

## CRECIMIENTO DE NANOCAPAS DE BISMUTO POR DEPOSICIÓN DE LÁSER PULSADO Y SU CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

*A.M. Medrano<sup>1</sup>, E. Nieto-Pinero<sup>1</sup>, R. Serna<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Grupo de Procesado por Láser, Instituto de Óptica, CSIC Serrano 121, 28006 Madrid, [alvaromanuel.medrano.gomez@alumnos.upm.es](mailto:alvaromanuel.medrano.gomez@alumnos.upm.es)

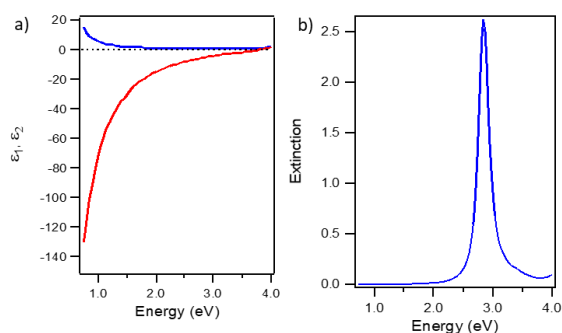
**Resumen:** En los materiales 2D sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas difieren sustancialmente de las del material masivo, y además prometen la potencial fabricación de dispositivos optoelectrónicos muy compactos. Este trabajo se centra en la preparación de nanocapas de bismuto (Bi) con interés por sus propiedades ópticas para aplicaciones en los campos de nanofotónica y plasmónica. En particular el objetivo es la preparación de láminas de espesores de entorno y menores de 10 nm. La técnica de preparación que se ha elegido es el depósito por láser pulsado (“pulsed laser deposition”, PLD). En este estudio se han trabajado para optimizar las condiciones de crecimiento con el fin de obtener de forma controlada y reproducible láminas con excelentes propiedades que son continuas, con baja rugosidad y homogéneas. La calidad morfológica y estructural de las láminas se ha determinada mediante DRX, SEM, TEM y AFM. Los resultados muestran que se han crecido con éxito láminas con espesores de entre 15 nm y 6 nm. Las nanocapas optimizadas son policristalinas texturizadas con orientación (003), muestran muy baja oxidación y rugosidad, menor de 1 nm en su mayoría. Las propiedades ópticas se han evaluado mediante medidas de transmisión y elipsometría lo cual nos ha permitido determinar los espesores ópticos efectivos y la función dieléctrica ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) de las nanocapas en todo el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (250-1700 nm). Las medidas ópticas han demostrado ser muy sensibles a la calidad morfológica y estructural de las nanocapas. Las nanocapas con espesores entorno a los 10 nm que son continuas muestran unas propiedades muy similares a las del material masivo, sin embargo, cuando no son continuas se evidencia por un aumento de los valores de parte real  $\epsilon_1$  que se aproximan más a cero.

**Palabras clave:** bismuto, crecimiento, PLD, respuesta óptica, continuidad, morfología, nanocapas, elipsómetro.

### 1. INTRODUCCIÓN.

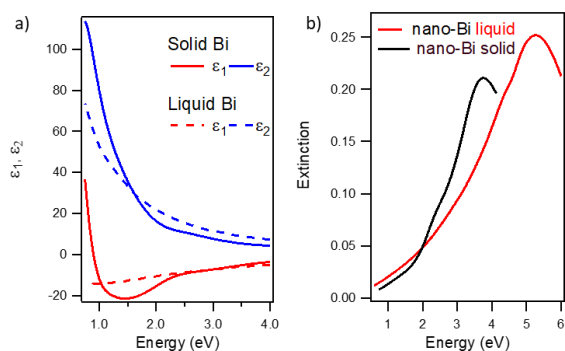
En los últimos años y relacionados con los procesos de baja dimensionalidad lo más relevante ha sido la aparición de sistemas bidimensionales (2D) y entre ellos destaca el grafeno material en el que al disminuir sus dimensiones hasta formar una estructura de átomos de carbono de una sola capa ha demostrado tener propiedades excepcionales demostrando entre otras una elevada resistencia mecánica y una elevada conductividad eléctrica caracterizada con un *bandgap* nulo [1]. En este contexto, no solo se están buscando distintas estructuras y esquemas únicamente basadas en estructuras de grafeno, sino que se están estudiando otros materiales que también demuestran tener propiedades especiales en estructuras de baja dimensionalidad. Entre ellos destacan por ejemplo los dicalcogenuros de metales de transición como el WSe<sub>2</sub> que en estructuras 2D han demostrado ser ideales para construir robustos nanoemisores de luz con intensidades superiores a los de los pozos cuánticos [3]. Este trabajo se enmarca en la búsqueda de las nuevas propiedades y potenciales aplicaciones de los materiales de baja dimensionalidad. En concreto el objetivo es el estudio del depósito de láminas ultrafinas (<10 nm) de bismuto y su potencial para aplicaciones optoelectrónicas para lo cual es esencial conocer como varía su respuesta óptica en función de su espesor. El Bi ha sido muy estudiado para distintas aplicaciones porque tiene propiedades únicas e interesantes, desde el punto de vista electrónico es un semimetal, es diamagnético, presenta una baja

