



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Caracterización de materiales poliméricos mediante elipsometría
multiángulo**

Autor: César González Alejandre

Tutor/es: Antonio Hernández Giménez & Pedro Prádanos del Pico

Son muchas las personas que han puesto su granito de arena para que este proyecto salga adelante, por lo que me gustaría dedicar a todos los partícipes de este trabajo unas sinceras palabras de agradecimiento:

Me gustaría dar las gracias en primer lugar al Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), por haberme brindado la oportunidad de disfrutar de la beca JAE de introducción a la investigación científica, sin la cual este Trabajo de Fin de Grado no hubiera sido posible. En especial me gustaría mencionar a mi tutor en la institución, Ángel Marcos Fernández, que siempre me dio facilidades y fomentó mi curiosidad por la investigación en todo momento. Espero poder volver a coincidir con él en algún proyecto futuro, ha sido un placer trabajar a su lado.

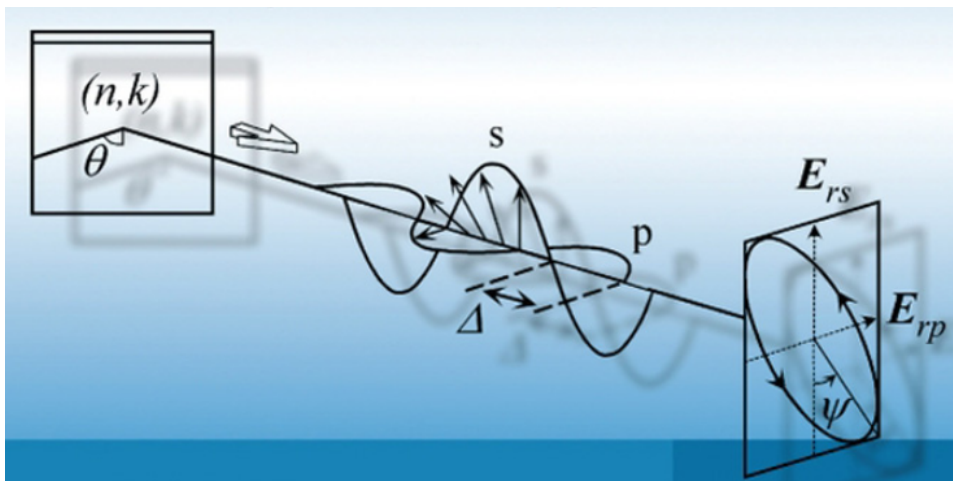
Tampoco puedo olvidarme de la gran contribución de mis tutores en la Universidad de Valladolid, Antonio Hernández Giménez y Pedro Prádanos del Pico. Muchas gracias por vuestro esfuerzo y dedicación, por haberme enseñado tantas cosas y por haberme animado en los momentos difíciles, cuando parecía que todo se había vuelto en nuestra contra y ningún aparato quería funcionar. Habéis sido un apoyo fundamental y unos grandes profesores. Me alegro de haber escogido este tema para mi trabajo, pues me ha dado la oportunidad de conoceros mejor y aprender de vosotros el arduo trabajo del investigador.

También quiero mencionar a los miembros de mi familia, en especial a mis padres, Alejandro y María José, pues sin ellos no habría sido capaz de llegar hasta aquí. Gracias por vuestros consejos y por todo lo que me habéis inculcado, me considero muy afortunado de teneros cerca y de saber que siempre vais a respetar mis decisiones. Así que este Trabajo de Fin de Grado también va por vosotros.

Finalmente me gustaría recordar a todos los compañeros de clase con los que he compartido estos últimos cuatro años, ya que sin ellos la carrera habría sido muy diferente (probablemente más aburrida). Gracias por todos los buenos momentos que hemos pasado, y por haber hecho más amenas todas esas sesiones de laboratorio y esas tardes en la biblioteca. El estudio de la Física no sería lo mismo sin los Físicos. Y no me olvido de todos los profesores con los que he tenido el placer de coincidir; no puedo sino agradecerlos por todo el empeño que habéis puesto en la docencia y por vuestra paciencia a la hora de enseñar una materia tan complicada como la Física.

Índice

1. Introducción	3
2. Materiales	7
3. Permsselectividad	12
4. Densitometría	15
5. Microscopía de fuerza atómica	17
6. Elipsometría	24
6.1. La elipsometría multiángulo	25
6.2. Refractometría	44
6.3. Modelización espectroscópica	49
7. Conclusiones	65



1. Introducción

Una membrana de separación de gases es una barrera física que permite el paso de un gas a través de ella de una manera específica, reteniendo los otros gases presentes. Los dos principales parámetros tecnológicos que definen la productividad de una membrana son: la permeabilidad, que determina el flujo de gas a través de la membrana, y la selectividad, o la capacidad de la membrana para discriminar una mezcla de dos gases en sus componentes.

La separación de gases usando membranas es una de las técnicas de más rápido crecimiento, debido a la compactación, el aumento de la eficiencia energética y las ventajas económicas [1]. Como es evidente, se deben elegir materiales con alta permeabilidad y alta selectividad. Una permeabilidad alta hace que disminuya el área de membrana necesaria para tratar una determinada cantidad de gas, lo que disminuye el coste de las unidades de membrana. Y una alta selectividad permite obtener un gas de más alta pureza. En los últimos 30 años se ha hecho un importante esfuerzo, en los laboratorios de investigación tanto de las industrias como universitarios, lo que se ha traducido en materiales de separación de gases mucho más permeables y más selectivos que los materiales de primera generación [2, 3, 4].

Entre la amplia gama de membranas de separación de gases, las membranas poliméricas se han revelado como muy competitivas llegando a un punto de maduración. Sin embargo todavía no se ha conseguido la plena explotación a escala industrial de las membranas de materiales poliméricos debido a su falta de adecuación en algunos aspectos [5, 6]. Los principales desafíos son: conseguir una buena selectividad del gas sin sacrificar la buena permeabilidad y mantener el rendimiento de la separación de gases a largo plazo mediante la superación de los problemas de envejecimiento y la plastificación. Además, la industria demanda la posibilidad de uso en condiciones duras como alta temperatura. En este proyecto se van a considerar todos estos aspectos.

El transporte de gas a través de materiales poliméricos se puede describir principalmente por tres mecanismos: la difusión de Knudsen, el efecto de tamiz molecular y el mecanismo de disolución-difusión [7].

- La difusión de Knudsen, que tiene lugar en sistemas con poros grandes (diámetro $> 20 \text{ \AA}$) produce la separación de acuerdo a la ley de Graham [8, 9, 10], donde la selectividad está correlacionada con la raíz cuadrada de la razón de pesos moleculares. Por lo tanto, la selectividad entre los gases suele ser muy baja a menos que los pesos moleculares sean muy diferentes.
- El proceso de tamizado molecular es el mecanismo de transporte dominante de membranas con poros pequeños ($3\text{-}5 \text{ \AA}$) y es eficaz cuando el diámetro de poro de la membrana es del orden de los tamaños de las

moléculas de gas a separar. Este proceso es típico de las zeolitas (sólidos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas) o compuestos relacionados [11, 12], tamices moleculares de carbono TMC [13, 14, 15] (estructura de grafito obtenida por tratamiento térmico controlado de las estructuras del polímero) y los demostrados recientemente, polímeros térmicamente reordenados (TR) [16, 17]. Aunque el objetivo final de estas estructuras es difícil de conseguir - porque la condensación de gases o contaminantes en los canales puede bloquear la permeabilidad, y por lo tanto la productividad de la membrana - su elección es un factor que puede mejorar la permeabilidad y selectividad para algunos pares de gases.

- En relación con las membranas poliméricas densas, el mecanismo dominante en el proceso de separación es el de disolución-difusión y se comentará con más detalle a continuación.

El mecanismo de disolución-difusión es ampliamente usado para explicar el transporte de gases a través de membranas poliméricas densas. En base a este modelo, la permeabilidad (P) del gas a través de la membrana es el producto de la solubilidad (S) y la difusividad (D):

$$P = S D \quad (1)$$

La selectividad a una pareja de gases ($\alpha_{A/B}$) contiene la solubilidad (S_A/S_B) y la difusividad (D_A/D_B), las cuales se podrían complementar para obtener un factor de separación óptimo:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \quad (2)$$

La solubilidad del gas en membranas poliméricas depende de la condensabilidad de los gases penetrantes, de la existencia o no de interacciones entre el polímero y los gases y de la densidad de empaquetamiento de la cadena del polímero. Por ejemplo, en la separación de gas natural, la solubilidad de CO_2 es más alta que la de CH_4 debido a la diferencia significativa en la condensabilidad y la temperatura crítica de los gases ($T_{cCO_2} = 304$ K y $T_{cCH_4} = 191$ K). Por otro lado, puesto que la difusividad del gas depende principalmente del diámetro cinético (K_d) de los penetrantes, la difusividad del CO_2 se espera que sea mayor que la del CH_4 ($K_{dCO_2} = 3.3$ y $K_{dCH_4} = 3.8$). Este resultado explica la permeación preferente del CO_2 , relativo al CH_4 , para muchas membranas de polímeros vítreos.

En la década de los 90, Robeson estudió [18] los datos de permeabilidad y permselectividad para una gran cantidad de pares binarios de gases de la literatura y descubrió la existencia de un límite superior en las curvas, que indicaba la existencia de un equilibrio general entre la permeabilidad y

permselectividad. Este hecho había sido señalado por muchos autores que trabajan en este campo [19, 20]. La correlación empírica del límite superior de Robeson está representada por la siguiente ecuación:

$$\alpha_{A/B} = \ln \beta_{AB} + \lambda_{AB} \ln P_{AB} \quad (3)$$

En un estudio posterior de Freeman [21], se hizo una interpretación física más completa del límite superior obteniéndose una correlación teórica.

Los resultados indican que la pendiente de la recta límite superior sólo depende de los diámetros cinéticos de los gases A y B (K_{dA} y K_{dB}), mientras que la ordenada en el origen es función de la naturaleza de los gases penetrantes y del polímero [21]. Por lo tanto, para una pareja de gases determinada, la pendiente del límite superior se mantiene constante. Esto implica que se puede superar ese límite superior haciendo mayor hincapié en el aumento de la selectividad por solubilidad, el espaciado entre cadenas y la rigidez de la cadena. Recientemente, Robeson utilizó un conjunto de datos superior al anterior, para volver a examinar el límite superior. Como ejemplo de la fortaleza de esta correlación, a pesar de los continuos esfuerzos para desarrollar nuevos materiales de la membrana, la línea del límite superior de 2008 para CO_2/CH_4 presenta sólo pequeños cambios respecto a la de 1991 [22] (vease la siguiente Figura 1).

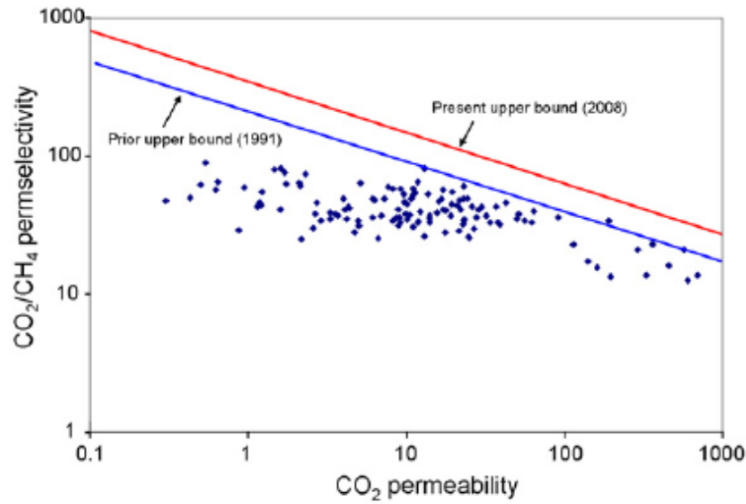


Figura 1: Curva de Robeson para la pareja de gases CO_2/CH_4 .

En conclusión, se puede decir que el simple aumento de la rigidez del polímero da como resultado una mayor selectividad, pero menor difusividad

y, por tanto, una menor permeabilidad. Así, un aumento de la rigidez debe estar acompañado de un incremento en la separación entre las cadenas para lograr tanto mayor permeabilidad como mayor selectividad [23]. Estas simples consideraciones sugieren que una rigidez de la cadena simultánea con un aumento de la separación entre las cadenas se puede utilizar para mejorar sistemáticamente la capacidad de separación hasta que dicho distanciamiento crezca lo suficiente como para que el movimiento segmental no gobierne ya la difusión del penetrante. Como se indicó anteriormente, a menos que haya una mejora significativa en la selectividad por solubilidad, este límite podría representar el punto final asintótico en el rendimiento de las membranas poliméricas, cuyas propiedades de separación son dictadas por las hipótesis y los resultados descritos anteriormente.

2. Materiales

En este trabajo vamos a realizar un estudio profundo de las propiedades de volumen libre de un material polimérico que puede encuadrarse en el grupo de las poli-orto-hidroxiamidas (POHAs). Más concretamente, se trata de una polyhidroxiamida sintetizada a partir de la 2,2'-Bis(3-amino-4-hidroxifenil) hexafluoropropano diamina conocida como APAF y del correspondiente dicloruro con 6 moléculas de fluor que puede designarse como 6Fcl, para formar la poli-orto-hidroxiamina que llamaremos POHA-6F. Este polímero, como todas las poli-orto-hidroxiamidas, puede someterse a un tratamiento térmico que induce una reordenación estructural para convertirse en un poli-beonzoxazol; en este caso en el APAF-6F-PBO. Esta re-estructuración introduce una distorsión angular en las cadenas poliméricas que se traduce en mayor rigidez y un extra de volumen libre que mejora sus prestaciones como membrana de separación de gases. En esta primera sección analizaremos la estructura interna de este polímero, así como su proceso de síntesis y el tratamiento térmico al que le hemos sometido con el fin de motivar la aparición de volumen libre en su interior. Más adelante veremos que la presencia de estas subnanométricas burbujas de aire será determinante para que las selectividades de la membrana a diferentes gases aumenten de forma considerable (específicamente, se obtienen los mejores resultados para la pareja He/CO_2).

Presentamos a continuación, en la Figura 2, la estructura de cada una de las cadenas moleculares que forman el compuesto que vamos a emplear. En la Figura 3 se muestra el proceso de reestructuración inducido térmicamente.

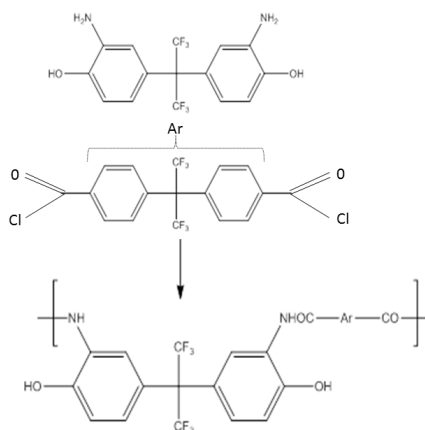


Figura 2: Síntesis de las poli-orto-hidroxiaminas. El caso de la APAF-6F es el que se muestra aquí.

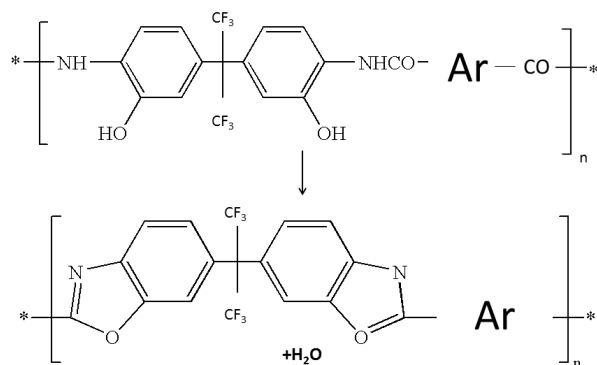


Figura 3: Cambios estructurales durante el tratamiento térmico de las POHAs para formar β -TR-PBOs.

Pues bien, el primer proceso a tener en cuenta al fabricar una membrana es el de síntesis del polímero. Dicha fase (que se ha llevado a cabo en nuestro laboratorio) puede explicarse a través de una serie de pasos, después de los cuales estaremos en condiciones de realizar medidas sobre la muestra final con el fin de caracterizar tanto su permselectividad como sus características estructurales. Enumeramos a continuación las diferentes etapas a seguir:

1. Para empezar, habrá que disolver 5 mmol de la polyhidroxiamina APAF-6F en 5 mL de DMA , o dimetilacetamida ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$). El polímero base ha sido fabricado en el laboratorio SMAP en forma de filamentos de varios milímetros de longitud (ver Figura 4). Elegimos este disolvente concreto porque la POHA APAF-6F es extraordinariamente soluble en él. Para hacer la disolución, introducimos ambos componentes en un agitador magnético. De esta manera seremos capaces de mezclar el soluto y la DMA eficientemente en unos pocos minutos.
2. Una vez que la disolución está preparada, el siguiente paso consiste en filtrarla: es decir, haremos pasar la mezcla por un dispositivo formado por un material poroso, de tal forma que el fluido final quedará libre de todo tipo de impurezas e inhomogeneidades. Recogeremos el resultado final en un nuevo frasco.
3. El producto así conseguido constituirá nuestra membrana. Por lo tanto, será preciso depositarlo sobre un cierto substrato, que consistirá o bien en una oblea de silicio o bien en una pieza de vidrio templado. Hay que reseñar que a la hora de elegir el material que va a componer esta



Figura 4: Filamentos del polímero antes de su deposición en película.

base, es muy importante tomar la decisión asegurándose de que dicho medio no refleja la luz de manera notable (esto podría llegar a falsear bastante las medidas). Cabe decir también que es recomendable tener especial cuidado al verter nuestro fluido; este es un momento crítico, ya que principalmente pueden aparecer dos inconvenientes:

- La formación de burbujas macroscópicas entre la disolución y el medio inferior.
 - El desbordamiento de la mezcla polimérica por los bordes del sustrato (que también puede ocurrir en etapas posteriores del sintetizado) en el caso de la oblea de silicio. La manera de evitar este suceso es simple: forraremos la parte externa del soporte con *capton*, un material anaranjado y resistente muy parecido a la cinta adhesiva. Es fundamental cerciorarse de que el *capton* quede bien pegado a la superficie de la base, ya que si no es así el fluido podría deslizarse bajo él.
4. El siguiente paso consiste en someter a nuestras membranas a un proceso térmico inicial a 60 °C llevado a cabo en una cámara convenientemente equipada durante 1 hora. A continuación las membranas se dejan reposar a 80 °C durante una noche. El objetivo de este tratamiento inicial es asegurar la evaporación de nuestro disolvente DMA. Además será conveniente cubrir las muestras con campanas de vidrio con forma de embudo. De esta manera, si algo de dimetilacetamida se deposita en las paredes, las gotas condensadas se deslizarán por la superficie y caerán fuera del material bajo estudio. Después mantenemos las membranas a 100 °C en una atmósfera de N_2 durante 1 hora y posteriormente las dejamos a 180 °C durante una noche en la misma estufa. Cuando finalice esta etapa, podremos afirmar que la fabricación de las membranas se ha completado, pues todo lo que queda sobre el sustrato es la película polimérica ya que el punto de ebullición de la DMA está en 165.1 °C. La Figura 5 muestra las cuatro primeras piezas

que preparamos, en el interior de la cámara donde se realizó este protocolo de procesamiento térmico. Todo el proceso térmico descrito sirve para motivar la aparición de volumen libre no relajado en el seno del polímero. La formación de estas diminutas burbujas tiene una importancia trascendental a la hora de evaluar la mejora en las propiedades de la membrana, y de hecho constituirá la principal vía de estudio de este trabajo.

