetron sputtering at normal and glancing angles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2012). doi:10.1021/am2014629
73. Garcia-Garcia, F. J., Yubero, F., Espinós, J. P., González-Elipé, A. R. & Lambert, R. M. Synthesis, characterization and performance of robust poison-resistant ultrathin film yttria stabilized zirconia - Nickel anodes for application in solid electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* (2016). doi:10.1016/j.jpowsour.2016.05.124
74. Heiss, W. *et al.* Epitaxial Bragg mirrors for the mid-infrared and their

- applications. *Progress in Quantum Electronics* (2001). doi:10.1016/S0079-6727(01)00011-8
75. Passoni, L. *et al.* Self-Assembled hierarchical nanostructures for high-efficiency porous photonic crystals. *ACS Nano* (2014). doi:10.1021/nn5037202
76. Keller, J. H. & Simmons, R. G. Sputtering Process Model of Deposition Rate. *IBM J. Res. Dev.* (1979). doi:10.1147/rd.231.0024
77. Snyders, R., Dauchot, J. P. & Hecq, M. Synthesis of metal oxide thin films by reactive magnetron sputtering in Ar/O<sub>2</sub> mixtures: An experimental study of the chemical mechanisms. *Plasma Process. Polym.* (2007). doi:10.1002/ppap.200600103
78. Masel, R. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces.* Wiley Interscience. John Wiley & Sons (1996).
79. Kannarpady, G. K. *et al.* Controlled growth of self-organized hexagonal arrays of metallic nanorods using template-assisted glancing angle deposition for superhydrophobic applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2011). doi:10.1021/am200251n
80. Bonse, J., Hohm, S., Kirner, S. V., Rosenfeld, A. & Kruger, J. Laser-Induced Periodic Surface Structures-A Scientific Evergreen. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* (2017). doi:10.1109/JSTQE.2016.2614183
81. Klingsporn, M. *et al.* Resolving the nanostructure of plasma-enhanced chemical vapor deposited nanocrystalline SiO<sub>x</sub> layers for application in solar cells. *J. Appl. Phys.* (2016). doi:10.1063/1.4953566
82. Yoo, S., Kim, J. H. & Kang, B. Characterizing local structure of SiO<sub>x</sub> using confocal  $\mu$ -Raman spectroscopy and its effects on electrochemical property. *Electrochim. Acta* (2016). doi:10.1016/j.electacta.2016.06.154
83. Baranov, E., Khmel, S., Zamchiy, A. & Buyko, M. Structural and optical properties of a-SiO<sub>x</sub>:H thin films deposited by the GJ EBP CVD method. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* (2016). doi:10.1002/pssa.201532959
84. Ivanda, M., Clasen, R., Hornfeck, M. & Kiefer, W. Raman spectroscopy on SiO<sub>2</sub> glasses sintered from nanosized particles. in *Journal of Non-Crystalline Solids* (2003). doi:10.1016/S0022-3093(03)00172-8
85. Massad-Ivanir, N. *et al.* Porous Silicon-Based Biosensors: Towards Real-Time Optical Detection of Target Bacteria in the Food Industry. *Sci. Rep.* (2016). doi:10.1038/srep38099
86. Rostova, E., Adiba, C. Ben, Dietler, G. & Sekatskii, S. K. Kinetics of antibody binding to membranes of living bacteria measured by a photonic crystal-based biosensor. *Biosensors* (2016). doi:10.3390/bios6040052
87. Fan, X. & White, I. M. Optofluidic microsystems for chemical and biological analysis. *Nature Photonics* (2011). doi:10.1038/nphoton.2011.206
88. Oliva-Ramirez, M., Barranco, A., Löffler, M., Yubero, F. & González-Elipe, A. R.

- Optofluidic Modulation of Self-Associated Nanostructural Units Forming Planar Bragg Microcavities. *ACS Nano* **10**, 1256–1264 (2016).
89. Bañuls, M. J., Puchades, R. & Maquieira, Á. Chemical surface modifications for the development of silicon-based label-free integrated optical (IO) biosensors: A review. *Analytica Chimica Acta* (2013). doi:10.1016/j.aca.2013.01.025
  90. Luna López, J. A. *et al.* Optical and Compositional Properties of SiO<sub>x</sub> Films Deposited by HFCVD: Effect of the Hydrogen Flow. *J. Electron. Mater.* (2017). doi:10.1007/s11664-016-5271-1
  91. Barranco, a. *et al.* Chemical stability of Si<sup>n+</sup> species in SiO<sub>x</sub> (x<2) thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **19**, 136 (2001).
  92. Khardani, M., Bouaïcha, M. & Bessaïs, B. Bruggeman effective medium approach for modelling optical properties of porous silicon: Comparison with experiment. in *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* (2007). doi:10.1002/pssc.200674420

Capítulo 6 (artículo 1):

Structural control in porous/compact  
multilayer systems grown by magnetron  
sputtering





# Structural control in porous/compact multilayer systems grown by magnetron sputtering

A Garcia-Valenzuela<sup>1</sup>, C Lopez-Santos<sup>1</sup>, R Alvarez<sup>1,2,4</sup>, V Rico<sup>1</sup>, J Cotrino<sup>1,3</sup>, A R Gonzalez-Elipe<sup>1</sup> and A Palmero<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US), Americo Vespucio, 49. E-41092 Seville, Spain

<sup>2</sup>Departamento de Física Aplicada I, Universidad de Sevilla, Virgen de África, 7. E-41011 Seville, Spain

<sup>3</sup>Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla, Avda. Reina Mercedes s/n. E-41012 Seville, Spain

E-mail: [rafael.alvarez@icmse.csic.es](mailto:rafael.alvarez@icmse.csic.es) and [alberto.palmero@csic.es](mailto:alberto.palmero@csic.es)

## Abstract

In this work we analyze a phenomenon that takes place when growing magnetron sputtered porous/compact multilayer systems by alternating the oblique angle and the classical configuration geometries. We show that the compact layers develop numerous fissures rooted in the porous structures of the film below, in a phenomenon that amplifies when increasing the number of stacked layers. We demonstrate that these fissures emerge during growth due to the high roughness of the porous layers and the coarsening of a discontinuous interfacial region. To minimize this phenomenon, we have grown thin interlayers between porous and compact films under the impingement of energetic plasma ions, responsible for smoothing out the interfaces and inhibiting the formation of structural fissures. This method has been tested in practical situations for compact TiO<sub>2</sub>/porous SiO<sub>2</sub> multilayer systems, although it can be extrapolated to other materials and conditions.

## 1. Introduction

Physical vapor deposition at oblique angles (OAD) is well known for promoting the growth of porous thin films with unique morphological features, e.g. high specific surface [1, 2], tunable density [3, 4] or high pore connectivity [5, 6]. These features make these films ideal candidates for applications in optical devices (due to their higher transparency [7]), plasmonics [8], electrical anisotropy [9], sensors [10, 11], electrodes for solar cells [12] or biomedicine [13], among others. From a microstructural point of view, these films are formed by numerous well-separated tilted nanocolumnar

structures that originate due to the oblique incidence of deposition species on a substrate, i.e. under conditions that enhance surface shadowing mechanisms during growth [14, 15]. Even though the OAD geometry has been known since the beginning of the 20th century [14], only recently has it been systematically explored by plasma-assisted magnetron sputtering (MS), widening its possibilities [14, 16–18]. Relevant controllable quantities in this case are the tilt angle of the substrate with respect to the target [19] and the plasma gas pressure [20], both of them determining the momentum distribution and angle of incidence of the deposition species on the substrate. In fact, it is known that only at low pressures and for tilt angles of the substrate above  $\approx 70^\circ$ , a nanocolumnar microstructure may develop [19].

In all the aforementioned applications, the existence of a high void volume associated to the numerous pores open to the surface is essential for the good performance of OAD thin films. Yet, this type of porosity might introduce undesired collateral effects in multilayer systems, e.g., in photonic crystals or Bragg reflectors, where a strict periodicity between layers and sharp interfaces are required [5, 21]. In this case, the large intercolumnar voids that characterize these films render a relatively high surface roughness [22], that might incidentally affect the growth of any layer on top and, hence, the morphology and nanostructure of the whole multilayer system. In the literature, most strategies devoted to smooth out rough surfaces rely either on a post-processing treatment of the material [23, 24] or the impingement of energetic species, namely ions, during the growth of the film [25–27]. While the former is not recommended for the synthesis of multilayer stacks (it is much more efficient if the deposition takes place in one single run), the latter is well-known for promoting sputtering and mass transport processes that flatten the film surface [28]. Yet, ions may pose some drawbacks such as film densification and the decrease of the film porosity. For instance, in [29], we analyzed the growth of SiO<sub>2</sub> thin films by MS in the classical (non-oblique) configuration finding that, when the impingement rate of energetic negative oxygen ions was increased, the film morphology evolved from one characterized by sponge-like and vertically-aligned patterns to another characterized by an homogeneous and compact microstructure. Moreover, we reported a decrease in porosity of about one order of magnitude between these two situations, which would indeed represent a clear handicap in many applications relying on the porous nature of these films. To our knowledge, no in situ strategies have been yet specifically implemented to smooth out OAD thin films while maintaining most of its porosity, a procedure that would be of great relevance to achieve good structural control in porous multilayer structures.

In this paper, we report a remarkable and undesired phenomenon that takes place when piling up porous and compact films in multilayer stacks grown by MS. In this type of systems, we have found that compact layers develop numerous structural fissures rooted in the intercolumnar voids of the porous layers below. We also demonstrate that this phenomenon amplifies for increasing number of layers, leading to the loss of

structural control over the whole system. In order to inhibit the formation of these fissures, we have developed a simple strategy that relies on the introduction of thin and homogeneous interlayers grown under the impingement of plasma ions between the porous and compact films. Although the results presented in this paper have been primarily tested for porous SiO<sub>2</sub>/compact TiO<sub>2</sub> multilayer systems at low temperatures, i.e. stacked structures that are typically employed to grow one dimensional photonic crystals, we also give some general insights to extrapolate our results to other cases and situations.

## 2. Experimental Setup

Films were deposited in a cylindrical vacuum reactor (base pressure before deposition was below  $5 \times 10^{-4}$  Pa) equipped with two magnetron heads (Gencoa Ltd, Liverpool, UK) with silicon and titanium planar targets (diameter of 76.2 and 3 mm thick) as illustrated in figure 1. Films were deposited onto  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup> planar (100) silicon substrates mounted on a rotatable holder 7 cm and 11.5 cm apart from the silicon and titanium targets, respectively. Same plasma conditions explored in [29] were implemented: a pulsed unipolar power supply (Pinnacle Plus, Advanced Energy®, USA) was employed, operated in a pulsed DC regime at a frequency of 80 KHz and a duty cycle of 40%, maintaining an electromagnetic power of 300 W. A mixture of Ar (purity 99.995%) and O<sub>2</sub> (purity 99.995%) was used for the depositions, with an argon partial pressure of 0.2 Pa. The substrate tilt angle with respect to each target was set at 0° when growing TiO<sub>2</sub> compact layers and 85° for the SiO<sub>2</sub> porous films, respectively. Unless stated otherwise, the oxygen partial pressure to grow the SiO<sub>2</sub> thin films was 0.02 Pa, i.e. same conditions under which we demonstrated that ion impingement from the plasma was not influencing the nanostructural development of the films [29]. For some particular experiments, an energyresolved mass spectrometer (EQP 500, Hiden Analytical Ltd) was also placed at the location of the films to assess the amount of ions from the plasma impinging on the film, as well as their energy. The spectrometer had an orifice with a diameter of 0.05 mm, while the measurements were carried out in the energy range from 0 to 400 eV for TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films.

The surface roughness of the deposited layers was characterized with a Nanotec AFM microscope supplied with a Dulcinea electronics. The microscope was working in tapping mode by using high frequency levers. Au-covered SiN tips (Olympus) with a diameter of 40 nm were used. The resonance frequency of the tip was 20 KHz and the spring constant  $0.09 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . The obtained surface maps were processed by means of the WSxM software [30]. Moreover, field emission scanning electron microscopy pictures were recorded for each film using a Hitachi S4800 microscope at the Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US, Seville, Spain).

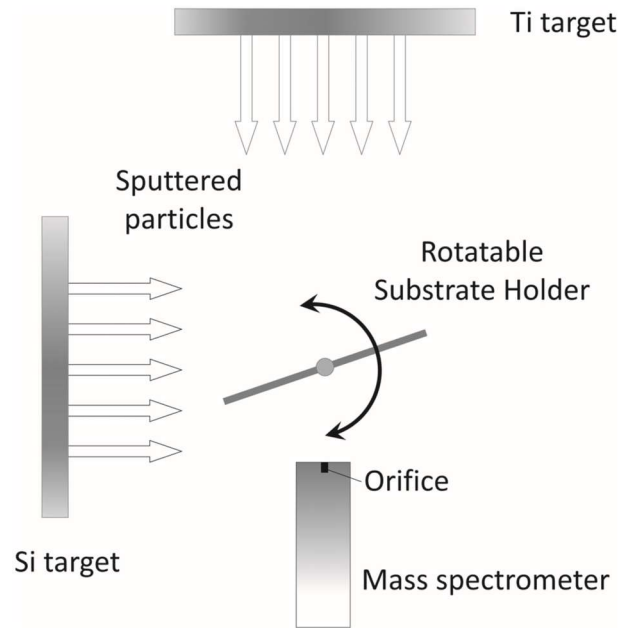


Fig. 1. Experimental setup.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Microstructural propagation phenomenon

Figure 2(a) (left image) depicts a cross-sectional SEM image of a compact  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{TiO}_2$  bilayer (monolayer thickness around  $\sim 300 \text{ nm}$ ), which was grown as a reference system. As expected, both layers show typical compact nanostructures and a rather sharp interface. Figure 2(b) (left image) shows the SEM image of a porous  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{TiO}_2$  bilayer system with similar thickness. Remarkably, and even though the  $\text{TiO}_2$  thin films in both figures were grown under equivalent conditions, the reported images evidence clear morphological differences: while the bilayer structure in figure 2(a) (left) is rather homogeneous, that in figure 2(b) (left) depicts numerous structural fissures. This difference is more evident in figures 2(a)–(b) (right images), which have been obtained after applying a border detection and contrast enhancement software to the images on the left. There, it is apparent the existence of structural fissures in the compact  $\text{TiO}_2$  film that root in the open porous structures of the  $\text{SiO}_2$  layer below. We dub this phenomenon microstructural propagation, an effect representing a serious shortcoming when piling up porous and compact layers in multistack structures. Indeed, a progressive loss of interface planarity and microstructural integrity are evidenced in the SEM micrograph in figure 2(c) (left and right images) corresponding to a porous  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{TiO}_2$  eleven-layers multistack structure.

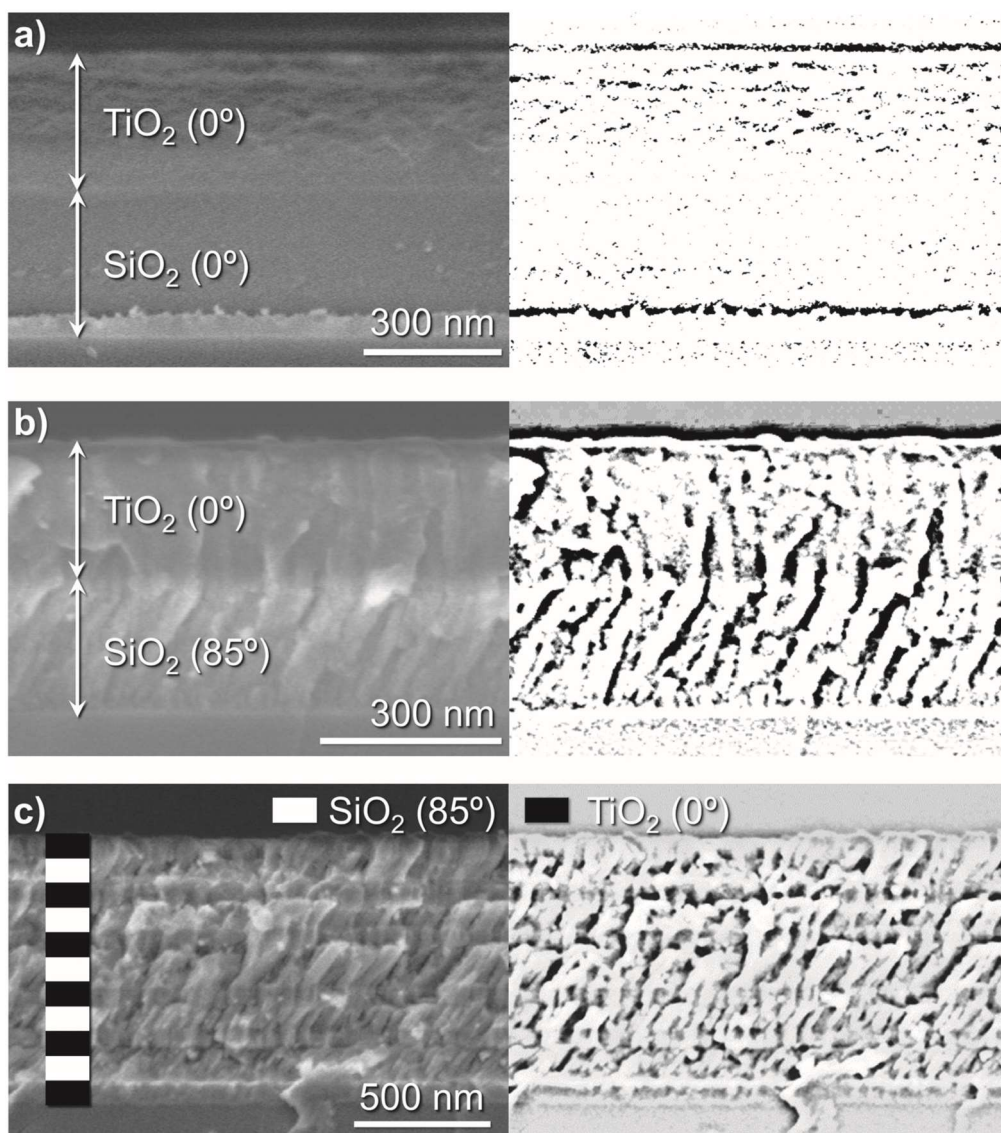


Fig. 2. (Left) Cross-section SEM micrographs of: (a) compact  $\text{SiO}_2$  (~ 300 nm thick)/compact  $\text{TiO}_2$  (~ 300 nm thick) bilayer, (b) porous  $\text{SiO}_2$  (~ 220 nm thick)/compact  $\text{TiO}_2$  (~ 235 nm thick) bilayer, (c) multilayer structure formed by the stacking of porous  $\text{SiO}_2$  (~ 60 nm thick)/compact  $\text{TiO}_2$  (~ 60 nm thick) layers. (Right) Same images after a treatment with a border detection and contrast enhancement software.

### 3.2. Formation of an interfacial accommodation interlayer

To understand the origin of the microstructural propagation phenomenon we analyze the correlation between surface features of the  $\text{SiO}_2$  porous film and the structural fissures in the  $\text{TiO}_2$  compact layer. In figures 3(a), (b) we show the top SEM images of compact and porous  $\text{SiO}_2$  films, respectively. Unlike the highly smooth surface of the compact film in figure 3(a), the surface of the porous layer in figure 3(b) developed numerous mounds associated to the tips of the nanocolumns. In fact, AFM topographic profiles of these films (shown as insets in the images) indicate that the porous layer possesses much higher height variations than the compact one, a result that suggests

that the origin of the structural fissures in  $\text{TiO}_2$  is linked to the existence of large height variations on the surface it grows upon. To prove this connection, we have employed a well-known and tested growth model already presented in [19, 31]. This model considers atomic shadowing as the main nanostructuring mechanism, in agreement with the Thornton's structure zone model [32, 33] that describes the competition between shadowing processes and thermally activated migrations. In figures 4(a) and (b) (left) we present the simulated compact  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{TiO}_2$  and porous  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{TiO}_2$  bilayer structures, which are in good agreement with the experimental images in figures 2(a) and (b). Moreover, the series of snapshots presented in figure 4(a) (right) describing the first stages of growth of the compact  $\text{TiO}_2$  layer onto a compact  $\text{SiO}_2$  layer reveal the formation of a continuous interfacial accommodation layer that rapidly smooths out the underlying patterns and promotes a compact homogeneous growth. Similarly, the set of snapshots in figure 4(b) (right) corresponding the growth of the compact  $\text{TiO}_2$  film onto the porous  $\text{SiO}_2$  layer shows that the deposition does not only occur on top of the nanocolumns but also inside the voids (pores), just below the average surface level. As a result of this partial conformal growth, the interfacial region presents clear discontinuities at the pore entrances. According to these simulations it appears that the coarsening of this discontinuous interfacial region generates numerous compact domains whose borders can be interpreted as structural fissures.

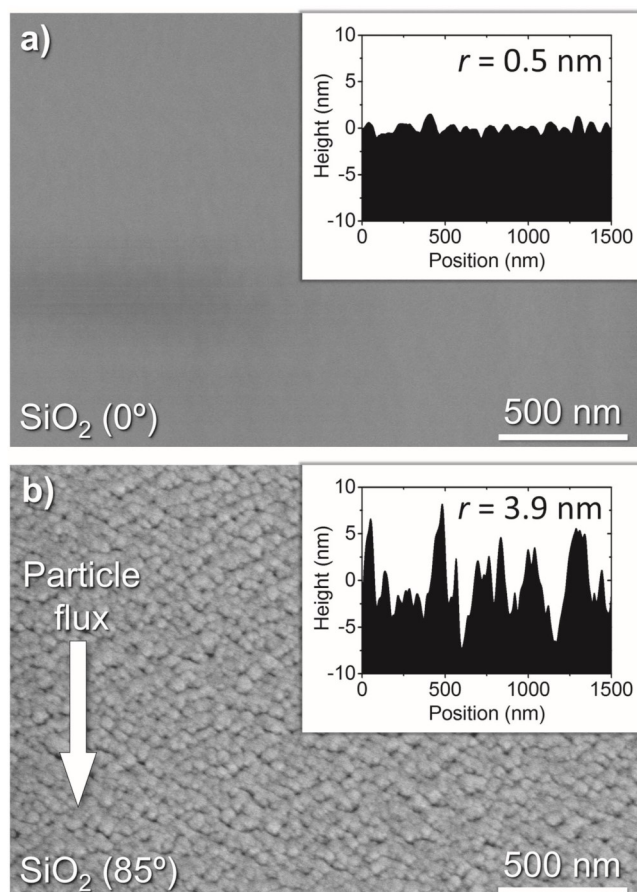


Fig. 3. (a) Top SEM image of a compact SiO<sub>2</sub> thin film. (b) Top SEM image of a porous SiO<sub>2</sub> thin film. Linear topographic profiles as measured by AFM are shown as insets (in case (b), the profile corresponds to the particle flux direction). Roughness of both surfaces is included.

### 3.3. Growth of a continuous accommodation interlayer on porous films

Based on the analysis above, it seems that a requirement to preclude the microstructural propagation phenomenon is the growth of a continuous interfacial region to promote the development of a uniform TiO<sub>2</sub> film on top. From an atomistic point of view, this cannot be accomplished whenever the film nanostructuring is controlled by surface shadowing processes: only by inducing atomic migration phenomena could the isolated domains formed at the entrances of the pores be connected. A first possibility to trigger these processes relies on thermally activated mechanisms (e.g., by heating up the sample during growth [34, 35]). However, the Thornton's structure zone model indicates that the condition  $T_f/T_m > 0.3$  must be fulfilled to ensure the dominance of surface diffusion, where  $T_f$  is the film temperature during growth and  $T_m$  the melting temperature of the deposited material. For TiO<sub>2</sub>, this condition implies  $T_f > 700$  K, a rather high value that would restrain its practical implementation for many applications.

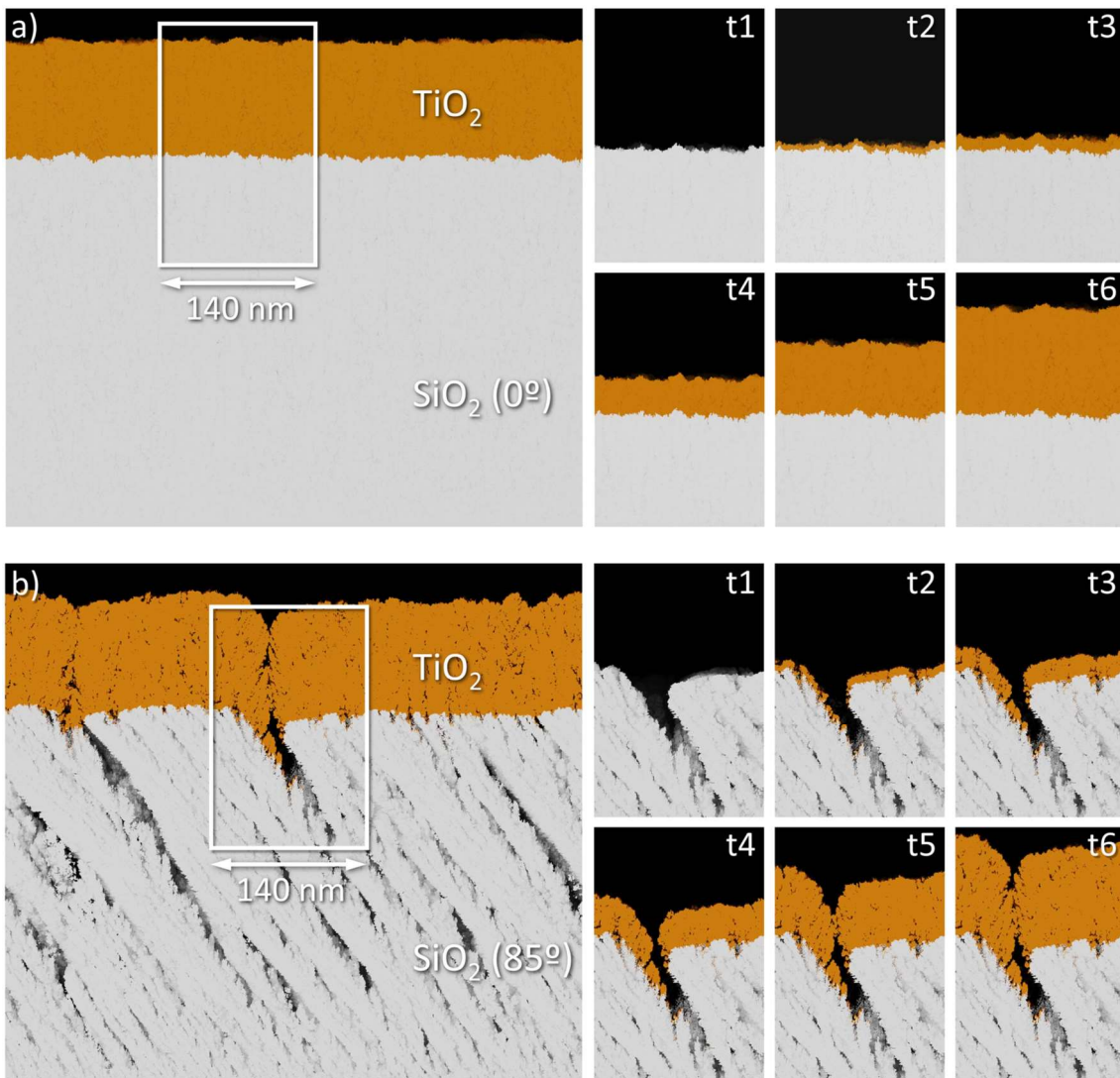


Fig. 4. Simulation of (a) the SiO<sub>2</sub> compact/TiO<sub>2</sub> compact bilayer and (b) the porous SiO<sub>2</sub>/compact TiO<sub>2</sub> bilayer. Right images correspond to snapshots of the first stages of growth of the TiO<sub>2</sub> thin film in either case.

An alternative to thermal activation in our conditions is the introduction of ion-induced mobility processes [25–27]. In fact, under MS conditions, ions from the magnetron plasma might play a critical role provided that they transfer enough energy to the growing film [36–38]. It has been mentioned in the introduction that under non-oblique (classical) conditions and at high oxygen fluxes the growth of SiO<sub>2</sub> thin films by MS is strongly influenced by the impingement of energetic negative oxygen ions. These oxygen ions form at the silicon target surface and are accelerated towards the film with energies in the order of few hundred eVs, without applying any substrate bias [29]. Figure 5 shows the energy spectrum of negative oxygen ions measured by mass spectrometry when growing SiO<sub>2</sub> films in the classical configuration with a high oxygen partial pressure (0.25 Pa, i.e. under conditions where negative ions were reported to effectively densify the film [29]). For comparison purposes, this of structural fissures, suggesting that, effectively, ion-induced figure includes the energy spectrum of the



negative oxygen ions generated when growing a compact TiO<sub>2</sub> thin film. In agreement with [29], a high energy peak at around 300 eV was found in the former case, whereas in the latter no trace of high energy negative oxygen ions was detected (the peaks at lower energies in the two cases correspond to ions at the plasma potential). A hypothesis of the present work is that a thin and compact SiO<sub>2</sub> interlayer can be grown under the impingement of negative oxygen ions on top of the SiO<sub>2</sub> porous surface, and that this interlayer promotes a continuous interfacial region when growing the compact TiO<sub>2</sub> film. Keeping this purpose in mind, we have deposited several compact SiO<sub>2</sub> layers with different thicknesses on top of a porous SiO<sub>2</sub> layer. The cross-sectional images of these films in figures 6(a)–(e) show no trace of structural fissures, suggesting that, effectively, ion-induced atomic mobility processes dominate over surface shadowing mechanisms, leading to the formation of a compact and continuous layer.

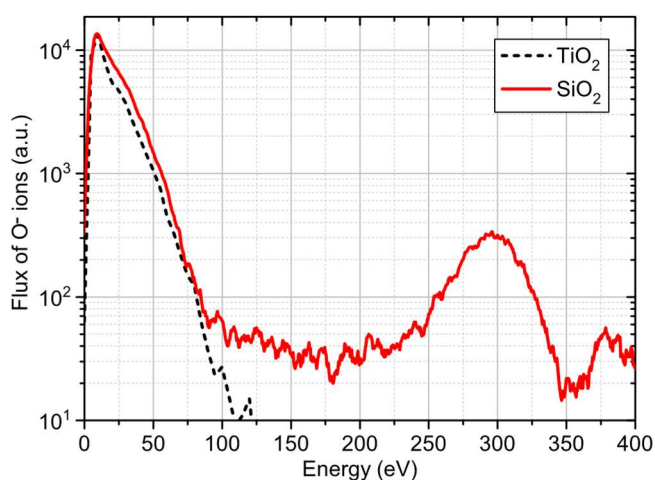


Fig. 5. Energy spectra of the negative oxygen ions when atomic mobility processes dominate over surface shadowing depositing SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in our conditions, as obtained by a mechanisms, leading to the formation of a compact and continuous layer.

### 3.4. Minimizing the microstructural propagation phenomenon among layers

Once established the growth conditions of a continuous SiO<sub>2</sub> layer, the next step is the determination of its minimum thickness to promote the growth of a homogeneous and compact TiO<sub>2</sub> layer on top. For this purpose, we have studied the evolution of the surface roughness of this layer as a function of its thickness. According to the dynamic scaling theory [39–41], the growth of a film can be described by a specific power law of quantities such as surface roughness,  $r$ , correlation length or grain size with the film thickness,  $d$ . Herein, we will characterize the growth by the relation  $r \propto d^\beta$ , where  $\beta$  is the so-called growth exponent [42]. Figure 7 shows the evolution of surface roughness with thickness for a SiO<sub>2</sub> porous layer (solid upper curve) deposited on a flat substrate. From these curves it is possible to derive  $\beta \sim 0.8$ . Figure 7 also shows the evolution of

the surface roughness when a SiO<sub>2</sub> compact layer is deposited on top of a porous film with thickness  $\sim 280$  nm. It appears that when the compact layer thickness increases the surface roughness decreases until reaching a total thickness of 350 nm, a point from which thickness increases again but now according to a different power law characterized by  $\beta \sim 0.6$ . Remarkably, and according to [43], this latter value corresponds to a compact SiO<sub>2</sub> growth, which implies that under negative oxygen ion bombardment an interfacial layer thickness of  $\sim 25\%$  of the porous layer below ( $\sim 70$  nm/280 nm) suffices to recover a compact growth mode.

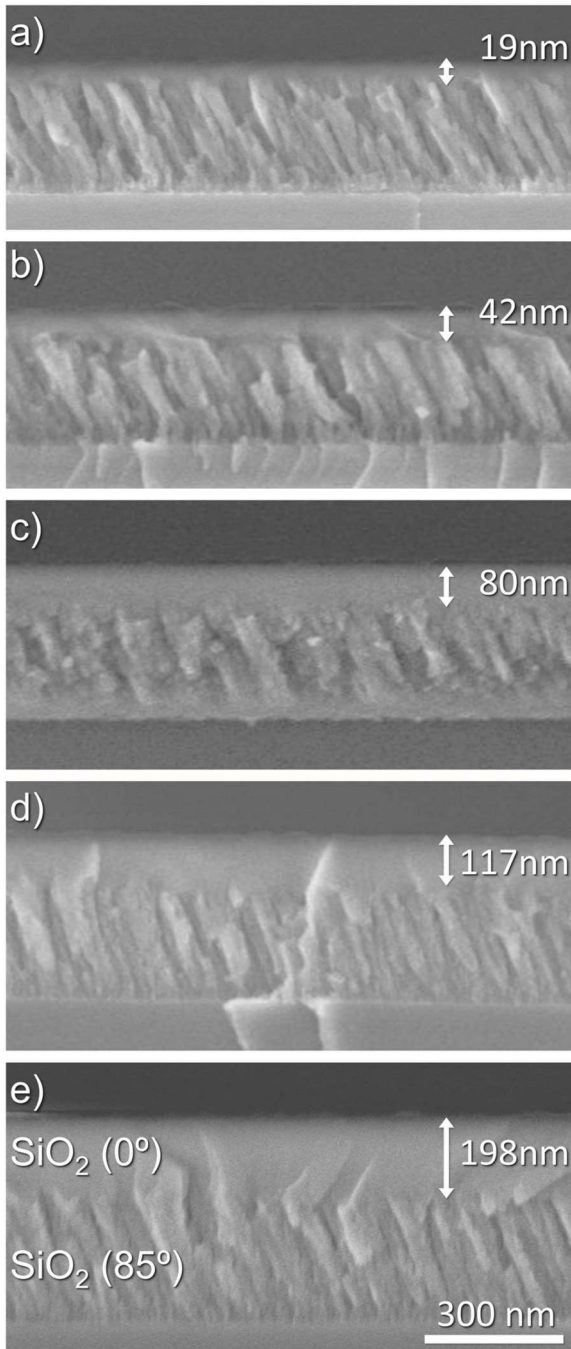


Fig. 6. Cross-sectional SEM images of porous SiO<sub>2</sub> layers with similar thickness along different compact SiO<sub>2</sub> layers on top grown under the impingement of plasma ions.

As a final step in this investigation, we analyze whether the strategy developed above is effective to minimize the microstructural propagation phenomenon. The cross-sectional SEM image in figure 8(a) (left) of a porous  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{TiO}_2$  bilayer with a continuous  $\text{SiO}_2$  interlayer clearly shows the absence of structural fissures. This is quite evident regarding the right column image, obtained after applying a border detection and contrast enhancement software. Finally, and as a final proof for the efficiency of the proposed strategy, in figure 8(b) (left) we show a multilayer structure similar to that depicted in figure 2(c), but growing a  $\sim 30 \text{ nm}$   $\text{SiO}_2$  continuous interlayer on top of each  $\sim 120 \text{ nm}$  porous  $\text{SiO}_2$  structure. There, it is clear that the microstructure of all monolayers is similar and that the structural propagation phenomenon is inhibited, confirming the validity of the proposed strategy.

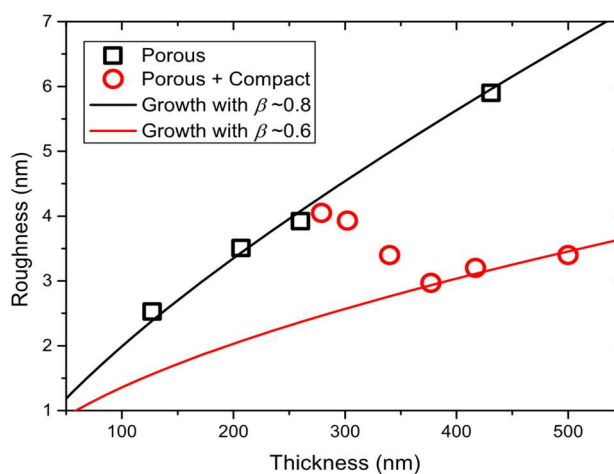


Fig. 7. Surface roughness evolution of porous  $\text{SiO}_2$  layers as a function of thickness. The influence of growing a compact  $\text{SiO}_2$ .

As a final remark, it is noteworthy that the proposed method relies on the growth of homogeneous and thin interlayers between porous and compact films by inducing atomic migration mechanisms. In our case, we have achieved this goal by promoting a relatively high energy ion impingement during the growth of a compact  $\text{SiO}_2$  interlayer. Yet, other approaches could also be possible to achieve the same scope, e.g. heating up the film substrate during growth or electrically biasing the film to attract positive ions. Although we have not attempted these other approaches, they are, in principle, valid and could be implemented depending on the characteristics of the multilayer system.

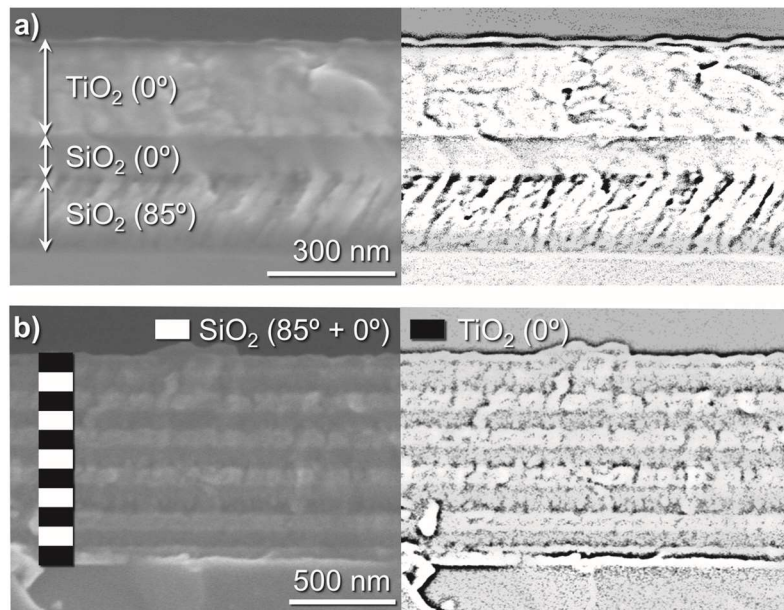


Fig. 8. (Left) Cross-section SEM micrographs of: (a) porous  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{SiO}_2$  interlayer/compact  $\text{TiO}_2$ , (b) multilayer structure formed by the stacking of porous  $\text{SiO}_2$ /compact interlayer  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{TiO}_2$  layers. (Right) Same images after a treatment with a border detection and contrast enhancement software.

#### 4. Conclusions

In this paper we have demonstrated the existence of an undesired effect, dubbed microstructural propagation phenomenon, which appears when porous layers grown at oblique angles are piled up with compact ones in multilayer systems. In these cases, the porous structure seems to promote the appearance of structural fissures throughout the compact films, in a process that becomes amplified when increasing the number of layers. Based on fundamental experiments and the results of a well-tested growth model, we have concluded that this phenomenon is caused by the existence of a discontinuous interfacial region that, upon coarsening, develops into numerous domains, whose borders can be appreciated as structural fissures in the compact layer. In order to minimize the propagation phenomenon, we propose depositing a continuous thin interfacial layer on top of each porous surface, previous to the deposition of the compact film. This strategy has been tested in a practical situation by depositing a periodic multilayer stack with porous  $\text{SiO}_2$ /compact  $\text{TiO}_2$  bilayer structure achieving well-defined periodic interfaces and a good replication of the morphology from the first to the last layer. These results demonstrate the validity of the developed approach to achieve good morphological control on the multilayer structure.

#### Acknowledgments

Authors acknowledge the University of Seville (VPPI-US), the Junta de Andalucía (TEP8067, TEP5283 and P12–2265MO) and the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain (MAT2013-42900-P, MAT2013-40852-R, MAT2016-79866-R, MAT2015-69035-REDC) for financial support.

## 5. References

- [1] Borhani-Haghighi S, Khare C, Trocoli R, Dushina A, Kieschnick M, LaMantia F and Ludwig A 2016 Synthesis of nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by glancing angle deposition for Li-ion battery applications *Nanotechnology* **27** 455402
- [2] Khan S B, Hou M J, Shuang S and Zhang Z J 2017 Morphological influence of  $\text{TiO}_2$  nanostructures (nanozigzag, nanohelics and nanorod) on photocatalytic degradation of organic dyes *Appl. Surf. Sci.* **400** 184–93
- [3] Alvarez R, Garcia-Martin J M, Garcia-Valenzuela A, Macias-Montero M, Ferrer F J, Santiso J, Rico V, Cotrino J, Gonzalez-Elipse A R and Palmero A 2016 Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 045303
- [4] Godinho V, Caballero-Hernandez J, Jamon D, Rojas T C, Schierholz R, Garcia-Lopez J, Ferrer F J and Fernandez A 2013 A new bottom-up methodology to produce silicon layers with a closed porosity nanostructure and reduced refractive index *Nanotechnology* **24** 275604
- [5] Oliva-Ramirez M, Gonzalez-Garcia L, Parra-Barranco J, Yubero F, Barranco A and Gonzalez-Elipse A R 2013 Liquids analysis with optofluidic bragg microcavities *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 6743–50
- [6] Li S, Huang J and Cai L 2011 A porous silicon optical microcavity for sensitive bacteria detection *Nanotechnology* **22** 425502
- [7] Leem J W and Yu J S 2011 Glancing angle deposited ITO films for efficiency enhancement of a-Si:H/ $\mu\text{-Si:H}$  tandem thin film solar cells *Opt. Express* **19** A258–69
- [8] Vitrey A, Alvarez R, Palmero A, González M U and García-Martín J M 2017 Fabrication of black-gold coatings by glancing angle deposition with sputtering Beilstein *J. Nanotechnol.* **8** 434–39
- [9] Pedrosa P, Ferreira A, Cote J-M, Martin N, Arab M, Yazdi P, Lanceros-Mendez S and Vaz F 2017 Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films *Appl. Surf. Sci.* **420** 681–90
- [10] Lee K, Shim Y S, Song Y G, Han S D, Lee Y S and Kang C Y 2017 Highly sensitive sensors based on metal-oxide nanocolumns for fire detection *Sensors* **17** 303
- [11] Ollitrault J, Martin N, Rauch J Y, Sanchez J B and Berger F 2015 Improvement of ozone detection with GLAD  $\text{WO}_3$  films *Mater. Lett.* **155** 1–3
- [12] Liu Y, Zhao Y, Feng Y, Shen J S, Liang X Y, Huang J, Min J H, Wang L J and Shi W M 2016 The influence of incident angle on physical properties of a novel back contact prepared by oblique angle deposition *Appl. Surf. Sci.* **363** 252–8
- [13] Izquierdo-Barba I, García-Martín J M, Alvarez R, Palmero A, Esteban J, Pérez-Jorge C, Arcos D and Vallet-Regí M 2015 Nanocolumnar coatings with selective behavior towards osteoblast and *Staphylococcus aureus* proliferation *Acta Biomater.* **15** 20–8
- [14] Barranco A, Borrás A, Gonzalez-Elipse A R and Palmero A 2016 Perspectives on oblique angle deposition of thin films: from fundamentals to devices *Prog. Mater. Sci.* **76** 59–
- [15] Alvarez R, Lopez-Santos C, Parra-Barranco J, Rico V, Barranco A, Cotrino J, Gonzalez-Elipse A R and Palmero A 2014 Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: beyond the tangent rule *J. Vac. Sci. Technol. B* **32** 041802
- [16] El Beainou R, Martin N, Potin V, Pedrosa P, Yazdi M A P and Billard A 2017 Correlation between structure and electrical resistivity of W–Cu thin films prepared by GLAD cosputtering *Surf. Coat. Technol.* **313** 1–7

- [17] Sarkar S and Pradhan S K 2014 Tailoring of optical and wetting properties of sputter deposited silica thin films by glancing angle deposition *Appl. Surf. Sci.* [290 509–13](#)
- [18] Dick B, Brett M J and Smy T 2003 Controlled growth of periodic pillars by glancing angle deposition *J. Vac. Sci. Technol. B* [21 23](#)
- [19] Alvarez R, Garcia-Martin J M, Macias-Montero M, Gonzalez-Garcia L, Gonzalez J C, Rico V, Perlich J, Cotrino J, González-Elipe A R and Palmero A 2013 Growth regimes of porous gold thin films deposited by magnetron sputtering at oblique incidence: from compact to columnar microstructures *Nanotechnology* [24 045604](#)
- [20] Palmero A, Rudolph H and Habraken F H P M 2006 Study of the gas rarefaction phenomenon in a magnetron sputtering system *Thin Solid Films* [515 631–35](#)
- [21] Galisteo-Lopez J F, Ibisate M, Sapienza R, Froufe-Perez L S, Blanco A and Lopez C 2011 Self-assembled photonic structures *Adv. Mater.* [23 30–69](#)
- [22] Potocnik J, Nenadovic M, Bundaleski N, Popovic M and Rakocevic Z 2016 Effect of thickness on optical properties of nickel vertical posts deposited by GLAD technique *Opt. Mater.* [62 146–51](#)
- [23] Chen X S, Xu Z Y, Wu K J, Zhang S N, Li H W, Meng Y C, Wang Z W, Li L Q and Ma X M 2016 Facile peeling method as a post-remedy strategy for producing an ultrasmooth selfassembled monolayer for high-performance organic transistors *Langmuir* [32 9492–500](#)
- [24] Sauerbrey M et al 2016 Ultrasmooth Ru(0001) films as templates for ceria nanoarchitectures *Cryst. Growth Des.* [16 4216–24](#)
- [25] Alvarez R, Palmero A, Prieto-López L O, Yubero F, Cotrino J, de la Cruz W, Rudolph H, Habraken F H P M and Gonzalez-Elipe A R 2010 Morphological evolution of pulsed laser deposited  $ZrO_2/ZrO_2$  thin films *J. Appl. Phys.* [107 054311](#) Vogel N, Zieleniecki J and Koper I 2012 As flat as it gets: ultrasmooth surfaces from template-stripping procedures *Nanoscale* [4 3820–32](#)
- [26] Vogel N, Zieleniecki J and Koper I 2012 As flat as it gets: ultrasmooth surfaces from template-stripping procedures *Nanoscale* [4 3820–32](#)
- [27] Chen W, Chen K P, Thoreson M D, Kildishev A V and Shalaev V M 2010 Ultrathin, ultrasmooth, and low-loss silver films via wetting and annealing *Appl. Phys. Lett.* [97 211107](#)
- [28] Mayr S G, Moske M, Samwer K, Taylor M E and Atwater H A 1999 The role of particle energy and pulsed particle flux in physical vapor deposition and pulsed-laser deposition *Appl. Phys. Lett.* [75 4091–3](#)
- [29] Macias-Montero M, Garcia-Garcia F J, Alvarez R, Gil-Rostra J, Gonzalez J C, Cotrino J, Gonzalez-Elipe A R and Palmero A 2012 Influence of plasma-generated negative oxygen ion impingement on magnetron sputtered amorphous  $SiO_2$  thin films during growth at low temperatures *J. Appl. Phys.* [111 054312](#)
- [30] Horcas I, Fernandez R, Gomez-Rodriguez J M, Colchero J, Gomez-Herrero J and Baro A M 2007 WSxM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology *Rev. Sci. Instrum.* [78 013705](#)
- [31] Alvarez R, Romero-Gomez P, Gil-Rostra J, Cotrino J, Yubero F, Palmero A and Gonzalez-Elipe A R 2010 On the microstructure of thin films grown by an isotropically directed deposition flux *J. Appl. Phys.* [108 064316](#)
- [32] Thornton J A 1974 Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings *J. Vac. Sci. Technol.* [11 666](#)
- [33] Thornton J A 1975 Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings *J. Vac. Sci. Technol.* [12 830](#)
- [34] Deniz D and Lad R J 2011 Temperature threshold for nanorod structuring of metal and oxide films grown by glancing angle deposition *J. Vac. Sci. Technol. A* [29 011020](#)
- [35] Nandi R and Major S S 2017 The mechanism of growth of ZnO nanorods by reactive sputtering *Appl. Surf. Sci.* [399 305–12](#)
- [36] Lin Y W, Huang J H, Yu G P, Hsiao C N and Chen F Z 2015 Influence of ion bombardment on structure and properties of TiZrN thin film *Appl. Surf. Sci.* [354 155–60](#)
- [37] Welzel T and Ellmer K 2013 Comparison of ion energies and fluxes at the substrate during magnetron sputtering of ZnO: Al for dc and rf discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* [46 315202](#)

- [38] Ellmer K and Welzel T 2012 Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: role of energetic particle (ion) bombardment J. Mater. Res. [27 765–79](#)
- [39] Pelliccione M and Lu T-M 2008 Evolution of Thin Film Morphology: Modeling and Simulations (Springer Series: Materials Science vol 108) (Berlin: Springer)
- [40] Barabási A L and Stanley H E 1995 Fractal Concepts in Surface Growth (Cambridge: Cambridge University Press)
- [41] Oliveira T J and Reis F D A A 2007 Effects of grains' features in surface roughness scaling J. Appl. Phys. [101 063507](#)
- [41] Karabacak T 2011 Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects J. Nanophotonics [5 052501](#)
- [42] Elsholz F, Schöll E, Scharfenorth C, Seewald G, Eichler H J and Rosenfeld A 2005 Roughness evolution in thin-film growth of SiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> J. Appl. Phys. [98103516](#)





Capítulo 7 (artículo 2):

Growth of nanocolumnar thin films on  
patterned substrates at oblique angles



## Growth of nanocolumnar thin films on patterned substrates at oblique angles

Aurelio Garcia-Valenzuela<sup>1</sup> | Sandra Muñoz-Piña<sup>2</sup> | German Alcalá<sup>2</sup> | Rafael Alvarez<sup>1,3</sup> | Bertrand Lacroix<sup>4,5</sup> | Antonio J. Santos<sup>4,5</sup> | Jesus Cuevas-Maraver<sup>3,6</sup> | Victor Rico<sup>1</sup> | Raul Gago<sup>7</sup> | Luis Vazquez<sup>7</sup> | Jose Cotrino<sup>1,8</sup> | Agustin R. Gonzalez-Elipe<sup>1</sup> | Alberto Palmero<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-Univ. Sevilla), Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Seville, Spain

<sup>2</sup>Universidad Complutense de Madrid, Dep. Ingeniería Química y de Materiales, Avenida Complutense s/n, Facultad de Ciencias Químicas, 28040 Madrid, Spain

<sup>3</sup>Departamento de Física Aplicada I. Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla, c/ Virgen de África 7, 41011 Seville, Spain

<sup>4</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Universitario Río San Pedro s/n, 11510 Puerto Real (Cádiz), Spain

<sup>5</sup>Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), Universidad de Cádiz, Cádiz, Spain

<sup>6</sup>Instituto de Matemáticas de la Universidad de Sevilla (IMUS), Edificio Celestino Mutis. Avda. Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla, Spain

<sup>7</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), E-28049 Madrid, Spain

<sup>8</sup>Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla, Avda. Reina Mercedes s/n, E-41012 Seville, Spain

### Abstract

The influence of one dimensional substrate patterns on the nanocolumnar growth of thin films deposited by magnetron sputtering at oblique angles is theoretically and experimentally studied. A well-established growth model has been used to study the interplay between the substrate topography and the thin film morphology. A critical thickness has been defined, below which the columnar growth is modulated by the substrate topography, while for thicknesses above, the impact of substrate features is progressively lost in two stages; first columns grown on taller features take over neighboring ones, and later the film morphology evolves independently of substrate features. These results have been experimentally tested by analyzing the nanocolumnar growth of SiO<sub>2</sub> thin films on ion induced patterned substrates.