conductividad térmica, un coeficiente termoeléctrico elevado, y más recientemente ha sido estudiado por su potencial superconductividad y por sus propiedades como aislante topológico [2]. Desde el punto de vista óptico, que es el que nos interesa para este trabajo, es importante saber que el bismuto masivo presenta propiedades ópticas únicas que están relacionadas con sus transiciones electrónicas interbanda gigantes en el infrarrojo cercano. El índice de refracción el infrarrojo llega a tomar valores tan altos como  $n \sim 10$  y presenta una permitividad negativa en el ultravioleta-visible. Estas propiedades que han sido estudiadas desde el ultravioleta (250 nm) hasta el infrarrojo (20  $\mu\text{m}$ ) han sido reportadas por primera vez gracias a un trabajo que se ha realizado en el Grupo de Procesado por Láser (GPL) del Instituto de Óptica que es donde se realiza este PFG [3]. Estas propiedades dan lugar a que exista una fuerte absorción de la luz en la región visible e infrarroja del espectro [3]–[6] y originan que se observe una respuesta plasmónica en la región ultravioleta-visible [3]–[5], [7], [8] cuando se forman nanoestructuras de Bi. En los metales nobles (Ag, Au, Cu) que es en los que más se han estudiado los comportamientos plasmónicos típicamente  $\epsilon_1$  toma valores negativos y  $\epsilon_2$  valores positivos que están relacionados con el elevado número de portadores de carga de estos elementos. En la Figura 1 se muestran la función dieléctrica de la plata (Ag) como ejemplo.



**Figura 1:** (a) Función dieléctrica de Ag parte real ( $\epsilon_1$ ) en rojo y parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ) en azul en función de la energía del fotón (eV). (b) Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSP) de Ag en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n=1,6$ ) que ocurre en visible-ultravioleta en torno a 2,75 eV (450 nm). Ver en [6].

En el caso del Bi se demuestra que esta resonancia también se puede conseguir, tanto con nanopartículas sólidas como con nanopartículas líquidas. Cuando las nanopartículas son sólidas la resonancia no se debe a la presencia de electrones libres, sino a las transiciones interbanda del infrarrojo que originan una depresión en los valores de  $\epsilon_1$  que alcanzan valores negativos en el visible, [3], [7], [9] tal y como se puede ver en la siguiente Figura 2(a). En el caso del Bi líquido sí que se trata de un metal, y por ello se puede ver como  $\epsilon_1$  se comporta de forma similar al caso de la Ag con un ajuste a una función de Drude. En la Figura 2(b) se ve como en ambos casos de acuerdo a la aproximación de Drude la respuesta de extinción da lugar a resonancias plasmónicas que están ligeramente desplazadas.



**Figura 2:** (a) Función dieléctrica de Bi parte real ( $\epsilon_1$ ) en rojo y parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ) en azul en función de la energía del fotón (eV). (b) Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSP) de Bi que ocurre en visible-ultravioleta en torno a 4 eV (310 nm). Ver en [12].

## 2. OBJETIVOS.

En este trabajo el objetivo es el estudio del depósito de láminas ultrafinas (15-6 nm) de Bi y de su potencial para aplicaciones optoelectrónicas para lo cual es esencial conocer como varía su respuesta óptica en función de su espesor.

Los objetivos concretos propuestos para la consecución de este objetivo general son:

- Estudio del crecimiento de láminas delgadas mediante técnicas físicas de vacío, en concreto mediante depósito láser pulsado (PLD).
- Estudio del depósito sobre distintos sustratos, fundamentalmente silicio y sílice fundida ( $\text{SiO}_2$ ) para las distintas caracterizaciones. También se ha usado el depósito en carbón/mica para poder hacer medidas de TEM.
- Estudio morfológico y estructural de las láminas. Para esta caracterización se ha empleado técnicas de microscopía electrónica (SEM, TEM), y de microscopía de fuerza atómica (AFM) con el fin de determinar la continuidad de las láminas, así como su espesor. Además, como complemento se ha realizado un estudio de difracción de rayos X para ver la estructura cristalina preferente de las estructuras crecidas.
- Estudio de la respuesta óptica mediante medidas de transmisión y elipsometría, determinando los parámetros elipsométricos  $\psi$  ( $\psi$ ) y  $\Delta$  ( $\Delta$ ). En este caso se ha usado modelizaciones para la determinación de las constantes dieléctricas de las láminas.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