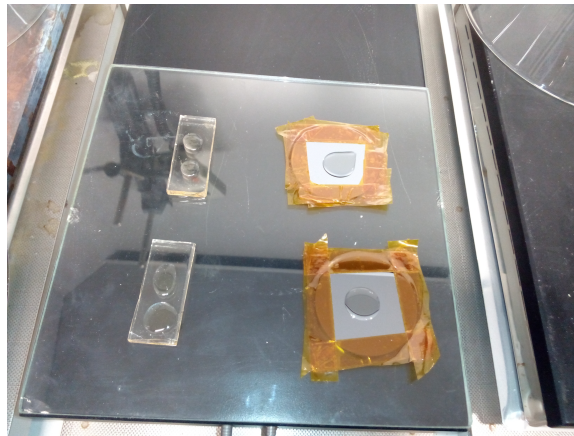


Figura 5: Películas depositadas sobre silicio y vidrio templado preparadas para ser sometidas al tratamiento inicial

5. Finalmente, una vez transcurrido este intervalo de tiempo, procederemos a calentar las muestras en el interior del pirolizador hasta la temperatura elegida (200°C , 290°C , 350°C o 375°C). El protocolo seguido en este segundo tratamiento térmico consiste en la aplicación de diversas rampas de temperatura de acuerdo con la Figura 6.

Este último tratamiento tiene como objetivo inducir una transición en el material según la cual la fracción de volumen libre aumenta considerablemente. La consecuencia directa es que las cadenas poliméricas se abomban para dar cabida a las crecientes zonas de aire. Es oportuno hablar ahora del pirolizador, que no es más que un horno en el que se pueden alcanzar temperaturas extraordinariamente altas. Está compuesto por dos cilindros concéntricos, en cuyo interior se formará una atmósfera libre de oxígeno (típicamente de nitrógeno) con el fin de evitar todo tipo de oxidaciones. Situaremos cada una de las membranas entre dos placas metálicas, siempre en el punto medio dentro del cilindro interno.

A raíz de lo comentado en este último punto hemos de darnos cuenta de que la elección de los substratos no ha sido arbitraria: los soportes han de estar compuestos por medios que no sufran ningún cambio de

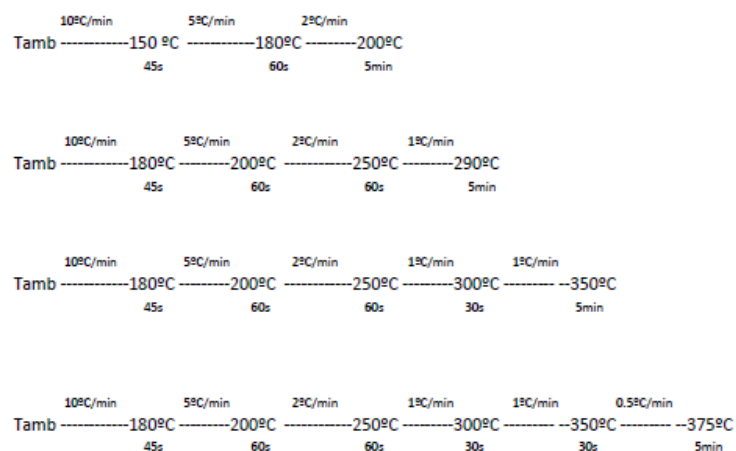


Figura 6: Rampas de tratamiento térmico.

fase ni transición significativa en el amplio rango de temperaturas que hemos barrido durante todos los pasos descritos. Damos por concluido este párrafo adjuntando una foto del dispositivo empleado durante la quinta etapa del sintetizado:

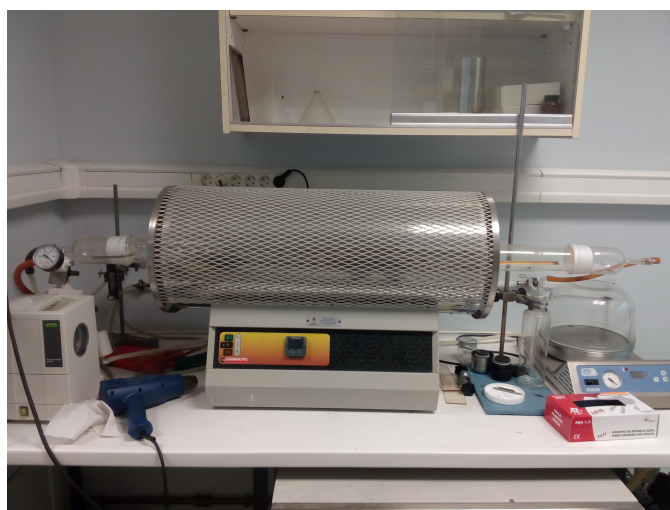


Figura 7: Aparato pirolizador donde se han calentado las muestras a 375 °C

6. Las membranas estarán listas para medir sobre ellas una vez que se hayan enfriado a temperatura ambiente durante el tiempo necesario.

La reordenación térmica y la transformación en polibenzoxazol se ha confirmado mediante FTIR, TGA y RMN. La transformación tiene lugar entre 290 y 350 °C.

3. Permselectividad

Para realizar las medidas de permeabilidad se utilizó un sistema basado en el método barométrico o de volumen constante [24]. En la Figura 8 se puede ver un esquema del sistema empleado para las medidas llevadas a cabo. El sistema consta de un dispositivo con doble cámara de presión: una zona de alta y otra de baja presión respectivamente, y una celda de permeación Millipore® cuya área efectiva es de 2.2 cm^2 , donde se introduce la membrana que va a ser sometida a las medidas de permeabilidad.

Existen también dos detectores que registran: el cambio de presión en la zona de bajas presiones al pasar el gas a través de la membrana (medidor de baja presión, mbar) y la presión en la zona de alimentación, que debe de ser constante durante toda la medida (medidor de alta presión, bar). Además, todo el sistema se encuentra encerrado en un espacio que cuenta con ventilación forzada y un sistema calefactor, lo que permite mantener la temperatura constante. Las condiciones de trabajo fueron: temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión de alimentación de 3 bar.

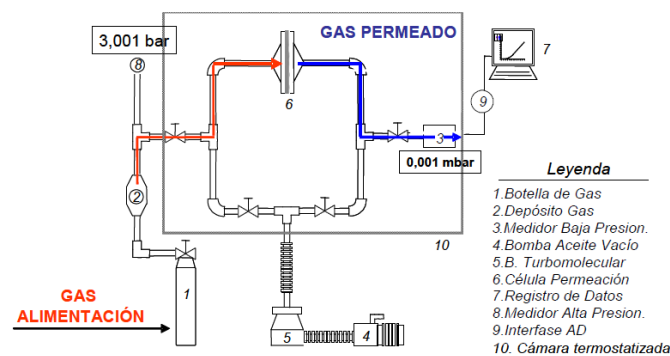


Figura 8: Esquema de un permeador.

Las medidas de separación de gases de las membranas preparadas se llevaron a cabo en muestras previamente separadas del sustrato y cortadas en forma circular, con un diámetro de 2.4 cm y con espesores estimados de unos $100 \mu\text{m}$. El orden de medida de los gases utilizados fue: helio, oxígeno, nitrógeno, metano y dióxido de carbono. Las purezas de estos gases eran mayores del 99.5% para el O_2 y CH_4 , y superiores al 99.9% para el resto.

Los datos que proporciona esta técnica son similares a los que se muestran en la Figura 9. En este tipo de gráficas se representa la evolución de la presión del gas permeado frente al tiempo. Se puede observar que en estos gráficos existe un primer tramo que presenta una ligera curvatura, en el cual las moléculas de gas comienzan a penetrar en la membrana y a difundir a través de ella, hasta alcanzar un estado estacionario, que sería el segundo tramo

de la gráfica, donde la relación entre la presión en la zona de permeado y el tiempo de medida es lineal.

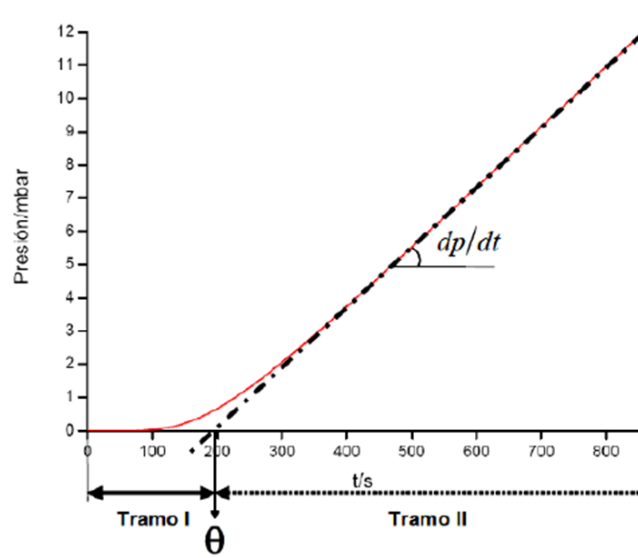


Figura 9: Metodología del "time lag"

A partir de estas gráficas y mediante la siguiente ecuación:

$$P = \frac{273.15}{76} \times \left(\frac{lV}{\pi r^2 T p_0} \right) \times \left(\frac{dp}{dt} \right) \times 10^{10} \quad (4)$$

donde V es el volumen de la cámara de baja presión, expresado en cm^3 , l es el espesor de la membrana en cm , πr^2 es la superficie de la membrana en cm^2 , T la temperatura de trabajo en K , p_0 es la presión en la zona de alta en $mbar$ y dp/dt representa la pendiente de la recta en $mbar/s$. Los factores incluidos referencian los resultados a condiciones estándar de presión y temperatura, es decir 76 $cmHg$ y 273.15 K . El análisis dimensional de la ecuación indica que la permeabilidad P tiene como unidades $10^{-10} \times cm^3 \Delta(STP) / cmHg \times cm \times cm^2 \times s$, denominadas unidades Barrer.

El punto de corte de la extrapolación del tramo recto de la gráfica mostrada en la Figura 9 con el eje de abscisas nos da el tiempo de retardo o *time lag* (θ), que es el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, transcurrido el cual la difusión del gas a través de la membrana es constante. A partir de este tiempo puede determinarse el coeficiente de difusión, D , mediante la siguiente ecuación:

$$D = \frac{1}{6 \theta} \quad (5)$$

El denominador de la Ecuación 5, 6θ , también es el tiempo que se debe esperar entre medida y medida con el fin de asegurarse de que el material vuelve a alcanzar la situación inicial de equilibrio; es decir, aquella en la que se ha eliminado todo el gas de la membrana. El coeficiente de solubilidad se determinó indirectamente mediante la razón entre la permeabilidad y el coeficiente de difusión.

Los resultados así obtenidos para permeabilidades y selectividades se muestran en la Figura 10 para algunos pares de gases en gráficas doble logarítmicas mostrando la selectividad en función de la permeabilidad del gas más permeable en el par (gráficas de Robeson).

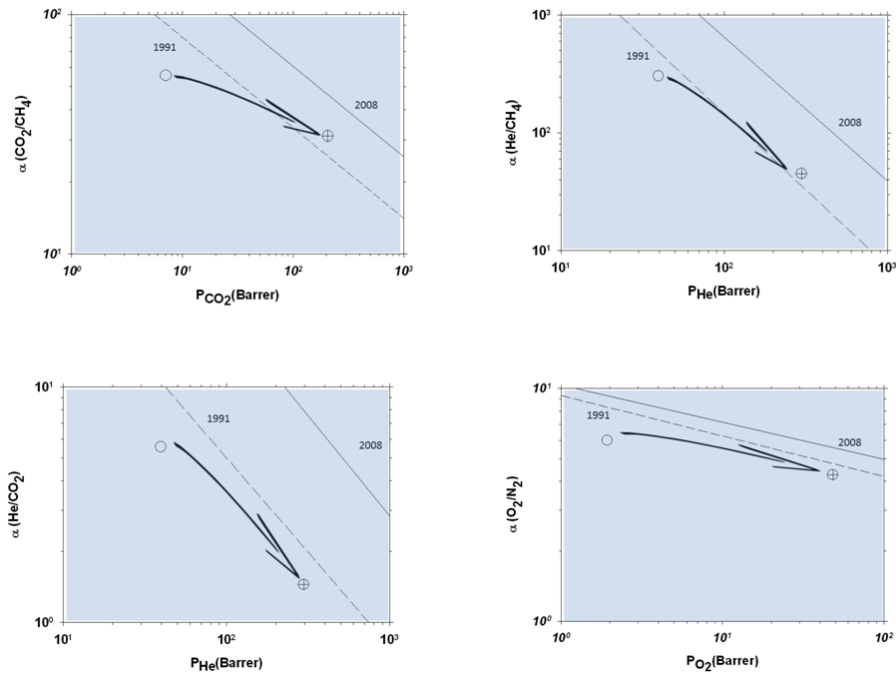


Figura 10: Representación de Robeson (selectividad frente a permeabilidad) para diferentes pares de gases.

Se observa que la permeabilidad crece en todos los casos con sólo una pequeña disminución de la selectividad.

4. Densitometría



Figura 11: Balanza con kit de densidades

La densidad, ρ , de las películas de membrana puede medirse con una balanza con un dispositivo de inmersión basado en el principio de Arquímedes. En nuestro caso eso se hizo con una balanza Sartorius [®] con el kit de densidades, como:

$$\rho = \rho_0 \frac{W_{air}}{W_{air} - W_{liq}} \quad (6)$$

W_{air} y W_{liq} son los pesos de la película en aire y en el líquido auxiliar, en este caso iso-octano, y ρ_0 es la densidad del líquido auxiliar. La fracción de volumen libre FFV es:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} = \frac{V - 1.3V_w}{V} \quad (7)$$

donde V es el volumen específico, $V = 1/\rho$, del polímero a la temperatura de tratamiento en cuestión y V_0 es el volumen específico a 0 K estimado como 1.3 veces el volumen de Van der Waals, V_w . Por tanto la fracción de volumen libre puede ser estimada a partir de medidas de la densidad y el cálculo del volumen de Van der Waals ya sea por la teoría de contribución de grupos de Bondi o mediante un software de química computacional adecuado. Aquí este último procedimiento es el que se ha seguido con el paquete informático Material Studio Suite [25]. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 12.

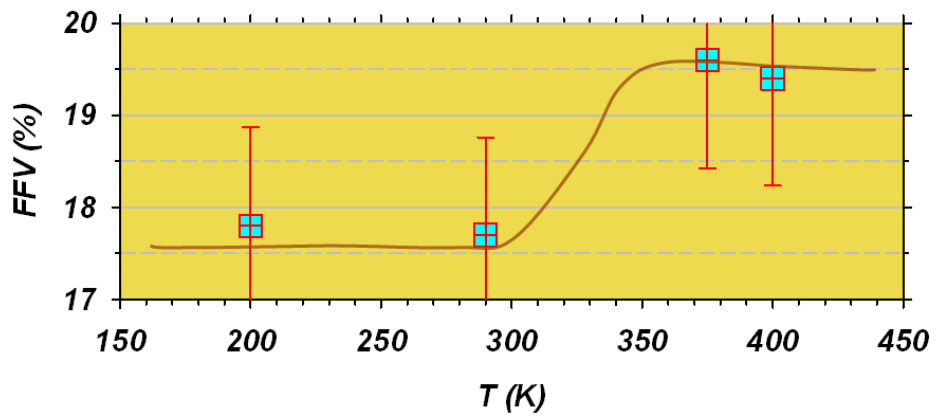


Figura 12: FFV medido mediante densitometría en función de la temperatura de tratamiento.

Se observa claramente que el rango de error es grande pero, sin embargo, parece claro que hay un aumento de fracción de volumen libre coincidente con la reordenación térmica.

5. Microscopía de fuerza atómica

En la actualidad existe un gran abanico de técnicas experimentales para el estudio de la estructura superficial de membranas, y más concretamente, para la determinación del parámetro de la rugosidad. En concreto, el desarrollo de métodos microscópicos ha sido fundamental para posibilitar múltiples avances en este campo: hablamos principalmente de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la microscopía de efecto túnel (STM) [26, 27]. Cabe decir que todas estas técnicas arrojan resultados particularmente satisfactorios a la hora de analizar membranas con poros del orden de los nanómetros.

De entre todas las microscopías mencionadas, la de AFM es una técnica relativamente reciente. Principalmente, gracias a ella vamos a ser capaces de obtener imágenes topográficas de la superficie de la membrana. Para ello, se realiza un barrido deslizando una punta cónica afilada sobre la muestra (la cual tiene un radio de curvatura inferior a los 10 nm y puede detectar interacciones extraordinariamente pequeñas), sin necesidad de someter a la pieza a un proceso de preparación previo. Otra de las ventajas de la microscopía de fuerza atómica es que esta técnica permite la caracterización de materiales no conductores, al contrario que la microscopía de efecto túnel. Además, dado que su resolución es próxima a la escala atómica, nos permitirá discernir entidades del orden de los Amstrongs, tanto si el ambiente de medida es húmedo o seco.

En nuestro caso, como ya se ha mencionado anteriormente, emplearemos la técnica AFM para determinar la rugosidad de cada una de las muestras poliméricas sintetizadas. Conocido este parámetro, seremos capaces de fijar el espesor de la capa más externa en el modelo óptico que describiremos en apartados posteriores. Sin embargo el valor de Ru depende del tamaño del área escaneada, por lo que nunca se suele tratar esta cantidad en términos absolutos. Es más habitual calcular la rugosidad empleando su valor medio o la dispersión cuadrática media en una región determinada de la superficie. Ambos números serán proporcionados por el *software* asociado al microscopio una vez que la muestra en cuestión haya sido analizada. Aunque en este caso no nos interesa medirlos, cabe mencionar que existen otros parámetros complementarios, la oblicuidad y la curtosis, que describen respectivamente la asimetría de picos de la distribución de alturas y la planicie de la superficie.

Las medidas pertinentes han sido realizadas con un microscopio de barrido *Nanoscope Multimode IIIa* distribuido por la empresa *Digital Instruments* (Veeco Metrology Inc., Santa Barbara, CA), y que podemos ver en la Figura 13. Este dispositivo cuenta con dos escáneres diferentes:

- El escáner J, que cuenta con un rango lateral máximo de $115\ \mu\text{m}$ en el plano (x,y), así como un rango vertical máximo de $5,5\ \mu\text{m}$ en el eje z.

Lo utilizaremos para capturar las imágenes más grandes.

- El escáner E, más apropiado para analizar áreas pequeñas con precisión (los rangos horizontales y verticales son de 10 y 2,5 μm respectivamente).

Nuestra experiencia ha consistido en escanear tres regiones de las superficies de las membranas tratadas a 290 y 375 °C, de diferentes tamaños: 10 x 10 μm , 1 x 1 μm y 500 x 500 nm . A medida que el área estudiada se hace más pequeña el valor obtenido para la rugosidad resulta ser más fiable, pues las imágenes obtenidas de esta manera presentan una resolución óptima. De hecho, si siguiéramos reduciendo el tamaño del escáner, observaríamos un proceso de convergencia hacia un valor fijo de Ru próximo al registrado para la captura de 500 x 500 nm . Por otro lado, las zonas escaneadas de mayor tamaño nos facilitan peor información, puesto que en las instantáneas correspondientes se pueden apreciar imperfecciones en las superficies de las membranas y huellas de contaminación en el material.

Si seguimos hablando de la resolución, hemos de diferenciar entre la contribución horizontal y la vertical. En el caso de la escala x - y, la resolución disminuye a medida que el área escaneada es mayor, ya que el tamaño de los detalles detectables resulta ser $\frac{L}{512}$ (donde L es la longitud de cada uno de los lados del cuadrado seleccionado). En cuanto a la resolución del eje z, que nos permite obtener la distribución de alturas en la muestra, el rango correspondiente ha sido convenientemente reducido dependiendo del valor esperado de la rugosidad (que en nuestro caso es de unos pocos nanómetros).