## 1. Introduction

Nanocolumnar porous thin films deposited at oblique geometries are nowadays receiving much attention due to their unique morphological features and remarkable properties.<sup>[1]</sup> While their high specific surface can be exploited for the development of gas or liquid sensor devices,<sup>[2–4]</sup> the possibility to fine tune their density<sup>[5]</sup> and connectivity among pores<sup>[6–7]</sup> make them also suitable for other applications in technological fields such as biomedicine, plasmonics, microfluidics, batteries, or photonics, among others.<sup>[8–13]</sup> In all these cases, the relevant specific features of the nanocolumnar structures (e.g., their size, tilt, average distance, anisotropic distributions, preferential direction of coalescence, etc.) are intimately connected to the governing growth mechanisms. In this regard, the surface shadowing phenomenon emerges as a key nanostructuring process mediating the formation of nanocolumns with typical diameters in the order of few tens of nanometers.<sup>[14–15]</sup> This mechanism takes place whenever gaseous deposition species arrive at a substrate along a preferential oblique direction, whereby taller features on the film surface inhibit the deposition in neighbor regions, giving rise to different nanocolumnar arrays.<sup>[16]</sup>

From an experimental point of view, porous nanocolumnar thin films have been classically grown by evaporating a given material in vacuum and promoting the glancing incidence of gaseous deposition species onto a tilted substrate, in a so-called Glancing Angle Deposition.<sup>[1]</sup> Yet, and due to difficulties to upscale this technique to typical industrial standards,<sup>[17]</sup> other alternatives have been analyzed to achieve nanocolumnar structures.<sup>[18]</sup> Among them, the magnetron sputtering technique operated at oblique angles (MS-OAD), also called magnetron sputtering at glancing angles (MS-GLAD), has emerged as one of the most interesting procedures in terms of efficiency, reliability, reproducibility, and potential industrial scalability. It relies on the interaction of a plasma and a solid target to vaporize atomic species from the latter that, emitted preferentially in the normal direction with respect to its surface, are subsequently deposited on a substrate.<sup>[19]</sup> In this way, when the substrate is tilted with respect to the target, sputtered species may arrive along a preferential oblique direction.<sup>[20]</sup> In the last decade, MS-OAD has managed not only to reproduce similar film morphologies as those classically obtained by the evaporation technique, but also to widen its possibilities. For instance, in refs. <sup>[21,22]</sup>, we studied the influence of some experimental controllable parameters (e.g. deposition pressure, tilt angle of the substrate, ion impingement, etc.) on the film morphology, finding different tilted nanocolumnar structures with mass densities ranging from 100% to near 30% with respect to the compact layer, or even sponge-like vertically aligned coalescent structures.

The variety of typical porous morphologies that can be achieved by MS-OAD is rich, permitting the customization of film nanostructures with optimum performance in numerous functional applications (see for instance <sup>[23–25]</sup>). However, to our knowledge,

there are important unexplored conditions that require further study and that might widen the possibilities of the method even more. For instance, in ref. [26] we demonstrated that when a thin porous layer is grown on top of a rough nanocolumnar film, the former reproduces the surface features of the latter, in a so-called structural propagation phenomenon, which is of special relevance when growing periodic multilayer structures (e.g., photonic crystals or Bragg reflectors).<sup>[9]</sup> On the other hand, and even though there has been an increasing amount of publications dealing with the influence of substrate features on the film growth (see for instance [27–30]), to our knowledge, no general framework analyzing the interplay between both has been put forward yet. In this paper we aim at developing such framework by studying how substrate features may affect the film nanostructure when using the MS-OAD technique. In particular, we focus on the effect of one dimensional quasiperiodic patterned substrates, characterized by peak-to-peak distances in the order of few hundred nanometers, very similar to those experimentally obtained by ion beam sputtering.<sup>[31–39]</sup> To address this problem, we have first used a well-accepted model to theoretically simulate and analyze the growth of a thin film on purely periodic and near periodic patterned substrates at oblique angles and, subsequently, experimentally test these results by analyzing the growth of porous SiO<sub>2</sub> thin films on quasi-periodic ion-induced patterned Si substrates. We have chosen this particular film composition because it is a well known material, whose properties have been widely studied in the literature. However, our aim is general and our results can be easily extrapolated to more general conditions and other materials. Based on this analysis, relevant general conclusions can be achieved on the influence of substrate features on the structural development of porous nanocolumnar thin films.

## 2. Growth model

The growth model has already been described in detail in refs.<sup>[21,40]</sup> and references therein, where it was proven adequate to describe the growth of numerous materials by MS-OAD in the absence of ion bombardment and at low temperatures, that is, in the so-called zone I of the Thornton Structure Zone Model.<sup>[41–42]</sup> We describe it here, although for further details refs.<sup>[21,40]</sup> are recommended. The model considers the deposition of Si effective particles on a cubic three-dimensional  $N_L \times N_L \times N_H$  grid with periodic boundary conditions, whose cells may take the values 0 (empty cell) or 1. Each cell represents a Si atom in the network that becomes fully oxidized once it is deposited. Thus, the size of each cell is assimilated to the typical volume of a SiO<sub>2</sub> molecule in the material (i.e., a typical length of  $\sim 0.5$  nm). A number of deposition particles per unit time and unit surface are thrown toward the substrate from an initial random position above the film, following the direction defined by an incident angle distribution function. This distribution is calculated as a function of the experimental conditions (reactor geometry, tilt angle of the substrate and other geometrical constraints) by the widely

accepted SIMTRA code.<sup>[43–44]</sup> This software describes the collisional transport of sputtered species through the plasma gas by means of binary collisions. The angle and energy distribution of sputtered species at the target are calculated by the software SRIM,<sup>[45]</sup> which is typically used to describe the ion assisted sputtering process. An average gas temperature of 350 K and a screened Coulomb potential (Molière type) were considered in the simulations under the assumption of a circular racetrack with a radius of 2 cm. We have run our simulations in small scales ( $N_L$  and  $N_H$  up to 2000 cells) to first analyze the general dependence between substrate features and the morphology of the film, and subsequently extrapolate the results to comply with the larger spatial scales of the experimental data (in the order of few microns).

### 3. Experimental details

Quasi-periodic patterned Si substrates were prepared by irradiation with 500 eV  $\text{Ar}^+$  ions as described in ref. <sup>[46]</sup>. Depending on the irradiation conditions, this technique allows the formation of different patterns on the substrate, from surface ripples to elongated islands.<sup>[33]</sup> The ion beam was extracted from a broad beam Kaufman ion source (3 cm) at a base and working pressures of  $5 \times 10^{-4}$  and  $2 \times 10^{-2}$  Pa, respectively, and impinged on the substrates at an incidence angle of  $75^\circ$  with respect to the surface normal. The experiments were performed for an average current density on the target of  $300 \mu\text{A cm}^{-2}$  and an ion dose of  $2.3 \times 10^{18}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  (irradiation time was 240 min). The target was water-cooled during the irradiation, reaching a temperature of  $30^\circ\text{C}$ .

A set of amorphous  $\text{SiO}_2$  thin films were grown on the patterned substrates using reactive MS-OAD. A 3 in. diameter Silicon target was employed for the depositions, placing the substrate holder at a distance of 7 cm and a discharge power of 200 W. Deposition time in each case was chosen to grow films with thicknesses between 200 and 3000 nm, as determined by means of cross-sectional Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) images. The base pressure of the deposition reactor was  $7 \times 10^{-4}$  Pa. The argon and oxygen partial pressures during depositions was kept at 0.2 and 0.05 Pa, respectively, which was enough to operate in the oxidic mode of the discharge and get fully oxidized films.<sup>[19]</sup> Samples were prepared simultaneously on flat and patterned substrates, tilting them  $80^\circ$  (see Figure 1).

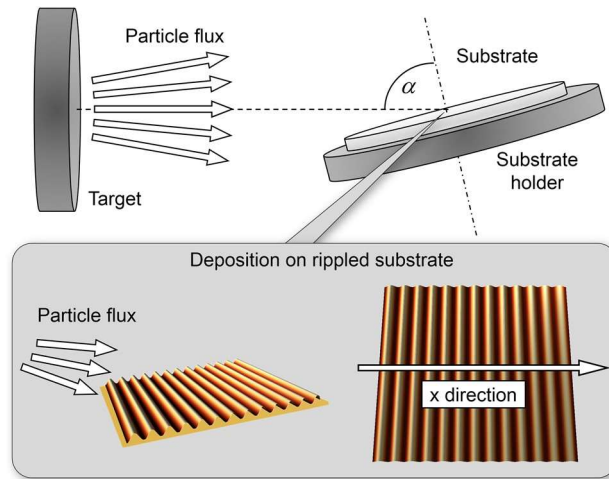


Figure 1. Experimental setup and definition of the x axis of the patterned substrate.

The morphology of the  $\text{SiO}_2$  nanocolumns from the film surface to the substrate was studied by transmission electron microscopy (TEM) at the scientific integrated services (SCICYT) of the University of Cádiz (Spain). High-angle annular dark-field (HAADF) imaging of the sample was performed in a 200 kV JEOL 2010F microscope using the scanning TEM (STEM) mode with a probe size of about 1 nm. Prior to observation, cross-sectional specimens were prepared using the flat-type tripod polishing approach in order to thin the sample down to a few micrometers, followed by a final ion milling step with 3–3.5 keV  $\text{Ar}^+$  ions up to electron transparency.

The surface topography of the substrates and films were imaged by atomic force microscopy (AFM). The measurements were performed in the non-contact dynamic mode with a Nanoscope IIIa equipment (Veeco@) and with PicoPlus 5500 (Agilent). Silicon cantilevers with nominal tip radius of curvature of 8 nm were used. Images were composed of  $512 \times 512$  up to  $2048 \times 2048$  pixels. FESEM pictures were also recorded for each film using a Hitachi S4800 microscope at the Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US, Seville, Spain). The surface roughness,  $w$ , and correlation length,  $l$ , of the samples were obtained using the Gwyddion freeware package<sup>[47]</sup> using the formula

$$w = \sqrt{\int dx dy [z(x, y) - \bar{z}]^2 / S},$$

where  $x$  and  $y$  denote the position coordinates of the substrate,  $S$  the surface area under analysis,  $z$  the height of the film, and  $\bar{z}$  the mean height. Moreover,  $l$  has been calculated along the  $x$  axis (see Figure 1) by obtaining the first minimum,  $r_0$ , of the (one dimensional) height-height correlation function,  $h$ , as a function of the distance,  $r$ , defined as

$$h(r) = \int dx dy dx' dy' (z(x, y) - \bar{z})(z(x', y') - \bar{z}) / w^2$$

with  $r = |x - x'|$  and  $y = y'$ . In this way, the surface correlation length is defined as  $l = 2r_0$ .

#### 4. Simulation analysis

To illustrate the results of the simulations we first assume that the patterns possess a typical sinusoidal shape in the  $xy$  plane defined as  $z_s(x, y) = A[1 + \sin(2\pi x/\lambda)]$ , where  $z_s$  is the substrate height,  $\lambda$  the wavelength and  $A$  the amplitude of the ripples. For this surface topography, the correlation length of the substrate in the  $x$  direction,  $l_s$ , is  $l_s = \lambda$ , and the surface roughness of the substrate,  $w_s$ , is  $w_s = A/\sqrt{2}$ . We have performed different simulations for values of  $\lambda$  and  $A$  up to  $\lambda = 500$  and  $A = 50$  cells. In Figure 2a we illustrate the results by showing the cross-sectional views of four generic cases, when  $\lambda = 80$  and  $160$  cells and  $A = 5$  and  $25$  cells. There, different columnar arrangements are visible depending on substrate features, from which three important conclusions can be drawn: i) the column tilt angle is rather independent of the substrate features; ii) each column grows on top of a ripple; and iii) column diameter strongly depends on  $\lambda$  and very weakly on  $A$ . These three main evidences stem from the fact that surface shadowing promotes the growth of taller surface features over lower ones and thus induces that a column grows on top of each ripple, depicting a tilt angle and diameter that mainly depends on the incident angle distribution of deposition particles and not on any specific substrate feature.<sup>[1,16]</sup>



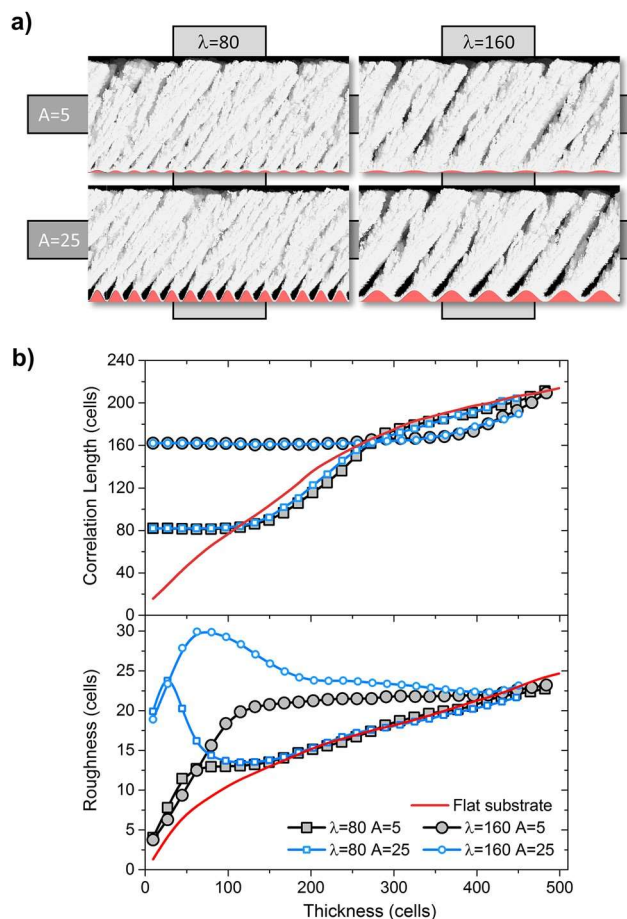


Figure 2. (a) Cross-sectional images of simulated films grown on periodic patterned substrates ( $\lambda=80$ ;  $\lambda=160$  cells and  $A=5$ ;  $A=25$  cells). Note that the substrate ripples appear with different color. (b) Surface correlation length and roughness of these films as a function of thickness.

In order to further analyze the columnar growth, in Figure 2b we also show the evolution of  $l$  as a function of film thickness,  $\Delta$ . In this way, for small film thicknesses, the relation  $l = l_s$  is fulfilled, that is, the film grows following the arrangement of the ripples. Yet, when  $\Delta$  reaches a certain critical threshold, the correlation length departs from this value, implying that the typical correlation distances over the film surface do no longer follow that of the ripples. Due to its importance in this work, we dub this thickness oblivion thickness,  $\Delta_0$ . Moreover, according to Figure 2b, when  $\Delta > \Delta_0$ , the curve converges to that of a film deposited on a flat surface (also shown in Figure 2b), that is, the film growth becomes independent of substrate features. A similar analysis can be performed regarding the evolution of the surface roughness, also depicted in Figure 2b. Remarkably, and despite the different original roughness of the substrates,  $w$  increases with  $\Delta$  when  $\Delta < \Delta_0$ , mainly due to the preferential development of the columns on top of the ripples. This trend continues until the valleys between columns are no longer visible from the top, decreasing or reaching a plateau for  $\Delta \gtrsim \Delta_0$ , when the roughness values converge to those of a film grown on a flat substrate.

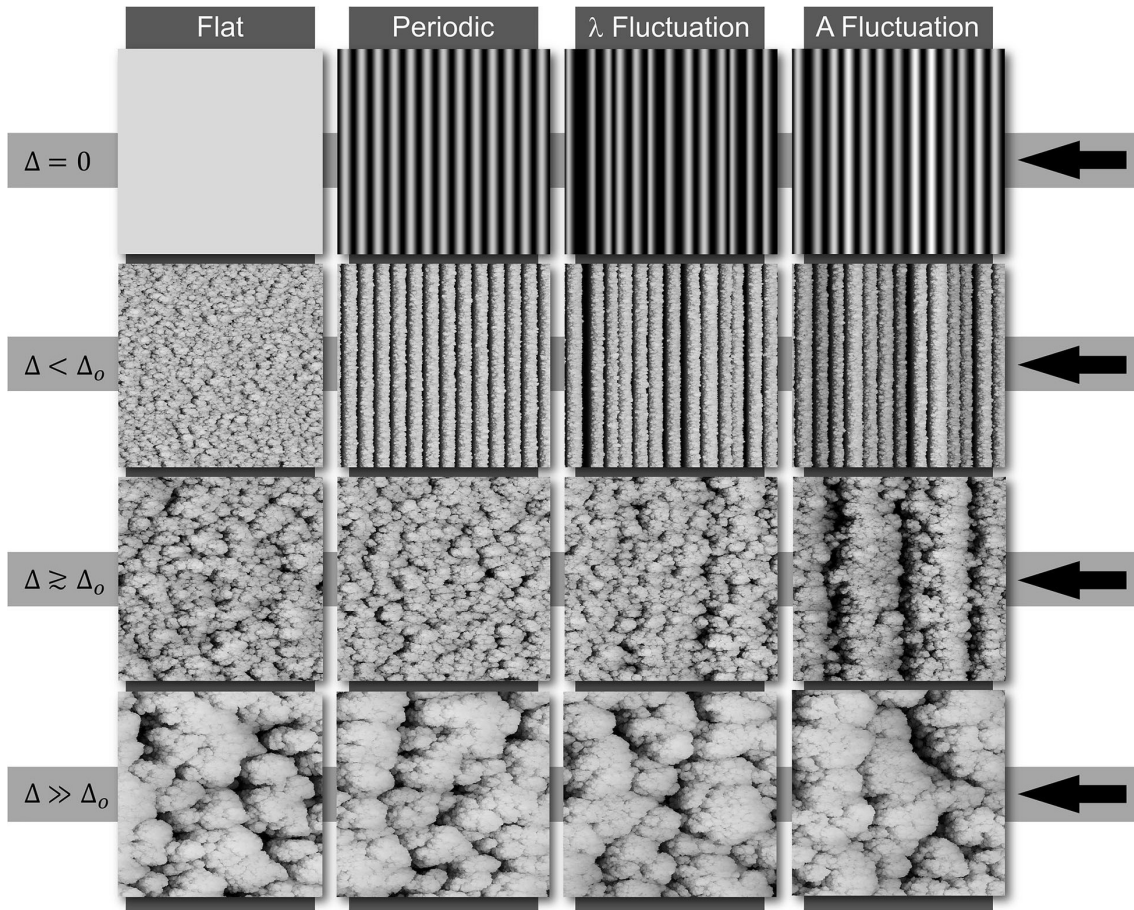


Figure 3. Top views of simulated films grown on a flat substrate, a periodic patterned substrate with  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells, a patterned substrate with fluctuating  $\lambda$ , with  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells, and a patterned substrate with fluctuating  $A$ , with  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells. The arrows indicate the incidence of the deposition flux.

The two growth regimes described above are illustrated in Figure 3, where we show top views of simulated films using flat and periodic rippled substrates (case with  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells) for three values of  $\Delta$ . There, it is apparent that columns arrange according to the ripple pattern when  $\Delta < \Delta_0$ . However, when  $\Delta \gtrsim \Delta_0$  the pattern starts to vanish until, for  $\Delta \gg \Delta_0$  the film surface looks very similar to that of a film grown on a flat substrate. In Figure 4 we show the calculated values of  $\Delta_0$  as a function of  $A$  and  $\lambda$ , finding a weak and strong dependence on these two parameters, respectively. This relation can be understood as an outcome of a shadowing dominated growth, by which the taller a surface feature is the more species are deposited on it, rapidly amplifying any initial surface protuberance. Hence, a surface with small ripple amplitudes would develop similarly to another with larger ones, as long as these are spatially distributed similarly. Interestingly, we have found a clear relation between  $\Delta_0$  and  $\lambda$  as a power law in the studied spatial range,

$$\Delta_0 \propto \lambda^\gamma \tag{1}$$

with  $\gamma = 1.55 \pm 0.04$ . Once we have analyzed the growth of thin films when the patterns follow well-defined periodic ripples, we analyze more realistic situations when  $\lambda$  and  $A$  are allowed to fluctuate around average values. We have therefore carried out the same analysis as before but assuming variations of  $\lambda$  and  $A$  over the averaged values  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells, with a dispersion of 25%. The cross-sectional views of these films in Figure 5a show how fluctuations in  $\lambda$  lead to a columnar growth similar to that of the purely periodic case: the value of  $l$  as a function of  $\Delta$  appears in Figure 5b which yields  $l = \lambda$  in the initial stages of growth, departing from this behavior at a similar oblivion thickness as in the purely periodic substrate case. The top view of this film for different values of  $\Delta$ , reported in Figure 3, corroborate the similarities between both cases. Figures 5a,b report the simulation results when  $A$  fluctuates and show that the development of the film nanostructure drastically changes from the previous cases: after an initial development defined by the relation  $l = \lambda$ , a new growth stage emerges. In this new stage, columns grown on taller mounds take over neighboring ones suppressing their growth, in agreement with a well-known phenomenon associated to the shadowing mechanism and the above mentioned preferential growth of taller features over lower ones.<sup>[1,16]</sup> This columnar cannibalization process ends up with the formation of tilted thick structures that introduce a new correlation length over the film surface, as evidenced in Figure 5b. Once these structures are formed, for large film thicknesses,  $l$  evolves parallel to that of a film grown on a flat surface, that is, the growth is equivalent to that of a thicker film deposited on a flat substrate. Same behavior can be found regarding the surface roughness evolution of the films, also depicted in Figure 5b.

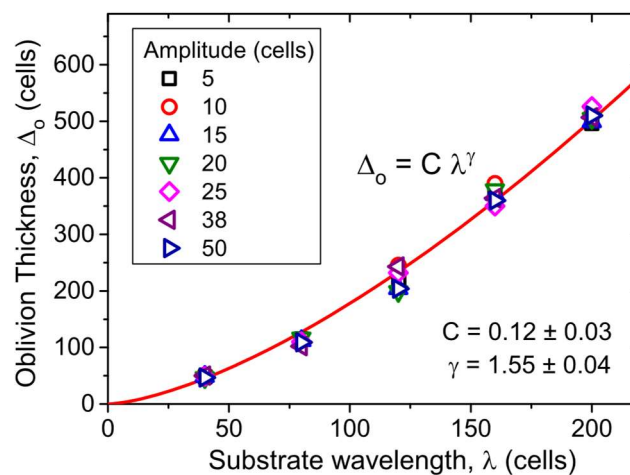


Figure 4. Oblivion Thickness as a function of substrate pattern amplitude and wavelength.

According to the discussion above, three stages of growth are found as a function of thickness when the amplitude of the substrate ripples is allowed to fluctuate:

- i) A *Substrate-driven* (SD) growth when  $\Delta < \Delta_0$ , similar to that appearing in the pure periodic case, where a column grows on top of each ripple with  $l = \lambda$  (see Figure 3). This type of growth dominates the morphological development of the film until the thickness reaches the oblivion point. In this regard,  $\Delta_0$  shows now a strong

dependence on both, the wavelength and the amplitude fluctuations of the ripple pattern, and results in a lower value than in the absence of amplitude fluctuations. Under these conditions, the calculated trend in Equation (1) must be understood as an upper bound for the actual oblivion thickness.

ii) A *Columnar Aggregation (CA)* stage when  $\Delta \gtrsim \Delta_0$ , in which taller columns take over surrounding ones and form large tilted structures. These structures introduce a new correlation length over the surface and evolve with thickness very differently to those obtained on a flat substrate (see Figure 3).

iii) A *Free Growth Stage (FG)* when  $\Delta \gg \Delta_0$ , in which the film grows independently of the substrate feature (see Figure 3).

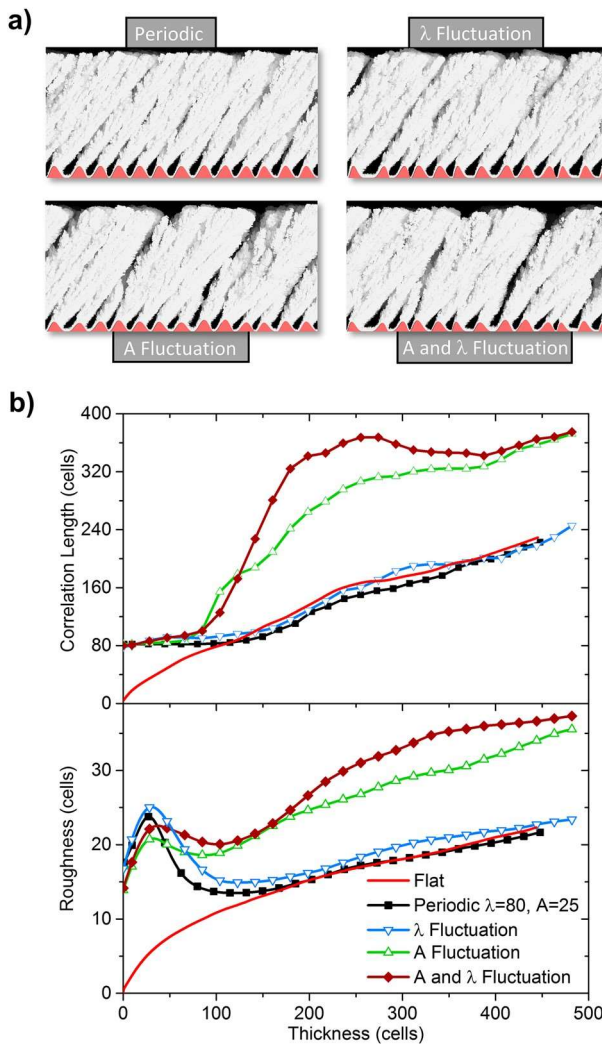


Figure 5. (a) Cross-sectional images of simulated films grown on patterned substrates (periodic substrate with  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells, patterned substrate with fluctuating  $\lambda$ , with  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells, patterned substrate with fluctuating  $A$ , with  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells and a patterned substrate with fluctuating  $A$  and  $\lambda$ , with  $\lambda = 80$  and  $A = 25$  cells). Note that the substrate ripples are depicted with different color. (b) Surface correlation length and roughness of these films as a function of thickness.

To complete this analysis, we have included the results of the simulations when both  $\lambda$  and  $A$  fluctuate in Figure 5b, finding a similar trend than that when only  $A$  fluctuates.

## 5. Experimental results and discussion

In the previous section we have studied the phenomenology when the films grow on periodic and quasi-periodic patterned substrates. Among all the cases studied, the most relevant one corresponds to that when the amplitudes were allowed to fluctuate: this case did not only show a characteristic phenomenology that includes all relevant effects present in the remaining two situations under study, but also introduced new phenomena regarding the columnar growth. That is why, from an experimental point of view, we have focused on this particular problem and used a patterned substrate containing fluctuations in amplitude and wavelengths to test the theoretical framework developed in the previous section.

In Figure 6 we show the topography of an as-prepared patterned substrate, measured by AFM, along with a cross sectional height profile along the direction defined by the arrow. The analysis of this surface map yields values of roughness and correlation length of  $w_s \sim 32 \text{ nm}$  and  $l_s \sim 550 \text{ nm}$ , respectively. As described in section 3, we have simultaneously deposited  $\text{SiO}_2$  thin films on patterned and flat substrates. Deposition was carried out at oblique geometries with particle incidence in the direction of the arrow in Figure 6. For the sake of clarity, from now forth we label the film grown on a flat substrate with the format “F-film thickness,” whereas the film grown on a patterned substrate will be labeled as “P-film thickness.” In Figure 7a we show the top SEM images of the two substrates and those of F-380 nm and P-380 nm films. These two latter cases present profound differences: while a typical granular surface topography is found in the former type of films, the latter shows larger nanostructures that retain the distribution pattern of substrate features. This is more evident in Figure 7b, where the calculated correlation length indicates that for the sample P-380 nm, the relation  $l = l_s$  holds, that is, the columns follow the substrate pattern, while for sample F-380 nm the correlation length is much shorter. This implies that for P-380 nm film, the substrate features have modulated the morphological evolution of the film in a typical SD growth regime. Here is important to mention that due to the fluctuating nature of the heights defining the substrate in different spatial scales (see top image in Figure 6), the development of the film does not follow every minor detail on the substrate, but only those that are tall enough to define the correlation length, and that will serve as nucleation sites for the subsequent columnar development. This mound-selection mechanism, by which the growth of small surface protuberances becomes inhibited in favor of larger ones, is present in this type of depositions since early stages of growth.<sup>[1]</sup>

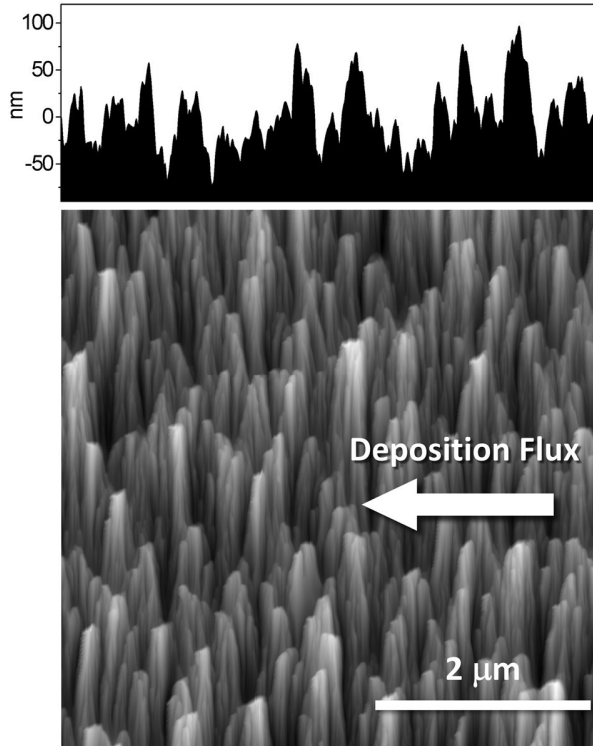


Figure 6. Topography of the patterned substrate, as obtained by AFM (the ion beam irradiation to create the patterns was from top to bottom of the image). The arrow indicates the incidence of the deposition flux. A cross sectional height profile in the direction of the arrow is also shown.

Differences are more pronounced when the film thickness is 640 nm: as expected, the F-640 nm film in Figure 7a shows a similar morphology than the F-380 nm case, but with larger grains. Remarkably, the P-640 nm film surface strongly differs from that of the P-380 nm film and is characterized by numerous piled up slices of material that appear aligned with the original substrate patterns. Indeed, this morphology defines a new correlation length and suggests that the substrate pattern effect is vanishing from the film surface. This is corroborated in Figure 7b, where the relation  $l > l_s$  for P-640 means that  $\Delta_0$  should stay between 380 and 640 nm, below the estimated value for a pure periodic substrate (Figure 5), above  $\sim 1800$  nm, as deduced from our simulations and the discussion above. This is evident regarding the cases P-1000, P-2000, and P-3000 nm, where we appreciate that i) the slices of material have disappeared, and ii) a mounded topography is now evident in all these cases, with grain size much larger than those appearing on the films grown on flat substrates. This latter result is more evident in Figure 7b, where we see that the correlation lengths of P-1000, P-2000, and P-3000 nm follow a trend parallel to that of the films deposited on flat substrates, implying that the growth is equivalent to that of a  $\sim 3.5$   $\mu\text{m}$  thicker film deposited on a flat substrate (see Figure 7b for details). The analysis on the roughness evolution, also shown in Figure 7b, yields similar conclusions.

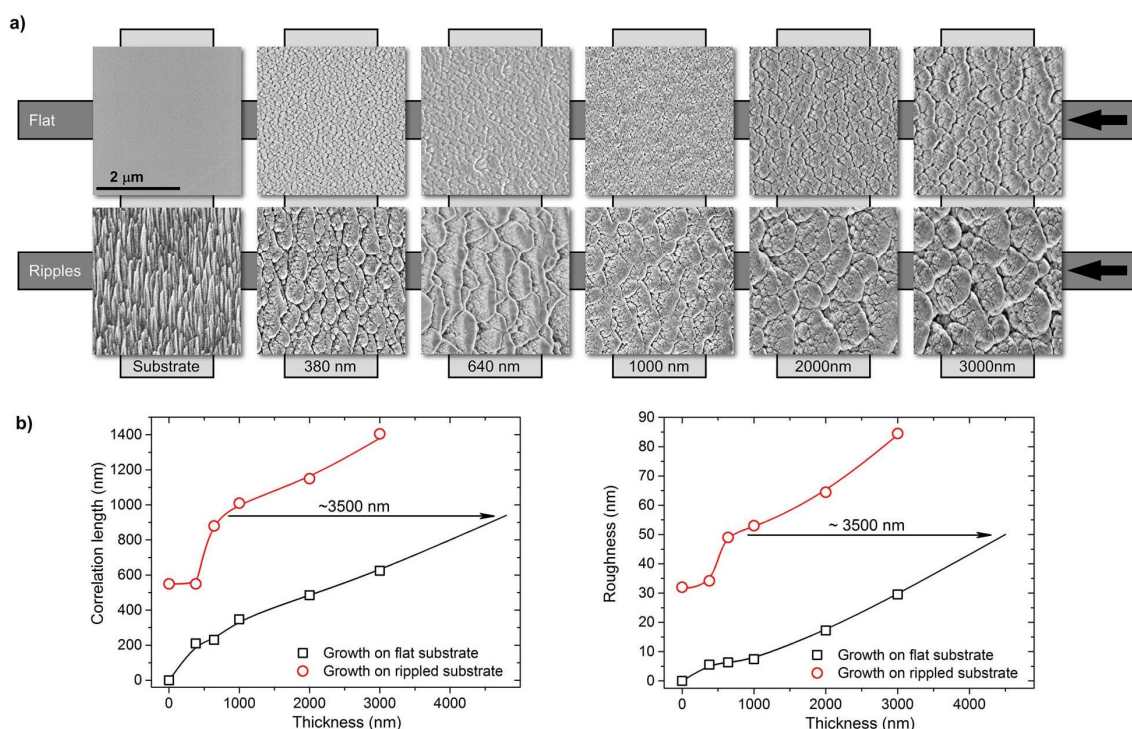


Figure 7. (a) Top view SEM images of the films grown on flat and patterned substrates as a function of thickness. The arrows indicate the incidence of the deposition flux. (b) Correlation length and roughness as obtained from the surface topography of these films measured by AFM.

In order to further illustrate the differences between the films grown on flat and patterned substrates, in Figure 8a we show a cross-sectional SEM image of the P-1000 nm film, where we notice the good agreement between the calculated tilt angle of the columns and the experimental value ( $\sim 35^\circ$  in both cases), corroborating the adequacy of the simulations. Moreover, the STEM-HAADF image of a 3 μm thick film grown on a patterned substrate is shown in Figure 8b (note that plane of cut is not the same than in Figure 8a). There, it is apparent an intrinsic relation between substrate mounds and the appearance of columns, which only seems to grow on top of medium and large size surface protuberances. Remarkably, in Figure 8b it is also apparent that at heights between  $\sim 500$  and  $\sim 1000$  nm some columns are incorporated onto larger columnar structures (note that for larger thicknesses some columns have also been removed when polishing the sample for the STEM-HAADF measurement). This is also in agreement with the simulation results on the film growth where, for this range of thickness, we demonstrated the existence of a CA regime where columns on taller mounds take over neighboring ones, forming large tilted structures. From Figure 8b, this means that  $\Delta_0$  in this case should be around 500 nm, in agreement with our discussion above. Finally, once these larger tilted structures are formed (for film thicknesses above  $\sim 1000$  nm), they grow homogeneously in a FG regime. These results corroborate our discussion above on the existence of an oblivion thickness and on the existence of three stages of growth as a function of thickness.

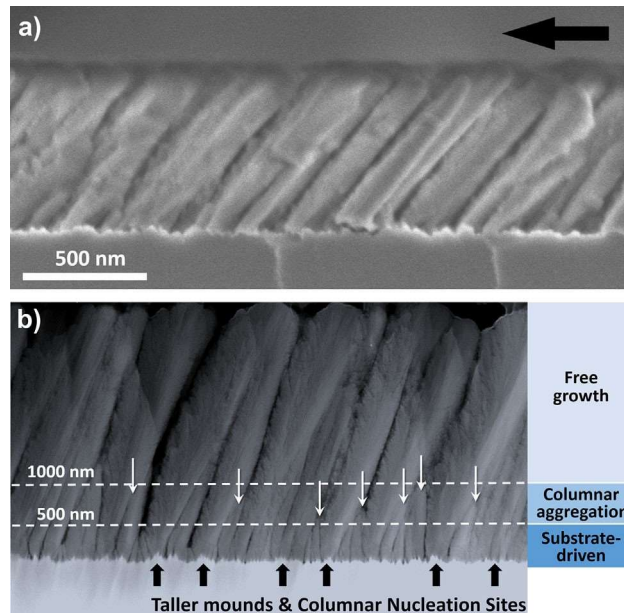


Figure 8. (a) Cross-sectional SEM image of the 1.1  $\mu\text{m}$  thick thin film grown on the patterned substrate. The arrow indicates the incidence of the deposition flux. (b) Cross-sectional STEMHAADF image of the same film. The three stages of growth as a function of thickness are identified: for thicknesses below  $\sim 500$  nm the film follows the substrate features in a Substrate Driven regime, while for thicknesses between  $\sim 500$  and  $\sim 1000$  nm columns merge and form large structures in a typical Columnar Aggregation regime. Finally, for thicknesses above  $\sim 1000$  nm, columns develop independent of substrate features in a typical Free Growth regime.

The generalization of our results to more complex situations, for example, when using two dimensional patterned substrates, is not straightforward, although it seems plausible that the obtained growth regimes could anisotropically emerge depending on the complexity of the pattern. Therefore, and even though this paper has focused on the growth of nanocolumns on patterned substrates, some generic conclusions can be extrapolated to numerous situations where these substrates contain patterns whose characteristic length or amplitude fluctuate. For instance, our results suggest that the intrinsic roughness of (nonpolished) substrates could have a strong impact on the film morphology, especially when any surface height correlation might define a characteristic wavelength with fluctuating amplitude. In this case, it is likely that the columnar development is strongly affected by substrate features. Moreover, our results also explain the structural propagation mechanism when growing thin porous layers on top of a rough surface, by which the growth of the former tend to follow the features of the latter.<sup>[26]</sup> Under the light of our results, this issue arises when the thickness of each porous monolayer is below the oblivion thickness, which imposes a dependence between its morphology and that of the surface below.



## 6. Conclusions

In this paper we have analyzed the influence of substrate patterns on the nanocolumnar development of thin films grown by magnetron sputtering at oblique angles. For this, we have first made a simulation analysis on how the amplitude and the wavelength of the substrate pattern affect the morphological evolution of the films, finding that i) the column tilt angle is rather independent of the substrate features; ii) columns seem to grow on top of each seed in the studied spatial range; and iii) column diameter strongly depends on the substrate wavelength and weakly on the amplitude. Moreover, for low film thicknesses we have obtained that columns tend to arrange following the substrate features, in a Substrate Driven growth mode, while for higher thicknesses there is a critical thickness, the so-called oblivion thickness, above which the information on the substrate features is progressively lost. This process takes place through two well differentiated phases for increasing film thicknesses: a first one, dubbed Columnar Aggregation stage, in which columns grown on taller features take over neighboring ones and form large tilted structures, and a second one, where the film morphology evolves independently of substrate features, in a so-called Free Growth regime, where the growth is equivalent to that of a thicker film deposited on a flat substrate.

The theoretical framework developed herein has been experimentally tested by performing numerous depositions on flat and ion-induced patterned substrates with height variations, finding an overall good agreement between theory and experiments. Indeed, three growth regimes have been identified, finding a Substrate Driven growth for thicknesses below  $\approx 500$  nm, a Columnar Aggregation regime for thicknesses between  $\approx 500$  and  $\approx 1000$  nm, and a Free growth for thicknesses above  $\approx 1000$  nm. In this regard, the obtained results do not only explain the influence of substrate features on the film morphology as a function of thickness, but also indicate the importance of the substrate roughness and correlation length on the film characteristics.

## Acknowledgments

We acknowledge the support of the University of Seville (VPPIUS and VIPPIT-US), the European Development Funds program (EU-FEDER), and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and Agencial Estatal de Investigación (AEI) (projects MAT2013-40852-R, MAT2016-79866-R, MAT2015-69035-R, 201560E055, and MAT2015-69035REDC and MAT2017-85089-C2-1-R), and the Comunidad Autónoma de Madrid (S2013/MIT-3029, NANOAVANSENS, IND2017/IND-7668).

## 7. References

- [1] A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, A. Palmero, *Prog. Mater. Sci.* 2016, 76, 59.
- [2] X. Xu, M. A. P. Yazdi, J. B. Sanchez, A. Billard, F. Berger, N. Martin, *Sensor Actuat. B-Chem.* 2018, 266, 773.
- [3] C. Charles, N. Martin, M. Devel, *Surf. Coat. Technol.* 2015, 276, 136. [4] M. S. Rodrigues, D. Costa, R. P. Domingues, M. Apreutesei, P. Pedrosa, N. Martin, V. M. Correlo, R. L. Reis, E. Alves, N. P. Barradas, P. Sampaio, J. Borges, F. Vaz, *Appl. Surf. Sci.* 2018, 438, 74. [5] S. Liedtke, C. Gruener, J. W. Gerlac, B. Rauschenbach, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018, 9, 954.
- [6] K. Kim, J. H. Park, H. Kim, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Cho, *Appl. Phys. Letters* 2016, 108, 011910.
- [7] V. Godinho, P. Moskovkin, R. Alvarez, J. Caballero-Hernández, R. Schierholz, B. Bera, J. Demarche, A. Palmero, A. Fernández, S. Lucas, *Nanotechnology* 2014, 25, 355705.
- [8] J. Ollitrault, N. Martin, J. Y. Rauch, J. B. Sanchez, F. Berger, *Mater. Lett.* 2015, 155, 1.
- [9] M. Oliva-Ramirez, L. Gonzalez-Garcia, J. Parra-Barranco, F. Yubero, A. Barranco, A. R. Gonzalez-Elipe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 6743.
- [10] C. Sengstock, M. Lopian, Y. Motemani, A. Borgmann, C. Khare, P. J. S. Buenconsejo, T. A. Schildhauer, A. Ludwig, M. Koller, *Nanotechnology* 2014, 25, 195101.
- [11] Y. J. Yoo, J. H. Lim, G. J. Lee, K. I. Jang, Y. M. Song, *Nanoscale* 2017, 9, 2986.
- [12] L. Yang, Y. Zhao, Y. Feng, J. S. Shan, X. Y. Liang, J. Huang, J. H. Mi, L. J. Wang, W. M. Shi, *Appl. Surf. Sci.* 2016, 363, 252.
- [13] D. B. Polat, O. Keles, *Thin Solid Films* 2015, 589, 543.
- [14] C. Y. Song, G. K. Larse, Y. P. Zhao, *Appl. Phys. Letters* 2013, 102, 233101.
- [15] D. Toledano, R. E. Galindo, M. Yuste, J. M. Albella, O. Sanchez, *J. Appl. Phys.* 2013, 46, 045306.
- [16] T. Karabacak, J. P. Sing, Y. P. Zhao, G. C. Wang, T. M. Lu, *Phys. Rev. B* 2003, 68, 125408.
- [17] R. Alvarez, J. C. Gonzalez, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Cueva, F. Villuendas, *Appl. Surf. Sci.* 2013, 268, 507.
- [18] P. Romero-Gomez, A. Palmero, T. Ben, J. G. Lozano, S. I. Molina, A. R. González-Elipe, *Phys. Rev. B* 2010, 82, 115420.
- [19] *Reactive Sputter Deposition*. (Eds: D. Depla, S. Mahieu), Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2008, ISBN 978-3-540-76662-9.
- [20] R. Alvarez, J. M. Garcia-Martin, M. C. Lopez-Santos, V. Rico, F. J. Ferrer, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *Plasma Process. Polym.* 2014, 11, 571.
- [21] R. Alvarez, J. M. Garcia-Martin, A. Garcia-Valenzuela, M. MaciasMontero, F. J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016, 49, 45303.
- [22] M. Macias-Montero, F. J. Garcia-Garcia, R. Alvarez, J. Gil-Rostra, J. C. Gonzalez, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 054312.
- [23] T. Fujii, Y. Aoki, H. Habazaki, *Langmuir* 2011, 27, 11752.
- [24] R. L. Rodriguez-Suarez, L. H. Vilela-Leao, T. Bueno, A. B. Oliveira, J. R. L. de Almeida, P. Landeros, S. M. Rezende, A. Azevedo, *Phys. Rev. B* 2011, 83, 224418.
- [25] K. R. Khedir, G. K. Kannarpady, H. Ishihara, J. Woo, C. Ryerson, A. S. Biris, *Langmuir* 2011, 27, 4661.
- [26] A. Garcia-Valenzuela, C. Lopez-Santos, R. Alvarez, V. Rico, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *Nanotechnology* 2017, 28, 465605.
- [27] K. Chen, R. Frömter, S. Rössler, N. Mikuszeit, H. P. Oepen, *Phys. Rev. B* 2012, 86, 064432.
- [28] M. Körner, K. Lenz, M. O. Liedke, T. Strache, A. Mücklich, A. Keller, S. Fracsko, J. Fassbender, *Phys. Rev. B* 2009, 80, 214401. [29] M. O. Liedke, M. Körner, K. Lenz, M. Fritzsche, M. Rankan, A. Keller, E. Cizmar, A. A. Zvyagin, S. Fracsko, K. Potzger, J. Lindner, J. Fassbender, *Phys. Rev. B* 2013, 87, 024424.
- [30] A. Keller, L. Peverini, J. Grenzer, G. J. Kovacs, A. Mücklich, S. Fracsko, *Phys. Rev. B* 2011, 84, 035423.

- [31] T. Luttrell, M. Batzill, Phys. Rev. B 2010, 82, 035408.
- [32] M. Kolmer, A. A. Zebari, M. Goryl, F. B. Mongeot, F. Zasada., WPiskorz, P. Pietrzyk, Z. Sojka, F. Krok, M. Szymonski, Phys. Rev. B 2013, 88, 195427.
- [33] J. Muñoz-García, L. Vazquez, M. Castro, R. Gago, A. RedondoCubero, A. Moreno-Barrado, R. Cuerno, Mater. Sci. Eng. R 2014, 86, 1.
- [34] R. Gago, L. Vazquez, F. J. Palomares, F. Agulló-Rueda, M. Vinnichenko, V. Carcelén, J. Olvera, J. L. Plaza, E. Diéguez, J. Phys. D: Appl. Phys. 2013, 46, 455302.
- [35] J. Shen, J. Kischner, Surf. Sci. 2002, 500, 300.
- [36] C. H. Sun, P. Jiang, B. Jiang. Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 061112.
- [37] B. Kasemo, Surf. Sci. 2002, 500, 656.
- [38] A. Wellner, R. E. Palmer, J. G. Zheng, C. J. Kiely, K. W. Kolasinski, J. Appl. Phys. 2002, 91, 3294.
- [39] D. Datta, S. R. Bhattacharyya, T. K. Chini, M. K. Sanyal, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 2002, 193, 596.
- [40] R. Alvarez, J. M. Garcia-Martin, M. Macias-Montero, L. GonzalezGarcia, J. C. Gonzalez, V. Rico, J. Perlich, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanotechnology 2013, 24, 045604.
- [41] J. A. Thornton, J Vac. Sci. Technol. 1974, 11, 666.
- [42] J. A. Thornton, J Vac. Sci. Technol. 1975, 12, 830.
- [43] K. van Aeken, SIMTRA, Available online at: <http://www.draft.ugent.be/>.
- [44] K. van Aeken, S. Mahieu, D. Depla, J. Phys. D. Appl. Phys. 2008, 41, 20530.
- [45] The Software SRIM, Available online at: <http://www.srim.org>.
- [46] M. Castro, R. Gago, R. Cuerno, J. Muñoz-Garcia, L. Vazquez, Phys. Rev. B 2012, 86, 214107.
- [47] D. Necasand, P. Klapetek, Cent. Eur. J. Phys. 2012, 10, 181.