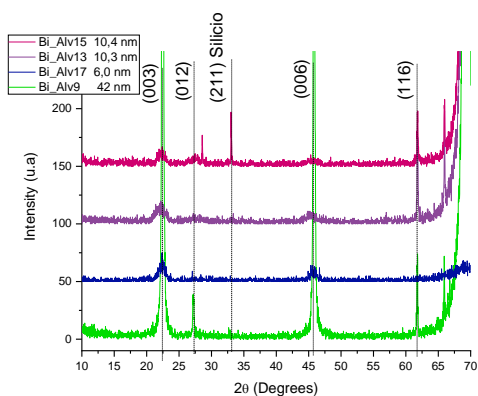
Para poder realizar el estudio morfológico y óptico planteado se utilizan tres tipos de sustratos superpuesto y que permitan una correcta deposición:

- Sustrato de silicio: son usados para las medidas de AFM y de reflexión en elipsometría.
- Sílice fundida: estos sustratos son usados para la caracterización de transmisión a través del elipsómetro.
- Carbón-mica: mediante la separación en agua del carbón de la mica y su recogida con una rejilla de cobre se usan para la observación a través del TEM.

Respecto al PLD, haciendo uso de una cámara de vacío con los sustratos en un entorno de vacío mejorado ( $P \sim 6,3E^{-7}$  Torr) y un láser de excímero de la marca Lambda Physik, modelo LPX 200 ( $\lambda=193$  nm) se realiza un proceso de preparación denominado pre-ablación, en el que protegiendo los sustratos de la deposición haciendo uso de unos tornillos para ajustar su posición son apartados, ablacionamos el blanco de bismuto para limpiar cualquier resto de óxido o suciedad y así durante el crecimiento de la nanocapa se incremente la pureza y calidad de la misma.

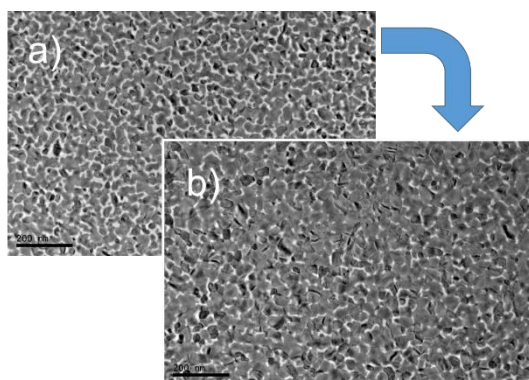
## 4. RESULTADOS.

Las medidas de rayos X realizadas han sido realizadas para ver las direcciones cristalográficas de las muestras creadas y poder ver su relación directa con los espesores de bismuto depositado sobre el sustrato de silicio (100). Los resultados son recogidos en la Figura 3.



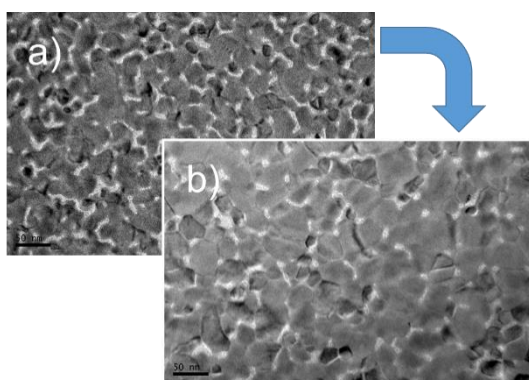
**Figura 3:** medidas de rayos X a muestras crecidas con diferentes espesores

Mediante el estudio de los resultados del TEM podemos ver una mejoría en la planarización de las muestras al incrementar la energía de ablación del láser tal y como se muestra en la Figura 4. Esta comparación se realiza bajo las mismas condiciones de crecimiento para obtener resultados válidos.