Llegados a este punto, ya estamos en condiciones de preparar las muestras con el fin de caracterizarlas mediante microscopía de fuerza atómica. Para ello, tendremos que separar cuidadosamente la lámina polimérica del sustrato con unas pinzas. Acto seguido, recortaremos el filme hasta quedarnos con una pieza que tenga las dimensiones adecuadas, y la pegaremos sobre una pequeña placa redonda con cinta adhesiva. Dicha placa metálica se colocará bajo la punta del AFM, de tal forma que ésta pueda analizar el material que nos interesa. Durante el transcurso de la medida, un haz láser incide sobre la parte superior del *tip*, con lo que la luz se refleja hasta llegar a un foto-diodo cuya ventana se divide en una cuadrícula. Así, dependiendo del punto donde se registre el impacto del láser, sabremos donde se encontraba la punta y seremos capaces de reunir suficientes datos como para reproducir la topografía de la muestra. Sólo nos queda por saber cómo configuraremos el funcionamiento del microscopio, para lo cual existen varias opciones.

Actualmente, existen tres modos de operación bien diferenciados a la hora de medir con la técnica AFM. Los enumeramos a continuación, explicando en cada caso las características más relevantes:

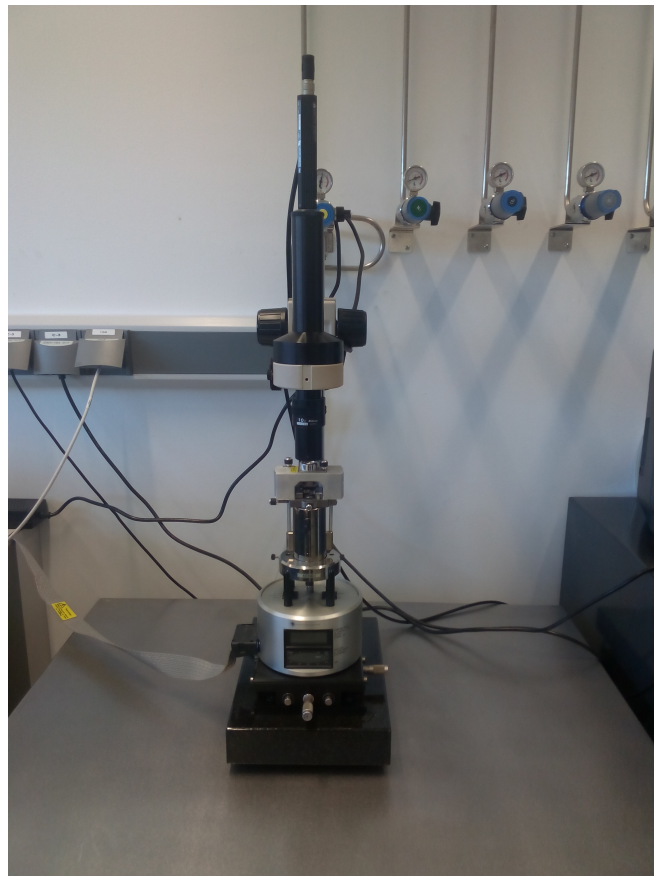


Figura 13: Microscopio de fuerza atómica utilizado para medir rugosidades

1. **Contact mode:** En este modo de operación, como su nombre indica, la punta permanece en contacto con la superficie de la muestra. La topografía de la pieza bajo estudio se obtendrá, por tanto, sin más que registrar las sucesivas deflexiones del brazo mecánico que sujeta a la punta. La principal ventaja de este método es que permite un incremento de la velocidad de escaneo, que reduce el ruido y que mejora ostensiblemente la resolución. Los argumentos en contra de su uso son que la punta puede llegar a dañar el material y que sólo es recomendable emplearlo para medios relativamente planos (nótese que de no ser así las fuerzas de fricción podrían llegar a falsear las lecturas drásticamente).
2. **Non - contact mode:** Si seleccionamos esta opción, la filosofía de medida será idéntica a la descrita para el modo anterior. Sin embargo, en este caso la punta del microscopio se mantiene alejada del medio a caracterizar. Evidentemente, esta separación no será excesiva, ya que en caso contrario las fuerzas de Van Der Waals existentes entre el *tip* y

los átomos del polímero no serían lo suficientemente intensas como para poder llevar las medidas a cabo. Por esta y otras razones, el modo de no contacto es típicamente el menos utilizado en microscopía de fuerza atómica.

Para acabar de comprender adecuadamente estos dos modos de trabajo, es adecuado introducir la figura 14 que representa el potencial de interacción intermolecular en función de la distancia atómica. Tenemos que el modo contacto opera en la región donde las fuerzas entre la punta y la superficie son repulsivas (antes del mínimo que señala la distancia de enlace), mientras que para el modo de no contacto la separación ha crecido y nos encontramos ahora en la zona de fuerzas atractivas (después del mínimo).

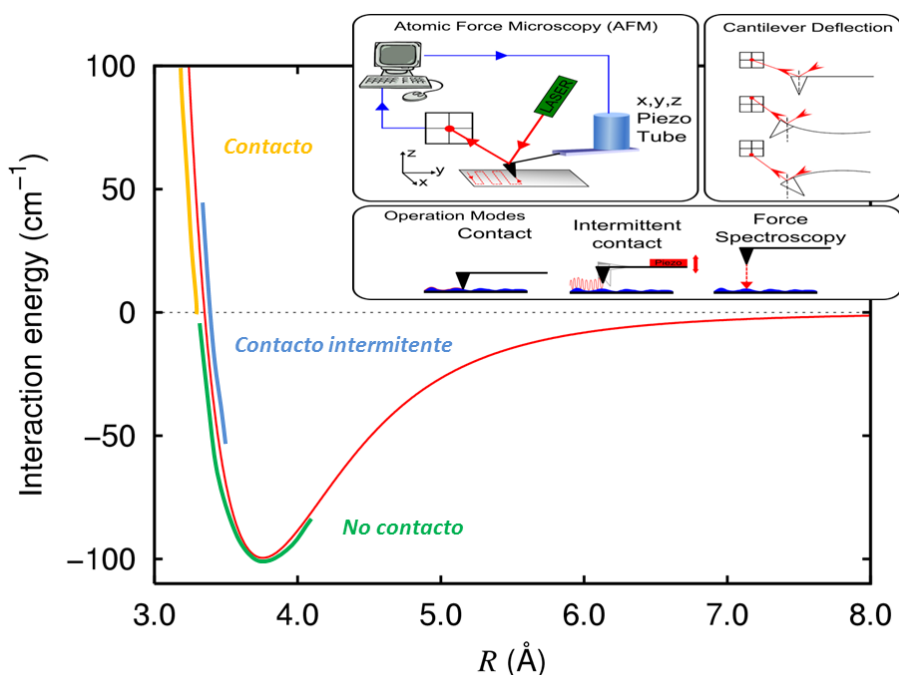


Figura 14: Curva que representa la fuerza intermolecular con respecto a la distancia

3. **Tapping mode:** Ésta ha sido la configuración seleccionada para tomar las lecturas de la rugosidad, ya que proporciona mejores imágenes que las dos opciones anteriores. También llamado *modo intermitente*, esta manera de medir se caracteriza porque hacemos oscilar la punta del microscopio y su soporte a una frecuencia próxima a la frecuencia de resonancia del sistema. En este caso no registramos la deflexión de la palanca, sino la dispersión cuadrática media de la amplitud de osci-

lación una vez que se ha llegado a la situación de resonancia gracias a la acción de un piezoeléctrico. La determinación de la topografía de la superficie se hará corrigiendo la posición de la punta en el eje z cada vez que se detecte que la muestra está lo suficientemente próxima.

Con este método podemos detectar el desplazamiento en la fase que tiene lugar una vez se llega a la resonancia. La información extraída de este fenómeno puede tratarse para dar lugar a las denominadas *imágenes de contraste de fase*, en las cuales los dominios con distintas propiedades viscoelásticas pueden ser fácilmente diferenciados. En cualquier caso, y para concluir, diremos que el *tapping mode* constituye una técnica especialmente útil ya que limita la posibilidad de dañar tanto la punta como la muestra (nótese que ahora no existe ningún tipo de contacto entre ellas).

Cabe destacar que todas las medidas efectuadas han tenido lugar en condiciones de atmósfera abierta y en modo repulsivo. De hecho, las circunstancias son tales que la punta siempre penetra la denominada *capa de condensación* (que da cuenta de la humedad y contaminación presentes en el ambiente), ya que la fuerza requerida ha sido convenientemente ajustada para vencer las tensiones capilares que caracterizan a esta capa.

Si seguimos comentando los parámetros relacionados con la medida de la rugosidad, hay que destacar que el modo intermitente se ha ejecutado utilizando sondas *Olympus TM* cuya constante elástica es de $40 \frac{N}{m}$. Por otro lado, la frecuencia de muestreo se ha determinado mediante sintonización automática junto con la amplitud de señal, siendo los resultados arrojados por el *software* de 350 kHz y 2 V respectivamente. Además, la velocidad de la punta se fijó de acuerdo a la rugosidad esperada de la membrana y del tamaño de la imagen deseada. Finalmente es preciso señalar que el estado de la punta ha sido testado antes y después de cada experiencia (sin que variaciones significativas hayan sido detectadas), y que dicha prueba se ha hecho midiendo sobre las muestras de calibración estándar recomendadas.

Para cada una de las membranas hemos prestado atención a regiones libres de imperfecciones y posteriormente se han adquirido seis imágenes (tres topográficas y tres de contraste de fase). La totalidad de las capturas se caracterizan por tener 512 puntos por línea de escaneo y por estar compuestas por 512 líneas. Además, las fotos de $1 \times 1 \mu\text{m}$ y $500 \times 500 \text{ nm}$ han sido analizadas empleando el comando *Spectrum 2D*, el cual modifica las instantáneas aplicando sobre ellas una Transformada de Fourier rápida en dos dimensiones. De esta manera conseguimos eliminar algunas frecuencias específicas, lo que suprime el ruido eléctrico y otras vibraciones parásitas que afectan sobre todo a las imágenes de alta resolución.

Atendamos finalmente al análisis cuantitativo que se ha realizado de la rugosidad de las membranas mediante las funciones del *software Nanoscope*.

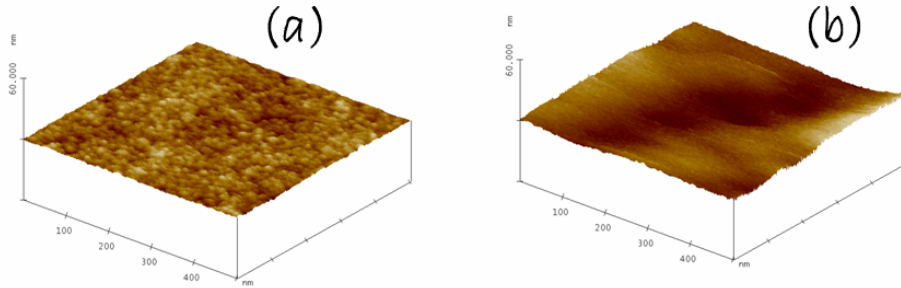


Figura 15: Imágenes 3D topográficas de las membranas tratadas a 290 °C (a) y a 375 °C (b)

Mediante un análisis estadístico, se tiene que el valor RMS de la dispersión cuadrática media de Ru en el interior de las regiones seleccionadas viene dado por la siguiente expresión:

$$S_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_t} (z_i - \bar{z})^2}{N_t}} \quad (8)$$

Donde \bar{z} es el valor medio de las alturas de la superficie en el área bajo estudio, es decir:

$$\bar{z} = \frac{\sum_{i=1}^{N_t} z_i}{N_t} \quad (9)$$

Además, tanto en la Ecuación 8 como en la 9 se ha denotado por z_i a la desviación en altura del punto (x_i, y_i) con respecto a la media, y por N_t al número total de puntos, o datos, en la superficie donde se registran cada uno de los z_i . A modo de apunte final, llamamos la atención sobre el hecho de que se escribe $N_t = m N_1$ (siendo m el número de líneas que componen la imagen y N_1 el número de puntos por línea).

Las medidas de Ru han sido proporcionadas directamente por el *software* asociado al dispositivo AFM, y hay que señalar que en algunos casos se ha creído conveniente efectuar una Transformada de Fourier para eliminar frecuencias parásitas (lo indicaremos mediante las siglas inglesas *FFT*). Por regla general, como podemos comprobar a la vista de los resultados de S_q (dispersión cuadrática media de la rugosidad) que se exponen bajo estas líneas, todas las membranas fabricadas han resultado tener superficies bastante planas y uniformes, con pocas imperfecciones.

Cabe decir que las medidas de la rugosidad promedio, también efectuadas, no se adjuntan en la Tabla 1 al considerarse más importantes los valores de S_q . Además, podemos ver que para cada membrana se han tomado tres

MUESTRAS	TAMAÑO DEL ESCÁNER		
	10 μm	1 μm	500 nm
Silicio 375 °C	1,531 nm	0,298 nm	0,366 nm <i>FFT</i> \rightarrow 0,267 nm
Silicio 290 °C	43,856 nm	5,364 nm	1,321 nm <i>FFT</i> \rightarrow 1,269 nm
Vidrio 375 °C	1,865 nm	0,326 nm	0,752 nm <i>FFT</i> \rightarrow 0,349 nm
Vidrio 290 °C	31,323 nm	0,547 nm	0,584 nm <i>FFT</i> \rightarrow 0,267 nm

Cuadro 1: Dispersiones cuadráticas medias de las rugosidades de las membranas fabricadas

lecturas; sin embargo, la más significativa en todos los casos resulta ser la que se ha llevado a cabo con el tamaño de escáner más pequeño. Es por ello que resaltamos las rugosidades de la última columna, que serán las que finalmente introduzcamos en el modelo (ver apartado 6.3).

Analizaremos seguidamente los resultados obtenidos (que están dentro del rango de valores esperado), argumentando razonadamente a qué se debe el cambio de la rugosidad con la temperatura. Nuestra explicación cambiará dependiendo del sustrato en el que se apoye la lámina de APAF - 6F:

- **Silicio:** En el caso de que la membrana se deposite sobre la oblea de *Si*, observamos que el calentamiento de la muestra tiene como consecuencia directa una clara disminución de la rugosidad. Esto es justamente lo esperado. El cambio en la estructura interna, con aumento del volumen libre del medio, no tiene un claro reflejo en la superficie, como hemos podido comprobar.
- **Vidrio templado:** Sin embargo, en las membranas fabricadas sobre vidrio templado apenas si se aprecia una variación de la rugosidad con la temperatura. De hecho, el valor calculado para 375 °C es ligeramente superior al registrado para 290 °C. Explicaremos esta discrepancia apelando a la notable intensidad de las fuerzas de adhesión del polímero al soporte, que en este caso puede llegar a predominar en lo que se refiere a la rugosidad superficial.

Si atendemos a lo comentado en los párrafos superiores, lo más conveniente parece trabajar sólo con los datos relacionados con las membranas sintetizadas sobre silicio. Y es que a la hora de someter las muestras al análisis elipsométrico, se obtuvieron resultados muy pobres y poco convincentes en el caso de que el sustrato fuera de vidrio templado. Los problemas que presenta este material están relacionados con su gran espesor y con el hecho de que produce reflexiones múltiples de la luz.

Se observa que la rugosidad disminuye fuertemente como consecuencia de la reordenación estructural térmica, lo cual puede atribuirse a un aplanamiento por fusión de la microestructura superficial.

6. Elipsometría

En esta sección del trabajo se analizarán exhaustivamente los elementos básicos en nuestro estudio de los materiales poliméricos, presentados anteriormente, mediante técnicas elipsométricas. Gracias a ellas, seremos capaces de determinar la evolución en el dominio de la frecuencia de la gran mayoría de los parámetros ópticos y eléctricos que caracterizan a cualquier medio material (entre los cuales destacan la permitividad ϵ y el índice de refracción n). Además, en última instancia, estas herramientas nos permitirán estimar el dato que realmente nos interesa: el volumen libre contenido en las membranas de APAF-6F como consecuencia de la reordenación térmica de sus cadenas. Veamos cuáles son los pasos que daremos:

- **Dispositivos experimentales:** Explicaremos en profundidad qué es un elipsómetro: las partes físicas que lo constituyen, los pasos que hay que seguir para que opere correctamente, el fundamento teórico en el que se basa y la forma de calibrarlo, entre otros aspectos. A continuación emplearemos dos procedimientos de análisis elipsométrico:
- **Refractometría:** Estudiaremos qué se puede obtener respecto de los cambios de volumen libre del estudio comparativo de los espectros de índice de refracción.
- **Modelo teórico:** Con el fin de analizar la respuesta de nuestros polímeros ante el campo electromagnético aplicado, contrastaremos los resultados experimentales obtenidos con las predicciones de diversos modelos. Además, el *software* del que disponemos nos permite aplicar las directrices impuestas por el modelo al hipotético caso en el que nuestro material estuviera compuesto por sucesivas capas de diferentes características (lo cual sabemos que se acerca con bastante exactitud a la realidad).

Pues bien, una vez vista esta introducción, dedicamos a continuación un apartado a cada uno de los tres elementos fundamentales mencionados.

6.1. La elipsometría multiángulo

La espectroscopía elipsométrica es una técnica de medida óptica que caracteriza la reflexión o transmisión de la luz proveniente de muestras de diversa índole que se han interpuesto en su camino. En concreto, su característica más importante es que da cuenta del cambio en la polarización de la radiación por el mero hecho de haber sufrido uno de estos dos fenómenos (en nuestro caso, nos limitaremos a estudiar el de reflexión). Como bien es sabido, la luz está compuesta por un campo electromagnético en el que los vectores \vec{E} y \vec{B} vibran perpendicularmente entre sí en todo momento. Diremos que la luz se encuentra en un determinado estado de polarización de acuerdo a la trayectoria que rige la evolución temporal de las mencionadas oscilaciones: así, es posible clasificar la radiación electromagnética en: linealmente, circularmente o elípticamente polarizada. En la Figura 16 se muestran estas formas de polarización.

No es complicado intuir que nuestra técnica de trabajo recibe el nombre de “elipsometría” debido al hecho de que la luz polarizada pasa normalmente a ser elíptica tras sufrir una reflexión. En concreto, hay dos parámetros característicos de la radiación reflejada que van a aportar información relevante a nuestro estudio: éstos son Ψ , el *ratio* de amplitud, y Δ , la diferencia de fase entre las ondas polarizadas longitudinal s, y transversalmente, p, (respecto al plano de incidencia) que interfieren para dar lugar al campo electromagnético. La reflectancia compleja es el cociente de las amplitudes de las ondas s y p y se puede escribir como:

$$\bar{\rho} = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = \bar{\rho}_r - i\bar{\rho}_i \quad (10)$$

Pues bien, gracias a su vinculación con la herramienta de *software DeltaPsi2*, el elipsómetro será capaz de medir los espectros (Ψ, Δ) cambiando paulatinamente la longitud de onda de la luz incidente sobre el material. Y no sólo eso: también nos proporcionará las relaciones de dispersión del polímero en cuestión, es decir, la representación gráfica de la permitividad compleja:

$$\epsilon = \epsilon_r - i\epsilon_i = |\epsilon| e^{i\delta} \quad (11)$$

frente a la longitud de onda. La permitividad se puede obtener a partir de Δ y ψ considerando la ecuación de Fresnel [28] (págs. 36 y 190) mediante:

$$\bar{\rho} = \frac{\sin^2 \theta_i - \cos [\epsilon_t/\epsilon_i - \sin^2 \theta_i]^{1/2}}{\sin^2 \theta_i + \cos [\epsilon_t/\epsilon_i - \sin^2 \theta_i]^{1/2}} \quad (12)$$

en términos del ángulo de incidencia θ_i y siendo ϵ_i y ϵ_t las permitividades en el medio del haz incidente y en el medio del haz reflejado, respectivamente.