Capítulo 8 (artículo 3):

Environmentally Tight  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$   
Porous 1D-Photonic Structures



# Environmentally Tight TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> Porous 1D-Photonic Structures

*Aurelio García-Valenzuela, Carmen López-Santos, Victor Rico, Rafael Alvarez, Alberto Palmero,\* and Agustín R. González-Elipe\**

A. García-Valenzuela, Dr. C. López-Santos, Dr. V. Rico, Dr. R. Alvarez, Dr. A. Palmero, Prof. A. R. González-Elipe  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC, Universidad de Sevilla)  
CICCartuja. Av. Américo Vespucio 49, E-41092 Sevilla, Spain  
E-mail: alberto.palmero@csic.es; arge@icmse.csic.es  
Dr. R. Alvarez  
Departamento de Física Aplicada I. Escuela Politécnica Superior  
Universidad de Sevilla. c/ Virgen de África 7  
41011 Seville, Spain

## Abstract

Although thin film porosity is the basis of many optical sensors, it can be deleterious for a stable optical behavior of passive optical elements due to the condensation of water and other vapors in their pores. This paper proposes a new strategy for the magnetron sputtering (MS) fabrication of environmentally tight SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> porous multilayers. Thin films of these two oxides deposited in an oblique angle configuration (MS-OAD) present a nanocolumnar and highly porous nanostructure and, as a consequence, experience significant changes in their optical properties when exposed to water vapor. Similarly, the optical properties of Bragg reflectors and Bragg microcavities made of the stacking of porous and compact SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films experience reversible changes when these 1D-photonic structures are exposed to water pressure. A key finding of this work is that a very thin capping layer of SiO<sub>2</sub> deposited on the surface of porous SiO<sub>2</sub> films in the stack, at the interlayer between the two oxides, efficiently seals the pores making the photonic structures environmentally tight. This capping layer approach is a useful strategy to incorporate porosity as an additional parameter to design the optical behavior of planar photonic structures while preserving optical and environmental stability.

## 1. Introduction

Thin films used as hard coatings, passive optical films, and similar applications are generally prepared in compact form in order to comply with these functionalities.<sup>[1]</sup>

Porous thin films and multilayers are also prepared whenever a strict control of porosity and nanostructure is a requirement.<sup>[2]</sup> Sensors,<sup>[3]</sup> fuel cells,<sup>[4]</sup> photocatalysis,<sup>[5]</sup> electrochromism,<sup>[6]</sup> or optics<sup>[7]</sup> can be quoted among the topics where a high porosity is an indispensable requirement. For example, in the case of optics, adjusting the porosity of oxide thin films or multilayers of two using stacks of thin films in the form of Bragg structures,<sup>[9a,b,10]</sup> the affectation of materials with different refractive indexes (e.g., TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>), has been proposed as a way of tailoring the optical behavior of broadband antireflection coatings used to maximize the performance of photovoltaic cells.<sup>[8]</sup> Porosity is also a key characteristic when preparing Bragg stacks acting as optical and optofluidic sensors for the detection of vapors or for liquid monitoring, respectively.<sup>[9]</sup>

According to the principles of the effective medium approximation theory,<sup>[10]</sup> porosity can be utilized to adjust the overall refraction index of thin films as an average of the contributions of air ( $n_{\text{air}} = 1.0$ ) and film material (i.e.,  $n_{\text{b}}$ ). However, the adjustment of the optical properties of porous films faces the critical problem of their environmental instability due to the condensation of water ( $n_{\text{w}} = 1.31$ ) and other vapors into their open pores. Although this effect has been utilized for the optical detection of vapors using stacks of thin films in the form of Bragg structures,<sup>[9a,b,10]</sup> the affectation optical properties in multilayers acting as 1D photonic structures can be a serious problem when dealing with passive optical systems.<sup>[12]</sup> This is clear in solar cells and other outdoor applications where optical instabilities due to water condensation have to be suppressed by polymer encapsulation during device assembly. In the present work, we propose the use porosity as an additional parameter to control the optical properties of multilayer stacks but, simultaneously, ensuring its environmental tightness and therefore, a stable outdoor functioning. To enhance film porosity we use the technique of magnetron sputtering at oblique angles (MS-OAD).<sup>[13]</sup> This geometrical configuration, either by e-beam evaporation or magnetron sputtering (MS), induces the growth of nanocolumnar films with porosities that may reach up to 50–60% of the film volume.<sup>[14]</sup> Highly porous OAD films and multilayers have been utilized in the pass for the fabrication of antireflection layers for passive optical applications,<sup>[7,11a,b]</sup> photo catalytic layers,<sup>[5,10a]</sup> humidity and other vapor sensors<sup>[10a,b,15]</sup> or optofluidic devices.<sup>[9c,d,16]</sup> Herein, we firstly prove that the optical behavior of MS-OAD multilayers in the form of Bragg reflectors (BR) or Bragg microcavities (BM) can be tailored by adjusting the porosity of the TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films (e.g., making the TiO<sub>2</sub> compact and the SiO<sub>2</sub> highly porous, as proposed in previous works <sup>[7,12c]</sup>). Then, using an optical monitoring procedure previously applied to study vapor adsorption into mesoporous multilayers made of nanoparticles,<sup>[17]</sup> we characterize and discussed the variation observed in the optical behavior of SiO<sub>2</sub>-porous/TiO<sub>2</sub>-porous or SiO<sub>2</sub>porous/TiO<sub>2</sub>-compact multilayers prepared by MS either in an OAD or in the conventional (non oblique) normal configuration. Finally, we show that the incorporation of a very thin and compact “capping layer” of SiO<sub>2</sub> at the interlayer between the porous SiO<sub>2</sub> and compact TiO<sub>2</sub> films is quite efficient



to make the optical devices tight when exposed to the environment. A related structural effect of this capping layer is to impede the formation of over layer cracks resulting from the propagation of the nanocolumnar microstructure of a porous layer into a compact film grown on top.<sup>[18]</sup> We demonstrate that the nanometric scale sealing of porosity achieved through this approach constitutes a new route for the advanced fabrication of porous but environmentally tight photonic structures with a high potential impact for a large number of applications as passive optical systems.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Optical Properties of Porous Thin Films and Multilayers Prepared by MS-AOD

The MS-OAD of thin films induces the growth of nanocolumnar and porous films with a microstructure very similar to that of thin films prepared by e-beam evaporation<sup>[13a]</sup> (see the microstructure and transmission spectra of  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$ ,  $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ$ ,  $\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$ , and  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  thin films in **Figure S1** in the Supporting Information).  $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ$  and  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  thin films present a nanocolumnar microstructure and, likely, a high porosity. Meanwhile,  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  and  $\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$  films are homogeneous and likely compact. The UV–vis–NIR spectra of the porous and compact thin films support a much lower value of refraction index for the former as deduced from the smaller amplitude of the interference oscillations in the  $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ$  spectrum in comparison with the  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  sample. Simulation of the spectra of these two films using a Cauchy-type dispersion of the refraction index render values of 2.23 and 1.86 for the  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  and  $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ$  samples, respectively. The  $\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$  thin film presents a value of 1.45, quite close to that of the quartz substrate, while a value of 1.36 is estimated for sample  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$ . Sample  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  also depicts a drop in transmission in the range 200–370 nm that we tentatively attribute to light scattering effects<sup>[19]</sup> due to the high surface roughness and porosity of this type of thin films (similar effects cannot be observed in  $\text{TiO}_2$  thin films because transmission in this spectral region is impeded by the light absorption of this material). The decrease in refraction index found in the films prepared in an OAD configuration agrees with its lower density (and higher porosity) which, according to estimations made comparing the mass thickness of the films determined by RBS with their actual thickness determined by SEM, was 30–40% lower at oblique angles.

Stacking porous or porous and compact  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  thin films in the form of multilayers opens new possibilities for tailoring the optical properties of 1D-photonic structures. For example, in BRs, varying the contrast between the refraction indices of the two kinds of stacked thin films leads to changes in the width of the reflection band. The basic formula accounting for this effect reads as follows:<sup>[20]</sup>

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} \arcsin \frac{n_H - n_L}{n_H + n_L} \quad (1)$$

where  $\Delta\lambda$  is the width of the reflection band,  $\lambda_0$  is the center of the band and  $n_H$  and  $n_L$  the refractive indexes of the high (H) and low (L) refraction index materials stacked in the photonic multilayer (i.e., TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in the present work). Clearly, increasing the difference between  $n_H$  and  $n_L$  should produce a relative increase in the width of the reflection band for a similar thickness of the individual thin films stacked in the multilayer. Commonly, adjusting the optical properties of BRs and BMs and that of the individual layers stacked in these structures is done using the transfer matrix (TM) method.<sup>[9c,21]</sup> Simulations based on this procedure allows reproducing the transmission spectra of this type of photonic structures and to deduce the refractive index of the individual stacked layers. We have applied this methodology to simulate the transmission spectra of the different studied structures and to discuss the effect of adsorbing water in their pores.

The BRs fabricated in the present work were made of stacked SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films and begin and terminate in TiO<sub>2</sub> layers, an optical design that would permit to investigate the self-cleaning properties of these structures upon UV irradiation. For these TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> multilayers, increasing the difference between  $n_H$  and  $n_L$  can be done by adjusting the porosity of the layers (e.g., making TiO<sub>2</sub> dense and SiO<sub>2</sub> porous, or both porous<sup>[7,12c,20]</sup>). The recorded transmission spectra in **Figure 1** illustrate the possibilities of this approach to tailor the optical properties of the BRs prepared by MS. This figure shows a series of case examples of BRs formed by the successive stacking of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> layers prepared either at normal and/or oblique angles to adjust their refraction indices through their different porosity.<sup>[14a]</sup> In the same figure we represent the spectra simulated by applying the TM method and determine the refractive index values of the individual stacked layers (c.f. **Table 1**). **Figure 1a1** shows two equivalent spectra for BRs of the type TiO<sub>2</sub>-0°/SiO<sub>2</sub>-0° and TiO<sub>2</sub>-80°/SiO<sub>2</sub>-80° formed by the stacking of individual films of  $\approx 80$  nm thickness. The experimentally determined  $\Delta\lambda/\lambda_0$  values of these two photonic structures (i.e., 0.26 and 0.18, **Table 1**; note however that these values are approximate because the rounded shape of the bandgap due to the little number of stacked layers precludes an accurate determination) are different and support the use of porosity to tailor the optical properties of 1D-photonic structures. In **Figure 1b**, we compare the transmission spectra and cross section SEM micrographs of TiO<sub>2</sub>-0°/SiO<sub>2</sub>-80° and TiO<sub>2</sub>-80°/SiO<sub>2</sub>-80° BRs formed by stacking thin films with a thickness of  $\approx 90$  nm. The cross section micrographs clearly prove the nanocolumnar character of the TiO<sub>2</sub>-80°/SiO<sub>2</sub>-80° multilayer, a characteristic that is also apparent for the SiO<sub>2</sub> layers in the TiO<sub>2</sub>-0°/SiO<sub>2</sub>-80° structure, where the TiO<sub>2</sub> thin films are deposited in a normal configuration. The experimental  $\Delta\lambda/\lambda_0$  values of the two BRs in **Figure 1a2** are 0.30

( $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$ ) and  $0.18$  ( $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$ ), that follow the tendency expected from the value of  $n_H - n_L$  in each case.

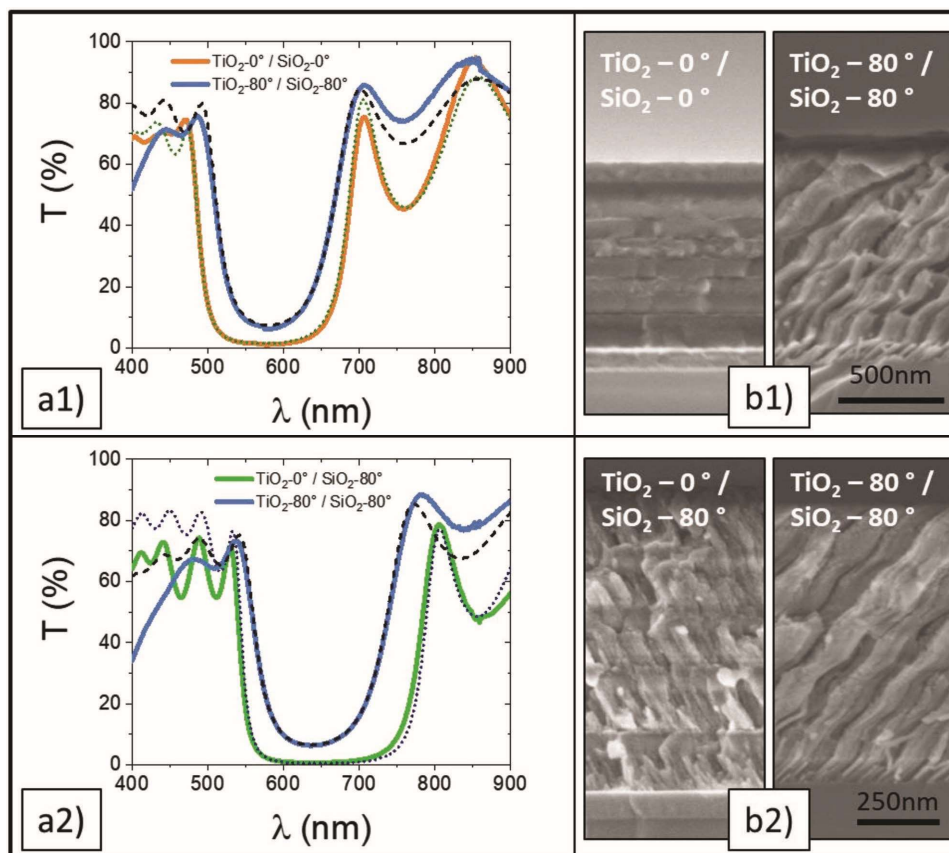


Figure 1. a) Comparison of experimental and simulated (dashed and dotted lines) UV–vis transmission spectra for a series of BRs prepared by MS upon a strict control of porosity of the individual stacked layers: a1)  $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  and  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ/\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$ ; a2)  $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  and  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$ ; b1) and b2) Cross section SEM micrographs of the corresponding BRs as indicated.

Another interesting difference in the spectra of BRs formed by either porous (i.e., at  $80^\circ$  deposition angle) or compact (i.e., at  $0^\circ$  deposition angle) thin films is the more rounded and less defined shape in the spectral features of the former, a difference that can be attributed to a poorer definition of interfaces in the stacks involving nanocolumnar films.<sup>[19]</sup> The rather good fitting simulation of the set of experimental spectra in Figure 1 permits to deduce the value of the refraction indices of the individual layers of each structure. The values reported in **Table 1** differ only slightly from those experimentally determined for the individual layers deposited on flat substrates and suggest little differences in the growing mode and nanostructure when they are deposited onto a flat substrate or a previously deposited nanostructured layer.<sup>[18]</sup>

Table 1. Refractive indexes of the stacked layers determined by TM simulation of the spectra in Figure 1 and comparison with the experimental values determined for the same films deposited on a flat substrate.

BR/single layer on flat substrates	$n_{\text{TiO}_2}(\text{sim})$ [RIU]	$n_{\text{SiO}_2}(\text{sim})$ [RIU]	$\Delta\lambda/\lambda_0$ (exp.)	$\Delta\lambda/\lambda_0$ (Equation(1))
TiO <sub>2</sub> -80°/SiO <sub>2</sub> -80° (a1)	1.85	1.36	0.18	0.19
TiO <sub>2</sub> -0°/SiO <sub>2</sub> -0° (a1)	2.20	1.44	0.26	0.27
TiO <sub>2</sub> -80°/SiO <sub>2</sub> -80° (a2)	1.85	1.36	0.18	0.19
TiO <sub>2</sub> -0°/SiO <sub>2</sub> -80° (a2)	2.30	1.39	0.30	0.31
TiO <sub>2</sub> -0°	2.23*	–		
TiO <sub>2</sub> -80°	1.86*	–		
SiO <sub>2</sub> -0°	–	1.45*		
SiO <sub>2</sub> -80°	–	1.36*		

## 2.2. Optical Properties of Porous Thin Films and Multilayers Exposed to Water Vapor

The optical behavior of porous MS-OAD thin films and multilayers is very sensitive to the environmental humidity. This is evidenced when exposing a nanostructured TiO<sub>2</sub>-80° thin film to water vapor saturated at 15 °C (see the microstructure of one micron thick TiO<sub>2</sub> film and its UV–vis transmission spectra before and after water adsorption in **Figure S2** in the Supporting Information). This TiO<sub>2</sub>-80° thin film had a nanocolumnar microstructure and a thickness similar to that of the investigated SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> multilayers. Upon water adsorption, its UV–vis transmission spectrum experienced an enhancement in the amplitude and a slight displacement of the interference oscillations that suggest an increase in the refraction index of the film upon water adsorption. Calculation of the effective refraction index measured in vacuum or after saturated water vapor exposure yields values of 1.86 and 1.93, respectively. According to the effective medium approximation,<sup>[10]</sup> this increase in the effective refraction index stems from the condensation of water into the pores ( $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.31$ , higher than  $n_{\text{air}} = 1.0$ ). Since  $n_{\text{effec}} = f(n_{\text{TiO}_2}, n_{\text{pores}})$ , this parameter will vary depending on whether  $n_{\text{pores}}$  is 1 or close to 1.31, before or after water condensation, respectively.

Optical properties of porous photonic structures are also quite sensitive to the exposure to water vapor. **Figure 2** shows the transmission spectra recorded for a TiO<sub>2</sub>-80°/SiO<sub>2</sub>-80° BR (approximate thickness of the individual films 90 nm) when air is pumped out from the optical monitoring chamber, exposed to a saturated pressure of

water vapor at 15 °C and then pumped again. Clearly, exposure of this multilayer to water vapor induces a redshift by  $\approx 11$  nm (at 40% transmittance) in the transmission spectrum that can be clearly visualized by looking to the right edge of the reflection gap (see the inset in **Figure 2c**). This shift is partially reversible when recovering the initial vacuum conditions. An evaluation by TM simulation of the refractive index of the individual  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  stacked films (see the simulations in **Figure S3** in the Supporting Information) renders values of 1.85 and 1.36 after water adsorption and 1.82 and 1.36 under vacuum conditions (note the discrepancy of this latter value for  $\text{TiO}_2$  with respect to those of the BR in **Table 1** that were deduced from spectra measured in air and therefore exposed to the ambient humidity). The implications of these optical instabilities in relation to the numerous works in literature reporting the OAD fabrication of very low refractive index films, broadband antireflective layers, or other passive systems<sup>[7,8,12]</sup> are obvious in the sense that their practical implementation might be precluded by their sensitivity to environmental conditions.

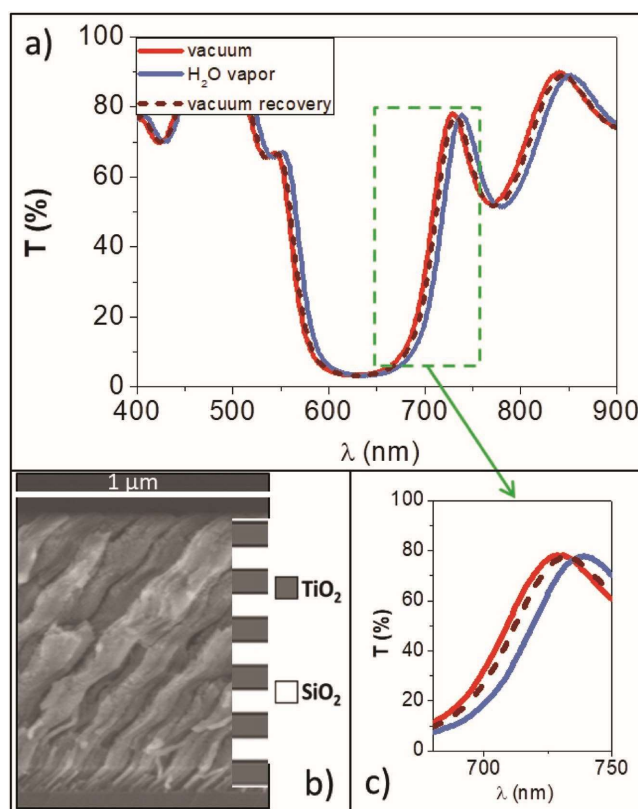


Figure 2. Effect of water vapor on the UV–vis spectra of a porous  $\text{TiO}_2/80^\circ/\text{SiO}_2/80^\circ$  BR. a) UV–vis transmission spectra of this multilayer as prepared and subjected to vacuum, exposed to saturated water vapor pressure, and then pumped again. b) Cross section micrograph and layer scheme of the multilayer structure. c) Enlarged representation of the left edge zone of the Bragg band.

### 2.3. Optical Properties of Porous/Compact Multilayers Exposed to Water Vapor

Main purpose of the present work is to use porosity to tailor the optical properties of photonic structures prepared by MS –OAD while assuring their environmental tightness. A reasonable approach to reach this objective might be to stack porous plus compact thin films, so that the latter may effectively seal the underlying porous films. This would also increase the contrast in refraction index and, according to expression (1), contribute to increase the bandwidth of BRs. However, when a BR of the type  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  is exposed to water vapor, the position of the right edge of the band experiences a small (i.e., 4 nm) and partially reversible redshift (c.f. **Figure 3a,c**). This means that albeit its smaller sensitivity to water vapor in comparison to the multilayer  $\text{TiO}_2\text{-}80^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  (c.f. **Figure 2**), this photonic structure is not environmentally tight and its optical behavior changes due to water adsorption/condensation in the pores. We attribute the absence of environmental tightness to the nanocolumnar microstructure of the  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  films and to some kind of crack affectation of the microstructure of the  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  films. Although  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  thin films present a compact microstructure when deposited on a flat substrate, cracks and grooves from a film underneath may naturally propagate along its thickness when deposited on a nanocolumnar OAD film (see a comparison of the microstructure of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  compact and porous bilayers in **Figure S4** in the Supporting Information). This phenomenon has been discussed in a previous publication on  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  bilayer structures where we showed that open pores at the surface of the  $\text{SiO}_2$  bottom film naturally propagate in the form of cracks into the  $\text{TiO}_2$  overlayer.<sup>[18]</sup>

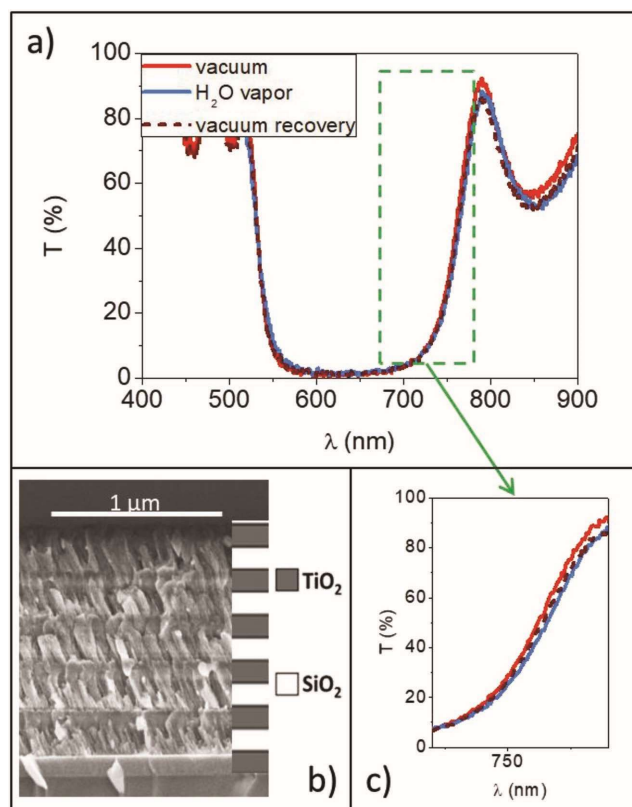


Figure 3. Effect of water vapor pressure on the UV-vis spectra of a TiO<sub>2</sub>-0°/SiO<sub>2</sub>-80° BR. a) UV-vis transmission spectra of this multilayer as prepared and subjected to vacuum, exposed to saturated water vapor pressure, and then pumped again. b) Cross section micrograph and layer scheme of the multilayer structure. c) Enlarged representation of the left edge zone of the Bragg band.

This crack propagation phenomenon grows in importance with the roughness and size of pore entrances at the surface of the OAD underlayer films. In OAD thin films, these two morphological parameters are known to increase with their thickness.<sup>[22]</sup> Therefore, regarding the optical behavior of 1D-photonic structures formed by the stacking of SiO<sub>2</sub> porous and TiO<sub>2</sub> compact films, a higher environmental sensitivity can be expected when stacking thicker OAD films. We proved this effect working with a BM integrating an intermediate SiO<sub>2</sub> layer of 295 nm thickness. BMs consist of two symmetrical BRs separated by a thicker layer of the lowest refraction index material that act as an optical defect (see the layer stacking in **Figure 4**). The spectrum of this type of photonic structure presents a narrow resonant peak in the reflection band that can be used for a more accurate monitoring of the spectral redshift upon exposure to water vapor. **Figure 4a** shows that the position of this peak effectively redshifts by 18 nm upon exposure to saturated water vapor and partially recovers the initial situation after pumping the water vapor. The shift in the resonant peak position is a clear hint of the optical changes induced by the adsorption/condensation of water in the pores of this multilayer structure. The representation in **Figure 4c** of the evolution of the peak position as a function of the relative vapor pressure defines an adsorption and a desorption isotherm that account for the filling/emptying of the pores with condensed

water (a simulation of this effect using the TM method is reported in **Figure S5** in the Supporting Information). Similar effects have been utilized for the quantitative sensing of vapors of water and other organic compounds.<sup>[9a,b,11,15]</sup> For the purpose of the present work looking for the stability of passive optical elements, it is of relevance that the desorption isotherm branch does not completely converge to the initial position of the adsorption branch, indicating that, once reached saturation, a certain amount of water remains irreversibly condensed in the pores, even after pumping at ambient temperature. Such a dependence on environmental conditions would preclude the use of these devices for outdoor static applications (except for the already mentioned use as photonic sensors<sup>[9,11,15]</sup>) where the photonic structures might undergo a large number of uncontrolled heating and water exposure cycles. Similar curves to those in **Figure 4c** were reported for BMs prepared by e-beam deposition at glancing angles<sup>[23]</sup> or for nanoparticle multilayers.<sup>[17]</sup> Similar curves were also obtained for OAD thin films when following the water adsorption with a quartz crystal monitor.<sup>[14a]</sup> According to the IUPAC categories,<sup>[24]</sup> the shape of these curves is characteristic of a type IV isotherm which is obtained for porous materials with both micro- (i.e., pores smaller than 2 nm) and mesopores (pores larger than 2 nm).<sup>[24]</sup> From similar isotherms recorded with a quartz crystal monitor, a thorough analysis of pore size distribution in a single OAD thin film can be found in ref. [14a]

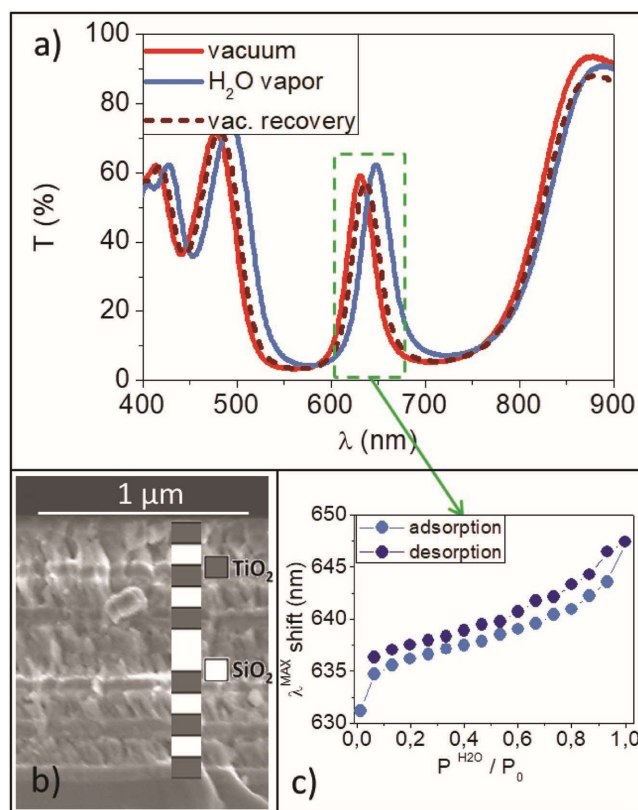


Figure 4. Effect of water vapor pressure on the UV-vis spectra of a porous TiO<sub>2</sub>-80°/SiO<sub>2</sub>-80° BM. a) UV-vis transmission spectra of this multilayer as prepared and subjected to vacuum, exposed to saturated water vapor pressure, and then pumped again. b) Cross section micrograph and layer scheme of the TiO<sub>2</sub>-80°/SiO<sub>2</sub>-0° multilayer structure. c) Optical isotherms recorded



following the position of the resonant peak as a function of the relative water vapor pressure for an adsorption and a desorption cycle.

## 2.4. Environmentally Tight 1D-Photonic Structures

In the aforementioned study on cracks propagation in ref. [18], an interesting finding was that the deposition of a thin  $\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$  capping layer on top of the nanocolumnar  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  thin film was quite effective to remove this propagation phenomenon into the overlayer. The fact that removal of cracks propagation occurred with  $\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$  but not with  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  was accounted for by the impingement of highly energetic negative ions of oxygen formed in the plasma during the MS deposition of  $\text{SiO}_2$  but not  $\text{TiO}_2$ .<sup>[25]</sup> A singular effect of this enhanced ion bombardment is the formation of a homogeneous and compact  $\text{SiO}_2$  layer with a low surface roughness (see AFM images in **Figure S6** in the Supporting Information) on which a  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  film may grow in compact form with no cracks (see **Figure S4** in the Supporting Information).

A first analysis of the deposition of a thin  $\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$  capping layer onto a porous  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  film reveals the removal of the light dispersion phenomena observed at low wavelengths when recording the spectrum of the bare porous film (see in **Figure S7** in the Supporting Information a series of cross section SEM micrographs and UV–vis transmission spectra for  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  thin films covered by  $\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$  capping layers of increasing thickness, from 30 to 140 nm). The SEM micrographs of these bilayer systems clearly prove a change in microstructure from nanocolumnar and highly porous for the  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  underlying thin film to homogeneous and compact for the  $\text{SiO}_2\text{-}0^\circ$  capping layer.

The capacity of capping layers to remove light dispersion effects from porous films suggested us their incorporation at the interfaces of 1D-photonic structures, not only to preclude any propagation phenomenon, but to bestow environmental tightness and improve the optical performance of 1D-photonic structures. **Figure 5** shows the UV–vis transmission spectra and SEM cross section micrograph of a  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ/\text{SiO}_2\text{-}80^\circ:\text{SiO}_2\text{-cap}$  BR with a thin capping layer of 30 nm between the  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  ( $\approx 70$  nm) and  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  ( $\approx 90$  nm) thin films of the stack. Its UV–vis transmission spectrum in Figure 5a is characterized by the typical reflection band of a BR and a spectral shape that resembles that of analogous  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ\text{-SiO}_2\text{-}0^\circ$  multilayers (see **Figure 1**). The comparison of the experimental bandwidth of this structure with the predictions of formula (1) (experimental and calculated  $\Delta\lambda/\lambda_0$  values were 0.30 in the two cases) clearly indicates that the incorporation of the capping layer does not significantly affect the optical properties predicted under the assumption of stacking  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ$  (i.e., porous) and  $\text{TiO}_2\text{-}0^\circ$  (i.e., compact) thin films characterized by, respectively, refraction index values of 1.39 and 2.23 RIU as determined by TM simulation. Moreover, in water vapor exposure experiments we could observe that the optical behavior of this BR was not affected by

exposure to water vapor and that its spectrum remains unchanged after a large number of vacuum–water vapor–vacuum cycles (c.f. **Figure 5a,c**).

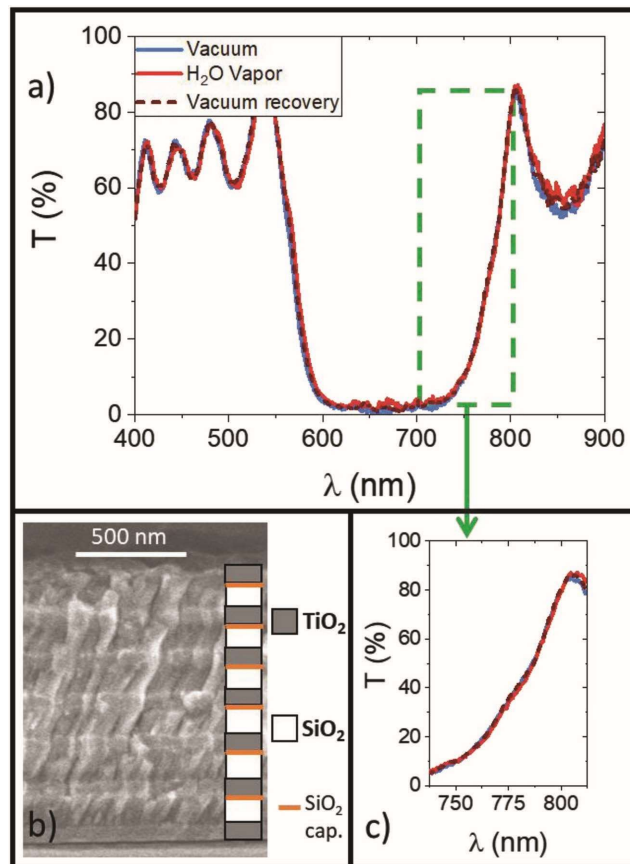


Figure 5. Effect of water vapor pressure on the UV–vis spectra of a TiO<sub>2</sub>-0°/SiO<sub>2</sub>-80°:SiO<sub>2</sub>-cap BR. a) UV–vis transmission spectra of this multilayer as prepared and subjected to vacuum, exposed to saturated water vapor pressure, and then pumped again. b) Cross section micrograph and layer scheme of the multilayer structure. c) Enlarged representation of the left edge zone of the Bragg band.

The environmental tightness of this kind of 1D-photonic structures proves that a strategy based on the use of compact capping layers of SiO<sub>2</sub> is a straightforward approach for the fabrication of environmentally stable optical devices. Its suitability has been demonstrated for a photonic structure that combines porous SiO<sub>2</sub> and compact TiO<sub>2</sub> thin films that, otherwise, are sensitive to the environment (c.f. **Figure 3**) due to the crack propagation phenomena that affects the microstructure of the latter thin films. Thus, these experiments prove that the capping layer is quite effective for pore sealing in what might be a useful alternative to industrial procedures of polymer encapsulation of optical devices.

### 3. Conclusions

In this work we show that porosity in SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films prepared by MS-OAD can be used as an additional film property to control their optical behavior. However, porosity is also a source of optical instability due to the, generally uncontrollable, condensation of water or other vapors in the pores of the films. Although this feature can be used for the development of vapor sensors or optofluidic devices, it constitutes a constrain in 1D-photonic structures, Bragg reflectors and microcavities, intended for passive applications, even if the material layers are fabricated as to get compact microstructures (i.e., by performing the deposition in a normal configuration). These optical instabilities have been directly monitored while recording the transmission spectra under controlled water pressure conditions.

To avoid the affectation of the optical properties of 1D-photonic structures by water vapor condensation, we propose the use of very thin SiO<sub>2</sub> capping layers to terminate the growth of the porous films stacked in the structure. We demonstrate that the incorporation of these capping layers does not significantly affect the optical performance of the 1D photonic structures, is efficient to prevent the propagation of cracks and roughness from one layer to the next, prevents undesired light scattering effects, and successfully seals the nanopores in the underlying films, making the whole structure environmentally tight.

### 4. Experimental Section

*Fabrication of Thin Films and Multilayers:* Films were deposited in a cylindrical vacuum reactor (base pressure before deposition was below  $5 \times 10^{-4}$  Pa) equipped with two magnetron heads (Gencoa Ltd, Liverpool, UK) supplied with silicon and titanium planar targets (diameter of 76.2 and 3 mm thick). Films substrates,  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup> planar (100) silicon wafer and silica plates, were mounted on a rotatable holder placed 7 and 11.5 cm apart from the silicon and titanium targets, respectively. Same plasma conditions explored in ref. [18] were implemented in this work. A pulsed unipolar power supply (Pinnacle Plus, Advanced Energy, USA) was used, operated in a pulsed DC regime at a frequency of 80 KHz and a duty cycle of 40%, applying an electromagnetic power of 300 W. A mixture of Ar (purity 99.995%) and O<sub>2</sub> (purity 99.995%) was used for the depositions, with an argon partial pressure of 0.2 Pa and an oxygen partial pressure of 0.05 Pa. The substrate tilt angle with respect to each target was set at 0° when growing TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> compact layers and at 80° for TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> porous films, respectively (films and multilayers are named accordingly in the text, i.e., TiO<sub>2</sub>-angle and SiO<sub>2</sub>-angle). Under these conditions the following deposition rates were determined for the different films: 0.9 nm min<sup>-1</sup> (TiO<sub>2</sub>-80°), 2.9 nm min<sup>-1</sup> (TiO<sub>2</sub>-0°), 69 nm min<sup>-1</sup> (SiO<sub>2</sub>-80°), and 27.5 nm min<sup>-1</sup> (SiO<sub>2</sub>-0°).

BRs made by the stacking of 11 TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films and BMs integrating two BRs formed by five layers separated by a thick intermediate layer of SiO<sub>2</sub> were fabricated and their optical properties tested just “as prepared” or upon exposure to water pressure under controlled conditions.

The surface roughness of the deposited layers was characterized with a Nanotec AFM microscope supplied with a Dulcinea electronics. The microscope was working in tapping mode by using high frequency levers. Au-covered SiN tips (Olympus) with a diameter of 40 nm were used. The resonance frequency of the tip was 20 kHz and the spring constant 0.09 Nm<sup>-1</sup>. The obtained surface maps were processed by means of the WSxM free available software from Nanotec.

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) pictures of layers and multilayers deposited on silicon were recorded after dicing for cross section observation. The Hitachi S4800 microscope available at the Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US, Seville, Spain) was used. Mass thickness of the films (i.e., number of atoms per cm<sup>-2</sup>) were determined by Rutherford Back Scattering (RBS) in experiments carried out at the tandem accelerator of the Centro Nacional de Aceleradores (Sevilla, Spain).

Transmission spectra of as-prepared thin films and multilayers in the UV–vis–NIR ranges, were recorded with a Perkin Elmer spectrometer (UV/VIS/NIR Spectrometer Lambda 750S). The transmission spectra were recorded in samples deposited on fused quartz substrates and used to determine their refraction indices. Refraction index values of single SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> layers deposited on flat substrates were confirmed by ellipsometry using a Woollan VASE apparatus.

*In Situ Analysis of Optical Properties of Films and Multilayers as a Function of Vapor Pressure:* Experiments were carried out in a homemade experimental setup designed for monitoring changes in the optical properties of films and multilayers exposed to controlled pressures of water vapor. It consists of a heatable chamber provided with different vacuum and optical feedthrough fittings where the films/multilayers were located (see Figure S8 in the Supporting Information). Chamber was kept at 60° C during the experiments to avoid water condensation on the walls. This vacuum tight chamber can be filled with controlled pressures of water vapor dosed from a liquid reservoir. UV–vis transmission spectra of the films/multilayers were recorded using optical fibers connected to the chamber. A Mikropack DH2000 lamp and an Ocean Optics Inc QE65000 portable monochromator were used for recording the transmission spectra. Sample temperature during measurements was controlled by a thermocouple attached to a Peltier that, provided with a hole enabling the optical analysis in transmission, was holding the sample. Water adsorption experiments were carried out at a sample temperature of 15 °C.

## Acknowledgements

The authors thank the European Regional Development Funds program (EU-FEDER) and the MINECO-AEI (201560E055 and MAT2016-79866-R and network MAT2015-69035-REDC) for financial support. The authors also acknowledge the support of the University of Seville (V and VI PPIT-US).

## 5. References

- [1] a) P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum* **2000**, *56*, 159; b) J. Musil, J. Vlcek, *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *142–144*, 557; c) J. Gil-Rostra, J. Chaboy, F. Yubero, A. Vilajoana, A. R. González-Elipe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1967.
- [2] F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 5796.
- [3] X. L. Xu, M. A. P. Yazdi, J. B. Sanchez, A. Billard, F. Berger, N. Martin, *Sens. Actuators, B* **2018**, *266*, 773.
- [4] F. J. Garcia-Garcia, F. Yubero, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe, R. M. Lambert, *J. Power Sources* **2016**, *324*, 679.
- [5] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G. B. Marin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 5232.
- [6] J. Gil-Rostra, M. Cano, J. M. Pedrosa, F. J. Ferrer, F. García-García, F. Yubero, A. R. González-Elipe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 628.
- [7] D. J. Poxson, M. L. Kuo, F. W. Mont, Y. S. Kim, X. Yan, R. E. Welsler, A. K. Sood, J. Cho, S. Y. Lin, E. F. Schubert, *MRS Bull.* **2011**, *36*, 434.
- [8] a) G. Womack, P. M. Kaminski, A. Abbas, K. Isbilir, R. Gottschalg, J. M. Walls, *J. Vac. Sci. Technol., A* **2017**, *35*, 021201; b) J. Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, J. M. Smart, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 176.
- [9] a) J. Liu, E. Redel, S. Walheim, Z. Wang, V. Oberst, J. Liu, S. Heissler, A. Welle, M. Moosmann, T. Scherer, M. Bruns, H. Gliemann, C. Wolf, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1991; b) K. Szendrei, A. Jimenez-Solano, G. Lozano, B. V. Lotsch, H. Miguez, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700663; c) M. Oliva-Ramírez, L. González-García, J. Parra-Barranco, F. Yubero, A. Barranco, A. R. González-Elipe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6743; d) L. Passoni, L. Criante, F. Fumagalli, F. Scotognella, G. Lanzani, F. Di Fonzo, *ACS Nano* **2014**, *8*, 12167.
- [10] a) M. Wang, N. Pan, *Mater. Sci. Eng., R* **2008**, *63*, 1; b) D. E. Aspnes, *Thin Solid Films* **1982**, *89*, 249.
- [11] a) M. T. Taschuk, J. J. Steele, A. C. van Popta, M. J. Brett, *Sens. Actuators, B* **2008**, *134*, 666; b) N. A. Beckers, M. T. Taschuk, M. J. Brett, *Sens. Actuators, B* **2013**, *176*, 1096.
- [12] a) S. Chajed, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 251108; b) S. J. Oh, S. Chhajed, D. J. Poxson, J. Cho, E. F. Schubert, S. J. Tark, D. Kim, J. K. Kim, *Opt. Express* **2013**, *21*, A157; c) M. F. Schubert, F. W. Mont, S. Chhajed, D. J. Poxson, J. K. Kim, E. F. Schubert, *Opt. Express* **2008**, *16*, 5290.
- [13] a) A. Barranco, A. Borrás, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *76*, 59; b) R. Alvarez, J. M. Garcia-Martin, M. C. Lopez-Santos, V. Rico, F. J. Ferrer, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *Plasma Processes Polym.* **2014**, *11*, 571.
- [14] a) L. González-García, J. Parra-Barranco, J. R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, M. C. Garcia-Gutierrez, J. J. Hernandez, D. R. Rueda, T. A. Ezquerro, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 205701; b) D. J. Poxson, F. W. Mont, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 101914.
- [15] M. Oliva-Ramírez, J. Gil-Rostra, M. C. López-Santos, A. R. González-Elipe, F. Yubero, *J. Nanophotonics* **2017**, *11*, 1.
- [16] M. Oliva-Ramírez, A. Barranco, M. Löffler, F. Yubero, A. R. González-Elipe, *ACS Nano* **2016**, *10*, 1256.
- [17] a) M. C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. R. Gonzalez-Elipe, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, G. J. Soler-Illia, H. Miguez, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3157; b) S. Colodrero, M. Ocana, R. Gonzalez-Elipe, H. Miguez, *Langmuir* **2008**, *24*, 9135.

- [18] A. García-Valenzuela, M. C. López-Santos, R. Alvarez, V. Rico, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, A. Palmero, *Nanotechnology* **2017**, *19*, 465605 1.
- [19] S. Schröder, M. Trost, M. Garrick, A. Duparré, X. Cheng, J. Zhang, Z. Wang, *Thin Solid Films* **2015**, *592*, 248.
- [20] W. Heissa, T. Schwarzla, J. Roithera, G. Springholza, M. Aigleb, H. Pascherb, K. Biermannc, K. Reimann, *Prog. Quantum Electron.* **2001**, *25*, 193. J. B. Pendry, *Adv. Phys.* **1994**, *43*, 461.
- [21] M. Backhol, M. Foss, K. Nordlund, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 385708.
- [22] J. J. Steele, A.C. Van Popta, M. M. Hawkeye, J. C. Sit, M. J. Brett, *Sens. Actuators, B* **2006**, *120*, 213.
- [23] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic, London **1982**.
- [24] M. Macías-Montero, F. J. García-García, R. Alvarez, J. Gil-Rostra, J. C. González, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, A. Palmero, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 054312-1.

## 6. Supporting information

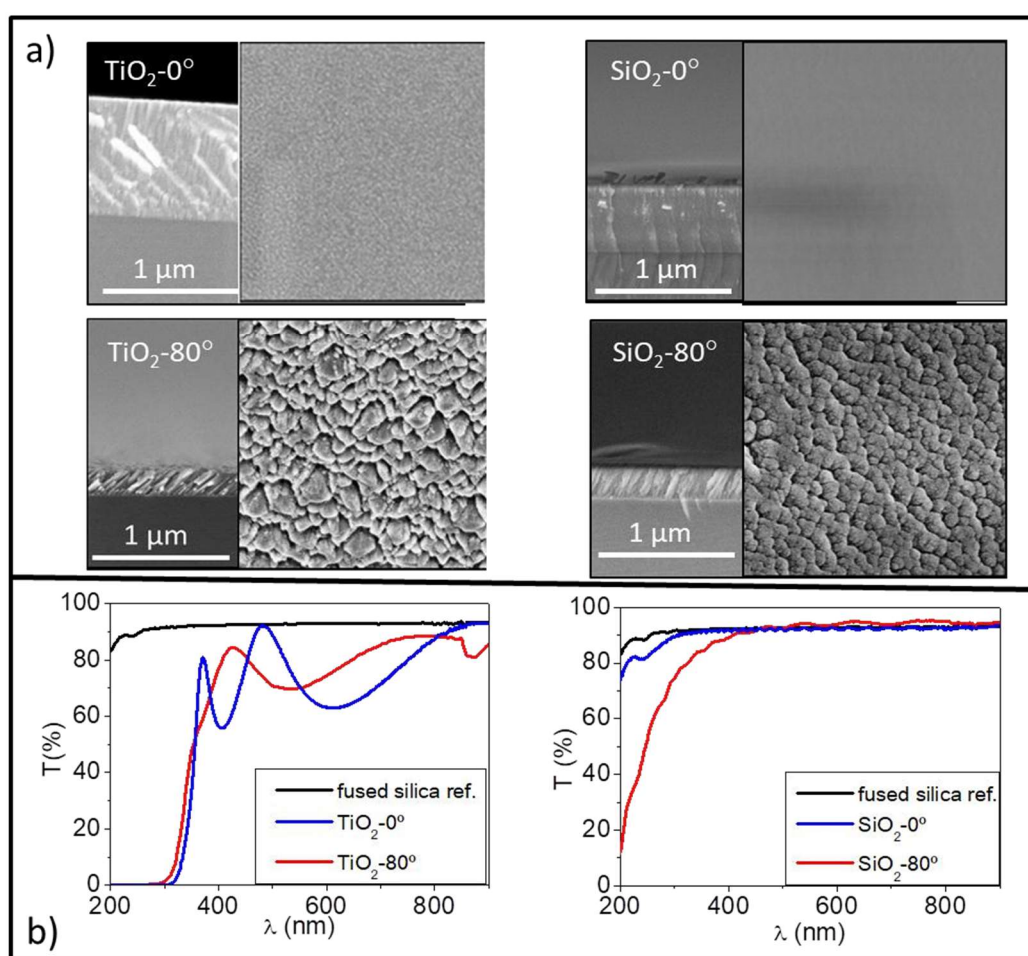


Figure S 1. a) normal and cross-section micrographs of  $\text{TiO}_2$ - $0^\circ$  and  $-80^\circ$  (left) and  $\text{SiO}_2$ - $0^\circ$  and  $-80^\circ$  (right) thin films prepared by MS. b) UV-Vis transmission spectra of these samples as indicated.