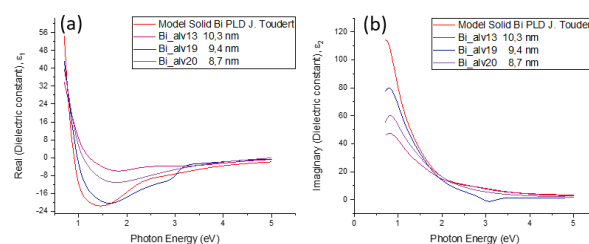
**Figura 4:** muestras crecidas bajo las mismas condiciones de tiempo, presión, frecuencia de pulsos en la que se varía la energía de pulso de 47 mJ (a) a 66 mJ (b). Imágenes a x20k en el TEM

Por otro lado, un incremento en la energía y tiempo de pre-ablación del blanco desemboca en una mejora de la planarización de la nanocapa comparando muestras que tienen mismas condiciones de crecimiento.



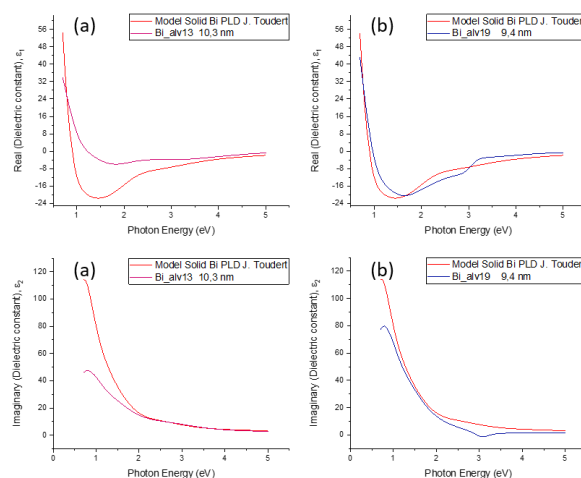
**Figura 5:** La diferencia entre estas dos muestras está en el aumento de la intensidad de pre-ablación de la muestra (b) respecto la (a). Imágenes a x50k en el TEM

Los resultados de la caracterización óptica se han obtenido con el elipsómetro de ángulo variable WVASE de la compañía J. A. Woollam. La elipsometría permite ver la evolución de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  al ir reduciendo el espesor de las nanocapas y compararlas con el bismuto masivo. Se puede observar la aparición del salto característico en la interbanda del bismuto en torno a los 3,5 eV (354 nm). Este salto se relaciona con la emisión del plasmón de superficie del bismuto y como, en regímenes de decenas de nanómetros, las nanocapas se vuelven a comportar como el bismuto masivo.



**Figura 6:** evolución de las constantes dieléctricas  $\epsilon_1$  (a) y  $\epsilon_2$  (b) del bismuto en función del espesor y la homogeneidad del film.

No solo se deberá controlar el espesor de la nanocapa crecida, ya que cambios en la homogeneidad y continuidad de esta variarán las constantes dieléctricas del material impidiendo que alcance las propiedades del bismuto masivo, tal y como se muestra en la Figura 7.



**Figura 7:** comparación de la constante dieléctrica (parte real e imaginaria) entre una muestra no homogénea (a) y homogénea (b) de bismuto con el material masivo.

**5. CONCLUSIONES.**

El foco de interés de este trabajo se puede dividir en dos grupos en este apartado. La primera es obtener una morfología de nanocapas continuas y de baja rugosidad mediante el crecimiento con PLD lo más perfecta posible viendo hasta que espesor se puede alcanzar y una segunda en la que, mediante la caracterización de estas muestras, se determina las constantes ópticas de estas y se compara a las del material masivo.

En el estudio de la morfología mediante DRX, AFM, TEM y SEM se puede observar el buen acabado obtenido

mediante PLD en condiciones de vacío mejorado ( $P \sim 6,3E^{-7}$  Torr) al ir incrementando la calidad superficial del blanco antes del crecimiento mediante el proceso de pre-ablación. Mediante el estudio de la difracción de rayos X (DRX) se puede ver las direcciones cristalográficas preferentes en el sistema, que en el bismuto mantendrá una orientación del plano (003).

Haciendo una revisión de las muestras obtenidas se puede ver que la continuidad de las láminas es obtenible hasta los 6 nm de espesor como se puede ver en la muestra 20. Por otro lado, el efecto de la pre-ablación permite que, además de una elevada continuidad de las muestras obtenidas, la rugosidad de estas disminuya notablemente. Esto puede ser observado en la Figura 5 ya que, pese a ser crecidas bajo condiciones idénticas, la diferencia de rugosidad es de 0,46 nm para la muestra (b) y 1,28 nm para la muestra (a). Es por ello por lo que se puede afirmar que siguiendo el proceso de crecimiento tal como está descrito en este trabajo es posible obtener láminas ultrafinas continuas y homogéneas de hasta los 6 nm de espesor.