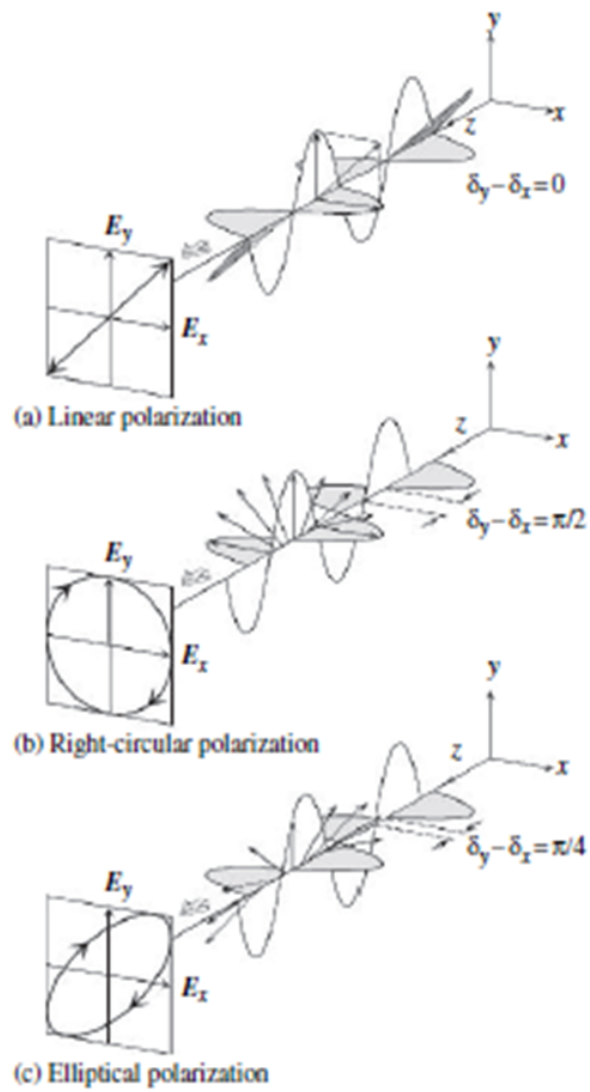


Figura 16: Tipos de polarización de la radiación electromagnética.

Si $\epsilon_i = 1$ y $\epsilon_t \equiv \epsilon$, ésta se puede despejar para dar:

$$\epsilon = \sin^2 \theta_i \left[1 + \tan^2 \theta_i \left(\frac{1 - \bar{\rho}}{1 + \bar{\rho}} \right)^2 \right] \quad (13)$$

La relación de dispersión dada por las Ecuaciones (10), (11) y (13) consta de:

- La relación de ϵ_r con λ , que se corresponde con la energía almacenada por el medio, con la frecuencia o la longitud de onda.
- La relación de ϵ_i con λ , que se corresponde con la disipación o pérdida de energía en el medio.

Por supuesto, estas relaciones son de gran utilidad a la hora de determinar la respuesta del material ante un campo electromagnético de frecuencia variable.

En la Figura 17 se muestra un esquema de las diferentes posibles pérdidas y almacenamientos de energía en un material dieléctrico junto con las correspondientes permitividades real e imaginaria. Procedemos a analizar a continuación las dos curvas, para lo que debemos tener en cuenta que la permitividad es una magnitud que denota la facilidad con la que se polariza un cierto medio material. Por lo tanto, las diferentes zonas del gráfico estarán delimitadas por el rango de frecuencias en el cual actúa cada uno de los mecanismos de polarizabilidad, a saber:

- **Polarizabilidad interfacial:** Está asociada a las acumulaciones locales de carga libre en torno a las imperfecciones (vacantes, intersticios, impurezas, etc.) que pueda presentar la estructura del material polimérico bajo estudio. La acción de un campo eléctrico externo puede inducir este tipo de concentraciones de carga, dando lugar a un momento dipolar neto en el seno del medio (lo que se traduce en la aparición de una cierta polarización a nivel macroscópico). Este mecanismo sólo contribuye considerablemente a la relación de dispersión a frecuencias bajas, mucho menores que las de la radiación óptica.
- **Polarizabilidad por orientación:** Este fenómeno da cuenta del efecto orientador que tiene la aplicación de un campo eléctrico externo en las moléculas de un medio polar. Dichas entidades pueden entenderse como sucesivos dipolos que, en conjunto, forman la materia. En ausencia de cualquier tipo de perturbación (excluyendo el caso de los ferroelectricos, donde aparece un alineamiento espontáneo) dichos dipolos se orientan al azar, de tal forma que el promedio del momento dipolar del sistema es nulo. Sin embargo esto va a cambiar al irradiar el material, ya que la situación de mínima energía para un dipolo inmerso en un

campo eléctrico se encuentra cuando \vec{p} se posiciona paralelamente a \vec{E} . De esta manera se favorece una dirección determinada del espacio, y se dice que se ha polarizado el medio. Finalmente, cabe indicar que al proceso descrito se opondrá activamente la agitación térmica (este mecanismo depende inversamente de la temperatura), y que, al igual que la polarizabilidad interfacial, no es capaz de seguir campos alternos de altas frecuencias.

- **Polarizabilidad iónica:** Aparece debido al movimiento en diferentes direcciones de iones de signos contrarios al verse influenciados por un cierto campo eléctrico. Este fenómeno, que evidentemente sólo se va a observar en medios iónicos, es el responsable de que aparezca un momento dipolar en determinadas moléculas como consecuencia de la variación de su distancia de enlace o del ángulo que forman los átomos que la componen entre sí. Al contrario que los mecanismos descritos anteriormente, la polarizabilidad iónica no depende de la temperatura y es capaz de responder a frecuencias de hasta 10^{12} Hz .
- **Polarizabilidad electrónica:** Tiene lugar debido al desplazamiento relativo en sentidos contrarios del núcleo y la nube electrónica de los átomos que componen la materia cuando éstos sienten una fuerza del tipo $\vec{F} = q \vec{E}_{ext}$. Como consecuencia, se inducirá un momento dipolar, \vec{p}_{ind} , incluso en materiales que no presentaran previamente (debido a la simetría de su estructura microscópica) un \vec{p} permanente. Y es que debido a su naturaleza, el mecanismo de polarizabilidad electrónica aparece en todos los medios, sin excepción. Su interés radica en que se trata del único proceso que “sobrevive” cuando la frecuencia de oscilación del campo eléctrico aplicado es del orden de 10^{15} Hz (por lo que nos estamos refiriendo a la radiación encuadrada dentro del espectro visible). En otras palabras, el tiempo de respuesta de los electrones ante la perturbación ocasionada por el \vec{E}_{ext} de la luz visible es sumamente corto.

Con esta información ya estamos en condiciones de explicar la forma funcional de las relaciones de dispersión real y compleja que observamos en la figura de la próxima página:

1. *PARTE REAL*, ϵ_r : Lo primero que observamos al analizar la curva roja es que cada vez que uno de los mecanismos deja de aportar su contribución a la permitividad, ϵ_r experimenta un descenso. Esto tiene sentido, puesto que a medida que la frecuencia aumenta los diferentes fenómenos dejan de ser capaces de “seguir” al campo eléctrico, hasta que finalmente la única posibilidad de polarización es a través del desplazamiento de los electrones: la permitividad cae a medida que se van anulando las distintas vías, plasmando el hecho de que es más fácil inducir un momento dipolar neto en un medio si la frecuencia del

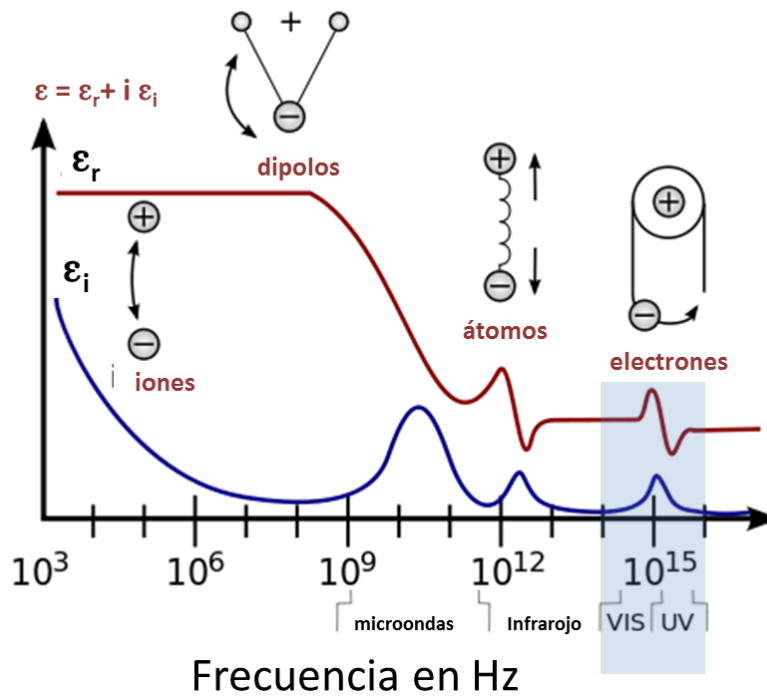


Figura 17: Se presentan esquemáticamente los distintos mecanismos de almacenamiento y dispersión de energía en un material dieléctrico. La zona sombreada corresponde al rango analizado mediante elipsometría aquí.

campo empleado para ello es baja. Incluso a longitudes de onda extraordinariamente cortas, la polarizabilidad electrónica deja de actuar, e idealmente deberíamos observar que $\epsilon_r \rightarrow 1$ cuando $f \rightarrow \infty$.

Además, existe una diferencia palpable entre el comportamiento de ϵ_r en la parte izquierda y en la parte derecha de la gráfica. Para frecuencias bajas, observamos una caída suave asociada a los fenómenos denominados *de relajación* (interfacial y de orientación), mientras que para frecuencias altas los procesos de naturaleza elástica pasan a ser dominantes (iónico y electrónico). Por lo tanto, en esta segunda zona las variaciones de la permitividad serán bruscas, y van a relacionarse con fenómenos *resonantes*. De hecho, aquí podremos interpretar a los electrones como osciladores (independientes o no entre sí): de esta manera, la respuesta del sistema a la aplicación de un campo de frecuencia variable ω será una oscilación forzada con dicha frecuencia, y la resonancia se alcanzará cuando el \vec{E}_{ext} de la luz oscile con la frecuencia natural de los electrones, ω_0 . Todos estos aspectos se analizarán en profundidad en el apartado 6.3, con la introducción del modelo de Lorentz. Finalmente, cabe decir que se espera que la relación de dis-

persión presente varios picos resonantes en la zona del visible, lo que da cuenta de la existencia de un gran número de electrones situados a distintas distancias del núcleo atómico.

No podemos terminar esta explicación sin detenernos en el concepto de *permitividad instantánea* o *permitividad de alta frecuencia*, ϵ_∞ , pues aparecerá más adelante. Se trata de la contribución de los procesos “rápidos” a la permitividad, y en la Figura 17 se podría asociar al valor que alcanza ϵ_r en el momento que los mecanismos de relajación se anulan.

2. *PARTE IMAGINARIA*, ϵ_i : Al contrario que la parte real de la permitividad, observamos que la curva azul se caracteriza por presentar sucesivos picos. Como ya se ha dicho anteriormente, dichos picos están asociados a las pérdidas por absorción en los materiales dieléctricos. Pues bien, algunos de los aspectos que hemos explicado en el punto previo se pueden aplicar también a ϵ_i : en concreto, se aprecia un comportamiento más suave en la zona de baja frecuencia, mientras que los picos en la parte derecha de la gráfica son más abruptos, como corresponde a los procesos resonantes.

Por otro lado, las pérdidas aparecen siempre que uno de los mecanismos de polarizabilidad deja de ser capaz de responder al campo eléctrico externo (se observan los picos a frecuencias más o menos concretas). Este hecho, perfectamente entendible, está relacionado además con el carácter intrínseco de las pérdidas, las cuales son inherentes al comportamiento dieléctrico. Es más, el valor de la permitividad estática, ϵ_s (es decir, el valor de ϵ si dicho parámetro no dependiera idealmente de la frecuencia), se puede extraer a partir del área comprendida bajo los picos de pérdidas.

Como comentario final, añadimos que en nuestro caso veremos que las pérdidas dieléctricas de las membranas empleadas son a todos los efectos despreciables, al tomar la parte imaginaria de la permitividad (o del índice de refracción) valores bastante pequeños.

Finalmente, hay que señalar que la espectroscopía elipsométrica suele tener lugar en las regiones ultravioleta y visible del espectro (entran en juego radiaciones cuyas frecuencias se encuentran en el rango entre 10^{14} y 10^{16} Hz, por lo que, como hemos señalado, nos interesarán fundamentalmente los mecanismos electrónicos). Sin embargo, esta no es la mayor restricción de la técnica, ya que también se han efectuado una gran cantidad de medidas en el infrarrojo.

Pues bien, como el índice de refracción complejo, $N = n - ik$, es $N^2 = \epsilon$ (siendo ϵ la permitividad relativa) y recordando la Ecuación 11, se tiene que:

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= n^2 - k^2 \\ \epsilon_i &= 2nk\end{aligned}\tag{14}$$

y, por tanto:

$$\begin{aligned}n &= \left\{ \left[\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} \right] / 2 \right\}^{1/2} \\ k &= \left\{ \left[-\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} \right] / 2 \right\}^{1/2}\end{aligned}\tag{15}$$

Así podemos utilizar Δ y Ψ , o ϵ_r y ϵ_i , o n y k de acuerdo con el procedimiento indicado por estas ecuaciones.

Una vez visto esto, pasemos a analizar las dos trabas fundamentales con las que se suele topar la elipsometría:

- La rugosidad superficial de las muestras ha de minimizarse a toda costa. Si no es así, observaremos cómo el fenómeno de dispersión reduce considerablemente la intensidad de la luz reflejada, falseando el resultado de las lecturas. Los errores de este tipo se disparan cuando el tamaño de las imperfecciones externas supera en un 30 % a la longitud de onda que se está utilizando para la medida.
- La medida ha de ser realizada en incidencia oblicua, por lo que se suele escoger un ángulo de entre 70° y 80°. De hecho, nótese que si la incidencia fuera normal la caracterización elipsométrica sería imposible, puesto que las polarizaciones s y p dejarían de ser distinguibles a 0°.

A continuación, y con el fin de evaluar a fondo la potencia de la técnica que vamos a emplear, dedicaremos unas líneas a exponer las ventajas y desventajas de la espectroscopía elipsométrica. Esto nos servirá además para hacernos a la idea de por qué se ha elegido este dispositivo experimental y para saber detectar las situaciones en las cuales es conveniente pensar en cambiar el método de adquisición de datos (pues este deja de ser efectivo).

1. **Ventajas:** Uno de los puntos más a favor de esta técnica es su alta precisión a la hora de medir: por ejemplo, el espesor de una capa en un material puede ser determinado con una sensibilidad del orden de 0,1 Å. Además, ya que el elipsómetro sólo tarda unos pocos segundos en tomar las lecturas, podemos emplear este dispositivo en experimentos que incluyen observaciones en tiempo real. Esta novedosa aplicación es de gran utilidad en los controles del procesado de materiales. Por último, cabe resaltar que las medidas efectuadas con este aparato no son destructivas: es decir, podremos realizar múltiples experiencias con

la misma muestra sin temor a que sufra desperfectos. Esto resulta ser clave, ya que siempre será adecuado comparar las gráficas obtenidas al hacer incidir la luz sobre diferentes regiones de la superficie del polímero.

2. **Desventajas:** El inconveniente inherente a la técnica de la elipsometría es la naturaleza indirecta de su método de caracterización. Más específicamente, el análisis de datos requiere de un modelo determinado por las constantes ópticas del material y los sucesivos espesores de las capas que conforman la muestra. Por esta razón, la interpretación de los resultados suele ser complicada. Pero este no es el único factor a tener en cuenta: si atendemos a las características del campo electromagnético incidente, veremos que el *spot* del haz luminoso utilizado cuenta con un diámetro de unos pocos milímetros, lo que tiene como consecuencia una baja resolución espacial en cada una de las medidas realizadas. Finalmente, hemos de recordar que en elipsometría la caracterización de materiales con coeficientes de absorción muy bajos ($\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$ - materiales muy transparentes) es bastante dificultosa con las técnicas tradicionales. Comprobemos por tanto si en nuestro caso estamos lo suficientemente alejados de dicho límite, para lo cual evaluaremos el valor de α en el máximo de la curva de pérdidas (que está en torno a los 500 nm para todas las muestras).

Al realizar las medidas, para la membrana tratada a 290 °C el máximo valor que toma el coeficiente de extinción es de 0.01; mientras que para la membrana que alcanza los 375 °C, k aumenta en el pico hasta 0.03. Entonces, atendiendo a la definición de α mostrada en la Ecuación 17 (al final de este apartado), tenemos que:

$$\begin{aligned}\alpha_{290} &= \frac{4\pi \cdot 0.01}{500 \cdot 10^{-7} \text{ cm}} \approx 2500 \text{ cm}^{-1} > 100 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_{375} &= \frac{4\pi \cdot 0.03}{500 \cdot 10^{-7} \text{ cm}} \approx 7500 \text{ cm}^{-1} > 100 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\tag{16}$$

A la vista de las estimaciones efectuadas, podemos asegurar que no hay ningún problema en caracterizar el material polimérico APAF - 6F mediante elipsometría, pues su coeficiente de absorción es lo suficientemente grande. Las mayores dificultades estarán relacionadas con el rango de frecuencias elegido para la toma de datos experimentales, pues siempre es complicado trabajar con radiación óptica: esto es así porque un avance de unos pocos nanómetros puede suponer un salto considerable en el índice de refracción. En consecuencia, necesitaremos que las medidas sean extraordinariamente precisas, y estén separadas por un intervalo bastante pequeño.

Una vez explicado el fundamento en el que se basa la elipsometría multiángulo, pasamos a encuadrar nuestra técnica dentro del amplio rango de modos de operación que existen para nuestro dispositivo experimental. De hecho, la variedad de posibilidades que encontramos en los elipsómetros actuales no surgió hasta el final de la década de los 70. Previamente sólo se había diseñado un aparato capaz de llevar a cabo una espectroscopía de las características descritas en este trabajo: la técnica de medida que empleaba se denominó *elipsometría nula*, y en la actualidad únicamente se utiliza para casos excepcionales en los que las lecturas se toman en un plano bidimensional.

De forma general, se puede decir que los instrumentos de espectroscopía elipsométrica que se usan ahora pueden ser clasificados en dos grandes categorías:

- *Dispositivos formados por elementos ópticos que giran* → Que a su vez pueden ser separados en dos subgrupos: elipsómetros de analizador rotatorio (RAE) y elipsómetros de compensador rotatorio (RCE). Las siglas responden al nombre en inglés de las técnicas que emplean cada uno de ellos.
- *Dispositivos que usan un modulador fotoelástico* → En estos dispositivos el plano de polarización se gira en el lado del analizador mediante un control de la fase de una de las dos componentes ortogonales de polarización.

En nuestro caso, contamos con un aparato que es de modulador fotoelástico ya que emplea la técnica de modulación de fase. Podemos ilustrar el funcionamiento del sistema mediante el diagrama esquemático que se muestra en la Figura 18.

Como podemos ver, la disposición es bien sencilla: la luz es emitida por una fuente, y antes de incidir sobre la muestra atraviesa un polarizador. Después de dicho evento, podremos describir convenientemente su estado a través de la superposición de una onda p y una onda s. Más adelante, la radiación sufre un proceso de reflexión en la muestra (lo que conlleva, como indicamos antes, un cambio en su polarización) y se transmite por el cristal analizador, que no es más que una lente polarizadora con libertad para variar la orientación de su eje rápido. En última instancia, la luz es recogida por el detector, donde ya podemos determinar el estado del campo electromagnético al final del camino. Cabe señalar que todo el proceso descrito es dinámico, ya que la frecuencia de la radiación varía constantemente en el rango previamente estipulado a través de la herramienta de *software*.