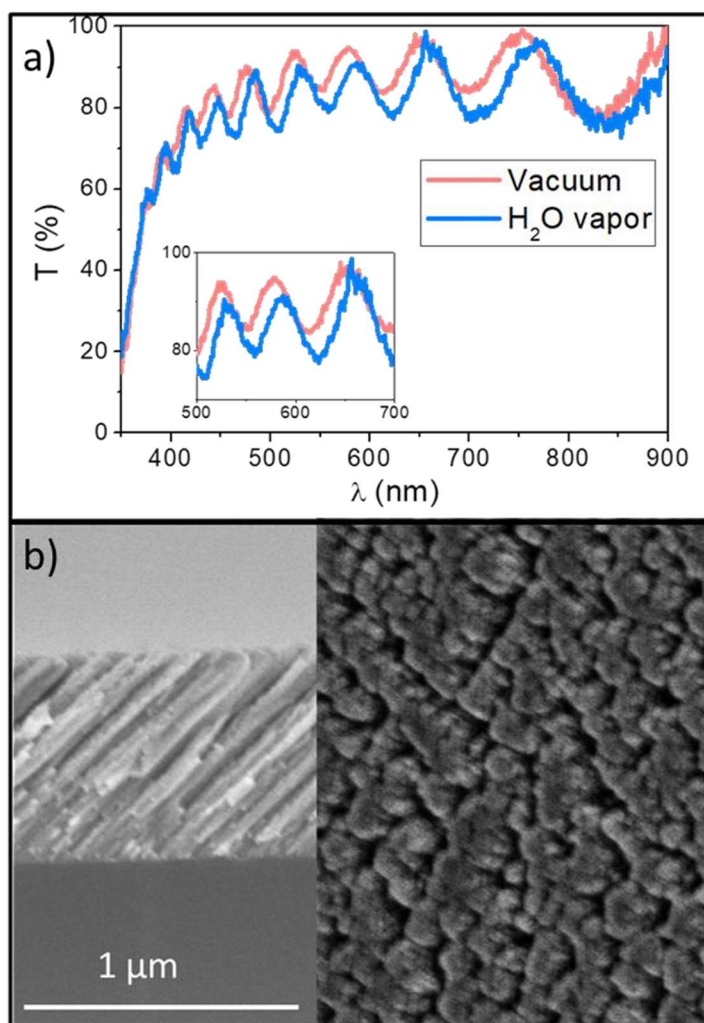


Figure S 2. a) UV-Vis transmission spectra of sample TiO<sub>2</sub>-80° subjected to vacuum and after exposure to saturated vapour pressure. The inset shows an enlarged view of the central zone of the spectrum to clearly appreciate the changes in induced by water vapour exposure. b) Normal and cross-section SEM micrographs of TiO<sub>2</sub>-80°.

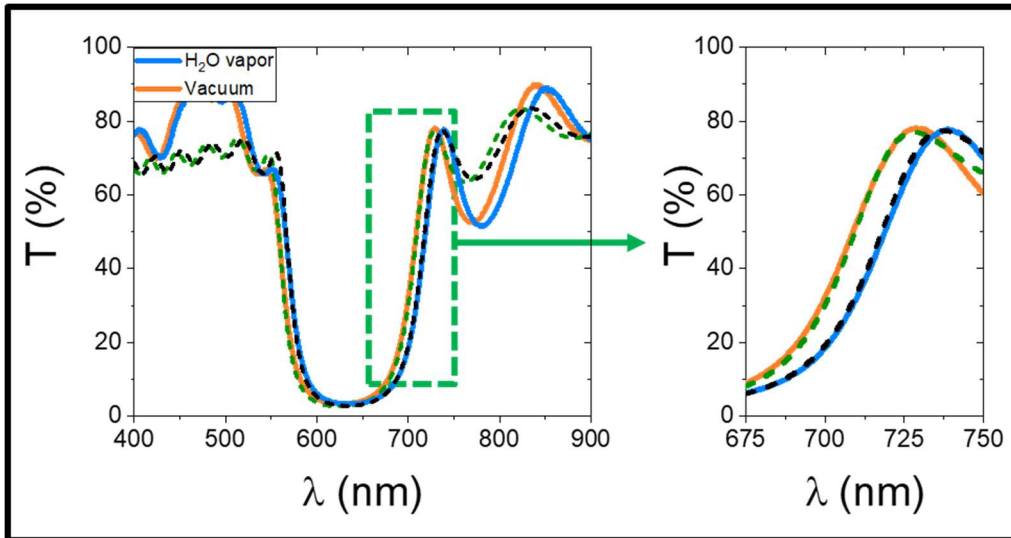


Figure S 3. Experimental and TM simulated (dashed line) spectra of a  $\text{SiO}_2\text{-}80^\circ/\text{TiO}_2\text{-}80^\circ$  BR before and after adsorption of water.

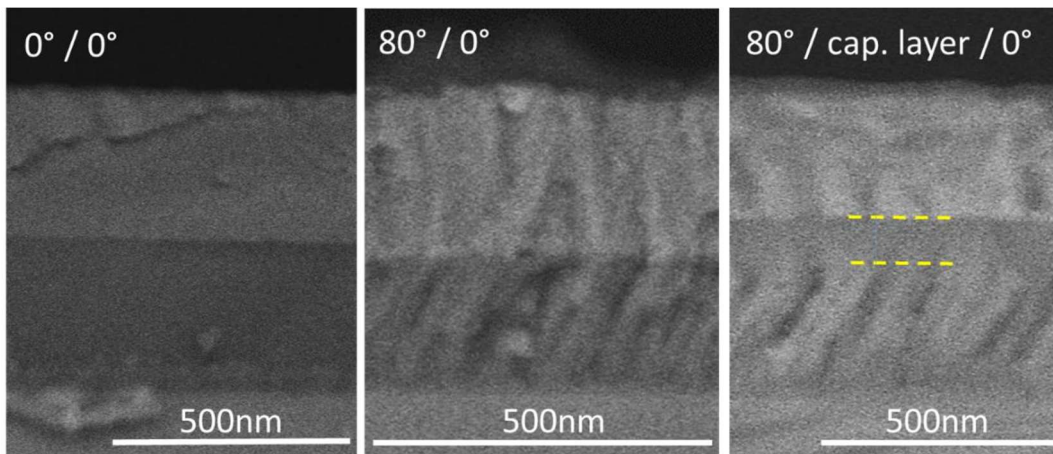


Figure S 4. Cross-section back-scattered SEM micrographs of: (a) compact  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 300$  nm thick)/compact  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 300$  nm thick) bilayer, (b) porous  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 220$  nm thick)/compact  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 235$  nm thick) bilayer, (c) multilayer structure formed by the stacking of porous  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 220$  nm thick)/  $\text{SiO}_2$  capping layer ( $\sim 95$  nm thick, indicated by the yellow lines)/compact  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 235$  nm thick) layers. In the middle SEM micrograph it is apparent how the  $\text{TiO}_2$  reproduces the microstructure of the underlayer porous  $\text{SiO}_2$  thin film. However, this effect is not observed in the SEM micrograph in the right panel where a  $\text{SiO}_2$  compact and homogeneous capping layer has been deposited onto the porous  $\text{SiO}_2$  film.



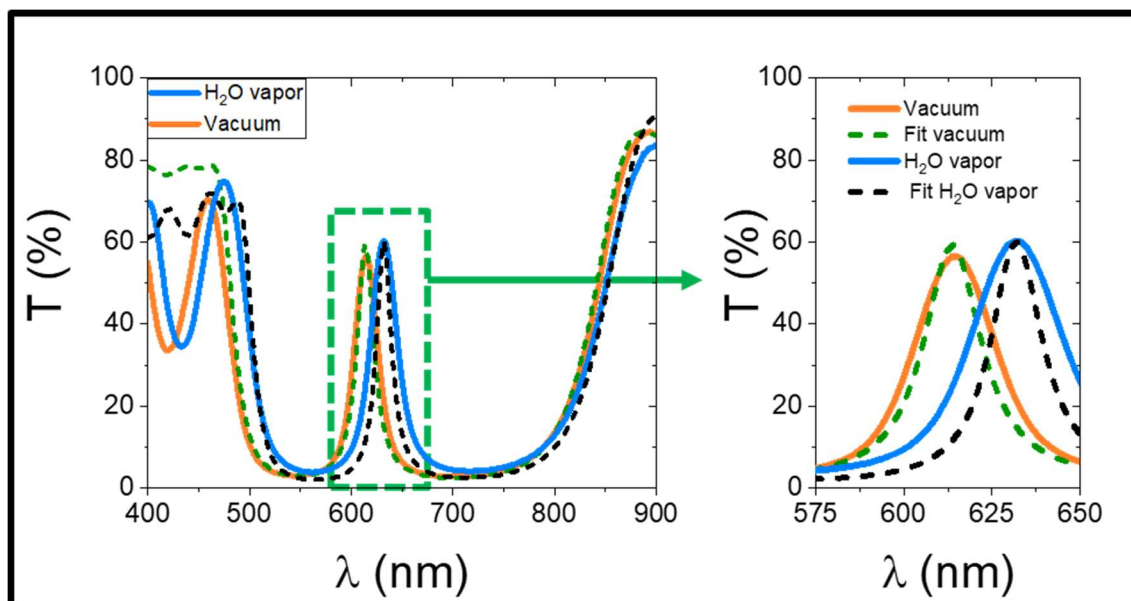


Figure S 5. Experimental and TM simulated (dashed lines) spectra of the BM in vacuum and after adsorption of saturated water vapor. The right panel represents the spectral zone of the resonant peak in an enlarged scale.

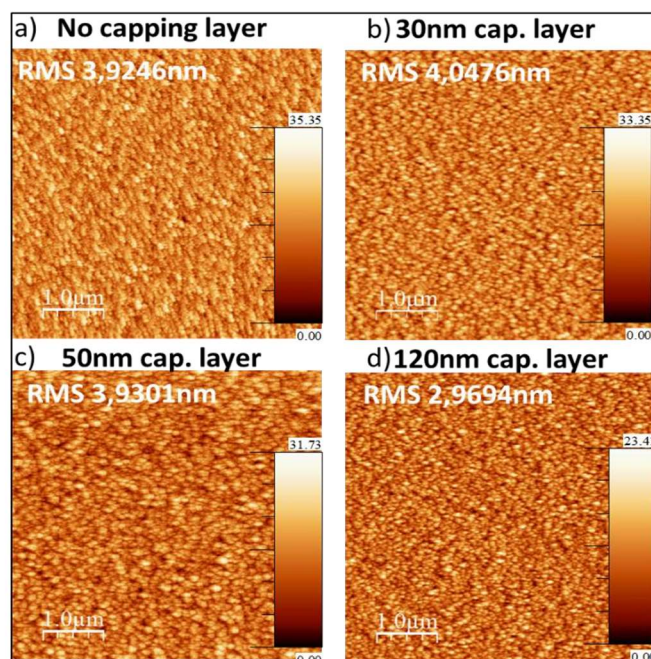


Figure S 6. AFM micrographs showing the effect of the  $SiO_2$  capping layer on the surface roughness. Images from a) to d) correspond to a  $SiO_2$ - $80^\circ$  film covered with 0, 30, 50 and 120 nm  $SiO_2$  capping layer.

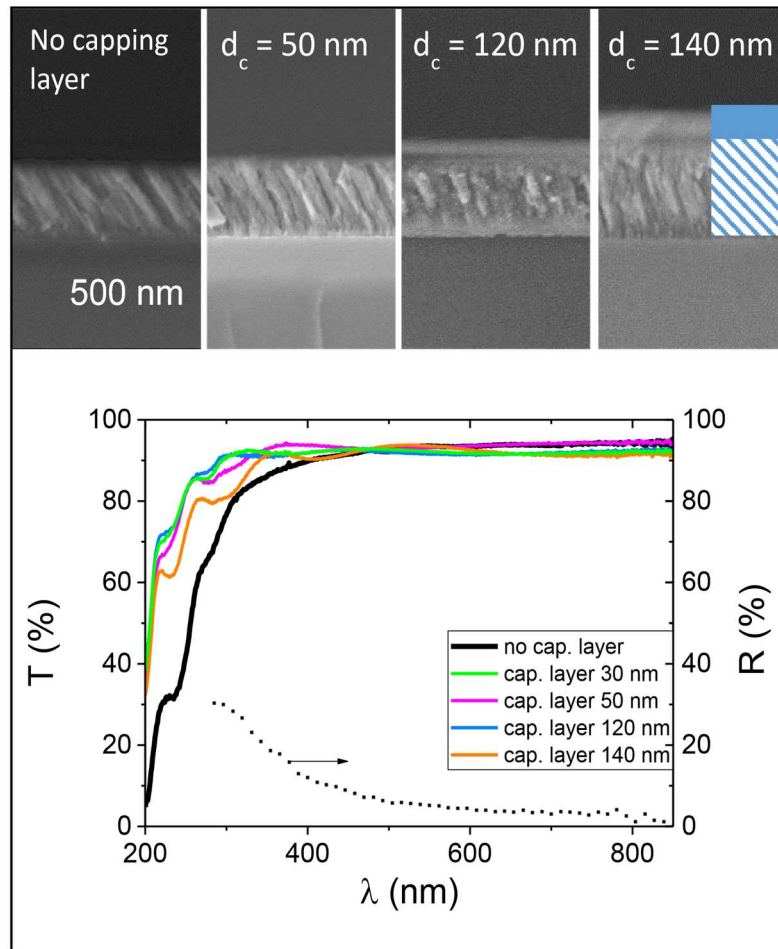


Figure S 7. a) Cross section SEM micrographs (a-d) and scheme of a SiO<sub>2</sub>-80° thin film covered with increasingly thicker SiO<sub>2</sub>-0° capping layers. b) UV-vis transmission spectra of these SiO<sub>2</sub>-80°-SiO<sub>2</sub>-0° bilayers. The dotted line spectrum represents the diffuse reflectance of the sample without capping layer. It is apparent that the decrease in transmission in the range 350-200 nm is mainly due to light scattering.

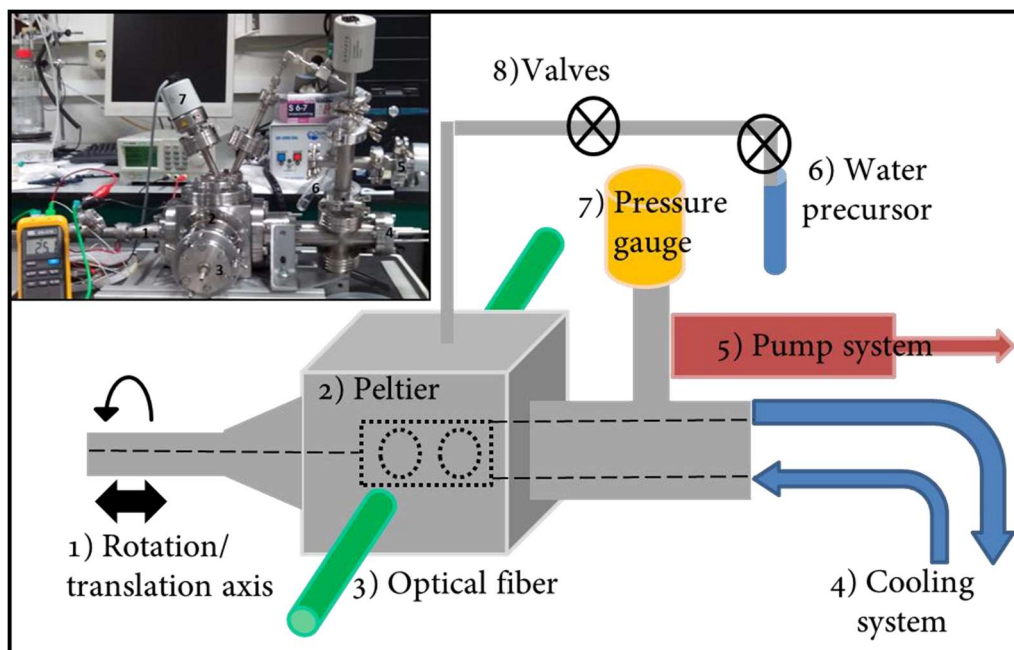


Figure S 8. Experimental chamber and setup utilized to monitor changes in the optical properties of thin films and multilayers exposed to controlled water vapor pressures. 1) rotation/translation axis, 2) Peltier module, 3) optical fibers, 4) cooling system, 5) pump system, 6) water precursor, 7) pressure gauge, 8) valves.



Capítulo 9 (artículo 4):

Stoichiometric Control of SiO<sub>x</sub> Thin  
Films Grown by Reactive Magnetron  
Sputtering at Oblique Angles



# Stoichiometric Control of SiO<sub>x</sub> Thin Films Grown by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles

Aurelio Garcia-Valenzuela, Rafael Alvarez,\* Carmen Lopez-Santos, Francisco J. Ferrer, Victor Rico, Elena Guillen, Mercedes Alcon-Camas, Ramon Escobar-Galindo, Agustin R. Gonzalez-Elipe, Alberto Palmero\*

R. Alvarez, A. Palmero, A. Garcia-Valenzuela, C. Lopez-Santos, V. Rico, A. R. Gonzalez-Elipe  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US), Americo Vespucio 49, 41092 Seville, Spain  
F. J. Ferrer  
Centro Nacional de Aceleradores (CSIC-US), Avda. Thomas A. Edison 7, 41092 Seville, Spain  
E. Guillen, M. Alcon-Camas, R. Escobar-Galindo  
Abengoa Research S. L., Palmas Altas, 41014 Seville, Spain

## Abstract

The deposition of SiO<sub>x</sub> (x 2) compound thin films by the reactive magnetron sputtering technique at oblique angles is studied from both theoretical and experimental points of view. A simple mathematical formula that links the film stoichiometry and the deposition conditions is deduced. Numerous experiments have been carried out to test this formula at different deposition pressures and oblique angle geometries obtaining a fairly good agreement in all studied conditions. It is found that, at low deposition pressures, the proportion of oxygen with respect to silicon in the film increases a factor of 5 when solely tilting the film substrate with respect to the target, whereas at high pressures the film stoichiometry depends very weakly on the tilt angle. This behavior is explained by considering the fundamental processes mediating the growth of the film by this technique.

## 1. Introduction

The magnetron sputtering technique is a well-known and robust plasma-assisted deposition method typically employed to grow dense and compact coatings.<sup>[1,2]</sup> Thanks to its versatility and efficiency, numerous works have appeared in the last decades aiming at improving the control over key aspects of the deposition, such as the thin film growth rate, surface roughness, crystallinity degree or preferential texture, among others.<sup>[3,4]</sup> In the so called reactive magnetron sputtering (rMS) technique,<sup>[5]</sup> a certain amount of reactive gas (e.g., oxygen or nitrogen) is pumped into the plasma, affecting

the film stoichiometry and allowing the growth of compound layers.<sup>[1,6]</sup> Yet, and as a general issue of this technique, the reactive gas flow has to be constrained within certain limits in order to the alteration of the chemical composition of the first monolayers of the target material, which causes process instabilities and a of the growth rate of the films.<sup>[7-10]</sup> In fact, in the last years, much effort has been dedicated to minimize or cancel the influence of this undesired effect, e.g., by evacuating the gases from the reactor at high pumping speeds or by pulsing the flow of gases.<sup>[8,11]</sup> Moreover, in ref.<sup>[12]</sup> we proposed a method to grow stoichiometric compound layers using low fluxes of reactive gas, thus avoiding target poisoning phenomena and demonstrating that the growth rate of TiO<sub>2</sub> layers improved 400%. This method relied on the results of Nyberg et al.,<sup>[13]</sup> who proved that operating at oblique angles (i.e., varying the angle between the substrate and the target surface) induced changes in the film stoichiometry in typical rMS conditions. In this paper, we quantitatively analyze the connection between growth conditions, oblique angle geometry and film stoichiometry, deducing a simple mathematical formula that links them all. This equation has been experimentally tested by growing SiO<sub>x</sub> ( $x \leq 2$ ) thin films under different experimental conditions, obtaining a good agreement in all the studied cases.

The oblique angle geometrical configuration has been widely explored in the last decades to grow thin films, mainly by the electron beam-assisted evaporation technique in absence of plasma, and its fundamentals are well established in the literature.<sup>[14]</sup> For instance, it is known that the arrival of vaporized species at the substrate along a tilted direction enhances surface shadowing mechanisms and promote the formation of nanocolumnar arrays.<sup>[15,16]</sup> This configuration has also been tested in magnetron sputtering depositions (MS-OAD), finding out a great diversity of thin film nanostructures, from purely compact to highly porous morphologies. In ref.,<sup>[17]</sup> for instance, we analyzed the growth of gold thin films by MS-OAD and showed that, depending on the plasma gas pressure and substrate tilt angle, structures ranging from compact to highly porous columnar arrays could be achieved. This geometrical configuration has also been tested in the presence of a reactive plasma finding that, even under same experimental conditions, the film stoichiometry rapidly changed when varying the angle between the target and the film surface.<sup>[12,13]</sup> In fact, these stoichiometric variations were associated to the existence of ballistic sputtered species, whose arrival rate at the film per unit area would depend on the relative angle between the target and the film substrate,<sup>[18]</sup> while most reactive species would remain unaffected thanks to their approximately isotropic momentum distribution function in the plasma/gas. In this work, we analyze from both theoretical and experimental points of view the influence of the oblique angle geometry on the stoichiometry of SiO<sub>x</sub> ( $x \leq 2$ ) layers, and derive a simple equation that relates the value of  $x$  and the deposition conditions at oblique angles. We have particularly employed this material because of its relevance, its numerous applications in different fields and the extensive knowledge on



its growth in the literature.<sup>[19,20]</sup> Nevertheless, the main ideas presented in this paper can be easily extrapolated to other conditions and materials.

## 2. Experimental Section

Amorphous  $\text{SiO}_x$  ( $x \leq 2$ ) thin films were deposited onto silicon and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates in a cylindrical vacuum reactor, pumped down to a base pressure lower than  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa and equipped with a magnetron sputtering target device (Gencoa Ltd., Liverpool, UK). This base pressure was achieved by a combination of turbomolecular and rotary pumps. The working pressure was adjusted with a throttling valve, placed between the chamber and the turbo pump. A planar silicon target with a diameter of 3 in. and a thickness of 3 mm was used as sputtering source (see Figure 1). The film substrate was grounded and placed 70 mm apart from the target, its temperature around 350 K in all the cases. Experiments were carried out using a pulsed unipolar power DC supply at a frequency of 80 kHz, 2.5 ms off-time, and a constant electromagnetic power of 300 W. A mixture of Ar (purity 99.995%) and  $\text{O}_2$  (purity 99.995%) was used for the depositions. Two sets of films were grown at two different argon pressures, 0.15 and 1.5 Pa, while the relative angle between the substrate and the cathode,  $\alpha$ , was varied between  $0^\circ$  and  $85^\circ$ . Oxygen fluxes between 0 and 2 sccm were used to change the stoichiometry of the samples. The chemical composition of the layers (i.e., the O/Si ratio) was characterized by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). The films used for this analysis were grown on graphite for a better quantification of the oxygen and silicon signals. Experiments were carried out in a 3 MeV tandem accelerator at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA, Seville, Spain) with a beam of 1.5 MeV alpha particles, accumulated doses about 10 mC, 3 mm beam spot diameter, and a passivated implanted planar silicon (PIPS) detector located at  $165^\circ$  scattering angle. The RBS spectra were simulated with the SIMNRA software,<sup>[21]</sup> whereas the film stoichiometry was obtained by dividing the measured areal densities of O and Si. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) technique was used to characterize the film microstructure using a Hitachi S4800 at the Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US, Seville, Spain).

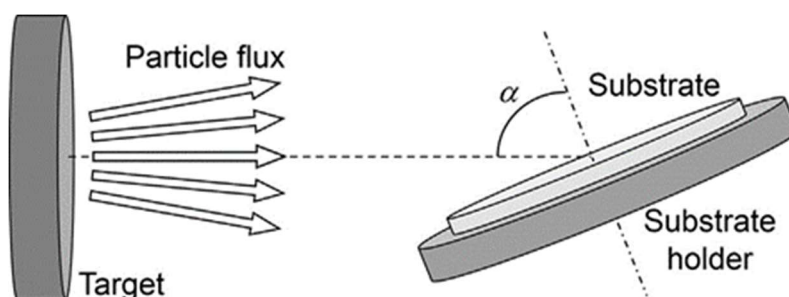


Figure 1. Experimental setup.

### 3. Theory

We make use of the so-called effective thermalizing collision (ETC) model to describe the collisional transport of sputtered species from the target toward the film.<sup>[18]</sup> This simplifying theory considers that the progressive loss of kinetic energy and preferential directionality of sputtered atoms in the gas/plasma can be simplified by introducing a single effective collision, after which the sputtered particle becomes thermalized with the plasma gas. Relying on this idea, simple equations have been deduced in the last years to describe the film growth under classical (non-oblique) conditions, such as the well-known Keller-Simmons (K-S) formula,<sup>[22]</sup>  $r_0 = \Phi_0(p_0L_0/p_gL)[1 - \exp(-p_gL/p_0L_0)]$  that relates the mass deposition rate of sputtered atoms,  $r_0$ , the pressure in the reactor,  $p_g$ , the flux of atoms stemming from the target,  $\Phi_0$ , and the distance between the target and the film,  $L$ . In this formula, the semi-empirical characteristic pressure-distance product,  $p_0L_0$ , can be related to the mean free path for this single effective thermalizing collision,  $\lambda_T$ , by the relation  $p_gL/p_0L_0 = L/\lambda_T$ ,<sup>[23]</sup> where

$$\lambda_T = 1/N\sigma_T \quad (1)$$

with  $N$  the density of heavy particles in the plasma and  $\sigma_T$  the so-called thermalization cross-section. This latter quantity can be linked to the actual geometrical cross section,  $\sigma_g$ , by the relation  $\sigma_g = n\sigma_T$ , or likewise,  $\lambda_T = n\lambda_g$ ,<sup>[24]</sup> where  $n$  is the average number of subsequent collisions necessary to thermalize a sputtered atom in the gas, as calculated by Westwood in ref.,<sup>[25]</sup> and  $\lambda_g$  the actual mean free path of the sputtered species. Hence, by introducing the so-called thermalization degree of sputtered atoms,  $\Xi = L/\lambda_T$ , the K-S formula reads,

$$r_0 = \Phi_0 \frac{1 - \exp(-\Xi)}{\Xi} \quad (2)$$

Using the ETC model, we have recently determined the deposition rate of sputtered atoms by MS-OAD for a given experimental configuration and for different tilt angles of the substrate,  $\alpha$ .<sup>[18]</sup> In that work, a fundamental relation was found between the deposition rate at oblique angles,  $r_\alpha$ , and that in the classical (non-oblique) configuration,  $r_0$ , that reads

$$r_0 - r_\alpha = \Phi_0 \exp(-\Xi)(1 - \cos \alpha) \quad (3)$$

and thus, whenever the K-S formula is applicable, using Equation (2) and (3), we find

$$\frac{r_\alpha}{r_0} = 1 - \frac{\Xi}{\exp(-\Xi) - 1} (1 - \cos \alpha) \quad (4)$$

In order to deduce a simple relation to account for the variations of the film stoichiometry, we assume that the reactive species from the plasma gas arrive at the film surface following an isotropic momentum distribution, i.e., we neglect the influence of highly directed reactive species, such as those sputtered from the target or reactive ions accelerated in the plasma sheath, an approximation that agrees with numerous results in the literature whenever the target is in non-poisoned conditions.<sup>[26]</sup> In this way, the flux of the reactive species directed toward the film surface,  $F_R$ , is independent of  $\alpha$ , and the deposition rate of reactive species onto the film,  $r_R$ , reads

$$r_R = s(x)F_R \quad (5)$$

where  $s(x)$  is the surface adsorption probability of reactive species. In general, the mathematical dependence of  $s(x)$  on  $x$  can be quite complex,<sup>[27,28]</sup> and strongly depends on the particular material, surface features, temperature as well as on the reactive species at play. In fact, much research is still required to analyze the adsorption of reactive species when the surface is not flat and its composition sub-stoichiometric. In this paper, we particularize Equation (5) to describe the deposition of  $\text{SiO}_x$  thin films as analyzed in ref.,<sup>[29]</sup> where it was proposed that molecular oxygen was the main species responsible for the oxidation of the film, with an adsorption probability very weakly dependent on the particular value of  $x$ , whenever  $x < 2$ . This behavior clearly differed from a typical Langmuir adsorption regimen (where a linear dependence is expected between  $s(x)$  and  $x$ )<sup>[30]</sup>. In fact, this weakly dependence of  $s(x)$  on the surface coverage has been reported in several cases in the literature<sup>[30–32]</sup> and has been generally explained by considering the incorporation of reactive species onto the film surface in two sequential steps: in a first stage, reactive species form a very weak bond with the film surface at the landing position, whereas, in a second stage, these species diffuse over the surface until they find an available site to bond.<sup>[30]</sup> Assuming this weak dependence between  $s(x)$  and  $x$ , the stoichiometric factor of a film grown at a deposition angle  $\alpha$  reads  $x_\alpha = r_R/r_\alpha$  which, using Equation (4) and (5), yields

$$\frac{x_0}{x_\alpha} = 1 - \frac{\Xi}{\exp(-\Xi) - 1} (1 - \cos \alpha) \quad (6)$$

valid when  $x_\alpha < 2$ , with  $x_0$  being the film stoichiometry for  $\alpha = 0^\circ$  (note that, according to Equation (6),  $x_0$  is always equal or below  $x_\alpha$ ). Equation (6) is the main theoretical result of this paper and demonstrates the intrinsic relation between the tilt angle of the substrate, the film stoichiometry and the deposition conditions.

Figure 2 shows the available stoichiometric variation range,  $x_\alpha/x_0$ , as a function of  $\alpha$ , as predicted by Equation (6). In this way, when the thermalization degree is very low, i.e., in the limit where sputtered particles do not experience any collision in the gas phase and all of them arrive at the film surface along a preferential direction, the trend  $(x_\alpha/x_0)_{\Xi \ll 1} \sim 1/\cos \alpha$  is obtained. Moreover, at very high thermalization degrees, the relation  $(x_\alpha/x_0)_{\Xi \gg 1} \sim 1$  is found, no matter the particular value of  $\alpha$ . Under these

conditions, sputtered atoms arrive at the film surface following an isotropic momentum distribution function and, hence, the stoichiometry of the film is independent of the tilt angle of the substrate. Interestingly, Figure 2 anticipates that the most important stoichiometric variations should occur for tilt angles above  $\sim 45^\circ$ .

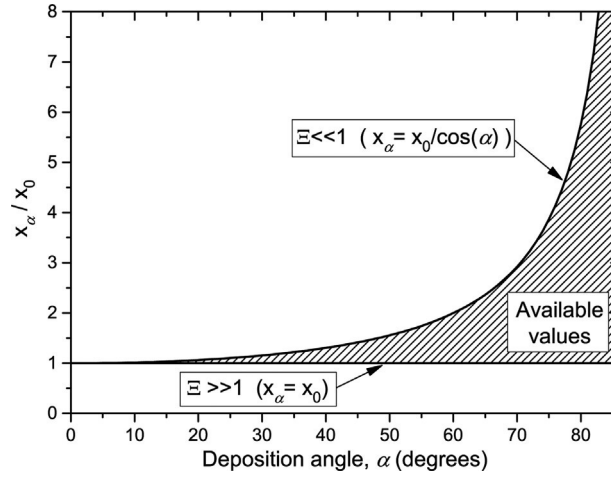


Figure 2. Accesible stoichiometries of the SiO<sub>x</sub> thin films upon the variation of the tilt angle.

#### 4. Results and Discussion

Figure 3 presents the stoichiometry of the SiO<sub>x</sub> films as a function of  $\alpha$ , for an argon partial pressure of  $p_g = 0.15 Pa$  and different oxygen fluxes,  $F_{O_2}$ , into the reactor. As expected, in classical non-oblique conditions (i.e., for  $\alpha = 0^\circ$ ), the value of  $x_0$  increases with  $F_{O_2}$ , from  $x_0 = 0.15$  when  $F_{O_2} = 1 sccm$  to  $x_0 = 0.8$  when  $F_{O_2} = 2 sccm$ . However, when solely tilting the substrate for a given oxygen flux, values as high as  $x_{85} = 0.8$  can be achieved for  $F_{O_2} = 1 sccm$ , i.e., the proportion of oxygen in the film increases by a factor of 5 relative to non-oblique conditions, whereas the saturated value,  $x_{85} = 2$ , is achieved when  $F_{O_2} = 2 sccm$ . In Figure 3, we have also included the results for an intermediate oxygen flux,  $F_{O_2} = 1.5 sccm$ , showing that the film stoichiometry ranges  $x_0 = 0.3$  to  $x_{85} = 1.4$ , i.e., same factor as before ( $\sim 5$ ) when increasing the deposition angle. These results clearly show the potential of the OAD configuration to control the film composition using low fluxes of reactive gas. For instance, and according to Figure 3, an oxygen flow of  $F_{O_2} = 2 sccm$  is required to deposit SiO<sub>0.8</sub> thin films in the normal configuration, whereas only half of the oxygen flux ( $F_{O_2} = 1 sccm$ ) is required when  $\alpha = 85^\circ$ . Likewise,  $F_{O_2} = 3 sccm$  is required to grow SiO<sub>2</sub> thin films in non-oblique conditions, while the full stoichiometry is obtained for  $F_{O_2} = 2 sccm$  and  $\alpha = 85^\circ$ .

An increase of the argon pressure in the reactor promotes a higher thermalization degree of sputtered species in the plasma gas: in Figure 4, we present the obtained stoichiometries for an argon pressure of  $p_g = 1.5 Pa$  at different oxygen fluxes and tilt

angles. This time, the oxygen fluxes were set to 0.3, 0.5, and 1 sccm to ensure the sub-stoichiometric character of the layers in the classical configuration. In these conditions ( $\alpha = 0^\circ$ ),  $x_0$  increases with the oxygen flux from  $x_0 = 0.4$  to  $x_0 = 1.2$ , indicating the validity of the classical approach to grow  $\text{SiO}_x$  by pumping more reactive gas in the reactor. In Figure 4, we also note that when the OAD geometry is employed, the value of  $x$  changes lightly with  $\alpha$ , namely from 0.4 to 0.6 for  $F_{\text{O}_2} = 0.3 \text{ sccm}$ , from 0.6 to 0.9 for  $F_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ sccm}$ , and from 1.2 to 1.8 for  $F_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ , resulting in a factor of 1.5 between the  $\alpha = 0^\circ$  and the  $\alpha = 85^\circ$  cases. This factor is remarkably smaller than the one obtained in the lower pressure cases ( $\sim 5$ ), suggesting that the higher thermalization degree of sputtered species makes them arrive at the film surface with a more isotropic momentum distribution, thus precluding a significant dependence of their arrival rate per unit area on  $\alpha$ .

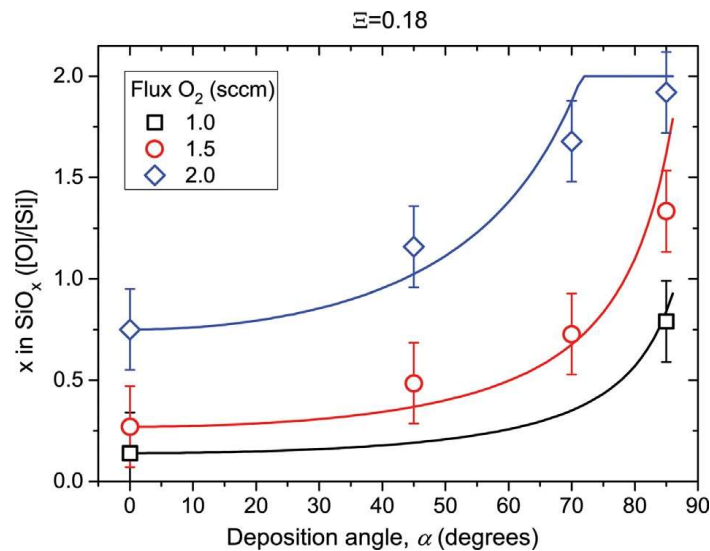


Figure 3. Film stoichiometry for different tilt angles of the substrate at different fluxes of reactive gas and an argon partial pressure of 0.15 Pa, together with the theoretical trend predicted by Equation (6).

In order to compare Equation (6) with the experimental data in Figures 3 and 4, a quantitative relation between  $\Xi$  and our experimental conditions must be estimated. This relation can be calculated by considering that, by definition,  $\Xi = L/\lambda_T$  with  $L = 7 \text{ cm}$  and  $\lambda_T$  given by Equation (1), where  $N = p_g/k_B T_g$  is the density of heavy particles in the plasma gas with  $T_g \sim 350 \text{ K}$  the temperature of the gas, and  $\sigma_T \sim 8.3 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  is the thermalization cross-section for an elastic scattering event of a Si atom on an Ar heavy particle (here, we neglect the unlikely collision of a Si sputtered species with an oxygen species in the plasma gas).<sup>[33]</sup> Following these assumptions, we deduce that, if  $p_g$  is in Pa,  $\Xi \sim 1.2 \times 0.15 = 0.18$  for the low pressure case and  $\Xi \sim 1.2 \times 1.5 = 1.8$  for the higher one. By introducing the calculated value of  $\Xi$  and the corresponding value of  $x_0$  in Equation (6) as input parameters, we have obtained the expected values of  $x_\alpha$ .

These are depicted in Figures 3 and 4, where we notice the fairly good agreement with the experimental data in all studied cases. Interestingly, Equation (6) predicts that, in the low pressure cases, the full stoichiometry is achieved for  $\alpha \sim 70^\circ$  and an oxygen flux of  $F_{O_2} = 2 \text{ sccm}$ , whereas, in the higher pressure cases, the full stoichiometry is never achieved, at least for tilt angles between  $\alpha = 0^\circ$  and  $\alpha = 85^\circ$ .

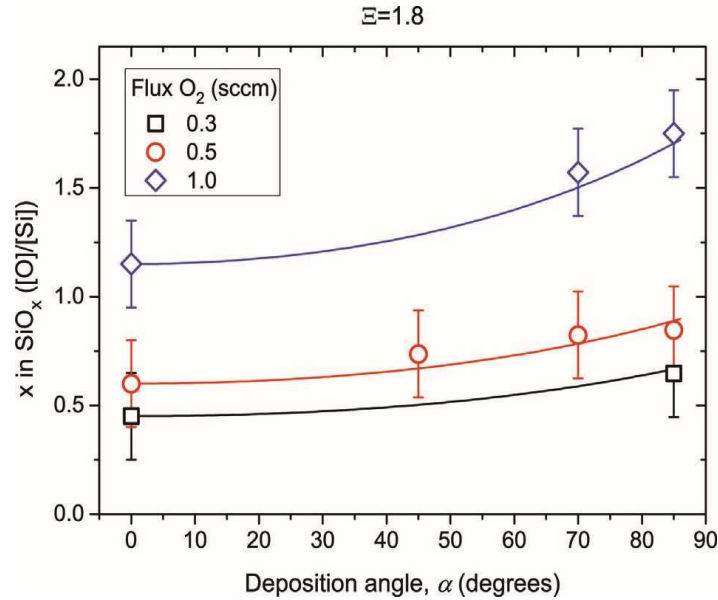


Figure 4. Film stoichiometry for different tilt angles of the substrate at different fluxes of reactive gas and an argon partial pressure of 1.5 Pa, together with the theoretical trend predicted by Equation (6).

As a final test to prove the validity of Equation (6), we have analyzed the ratio  $x_\alpha/x_0$  as a function of  $\alpha$  whenever  $x_\alpha < 2$ . According to this equation, a relation solely dependent on  $\Xi$  should be found, independent of the particular flux of oxygen or, likewise, the value of  $x_0$ . Moreover, and according to Figure 2, the ratio  $x_\alpha/x_0$  should be constrained within the curves  $x_\alpha/x_0 \sim 1/\cos \alpha$  and  $x_\alpha/x_0 \sim 1$ . In Figure 5, we show a representation of the experimental (for  $x_\alpha < 2$ ) and theoretical results, where it is evident that all the experimental data collapse along the theoretical curves obtained for each of the two values of the argon pressure (thermalization degree). Overall, the results in Figures 3–5 confirm the validity of Equation (6) to describe the growth of  $SiO_x$  thin films by rMS at oblique angles. Furthermore, these results corroborate that the stoichiometric variations obtained at different background pressures are mediated by the different thermalization degrees, and hence by the isotropy of the momentum distribution functions of sputtered species.

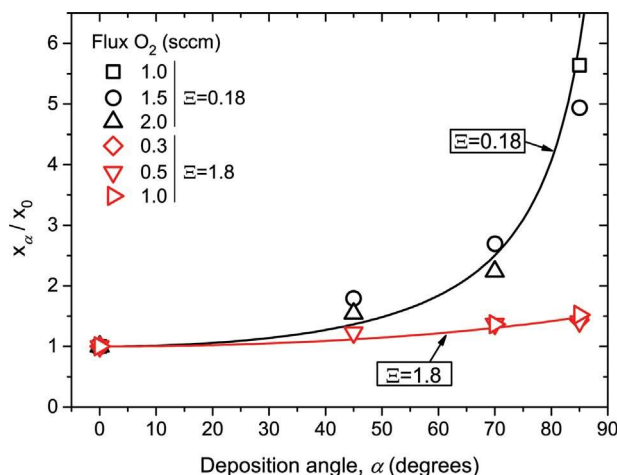


Figure 5. Value of  $x_\alpha/x_0$  as a function of  $\alpha$  for all experimental cases studied in this paper, whenever  $x_\alpha < 2$ , together with the trend predicted by Equation (6). Note that the cases with  $x_\alpha = 2$  have not been plotted.

An additional issue in this paper is the high impact of the OAD geometry on the thin film microstructure, which may lead to the development of different bulk and surface patterns depending on the nominal angle of incidence of the deposition species.<sup>[14,34]</sup> Even though these structures can be easily removed by applying an electric bias to accelerate plasma ions toward the film,<sup>[35–39]</sup> it is of relevance to illustrate the clear microstructural differences among the  $\text{SiO}_x$  thin films analyzed in this work. In Figure 6, we show the cross-sectional FESEM images of selected films for  $p_g = 0.15 \text{ Pa}$  ( $\Xi = 0.18$ ),  $F_{\text{O}_2} = 1.5 \text{ sccm}$ , and  $\alpha = 0^\circ, 45^\circ, 70^\circ, 85^\circ$ , respectively. In all these cases, the deposition time was chosen to obtain films with thicknesses of about 500 nm. Clearly, a compact microstructure is obtained for  $\alpha = 0^\circ$  and  $\alpha = 45^\circ$ , while a well-developed columnar microstructure with large open pores at the surface is present for the  $\alpha = 70^\circ$  and  $\alpha = 85^\circ$  cases. This behavior qualitatively agrees with that reported for Au thin films grown by MS-OAD at low pressures,<sup>[17]</sup> where a smooth transition from compact to columnar morphologies were reported. The cross-sectional images of the films grown at a higher pressure,  $p_g = 1.5 \text{ Pa}$  ( $\Xi = 1.8$ ), are also shown in Figure 6, where a clear porous microstructure with vertically aligned column-like structures is evident in all the cases. The deposition time was set to 30 min for the  $\alpha = 0^\circ$  and  $\alpha = 45^\circ$  cases, 45 min for the  $\alpha = 70^\circ$  case, and 40 min for the  $\alpha = 85^\circ$  case. This kind of thin film microstructure matches with that reported for  $\text{SiO}_2$  thin films grown at the backside of the substrate in the classical MS configuration, and has been widely reported whenever the film growth is governed by the shadowing-dominated deposition of low energy vapor species that follow an isotropic momentum distribution function in the plasma/gas.<sup>[17,40]</sup> Moreover, film thicknesses are approximately proportional to the deposition time, with a growth rate of  $\sim 50 \text{ nm min}^{-1}$ , no matter the tilt angle of the substrate, a fact that agrees with our result above regarding the weak dependence of the film stoichiometry on the tilt angle of the substrate in these conditions. Finally, it is worth mentioning that film exposure to the atmosphere causes the oxidation of its first

monolayers, a phenomenon that may increase the average content of oxygen in the material, especially for layers with such a large specific surface as those presented in Figure 6. As discussed in ref.,<sup>[12]</sup> atmospheric oxygen affects a 4 nm thick layer of material on the surface, which in our conditions lead toward a variation of the film stoichiometry below 2%, much lower than the experimental error of the presented data.

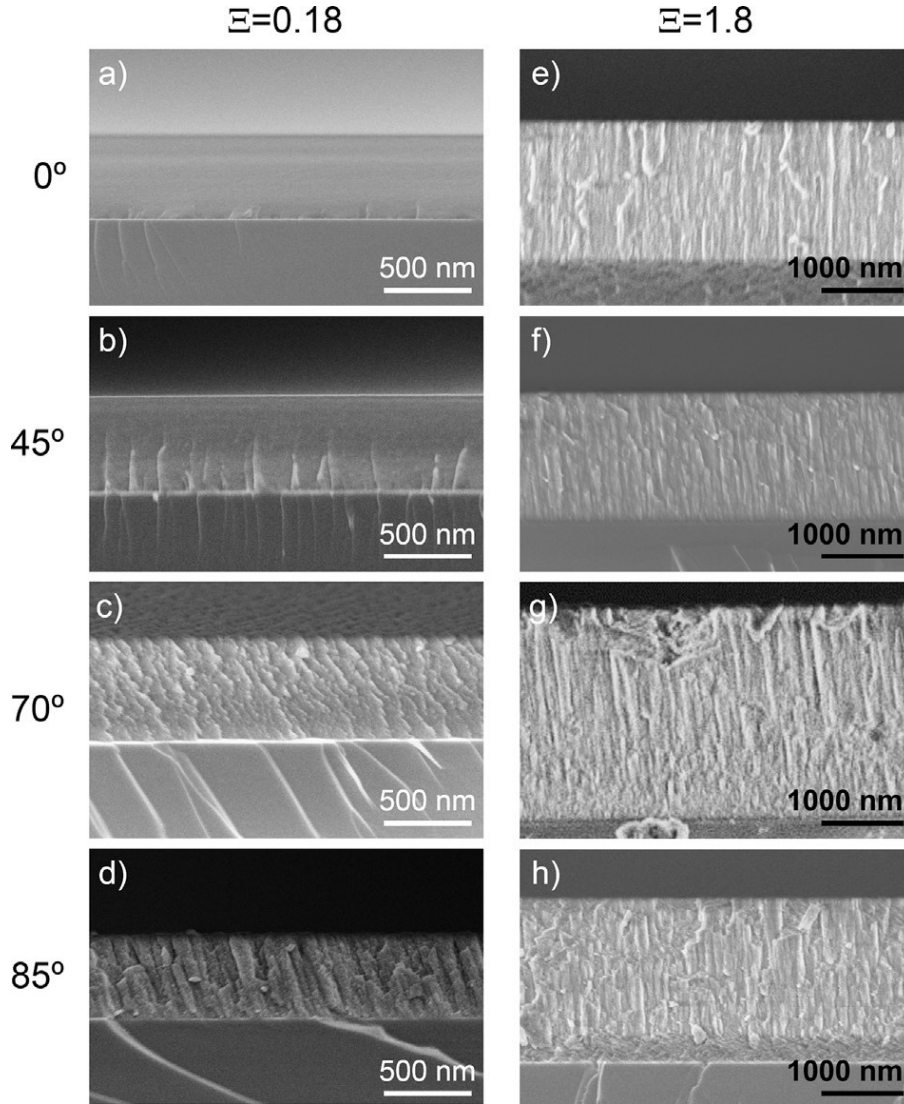


Figure 6. Cross sectional FESEM images of SiO<sub>x</sub> films deposited in different conditions: a) F<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.5sccm, α=0° and deposition time 10 min; b) F<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.5sccm, α=45° and deposition time 15 min; c) F<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.5sccm, α=70° and deposition time 30 min; d) F<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.5sccm, α=85° and deposition time 30 min; e) F<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.5sccm, α=0° and deposition time 30 min; f) F<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.5sccm, α=45° and deposition time 30 min; g) F<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.5sccm, α=70° and deposition time 45 min; h) F<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.5sccm, α=85° and deposition time 40 min.

The deduction of Equation (6) has been made by considering numerous simplifying assumptions, e.g., the introduction of an effective thermalizing collision between sputtered and heavy plasma species, the negligible role of reactive ions or the existence of an oxygen absorption probability independent of the surface stoichiometry, among others. In this regard, Equation (6) has to be considered as a simple formula that



provides meaningful insights on the deposition dynamics and that puts together aspects as different as the reactor geometry, the nature of the sputtered and reactive species or the plasma conditions by means of a simple mathematical relation.

## 5. Conclusion

In this paper, we analyze how the oblique angle geometry influences the film stoichiometry in reactive magnetron sputtering depositions. We have shown that, at low pressures, the oblique angle configuration may promote the growth of compound thin films with a stoichiometric factor about five times higher than in the normal configuration. At higher pressures, the film composition shows a weakly dependence on the tilt angle due to the higher isotropy of the momentum distribution function of sputtered particles in these conditions. We explain this behavior by analyzing the progressive thermalization and directionality loss of sputtered species for increasing background pressures, deducing a simple formula that relates the stoichiometry of  $\text{SiO}_x$  thin films and the tilt angle of the substrate. This equation reproduces all experimental data fairly well at low and at high deposition pressures. Although this paper is focused on the growth of  $\text{SiO}_x$  thin films, the main ideas herein are general and can be easily applied for the growth of other compound materials by rMS.

## Acknowledgements

The authors thank the Junta de Andalucía (P12-FQM-2265) and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Projects MAT2013-42900-P, MAT2013-40852-R, MINECO-CSIC 201560E055) for financial support.

## 6. References

- [1] Reactive Sputter Deposition, Springer Series in Materials Science, D. Depla, S. Mahieu, Eds., ISBN 978-3-540-76662-9, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2008.
- [2] J. M. Schneider, S. Rohde, W. D. Sproul, A. Matthews, *J. Phys. D* 2000, 33, 173.
- [3] K. Ellmer, T. Welzel, *J. Mater. Res.* 2012, 27, 765. [4] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum* 2000, 56, 159. [5] W. D. Westwood, *Sputter Deposition*, AVS, 120 all Street, 32nd Floor, New York, NY 10005, 2003, p. 204.
- [6] P. Carvalho, L. Cunha, E. Alves, N. Martin, E. Le Bourhis, F. Vaz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, 42, 195501.
- [7] I. Safi, *Surf. Coat. Technol.* 2000, 127, 203. [8] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. H. Nam, J. G. Han, *Thin Solid Films* 2005, 475, 208.
- [9] A. Bousquet, F. Zoubian, J. Cellier, T. Sauvage, E. Tomasella, *Plas. Proc. Polym.* 2013, 10, 990.
- [10] C. Nouvellon, M. Michiels, J. P. Dauchot, C. Archambeau, F. Laffineur, E. Silberberg, S. Delvaux, R. Cloots, S. Konstantinidis, R. Snyders, *Surf. Coat Technol.* 2012, 206, 3542.
- [11] D. Depla, J. Haemers, R. De Gryse, *Surf. Coat Technol.* 2013, 235, 62.