En cuanto a propiedades ópticas, se determina que la obtención de un film morfológicamente plano y de gran calidad a través de PLD permite que a partir de láminas de entre 6 y 15 nm se obtengan capas con constantes ópticas muy similares a las del bismuto masivo, tal y como se muestra en la Figura 6. Estos resultados son interesantes y están en contradicción con algunos informes previos en los que se reportaban variaciones de las propiedades optoelectrónicas del Bi para espesores menores de 20 nm [10], [11]. Según los resultados obtenidos estas variaciones que se han encontrado pudieran estar relacionadas con deficiencias en la calidad de las láminas estudiadas en aquellos trabajos que pudieran ser no suficientemente continuas, tal y como ocurre con algunas de las láminas crecidas en este estudio que no han sido optimizadas.

En cuanto al futuro de este trabajo es señalable que el caso de láminas con espesores menores, de hasta 3 nm que se ha conseguido preparar con éxito también durante este trabajo, está actualmente en investigación y por ello no se han incluido en este texto. Parece que estas láminas muestran algunos desplazamientos en las transiciones electrónicas que pueden estar asociados a los efectos de baja dimensionalidad. Además, cabe destacar que se han preparado superficies nanoestructurada formada por nanodiscos de Bi preparada mediante el uso de una máscara que es prometedora para la preparación de metasuperficies ópticas.

## 6. AGRADECIMIENTOS.

Estos resultados han sido financiados por el proyecto RTI 2018-096498 de la Agencia Española de Investigación (AEI, Ministerio de Investigación e Innovación) y los fondos Europeos de desarrollo (FEDER). Agradecemos a E. Rebollar las medidas de AFM

## 7.- REFERENCIAS.

- [1] I. V. G. and A. A. F. K. S. Novoselov, A. K. eim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2016.
- [2] F. Schindler *et al.*, "Higher-Order Topology in Bismuth," *Nat. Phys.*, vol. 14, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41567-018-0224-7.
- [3] J. Toudert *et al.*, "Unveiling the Far Infrared-to-Ultraviolet Optical Properties of Bismuth for Applications in Plasmonics and Nanophotonics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 6, pp. 3511–3521, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b10331.
- [4] J. Toudert, R. Serna, M. G. Pardo, N. Ramos, R. J. Peláez, and B. Maté, "Mid-to-far infrared tunable perfect absorption by a sub- $\lambda/100$  nanofilm in a fractal phasor resonant cavity," *Opt. Express*, vol. 26, no. 26, p. 34043, Dec. 2018, doi: 10.1364/oe.26.034043.
- [5] J. Toudert and R. Serna, "Interband transitions in semi-metals, semiconductors, and topological insulators: a new driving force for plasmonics and nanophotonics [Invited]," *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 7, p. 2299, Jul. 2017, doi: 10.1364/ome.7.002299.
- [6] A. Ghobadi, H. Hajian, B. Butun, and E. Ozbay, "Strong Light-Matter Interaction in Lithography-Free Planar Metamaterial Perfect Absorbers," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 11, pp. 4203–4221, Nov. 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.8b00872.
- [7] J. Toudert, R. Serna, and M. Jiménez de Castro, "Exploring the Optical Potential of Nano-Bismuth: Tunable Surface Plasmon Resonances in the Near Ultraviolet-to-Near Infrared Range," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 38, pp. 20530–20539, Sep. 2012, doi: 10.1021/jp3065882.
- [8] Y. Tian and J. Toudert, "Nanobismuth: Fabrication, Optical, and Plasmonic Properties—Emerging Applications," *J. Nanotechnol.*, vol. 2018, p. 3250932, 2018, doi: 10.1155/2018/3250932.
- [9] M. Jiménez de Castro, F. Cabello, J. Toudert, R. Serna, and E. Haro-Poniatowski, "Potential of bismuth nanoparticles embedded in a glass matrix for spectral-selective thermo-optical devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 11, p. 113102, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4895808.
- [10] M. R. Black *et al.*, "Intersubband transitions in bismuth nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 25, pp. 4142–4144, Dec. 2000, doi: 10.1063/1.1333402.
- [11] T. W. Cornelius *et al.*, "Quantum size effects manifest in infrared spectra of single bismuth nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, p. 103114, Mar. 2006, doi: 10.1063/1.2183823.
- [12] J. C. G. De Sande, R. Serna, J. Gonzalo, C. N. Afonso, D. E. Hole, and A. Naudon, "Refractive index of Ag nanocrystals composite films in the neighborhood of the surface plasmon resonance," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 3, pp. 1536–1541, 2002, doi: 10.1063/1.1427404.