Una vez visto el funcionamiento de un dispositivo estándar, llega el momento de prestar atención al aparato con el que vamos a trabajar. Se trata de un elipsómetro distribuido por la empresa *Uvisel*, la cual también proporciona

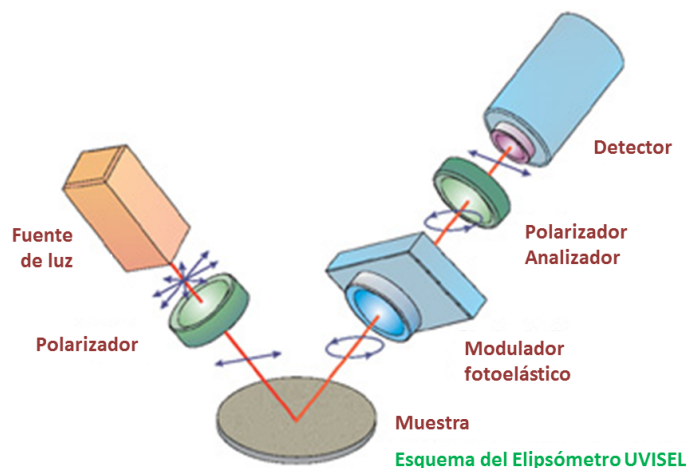


Figura 18: Esquema de un elipsómetro de modulator fotoelástico.

el programa informático llamado *DeltaPsi2* que nos va a servir para automatizar una serie de rutinas importantes. Consta de dos brazos o módulos mecanizados y bien diferenciados que tienen la libertad de desplazarse sobre unos raíles. Su movimiento es tal que pueden estar en cualquiera de los puntos de una semicircunferencia en cuyo centro se encuentra la muestra a estudiar. De esta forma será sencillo variar el ángulo de incidencia de la luz sobre el polímero, el cual situaremos en una base con tornillos que permiten variar de manera fina la inclinación de su plano para asegurar su horizontalidad. Además, podremos cambiar manualmente la altura de la plataforma para que la radiación reflejada sea recogida en su totalidad.

Vamos a describir más detalladamente el camino que sigue la luz desde que es emitida hasta que es detectada: la fuente es una lámpara de xenón que cubre un rango espectral entre 190 y 2100 nm (aunque normalmente nos contentaremos con medir entre 200 y 900 nm). Después de pasar por el primer dispositivo, que polariza linealmente la luz, ésta se refleja en la muestra. A continuación la radiación atraviesa un modulador fotoelástico y un polarizador analizador, el cual resuelve el estado de polarización de la luz reflejada. Ambos polarizadores se mantienen fijos durante la toma de datos, mientras que el modulador induce un corrimiento de fase modulado en el haz reflejado. El último paso tiene lugar a la entrada del polarizador analizador, cuando la radiación atraviesa un monocromador de rejilla que dirige la luz de cada longitud de onda al detector. Dos tipos de detectores son empleados según el rango de longitudes de onda. En concreto, se utilizan fotomultiplicadores para el rango FUV-VIS y fotodiodos de InGaAs para el rango NIR.

A la salida del haz incidente y a la entrada del haz reflejado a los correspondientes módulos existen sendos diafragmas con aperturas regulables gracias a las correspondientes ruletas. Evidentemente ambos deben permanecer abiertos, aunque tampoco es aconsejable que las rendijas presenten su máxima amplitud ya que ello disminuye la resolución espacial.

El último elemento del que vale la pena hablar es el visor (o autocolimador) que apunta directamente al centro de la plataforma donde colocaremos la lámina de APAF-6F fabricada. Cuenta con un retículo en forma de aspa, del cual veremos su imagen real y su reflejo proveniente de la muestra. Como explicaremos en breves instantes, este visor en una pieza clave a tener en cuenta durante el proceso de calibración del elipsómetro.

La imagen que presentamos a continuación ilustra el dispositivo experimental del que estamos hablando:



Figura 19: Instrumento necesario para realizar elipsometría espectroscópica

Antes de empezar a medir con este elipsómetro hemos de seguir una serie de pasos estipulados, tanto para encenderlo como para calibrarlo (sólo de esta manera tomará lecturas correctas). Las directrices son sencillas y se enumeran a continuación:

1. En primer lugar, hay que presionar el botón de encendido situado en el dispositivo a la izquierda del elipsómetro. Esta caja contiene todos los sistemas electrónicos del aparato, que empezarán a funcionar en este momento.

2. Ahora llega el momento de abrir la bombona de gas nitrógeno que alimenta al elipsómetro a través de un conducto de goma. Para ello, levantamos primero la pestaña roja que actúa como cierre de seguridad y luego aumentamos la presión girando el grifo en el sentido de las agujas del reloj. El valor propicio de P es cualquiera en el intervalo entre 0,2 y 0,5 bar (observamos que para presiones superiores el empuje del gas es suficiente para hacer que la goma salte). Este paso es muy importante, puesto que la función del nitrógeno es la de crear una atmósfera inerte en el interior del primer módulo para asegurar su correcto funcionamiento y evitar que ocurran reacciones indeseadas y que se deposite suciedad.
3. Lo siguiente que hay que hacer (tras esperar entre 3 y 5 minutos a que el gas se estabilice) es encender la maquinaria principal del elipsómetro. Para ello, pulsamos el botón verde situado en la parte de arriba del dispositivo. Tras hacer esto, veremos cómo la fuente de luz se activa y la radiación comienza a surgir. Es recomendable antes de tomar lecturas dejar que el dispositivo funcione durante unas 3 horas. En caso contrario, es más que probable que aparezca un mensaje de error en el momento de obtener las representaciones gráficas.
4. A continuación, si queremos comenzar a medir hemos de arrancar el programa *DeltaPsi2* en el ordenador del laboratorio. Tras seleccionar en el menú principal el icono correcto (*Manual measurement*), aparecerá un mensaje en el que se nos da la opción de ajustar la posición de los motores. Hemos de aceptar; sin embargo, esto no es suficiente para que el elipsómetro quede perfectamente calibrado, como veremos luego. Al hacer esto, habremos accedido a la ventana más importante, pues desde aquí podemos controlar una gran multitud de parámetros (entre ellos, la intensidad luminosa que llega al modulador).

Una vez que el elipsómetro está listo, llega el momento de calibrarlo. Principalmente habrá que seguir dos métodos iterativos, uno de ellos para conseguir que el voltaje recogido a la salida del modulador sea máximo y otro para que la dispersiones cuadráticas medias de la lectura en analizador y modulador sean mínimas. Estos valores (denotados respectivamente para analizador y modulador por $R\omega$ y $R2\omega$) han de ser muy próximos a cero, del orden de 10^{-4} si fuera posible, y deben oscilar entre valores negativos y positivos.

Describiremos a continuación cómo hacer correctamente el proceso de calibración. Lo primero que hay que saber es que si queremos comprobar el funcionamiento en reflexión del elipsómetro hemos de elegir como muestra patrón un buen reflector. Por tanto el candidato ha de ser un metal, ya que éstos materiales se caracterizan por su gran absorción de radiación electromagnética. En otras palabras, la luz reflejada será mayoritaria y sólo unos cuantos fotones serán capaces de atravesar el medio. Concretamente, nosotros

elegiremos una pieza de aluminio pulido que colocaremos en el centro de la plataforma, asegurándonos de que la radiación incide sobre ella. Observamos en las inmediaciones del detector la aparición de dos *spots* lo suficientemente concentrados y bien diferenciados, por lo que concluimos que este metal es apto para lo que vamos a hacer (eso sí, a la hora de seleccionar uno de los puntos para que incida en el modulador tomaremos preferiblemente el más intenso. La presencia de dos *spots* se debe a la reflexión en el substrato y a la falta de paralelismo estricto entre capas).

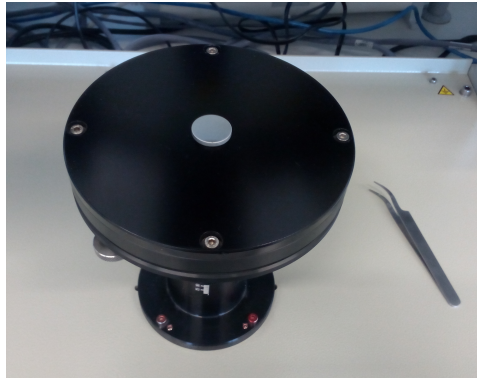


Figura 20: Pieza adecuada para realizar la calibración

Una vez situado el aluminio, procederemos a comprobar que la plataforma de la muestra se encuentra perfectamente horizontal. Para ello, observamos a través del autocolimador mientras giramos alternativamente los tornillos que controlan el ángulo de inclinación del plano de la base. Repetiremos este proceso hasta que apreciemos que el retículo coincide con su imagen reflejada en la superficie del metal. En ese momento el haz de fotones enviados describe una trayectoria recta perpendicular al plano de la plataforma, y éste es el mismo camino seguido por la radiación que rebota en la muestra. La siguiente figura ilustra el proceso explicado:

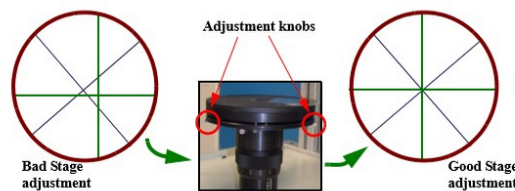


Figura 21: Puesta a punto de la plataforma donde se colocan las muestras

Llegados a este punto, veremos cómo el *spot* luminoso incide perfectamente sobre el orificio del modulador (si no se aprecia a simple vista, se comprobará interponiendo una hoja de papel delante del agujero). Evidentemente esto

solo ocurrirá, atendiendo a la ley de la reflexión, si el analizador y el detector estaban previamente colocados a $\phi_1 = -70^\circ$ y $\phi_2 = 70^\circ$ con respecto a la línea normal al centro de la base donde se encontrará el material bajo estudio. Nótese que cualquier otro ángulo de incidencia valdría, pero trabajaremos con este puesto que, como ya se apuntó, suele ser el más utilizado en las diversas técnicas de espectroscopía elipsométrica.

Podemos pasar ahora a calibrar el voltaje registrado en el tubo fotomultiplicador (PMT) del modulador, de tal manera que éste pueda ser determinado con la mejor precisión posible. Este parámetro nos indica, a grandes rasgos, la intensidad luminosa que llega al detector. Hay que tener en cuenta que un PMT es un dispositivo muy sensible, por lo que será conveniente evitar que se vea expuesto a un flujo luminoso muy alto. Con la idea de que no se estropee debemos controlar en todo momento su valor, para lo cual disponemos de una pantalla en la ventana principal del programa informático donde se sigue su evolución en tiempo real. Hay unos pasos sencillos para llevar a cabo esta calibración rápidamente:

1. En el campo de *High Voltage* introduciremos el valor de 250 V y presionaremos *enter* para validar nuestra selección.
2. A continuación, abriremos los diafragmas de ambos módulos del elipsómetro, que habían permanecido cerrados hasta entonces.
3. Finalmente, hacemos *click* en el botón *S0 Adjustment* situado a la derecha de la pantalla. De esta manera, el alto voltaje en el tubo fotomultiplicador quedará ajustado automáticamente.

Seguidamente, existe la posibilidad de realizar un ajuste más fino para que la intensidad luminosa registrada por el modulador sea la máxima posible. La idea consiste en optimizar el valor de *S0*, que es el primero de los parámetros de Stokes. Para ello, iremos variando alternativamente los valores de los ángulos ϕ_1 y ϕ_2 hasta obtener la intensidad más alta de la luz reflejada. Es recomendable que las variaciones se produzcan haciendo uso de intervalos pequeños (de $0,05^\circ$ en $0,05^\circ$, por ejemplo), ya que si nos separásemos en exceso de las inclinaciones iniciales, la radiación dejaría de llegar al modulador. De todas maneras, notaremos que los sucesivos cambios de ambos ángulos no introducen saltos significativos en *S0*. Una vez se han encontrado los valores óptimos de ϕ_1 y ϕ_2 , procedemos a hacer *click* en la opción *Hardware options* de la barra superior. Se desplegará un nuevo menú en el que introducimos los dos datos encontrados donde corresponda, y seleccionamos finalmente *Calibrate motors position*.

Cabe decir que también se puede realizar un proceso de calibración análogo para 90° (posición para la cual ambos brazos del elipsómetro quedan completamente enfrentados) pero lo desecharemos, ya que no aporta mejoras significativas a la calidad de las medidas posteriores.

Por último, queda por describir el ajuste de los parámetros $R\omega$ y $R2\omega$. Veremos que a todos los efectos se trata de un proceso muy similar al que acabamos de desarrollar en el párrafo superior. Sin embargo, ahora los ángulos que nos interesa variar son aquellos que marcan la posición del eje de los polarizadores situados en el analizador y el modulador, respectivamente. Los denotaremos por M (*modulator*) y A (*analyzer*). **Es muy importante recordar que para la calibración utilizaremos la configuración $M = 0^\circ$, $A = 0^\circ$ (es decir, las dos lentes polarizadoras están “alineadas”), mientras que a la hora de medir se empleará la disposición $M = 0^\circ$, $A = 45^\circ$.** La opción de elegir una u otra situación se nos da en una de las pestañas desplegadas situadas bajo la pantalla de control de $S0$.

Hemos de fijarnos a continuación en el panel de control de los motores, que domina la parte inferior de la ventana principal. Tras seleccionar la configuración apropiada para calibrar, elegiremos en la pestaña oportuna la opción *analyzer*. Si además hacemos *click* en el icono con forma de lupa podremos ver “en directo” las fluctuaciones que sufren las dispersiones cuadráticas medias. En este caso nos fijamos en $R\omega$: nuestra misión consistirá en variar el ángulo del polarizador en torno a los 0° (de nuevo utilizamos intervalos de cambio pequeños) hasta que consigamos minimizar adecuadamente el dato de interés. No debemos olvidar anotar el valor del ángulo, pues lo necesitaremos más adelante.

Una vez hecho esto repetiremos todo el proceso, cambiando esta vez el valor de *modulator* de tal forma que $R2\omega$ sea tan pequeño como sea posible y varíe entre números positivos y negativos. La Figura 22 ilustra las zonas de la ventana del programa a las que debemos prestar especial atención.

Una vez conocidos los ángulos adecuados para los ejes de los polarizadores, seleccionamos una vez más *Hardware options* e introducimos los valores determinados mediante el proceso iterativo en las casillas *analyzer* y *modulator*. Finalizamos haciendo *click* en el botón *Calibrate motors position*, como antes. En este instante se oirá un sonido proveniente del interior del elipsómetro que indica que los motores de los dos módulos están haciendo variar la disposición angular de las lentes. Nótese que ya hemos determinado los cuatro ángulos que caracterizan al elipsómetro (*analyzer*, *modulator*, ϕ_1 y ϕ_2), y por lo tanto estamos preparados para empezar a medir. El último paso será sencillamente seleccionar *monochromator* en el panel de control de los motores, y cambiar la configuración a $M = 0^\circ$, $A = 45^\circ$.

La adquisición de datos es, sin duda, el proceso más importante que lleva a cabo nuestro dispositivo experimental. Se ejecuta de manera coordinada con la herramienta de *software*, por lo que parece normal que todas las condiciones de la medida se establezcan a través del ordenador. Una vez finalizada la calibración, llega el momento de reemplazar el aluminio por el polímero que deseamos caracterizar, y pulsar el botón *New spectroscopic*. El menú que

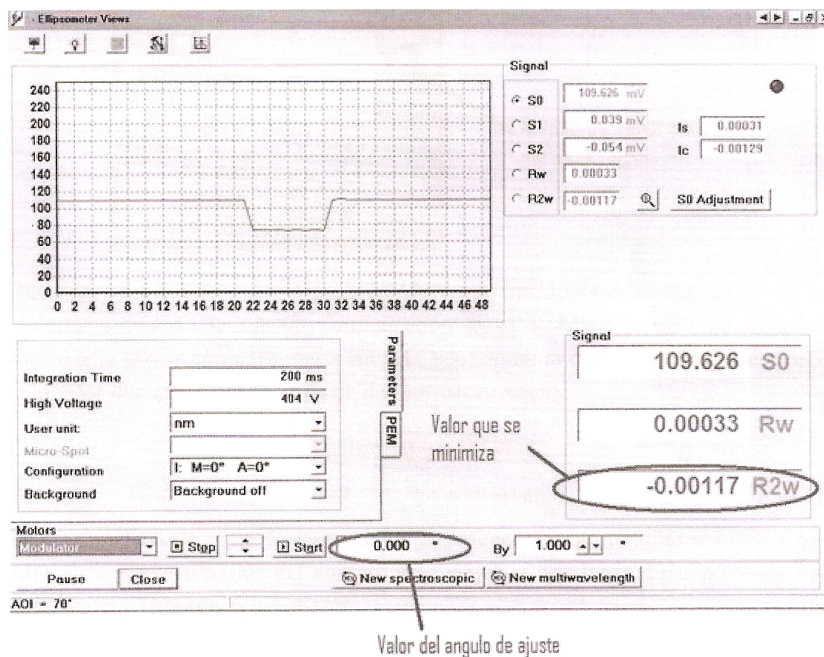


Figura 22: Ajuste del eje del polarizador en el modulador

aparece en el monitor tiene el aspecto que se muestra en la Figura 23.

Como podemos ver, hemos de rellenar aquí una gran cantidad de información relativa a la lectura que vamos a tomar. Ya que en este momento podemos introducir restricciones importantes (de tal forma que seleccionemos solo las condiciones que nos interesan), es preciso analizar los puntos más significativos a los que tenemos acceso desde esta ventana y las contiguas (ver Figura 23):

- Configuración:** Seleccionaremos la disposición angular ya discutida, además del modo de operación *No merge*, que es el más sencillo. Según esta opción, los valores de Ψ y Δ se calcularán a partir de los datos adquiridos de un único espectro.
- Rango espectral:** Habitualmente trabajaremos en longitudes de onda, por lo que la unidad representativa será el nanómetro (nm). Si queremos restringir nuestra medida al rango visible, λ se moverá entre 400 y 700 nm. En caso de que también queramos abarcar el infrarrojo y expandir un poco el espectro, podemos variar λ entre 200 y 900 nm, por ejemplo. Las medidas se tomarán cada 1, 5 o 10 nm, dependiendo de la exactitud que queramos conseguir.
- Background:** Escogeremos en esta pestaña *Background off*, para que

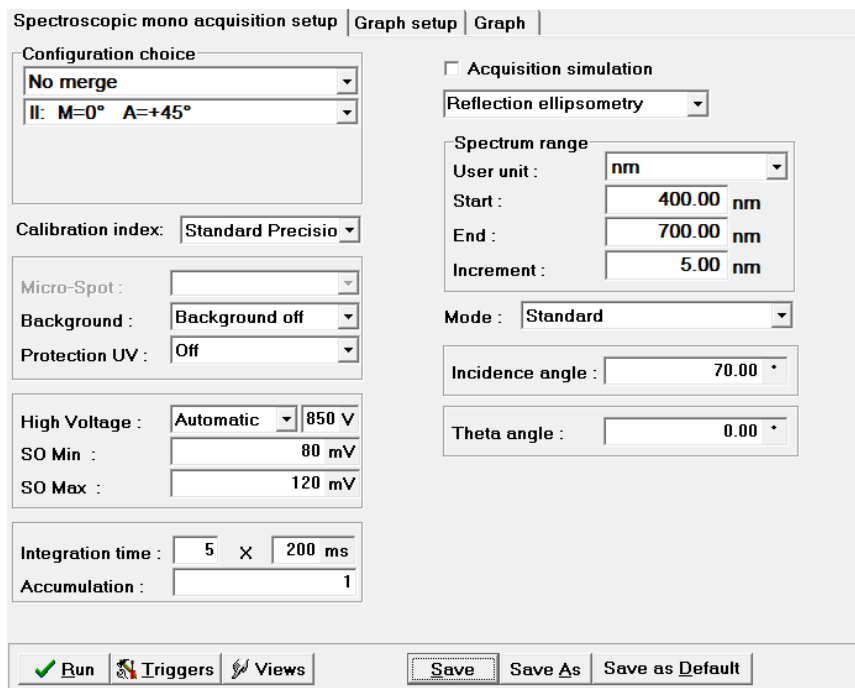


Figura 23: Abanico de opciones a cumplimentar antes de cada medida

la luz ambiente del laboratorio no influya en las lecturas del elipsómetro.