- [12] R. Alvarez, A. Garcia-Valenzuela, C. Lopez-Santos, F. J. Ferrer, V. Rico, E. Guillen, M. Alcon-Camas, R. Escobar-Galindo, A. R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, *Plasma Process. Polym.* DOI: 10.1002/ppap.201600019.
- [13] T. Nyberg, C. Nender, H. Hogberg, S. Berg. *Surf. Coat. Technol.* 1997, 94–95, 242.
- [14] A. Barranco, A. Borrás, A. R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, *Prog. Mater. Sci.* 2016, 76, 59.
- [15] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2014, 32, 041802.
- [16] D. Toledano, R. Escobar Galindo, M. Yuste, J. M. Albella, O. Sanchez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013, 46, 045306.
- [17] R. Alvarez, J. M. Garcia-Martin, M. Macias-Montero, L. Gonzalez-Garcia, J. C. Gonzalez, V. Rico, J. Perlich, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, *Nanotechnology* 2013, 24, 045604.
- [18] R. Alvarez, J. M. Garcia-Martin, M. C. Lopez-Santos, V. Rico, F. J. Ferrer, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, *Plasma Process. Polym.* 2014, 11, 571.
- [19] N. van Duy, S. Jung, N. T. Nga, D.N. Son, J. C. S. Lee, W. Lee, J. Yi, *Mat. Sci. Eng. B* 2010, 175, 176.
- [20] A. G. Erlat, R. J. Spontak, R. P. Clarke, T. C. Robinson, P. D. Haaland, Y. Tropsha, N. G. Harvey, E. A. Vogler, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 6047.
- [21] M. Mayer, *SIMNRA User's Guide*, Tech. Rep. IPP 9/113, MaxPlanck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany 1997.
- [22] J. H. Keller, R. G. Simmons, *IBM J. Res. Dev.* 1979, 23, 24.
- [23] A. Palmero, H. Rudolph, F. H. P. M. Habraken, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 211501.
- [24] A. Palmero, H. Rudolph, F. H. P. M. Habraken, *J. Appl. Phys.* 2007, 101, 083307.
- [25] W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* 1978, 15, 1.
- [26] R. Snyders, J.-P. Dauchot, M. Hecq, *Plasma Process. Polym.* 2007, 4, 113.
- [27] T. E. Itina, *J. Appl. Phys* 2001, 89, 740.
- [28] A. D. Kulkarni, D. G. Truhlar, S. G. Srinivasan, A. C. T. van Duin, P. Norman, T. E. Schwartzentruber, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 258.
- [29] E. D. van Hattum, A. Palmero, W. M. Arnoldbik, H. Rudolph, F. H. P. M. Habraken, *J. Appl. Phys.* 2007, 102, 124505.
- [30] I. Richard, *Masel Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, ISBN: 0-471-30392-5, John Wiley & Sons, 1996, p. 383.
- [31] P. Alnot, D. A. King, *Surf. Sci.* 1983, 126, 359.
- [32] S. P. Singh-Boparaim, M. Bowker, D. A. King, *Surf. Sci.* 1975, 53, 55.
- [33] A. Palmero, E. D. van Hattum, H. Rudolph, F. H. P. M. Habraken, 2007, *J. Appl. Phys.* 101, 053306.
- [34] P. Pedrosa, C. Lopes, N. Martin, C. Fonseca, F. Vaz, *Mater. Lett.* 2014, 115, 136.
- [35] M. Macias-Montero, F. J. Garcia-Garcia, R. Alvarez, J. GilRostra, J. C. Gonzalez, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipse, A. Palmero, *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 054312.
- [36] E. D. van Hattum, A. Palmero, W. M. Arnoldbik, H. Rudolph, F. H. P. M. Habraken, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 171501. [37] J. H. Kim, K. W. Chung, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 5831.
- [38] A. Milella, M. Creatore, M. A. Blauw, M. C. M. van de Sanden, *Plas. Proc. Polym.* 2007, 4, 621.
- [39] A. Terriza, R. Alvarez, A. Borrás, J. Cotrino, F. Yubero, A. R. Gonzalez-Elipse, *J. Colloid Interf. Sci.* 2012, 376, 274.
- [37] R. Alvarez, P. Romero-Gomez, J. Gil-Rostra, J. Cotirino, F. Yubero, A. Palmero, A. R. Gonzalez-Elipse, *J. Appl. Phys.* 2010, 108, 064316.

Capítulo 10 (artículo 5):

2D compositional self-patterning in  
magnetron sputtered thin films





Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)

## 2D compositional self-patterning in magnetron sputtered thin films

Aurelio García-Valenzuela<sup>a,□</sup>, Rafael Alvarez<sup>a,b</sup>, Víctor Rico<sup>a</sup>, Juan P. Espinos<sup>a</sup>, María C. López-Santos<sup>a</sup>, Javier Solís<sup>c</sup>, Jan Siegel<sup>c</sup>, Adolfo del Campo<sup>d</sup>, Alberto Palmero<sup>a</sup>, Agustín R. González-Elipe<sup>a,□</sup>

<sup>a</sup>Nanotechnology on Surfaces Laboratory, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-Univ. Sevilla), Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain <sup>b</sup>

Departamento de Física Aplicada I. Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla, c/ Virgen de África 7, 41011 Seville, Spain <sup>c</sup>Laser Processing Group, Instituto de Optica (CSIC), c/Serrano 117, Madrid, Spain

<sup>d</sup>Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), C/Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain

Received 11 October 2018; Received in revised form 13 February 2019; Accepted 23 February 2019 Available online 25 February 2019

### Abstract

Unlike topography patterning, widely used for numerous applications and produced by means of different technologies, there are no simple procedures to achieve surface compositional patterning at nanometric scales. In this work we have developed a simple method for 2D patterning the composition of thin films. The method relies on the magnetron sputtering deposition at oblique angles onto patterned substrates made by laser induced periodic surface structures (LIPSS). The method feasibility has been demonstrated by depositing SiO<sub>x</sub> thin films onto LIPSS structures generated in Cr layers. A heterogeneous and aligned distribution of O/Si ratios (and different Si<sup>n+</sup> chemical states) along the LIPSS structure in length scales of some hundreds nm's has been proven by angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy and a patterned arrangement of composition monitored by atomic force microscopy-Raman analysis. The obtained results are explained by the predictions of a Monte Carlo simulation of this deposition process and open the way for the tailored one-step fabrication of surface devices with patterned compositions.

## 1. Introduction

Topographic patterning using optical lithography [1,2], ion or electron beam bombardment [3,4] or laser treatment [5], among other methods, are common procedures for the surface processing of a large variety of materials. However, no equivalent techniques exist for patterning the surface composition in scale ranges in the order of hundreds of nanometers, a possibility that would open new interesting pathways in applications areas such as wetting and freezing, photonics or advanced electronic devices [6–8]. The herein proposed procedure for surface composition patterning in a hundred nanometer scale relies on the deposition of thin films by magnetron sputtering at oblique angles (MS-OAD) [9] onto a substrate patterned with Laser-Induced Periodic Surface Structuring (LIPSS) [10,11]. Equivalent results would be obtained onto similar surfaces covered by linear grooves prepared by other methods.

A well-established feature of OAD thin films when prepared onto flat substrates, either by electron beam evaporation or MS, is the formation of a porous microstructure in the form of tilted nanocolumns [12]. On patterned substrates, electron beam evaporation in this geometrical configuration has been used for the fabrication of sculptured thin films, multilayers or other type of well-ordered surface nanostructures [13,14]. Generally and independently of the complexity of the microstructure and surface topography of the obtained thin films, composition remains invariable in these deposition processes, both laterally and in depth.

In a very recent work using reactive magnetron sputtering (r-MS) deposition at oblique angles (r-MS-OAD) [15], we have reported that the tilting angle of nanocolumns and the composition of SiO<sub>x</sub> thin films (i.e., the value of  $x$ , ranging from 0.4 to 2.0) can be effectively controlled by adjusting the deposition angle and the partial pressure of oxygen in the plasma gas. Relying on this methodology, in the present work, SiO<sub>x</sub> thin films with well-defined  $x$  values (as determined on flat substrates) have been deposited onto a substrate consisting of ca. 800 nm separated lineal patterns produced by Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) onto a metal film [16,17]. An analysis of the angular dependence of the Si2p X-ray photoelectron spectra (i.e., angle resolved XPS [18,19]) has shown that the local composition of the deposited layers self-adjusts along the ripple structure (i.e., there is a self-modulation of the surface composition). Moreover, 2D maps recorded with AFM-Raman [20] confirmed that surface composition varies in a periodic way following the sequence defined by the topographic rippled structure of the substrate. Finally, to understand the basis of the shadowing effects controlling this surface modulation of composition, we have simulated the deposition process by a Monte Carlo model [21,22] that takes into account the trajectories and local impingement angles of the sputtered silicon atoms onto the different zones of the ripple substrate. The good agreement between simulations and experiments support the general character of the method and its potential use with other thin film materials (e.g., nitrides, mixed oxides, etc.) and substrates.

## 2. Experimental and methods

The substrates used for oblique angle deposition were nanostructured by fs-laser irradiation as described in ref. [16]. They consisted of 1  $\mu\text{m}$  thick Cr films, evaporated onto a multilayer substrate made of a top Ni layer (20  $\mu\text{m}$  thick), an intermediate adhesion layer made of Cu (1  $\mu\text{m}$  thick), and a 1 mm thick polymer slab. The samples were irradiated using a fiber-based fs-laser amplifier (Tangerine, Amplitude Systems) emitting  $\sim 450$  fs laser pulses at 1030 nm at a repetition rate of 250 kHz. The samples were irradiated with the fundamental wavelength of the laser (1030 nm). Beam energy was controlled by means of a lambda-half ( $\lambda/2$ ) wave plate/thin film polarizer system. After energy control, the beam passes through a second  $\lambda/2$  wave plate for polarization control. The beam is then sent through a galvanometer scanning unit equipped with an F-Theta lens (100 mm focal length) to scan the focused beam over the static sample. The scanning speed used was 1500 mm/s and the pulse energies were typically in the range of 0.5–2  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ . In all cases, the beam polarization was set perpendicular to the beam scanning direction in order to promote the coherent propagation of LIPSS over large areas as shown in refs. [16, 17] for 1030 nm radiation.

Deposition of  $\text{SiO}_x$  thin films was carried out as described in ref. 15 and schematized in Fig. 1. Substrates were azimuthally oriented in such a way that the groove direction was perpendicular to the particle trajectory from the target to the substrate. Tilting angle of the substrate plane with respect to the upper sputtering track of the target was adjusted to an angle of  $85^\circ$ . The magnetron designation. Several experiments were carried out with  $\text{SiO}_x$  thin films with compositions defined by  $x = 1.2, 1.5$  and  $1.9$ , that were obtained by controlling the oxygen flow in the plasma gas (i.e., 0.78, 0.96 and 1.15 sccm, respectively). On flat silicon substrates, the equivalent thickness of the deposited  $\text{SiO}_x$  thin films as determined by SEM was in the order of 45 nm.

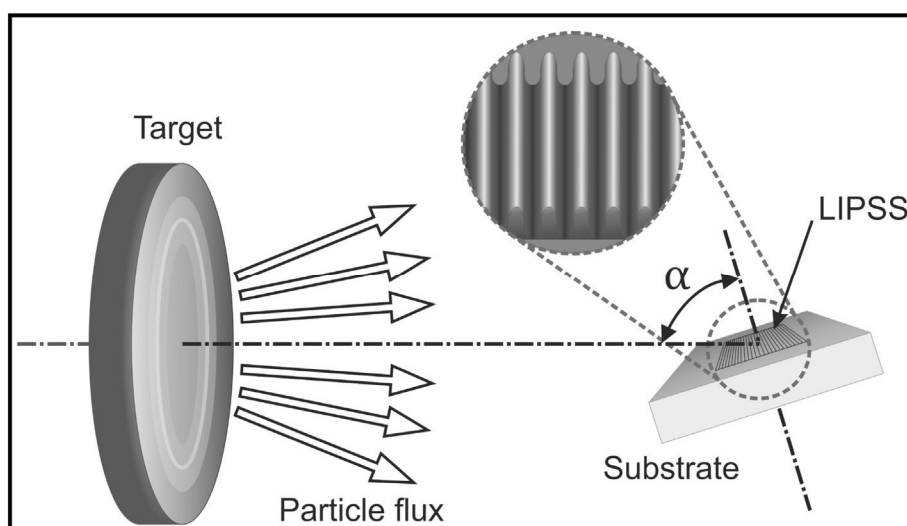


Fig. 1. Scheme of the geometrical arrangement of the rippled substrate with respect to the sputtering target during  $\text{SiO}_x$  deposition. Substrate perpendicular forms  $85^\circ$  with respect to the sputtering target.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the deposited thin films was carried out in a PHOIBOS spectrometer working in the pass energy constant mode fixed at 30 eV. Binding energy (BE) scale was referred to the C1s peak of the adventitious carbon contaminating the surface of samples taken at a value of 284.5 eV. Spectra were recorded by setting the exit angle of photoelectrons at normal and grazing exit directions (i.e., in angle resolved XPS mode [18,19]). To do that, samples were turned by the selected angles with respect to the energy analyzer entrance. Si 2p spectra were fitted under the assumption of a distribution of Si<sup>0</sup>, Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> and Si<sup>4+</sup> oxidation states separated by approximately 1 eV in BE. This assumption is well documented in the literature [23–25] and has been successfully used for the fitting analysis of the Si2p peaks recorded in the present work.

Atomic Force Microscopy (AFM) analysis of the surface topography of LIPPS samples before and after SiO<sub>x</sub> thin film deposition has been carried out in a Nanotec AFM microscope supplied with a Dulcinea electronics.

Top view scanning electron microscopy (SEM) images were acquired with a field emission microscope (FESEM model Hitachi S4800 at the Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-US, Seville, Spain).

AFM-Raman analysis of the samples was carried out in a Witec Alpha-300RA (Ulm, Germany) confocal Raman microscope. A Nd:YAG laser of 532 nm wavelength was used to record the Raman spectra and Raman images. Raman maps of the sample surfaces with an area of 7,5 × 7,5 μm were taken point by point with a piezo-driven stage and an optical fiber of 50 μm in diameter as pinhole to guarantee a spatial resolution <300 nm, through a 100× objective lens and numerical aperture of 0.95. Raman images were created by 50 × 50 full spectra (from -100 to 1100 cm<sup>-1</sup>) (2500 spectra), at 2 mW incident laser power, an acquisition time of 1 s per spectrum, requiring 50 min for each Raman map. Finally, the collected data were analyzed by using Witec Control Plus Software. An AFM coupled to the Witec Alpha300RA confocal Raman microscope was used to obtain the topographic information of the samples. AFM images were taken in non-contact mode and using a NSG30 gold-coated silicon cantilever (with a resonant frequency of 268 kHz) supplied by NT-MDT was operated in pulsed DC mode at a power of 200 W and a Ar flow of 6.25 sccm (working pressure of 1.5 × 10<sup>-3</sup> mbar). Addition of oxygen to the plasma gas was used to control the O/Si ratio. This was determined by Rutherford Back Scattering (RBS) analysis of a thin film deposited on a nearby flat substrate of graphite. This O/Si ratio determined on flat substrates has been taken for sample (Moscow, Russia) with a tip of 10 nm of radius and 15 μm of height. Under these conditions, AFM images were captured by scanning 256 lines with 256 points per line. The selected areas (10 × 10 μm) were those previously studied by Raman images. Simulation of the thin film growth on the patterned substrates was performed using a well-tested Monte Carlo model to describe the MSOAD of thin films. Main features of this model have been discussed in detail in previous works [21,22]. This model assumes the incorporation of vapor species on a substrate according to certain angular distribution of arrival, filling in a three dimensional N<sub>L</sub> × N<sub>L</sub> × N<sub>H</sub> grid, whose cells may take the value 0 (empty) or 1 (full).



In our case, each cell represents a Si species in the film that may be oxidized during deposition by reaction with the gaseous oxygen species impinging onto the surface. In the present work, this model has been applied to describe the deposition of SiO<sub>x</sub> thin films on an ideal sinusoidal rippled substrate characterized by amplitude and period of 160 And 800 nm, respectively.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. r-MS-OAD of SiO<sub>x</sub> thin films onto linear patterned substrates

The patterned substrates used in the present work consist of a series of parallel and lineal grooves with an amplitude of approximately 250 nm and a period of 700 nm. SEM and AFM images of these substrates are reported in Fig. 2 top). The morphology of these rippled substrates after SiO<sub>x</sub> deposition at 85° was also examined by SEM and AFM (Fig. 2 bottom). The comparison of the images before and after deposition clearly shows that although a SiO<sub>x</sub> layer of approximately 45 nm has been deposited onto the rippled structure, the sinusoidal surface topography is still preserved, even if some blurring and broadening of the ripple pattern has occurred after the accumulation of deposited material. The groove amplitude (see the cross sectional lineal profiles in the middle panels of the figure) slightly changed as resulting from a partial filling of valleys by the deposited material (note that estimation of valley depth may be underestimated due to the finite size of the AFM tip).

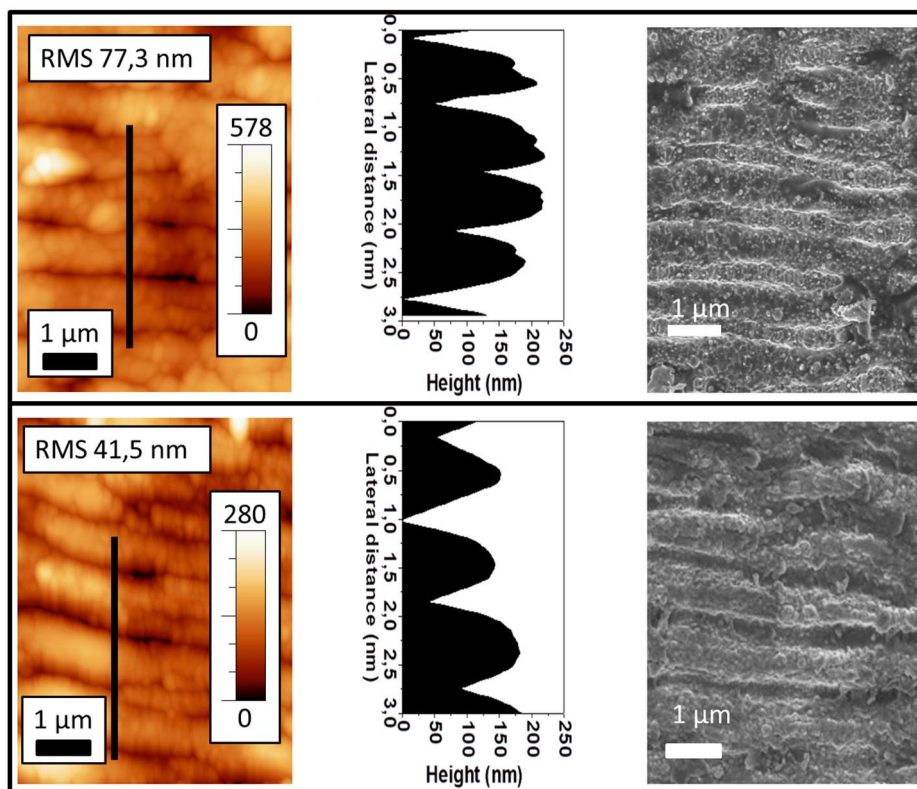


Fig. 2. AFM (left) and SEM (right) images of the ripple substrates utilized for the deposition of the SiO<sub>x</sub> films before (top) and after (bottom) the MS-OAD of a SiO<sub>1.5</sub> thin film with a nominal

thickness of 45 nm as determined on a nearby flat silicon substrate. Topography cross section lineal profile are shown in the center of the images.

### 3.2. MC simulations of deposition process

During MS-OAD the particle trajectories of a part of sputtered silicon species is affected by scattering events with the plasma gas and particles become thermalized before arriving to the substrate surface (see the scheme in Fig. 3a) [9,15,21,22]. This phenomenon is wellknown in magnetron sputtering depositions and is associated to the different collisional transport of sputtered species from the target to the film. In general, three type of species can be differentiated attending to their momentum distribution: i) ballistic species, i.e., particles that do not experience any collision in the gas phase and arrive at the film with their original momentum, ii) thermalized species, i.e., particles that undergo enough elastic scatterings in the gas phase to possess an isotropic momentum distribution when deposited, and iii) partially thermalized species, i.e., particles that, although have experienced several collisions, do not have a completely isotropic momentum distribution [26]. In previous works we have analyzed the degree of thermalization as a function of the plasma gas pressure and the distance between target and substrate [9]. For the conditions of the present experiment (i.e., with the substrate at a deposition angle of  $85^\circ$  and considering the total pressure and the distance between target and substrate), it can be estimated that approximately 45% of the silicon particles were thermalized before arriving to the patterned substrate surface.

Under these conditions, the MC simulation of the deposition process reported in Fig. 3b shows that the film does not only grow in the region of the ripples facing the sputter target, but also at their back side. In this way, while the deposition of Si in the region of the ripples facing the target combines the three regimes of silicon species, at the back side of the ripples, only those that are thermalized or partially thermalized are allowed to be deposited. This explains the different growth rates on both sides of the ripples, as well as the different nanostructures predicted by MC simulation (Fig. 3b): while the region facing the target is rather compact due to a relatively high ballistic component, that at the back side of the ripples resembles vertically aligned porous structures, typical of a film grown by isotropically directed deposition species [27]. Since the oxygen impingement rate over the whole surface should be the same, and considering an adsorption probability independent of the film stoichiometry (an approximation that was already checked in ref. [15]), we also estimated the chemical composition on different parts of the film surface as a function of the relative Si and oxygen impingement rates on each side. The result of these calculations is represented by different colors in Fig. 3c. In the region facing the target, the higher deposition rate of Si species leads to the formation of a sub-oxide layer ( $x < 2$ ), whose thickness decreases near the top of the ripple and at its back. On the back side a full stoichiometric oxide composition (i.e.  $\text{SiO}_2$ ) would be obtained by assuming that the oxygen impingement rate is equivalent to that of silicon species and therefore enough to fully oxidize the deposited layer. It is also predicted that the local stoichiometry parameter  $x'$

of the film on the side facing the target (i.e.  $\text{SiO}_x'$ ) is smaller than the average  $x$  parameter of the film deposited onto a flat substrate (i.e.,  $\text{SiO}_x$ ).

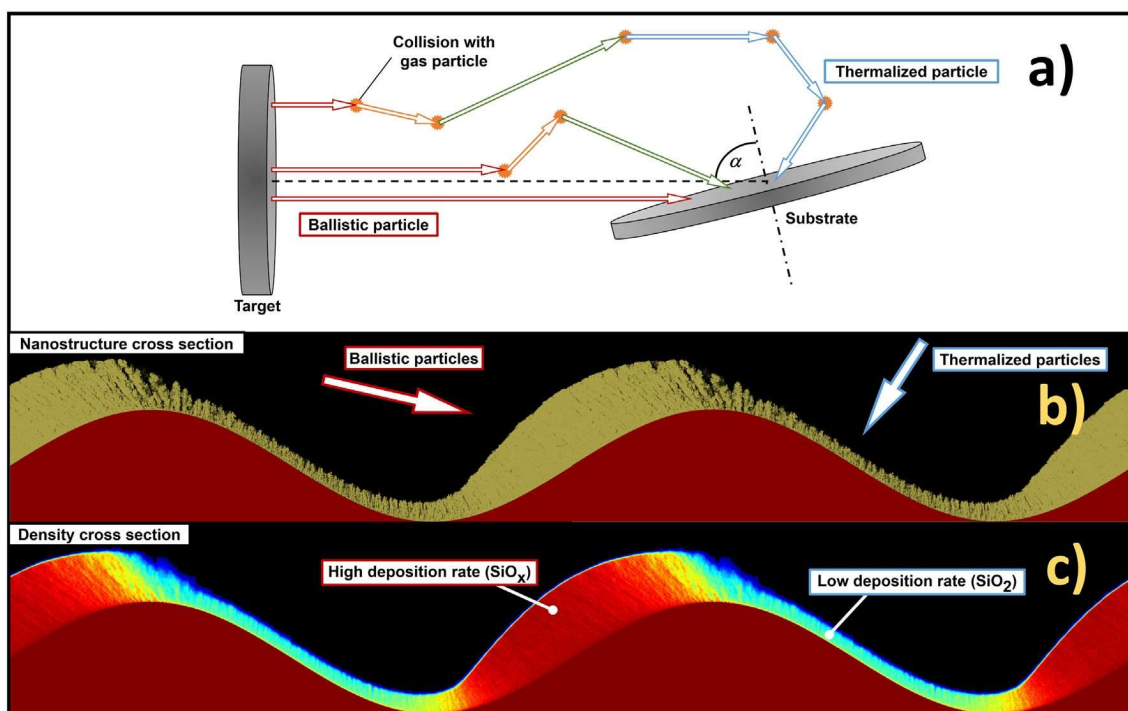


Fig. 3. MC calculation of the  $\text{SiO}_x$  deposition at an oblique angle of  $85^\circ$  onto an ideal sinusoidal substrate for an equivalent film thickness of 70 nm on a flat substrate. a) Scheme describing the partial thermalization process of particles in their trajectory from the target to the substrate. b) Simulated cross section profile of the film nanostructure and thickness. c) Color map describing the evolution along the ripple profile of the O/Si ratio in the films (blue color corresponds to  $\text{SiO}_2$ , red color to a  $\text{SiO}_x$  composition ( $x' < x$ ), the yellow color represents a transition zone and the dark red to the Cr LIPSS structure). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

### 3.3. XPS analysis of the $\text{SiO}_x$ thin films deposited a rippled substrate

A first experimental evidence of a different film composition depending on the ripple side was obtained by angle resolved XPS analysis of samples [18,19]. For a film with a  $\text{SiO}_{1.5}$  nominal composition (i.e., as obtained onto a flat substrate), the Si2p spectra obtained at different collection angles reported in Fig. 4 present different shapes depending on the exit angle of photoelectrons when the sample was rotated around an axis parallel to the ripple direction (see schemes in the bottom part of the figure). Practically no changes were observed in the Si 2p spectra when the sample was rotated around an in-plane axis perpendicular to the ripple direction. Spectra in Fig. 4 have been fitted under the assumption, well supported in previous works in literature on  $\text{SiO}_x$  thin films [23–25], of the presence of five different oxidation states of silicon:  $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ .

The evolution in the shape of the spectra from the  $0^\circ$  to the  $+70^\circ$  to the  $-70^\circ$  photoelectron collection angles clearly demonstrate that surface composition is

heterogeneous and that a depletion of oxygen (i.e., equivalent to the relative higher concentration of  $\text{Si}^0$  and  $\text{Si}^+$  species) occurs on the ripple side facing the particles flux during deposition. Average O/Si surface ratios of 1.48, 1.62, 1.12 were determined from the spectra taken at  $0^\circ$ ,  $+70^\circ$  and  $-70^\circ$ , respectively. The percentages of the different oxidation states derived from the area of the different fitting bands at each collection angle are also reported in the supplementary material, (Fig. S1 and Table S1) for this sample and two other examples with nominal compositions  $\text{SiO}_{1.2}$  and  $\text{SiO}_{1.9}$ . This evolution clearly reveals that the O/Si ratio at the ripple side facing the target ( $x'$ , determined at  $-70^\circ$ ) is smaller than the average surface composition and that the O/Si ratio on the opposite side of the ripples significantly increases ( $x'$ , determined at  $+70^\circ$ ), in good agreement with the MC simulations in Fig. 2 (note that a  $\text{SiO}_2$  stoichiometry is not measured because ripples do not present a sinusoidal shape, have imperfections and at  $-70^\circ$  photoelectrons from the top of the ripples are also collected).

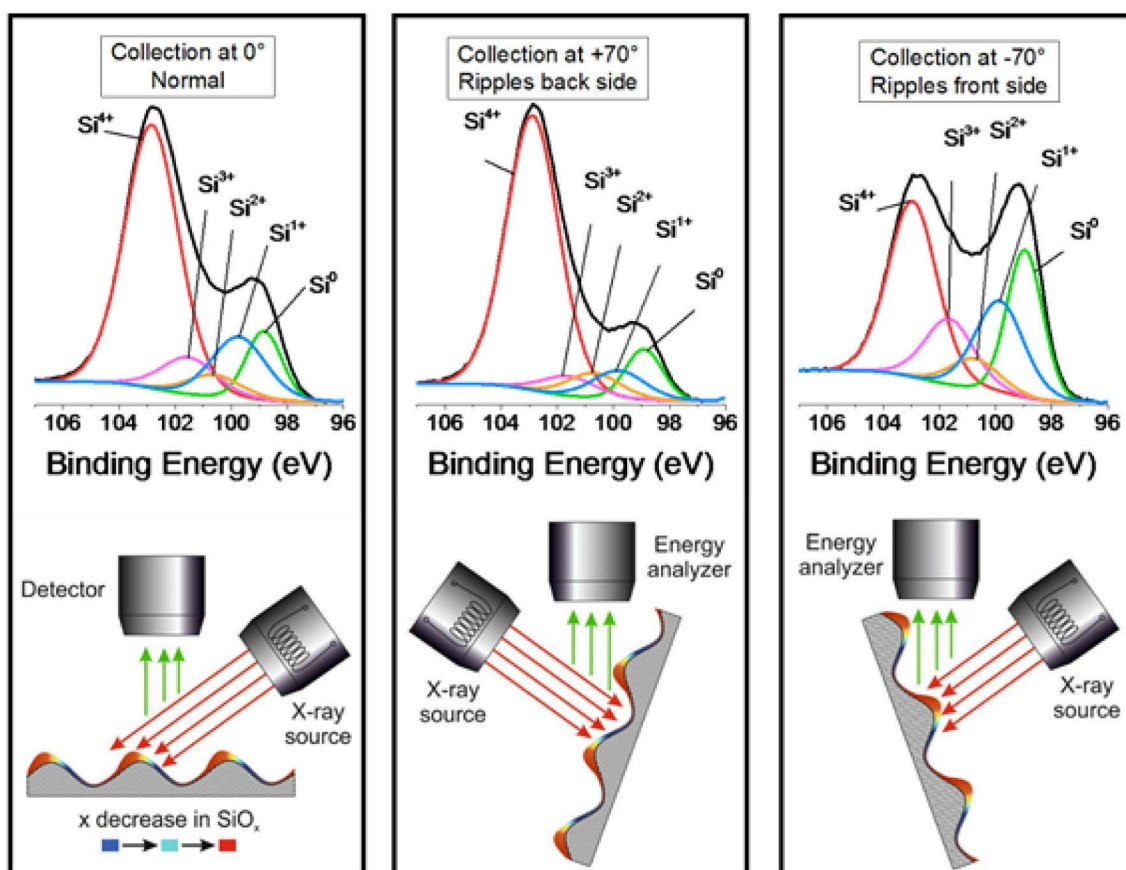


Fig. 4. Top) Fitted Si<sub>2p</sub> spectra taken for a  $\text{SiO}_{1.5}$  thin film deposited on a rippled substrate for three different collection angles with respect to the substrate perpendicular ( $0^\circ$ ,  $+70^\circ$  and  $-70^\circ$ ) of photoelectrons selected by turning the sample around an axis coinciding with the ripple direction. Fitting analysis is done with five fitting bands separated by approximately 1 eV. Bottom) Scheme of the geometrical arrangement of samples when examined by XPS with indication of photoelectron exit angles  $0^\circ$ ,  $+70^\circ$  and  $-70^\circ$  defined with respect to the perpendicular to the substrate and the line of ripple direction.

### 3.4. AFM-Raman analysis of surface composition distribution

A microscopic assessment of the O/Si ratio distribution over the surface can be obtained by AFM-Raman analysis [20]. Fig. 5 shows Raman and AFM topographic maps taken simultaneously obtained from the surface of a  $\text{SiO}_{1.2}$  thin film deposited on the rippled substrate. A topographic cross sectional profile along a direction perpendicular to the ripples and the Raman spectra recorded at the blue and red zones of the Raman map are also included in this figure. Raman map reveals a preferential arrangement of the composition distribution along the direction of the LIPPS patterns and a certain 2D clustering that we attribute to the unavoidable imperfections in the LIPPS patterns (c.f. Fig. 2) and some randomization along the surface of the shadowing effects that control the compositional patterning. Raman spectra of the observed zones depict shapes that are typical of  $\text{SiO}_x$  films [28–30] where the features at 140, 300, 380, and  $480\text{ cm}^{-1}$  can be associated to  $\text{Si}^0$  species (see supplementary material, Fig. S2, for a fitting analysis of these spectra according to a common attribution of the different bands in literature) and those at 606 and  $630\text{ cm}^{-1}$  (and another broad band between 300 and  $500\text{ cm}^{-1}$  overlapping with the  $\text{Si}^0$  bands) to  $\text{SiO}_2$  species [31,32]. The Raman map in Fig. 5 reflects the evolution of the intensity of this latter feature along the surface with the red color corresponding to those zones where it is more intense and therefore the O/Si ratio is higher. The comparison of the compositional (i.e., Raman), the topographic maps and the lineal profile in this figure clearly shows that the ripple side opposite to the flux direction of sputtered silicon species are enriched in  $\text{SiO}_2$  which, on the contrary, becomes depleted on the other side of the ripples. We would like to note that this compositional patterning can be well controlled for certain values of the film thickness but progressively degrades as the film thickness increases. Experiments with  $\text{SiO}_x$  thin films of 100 and 150 nm revealed a certain degradation of the composition patterning, although clear zones attributed to different compositions aligned along the direction of LIPPS were still observed. In principle, compositional patterning will remain wherever a clear topographic pattern is preserved. In a recent investigation on this question we have found that the topography of a substrate pattern affect the microstructure of thin films deposited by magnetron sputtering at oblique angles until a certain characteristic oblivion thickness that is in the order of the separation between pattern strips [33].

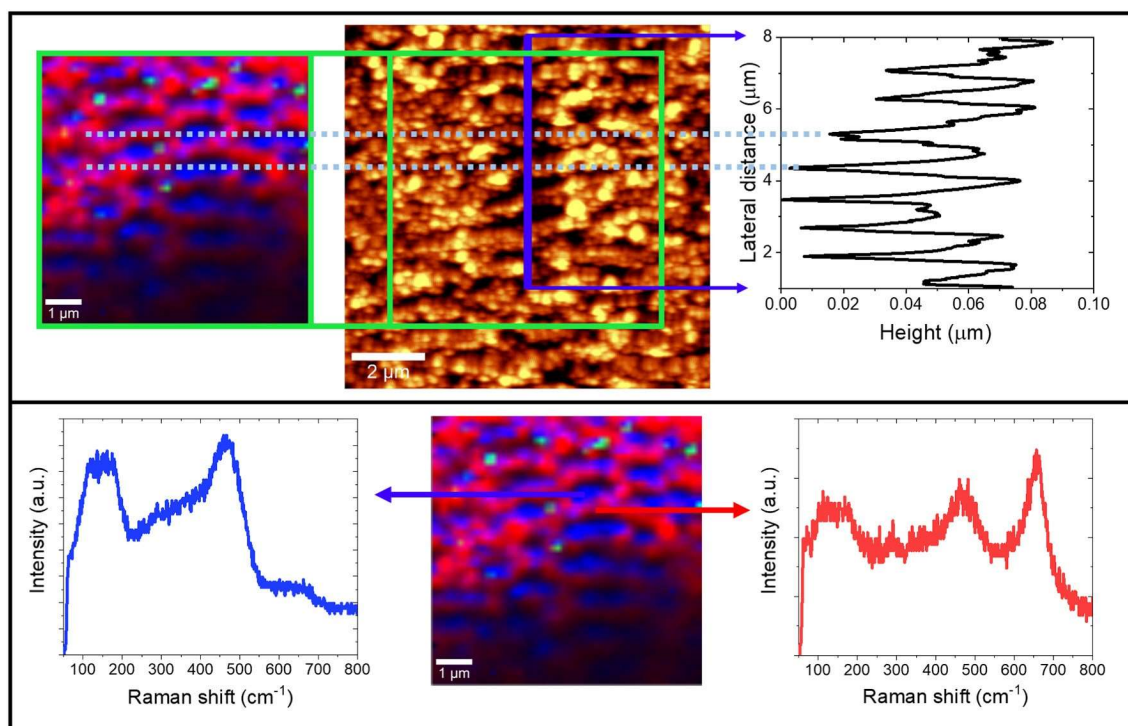


Fig. 5. AFM-Raman analysis of the  $\text{SiO}_{1.2}$  thin film deposited on the ripple structure. Top) Topographic image (middle), lineal profile along the ripple direction (right) and Raman map (left). Bottom) Raman map and typical spectra recorded at the red and blue areas of the map following the band at  $630\text{ cm}^{-1}$ .

The previous experiments clearly demonstrate that the combination of r-MS-OAD and rippled substrates is straightforward for the 2D self-patterning of thin film composition over the substrate surface. The mechanism sustaining this self-patterning process benefits from the local shadowing effects produced by the ripples during the deposition and the resulting different proportions of oxygen and silicon species arriving to the different zones of the rippled substrate. Regarding the former it is worth stressing that dimensions (e.g., ripple period) providing an effective control over shadowing processes and therefore composition distribution must be within hundreds of nanometers. Such a range of ripple period dimensions is within those typical of light interference phenomena or those inducing anisotropic wetting and elongated cell growth on surfaces [34,35] and might be used for the fabrication of advanced optical devices [7,36,37] and surfaces with controlled wetting, freezing or antifouling properties [6,38] among other possible applications. For these and other applications it is sometimes required the fabrication of substrates with a well-defined patterning of composition in order to, for example, induced specific diffractive effects, prevent the adhesion of cells or favor a one-direction sliding of liquids onto solid surfaces. The proposed methodology could be an alternative to lithographic procedures to achieve a lateral patterning of composition complying with these functionalities.

## Acknowledgement

The authors thank the European Regional Development Fund program (EU-FEDER) and the MINEICO-AEI (201560E055, MAT201679866-R, TEC2017-82464-R projects and network MAT2015-69035REDC) for financial support. We also acknowledge the support of the University of Seville (V and VI PPIT-US).

## 4. References

- [1] S. Tawfi, M. De Volder, D. Copic, S.J. Park, C.R. Oliver, E.S. Polsen, M.J. Roberts, A.J. Hart, Engineering of micro- and nanostructured surfaces with anisotropic geometries and properties, *Adv. Mater.* 24 (2012) 1628–1674.
- [2] Y.-M. Shin, L.R. Barnett, D. Gamzina, N.C. Luhmann Jr., M. Field, R. Borwick, Terahertz vacuum electronic circuits fabricated by UV lithographic molding and deep reactive ion etching, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 181505.
- [3] V.R. Manfrinato, L. Zhang, D. Su, H. Duan, R.G. Hobbs, E.A. Stach, K.K. Berggren, Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale, *Nano Lett.* 13 (2013) 1555.
- [4] L. Bruchhaus, P. Mazarov, L. Bischoff, J. Gierak, A.D. Wieck, H. Hovel, Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams: a review, *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017) 011302.
- [5] S. Ghosh, G.K. Ananthasuresh, Single-photon-multi-layer-interference lithography for high-aspect-ratio and three-dimensional SU-8 micro-/nanostructures, *Sci. Rep.* 6 (2016) 18428.
- [6] M.J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, J. Aizenberg, Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 15003.
- [7] A. Di Falco, L. O'Faolain, T.F. Krauss, Chemical sensing in slotted photonic crystal heterostructure cavities, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 063503.
- [8] N. Xiao, M.A. Villena, B. Yuan, S.C. Chen, B.R. Wang, M. Elias, Y.Y. Shi, F. Hui, X. Jing, A. Scheuermann, K.C. Tang, P.C. McIntyre, M. Lanza, Resistive random access memory cells with a bilayer TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub> insulating stack for simultaneous filamentary and distributed resistive switching, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1700384.
- [9] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, M.C. Lopez-Santos, V. Rico, F.J. Ferrer, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, On the deposition rates of magnetron sputtered thin films at oblique angles, *Plasma Process. Polym.* 11 (2014) 571–576.
- [10] I. Gnilitkyi, V. Gruzdev, N.M. Bulgakova, T. Mocek, L. Orazi, Mechanisms of highregularity periodic structuring of silicon surface by sub-MHz repetition rate ultrashort laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 143101.
- [11] J. Bonse, S. Höhm, S.V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger, Laser-induced periodic surface structures—a scientific evergreen, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 23 (2017) 9000615.
- [12] A. Barranco, A. Borrás, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: from fundamentals to devices, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59–153.
- [13] M. Suzuki, Practical applications of thin films nanostructured by shadowing growth, *J. Nanophotonics* 7 (2013) 073598.
- [14] G.K. Kannarpady, K.R. Khedir, H. Ishihara, J. Woo, O.D. Oshin, S. Trigwell, C. Ryerson, S. Biris, Controlled growth of self-organized hexagonal arrays of metallic nanorods using template-assisted glancing angle deposition for superhydrophobic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2332–2340.
- [15] G.K. Kannarpady, K.R. Khedir, H. Ishihara, J. Woo, O.D. Oshin, S. Trigwell, C. Ryerson, S. Biris, Controlled growth of self-organized hexagonal arrays of metallic nanorods using template-assisted

- glancing angle deposition for superhydrophobic applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2332–2340.
- [15] A. García-Valenzuela, R. Alvarez, C. López-Santos, F.J. Ferrer, V. Rico, E. Guillen, M. Alcon-Camas, R. Escobar-Galindo, A.R. González-Elípe, A. Palmero. Stoichiometry control of SiO<sub>x</sub> Thin films grown by reactive magnetron sputtering at oblique angles. *Plasma Proc. Polym.* 13 (2016) 1242–1248.
- [16] A. Ruiz de la Cruz, R. Lahoz, J. Siegel, G.F. de la Fuente, J. Solis, High speed inscription of uniform, large-area laser-induced periodic surface structures in Cr films using a high repetition rate fs laser, *Opt. Lett.* 39 (2014) 2491–2494.
- [17] Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Coherent scatter-controlled phase-change grating structures in silicon using femtosecond laser pulses, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4594.
- [18] S. Oswald, M. Zier, R. Reiche, K. Wetzig, X.P.S. Angle-resolved, A critical evaluation for various applications, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 590–594.
- [19] R.A. Shircliff, P. Stradins, H. Moutinho, J. Fennell, M.L. Ghirardi, S.W. Cowley, H.M. Branz, I.T. Martin, Angle-resolved XPS analysis and characterization of mono layer and multi layer Si thin films for DNA coupling to silica, *Langmuir* 29 (2013) 4057–4067.
- [20] T.-A. Yano, T. Ichimura, S. Kuwahara, F. H'Dhili, K. Uetsuki, Y. Okuno, P. Verma, S. Kawata, Tip-enhanced nano-Raman analytical imaging of locally induced strain distribution in carbon nanotubes, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2592.
- [21] R. Alvarez, J.M. García-Martín, M. Macías-Montero, L. González-García, J.C. González, V. Rico, J. Perlich, J. Cotrino, A.R. González-Elípe, A. Palmero, Growth regimes of porous gold thin films deposited by magnetron sputtering at oblique incidence: from compact to columnar microstructures, *Nanotechnology* 24 (2013) 045604.
- [22] R. Alvarez, J.M. García-Martín, A. Garcia-Valenzuela, M. Macias-Montero, F.J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A.R. González-Elípe, A. Palmero, Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2015) 045303.
- [23] A. Barranco, F. Yubero, J.P. Espinós, P. Groening, A.R. González-Elípe, Electronic state characterization of SiO<sub>x</sub> thin films prepared by evaporation, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 113714.
- [24] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 6084–6096.
- [25] A. Barranco, J.A. Mejías, J.P. Espinós, A. Caballero, A.R. González-Elípe, F. Yubero. Chemical stability of Si<sup>n+</sup> species in SiO<sub>x</sub> (x < 2) thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 19 (2001) 136–144.
- [26] A. García-Valenzuela, R. Alvarez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. González-Elípe, A. Palmero, Growth of nanocolumnar porous TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering using particle collimators, *Surf. Coat. Technol.* 343 (2018) 172–177.
- [27] R. Alvarez, P. Romero-Gómez, J. Gil-Rostra, J. Cotrino, F. Yubero, A. Palmero, A.R. González-Elípe, On the microstructure of thin films grown by an isotropically directed deposition flux, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 064316.
- [28] S. Yoo, J. Kim, B. Kang, Characterizing local structure of SiO<sub>x</sub> using confocal muRaman spectroscopy and its effects on electrochemical property, *Electrochim. Acta* 21 (2016) 68–75.
- [29] E. Baranov, S. Khmel, A. Zamchiy, M. Buyko, Structural and optical properties of aSiO<sub>x</sub>: H thin films deposited by the GJ EBP CVD method, *Phys. Status Solidi A* 213 (2016) 1783–1789.
- [30] M. Klingsporn, S. Kirner, C. Villringer, D. Abou-Ras, I. Costina, M. Lehmann, B. Stannowski, Resolving the nanostructure of plasma-enhanced chemical vapor deposited nanocrystalline SiO<sub>x</sub> layers for application in solar cells, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 223104.
- [31] M. Ivanda, R. Clasen, M. Hornfeck, W. Kiefer, Raman spectroscopy on SiO<sub>2</sub> glasses sintered from nanosized particles, *J. Non-Cryst. Solids* 322 (2003) 46–52.



- [32] P. Borowicz, M. Latek, W. Rzdokiewicz, A. Łaszcz, A. Czerwinski and J. Ratajczak. Deep-ultraviolet Raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012) 045003.
- [33] A. García-Valenzuela, S. Muñoz-Piña, G. Alcalá, R. Alvarez, B. Lacroix, A.J. Santos, J. Cuevas, V. Maraver, R. Rico, L. Gago, J. Vázquez, A.R. Cotrino, A. González-Elípe, Palmero. growth of nanocolumnar thin films on patterned substrates at oblique angles. *Plasma process Polym.* 16 e1800135 (2019) 1–10.
- [34] E. Rebollar, I. Frischauf, M. Olbrich, T. Peterbauer, S. Hering, J. Preiner, P. Hinterdorfer, C. Romanin, J. Heitz, Proliferation of aligned mammalian cells on laser-nanostructured polystyrene, *Biomaterials* 29 (2008) 1796–1806.
- [35] E. Martinez, E. Engel, J.A. Planell, J. Samitier, Effects of artificial micro- and nanostructured surfaces on cell behavior, *Ann. Anat.* 191 (2009) 126–135.
- [36] Z. Bisadi, M. Mancinelli, S. Manna, S. Tondini, M. Bernard, A. Samusenko, M. Ghulinyan, G. Fontana, P. Bettotti, F. Ramiro-Manzano, G. Pucker, L. Pavesi, Silicon nanocrystals for nonlinear communication, *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 2659–2671.
- [37] L. Shi, J.T. Harris, R. Fenollosa, I. Rodriguez, X. Lu, B.A. Korgel, F. Meseguer, Monodisperse silicon nanocavities and photonic crystals with magnetic response in the optical region, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1904.
- [38] L. Mishchenko, M. Khan, J. Aizenberg, B.D. Hatton, Spatial control of condensation and freezing on superhydrophobic surfaces with hydrophilic patches, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4577–4584.

### 5. Supplementary information

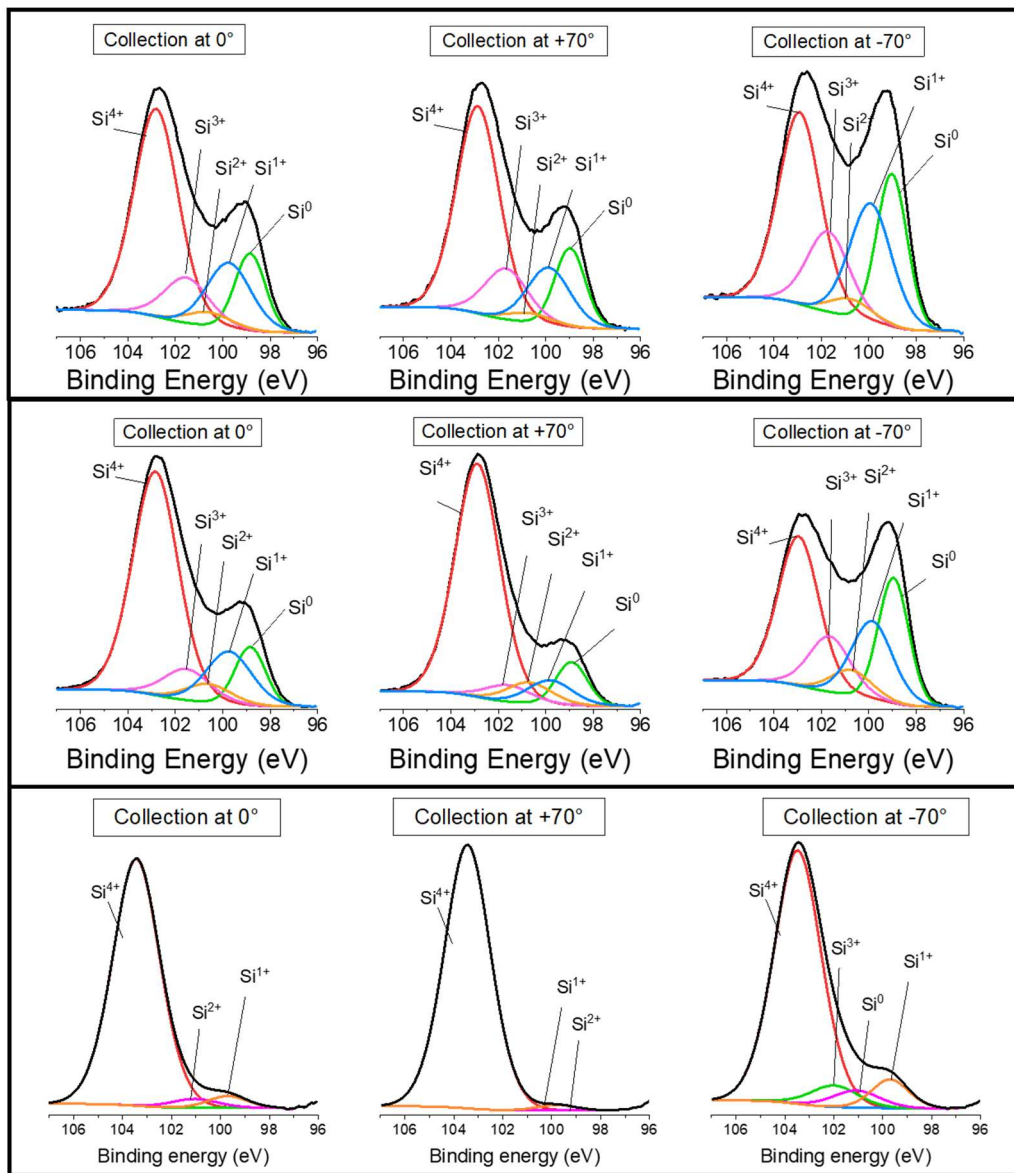


Figure S 1. Comparison of the angular dependence (from left to right spectra recorded at 0°, +70° and -70°) of Si2p spectra for SiO<sub>x</sub> thin films with nominal compositions of 1.2 (top), 1.5 (center) and 1.9 (bottom) deposited onto rippled substrates.

Table S 1. Percental areas of the bands used to fit the Si2p spectra reported in Figure S1. Each band has been attributed to a given oxidation state of silicon as indicated in Figure S1. The indicated O/Si ratio has been derived from the percentage of different oxidation states.

Nominal composition (x)	Angle (°)	% Si <sup>0</sup>	% Si <sup>1+</sup>	% Si <sup>2+</sup>	% Si <sup>3+</sup>	% Si <sup>4+</sup>	O/Si fitting
SiO <sub>1.2</sub>	0	11.38	19.64	0.77	19.89	48.32	1.37
SiO <sub>1.5</sub>	0	12.06	14.52	0	13.03	60.39	1.48
SiO <sub>1.7</sub>	0	13.01	13.12	3.59	5.76	64.51	1.48

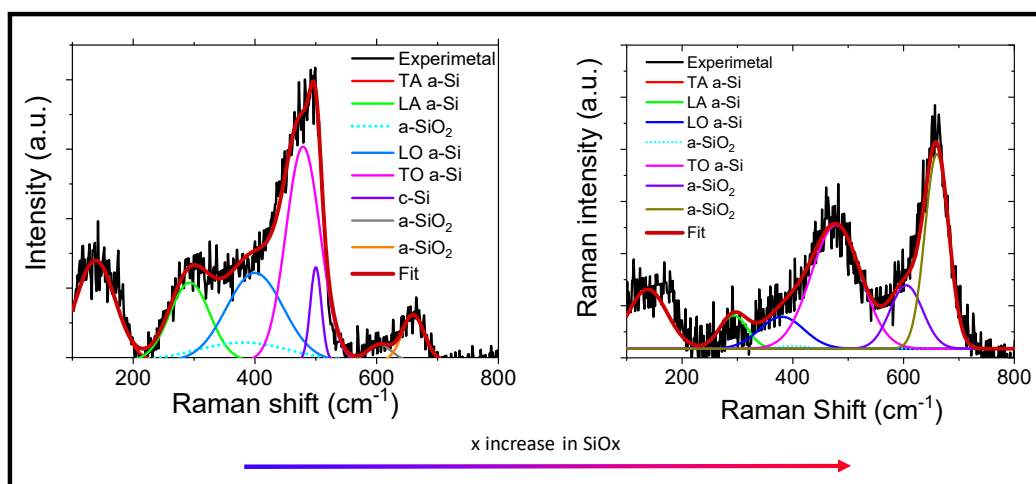


Figure S2. Fitting analysis of Raman spectra were carried out according to a common attribution of the different bands in literature, i.e.  $140\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $380\text{ cm}^{-1}$ ,  $475\text{ cm}^{-1}$ , for amorphous silicon (*a*-Si) as Transversal Acoustic (TA), Longitudinal Acoustic (LA), Longitudinal Optics (LO) and Transversal Optics (TO) modes respectively. A broad band between  $300$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  attributed to *a*-SiO<sub>2</sub>. A band centered on  $500\text{ cm}^{-1}$  for the more reduced film related with disordered silicon structures and two bands related with silicon oxide centered at  $606$  and  $630\text{ cm}^{-1}$ .



Capítulo 11 (artículo 6):

SiO<sub>x</sub> by magnetron sputtered  
revisited: tailoring the photonic  
properties of multilayers





Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)

Enviado para su revisión.

## SiO<sub>x</sub> by magnetron sputtered revisited: tailoring the photonic properties of multilayers

Aurelio García-Valenzuela,<sup>1</sup> Rafael Alvarez,<sup>1,2</sup> Juan Pedro Espinós,<sup>1</sup> Victor Rico,<sup>1</sup> Jorge Gil-Rostra,<sup>1</sup> Alberto Palmero,<sup>1\*</sup> Agustin R. Gonzalez-Elipe<sup>1\*</sup>

1.-Laboratory of Nanotechnology on Surfaces. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla [CSIC-Univ. Sevilla]. Avda. Américo Vespucio 49. 41092 Sevilla. Spain.

2.- Departamento de Física Aplicada I. Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla. c/ Virgen de África 7, 41011, Sevilla, Spain

\*[arge@icmse.csic.es](mailto:arge@icmse.csic.es); \*[alberto.palmero@csic.es](mailto:alberto.palmero@csic.es)

### Abstract

Traditionally porous silicon based photonic structures have been prepared by electrochemically etching of silicon. In this work, porous multilayers of nanocolumnar SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films acting as near infrared (NIR) 1D-photonic nanostructures are prepared by magnetron sputtering deposition at oblique angles (MS-OA). Simultaneous control of porosity and stoichiometry of the stacked films is achieved by adjusting the deposition angle and oxygen partial pressure according to a parametric formula. This new methodology is proved for the synthesis of SiO<sub>x</sub> thin films with x close to 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 and nanostructures varying from compact (at 0° deposition angle) to highly porous and nanocolumnar (at 70° and 85° deposition angles). The strict control of composition, structure and nanostructure provided by this technique permits a fine tuning of the absorption edge and refraction index at 1500 nm of the porous films and their manufacturing in the form of SiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> porous multilayers acting as near infrared (NIR) 1D-photonic structures with well-defined optofluidic responses. Liquid tunable NIR Bragg mirrors and Bragg microcavities for liquid sensing applications are presented as proof of concept of the possibilities of this MS-OAD manufacturing method as an alternative to the conventional electrochemical procedure of silicon based photonic structures.

## 1. Introduction

Porous silicon oxide is a classical material for the fabrication of self-standing optofluidic actuation and/or interrogation and sensing devices and as such it has been widely used for a large set of sensing and responsive applications including label free sensing and detection of biomolecules and tumor necrosis factors<sup>[1-4]</sup>. Current methods of fabrication of these porous silicon devices rely on chemical routes involving electrochemical treatments and thermal annealing at high temperatures that may hamper their straightforward incorporation into microfluidic systems. A motivation of the present paper is to apply thin film synthesis routes to directly deposit porous nanostructures made of silicon oxide onto any kind of substrates at room temperature. Key feature of the developed approach is the controlled manufacturing of  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) thin films by magnetron sputtering. Thin films of this material have been studied for decades due to their outstanding optical and electrical properties.<sup>[5-9]</sup> Recently,  $\text{SiO}_x$  nanowires have been proposed as refractive index sensing devices,<sup>[10]</sup> while in the form of stacked layers and porous films this material is utilized for the fabrication of Li battery electrodes.<sup>[11,12]</sup> Compact  $\text{SiO}_x$  thin films have been fabricated by various methods, including evaporation<sup>[13-15]</sup> thermal chemical vapor deposition (CVD),<sup>[16,17]</sup> or magnetron sputtering (MS).<sup>[18-20]</sup> Radio frequency reactive MS was profusely utilized by Habraken *et al.* for the deposition of  $\text{SiO}_x$  thin films.<sup>[21-26]</sup> Besides determining the best deposition conditions to achieved a precise control over stoichiometry, these authors studied the mechanism of the deposition process, the structure of the deposited  $\text{SiO}_x$  films by various techniques and the role of a spinodal decomposition in controlling the distribution of oxidation states of silicon in the film. In general, most fabrication methodologies including MS and electrochemical etching of silicon provide a good control over the stoichiometry of compact films, but are not well-suited for simultaneously tailoring film porosity, nanostructure and stoichiometry.<sup>[13-28]</sup> These limitations have been overcome in the present work thanks to a new thin film synthesis procedure consisting of the room temperature reactive magnetron sputtering deposition (r-MS) at oblique angles (r-MS-OAD) that permits simultaneously tuning both film porosity and O/Si ratio. For electron beam evaporated OAD films, the dependence between nanocolumnar structure and deposition conditions has been amply discussed in literature<sup>[29, 30]</sup> and used for the fabrication of Si or  $\text{SiO}_x$  thin films with controlled nanocolumnar microstructure.<sup>[31, 32]</sup> However, except for an early publication of Nyberg *et al.*<sup>[20]</sup> and a very recent paper by us<sup>[18]</sup> no other works using r-MS have reported the possibility of controlling the chemical composition of oxide thin films by adjusting the deposition geometry during r-MS-OAD. Relying on the theoretical principles and ideas of these works, in the present paper we have used a parametric two-variables (i.e. oxygen partial pressure and deposition angle) approach to achieve a strict control over both O/Si ratio and nanostructure of the as-deposited  $\text{SiO}_x$  films.

The use of nanostructured  $\text{SiO}_x$  thin films for the fabrication of near infrared (NIR) optofluidic devices relies on their transparency in this spectral region and on the dependence of the absorption gap and refraction index ( $n$ ) on their O/Si ratio<sup>[5, 9, 33, 34]</sup> with values of  $n$  at  $\lambda=1500$  nm that vary from  $\sim 3.4/3.5$  RIU for elemental silicon to  $\sim 1.4$  RIU for  $\text{SiO}_2$ <sup>[5]</sup>. Adjusting the optical properties of compact  $\text{SiO}_x$  thin films by controlling their stoichiometry has been utilized for the fabrication of compact 1D-photonic



structures that cannot be actuated by liquid infiltration (e.g., rugate optical filters, Bragg reflectors —BRs— or Bragg microcavities —BMs—).[35-38] The challenge in the present work is the fabrication of planar 1D-photonic structures consisting of porous/nanostructured SiO<sub>x</sub> films prepared by magnetron sputtering that can be operated by liquid infiltration. With this purpose we have applied the r-MS-OAD methodology for the tailored fabrication of optofluidic-actuated 1D BRs and BMs, these latter for label-free transducer applications. The manufactured 1D-photonic structures have depicted a high reliability and sensitivity as refractive index liquid sensors. To our knowledge, no similar attempt based on physical vapour deposition methods to manufacture NIR optofluidic sensor devices has been reported in literature. Furthermore, a clear advantage of the fabrication method is the fact that it proceeds at room temperature, thus enabling the direct integration of these optofluidic structures onto sensitive substrates and demonstrating the possibility of directly integrating these NIR photonic transducers into micro- and nano-fluidic channels or onto the surface of optical fibres.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Fabrication of nanostructured SiO<sub>x</sub> thin films and multilayers by reactive MS at oblique angles.

SiO<sub>x</sub> thin films with controlled stoichiometry and nanostructure were prepared by reactive magnetron sputtering (r-MS) in an oblique angle deposition configuration (OAD). Series of thin films were fabricated by controlling both the oxygen partial pressure (or the oxygen flow rate) during deposition and the angle between substrate and target ( $\alpha$ ). In a previous work we proposed a parametric equation that, for a given deposition arrangement, predictively obtained the stoichiometry of the SiO<sub>x</sub> thin films as a function of these two parameters<sup>[18]</sup>. This formula reads as follows:

$$\frac{\chi_0}{\chi_\alpha} = 1 - \frac{\Xi}{\exp^\Xi - 1} (1 - \cos\alpha)$$

Where  $\chi_0$  and  $\chi_\alpha$  are the film stoichiometries in a normal (i.e.,  $\alpha=0$ ) and in oblique angle configurations (i.e., at a given value of  $\alpha$ ) and  $\Xi$  the thermalization degree of the sputtered atoms, depending on the distance between target and substrate and the mean free path of particles which, in turn, depends on the gas pressure in the deposition chamber. A fundamental assumption in this equation is that the surface arrival rate of sputtered silicon atoms changes with the deposition angle while that of oxygen molecules only depends on its partial pressure in the plasma gas.

A plot of different curves derived from this equation is presented in **Figure 1** where we have indicated the expected basic tendencies of nanostructure and porosity as a function of deposition angle (i.e., zones for compact, porous and well-defined nanocolumnar thin films). It is noteworthy, that this set of curves serves for the specific reactor utilized in the present work and that for other reactors new curves should be

calculated using data accounting for their specific geometry and working conditions. Each curve corresponds to a series of samples characterized by a given stoichiometry but presenting quite different microstructures varying from compact and homogenous at  $\alpha=0$  to highly porous and nanocolumnar at high  $\alpha$  values. In the present work we will show results for series of samples prepared along the curves for  $x=0.4, 0.8, 1.2$  and  $1.6$  plotted with dashed lines in the figure.

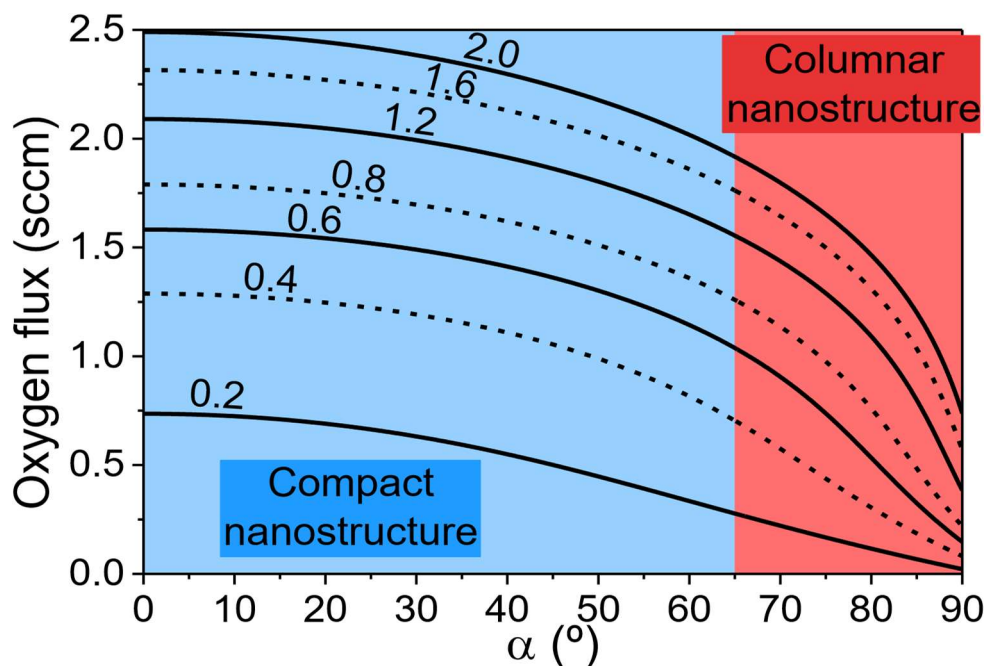


Figure 1. Plot of iso-compositional curves of  $\text{SiO}_x$  thin films prepared varying both oxygen flux and deposition angle for the experimental reactor utilized in the present work. These curves have been derived according to a parametric equation developed in ref.<sup>[18]</sup>

Samples were prepared by r-MS using a Si target (Gencoa Ltd, Liverpool, UK) and Ar as plasma gas (6.25 sscm or 0.15 Pa in our reactor) plus  $\text{O}_2$  according to the flows in **Figure 1**. The magnetron was operated under pulsed DC regime at a frequency of 80 kHz, with a 2.5 ms off time and a constant electromagnetic power of 200 W. Samples were deposited on silicon, graphite and quartz substrates, depending on characterization tests. Samples are named by the nominal  $x$  value of a given series and, within a series, by the specific angle used for deposition (e.g.,  $\text{SiO}_{0.4-85^\circ}$  means a sample with a stoichiometric parameter  $x$  close to 0.4 that was prepared at an angle of  $85^\circ$  between target and substrate).

Multilayers formed by stacking  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$  films were prepared as 1D photonic systems in the form of BRs<sup>[39]</sup> or BMs<sup>[40]</sup> and were supported on quartz. Thickness of individual layers and their number were estimated by optical simulation. During the deposition of multilayers it was realized that the direct stacking of porous  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$  films may lead to a progressive loss of interface planarity and degradation of the microstructure, a structural effects which entailed undesired effects in terms of light dispersion and loss of interference pattern quality. This effect was apparent before

liquid infiltration and could be counterbalanced by the deposition on top of the nanostructured SiO<sub>2</sub> films a thin (less than 20 nm) but homogeneous capping layer of the same material. As discussed in a previous publication,<sup>[41]</sup> this layer had little influence on the final optical properties of the photonic structure but contributed to preserve its microstructural integrity even when stacking a large number of layers. Capping layers were deposited as a continuation of the porous SiO<sub>2</sub> films by just changing the deposition angle from 85° to 0° and keeping constant all other parameters.

## 2.2. Characterization of thin films and multilayers

Cross sectional and top view scanning electron microscopy (SEM) images were acquired with a field emission microscope (FESEM model Hitachi S4800 at the Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-US, Seville, Spain) for layers deposited on silicon substrates. These samples were conveniently diced for cross section analysis.

Focused ion beam SEM analysis of selected samples were carried out using a FEI Helios Nanolab 660 tool following a procedure previously reported.<sup>[42]</sup> A strip of Pt was deposited to prevent ion damage to the surface and ensuring conductivity. Subsequently, trenches were milled at 30 keV Ga<sup>+</sup> ion energy and the cuts observed with the electron beam under 52° incidence in the SE mode.

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) of thin films was used to determine the O/Si ratio and the atomic thickness of films expressed in Si atoms/cm<sup>2</sup><sup>[22, 23]</sup> in samples deposited on flat pyrolytic graphite. Experiments were carried out in a 3 MeV tandem accelerator at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA, Seville, Spain) with a beam of 2.3 MeV alpha particles, accumulated doses about 10 mC, and 3 mm beam spot diameter, and a passivated implanted planar silicon (PIPS) detector located at 165° scattering angle. The RBS spectra were simulated with the SIMNRA software<sup>[43]</sup> The O to Si ratio defines the film stoichiometry and was obtained from the area of the bands of these two elements after calibration with the intensity ratio for a SiO<sub>2</sub> thin film measured under the same conditions.

Porosity, expressed in terms of percentage of void space in the SiO<sub>x</sub> thin films, has been roughly determined by comparing their mass thickness ( $t_m$ ) and their actual thickness ( $t_{SEM}$ ) by means of the relation  $\%V = [1 - t_m/t_{SEM}] \cdot 100$ . The actual thickness of the films  $t_{SEM}$  was determined by inspection of the cross section SEM micrographs of the samples. The mass thickness was approximated by the expression:  $t_m = \left[ \left( \frac{N}{N_A} \right) \cdot M_{SiO_x} \right] / \rho(SiO_x)$ , where N is the number of SiO<sub>x</sub> molecules obtained from the RBS measurements (assuming that each Si atom forms a SiO<sub>x</sub> molecule),  $N_A$  the Avogadro's number,  $M_{SiO_x}$  the molecular mass, and  $\rho_{SiO_x}$  the density of the silicon suboxide in bulk form. The density of the SiO<sub>x</sub> thin films has

been approximated according to  $\rho_{SiO_x} = (1 - x) \cdot \rho_{Si} + x \cdot \rho_{SiO_2}$ , with  $\rho$  the density of the indicated compounds expressed in terms of grams per unit volume ( $\text{g/cm}^3$ ).

X-ray photoelectron spectra (XPS) were recorded in the pass energy constant mode in a Phoibos 100 DLD (SPECS) spectrometer using the Mg K $\alpha$  line as excitation source. The binding energy (BE) scale of the spectra was referred to the C1s line at 284.5 eV of the adventitious carbon contaminating the surface of the samples. Fitting analysis of the Si 2p spectra has been carried out under the assumption that the different oxidation states of silicon, from Si $^{4+}$  at 103.8 eV to Si $^0$  at 99.6 eV,<sup>[7,13, 26, 44,45]</sup> have BEs varying by approximately one eV per unit of oxidation state. This approximation has been amply utilized in literature and, within a small margin of inaccuracy, has been demonstrated appropriate to characterize the different oxidation states of silicon in SiO $_x$  materials. In the course of the present investigation we found that just after a first exposure to air, the surface of SiO $_x$  thin films became extra-oxidized to an extent that depended on their stoichiometry and porosity. This small surface oxidation by exposure to air stabilized the surface state which, for long periods of time, remained then unmodified. To prove the extent of surface oxidation, the XPS analysis of the thin films exposed to air was complemented with their analysis after sputtering with Argon ions (Ar $^+$ ) of 1000 eV up to a maximum time of 10 min and an etching rate of 0.2 nm min $^{-1}$ , when no more changes could be detected in the spectra. This experiment proved that the oxidation layer was superficial (approximately 1-2 nm) and that the extra oxidation of the surface only corresponded to a change in  $x$  between 0.1 - 0.2 for most samples. However, since Ar $^+$  ions may induce a preferential removal of oxygen from the SiO $_x$  materials, assessment of surface stoichiometry will be done on the XPS spectra of non-sputtered samples. Average thin film stoichiometry will be referred to the RBS data.

### 2.3. Optical and optofluidic analysis of nanostructured thin films and multilayers

UV-vis-NIR transmission spectra in the range 200-2500 nm were recorded in a PerkinElmer spectrometer (UV/VIS/NIR Spectrometer Lambda 750S) for samples deposited on fused quartz substrates. Fitting analysis of these spectra to determine the refraction index and thickness of the films was carried out according to the conventional approximation relying on a Cauchy dispersion of refractive index.

For pure and atomically homogenous compounds, absorption edges are typically determined using the so-called *Tauc Plot*<sup>[46]</sup> by representing  $(Ah\nu)^n$  ( $A$ , absorbance, and  $n = 1/2$  taken the SiO $_x$  as an indirect bandgap semiconductor) against  $h\nu$  and then extrapolating to zero. Although we employed this method of evaluating absorption edges for the different SiO $_x$  samples, the obtained values will only be dealt

with in a semiquantitative manner because the porous  $\text{SiO}_x$  films were heterogeneous in depth due to the extra oxidation of their outer layers.

Optofluidic analysis of  $\text{SiO}_x$ - $\text{SiO}_2$  multilayers was carried out in reflection geometry using an experimental device previously described in ref.,<sup>[47]</sup> consisting of two optical fibers separated by  $15^\circ$  that were focused on the same spot of the layers. These optical fibers were used for excitation and recording the optical response of the photonic structures when they were infiltrated with liquids of different refraction indices  $n_{\text{liq}}$ . Reflection was preferred to transmission because the investigated liquids present very intense bands in the NIR region that might overlap with the transmission gap features of the investigated photonic structures. This undesired effect is not observed in reflection because only the liquid infiltrated in the pores contributes to the spectrum and the absorption of this tiny volume is negligible (taken into account a porosity of 40%, a rough estimation renders a liquid volume of  $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$  for a photonic structure of 1 micron thickness covering an area of  $1 \text{ cm}^2$ ).

### 3. Results and Discussion

The development of NIR silicon photonics with 1D-nanocolumnar  $\text{SiO}_x$ - $\text{SiO}_2$  multilayers as intended in this work entails the fabrication of nanostructured  $\text{SiO}_x$  thin films with well-defined optical properties and porosity. Therefore, in the first part of this work, we describe the synthesis by MS-OAD and the characterization by various techniques of these  $\text{SiO}_x$  thin films. Based on the obtained results, we will show that the dependence found between optical properties (i.e.,  $n_e$  and absorption edge) and chemistry and nanostructure of the films provides a straightforward means for designing “*a la carte*” different types of 1D photonic structures suitable for optofluidic actuation.

#### 3.1. Synthesis and characterization of $\text{SiO}_x$ thin films by MS-OAD

The possibilities of the MS-OAD method developed in the present work for a tailored synthesis of nanostructured  $\text{SiO}_x$  thin films will be illustrated with results corresponding to four series of samples with nominal  $x$  values of 0.4, 0.8, 1.2 and 1.6 that were prepared at incident angles of  $0^\circ$ ,  $70^\circ$  and  $85^\circ$ . Main characterization results are reported next.

##### 3.1.1. Chemistry of nanostructured $\text{SiO}_x$ thin films prepared by MS-OAD

The O/Si ratios for the four series of thin films deposited on graphite were determined by RBS (spectra are reported as supporting information **Figure S1**) and are gathered in **Table 1**. The reported values reveal that, for a given nominal

stoichiometry, the actual O/Si ratio generally increased for the films prepared at 85° with respect to 0°, a feature that we attribute to some extra surface oxidation after air exposure.

Table 1. O/Si ratios, porosity, refraction indexes at 1500 nm, absorption edges and tilting angle of nanocolumns in the studied thin films. Porosity was calculated as explained in the experimental section.

Deposition angle (°)	SiO <sub>0.4</sub>			SiO <sub>0.8</sub>			SiO <sub>1.2</sub>			SiO <sub>1.6</sub>			SiO <sub>2</sub> Ref.	
	0	70	85	0	70	85	0	70	85	0	70	85	0	85
O/Si ratio (RBS) ±0.05	0.34	0.35	0.38	0.75	0.85	0.70	0.90	1.25	1.25	1.45	1.60	1.70	2.00	2.00
O/Si ratio (XPS) ±0.5	0.6	0.7	0.7	0.9	1.2	0.8	1.4	1.5	1.5	1.4	1.7	1.7	-	-
n (1500 nm) ±0.05	3.46	2.74	2.76	2.31	2.08	2.03	2.23	1.81	1.82	1.75	1.52	1.48	1.48	1.35
Absorption edge (eV) ±0.2	1.5	1.4	1.4	2.0	2.0	1.9	1.6	2.1	2.0	3.5	2.7	2.5	-	-
Porosity (%V)	15.2	37.1	43.0	15.1	39.1	38.9	19.4	35.3	42.6	17.3	39.1	40.0	-	33
Tilting angle columns (°) ± 2	0	43	47	0	35	42	0	33	34	0	31	28	0	29

Differences in film stoichiometry entailed different partitions in the chemical states of silicon as determined by XPS analysis. Si2p fitted spectra of samples SiO<sub>0.4</sub>-0°/85° and SiO<sub>1.6</sub>-0°/85° are presented in **Figure 2** (equivalent Si2p spectra of samples SiO<sub>0.8</sub>-0°/85° and SiO<sub>1.2</sub>-0°/85° samples are presented as supporting information **Figure S2**). A first assessment of these spectra reveals that the partition of oxidation states is quite different for series SiO<sub>0.4</sub> and SiO<sub>1.6</sub>, where, respectively, Si<sup>4+</sup> or Si<sup>0</sup> species (at 103.8 and 99.6 eV BE<sup>[7, 13, 26, 44, 45]</sup>) are majority species. Differences in relative intensities can be also observed in the other fitting bands attributed to Si<sup>3+</sup>, Si<sup>2+</sup> and Si<sup>+</sup> species. From the area of the fitting bands in the photoelectron spectra, we determined the relative concentration of each chemical state of silicon in the different samples (see supporting information **Table S2**). A common feature in all the samples is the low concentration of Si<sup>2+</sup> species which is practically negligible in samples SiO<sub>0.4</sub> and in sample SiO<sub>0</sub>-85°. Minimization of Si<sup>2+</sup> species in SiO<sub>x</sub> samples prepared by physical vapour deposition has been previously attributed to an energetically favored dismutation into Si<sup>+</sup> and Si<sup>3+</sup> species.<sup>[13]</sup> The situation is different in SiO<sub>x</sub> prepared by thermal oxidation of silicon or presenting a spinodal decomposition where a different distribution of oxidation states can be found for a similar stoichiometry.<sup>[26, 44]</sup> The comparison of the O/Si ratios in **Table 1** calculated by RBS or estimated from the areas of the Si2p and O1s XPS spectra show higher values in this latter case, in agreement with the superficial character of the XPS

technique and the already mentioned surface oxidation of samples after air exposure.

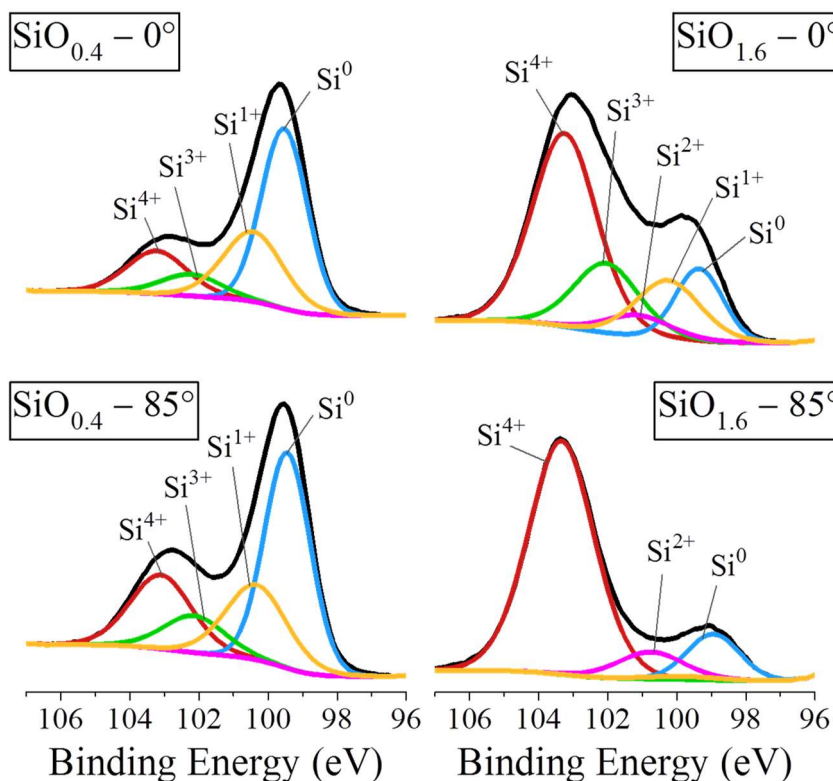


Figure 2. Fitted spectra of selected samples of series  $\text{SiO}_{0.4}$  and  $\text{SiO}_{1.6}$ .

### 3.1.2. Nanostructure and porosity of the $\text{SiO}_x$ thin films prepared by MS-OAD

The high porosity of  $\text{SiO}_x$  samples prepared at oblique deposition angles was confirmed by SEM analysis of the microstructure of the films. As examples, the cross section micrographs of samples series  $\text{SiO}_{0.4}$  reported in **Figure 3** reveal a clear progression from a homogeneous and compact microstructure (tilting angles  $45^\circ$  and  $48^\circ$ ) at oblique (i.e.  $70^\circ$  and  $85^\circ$ ) deposition geometries. This behaviour agrees with the microstructure expected for thin films deposited at oblique angles where shadowing effects control the deposition process.<sup>[29, 48]</sup> A similar evolution was found for the other three series of investigated samples (see **Table S2** and the SEM micrographs in supplementary information, **Figure S3**). An interesting effect observed for the series of investigated films is that the tilting angle of the nanocolumns ( $\beta$ ) increased with the deposition angle ( $\alpha$ ) and for the films with the lowest O/Si ratio. This latter tendency agrees with that expected from the reported evolution of tilting angles of  $\text{SiO}_2$  and elemental Si.<sup>[48]</sup>

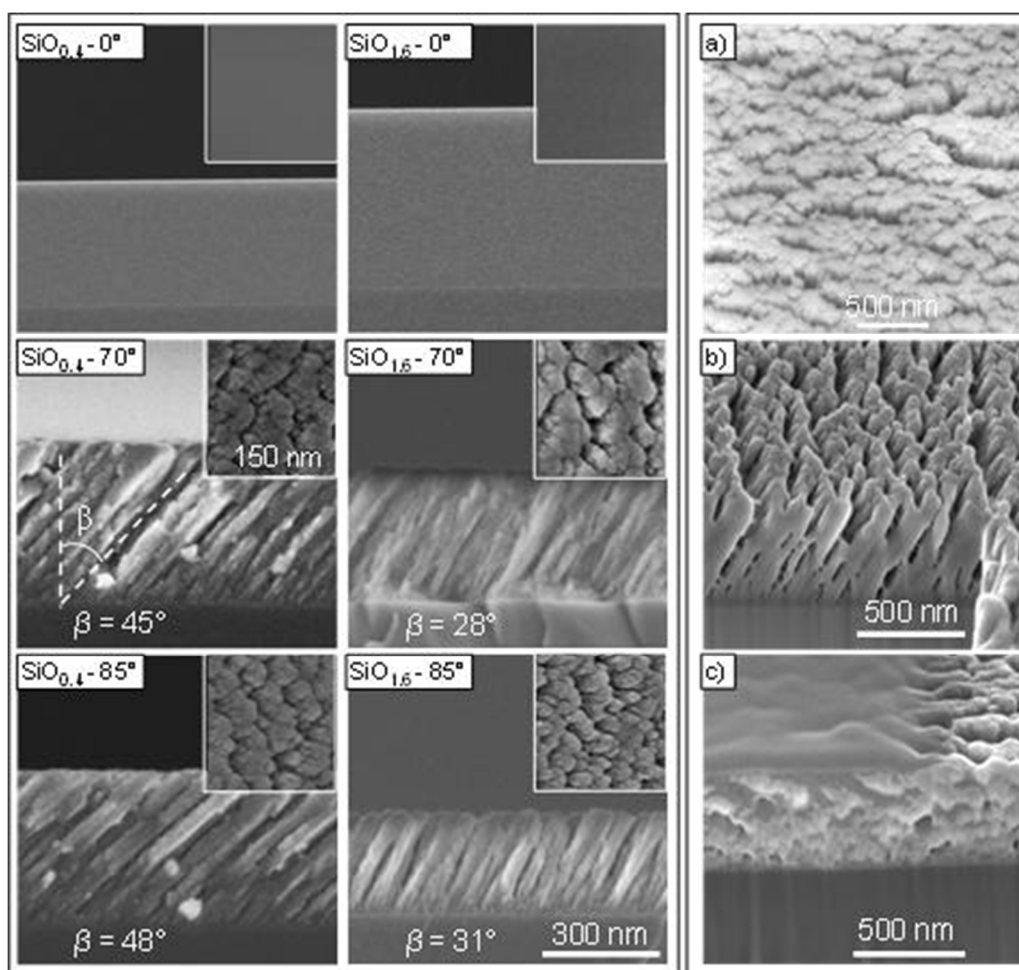


Figure 3. Left) Cross section and normal (insets) SEM micrographs recorded for samples  $\text{SiO}_{0.4}$  and  $\text{SiO}_{1.6}$ . Right) From top to bottom SEM micrographs taken in the FIB-SEM system for a  $\text{SiO}_2$ - $85^\circ$  film in normal view (a) and after cross sectioning along a direction perpendicular (b) and parallel (c) to the tilting direction of nanocolumns. The blurred zones in c) correspond to deposited platinum, used to remove charging effects.

Pore structure of the films was directly assessed by FIB-SEM observation of cross sections along in-plane directions parallel and perpendicular to the incoming direction of sputtered atoms. The images in **Figure 3 right)** clearly confirm that the nanocolumns of these thin films leave free a considerable void space that goes from the surface to the bottom of the films. Since all void space structure in these films is accessible to the exterior it will be filled in by liquid infiltration and eventually lead to the optofluidic modulation of their optical response. The porosity of the films, estimated as reported in the experimental section, also varied with the deposition angles (c.f., **Table 1**) showing a progressive increase for the deposition at higher angles, a feature that agrees with the principles of the oblique angle deposition of thin films. 40% porosities are a good indication of the possibilities offered by  $\text{SiO}_x$  thin films prepared by MS-OAD for optofluidic photonic-device applications.



### 3.1.3. Optical properties of SiO<sub>x</sub> thin films prepared by r-MS-OAD

**Figure 4** shows the UV-Vis-NIR transmission spectra recorded for the four series of studied samples. According to these spectra, the SiO<sub>x</sub> thin films were opaque in the UV and visible regions and present absorption edges that roughly increases with the O/Si ratio, in agreement with the evolution expected for a transition between elemental Si to SiO<sub>2</sub>.<sup>[5]</sup> The values of band edges calculated according to the Tauc method<sup>[46]</sup> which are reported in **Table 1** confirms this tendency, except for small deviations for a given stoichiometry, suggesting that the samples are atomically heterogeneous and that the experimental band edge is defined by the domains with higher silicon content.

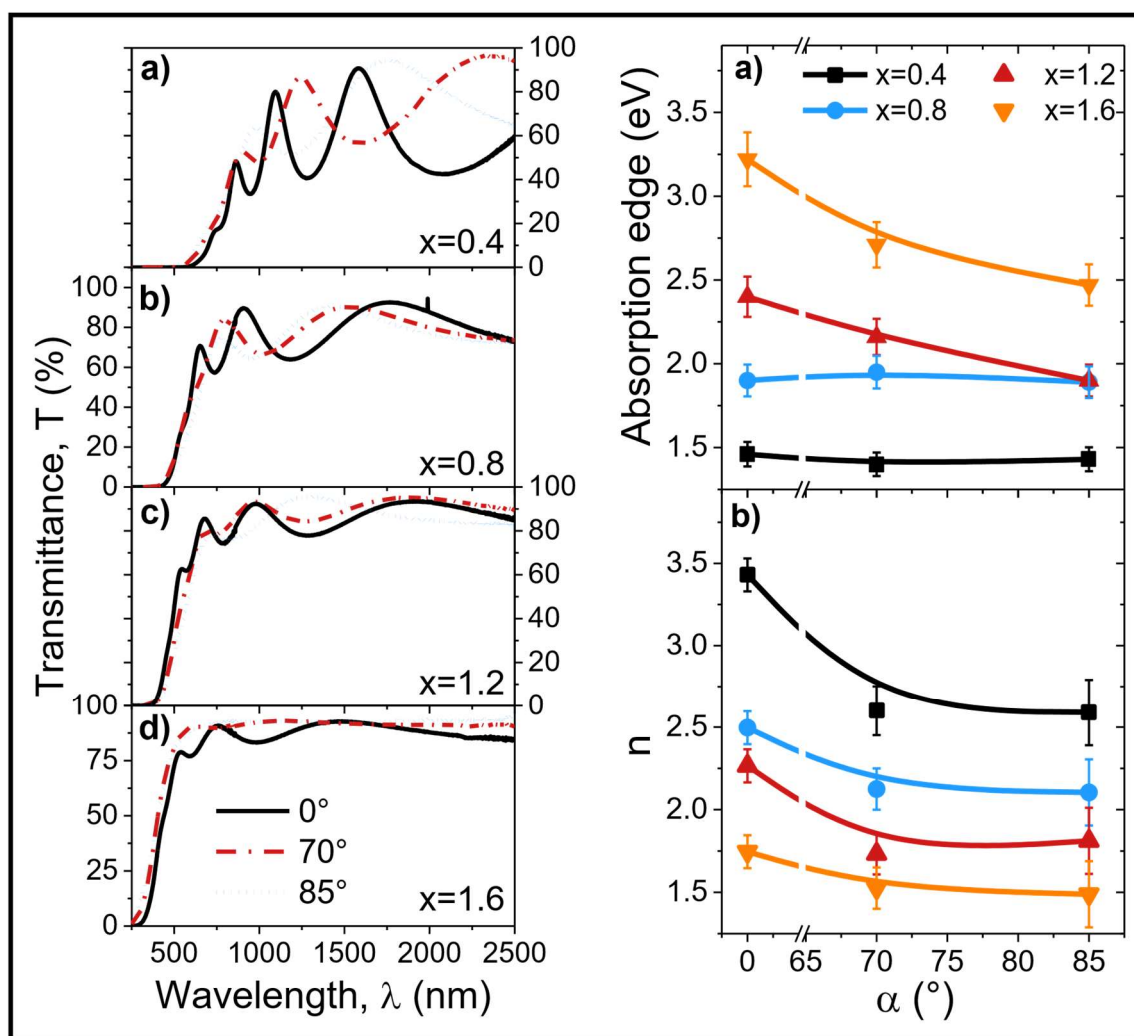


Figure 4. Left) (a-d) UV-vis-NIR transmission spectra of the four series of studied samples as a function of deposition angle as indicated. Right) (a) Absorption edges determined by the Tauc method (see experimental section) for the four series of SiO<sub>x</sub> thin films. Calculated values are determined by the contribution of domains enriched in Si<sup>0</sup>. (b) Refractive indexes as a function of deposition angle for the four series of SiO<sub>x</sub> thin films.

From the viewpoint of the fabrication of photonic structures and their potential optofluidic applications, it is of the utmost importance to control the refraction index of the different films. From a Cauchy analysis of the curves in **Figure 3 left**), the refraction indices at  $\lambda = 1500$  nm gathered in **Figure 2 right-b**) and **Table 1** were determined. The reported values show a net decrease from sample  $\text{SiO}_{0.4}$  to  $\text{SiO}_{1.6}$  that must be associated with the increase in oxygen content (a similar evolution was found for compact  $\text{SiO}_x$  thin films prepared by different methods<sup>[33, 34]</sup>) and, within each stoichiometric series, for the films prepared at oblique angles. According to the medium approximation theory<sup>[49]</sup> the refraction indices of porous  $\text{SiO}_x$  thin films must depend on the void space according to  $n_e = f(n_s, n_v)$ , where  $n_e$  is the effective refraction index of the films,  $n_s$  that of the bulk  $\text{SiO}_x$  and  $n_v$  that of the air ( $n_v = 1$ ) or condensates or liquids when they completely fill the pore space (i.e., in this case  $n_v = n_l$ ).

### 3.2. Development of NIR 1D-photonic structures for optofluidic and sensing applications.

Herein we want to illustrate how the possibility of tuning the optical properties of porous  $\text{SiO}_x$  thin films prepared by MS-OAD provides a straightforward means for the tailored synthesis of NIR 1D-photonic structures and their use for various optofluidic applications. These possibilities will be illustrated with some specific proof of concept devices.

#### 3.2.1. NIR 1D-photonic structures made of $\text{SiO}_x$ thin films prepared by r-MS-OAD

Tuning the optical properties of porous  $\text{SiO}_x$  thin films provides a straightforward means for the tailored synthesis of NIR 1D-photonic structures. Stacking layers of two materials with a high contrast in refraction indices is a common way of fabricating 1D photonic structures.<sup>[41, 50, 51]</sup> A typical example consists of stacking  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  thin films which, in compact form, present refraction indices (at 550 nm) around 2.4 and 1.4 RIU, respectively. The NIR transparency of the  $\text{SiO}_x$  samples and the large difference in refraction index between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) thin films (c.f., **Figure 4**) support the feasibility of fabricating 1D photonic structures by stacking layers of silicon oxides prepared by the r-MS-OAD technique. Other authors have explored this possibility with compact  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$  stacked films,<sup>[35-38]</sup> occasionally prepared by MS. Related self-standing silicon optical devices have been also prepared by electrochemical etching of silicon wafers to generate the so-called porous silicon.<sup>[52-54]</sup> However, these methods do not provide the flexibility and strict control of photonic properties of the herein developed physical vapour deposition procedure by which porosity and composition can be adjusted independently.

Porosity has been previously used to further control the photonic properties of one (e.g., ITO (indium tin oxide)<sup>[55]</sup> or two-materials multilayers.<sup>[40,41,50,51]</sup> Unlike other procedures of SiO<sub>x</sub> thin film manufacturing,<sup>[5-9]</sup> the r-MS-OAD method offers the possibility of controlling both composition and porosity of the SiO<sub>x</sub> thin films to tailor the optical properties of supported 1D-photonic structures. As example, four BRs have been prepared and tested in this work. They are formed by stacking eleven compact (BR-C) or porous SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (BR-P) alternant layers as defined in **Table 1**. Their reflectance spectra are presented in **Figure 5**.

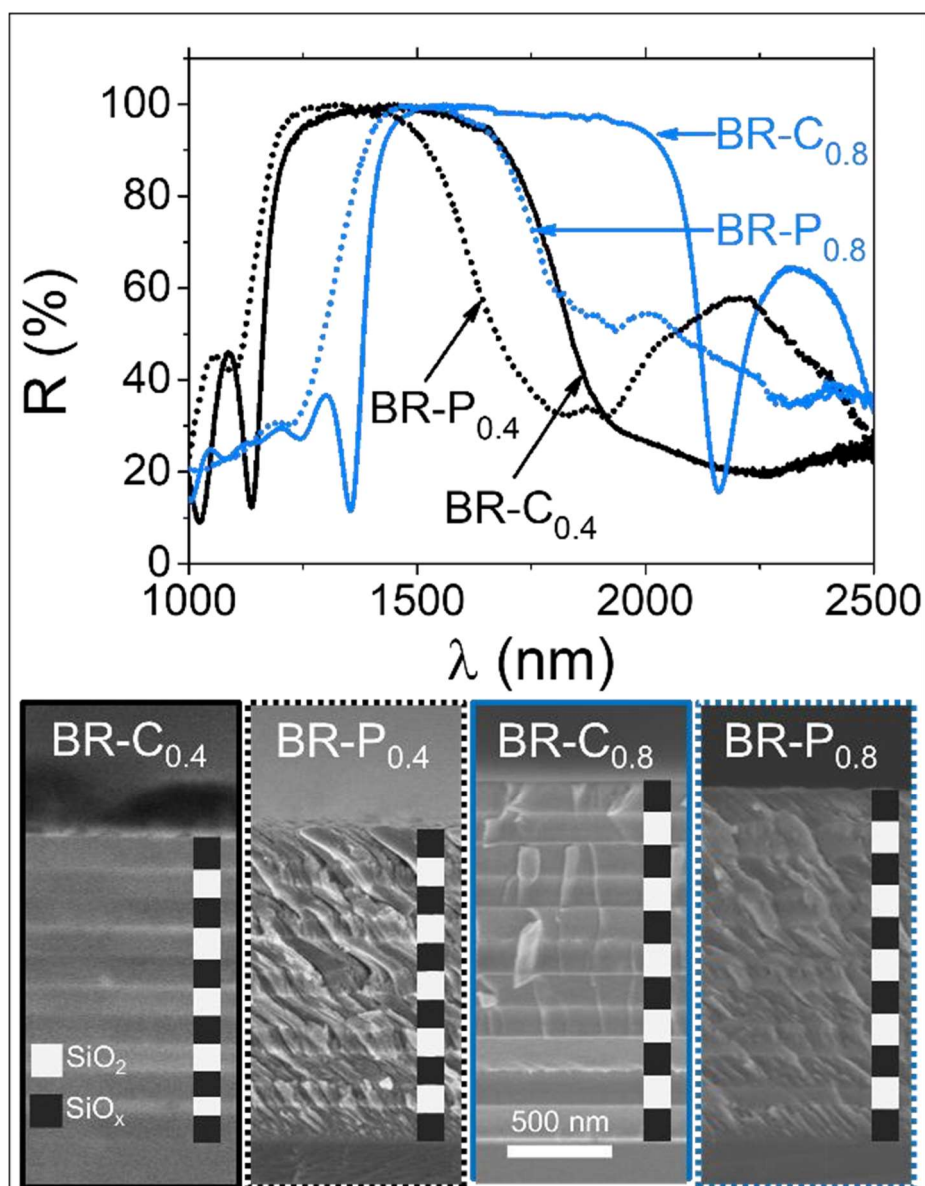


Figure 5. Top) Series of normalized reflectance spectra recorded for compact and porous SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayers acting as BRs (see Table 1). Bottom) Cross section SEM micrograph of these multilayers, including a scheme of the stacking sequence of SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>x</sub> thin films.

The compact and porous/nanostructured character of the multilayers is clearly evidenced by the cross section SEM micrographs presented in **Figure 5 bottom**).

Meanwhile, their spectra are characterized by a wide reflection band typical of this type of photonic structures. A simple estimate of the optical behaviour of BRs is possible using the well-known formula:<sup>[56]</sup>

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} a \sin \frac{n_H - n_L}{n_H + n_L} \quad (1)$$

Where  $\Delta\lambda$  is the reflection band width,  $\lambda_0$  its central position and  $n_H$  and  $n_L$  the refraction indices of the high and low refraction index stacked materials, in our case  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$ , respectively. The BRs reported in **Figure 5** are made of  $\text{SiO}_{0.4}/\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_{0.8}/\text{SiO}_2$  thin films of approximately 165/170 and 180/175 nm thickness, respectively.

According to **Table 2**, for the same  $\text{SiO}_x$  stoichiometry, band width must be much smaller for the porous BRs, in agreement with the smaller value of the  $n_H - n_L$  difference in this case. In addition, the calculated  $\Delta\lambda/\lambda_0$  values follow the tendencies determined experimentally, proving that optical properties of this type of structures can be tailored by adjusting not only the composition but also the porosity of the films. Additional examples of BRs prepared by r-MS-OAD varying the thickness of the individual layers or the stoichiometry of the porous  $\text{SiO}_x$  thin films are reported as supplementary information, **Figure S4**.