- Representaciones gráficas:** En las ventanas contiguas *Graph setup* y *Graph* seremos capaces de elegir entre un montón de parejas de variables para que el dispositivo represente unas frente a las otras en gráficos separados. También podremos ajustar la cantidad de figuras que devuelve el *software* a la finalización de cada tanda de medidas (esto es bastante útil, ya que resulta repetitivo representar, por ejemplo, n frente a λ y ϵ_r frente a λ . Decimos esto porque uno de los parámetros es el cuadrado del otro y por tanto las imágenes mostrarán la misma dependencia funcional. Así podemos tomar la decisión de eliminar una de las dos alternativas). Normalmente, a nosotros nos interesará representar n frente a λ , aunque una vez que se ha llevado a cabo la medida existe la posibilidad de cambiar las magnitudes en cada uno de los ejes sin problema.

Una vez que hayamos rellenado todos estos campos, guardaremos la medida (habitualmente nombramos el archivo con el material bajo estudio y la fecha) y pulsaremos *run*. Inmediatamente, el elipsómetro comenzará a trabajar y paulatinamente se irán mostrando en la pantalla del ordenador las gráficas requeridas. En la próxima sección veremos varios ejemplos, siempre en el

marco de la investigación realizada.

No podemos dar por finalizado este apartado sin hablar de las principales aplicaciones que tiene la espectroscopía elipsométrica en la actualidad. Y es que aparte de su potencial para determinar constantes ópticas y espesores de muestras compuestas por láminas delgadas, puede ser de gran ayuda para la obtención de otras magnitudes de gran importancia en campos como la electrónica o la física del estado sólido. El siguiente cuadro resume la diversidad de cálculos a nuestro alcance dependiendo de la frecuencia de la radiación con la que decidamos trabajar (recordemos que todo esto se lleva a cabo sin más que la adquisición de los espectros $\Psi(\lambda)$ y $\Delta(\lambda)$).

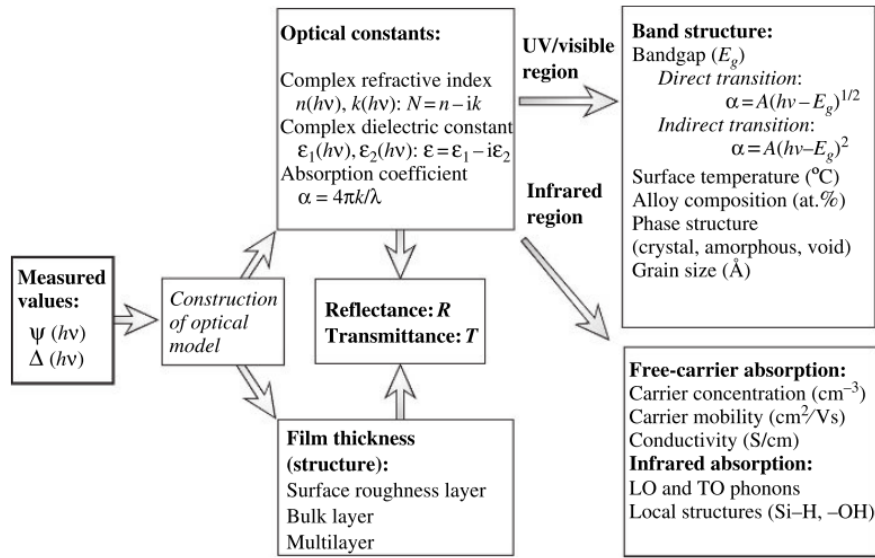


Figura 24: Caracterización de propiedades físicas mediante elipsometría multiángulo

Concretamente, nuestra técnica experimental nos permite determinar *directamente* tanto el índice de refracción n como el coeficiente de extinción k . La parte real del índice de refracción complejo da cuenta de la desviación y velocidad de la luz al atravesar un medio cualquiera, y su parte imaginaria aporta información sobre la absorción que tiene lugar en el interior de dicho material. El coeficiente de absorción α viene dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (17)$$

Si prestamos atención a la Figura 24, no debemos pasar por alto que un análisis en la región ultravioleta nos permite determinar la estructura de

bandas del material. Específicamente, podremos estimar uno de los parámetros más importantes: se trata del GAP de energías prohibidas, a partir del cual constataremos si nuestro medio se comporta como conductor, aislante o semiconductor. Indirectamente, también podremos estudiar propiedades como la temperatura superficial, la composición, la estructura de fases y el tamaño de grano, puesto que la variación de dichas magnitudes induce cambios significativos en las bandas. Tampoco debemos desechar la radiación de frecuencia inferior a la del visible, puesto que la incidencia de luz infrarroja sobre la muestra nos permite determinar la concentración de portadores, su movilidad y la conductividad, entre otros parámetros.

Finalmente, volvemos a llamar la atención sobre la aplicación de la elipsometría que posibilita el diagnóstico de procesos en la escala atómica a partir de observaciones a tiempo real. El uso más extendido de esta técnica se encuentra en el campo del procesado de materiales: por ejemplo, un análisis exhaustivo mediante este tipo de espectroscopía puede determinar el instante en el que hay que introducir un agente químico en el medio estudiado. La inclusión de dicha impureza puede tener el fin de que se produzca la reacción propicia para la aparición de un cierto elemento en la muestra.

6.2. Refractometría

La relación entre las magnitudes ópticas, en este caso para el índice de refracción, viene dada por la relación de Lorentz-Lorenz (publicada por el matemático danés Ludvig Lorenz en 1869 y por el físico holandés Hendrik Lorentz en 1878 independientemente), conocida también como la relación de Clausius-Mossotti o como la fórmula de Maxwell [29, 30] de acuerdo con:

$$B_m = \sum N_i \alpha_i = \frac{3}{4\pi} \left[\Theta \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} + (1 - \Theta) \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \right] \quad (18)$$

donde B_m es la polarizabilidad efectiva por unidad de volumen de la membrana (correspondiente al sistema formado por la matriz sólida del polímero y por el material incluido en el volumen libre). Dicha magnitud establece la relación entre el momento dipolar inducido en una de las moléculas del medio y la intensidad promedio del campo eléctrico externo que dicha molécula “ve” (a esto último se le suele denominar *campo local*, y difiere de \vec{E}_{ext} debido a la existencia de las fuerzas intermoleculares). Asumiremos que la polarizabilidad efectiva por unidad de volumen de la membrana viene dada por:

$$B_m = \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} \quad (19)$$

n_m es el índice de refracción de la membrana, n_p es el índice de refracción del esqueleto polimérico y n_f corresponde al material que llena el volumen libre. $\Theta = FFV$ es la fracción de volumen libre (porosidad). Si los huecos constituyentes del FFV están vacíos, $n_f = 1$ y la Ecuación 18 queda (desechando el factor de normalización):

$$\Theta = 1 - \frac{B_m}{B_p} = 1 - \frac{\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2}}{\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2}} = 1 - \frac{n_m^2 - 1}{n_p^2 - 1} \left(\frac{n_p^2 + 2}{n_m^2 + 2} \right) \quad (20)$$

Esta ecuación permite, mediante medidas del índice de refracción, obtener la fracción de volumen libre referida a cierto índice de refracción que pueda suponerse como correspondiente a la matriz sólida de la membrana. De este modo se puede obtener FFV referido a un cierto estado que se supone no poroso.

En nuestro caso podemos suponer que la matriz polimérica permanece invariante. Asumiremos, por tanto, que el proceso de reordenación térmica no cambia substancialmente la polarizabilidad por unidad de volumen del esqueleto polimérico de la membrana. De esta manera es posible obtener el aumento en FFV en el proceso de re-estructuración térmica. Se debe señalar que las ecuaciones indicadas son aplicables a sistemas sin absorción, mientras que nosotros hemos registrado una cierta absorción con valores de k entre

0.01 (para la membrana tratada a 290 °C) y 0.03 (para la membrana tratada a 375 °C) para las longitudes de onda cercanas a 500 nm. De acuerdo a los órdenes de magnitud expuestos, queda justificado el hecho de despreciar la parte imaginaria del índice de refracción.

En la Figura 25 mostramos el índice de refracción (n , parte real) en función de la longitud de onda para el APAF-6F antes y después de la reordenación térmica. Analicemos cualitativamente la forma de las dos curvas mostradas:

- **Muestra a 290 °C:** Este espectro reproduce el comportamiento esperado para la parte real del índice de refracción, pues muestra un pico de resonancia centrado aproximadamente en la frecuencia del color azul. Nótese que la variación de n no es tan brusca como se indicó anteriormente (ver Figura 17), ya que el rango de frecuencias mostrado aquí es mucho más específico y por lo tanto la curva queda ampliada. Además, el intervalo de cambio de n es pequeño (entre 2.74 y 2.78, aproximadamente), como cabe esperar para el tipo de materiales poliméricos que estamos estudiando. Un último apunte interesante es que observamos que para longitudes de onda muy cortas el índice de refracción no cae a uno, como cabría esperar en una situación ideal. Justificamos esto apelando a la existencia de mecanismos que todavía son capaces de responder a frecuencias superiores a las puestas en juego en estas medidas. Dichos procesos suelen estar asociados a los electrones de valencia más internos, o incluso a los nucleones.
- **Muestra a 375 °C:** Para la membrana tratada a esta temperatura ya se ha producido la transición de reordenamiento térmico, con lo que se concluye que el contenido en aire de esta muestra es superior si la comparamos con la anterior. Esperamos, por tanto, que el aumento del volumen libre asociado traiga consigo un descenso del índice de refracción, que es justamente lo que se observa en el espectro correspondiente. En otras palabras, n disminuye ligeramente (ahora su variación está entre 2.71 y 2.74, aproximadamente) pues tiende a parecerse al índice de refracción del vacío. Esto, en principio, no tiene por qué influir demasiado en el hecho de que podamos seguir modelando el comportamiento de los electrones en el material como el de una serie de osciladores forzados.

El cálculo correspondiente a la Ecuación 20 dará por tanto una distribución de fracción añadida de volumen libre en función de la longitud de onda. Esta distribución se muestra en la Figura 26, ajustada a una distribución lognormal.

Otras posibles correlaciones fueron propuestas por Taylor y colaboradores

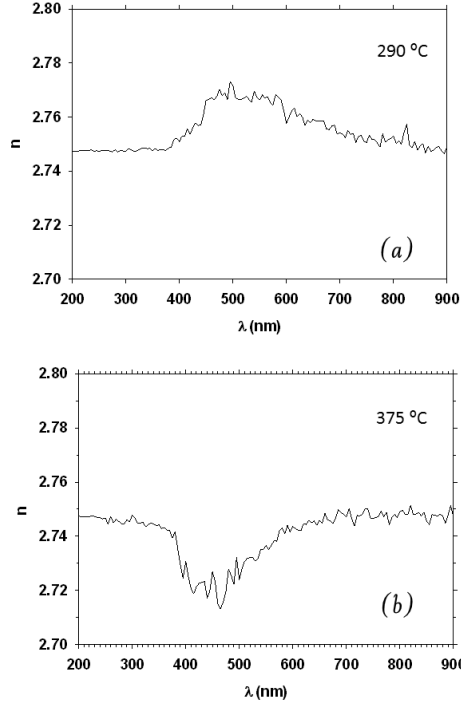


Figura 25: Espectros de índice de refracción en todo el rango de medida.

[31] en la forma:

$$\Theta = \frac{n_m - n_p}{1 - n_p} \quad (21)$$

Yoldas [32] propuso:

$$\Theta = \left(\frac{n_m - n_p}{1 - n_p} \right) \left(\frac{n_m + n_p}{1 + n_p} \right) = \frac{n_m^2 - 1}{1 - n_p^2} \quad (22)$$

Díaz Parralejo et. al. [33] hicieron notar que todas estas posibilidades corresponden a una regla de mezcla del tipo:

$$F(n_m) = (1 - \Theta) F(n_p) + \Theta F(n_f) \quad (23)$$

con:

$$\begin{aligned} F(n_i) &= n_i \\ F(n_i) &= n_i^2 - 1 \\ F(n_i) &= (n_i^2 - 1)/(n_i^2 + 2) \end{aligned} \quad (24)$$

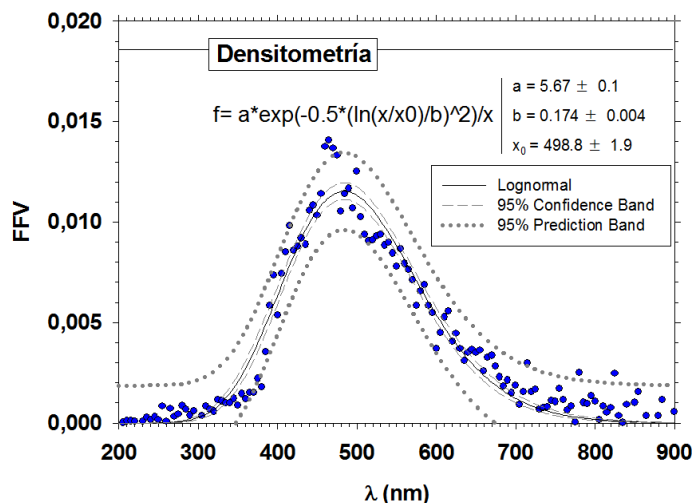


Figura 26: FFV de acuerdo con las medidas de refractometría.

Que corresponden respectivamente a las Ecuaciones 21, 22 y 20 con $n_f = 1$, es decir, para FFV vacío.

La Figura 27 corresponde a los cálculos hechos con las Ecuaciones 21 y 22. Se observa indudablemente que estas expresiones dan lecturas de FFV claramente sobreestimadas. De hecho, esta sobreestimación es general [33] como se observa en la Figura 28. En dicha imagen se muestran los diferentes valores de FFV previstos en términos del índice de refracción n_m que se daría para esos datos de FFV suponiendo que $n_p = 2.74$.

Volviendo a la Figura 26, se observa un acuerdo bastante razonable con el valor obtenido por densitometría (FFV = 0.177 para la membrana a 290 °C y FFV = 0.196 para la membrana a 375 °C). Merece la pena recordar que las medidas densitométricas están afectadas por rangos de error muy grandes que no se han mostrado ahora. Por otra parte, aparece una distribución de volumen libre en términos de la longitud de onda que debería investigarse en detalle. También es importante indicar aquí que algunas medidas que se han hecho con esta técnica se circunscriben a longitudes de onda aproximadamente de 500 nm.

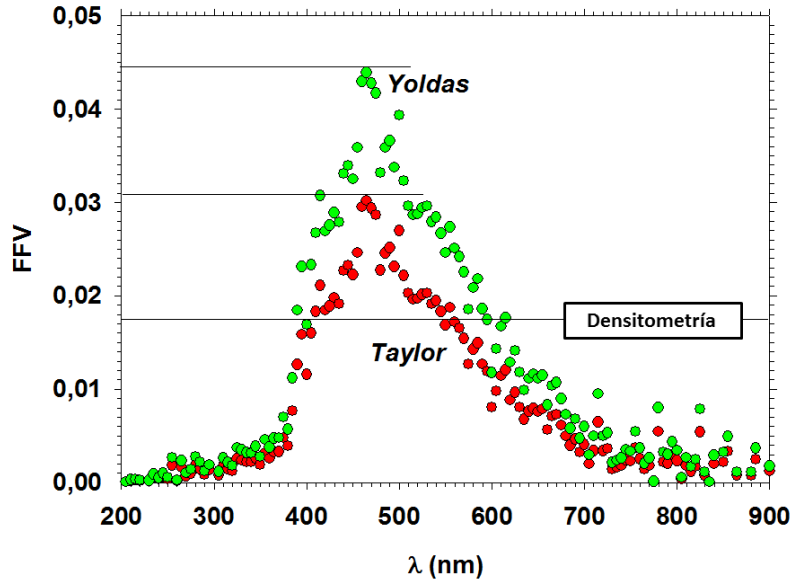


Figura 27: FFV en función de la longitud de onda de acuerdo con las ecuaciones de Taylor y Yoldas.

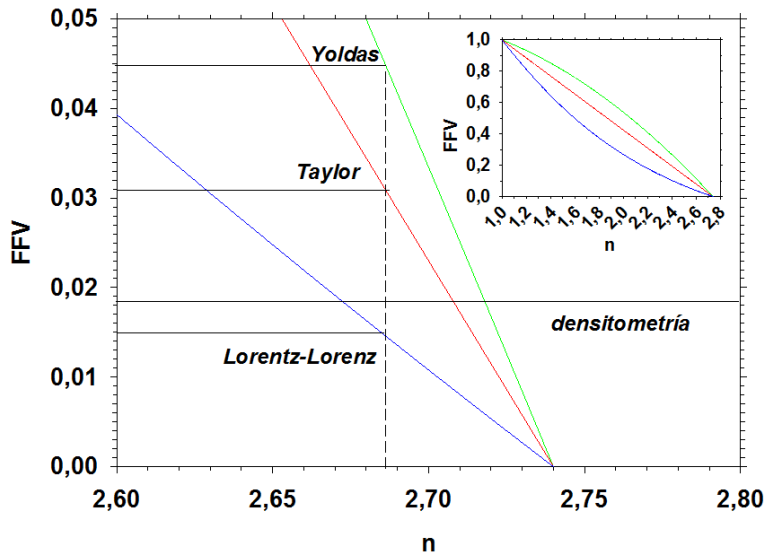


Figura 28: FFV en función de n_m para $n_p = 2.74$.

6.3. Modelización espectroscópica

Como ya se ha comentado, el análisis de los datos generados mediante la espectroscopía elipsométrica ha de llevarse a cabo a través de la comparación con lo predicho por un modelo teórico convenientemente construido. En dicho modelo, los parámetros libres que se determinarán con un ajuste a los resultados experimentales serán las constantes ópticas del material y el espesor de la muestra, entre otros. Para que nos hagamos una idea, el modelo más sencillo que podríamos crear sería el mostrado en esta imagen:

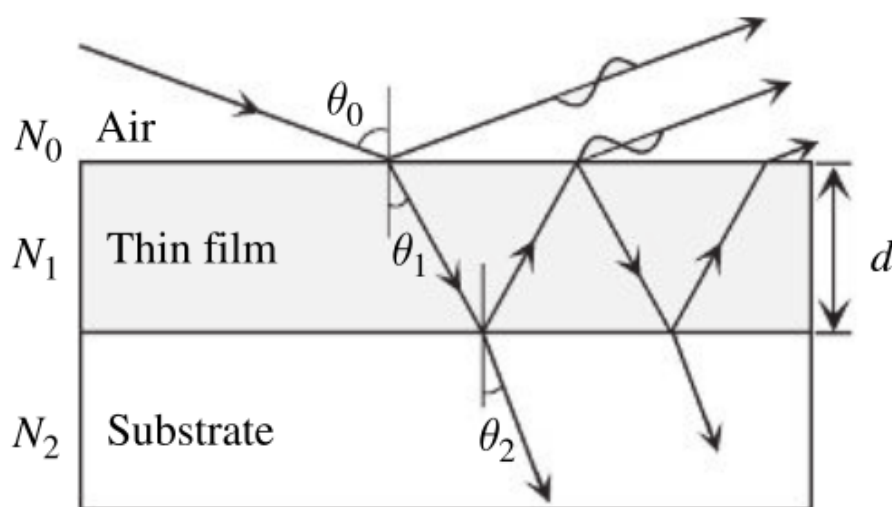


Figura 29: Ejemplo de modelo óptico con el que podríamos trabajar

En este caso, aproximamos nuestro medio por una única lámina delgada homogénea de espesor d y formada por un material con un cierto índice de refracción N_1 . Está rodeada de aire por un lado y del substrato donde la apoyamos por el otro. Sin embargo, normalmente esto no es así.