Tabla 7. Description of the  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  BRs whose reflection spectra are reported in **Figure 3** and experimental and calculated  $\Delta\lambda/\lambda_0$  values determined, respectively, from these spectra and from the refraction index values of the individual layers using formula (1)

BR	Stacked films and thickness (nm)	$n_{\text{SiO}_x}/n_{\text{SiO}_2}$	$\Delta\lambda/\lambda_0$ (exp)/calc.)
BR-C <sub>0.4</sub>	$\text{SiO}_{0.4}/\text{SiO}_2 - 0^\circ$ (160)	3.43/1.45	0.43/0.52
BR-P <sub>0.4</sub>	$\text{SiO}_{0.4}/\text{SiO}_2 - 85^\circ$ (165)	2.59/1.38	0.36/0.39
BR-C <sub>0.8</sub>	$\text{SiO}_{0.8}/\text{SiO}_2 - 0^\circ$ (180)	2.49/1.45	0.41/0.35
BR-P <sub>0.8</sub>	$\text{SiO}_{0.8}/\text{SiO}_2 - 85^\circ$ (175)	2.10/1.38	0.31/0.27

### 3.2.2. Optofluidic properties of $\text{SiO}_x\text{-SiO}_2$ NIR Bragg mirrors

The high porosity of the  $\text{SiO}_x\text{-SiO}_2$  BRs permits to fine tuning their optical properties by optofluidic modulation. In the visible wavelength region, we have previously studied the optofluidic modulation of optical properties of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  porous multilayers in the shape of 1D-photonic crystal (or likewise BR) prepared by

electron beam evaporation at oblique angle.<sup>[42, 50]</sup> At a preliminary level, similar effects upon condensation of vapours have been studied in self-standing porous silicon distributed Bragg reflectors prepared by electrochemical etching.<sup>[1-4, 52-54]</sup>

An analysis of the possibilities of the liquid infiltration technique to modify the NIR optical properties of the BMs prepared by r-MS-OAD is reported in **Figure 6**. This figure shows the reflectance spectrum of a BM formed by eleven  $\text{SiO}_{0.4}$ -85° and  $\text{SiO}_2$ -85° thin films (approximate thickness 180nm, see **Figure 6 bottom**) in its original form (i.e with its pores filled with air) and infiltrated with liquids of different refraction indices varying from 1.3 (water) to 1.74 (diiodomethane). The spectra reveal that filling the pores of the  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$  nanocolumnar thin films produces a widening of the Bragg gap and a redshift towards longer wavelengths. These effects must be attributed to the increase in the  $n_e$  values of the single layers of the stack because of the substitution of the air filling the pores by the different liquids (i.e., according to  $n_e = f(n_s, n_l)$ ). The observed optical changes were reversible and their magnitude could be fine controlled by adjusting the refraction index of the infiltration liquid (e.g., using mixtures of liquids or solutions of controlled concentrations). In the experiments reported in **Figure 6** a maximum widening by approximately 60 nm and a redshift displacement by 30 nm was found when comparing the original spectrum and the one recorded after diiodomethane infiltration. Thanks to the scalability of the r-MS-OAD technique and its compatibility with any kind of substrate, it is believed that liquid modulation of optical properties of BRs prepared by this method can be of much interest for energy and other related applications requiring a fine tuning of the reflectivity of selective mirrors.<sup>[57]</sup>

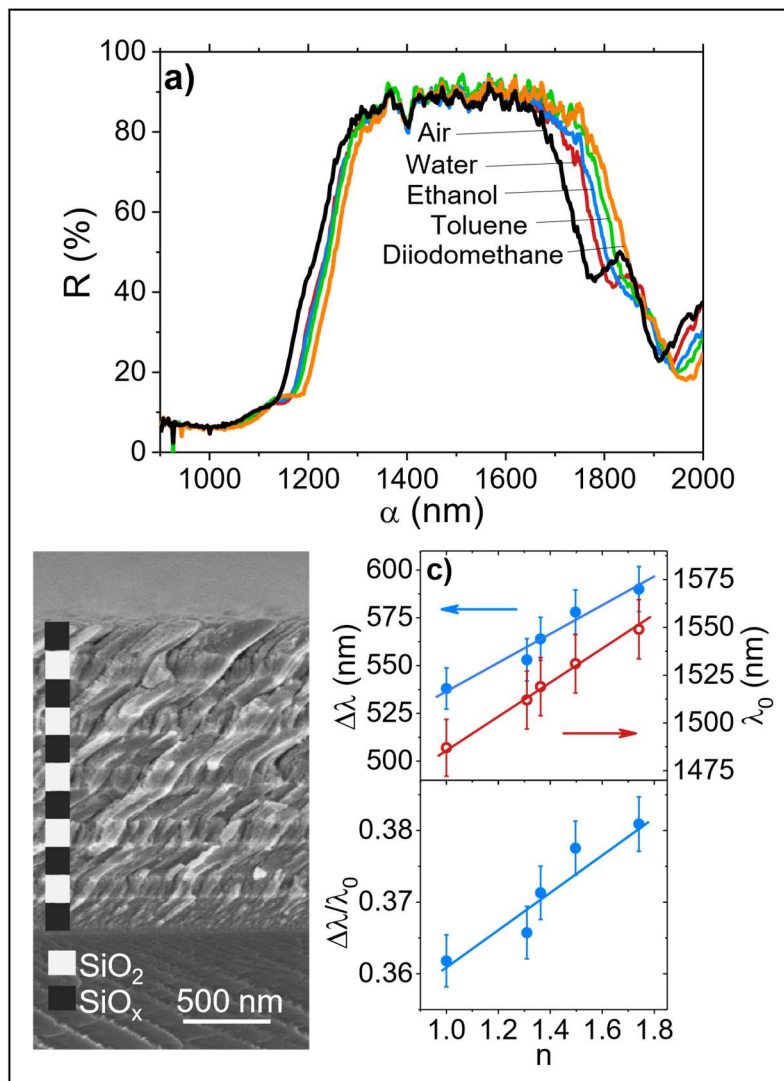


Figure 6. a) Normalized reflection spectra of a BR made by the stacking of eleven  $\text{SiO}_{0.4}/\text{SiO}_2$ -85° thin films with an approximate thickness of 180nm, as prepared and after infiltration with liquids of increasingly higher refractive indices. b) SEM cross section micrograph. c) representation of  $\Delta\lambda$ ,  $\lambda_0$  and  $\Delta\lambda/\lambda_0$  as a function of the refractive index of the liquid infiltrating the BR.

### 3.2.3. NIR label free sensing devices based on $\text{SiO}_x$ - $\text{SiO}_2$ Bragg microcavities

Porous BMs have been previously used for label-free refractive index sensor applications, generally in self-supported form.<sup>[4, 42, 52, 53]</sup> The new concept proposed here entails the modulation of optical properties in the NIR spectral region of BMs in the form of a supported film made by the stacking of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$  porous layers prepared by r-MS-OAD. The cross section SEM micrograph reported in Figure 7 c) shows that this BM integrates two BRs made of five stacked  $\text{SiO}_{0.8}/\text{SiO}_2$  nanocolumnar layers separated by a thicker  $\text{SiO}_2$  layer acting as optical defect. All the films were prepared by r-MS-OAD at 85° and had an internal porosity of the order of 40%. The presence of a thicker layer acting as optical defect gives rise to a resonant peak in the

reflection band that can be used for better following the optofluidic response of the system upon liquid infiltration. For a first set of experiments intended to prove that the BM optical properties change with the refraction index of the liquid infiltrated in its pores, **Figure 7a)** shows the reflection spectra recorded for this porous  $\text{SiO}_{0.8-85^\circ}/\text{SiO}_2-85^\circ$  BM infiltrated with liquids of different refraction indices varying from 1.3 to 1.7, approximately. The inset in **Figure 7a)** shows an enlarge plot of the resonant peak spectral zone to clearly visualize the magnitude of the peak shift depending on the refraction index of the infiltrated liquid. Meanwhile, the plot in **Figure 7 b)** reveals that the magnitude of the shift in the resonant peak position directly correlates with the refraction index of the liquid infiltrating the BM. Assuming that this correlation follows a lineal relationship, it is possible to estimate that the sensitivity for detecting changes in the refraction index of liquids following the redshift of the resonant peak of this device is approximately  $90.4 \text{ nm RIU}^{-1}$ . The feasibility of using this photonic device as label free refractive index sensor to analyse mixtures of liquids or solutions in a continuous mode (i.e. implementable in microfluidic devices) is further demonstrated in **Figure 7 d)-e)** showing the evolution of the difference spectra in the zone of the resonant peak when continuously monitoring a mixture formed by the addition of hexane to toluene. Similar results were obtained using other liquid mixtures of aqueous solutions of increasing concentration. These difference spectra reflect the effect of a little but progressive red shift in the position of the resonant peak and provide a much more sensitive procedure to determine the refraction index of liquid mixtures or solutions. The series of dots in **Figure 7 e)** corresponds to the values of  $\Delta R_{\text{max}} - \Delta R_{\text{min}}$  for mixtures with increasing molar fractions of toluene. Interestingly, these points can be adjusted with a straight line reproducing the expected refraction indexes of the liquid mixtures taken as the average of the contribution of the two components and assuming that there is no volume contraction in the mixture. From the slope of this line, the sensitivity achieved using this measurement procedure can be estimated as  $219.9 \text{ R(\%)} \text{ RIU}^{-1}$ , which compares well with that reported for  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  optofluidic BMs operating in the visible,<sup>[47]</sup> or for electrochemically etched 3D porous self-supported silicon membranes.<sup>[4, 54]</sup> A limit of detecting refraction index changes of approximately  $0.002 \text{ RIU}$  can be deduced from these experiments. Clearly, this optofluidic analysis of pure liquids or mixtures of liquids supports the use of the  $\text{SiO}_x$  BMs in the form of thin films and prepared by MS-OAD for the label-free quantitative analysis of small volumes of binary mixtures of liquids or solutions. Progression regarding the detection of specific molecules are expected by anchoring specific molecules to the internal surfaces of the multilayer in a similar way than with porous silicon devices intended for biomolecule detection.<sup>[1-3]</sup>

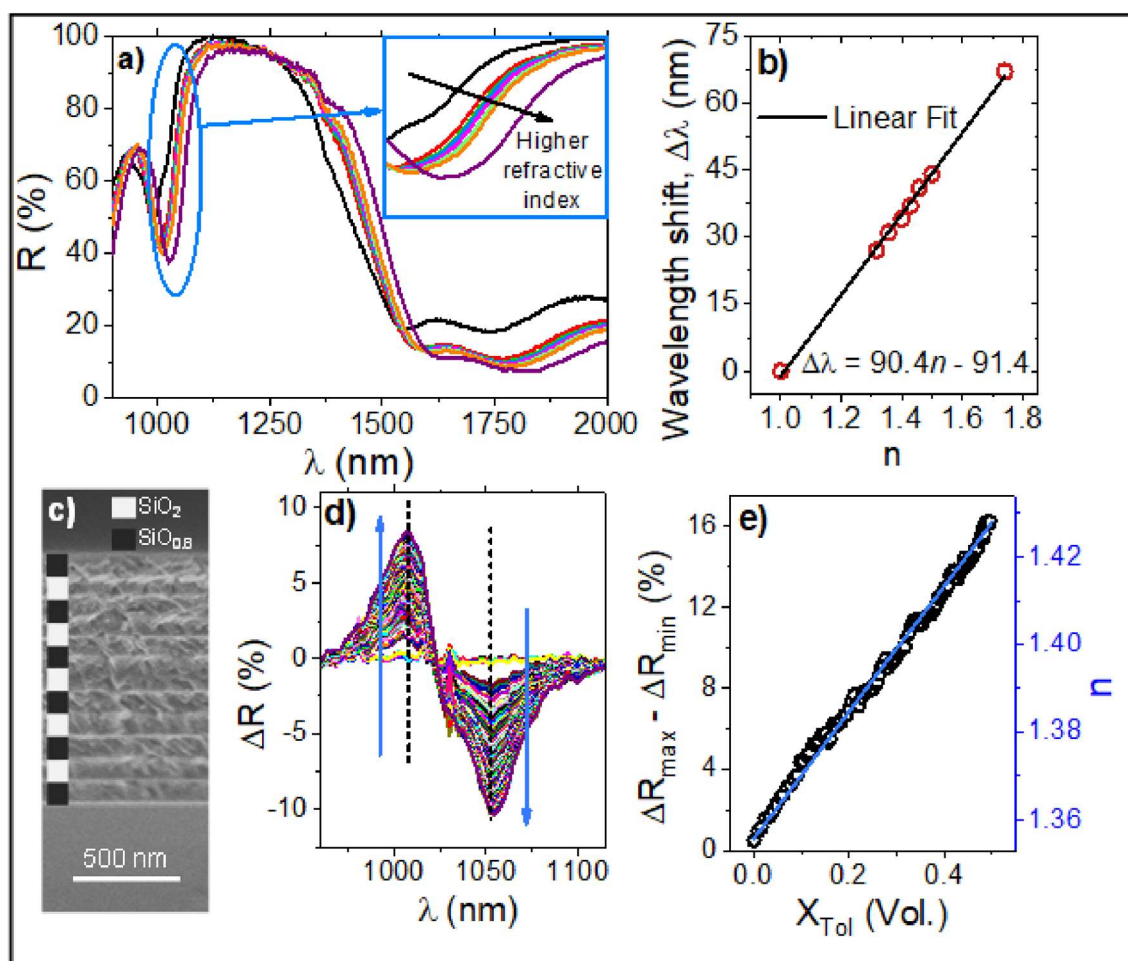


Figure 7. a) normalized NIR spectra recorded for a porous BM prepared by r-MS-OAD and infiltrated with liquids of different refraction indices (see text). The inset shows an enlargement of the resonant peak zone to better appreciate the magnitude of the redshift. b) plot of the resonant peak position as a function of the refraction index of the liquid infiltrated in the BM. Data points correspond to water ( $n=1.31$ ), hexane ( $n=1.35$ ), octane ( $n=1.40$ ), cyclohexane ( $n=1.43$ ), cyclooctane ( $n=1.46$ ), toluene ( $n=1.50$ ) and diiodomethane ( $n=1.70$ ). c) SEM cross section micrograph and scheme of the  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$  stacking. d) Difference spectra at the resonant peak spectral zone when the BM is infiltrated with toluene/hexane mixtures for increasing molar ratio of the former. e) Plot of the maximum minus minimum reflectance in the difference spectra in c) as a function of the toluene molar ratio. The calculated refraction index of these mixtures, considering that there are no volume contraction effects, is superimposed in the plot.

On the other hand, the use of these thin film BMs is advantageous because of their compatibility with NIR optical components currently utilized for the analysis of liquids or their manipulation<sup>[58-61]</sup> and very common in a large series of optical devices such as absorbing materials and night vision LCD monitors.<sup>[62]</sup> In comparison with typical porous silicon devices used for label free sensing of liquids and biomolecules,<sup>[1-3]</sup> gas sensors<sup>[52, 53]</sup> or laser tunable<sup>[63]</sup> applications, a remarkable difference of the herein developed photonic structures is their thin film character and the fact that they can be prepared in one step on any kind of substrate, including polymers. This feature and its capacity for direct integration into micro- or even nano-microfluidic devices<sup>[64, 65]</sup> (a rough estimation of liquid volume required to fill the pore volume of the BM



renders a liquid volume of  $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$  for a photonic structure of 1 micron thickness covering an area of  $1 \text{ cm}^2$ ) or at the tip of suitable optical fibres are additional advantages of this kind of optofluidic 1D-photonic structures made of  $\text{SiO}_x$  thin films prepared by MS. In this work, we have demonstrated that this technique, developed more than a decade ago for the preparation of  $\text{SiO}_x$  thin films in compact form<sup>[18-26]</sup>, can be efficiently modified when working in an oblique angle configuration to control both stoichiometry and porosity of  $\text{SiO}_x$  thin films. The possibilities of this new approach have been demonstrated for the fabrication of complex photonic structures which successfully compete with classical electrochemical methods<sup>[1-4, 52-54]</sup> for the fabrication of label free sensor devices.

#### 4. Conclusion

In this work, we have demonstrated the possibility of controlling the composition in nanostructured  $\text{SiO}_x$  thin films prepared by MS in an oblique angle configuration. We have proved that this method permits a strict and simultaneous control over the stoichiometry and nanostructure of the films. Following the predictions of a parametric formula, different sets of  $\text{SiO}_x$  thin film samples, with compositions varying from  $\text{SiO}_{0.4}$  to  $\text{SiO}_{1.6}$  and different microstructures from compact to nanocolumnar, have been prepared as a function of the oxygen flow and deposition angle during their MS deposition. The different characteristics of the layers, including composition, microstructure and atomic structure, have been thoroughly studied by XPS and SEM. In addition, the UV-Vis-NIR characterization analysis of their optical properties has evidenced the possibilities of the synthesis method to prepare nanostructured thin films with optical properties defined *a la carte*.

Regarding the development of NIR 1D photonic structures, we have also shown that control over porosity provides an additional means to separately adjust refractive index and absorption edge, thus outperforming the functionality of compact  $\text{SiO}_x$  thin films prepared by conventional MS or other classical methods. In particular, we have shown that the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_x$  thin films may display quite different  $n$  values and that this provides much flexibility for the manufacturing of photonic multilayers made by the successive stacking of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$  thin films. Another outstanding feature of this type of NIR photonic structures is that they may be prepared using silicon as unique target material (i.e., just varying the amount of oxygen in the stacked layers) and that they can be prepared in a single step by MS. The reproducibility of the method in other reactors through the use of the proposed parameterized equation and its relatively easiness for up-scaling are additional advantages of the proposed r-MS-OAD methodology for the fabrication of  $\text{SiO}_x$  thin films or more complex multilayer structures.

The flexibility and robustness of the developed r-MS-OAD method have resulted very useful for the manufacturing of optofluidic photonic devices. We have firstly shown that control over porosity and composition offers additional possibilities to control band widths and central positions of BRs even if the thickness of the individual stacked layers does not differ significantly. We have also shown that the porous character of the multilayers makes them suitable for optofluidic applications. Firstly, we have shown that the optical response in the NIR (position and gap width) of BMs changes systematically with the refraction index of the liquids infiltrated in the void space of the multilayer structure. Similarly, experiments with BMs have shown that this type of devices can be used for the development of liquid sensors working in the NIR spectral region. Additional applications can be forecast combining the tuning capacity of the optical properties of thin films and multilayers and their modification by liquid infiltration.

## Acknowledgements

The authors thank the European Regional Development Funds program (EUFEDER) and the MINECO-AEI (201560E055 and MAT2016-79866-R and network MAT2015-69035-REDC) for financial support. We also acknowledge the support of the University of Seville (V and VI PPIT-US).

## 5. References

- [1] V. S.-Y. Lin, K. Moteshareei, K.-P. S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri. A porous silicon-based optical interferometric biosensor. *Science* 278 (1997) 840-843.
- [2] S. Mariani, L. M. Strambini, G. Barillaro. Femtomole Detection of Proteins Using a Label-Free Nanostructured Porous Silicon Interferometer for Perspective Ultrasensitive Biosensing. *Anal. Chem.* **2016**, 88, 8502-8509.
- [3] S. Mariani, L. Pino, L. M. Strambini, L. Tedeschi, G. Barillaro. 10 000-Fold Improvement in Protein Detection Using Nanostructured Porous Silicon Interferometric Aptasensors *ACS Sensors*, 2016, 1, 1471-1479.
- [4] R. Caroselli, D. Martín-Sánchez, S. Ponce Alcántara; F. Prats Quilez, L. Torrijos Morán; J. García-Ruperez, Real-Time and In-Flow Sensing Using a High Sensitivity Porous Silicon Microcavity-Based Sensor. *Sensors* 17 (**2017**) 2813 1-12.

- [5] N. Tomozeiu, N. Silicon Oxide ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ ): a Challenging Material for Optoelectronics. Optoelectronics - Materials and Techniques, P. Predeep [Ed.], InTech, DOI: 10.5772/20156. **2011**.
- [6] D.Y. Qu, X.H. You, X.K. Feng, J. Wu, D. Liu, D. Zheng, Z.Z. Xie, D.Y. Qu, J.S. Li, H.L. Tang. Lithium ion supercapacitor composed by Si-based anode and hierarchal porous carbon cathode with super long cycle life. Appl. Surf. Sci. 463 (**2019**) 879-888.
- [7] A. Barranco, F. Yubero, J.P. Espinós, P. Groening, A.R. González-Elipe, Electronic state characterization of  $\text{SiO}_x$  thin films prepared by evaporation, J. Appl. Physics 97 (**2005**) 1-5.
- [8] D. Das, P. Mondal. Effect of oxygen on the optical, electrical and structural properties of mixed-phase boron doped nanocrystalline silicon oxide thin films. Appl. Surf. Sci. 423 (**2017**) 1161-1168.
- [9] D.E. Vázquez Valerdi, J.A. Luna López, G. García Salgado, A. Benítez Lara, J. Carrillo López, N.D. Espinosa Torres, Twofold  $\text{SiO}_x$  films deposited by HFCVD: Its optical, compositional and electrical properties, Proc. Eng. 87 (**2014**) 168-171.
- [10] H. Liu, Y.J. Zou, L.Y. Huang, H. Yin, C.Q. Xi, X. Chen, H.W. Shentu, C. Li, J.J. Zhang, C.J. Lv, M.Q. Fan. Enhanced electrochemical performance of sandwichstructured polyaniline-wrapped silicon oxide/carbon nanotubes for lithium-ion batteries. Appl. Surf. Sci. 442 (**2018**) 204-212.
- [11] a) T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, X. Su. Recent advancement of  $\text{SiO}_x$  based anodes for lithium-ion batteries. J. Power Sour. 363 (**2017**) 126-144.
- [12] C. Liu, K. Qian, D.N. Lei, B.H. Li, F.Y. Kang, Y.B. He. Deterioration mechanism of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{graphite-SiO}_x$  power batteries under high temperature and discharge cycling conditions. J. Mater. Chem. A 6 (**2018**) 65-72.
- [13] A. Barranco, J.A. Mejías, J.P. Espinós, A. Caballero, A.R. González-Elipe, F. Yubero, Chemical stability of  $\text{Si}^{n+}$  species in  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) thin films, J. Vac. Sci. Technol. A. 19 (**2001**) 136-144.
- [14] M. Martyniuk, C.A. Musca, J.M. Dell, L. Faraone, Long-term environmental stability of residual stress of  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ , and Ge thin films prepared at low temperatures, Mater. Sci. Eng. B. Adv. Funct. Sol. Stat. Mater. 163 (**2009**) 26-30.

- [15] H. T. Liu, Z.H. Huang, J.T. Huang, M.H. Fang, Y.G. Liu, X.W. Wu. Thermal evaporation synthesis of SiC/SiO<sub>x</sub> nanochain heterojunctions and their photoluminescence properties. *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 7761-7767.
- [16] S. Mukhopadhyay, S. Ray. Silicon rich silicon oxide films deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition method: Optical and structural properties. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9717-9723.
- [17] F. Boke, I. Giner, A. Keller, G. Grundmeier, H. Fischer. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition [PE-CVD] yields better hydrolytical stability of biocompatible SiO<sub>x</sub> thin films on implant alumina ceramics compared to rapid thermal evaporation Physical Vapor Deposition (PVD). *ACS Appl. Mater. Interf.* 8 (2016) 17805-17816.
- [18] A. García-Valenzuela, R. Alvarez, M.C. López-Santos, F.J. Ferrer, V. Rico, E. Guillen, M. Alcon-Camas, R. Escobar-Galindo, A.R. González-Elipe. A. Palmero. Stoichiometric control of SiO<sub>x</sub> thin films grown by reactive magnetron sputtering at oblique angles. *Plasma Proc. Polym.* 13 (2016) 1242-1248.
- [19] F. Huang, Q.M. Song, M. Li, B. Xie, H.Q. Wang, Y.S. Jiang, Y.Z. Song. Influences of annealing temperature on the optical properties of SiO<sub>x</sub> thin film prepared by reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2006-2011.
- [20] T. Nyberg, C. Nender, H. Hogberg, S. Berg. The influence of the deposition angle on the composition of reactively sputtered thin films, *Surf. Coat. Technol.* 242 (1997) 94-95.
- [21] N. Tomozeiu, E.E. van Faassen, W.M. Arnoldbik, A.M. Vredenberg, F.H.P.M. Habraken. Structure of sputtered silicon suboxide single- and multi-layers. *Thin Sol. Films* 420–421 (2002) 382–385.
- [22] E.D. van Hattum\*, A. Palmero, W.M. Arnoldbik, F.H.P.M. Habraken. Experimental characterization of the deposition of silicon suboxide films in a radiofrequency magnetron reactive sputtering system. *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 399– 403.
- [23] E.D. van Hattum, W.M. Arnoldbik, A. Palmero, F.H.P.M. Habraken. On-line characterisation of radiofrequency magnetron sputter deposition of SiO<sub>x</sub> using elastic recoil detection. *Thin Sol. Films* 494 (2006) 13 – 17.

- [24] E. D. van Hattum, A. Palmero, W. M. Arnoldbik, H. Rudolph, F. H. P. M. Habraken. Distinct processes in radio-frequency reactive magnetron plasma sputter deposition of silicon suboxide films. *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 124505 1-11.
- [25] E.D. van Hattum 1, D.B. Boltje, A. Palmero 2, W.M. Arnoldbik, H. Rudolph \*, F.H.P.M. Habraken On the argon and oxygen incorporation into SiO<sub>x</sub> through ion implantation during reactive plasma magnetron sputter deposition. *Appl. Surf. Science* 255 (2008) 3079–3084.
- [26] J. J. van Hapert, A. M. Vredenberg, E. E. van Faassen, N. Tomozeiu, W. M. Arnoldbik, and F. H. P. M. Habraken Role of spinodal decomposition in the structure of SiO<sub>x</sub>. *Phys. Rev. B* 69 (2004) 245202 1-8.
- [27] J. Alvarez, P. Bettotti, I. Suarez, N. Kumar, D. Hill, V. Chirvony, L. Pavesi, J. Martínez-Pastor. Birefringent porous silicon membranes for optical sensing, *Opt. Express* 19 (2011) 2610626116.
- [28] T. Jalkanen, V. Torres-Costa, J. Salonen, M. Björkqvist, E. Mäkilä, J.M. Martínez-Duart, V-P Lehto, Optical gas sensing properties of thermally hydrocarbonized porous silicon Bragg reflectors, *Opt. Express* 17 (2009) 54465456.
- [29] A. Barranco, A. Borrás, A.R. González-Elipé, A. Palmero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, *Progr. Mater. Sci.* 76 (2016) 59-153.
- [30] R. Alvarez, J.M. García-Martin, M.C. López-Santos, V. Rico, F.J. Ferrer, J. Cotrino, A.R. González-Elipé, A. Palmero. On the Deposition Rates of Magnetron Sputtered Thin Films at Oblique Angles. *Plasma Proc. Polym.* 11 (2014) 571-576.
- [31] M.D. Fleischauer, J. Li, M.J. Brett, Columnar Thin Films for Three Dimensional Microbatteries. *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009), A33-A36.
- [32] P.R. Abel, Y.M. Lin, H. Celio, A. Heller, C.B. Mullins. Improving the Stability of Nanostructured Silicon Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes through Their Controlled Oxidation. *ACS Nano* 6 (2012) 2506-2516.
- [33] P.P. Dey, A. Khare, Stoichiometry-dependent linear and nonlinear optical properties of PLD SiO<sub>x</sub> thin films, *J. Alloy Compounds* 706 (2017) 370-376.

- [34] S. Ilday, G. Nogay, R. Turan, Spectroscopic ellipsometry study of Si nanocrystals embedded in a SiO<sub>x</sub> matrix: Modelling and optical characterization, *Appl. Surf. Science* 318 (2014) 256-261.
- [35] Q. Song, F. Huang, M. Li, B. Xie, H. Wang, Y. Jiang, Y. Song, Graded refractive-index SiO<sub>x</sub> infrared filters by reactive magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol.* 26 (2008) 265-269.
- [36] H. Yoda, K. Muro, K. Shiraishi, Fabrication of rugate optical filters using aSiO<sub>x</sub>:H Thin films, *IEICE Trans. Electron.* E91 (2008) 1639-1643.
- [37] S.Y. Turishchev, V.A. Terekhov, D.A. Koyuda, A.V. Ershov, A.I. Mashin, E.V. Parinova, D.N. Nesterov, D.A. Grachev, I.A. Karabanova, E.P. Domashevskaya, Formation of silicon nanocrystals in multilayer nanoperiodic a-SiO<sub>x</sub>/insulator structures from the results of synchrotron investigations, *Semiconductors* 51 (2017) 349-352.
- [38] J. Alarcon-Salazar, I.E. Zaldivar-Huerta, M. Aceves-Mijares, Electrical and electroluminescent characterization of nanometric multilayers of SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>y</sub> obtained by LPCVD including non-normal emission, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 215101 1-8.
- [39] L. González-García, G. Lozano, A. Barranco, H. Miguez, A.R. González-Elipe, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> one-dimensional photonic crystals of controlled porosity by glancing angle physical vapour deposition, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6408-6412.
- [40] L. Tong, W. Qi, M. Wang, R. Huang, R. Su, Z. He. Tunable Design of Structural Colors Produced by Pseudo-1D Photonic Crystals of Graphene Oxide. *Small* 12 (2016) 3433-3443.
- [41] A. García-Valenzuela, C. López-Santos, R. Alvarez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero, Structural control in porous/compact multilayer systems grown by magnetron sputtering, *Nanotechnology* 19 (2017) 465605 1-9.
- [42] M. Oliva-Ramírez, A. Barranco, M. Löffler, F. Yubero, A.R. González-Elipe, Optofluidic Modulation of self-associated nanostructural units forming planar Bragg microcavities *ACS Nano* 10 (2016) 1256-1264.
- [43] Mayer M, SMNRA User's Guide, Tech. Rep. IPP 9/113, Max-Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany 1997.

- [44] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 6084-6096.
- [45] N. Koshizaki, U. Umehara, T. Oyama, XPS characterization and optical properties of Si/SiO<sub>2</sub>, Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si/MgO co-sputtered films, *Thin Sol. Films* 325 (1998) 130-136.
- [46] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627-637.
- [47] M. Oliva-Ramírez, J. Gil-Rostra, F. Yubero, A.R. González-Elipe, Robust polarization active nanostructured 1D Bragg microcavities as optofluidic label-free refractive index sensor *Sens. Actuat. B: Chem.* 256 (2018) 590-599.
- [48] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent Rule, *J. Vac. Sci. Technol. B* 32 (2014) 041802.
- [49] M. Wang, N. Pan, Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials, *Mater. Sci. Engin.: Reports.* 63 (2008) 1-30
- [50] M. Oliva-Ramírez, L. González-García, J. Parra-Barranco, F. Yubero, A. Barranco, A.R. González-Elipe, Liquid analysis with optofluidic Bragg microcavities *ACS Appl. Mater. Interf.* 5 (2013) 6743-6750.
- [51] Z. Wu, D. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen. Structural Color in Porous, Superhydrophilic, and Self- Cleaning SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Bragg Stacks. *Small* 3 (2007) 1445-1451.
- [52] V. Torres-Costa, F. Agulló-Rueda, R. J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, Porous silicon optical devices for sensing applications, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1084-1087.
- [53] T. Jalkanen, V. Torres-Costa, J. Salonen, M. Björkqvist, E. Mäkilä, J.M. Martínez-Duart, V.P. Lehto, Optical gas sensing properties of thermally hydrocarbonized porous silicon Bragg reflectors, *Opt. Express* 17 (2009) 5446-5456.
- [54] V. Torres-Costa, R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, Optical characterization of porous silicon films and multilayer filters, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1919-1923.

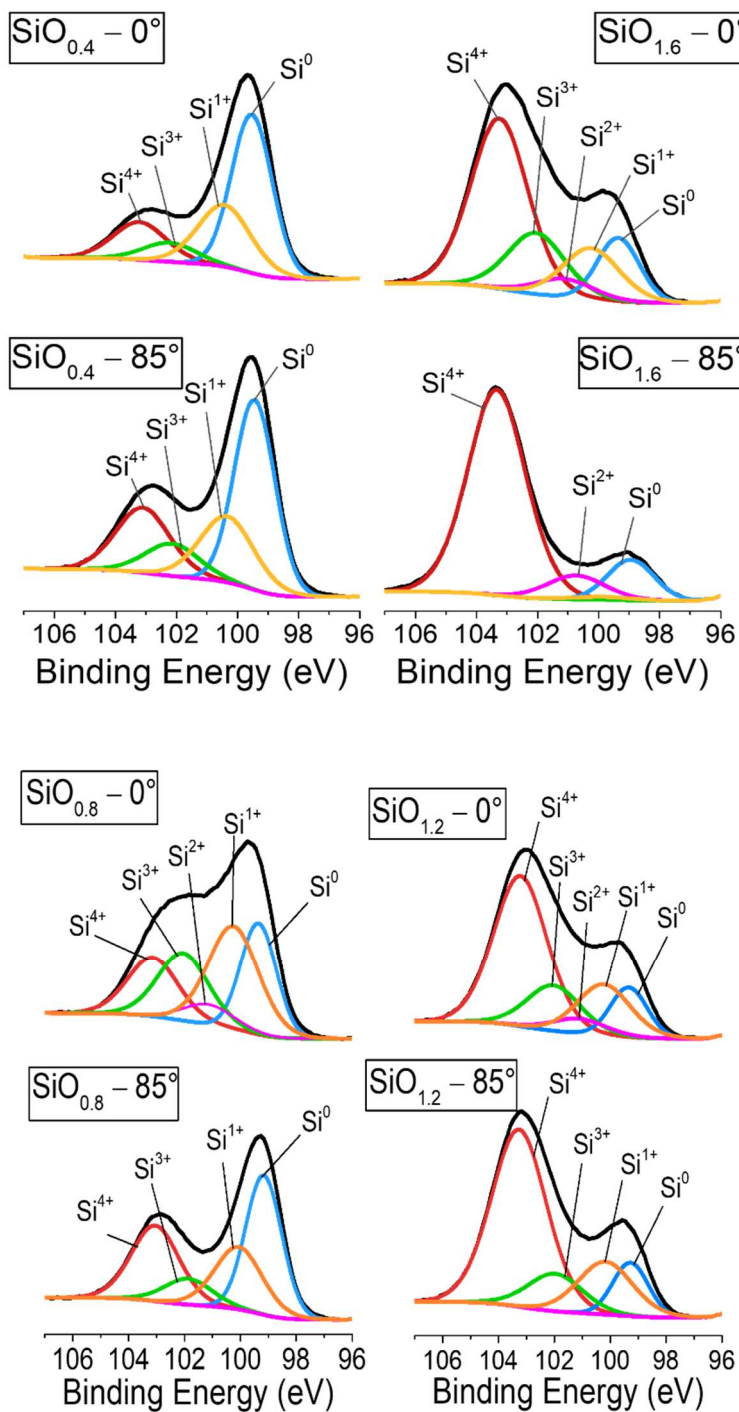
- [55] M.F. Schubert, J. Xi, J.K. Kim, E.F. Schubert, Distributed Bragg reflector consisting of high- and low-refractive index thin film layers made of the same material, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 141115 1-3.
- [56] W. Heiss, T. Schwarzl, J. Roither, G. Springholz, M. Aigle, H. Pascher, K. Biermann. Design and fabrication of amorphous germanium thin film-based single-material distributed Bragg reflectors operating near 2.2  $\mu\text{m}$  for long wavelength applications. *Prog. Quant. Electro.* 25 (2001) 193-228.
- [57] D. Erickson, D. Sinton, D. Psaltis, Optofluidics for Energy Applications, *Nat. Photonics* 5 (2011) 583-590.
- [58] R.M. Parker, D.J. Wales, J.C. Gates, P.G.R. Smith, M.C. Grossel. Tracking a photo-switchable surface-localised supramolecular interaction via refractive index. *J. Mater. Chem. C* 6 (2016) 1178-1185.
- [59] K. Mawaratari, T. Tsukahara, Y. Suqii, T. Kitamori, Extended-nano fluidic systems for analytical and chemical technologies. *Nanoscale* 2 (2010) 1588-1595.
- [60] A. Kimberly, A. Steven, D. Jacobsen, Z. Liu, S. M. Thomas, M. Somayazulu, D. M. Jurdy, Optical reflectivity of solid and liquid methane: Application to spectroscopy of Titan's hydrocarbon lakes. *Geophys. Res. Letters* 39 (2012) L04309.
- [61] R.C. Luo, Y. Cao, P. Shi, C.H. Chen. Near-Infrared Light Responsive MultiCompartmental Hydrogel Particles Synthesized Through Droplets Assembly Induced by Superhydrophobic Surface. *Small* 10 (2014) 4886-4894.
- [62] J.G. Hu, Y.M. Zhou, X.L. Sheng. Optical diffusers with enhanced properties based on novel polysiloxane@CeO<sub>2</sub>@PMMA fillers. *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 2223-2230.
- [63] V. Robbiano, G. M. Paternò, A. A. La Mattina, S. G. Motti, G. Lanzani, F. Scotognella, G. Barillaro. Room-Temperature Low-Threshold Lasing from Monolithically Integrated Nanostructured Porous Silicon Hybrid Microcavities. *ACS Nano* 12 (2018) 4536-4544.
- [64] X.M. Kong, Y.T. Xi, P. LeDuff, E.W. Li, Y. Liu, L.J. Cheng, G.L. Rorrer, H. Tan, A.X. Wang. Optofluidic sensing from inkjet-printed droplets: the enormous enhancement by evaporation-induced spontaneous flow on photonic crystal biosilica. *Nanoscale* 8 (2016) 17285-17294.



[65] S.S.G. Varricchio, H. Cyrille, B. Arnaud, R. Phiulippe. Fabrication of multilayered nanofluidic membranes through silicon templates. *Nanoscale* 7 (2015) 20451-20459.

## 6. Supporting Information

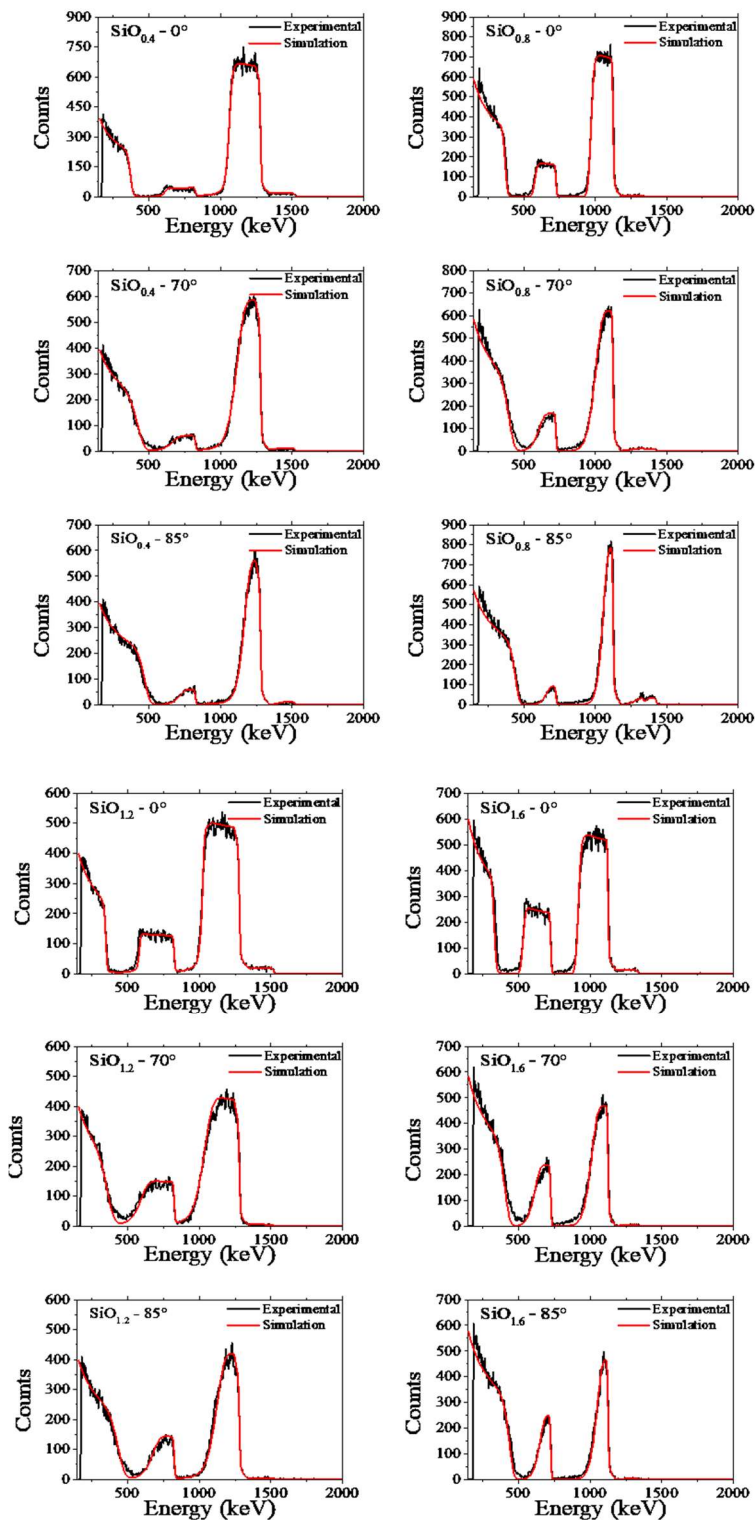
**Figure S1.** - Fitted Si2p XPS spectra taken for samples  $\text{SiO}_{0.4}$ - $0^\circ/85^\circ$ ,  $\text{SiO}_{1.6}$ - $0^\circ/85^\circ$ ,  $\text{SiO}_{0.8}$ - $0^\circ/85^\circ$  and  $\text{SiO}_{1.2}$ - $0^\circ/85^\circ$ . These spectra reveal that the partition of the different oxidation states of Si (i.e.,  $\text{Si}^{n+}$ ) depends on the partial pressure of oxygen in the plasma gas and on the deposition angle.



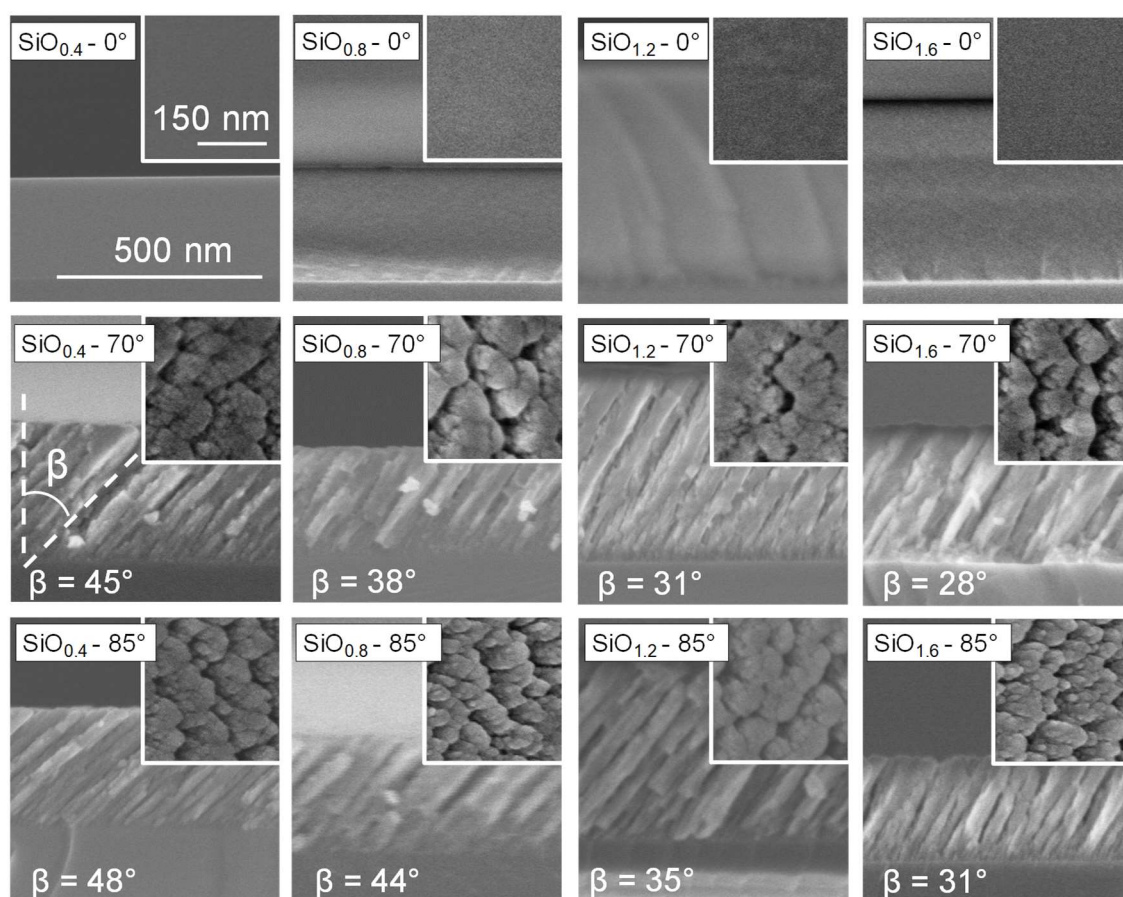
**Table S1.-** Partition of oxidation states of silicon in the studied thin films and O/Si ratios estimated from the evaluation of the XPS spectra.

	% Si <sup>0</sup>	% Si <sup>1+</sup>	% Si <sup>2+</sup>	% Si <sup>3+</sup>	% Si <sup>4+</sup>	O/Si
SiO <sub>0.4</sub> – 0°	50	27	0	5	18	0.6
SiO <sub>0.4</sub> – 70°	42	24	0	12	22	0.7
SiO <sub>0.4</sub> – 85°	46	22	0	11	22	0.7
SiO <sub>0.8</sub> – 0°	21	37	0.4	25	17	0.9
SiO <sub>0.8</sub> – 70°	19	23	0.2	11	46	1.2
SiO <sub>0.8</sub> – 85°	38	25	0	7	31	0.8
SiO <sub>1.2</sub> – 0°	11	17	5	15	51	1.4
SiO <sub>1.2</sub> – 70°	9	15	3	11	63	1.5
SiO <sub>1.2</sub> – 85°	11	17	0	12	59	1.5
SiO <sub>1.6</sub> – 0°	17	9	10	14	50	1,4
SiO <sub>1.6</sub> – 70°	10	0	10	2	78	1.7
SiO <sub>1.6</sub> – 85°	11	9	2	0	78	1.7

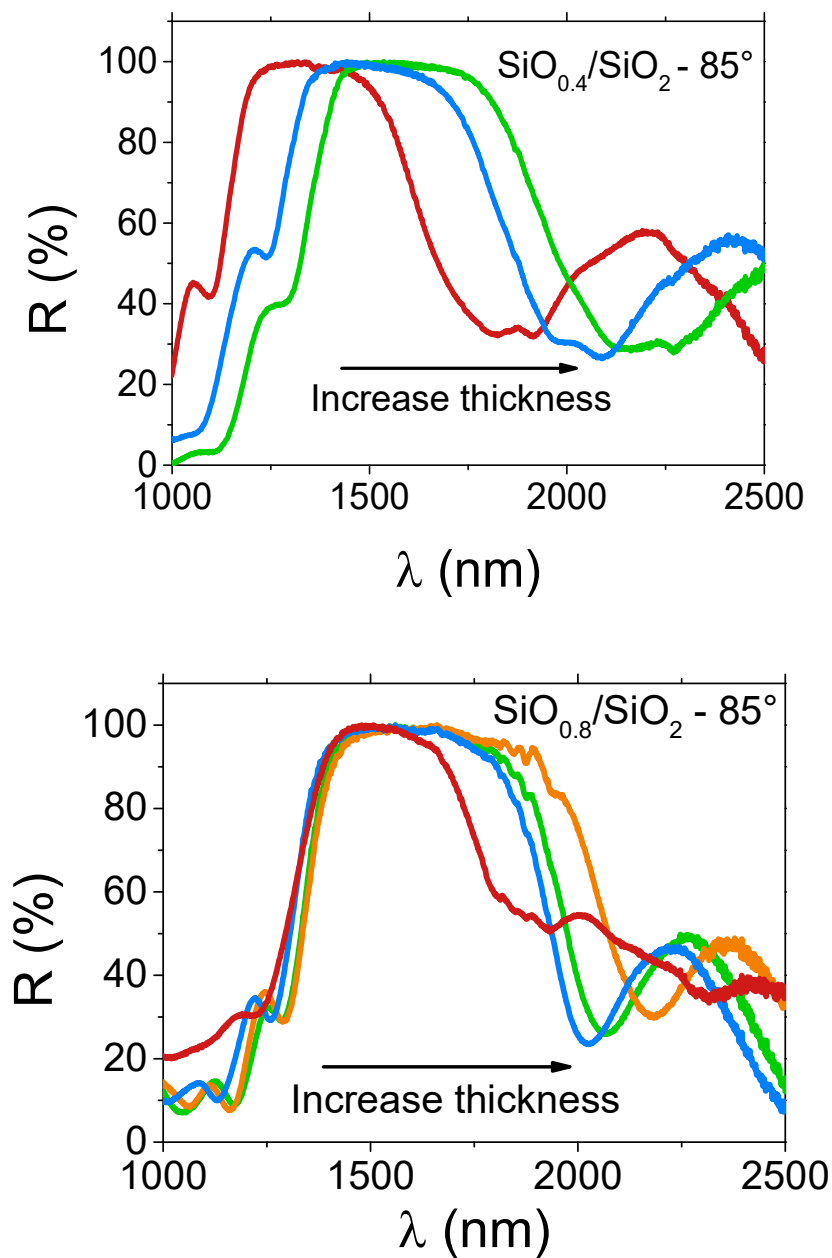
**Figure S2.-** Series of experimental and simulated RBS spectra utilized to determine the stoichiometry in the different  $\text{SiO}_x$  thin films prepared in this work. Clearly the ratio between the peaks attributed to oxygen (at around 75 keV) and Silicon (at around 1200 keV) increases progressively from sample  $\text{SiO}_{0.4}$  to  $\text{SiO}_{1.6}$ .



**Figure S3.** Cross section and normal (inset) SEM micrographs of different samples prepared in this work. From the observation of the cross section images it is apparent that the tilting angle of the nanocolumns ( $\beta$ ) varies with the oxygen content in the films and the deposition angle. For  $\text{SiO}_{0.4}$  films, tilting angle approaches the value typical of nanocolumnar films of Si, while it is similar to that of  $\text{SiO}_2$  in the case of  $\text{SiO}_{1.6}$  films.



**Figure S4.**-Normalized reflectance spectra of BRs formed by the stacking of 11 layers of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$  thin films of increasing thickness for  $x=0.4$  (top) and  $0.8$  (bottom). This two figures further confirm the possibilities of the MS-OAD method to prepare porous BRs with different band widths located at different wavelengths. The r-MS-OAD method provide the possibility of changing the contrast between the refraction indices of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_x$  stacked films (compare the spectra in the two diagrams bellow for  $\text{SiO}_{0.4}/\text{SiO}_2-85^\circ$  and  $\text{SiO}_{0.8}/\text{SiO}_2-85^\circ$  multilayers) as well as changing the thickness of the stacked films.



Capítulo 12 (artículo 7):

Growth of nanocolumnar porous TiO<sub>2</sub>  
thin films by magnetron sputtering  
using particle collimators.







Contents lists available at ScienceDirect

## Surface &amp; Coatings Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/surfcoat](http://www.elsevier.com/locate/surfcoat)

## Growth of nanocolumnar porous TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering using particle collimators

A. Garcia-Valenzuela<sup>a</sup>, R. Alvarez<sup>a,b,\*</sup>, V. Rico<sup>a</sup>, J. Cotrino<sup>a,c</sup>, A.R. Gonzalez-Elipse<sup>a</sup>, A. Palmero<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US), Américo Vespucio 49, 41092 Seville, Spain <sup>b</sup>Departamento de Física Aplicada I, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla, c/ Virgen de África 7, 41011 Seville, Spain <sup>c</sup>Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla, Avda. Reina Mercedes s/n, 41012 Seville, Spain

### Abstract

The selective incorporation of deposition species with preferential directionality is analyzed during the growth of TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering. Using wisely-designed collimators, tilted nanocolumnar morphologies are grown in a ballistic deposition regime, i.e. when most deposition species arrive at the film surface along well-defined preferential directions, and also in a thermalized deposition regime, when these species follow an isotropic momentum distribution in the plasma gas. The obtained results suggest that the use of particle collimators may promote the growth of porous thin films even in the classical magnetron sputtering configuration, when the target and the substrate are parallel. General insights are given on this approach and, as a proof of concept, its principles applied for the synthesis of nanostructured films in a laboratory-size reactor.

### 1. Introduction

The magnetron sputtering (MS) technique is a robust deposition method widely employed in the industry and in research centers [1]. It makes use of a low pressure plasma, usually argon, to interact with a solid target from which atoms are sputtered and subsequently deposited onto a substrate [2]. Even though this technique has been traditionally aimed at growing compact and dense thin films [3,4,5], new geometrical configurations are being nowadays implemented to widen its possibilities and tailor the film microstructure [6,7]. This is the case of the so-called oblique angle deposition (OAD) configuration, well-known for promoting the growth of porous layers of great utility in numerous technological fields, e.g. optical and electrical devices [8,9,10], sensors [11,12], electrodes for solar cells [13] or biomedicine [14], among others [6]. In this regard, the OAD configuration promotes the oblique arrival of deposition species onto a substrate (usually achieved by tilting it with respect to the target [15,16]) to induce surface shadowing processes leading to the formation of well-separated and tilted

columnar porous structures with diameters in the order of few tens nanometer [17], very similar to those obtained by evaporation at oblique angles [18,19].

The formation and development of nanocolumnar porous structures in MS-OAD is intimately related to the control of the momentum distribution of sputtered species in the plasma gas and, in particular, to their incidence onto the substrate along certain preferential directions [6]. In general, particles are sputtered from the racetrack, which is the region of the target with maximum ion impingement from the plasma, seen as a ring of light [20]. When sputtered, particles follow a typical cosine-type angular distribution and, according to the Thomson formula, an energy distribution that peaks around  $\sim U/2$ , where  $U$  is the binding energy of target surface atoms [1]. Yet, the presence of a plasma gas in the reactor introduces the possibility of different scattering processes in their way from the target to the film that may modify both distributions [21,22]. In this context, the so-called ballistic species correspond to those that do not undergo any collision with gas species, thus keeping their original momentum and energy when deposited. On the other hand, sputtered species that experience a large number of collisions in the plasma gas and, hence, possess an isotropic momentum distribution [23], are called thermalized species, with typical kinetic energies below 0.1 eV. Finally, a third component corresponds to those sputtered species that are partially thermalized, i.e. those that have undergone several collisions in the gas phase, but their momentum distribution still shows a certain preferential direction. In this way, and from a qualitative point of view, the non-dimensional parameter,  $\Xi$ , dubbed thermalization degree, describes the balance between these components. It is defined as  $\Xi = L/\lambda v$ , with  $L$  the distance between the target and the film,  $\lambda$  the mean free path of sputtered species in the plasma gas and  $v$  the average number of elastic scatterings a sputtered species requires to become thermalized with the gas, as obtained by Westwood in ref. [24]. In general,  $\Xi$  depends on numerous quantities, such as the masses and atomic radii of sputtered and plasma heavy species, the target-substrate distance or the gas pressure and temperature, among others [25]. In this way, the condition  $\Xi \ll 1$  implies a low amount of collisions, meaning that most sputtered species remain ballistic [26], while the condition  $\Xi \gtrsim 1$  implies that collisions are so numerous that all sputtered species can be considered thermalized with the plasma gas [27]. However, and due to the stochastic character of the collisional transport of sputtered species, when  $\Xi$  is in the mid-range, the three types of species (ballistic, thermalized and partially-thermalized) coexist and contribute to the film growth [28].

Ballistic species arrive along well-defined preferential directions at the substrate and are responsible for the formation of tilted nanocolumnar arrays when operating at oblique angles [6]. Thermalized species, on the other hand, tend to form vertically-aligned coalescent nanostructures, whose diameter increases with the film height [29]. In fact, the actual film nanostructure emerges from the competition between these two trends, in such a way that highly porous nanocolumnar thin films can solely be obtained when the ballistic component dominates over the rest (for instance, targeting the  $\Xi \ll 1$  condition by decreasing the plasma gas pressure) [27]. Yet, the minimum operational deposition pressure during film growth is usually limited by the necessity to maintain a

plasma discharge in the reactor, thus constraining the value of  $\Xi$  above a certain threshold. In this paper, we analyze how deposition species with either isotropic or specific directionalities in the plasma gas can be selected by using particle collimators under a variety of magnetron sputtering operating conditions, studying their influence on the film nanostructure. Moreover, based on the results presented in this paper, we perform a proof of concept of a reactor that, operating under the classical magnetron sputtering arrangement, has been used to grow porous thin films with the help of a collimator. For this investigation we have employed  $\text{TiO}_2$  as test material due to its relevance in numerous applications [30,31], although our results can be easily extrapolated to other materials or situations.

## 2. Experimental setup

A set of amorphous  $\text{TiO}_2$  thin films were grown using the reactive magnetron sputtering technique [3] in the deposition setup described in ref. [29]. A 3 in. diameter titanium target was employed, placing the substrate holder at a distance,  $L = 7$  cm. A collimator made of aluminum with a base length of  $L_c = 2$  cm was designed with a  $20^\circ$  angular aperture, aiming at covering  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  samples, as shown in Fig. 1a. Deposition time in each case was chosen to grow films with thicknesses between 200 and 500 nm, as determined by means of crosssectional Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) images. The base pressure of the deposition reactor was  $7 \times 10^{-4}$  Pa. The oxygen partial pressure during depositions was kept at 0.05 Pa, which was enough to operate in the oxidic mode of the discharge [32,33] and get fully oxidized films. This operational mode is known for promoting low growth rates, which is why deposition times as long as few hours were required (see Table 1 for specific values).

Samples were prepared using the deposition conditions listed in Table 1. In conditions #1–#6, substrates were tilted with respect to the target surface to achieve an  $80^\circ$  alignment between the racetrack and the substrate or, likewise, an  $80^\circ$  incidence with respect to the substrate normal of species sputtered over the growing film. Since the racetrack had a radius of  $\sim 2$  cm, there is a shift of  $\sim 15^\circ$  between the substrate tilt angle and the incident polar angle aligning the racetrack and the film surface. Hence, to achieve a polar angle of incidence of  $80^\circ$ , a substrate rotation of  $95^\circ$  was imposed, as depicted in Fig. 1b, in a configuration that also affects the incident azimuthal angle distribution (for more details on the relation between the tilt angle of the substrate and the angle of incidence of the sputtered species see ref. [34]). A second collimator was employed in case #7, with base length  $L_c = 5$  cm and  $L = 10$  cm. Further details are given in the Results and discussion section.

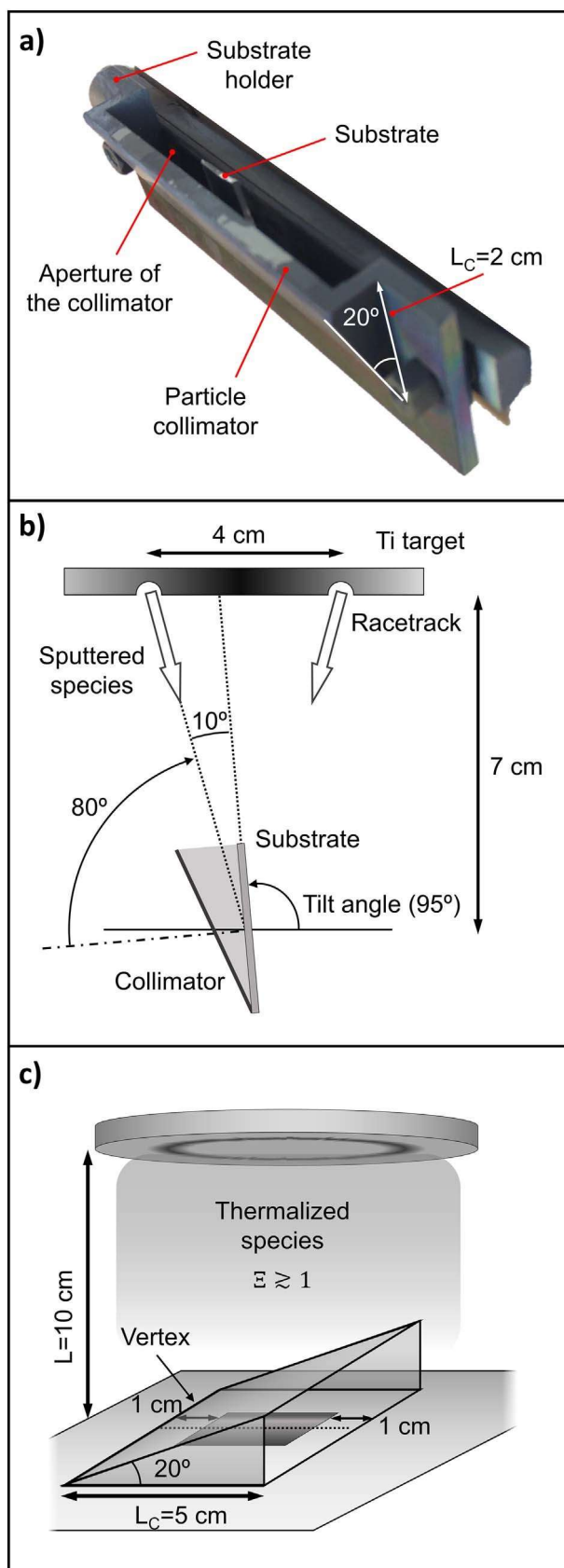


Fig. 1. a) Picture of the collimator employed in conditions #1–#6 in Table 1. b) Scheme of the reactor configuration under conditions #1–#6 in Table 1. c) Scheme of the reactor configuration under condition #7.

The incident polar angle distribution of deposition species as a function of the experimental conditions (reactor geometry, tilt angle of the substrate and other geometrical constrains such as particle collimators) was calculated by the well-known and widely accepted SIMTRA code [35,36]. This software describes the collisional transport of sputtered species through the plasma gas by means of binary collisions for a given chemical nature of the species, reactor geometry, background gas pressure and temperature, racetrack features, etc. The angle and energy distribution of sputtered species at the target are calculated by the software SRIM [37], a well-accepted software to describe the ion-assisted sputtering process [1]. An average gas temperature of 350 K and a screened Coulomb potential (Molière type) were considered in the simulations along with a circular racetrack with radius 2 cm. Finally, UV–vis absorption spectroscopy was employed to determine the refractive index of the deposited films which, for the purpose of the present work, will be taken as an indirect way of assessing their porosity. Transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> thin films deposited on quartz were analyzed by the home-made MATLAB-based software, OPTIFIT [38], to estimate the refractive indexes of the layers. The obtained optical functions have been corroborated by simulating the reflectance spectrum of each layer and comparing them with the corresponding experimental profiles, finding a good agreement in all studied cases (see supporting information for more details).

Table 1. List of deposition conditions. In this table, L refers to the distance between the target and the substrate, whereas L<sub>c</sub> to the length of the base of the collimator.

Conditions	Pressure (Pa)	Incident Polar Angle (°)	Deposition Time (h)	Tilt Angle (°)	L (cm)	L <sub>c</sub> (cm)
#1	0.5	80	3.5	95	7	–
#2	0.5	80	6.0	95	7	2
#3	0.2	80	3.5	95	7	–
#4	0.2	80	6.0	95	7	2
#5	0.8	80	3.5	95	7	–
#6	0.8	80	6.0	95	7	2
#7	0.8	0	6.0	0	10	5

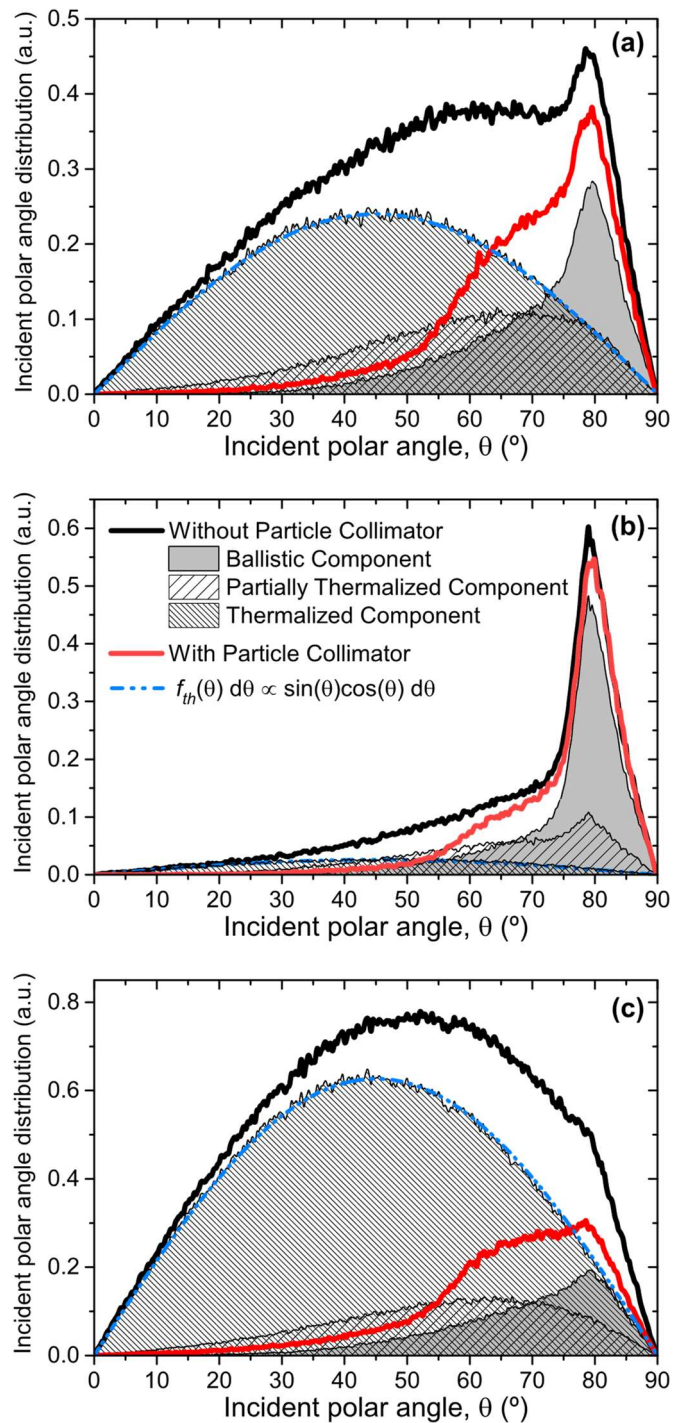


Fig. 2. Incident polar angle distribution of deposition species and the ballistic, thermalized and partially-thermalized components. The theoretical shape of species that follow an isotropic momentum distribution is also depicted along with the incident polar angle distribution of deposition species when using the collimator. a) conditions #1 and #2, b) conditions #3 and #4, and c) conditions #5 and #6. Areas of the curves are proportional to the number of deposited particles in each case.

### 3. Results and discussion

In Fig. 2a we present the incident polar angle distribution corresponding to conditions #1 in Table 1, as calculated by the SIMTRA code (for simplicity we analyze the polar angular distribution, as obtained by integrating the total angular distribution with respect to the azimuthal angle). The curve shows a well-defined peak for an incidence of  $80^\circ$  with respect to the target normal and a relevant contribution of species that arrive at less oblique angles. The amount of ballistic, thermalized and partially-thermalized species that contribute to the growth can be assessed by splitting this incident polar angle distribution into three components, according to the kinetic energy of each species. In this way, we consider that thermalized species arrive at the film surface with kinetic energies below 0.1 eV, ballistic species with energies above  $U/2$ , and partially-thermalized species with energies in the range between 0.1 and  $U/2$  (in this paper, and in agreement with the software SRIM,  $U$  has been estimated  $\sim 5$  eV). The relation between a given collisional transport (i.e. number of collisions in the plasma gas) and the kinetic energy of deposition species is not straightforward and strongly depends on the energy distribution of sputtered species and the particular interaction potential under consideration. Therefore, the energy threshold  $U/2$  must be understood as a qualitative limit to differentiate the species whose momentum distribution has not been significantly altered and arrive along a well-defined direction at the substrate. These three components have been included in Fig. 2a, where it is evident a clear peak centered at  $80^\circ$ , corresponding to the ballistic contribution and a broad distribution of thermalized species centered at about  $45^\circ$ . There is also a third contribution of partially-thermalized species, with a maximum at about  $65^\circ$ . For these working conditions, the following proportions between species are obtained: 21% ballistics, 21% partially thermalized and 58% thermalized. This partition agrees with the qualitative estimation of  $\Xi \sim 13.2 p_g L$  ( $\text{Pa}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) in our conditions [25], with  $p_g$  the deposition pressure. The operating values of  $p_g$  and  $L$  in our case yield  $\Xi \sim 0.5$ , i.e. a mid-range condition where deposition species are expected to be half-way between purely ballistic and fully thermalized.

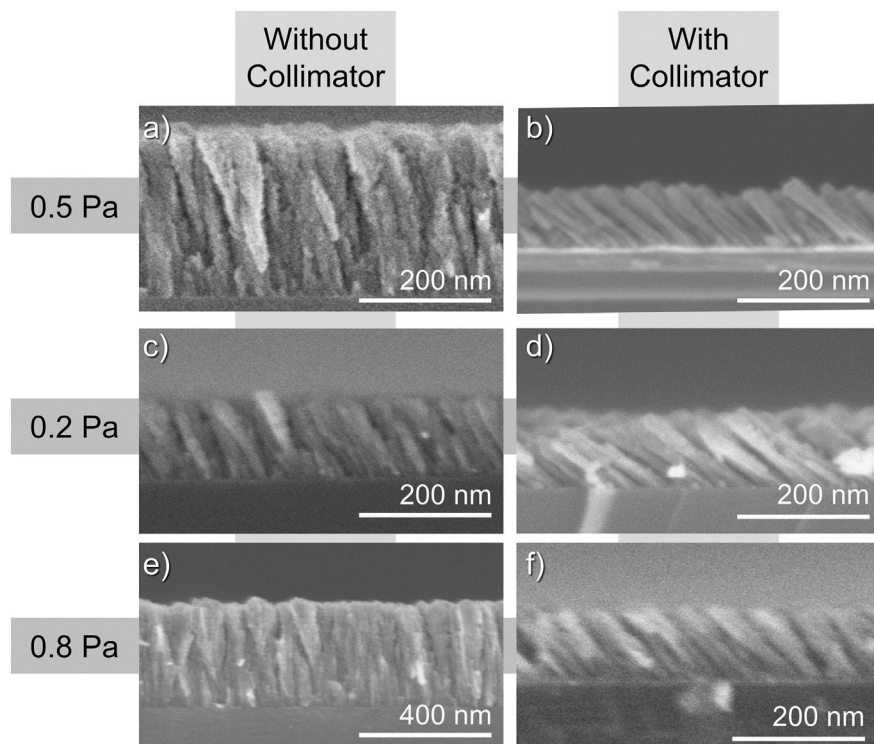


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of thin films grown in a) conditions #1, b) conditions #2, c) conditions #3, d) conditions #4, e) conditions #5, and f) conditions #6.

The cross-sectional SEM image of sample #1 appears in Fig. 3a and is characterized by almost vertical coalescent structures, whose diameter increases with height. According to refs. [29,39], this nanostructure emerges when a high proportion of thermalized species contributes to the growth of the film (a minor amount of ballistic species is evidenced by the small  $\sim 10^\circ$  tilt of these structures). The refractive index of sample #1 is  $n_{\#1}=2.0$ , which contrasts with the value  $n=2.4$  obtained for a full compact layer of this material. This suggests the existence of some porosity in sample #1: according to the Bruggeman effective medium approximation, porous layers can be taken as a physical mixture of the air filling the voids and  $\text{TiO}_2$ , rendering a lower value of the measured refractive index [40]. As mentioned above, the ballistic contribution in Fig. 2a peaks at  $80^\circ$  and covers an angular width of  $\sim 20^\circ$ , while the angular distributions of thermalized and partially thermalized species are much wider and peak at  $45^\circ$  and  $\sim 65^\circ$ , respectively. This means that the influence of these two latter species can be minimized by placing a  $20^\circ$  aperture collimator pointing to the racetrack of the target (cf. Fig. 1a–b). The calculated incident polar angle distribution for conditions #2, i.e. same conditions as #1 but using the collimator at the substrate location, appear in Fig. 2a, where it is clear that this specific configuration allows the selection of incident polar angles between  $70^\circ$  and  $90^\circ$ . The SEM image of sample #2 in Fig. 3b shows a  $\sim 50^\circ$  tilted and well-defined columnar microstructure, which must be associated to the dominant contribution of ballistic species with well-defined preferential directionality. The calculated refractive index in this case is  $n_{\#2}=1.8$ , a lower value than that of sample #1, a result that sustains a higher porosity for this layer.



Based on the results above, cases #3 and #4 are next analyzed: sample #3 was grown without collimator at a pressure of 0.2 Pa, or likewise for  $\Xi \sim 0.2$ , i.e. under conditions where the ballistic contribution is expected to dominate over the other two. The calculated incident polar angle distribution function appears in Fig. 2b, showing the existence of a dominant ballistic contribution (55%), and minor contributions of thermalized and partially thermalized species (17% and 28%, respectively). The cross-sectional SEM image of sample #3, depicted in Fig. 3c, shows a  $\sim 25^\circ$  tilted columnar nanostructure very similar to that reported in the literature for these conditions and oblique angles [6]. The refractive index amounts  $n_{\#3}=1.9$ , showing that sample #3 possesses a porous morphology. Yet, when growing the film under conditions #4, i.e. same conditions as in #3 but using the particle collimator, the incident polar angle distribution function in Fig. 2b narrows down to angles between  $\sim 70^\circ$  and  $90^\circ$ , minimizing the incorporation of thermalized and partially-thermalized species. The cross sectional SEM image of sample #4 in Fig. 3d depicts a film formed by  $\sim 50^\circ$  tilted nanocolumnar structures with a refractive index  $n_{\#4}=1.8$  (i.e. it shows a better defined nanostructure than case #3 in Fig. 3c), where columns are more tilted and the film more porous. Remarkably, samples #2 and #4 in Fig. 3b and d possess very similar nanostructures and refractive indexes. This result must be an effect of the particle collimator, which successfully provokes the selective deposition of highly directed species. In fact, and even though samples #2 and #4 were prepared at different pressures, the collimation of highly directed species in either case causes that the incident polar angle distribution functions become rather similar for the two samples (cf. Fig. 2a and b).

Samples #5 and #6 were deposited at a pressure of 0.8 Pa, or likewise for a value of  $\Xi \sim 0.8$ , which should qualitatively render a rather negligible amount of ballistic species even in the absence of a collimator. The calculated incident polar angle distribution for conditions #5 represented in Fig. 2c clearly shows minor ballistic and partially-thermalized components, and a major proportion of thermalized species (77%). For illustration purposes, we have also included in Fig. 2a–c the theoretical shape of the incident polar angle distribution of species with an isotropic momentum distribution in the gas phase (i.e. thermalized species),  $f_{th}(\theta) d\theta \propto \sin\theta \cos\theta d\theta$  [39], finding a remarkable good agreement with our SIMTRA calculations. The cross-sectional SEM image of the film grown under conditions #5 (see Fig. 3e) depicts a nanostructure very similar to that of sample #1, characterized by vertical and coalescent nanostructures whose diameter increases with the film height, a feature that we attribute to the large amount of thermalized species in the deposition. However, the refractive index of sample #5 was lower than that of sample #1, with a value of  $n_{\#5}=1.9$  indicating a higher porosity. Remarkably, when using the particle collimator under the same conditions, i.e. conditions #6, a relatively narrow incident polar angle distribution of thermalized species is selected for angles comprised between  $\sim 60^\circ$  and  $\sim 90^\circ$  (see Fig. 2c). According to the SEM image in Fig. 3f, it seems that the particle collimator has profoundly affected the microstructure of the film, which now possesses a tilted nanocolumnar morphology, very alike to those presented in cases #2 and #4 (Fig. 3b and d). In fact, the similar value

of the refractive index in this case,  $n_{\#6}=1.8$ , suggests a similar porosity in all these three cases.

The results obtained above suggest that, as long as the particle collimator is mounted onto the substrate, similar porous nanostructures can be grown no matter whether the deposition regime is ballistic or thermalized. While ballistic depositions under OAD conditions have been broadly analyzed in the literature by tilting the substrate with respect to the film [6], to our knowledge, the growth of thin films at oblique angles under a thermalized regime has not yet been explored. In fact, this latter possibility would facilitate operating under classical MS configurations (where target and substrate are parallel), as the isotropic momentum of sputtered species in the gas phase would make the results rather independent of the tilt angle of the substrate. In practice, this arrangement could be used to grow porous thin films in reactors where tilting the substrate with respect to the target is not possible due to experimental constraints (e.g. for large substrates), or whenever the operational pressure range forbids a pure ballistic deposition regime. To prove this idea, we have used the same laboratory-size reactor utilized for the preparation of the 1 cm<sup>2</sup> samples #1-#6, to make a proof of concept and coat a relatively larger 3 cm long substrate under high thermalization conditions,  $\Xi\sim 1.1$  (conditions #7 in Table 1). For this preparation, the substrate was placed within a larger collimator (described in the Experimental setup section), 1 cm apart from its open side and placed parallel to the target, as depicted in Fig. 1c. The evolution of film thickness and nanostructure along the length of this sample (dotted line in Fig. 1c, with origin at the collimator vertex) are shown in Fig. 4a, where we notice a film thickness of around 800 nm near the collimator entrance that falls to values around 100 nm at the other side. Film thickness variations are common in MS-OAD when tilting the substrate in ballistic deposition regimes, since one side of the film is always closer to the target (in the absence of particle collimators we estimate that it is about  $\sim 20\%$  along 1 cm long sample). Yet, particle collimators seem to enhance this effect, as the restriction they impose on the incident polar angles is different at either side of the film (see Fig. 4b). Moreover, it is noteworthy the similar microstructure of the film along its length and the different value of the tilt angle of the nanocolumns ( $\sim 25^\circ$ ) when compared with sample #6 (cf. Fig. 3f), prepared using a smaller collimator that was oriented towards the racetrack and under a nearly-thermalized deposition regime. This is explained in Fig. 4c, where we show the incident polar angle distribution of deposition species at different positions inside the collimator: although the distributions are rather broad, some variations are appreciable finding that the mean angle of incidence varies from  $\sim 55^\circ$  near the open side of the collimator, to  $\sim 70^\circ$  near the vertex, which are clearly lower than the  $\sim 80^\circ$  incidence in cases #2, #4 and #6 (cf. Fig. 3b, d, f). However, and despite the high thickness inhomogeneity of film #7, refractive index in this case was roughly estimated as  $\sim 1.8$ , i.e. similar to that in case #6.

Based on the results above, it seems that while the film nanostructure stays rather homogeneous over the film surface, its thickness is very inhomogeneous, a feature that may represent a serious drawback for practical purposes. In this regard, the previous proof of concept constitutes a first step aimed at understanding the basic principles of

particle transport and deposition in the presence of a collimator. For practical applications, with large reactors and larger substrate areas, there are still numerous experimental issues that should be sorted out to implement this process. For example, a collimated roll-to-roll system would contribute to average the thickness of the porous film over the whole substrate. Other adjustments or the use of other movable elements should be also taken into account for a straightforward engineering solution towards the synthesis of porous thin films using MS on large surfaces.

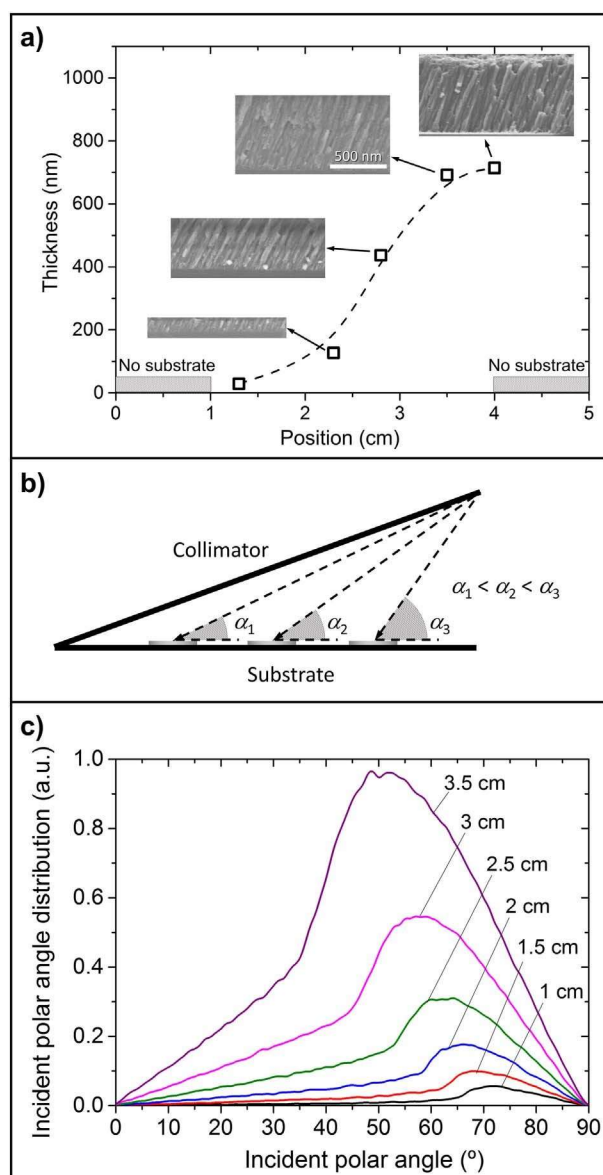


Fig. 4. a) Film thickness as a function of the distance from the vertex of the collimator in conditions #7 in Table 1, along with cross-sectional SEM images at those positions. b) Scheme of the different angular restrictions imposed by the collimator at different substrate positions. c) Incident polar angle distribution function of deposition species in case #7 as a function of the distance from the vertex of the collimator. Areas of the curves are proportional to the number of deposited particles in each case.

## 4. Conclusions

In this paper we have analyzed the influence of using particle collimators to selectively deposit sputtered species with preferential directionality. The proposed approach improves the classical method that relies on minimizing the plasma pressure, and consequently the thermalization degree of the sputtered species. We have also shown that particle collimators allow the growth of highly porous nanocolumnar thin films no matter the thermalization degree of sputtered particles. Evidences of this possibility have been obtained for a series of TiO<sub>2</sub> thin films prepared with this methodology and characterized by lower refraction indices than their compact counterpart. It is also found that by using collimators, similar well-defined tilted nanocolumnar structures can be prepared no matter the plasma pressure during deposition. This feature, associated to the collimation of the deposition flux, opens up numerous possibilities for thin film nanostructuring when using reactors and/or targets whose operational plasma pressure range or geometrical constraints do not allow pure ballistic deposition regimes or substrate tilt. In this line, we have performed a proof of concept in our laboratory-size reactor under a configuration based on the classical magnetron sputtering geometry to deposit porous nanocolumnar thin films, which sustains the feasibility of this approach for a future upscaling of the technology.

## Acknowledgements

Authors acknowledge the University of Seville (VPPI-US), the Junta de Andalucía (TEP8067, TEP5283 and P12–2265MO) and the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain (MAT2013-42900-P, MAT2013-40852-R, MAT2016-79866-R, MAT2015-69035-REDC) for financial support.

## 5. References

- [1] [Reactive Sputter Deposition](#), D. Depla, S. Mahieu (Eds.), Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008 ISBN 978-3-540-76662-9.
- [2] D. Cristea, D. Constantin, A. Crisan, C.S. Abreu, J.R. Gomes, N.P. Garradas, E. Alves, C. Moura, F. Vaz, L. Cunha, *Vacuum* 98 (2013) 63.
- [3] J. Borges, N. Martin, N.P. Barradas, E. Alves, D. Eyidi, M.F. Beaufort, J.P. Riviere, F. Vaz, L. Marques, *Thin Solid Films* 520 (21) (2012) 6709.
- [4] X. Noirfalise, T. Godfroid, G. Guisbiers, R. Snyders, *Acta Mater.* 59 (20) (2011) 7521.
- [5] I. Safi, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 203.
- [6] A. Barranco, A. Borrás, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 59.
- [7] J. Lintymer, J. Gavoille, N. Martin, J. Takadoum, *Surf. Coat. Technol.* 174 (2003) 315.
- [8] W. Leem, J.S. Yu, *Opt. Express* 19 (10) (2011) 258.
- [9] R. El Beainou, N. Martin, V. Potin, P. Pedrosa, M.A.P. Yazdi, A. Billard, *Surf. Coat. Technol.* 313 (1) (2017).
- [10] P. Pedrosa, A. Ferreira, J.-M. Cote, N. Martin, M. Arab, P. Yazdi, S. LancerosMendez, F. Vaz, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 681.

- [11] K. Lee, Y.S. Shim, Y.G. Song, S.D. Han, Y.S. Lee, C.Y. Kang, *Sensors* 17 (2) (2017) 303.
- [12] J. Ollitrault, N. Martin, J.Y. Rauch, J.B. Sanchez, F. Berger, *Mater. Lett.* 155 (2015) 1.
- [13] Y. Liu, Y. Zhao, Y. Feng, J.S. Shen, X.Y. Liang, J. Huang, J.H. Min, L.J. Wang, W.M. Shi, *Appl. Surf. Sci.* 363 (2016) 252.
- [14] I. Izquierdo-Barba, J.M. Garcia-Martin, R. Alvarez, A. Palmero, J. Esteban, C. PerezJorge, D. Arcos, M. Vallet-Regí, *Acta Biomater.* 15 (2015) 20.
- [15] D. Toledano, R.E. Galindo, M. Yuste, J.M. Albella, O. Sanchez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 045306.
- [16] T. Nyberg, C. Nender, H. Högberg, S. Berg, *Surf. Coat. Technol.* 94 (1997) 242. [17] V. Collado, N. Martin, P. Pedrosa, Y.-Y. Rauch, M. Horakova, M.A.P. Yazdi, A. Billard, *Surf. Coat. Technol.* 304 (2016) 476.
- [18] J.D. Krabbe, V. Keontyev, M.T. Teschuk, A. Kovalenko, M.J. Brett, *J. Appl. Phys.* 111 (6) (2012) 064314.
- [19] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *J. Vac. Sci. Technol. B* 32 (4) (2014) 041802.
- [20] Y. Ohtsu, T. Tsuruta, T. Tabaru, M. Akiyama, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 1134. [21] *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 1.
- [22] A. Palmero, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken, *Thin Solid Films* 515 (2) (2006) 631.
- [23] R. Snyders, J.-P. Dauchot, M. Hecq, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 113.
- [24] W.D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 1.
- [25] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, M.C. Lopez-Santos, V. Rico, F.J. Ferrer, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *Plasma Process. Polym.* 11 (2014) 571.
- [26] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, A. Garcia-Valenzuela, M. Macias-Montero, F.J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 045303.
- [27] R. Alvarez, J.M. Garcia-Martin, M. Macias-Montero, L. Gonzalez-Garcia, J.C. Gonzalez, V. Rico, J. Perlich, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero, *Nanotechnology* 24 (045604) (2013).
- [28] M. Pelliccione, T.-M. Lu, *Evolution of Thin Film Morphology: Modeling and Simulations*, Springer Series: Materials Science 108 Springer, Berlin, 2008.
- [29] R. Alvarez, P. Romero-Gomez, J. Gil-Rostra, J. Cotrino, F. Yubero, A. Palmero, A.R. Gonzalez-Elipe, *J. Appl. Phys.* 108 (6) (2010) 064316.
- [30] K. Nakata, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C* 13 (3) (2012) 169.
- [31] S.J. Baim, C.M. Ki, J.F. Zang, X.Q. Cui, Y. Qiao, J. Guo, *Adv. Funct. Mater.* 18 (4) (2008) 591.
- [32] T. Kuschel, A. von Keudell, *J. Appl. Phys.* 107 (10) (2010) 103302.
- [33] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han, *Thin Solid Films* 475 (2005) 208.
- [34] A. Siad, A. Besnard, C. Nouveau, P. Jacquet, *Vacuum* 131 (2016) 305.
- [35] K. van Aeken, SIMTRA, Available at [www.draft.ugent.be](http://www.draft.ugent.be).
- [36] K. van Aeken, S. Mahieu, D. Depla, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 20530.
- [37] The Software SRIM, Available at <http://www.srim.org>.
- [38] The Software OPTIFIT, Available at: <http://nanoscops.icmse.csic.es>.
- [39] R. Alvarez, P. Romero-Gomez, J. Gil-Rostra, J. Cotrino, F. Yubero, A.R. GonzalezElipe, A. Palmero, *Phys. Status Solidi A* 210 (4) (2013) 796.
- [40] M. Khardani, M. Bouaïcha, B. Bessaïs, *Phys. Status Solidi C* 4 (6) (2007) 1986.

## 6. Supplementary information

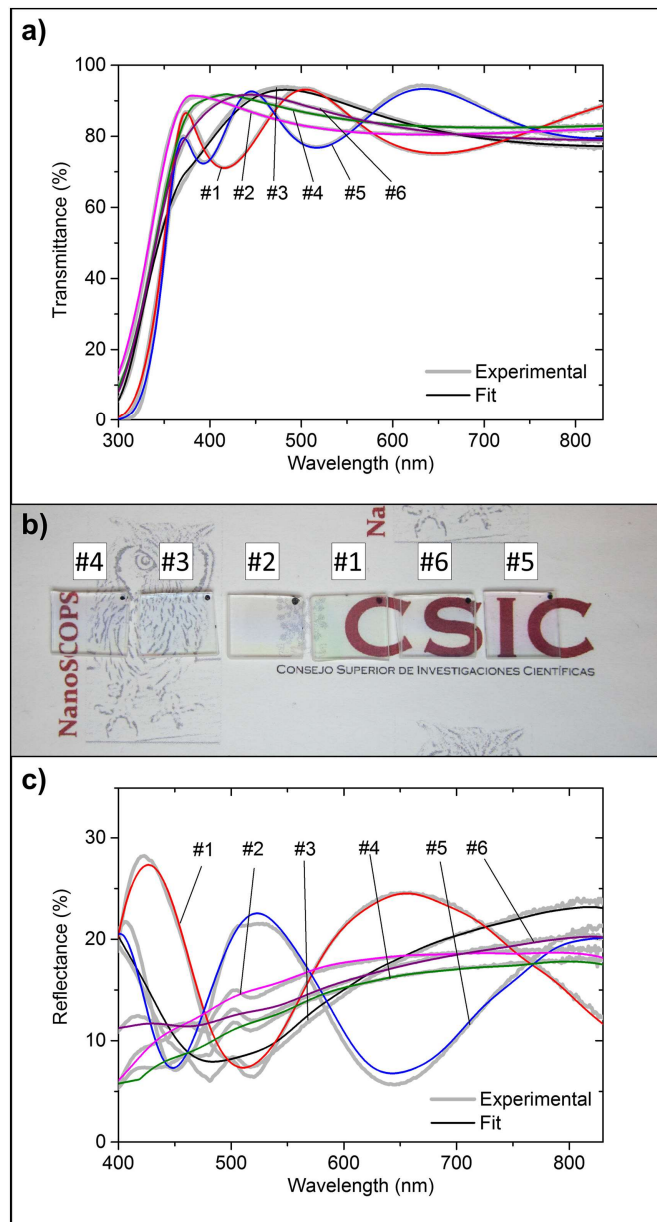


Figure S 1. a) optical transmittance data as well as the fits obtained by the software OPTIFIT, where a good agreement between both can be seen, b) photograph of the samples #1 to #6, where it is clear their high transparency, c) optical reflectance data as well as simulated reflectance spectrum of each film.







## Aportaciones a congresos

Fruto del trabajo realizado en esta tesis se han realizado las siguientes aportaciones a congresos:

- A. González-Elipe; A. García-Valenzuela; R. Alvarez-Molina; J.P. Espinós; V. Rico; J. Gil-Rostra; A. Palmero. NIR optofluidics with porous 1D photonic structures prepared by deposition at oblique angles. Materials Science Engineering, MSE-2018. Darmstadt, Alemania, 26 – 28 de septiembre de 2018. Presentado como comunicación oral.

- A. González-Elipe; A. García-Valenzuela; R. Alvarez-Molina; J.P. Espinós; V. Rico; J. Solis; A. Palmero. “Stoichiometry control and 2D compositional patterning of oxide thin films by magnetron sputtering at oblique angles”. Materials Science Engineering, MSE-2018. Darmstadt, Alemania, 26 – 28 de septiembre de 2018. Presentado como comunicación oral (Keynote Lecture).

- Sandra Muñoz-Piña, Rafael Alvarez, Aurelio García-Valenzuela, Carmen López-Santos, Víctor Rico, José Cotrino, Iván Fernández, Germán Alcalá, Agustín Rodríguez González-Elipe, Alberto Palmero. “Modulating Low Energy Ion Plasma Fluxes for the Growth of Nanoporous Thin Films”. 16th International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE-2018. Garmisch-Partenkirchen, Alemania, 17 – 21 de septiembre de 2018. Presentado como poster.

- Rafael Alvarez, Aurelio Garcia-Valenzuela, Maria del Carmen Lopez-Santos, Victor Rico, Jose Cotrino, Agustin R. Rodriguez-Elipe, Alberto Palmero. "Avoiding Target Poisoning in Reactive Magnetron Sputtering Depositions at Oblique Angles". 16th International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE-2018. Garmisch-Partenkirchen, Alemania, 17 – 21 de septiembre de 2018. Presentado como poster.

- Alberto Palmero, Aurelio Garcia-Valenzuela, María del Carmen Lopez-Santos, Rafael Alvarez, Victor Rico, Ana Isabel Borrás, Rafael C. del Campo, Miguel Holgado, Agustín R. Gonzalez-Elipe, José Cotrino. “Propagation of the microstructure and engineering the humidity tightness in multilayer thin films prepared by magnetron sputtering at oblique angles”. 16th International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE-2018. Garmisch-Partenkirchen, Alemania, 17 – 21 de septiembre de 2018. Presentado como póster.

- Rafael Alvarez, Aurelio Garcia-Valenzuela, Victor Rico, Jose Cotrino, Agustin R. Gonzalez-Elipe, Alberto Palmero. "Growth of porous thin films by reactive magnetron sputtering using particle collimators". 16th International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE-2018. Garmisch-Partenkirchen, Alemania, 17 – 21 de septiembre de 2018. Presentado como póster.

- Alberto Palmero, Aurelio Garcia-Valenzuela, Rafael Alvarez, Bertrand Lacroix, Victor Rico, Raul Gago, Luis Vazquez, Javier Solis, Agustin R. Gonzalez-Elipe, José Cotrino. "Magnetron Sputtering Depositions at Oblique Angles on Seeded Substrates for the Development of sub-Micron Structural and Chemical Patterns". 16th International

Conference on Plasma Surface Engineering, PSE-2018. Garmisch-Partenkirchen, Alemania, 17 – 21 de 2018. Presentado como comunicación oral.

- S. Muñoz-Piña, R. Álvarez, A. García-Valenzuela, M. C. López-Santos, V. Rico, J. Cotrino, I. Fernández, G. Alcalá, A. R. González-Elípe, A. Palmero. “Modulating Low Energy Ion Plasma Fluxes for the Growth of Nanoporous Thin Films”. Congreso Nacional de Materiales - Iberian meeting on Materials Science, CNMAT-2018. Salamanca, España, 4 - 6 de julio de 2018. Presentado como póster.

- A. García-Valenzuela, G. Alcalá, S. Muñoz-Piña, R. Álvarez, I. Fernández, V. Rico, A. R. González-Elípe, A. Palmero. “Atomic transport of sputtered species in a plasma and nanostructural development of SiO<sub>2</sub> thin films grown by magnetron sputtering”. Congreso Nacional de Materiales - Iberian meeting on Materials Science, CNMAT-2018. Salamanca, España, 4 - 6 de julio de 2018. Presentado como póster.

- R. Álvarez, A. García-Valenzuela, V. Rico, José Cotrino, A. R. González-Elípe, A. Palmero. “Growth of porous thin films by reactive magnetron sputtering using particle collimators”. Congreso Nacional de Materiales - Iberian meeting on Materials Science, CNMAT-2018. Salamanca, España, 4 - 6 de julio de 2018. Presentado como póster.

- R. Álvarez, A. García-Valenzuela, J. P. Espinós, V. Rico, J. Cotrino, A. R. González-Elípe, A. Palmero. “Avoiding Target Poisoning in Reactive Magnetron Sputtering Depositions at Oblique Angles”. Congreso Nacional de Materiales - Iberian meeting on Materials Science, CNMAT-2018. Salamanca, España, 4 - 6 de julio de 2018. Presentación como comunicación oral.

- A. García-Valenzuela, R. Álvarez, M. C. López-Santos, V. Rico, J. Gil-Rostra, J. Cotrino, A. Palmero, A. R. González-Elípe. “Control over interface roughness and tightness in porous oxide multilayer systems prepared by MS: Fabrication of environmentally stable 1D photonic structures”. Congreso Nacional de Materiales - Iberian meeting on Materials Science, CNMAT-2018. Salamanca, España, 4 - 6 de julio de 2018. Presentación como comunicación oral.

- A. García-Valenzuela, R. Álvarez, M. C. López-Santos, V. Rico, J. Gil-Rostra, A. Palmero, A. R. González-Elípe J. Cotrino, A. R. González-Elípe, A. Palmero. “Near Infrared Optofluidics with Nanocolumnar SiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> multilayers prepared by magnetron sputtering at oblique angles”. Congreso Nacional de Materiales - Iberian meeting on Materials Science, CNMAT-2018. Salamanca, España, 4 - 6 de julio de 2018. Presentación como comunicación oral.

- A. García-Valenzuela, M. C. López-Santos, R. Álvarez, V. Rico, A. R. González-Elípe, A. Palmero. “Propagation of the microstructure during magnetron sputtering deposition of multilayer thin films”. Iberian Vacuum Conference, RIVA-X. 8th European Topical Conference on Hard Coatings. Bilbao, España, 4 - 6 de octubre de 2017. Presentación como comunicación oral.

- A. García-Valenzuela, G. Alcalá, R. Álvarez, V. Rico, A. R. González-Elípe, A. Palmero, “Atomic transport of sputtered species in a plasma and nanostructural

development of SiO<sub>2</sub> thin films grown by magnetron sputtering”. Iberian Vacuum Conference, RIVA-X. 8th European Topical Conference on Hard Coatings. Bilbao, España, 4 - 6 de octubre de 2017. Presentado como póster.

- A. Palmero, A. Garcia-Valenzuela, R. Alvarez, C. Lopez-Santos, F.J. Ferrer, V. Rico, E. Guillen, M. Alcon-Camas, R. Escobar-Galindo, A.R. Gonzalez-Elipe, “Stoichiometric Control of SiO<sub>x</sub> Thin Films Grown by Reactive Magnetron Sputtering at Oblique Angles”. XV International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE-2016). Garmisch, Alemania, 12 - 16 de septiembre de 2016. Presentado como comunicación oral.

- A. Garcia-Valenzuela, R. Alvarez, C. Lopez-Santos, F.J. Ferrer, V. Rico, E. Guillen, M. Alcon-Camas, R. Escobar-Galindo, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Palmero, “Control de la estequiometría de capas delgadas de compuestos preparadas mediante «magnetron sputtering» reactivo a ángulo rasante”. XIV Congreso Nacional de Materiales. Gijón 8 - 10 de junio de 2016. Presentado como comunicación oral.



Aurelio García Valenzuela

Mayo de 2019