En concreto, las polyhidroxiamidas térmicamente reordenadas con las que trabajamos se caracterizan por el hecho de que su estructura interna puede ser descrita en términos de la superposición de diversos materiales con propiedades ópticas diferentes. Esto es así porque el tratamiento térmico al que hemos sometido a los polímeros ha inducido en ellos un proceso de reordenación, el cual hace que mejoren sus prestaciones notablemente. De hecho, es posible afirmar que las mejoras mencionadas están ligadas a la aparición de volumen no relajado extra. Este volumen libre compuesto por pequeñas burbujas se puede modelizar como una fase dispersa en el interior del material polimérico, y dotará a la membrana de las propiedades de un material poroso. Además, la disposición de las películas (membranas) sobre un substrato

y la propia rugosidad de las membranas introduce la necesidad de modelar un **sistema multicapa con inclusiones de volumen libre**.

La herramienta de *software* vinculada al elipsómetro nos permite crear un modelo de estas características. Para ello, hemos de elegir el botón de la barra superior con el asterisco naranja y la etiqueta “Mod.”, tras lo cual accedemos a la pantalla de trabajo. Si deseamos añadir una capa a la estructura, hemos de hacer *click* en el botón derecho y seleccionar *Add + Simple Layer*. Tras la aparición del nuevo estrato, es preciso añadir el material o materiales que componen la lámina. Esto se consigue sin más que arrastrar los archivos que encontramos en la pestaña de *Application library* y en la sección de *Materials*. Finalmente, podemos cambiar libremente los parámetros de espesor y composición a mano. Hay que señalar que en nuestro caso hemos llevado a cabo un proceso de repetición de las dos capas más externas para que tengan características análogas. La siguiente Figura 30 muestra el modelo óptico que consideramos que da cuenta correctamente del comportamiento de la luz en nuestro material. Ha sido creado de la manera descrita anteriormente.

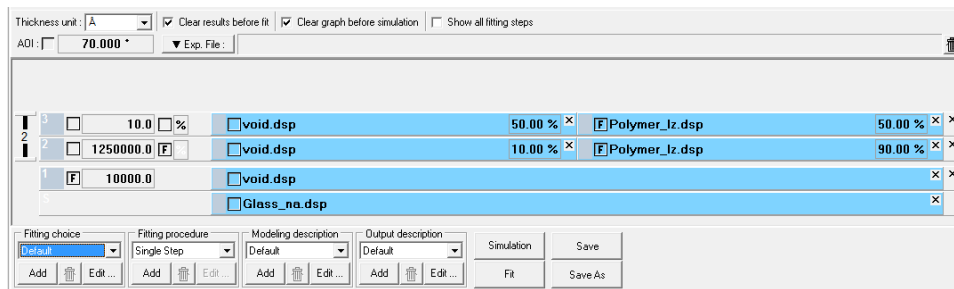


Figura 30: Modelo óptico construido gracias a la herramienta *DeltaPsi2*

Como podemos observar, la estructura presentada cuenta con 4 capas de características bien diferenciadas. Las describiremos por separado, empezando de abajo a arriba:

1. **Substrato:** Se trata del medio donde apoyamos la membrana bajo estudio. Nuestra idea era no manipular esta capa en el programa informático; sin embargo, encontramos que no podíamos guardar el modelo si no se especificaba el material del que estaba hecha la base seleccionada (en principio silicio, pues el vidrio templado fue desechado). Al no haber en la base de datos del *software* ningún medio que respondiese exactamente a las características deseadas, se optó por crear un nuevo archivo del tipo “material” caracterizado por una relación de dispersión concreta. Para encontrar el modelo adecuado de entre todas las posibilidades que ofrece *DeltaPsi2*, se tomaron datos elipsométricos sobre el substrato de silicio a ambas temperaturas y posteriormente se intentaron ajustar dichos puntos experimentales. Se probó preferiblemente con aquellos modelos que resultaran adecuados para caracterizar

el comportamiento del índice de refracción frente a la longitud de onda en semiconductores. Finalmente, el modelo que resultó proporcionar una mayor concordancia entre teoría y experiencia fue el de Kato - Adachi. Este modelo se aplica fundamentalmente a semiconductores en los cuales tienen lugar transiciones de energías cercanas al GAP, por lo que resulta ser más que adecuado para el silicio. Al considerar todas las transiciones entre la banda de valencia y la de conducción, la permitividad va a ser descrita mediante cuatro sumandos, aparte de ϵ_∞ [34].

2. **Capa de aire:** Situamos entre la base y la muestra una fina lámina de vacío que inicialmente tiene $1 \mu m$ de espesor. Cabe señalar que este grosor será uno de los parámetros ajustables a determinar mediante la comparación con las medidas experimentales. Esta capa modela la posible presencia de burbujas macroscópicas formadas al verter nuestra disolución sobre el sustrato. Sin embargo, con el paso de las pruebas se optó por eliminar esta capa, puesto que se obtenían mejores ajustes en el caso de suprimirla por completo.
3. **Capa del volumen libre:** Se trata de la parte del material que realmente nos interesa. Está compuesta en su mayor parte por el polímero, pero aquí también encontramos las burbujas del orden de los Å que antes mencionamos. Como sabemos, constituyen el volumen libre, que se suele expresar a través de una proporción frente al volumen total (en este caso establecemos de partida que ocupen un porcentaje entre el 10 % y el 20 %). Podemos imaginar que esta capa está compuesta por cadenas moleculares, las cuales se han visto abombadas por la presencia de aire a su alrededor. Hay que recordar finalmente que el espesor de una de las membranas que se fabrican típicamente en el laboratorio es de unos $125 \mu m$. No se da un valor exacto del grosor debido a que este parámetro resulta ser variable, pues depende fuertemente del proceso de fabricación seguido. Además, es difícilmente medible con métodos directos y se puede obtener de manera sencilla mediante las herramientas de ajuste que nos proporciona el *software* del elipsómetro.
4. **Superficie de la muestra:** Esta última capa está formada por 50 % de aire y 50 % de polímero, con el fin de dar cuenta de la rugosidad de la superficie del medio. Dicha magnitud, denotada por Ru , se ha determinado gracias al microscopio de fuerza atómica (técnica AFM, ver apartado 5). Sin embargo, ya que las imperfecciones de la superficie no se encuentran uniformemente repartidas, la rugosidad no tomará un único valor. De hecho se trata de un parámetro sumamente complejo, pues también depende del tamaño del *scanner* utilizado (cuanto más pequeño sea éste, mejor resolución se conseguirá). Por esta razón, en nuestro análisis hemos elegido el valor más bajo posible (vease la Tabla 1) de Ru para dar cuenta del espesor de la capa más externa.

Una vez visto esto, llega el momento de interpretar más a fondo la figura 30. Cada capa viene descrita a la izquierda por su espesor en Å , así como por el porcentaje en volumen que ocupa cada material. Llamen la atención las casillas blancas que caracterizan a cada una de las láminas. Algunas de ellas aparecen marcadas con la letra “F” (del inglés *fit*), lo que quiere decir que regulan un parámetro que será ajustable a la hora de comparar las predicciones teóricas con los resultados experimentales. En otras palabras, las casillas seleccionadas están asociadas a magnitudes cuyos valores pueden cambiar (siempre que dicha variación de lugar a un acercamiento entre la curva predicha y la empírica). Veamos el significado de cada cuadro: el primero sirve para ajustar el grosor de la capa en cuestión, el segundo para ajustar la fracción de contenido en volumen del primero de los materiales de la capa y el tercero para ajustar los parámetros de la dispersión del medio correspondiente (nótese que en las capas con dos materiales, esta casilla aparece duplicada).

Además de la construcción de un modelo óptico adecuado (que es lo que acabamos de discutir), el ajuste de los datos experimentales precisa de la elección de un modelo teórico que indique el comportamiento de la función dieléctrica en cada una de las capas del material. Nótese que ésta es justamente la información contenida en cada uno de los archivos con extensión *.dsp* mostrados en la figura 30 (dichos ficheros se encontraban por defecto en el *software*). Pues bien, de entre todos los modelos existentes, debemos seleccionar el más apropiado atendiendo a las propiedades ópticas de la muestra. Vamos a enumerar a continuación las diferentes posibilidades que hay, así como las situaciones en las que se hace uso de cada una de ellas:

- *Modelo de Cauchy*: Se utiliza en el caso de que deseemos modelar la función dieléctrica en una región transparente del medio. La consecuencia es que la parte imaginaria de la permitividad compleja, que da cuenta de las pérdidas por absorción, es nula. Aunque ciertamente puede modificarse para incluir absorción. Se suele tomar como relación de dispersión de Cauchy la siguiente expresión con tres parámetros ajustables:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (25)$$

Es posible comprobar que nuestras membranas responden a la Ecuación 25 en el intervalo entre 500 y 900 nm. Sin embargo no nos detenemos demasiado en este punto debido a que, como veremos a continuación, otros modelos más interesantes nos van a permitir explicar en detalle los procesos físicos que dan cuenta del comportamiento dispersivo del APAF - 6F. Mostramos bajo estas líneas el ajuste realizado para las dos membranas, junto con los valores numéricos obtenidos para los parámetros A, B y C en cada caso en el SI (ver Cuadro 2):

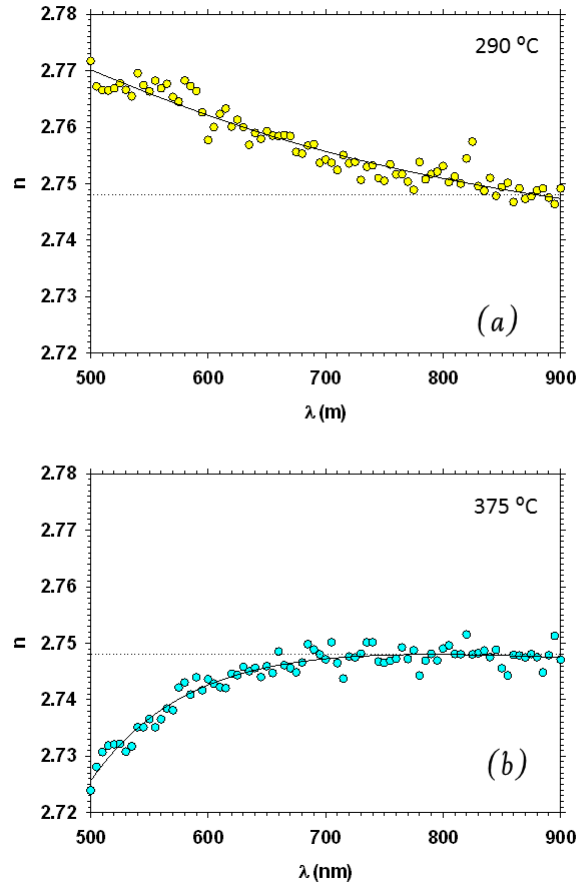


Figura 31: Ajuste de la relación de dispersión según el modelo de Cauchy para las membranas a 290 °C (a) y a 375 °C (b)

- *Modelo de Drude*: Se emplea para analizar los datos cuando existe en el material una absorción de portadores libres. Desechamos la posibilidad de utilizarlo, puesto que en nuestro caso el fenómeno de absorción es despreciable.
- *Modelo de Lorentz*: Se usa para expresar la polarización eléctrica en la región visible o ultravioleta. Este modelo considera que la respuesta dieléctrica del material es un proceso de segundo orden, y por tanto viene regulado por una ecuación diferencial del tipo “oscilador armónico forzado”. Esta hipótesis tiene bastante sentido, ya que nos movemos en un rango de frecuencias muy alto: los procesos inducidos en el interior del medio serán de naturaleza elástica y observaremos fenómenos de resonancia cuando la frecuencia del campo aplicado coincida con la

	Membrana 290 °C	Membrana 375 °C
A	2.732 ± 0.002	2.738 ± 0.002
B	$(1.39 \pm 0.19) 10^{-14}$	$(1.24 \pm 0.16) 10^{-14}$
C	$(-1.07 \pm 0.40) 10^{-27}$	$(-3.87 \pm 0.32) 10^{-27}$

Cuadro 2: Resultados extraídos del ajuste de las relaciones de dispersión de las membranas al modelo de Cauchy

frecuencia natural de oscilación del sistema de cargas. Este modelo también puede responder al nombre de *classical* o *single oscillator*.

Ya que da cuenta del comportamiento de la materia cuando ésta es irradiada con luz visible (que es el caso que nos ocupa), vamos a describir en este trabajo el modelo clásico de Lorentz, que es relativamente sencillo. Además resulta adecuado hablar de él, puesto que se observará a continuación que nuestros datos experimentales responden relativamente bien a sus predicciones.

La descripción que propone de los medios dieléctricos es la siguiente: cada uno de los electrones que componen la materia está ligado a un núcleo atómico a través de enlaces químicos que pueden ser modelados mediante muelles. Cuando el campo electromagnético variable de la luz incide sobre un cierto medio, la contribución eléctrica $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ induce una cierta polarización en la dirección del campo. Esto quiere decir que las distribuciones espaciales de cargas positivas y negativas sufren una distorsión y se ven ligeramente modificadas. Este modelo asume que dicha alteración se puede entender si imaginamos que bajo la acción del campo el electrón comienza a realizar un movimiento oscilatorio en una especie de fluido viscoso que le rodea. En ese caso, la posición del núcleo atómico está fija, puesto que su masa es mucho más grande que la de la partícula cargada negativamente. Si empleamos la segunda ley de Newton, podemos plantear la siguiente ecuación diferencial para la posición del electrón:

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{dx}{dt} - m_e \omega_0^2 x - e E_0 \exp(i\omega t) \quad (26)$$

Donde m_e y e denotan respectivamente la masa y carga del electrón. Veamos ahora a qué se refieren cada uno de los términos en la Ecuación 26:

- El primero representa la fuerza viscosa de rozamiento que ejerce el fluido, la cual es proporcional a la velocidad del electrón (podremos asegurar esto siempre y cuando el cuerpo en el seno del líquido se desplace lentamente). La constante de proporcionalidad Γ es el coeficiente de amortiguamiento.
- El segundo expresa la reacción elástica del electrón en la dirección opuesta al movimiento. Esta fuerza es proporcional al desplazamiento,

x , tal y como dicta la Ley de Hooke. Aquí, ω_0 es la frecuencia resonante del muelle.

- El último término muestra la fuerza electrostática a la que se ve sometida nuestra partícula por el mero hecho de encontrarse sometida a la influencia de la radiación.

Podemos concluir por tanto que la Ecuación 26 ilustra la oscilación forzada que sufre el electrón debido a la acción del campo externo alterno de la luz. Dicha vibración adoptará la misma frecuencia ω que el campo eléctrico \vec{E} . A la vista de esto, resulta adecuado asumir que la solución de nuestra ecuación diferencial viene dada en términos de una exponencial imaginaria de la forma:

$$x(t) = a \exp(i\omega t) \quad (27)$$

Vamos a ver cómo esta expresión del desplazamiento nos permitirá averiguar en última instancia la dependencia de la función dieléctrica del material. En primer lugar, si queremos saber el valor de la constante a (que no es más que la amplitud del movimiento), hemos de sustituir la primera y la segunda derivada de $x(t)$ en la Ecuación 26. Las exponenciales se cancelan entre sí y nos queda:

$$m_e a \omega^2 = m_e \Gamma i a \omega + m_e \omega_0^2 a + e E_0 \quad (28)$$

Entonces, simplemente despejando en la Ecuación 28 se llega a la expresión buscada:

$$a = -\frac{e E_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i \Gamma \omega} \quad (29)$$

Por otro lado, si denotamos por N_e al número de electrones por unidad de volumen en la muestra, la polarización vendrá dada por la expresión:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}_t}{dV} = \frac{\sum_i \vec{p}_i}{V} = -e N_e x(t) \quad (30)$$

La Ecuación 30 pone de manifiesto que la magnitud macroscópica \vec{P} no es más que la densidad del momento dipolar total. Entonces, para obtener la polarización debemos sumar cada uno de los momentos dipolares individuales en el medio, \vec{p}_i , y dividir dicha cantidad por la unidad de volumen. Introduzcamos ahora en (30) la fórmula del desplazamiento, dada por la Ecuación 27, y relacionemos la polarización con el campo eléctrico aplicado a través de su definición:

$$P = -e N_e a \exp(i\omega t) = (\epsilon_t - \epsilon_0) E = (\epsilon_t - \epsilon_0) E_0 \exp(i\omega t) \quad (31)$$

Una vez más, las exponenciales desaparecen y podemos despejar la permitividad. Con esto ya tenemos la función dieléctrica que va a regular la respuesta de las moléculas del medio ante la perturbación eléctrica de la luz:

$$\epsilon = \epsilon_t/\epsilon_0 = 1 + \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \Gamma \omega} \quad (32)$$

Al hacer un análisis adimensional del término que multiplica al segundo sumando de la Ecuación 32, se llega a la conclusión de que:

$$\omega_0^2 = \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e} \quad (33)$$

Llegados a este punto, cabe señalar que en todo nuestro estudio previo no hemos tenido en cuenta la contribución de la permitividad instantánea (se ha considerado indirectamente que $\epsilon_\infty = 1$). Sin embargo, la aportación de este término a la relación de dispersión puede llegar a ser importante, con lo que si hacemos uso de las Ecuaciones 32 y 33 introduciendo los factores de peso adecuados, llegamos a una expresión más correcta de la permitividad relativa en el modelo de Lorentz. Esta fórmula es la que emplearemos en el *software DeltaPsi2* para ejecutar los ajustes, y en ella ϵ_s denota a la permitividad estática:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \Gamma \omega} \quad (34)$$

En la Ecuación 34 vemos claramente diferenciados el término asociado a los procesos que responden a altas frecuencias y el que da cuenta del resto de fenómenos físicos en el material (éste es el que realmente tiene importancia).

Pues bien, si queremos afinar más, podemos descomponer ϵ en su parte real y su parte imaginaria, de tal forma que $\epsilon = \epsilon_r - i\epsilon_i$. Para hallar sus expresiones, basta con multiplicar numerador y denominador por el complejo conjugado de $(\omega_0^2 - \omega^2) + i \Gamma \omega$ en la Ecuación 32. Operando de esta manera:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad \epsilon_i = \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e} \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

Al representar gráficamente ambas funciones con respecto a la frecuencia, se obtiene la relación de dispersión que puede verse en la Figura 32. En ella, los valores numéricos adjudicados a las diferentes constantes se han elegido aleatoriamente.

Como comentarios a la Figura 32, cabe decir que en las proximidades de la frecuencia de resonancia del medio la parte real de ϵ experimenta una variación brusca (como ya habíamos comentado con anterioridad). Si por el contrario nos fijamos en ϵ_i , vemos que el pico de pérdidas aparece justamente

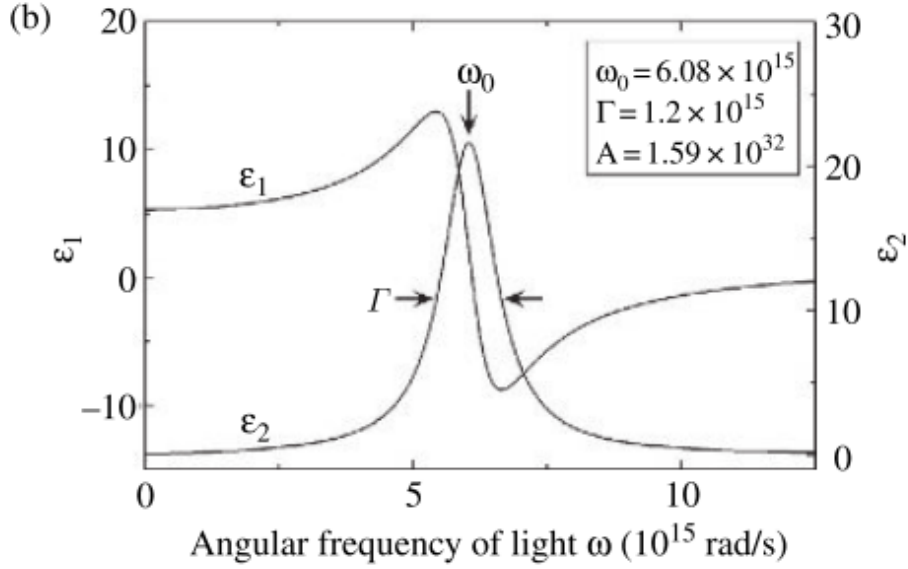


Figura 32: Curvas de la permitividad real y compleja según el modelo de Lorentz. $\epsilon_1 = \epsilon_r$ y $\epsilon_2 = \epsilon_i$

para ω_0 , y que el coeficiente de amortiguamiento Γ determina la anchura a altura mitad de la función. Además, aquí hemos empleado en todo momento la dependencia de la permitividad relativa con la frecuencia; sin embargo, a la hora de realizar análisis de datos se suele expresar el modelo de Lorentz haciendo uso de la energía de los fotones, E_n (nótese que esto no añade ningún inconveniente al cálculo, ya que de acuerdo a la fórmula de Planck ω y E_n son proporcionales).

Para finalizar, cabe decir que una de las formas más usuales de obtener más precisión con el modelo de Lorentz consiste en describir la función dieléctrica como la suma de las contribuciones de diferentes osciladores (no sólo uno). Esta propuesta sirve para justificar el hecho de que un mismo pico en la relación de dispersión puede enmascarar dos o más procesos tipo resonante, en el caso de que se verifique que las frecuencias naturales asociadas ω_{0j} se encuentran muy próximas entre sí. Aunque en nuestro caso no hará falta alcanzar tal grado de exactitud, presentamos a continuación la expresión que habría que utilizar:

$$\epsilon = 1 + \sum_j \frac{A_j}{E_{n0j}^2 - E_n^2 + i \Gamma_j E_n} \quad (35)$$

En esta expresión, la constante A_j se denomina “fuerza del oscilador”, y no es más que un factor de peso que evalúa la intensidad de la contribución del oscilador j -ésimo. Pues bien, mediante una rápida comparación entre las

Ecuaciones 32 y 35, se llega a la conclusión de que este término engloba la carga y masa de nuestro electrón, así como ϵ_0 y la densidad de partículas por unidad de volumen.

Por las razones expuestas anteriormente, en principio pensamos que las directrices del modelo de Lorentz son las más adecuadas para describir los diferentes parámetros dispersivos en cada una de las capas de nuestro material. Sin embargo, hemos de tener en cuenta que los polímeros no son medios cristalinos, sino que cuentan con un cierto carácter amorfo en su estructura. Esto va a condicionar la respuesta dieléctrica de la membrana bajo estudio, y más concretamente se va a traducir en un cambio en las relaciones de dispersión presentadas en la Figura 32. Por ejemplo, en dicha imagen se aprecia cómo el modelo de Lorentz predice que la forma del pico de pérdidas ha de ser simétrica; sin embargo, sabemos que los materiales amorfos se caracterizan por un comportamiento asimétrico de la curva $\epsilon_i = f(\omega)$.

Para corregir este y otros matices podría parecer adecuado proponer una serie de modificaciones a las ecuaciones vistas en las páginas anteriores mediante la introducción de un nuevo modelo de dispersión. Nosotros vamos a manejar una de las muchas opciones que nos ofrece el *software DeltaPsi2*: en concreto, el modelo que en principio nos ha parecido más adecuado para complementar lo descrito previamente recibe el nombre de *New amorphous*. Explicaremos a continuación en qué consiste:

El primer dato relevante es que este modelo deriva de la teoría original desarrollada por Forouhi y Bloomer [35]. Tomando como base las directrices impuestas por dichos autores, se ha implantado una formulación lorentziana a las diversas expresiones para dar lugar a una nueva relación de dispersión, que es la que se empleará en este trabajo. Por otra parte, la nueva propuesta de este modelo consiste en tener en cuenta la existencia de un GAP de energías prohibidas (cuya frecuencia asociada es ω_g) en los materiales amorfos. Si añadimos esta información a las expresiones de n y k sacadas del modelo de Lorentz obtendremos las ecuaciones que debemos manejar. Más concretamente, éstas son las que presentamos a continuación:

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B_j (\omega - \omega_j) + C_j}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} & \omega > \omega_g \\ 0 & \omega \leq \omega_g \end{cases} \quad (36)$$

Donde los parámetros B_j y C_j se relacionan con los demás a través de las siguientes fórmulas:

$$\begin{cases} B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j} (\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2) \\ C_j = 2 f_j \Gamma_j (\omega_j - \omega_g) \end{cases} \quad (37)$$

Pasemos ahora a describir más en detalle las magnitudes que aparecen en las Ecuaciones 36 y 37. Notaremos que la mayoría de ellas ya son conocidas, pues aparecieron en las expresiones que definen el modelo de Lorentz:

- n_∞ es el análogo a la permitividad instantánea que ya se ha mencionado en apartados anteriores. Se trata, por tanto, de la contribución al índice de refracción cuando $\omega \rightarrow \infty$ (es decir, para frecuencias altas).
- f_j ($j=1, 2, 3$) está relacionado con la intensidad (amplitud) del pico asociado al coeficiente de extinción k . A medida que f_j aumenta, tanto la parte real como la imaginaria del índice de refracción crecen. Generalmente, este parámetro se suele medir en eV y toma valores comprendidos entre 0 y 1.
- Γ_j ($j=1, 2, 3$) es, de nuevo, el término que controla la anchura del pico de la función $k(\omega)$. Es decir, si Γ_j toma un valor alto tendremos un pico de absorción muy extenso pero relativamente bajo. La unidad de este coeficiente es el eV , y normalmente se tiene que $0.2 < \Gamma_j < 8$.
- ω_j (en eV) es aproximadamente la energía a la cual el coeficiente de absorción es máximo. Consecuentemente, a medida que el valor de ω_j aumenta el pico de absorción se desplaza hacia la región ultravioleta. Generalmente se trabaja con $1.5 < \omega_j < 10$.
- ω_g (en eV) denota la magnitud de la banda de energías prohibidas (GAP). Este parámetro es, por tanto, igual al valor mínimo de la energía necesaria para que se produzca una transición electrónica desde la banda de valencia hasta la banda de conducción en el material. En ese caso, nótese que el fenómeno de absorción sólo ocurrirá cuando la frecuencia de la luz con la que se irradia nuestra membrana sea superior a ω_g (esto queda perfectamente plasmado en la ecuación $k(\omega)$ propuesta anteriormente). En definitiva, siempre se tendrá que verificar que $\omega_g < \omega_j$.

Otro comentario interesante acerca de este modelo es que también puede extenderse al caso en el que varios osciladores están presentes en el medio (al igual que el modelo de Lorentz). La notación en ese caso incluye una suma para plasmar el hecho de que ahora consideramos más de una entidad vibrando. La extensión correspondiente se denomina modelo *N - New Amorphous*.

Para finalizar nuestra exposición, adjuntaremos una figura que ilustre la relación de dispersión esperada por este nuevo modelo. Se aprecia el suavizado de la función dieléctrica, así como la asimetría introducida de la que ya hemos hablado. Se han seleccionado para esta representación gráfica unos valores numéricos estándar de los diferentes parámetros:

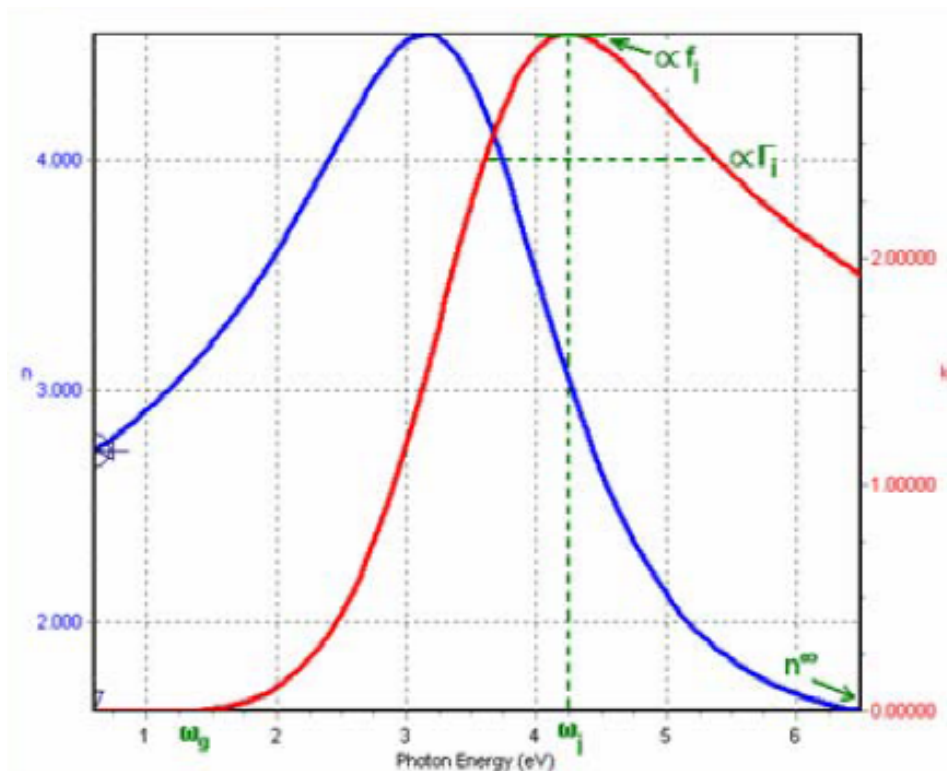


Figura 33: Curvas del índice de refracción real y complejo según el modelo *New Amorphous*

Una vez descritos ambos modelos, resolveremos a continuación la cuestión de cómo realizar el proceso de ajuste que nos permitirá saber la fracción de volumen libre en la capa de la membrana. Para ello, debemos arrastrar nuestro archivo de adquisición de datos a la pestaña “*Exp. file*” dentro de la ventana donde construimos el modelo óptico. A continuación haremos *click* en el botón con la palabra *Fit* en la parte inferior derecha de la pantalla, tras lo cual el programa efectuará el ajuste por mínimos cuadrados y nos proporcionará el valor óptimo de cada uno de los parámetros libres. Cabe decir que todo el proceso está regulado por lo que seleccionemos en *Fitting options* (opciones de ajuste), donde básicamente hay tres métodos a tener en cuenta:

- **Nominal value:** Introduciremos aquí el valor actual de la magnitud en cuestión, dejándolo fijo durante el proceso de ajuste.
- **Multiguess:** Esta opción permite al usuario llevar a cabo el ajuste con diferentes valores iniciales y finales de espesores, porcentajes o parámetros dispersivos. Dichos números se emplearán como meros valores algorítmicos para encontrar el resultado correcto que permita

minimizar x^2 . Es importante resaltar que la solución no tiene por qué encontrarse en el intervalo seleccionado (el cual solo tiene relevancia para estimar el rango en el que se mueve el parámetro bajo estudio).

- **Multistart:** Cuando se inicia un proceso de ajuste con la opción *Multistart*, se comprobará (no hace falta marcar la casilla deseada con la letra F) cual es el valor más apropiado dentro del intervalo fijado. El *software* se quedará con el conjunto de resultados que estén relacionados con el x^2 más pequeño.

En los dos últimos casos, podemos elegir entre *absolute* o *relative*, lo cual determina si queremos fijar los extremos del intervalo considerado o si por el contrario deseamos que el valor final diste en un cierto tanto por ciento del valor inicial. En nuestra situación, lo más conveniente será optar por la alternativa *Multiguess* (*absolute* o *relative*) a la hora de ajustar todas las magnitudes que forman parte del problema, aunque *Multistart* también se ejecutará en algún momento (para más información acerca de estos aspectos técnicos, consultar [36], págs. 130 - 147).

Por último, es preciso señalar que a la hora de ajustar el parámetro del volumen libre hemos de elegir entre varias opciones para modelizar la configuración de la mezcla. De entre todas las posibilidades, seleccionaremos siempre el método EMA (*effective medium approximation*), al ser el más empleado y adecuado en este tipo de situaciones. Esta operación se lleva a cabo en el menú desplegable correspondiente.

Ahora que ya conocemos todos los aspectos necesarios sobre la modelización espectroscópica que vamos a llevar a cabo, procedemos a mostrar los resultados experimentales obtenidos junto con las curvas de ajuste adecuadas que nos permitieron realizar el cálculo del volumen libre para ambas membranas (290 y 375 °C). Cabe decir que las condiciones de las medidas elipsométricas fueron las mismas en todos los casos: AOI = 70°, M = 0° (*modulator*) y A = 45° (*analyzer*). Diferenciaremos entre los resultados arrojados por los dos modelos comentados, y en todos los casos sólo adjuntaremos la parte real $n(\lambda)$, al ser la función más significativa.

1. **Modelo de Lorentz:** El procedimiento a seguir consiste en fijar, en primer lugar, tanto el espesor de la membrana como el FFV con la opción *Nominal Value*. Para el espesor se elegirá un valor orientativo de 125 μm , mientras que los volúmenes libres serán (dependiendo de con cuál de las membranas estemos trabajando) las cantidades numéricas obtenidas mediante densitometría. Se dejan como parámetros ajustables las cuatro variables (ϵ_∞ , ϵ_s , ω_0 y Γ) y se comienza el proceso numérico con la configuración *Multiguess absolute*, eligiendo un intervalo de variación razonable. Una vez encontradas las magnitudes

dispersivas óptimas, éstas se fijan en la capa polimérica y se procede a hacer un barrido con *Multistart* tanto para el espesor como para el volumen libre, hasta encontrar la solución global que minimiza x^2 , la dispersión cuadrática media entre datos teóricos y experimentales. Veamos a qué se ha llegado:

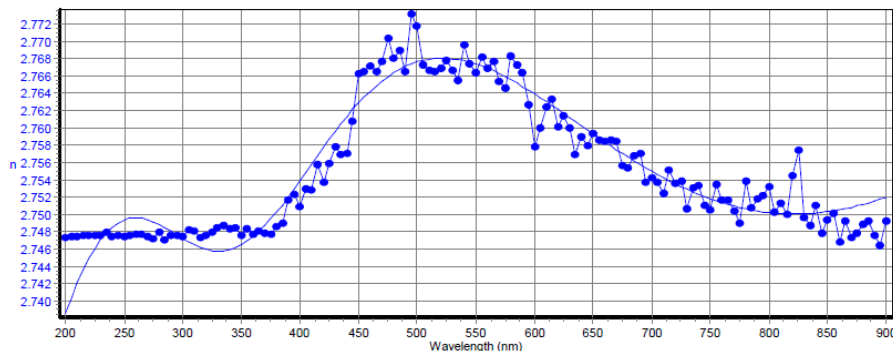


Figura 34: Ajuste de la relación de dispersión según el modelo de Lorentz para la membrana a 290 °C ($x^2 = \mathbf{0.071878}$)

Parámetro	Valor ajustado
ϵ_{∞}	0.9996 ± 0.0001
ϵ_s	1.0005 ± 0.0001
ω_0	$3.51 \pm 0.04 \text{ eV}$
Γ	$6.91 \pm 0.14 \text{ eV}$
<i>Espesor</i>	$120.5 \pm 3.6 \mu\text{m}$
<i>FFV</i>	0.176 ± 0.005

Cuadro 3: Resultados extraídos de la modelización espectroscópica clásica para las magnitudes características de la membrana a 290 °C

A la vista de los resultados presentados en los Cuadros 3 y 4, la primera conclusión que se extrae es la confirmación de la transición de reordenamiento térmico (avalada por el aumento que ha experimentado el volumen libre) entre los 290 °C y los 350 °C. De hecho, observamos un acuerdo casi exacto entre las medidas densitométricas y las elipsométricas de FFV (cuyo rango de error es mucho menor), lo que ratifica indudablemente la validez de los ajustes numéricos efectuados. Además, el espesor calculado es prácticamente idéntico para ambas membranas, lo cual tiene sentido pues las dos se fabricaron con el mismo método. En cuanto a los parámetros dispersivos, diremos que todos toman valores razonables con la excepción de Γ , que podría parecer demasiado gran-

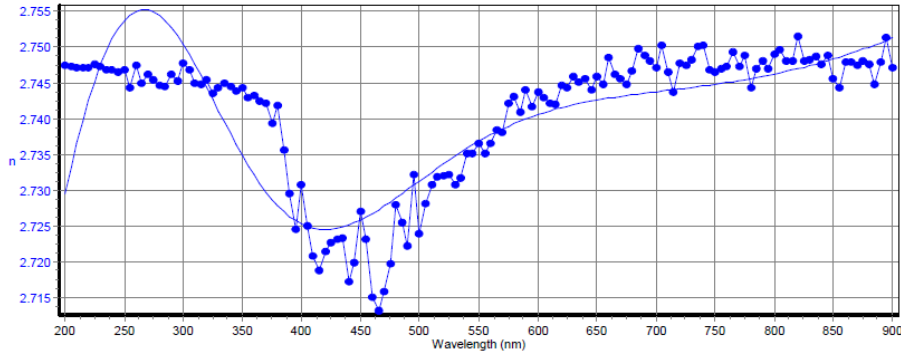


Figura 35: Ajuste de la relación de dispersión según el modelo de Lorentz para la membrana a 375 °C ($x^2 = 0.227664$)

Parámetro	Valor ajustado
ϵ_∞	0.99989 ± 0.00011
ϵ_s	1.00110 ± 0.00009
ω_0	$3.37 \pm 0.08 \text{ eV}$
Γ	$8.1 \pm 0.4 \text{ eV}$
<i>Espesor</i>	$120.47 \pm 3.61 \mu\text{m}$
<i>FFV</i>	0.196 ± 0.006

Cuadro 4: Resultados extraídos de la modelización espectroscópica clásica para las magnitudes características de la membrana a 375 °C

de. Se esperaba que el coeficiente de amortiguamiento variara entre 0 y 1, y sin embargo Γ ronda los 7 u 8 eV. Esta circunstancia indica que la componente de pérdidas se caracteriza por presentar, en su evolución con la frecuencia, un pico ancho y bajo, por lo que queda justificado que no estudiemos la dependencia de k en esta ocasión (es más, ninguno de los modelos testados era capaz de reproducir convenientemente la parte imaginaria del índice de refracción).

Por otro lado llama la atención, si nos fijamos en las Figuras 34 y 35, que la relación de dispersión teórica se desvía de los datos experimentales para longitudes de onda bajas (próximas al ultravioleta). El apartamiento es particularmente acusado en el caso de la membrana tratada a 375 °C, y este hecho queda plasmado en la obtención de un x^2 mucho mayor en comparación con la otra muestra. Pues bien, a la luz de los resultados, determinaremos que lo más razonable es dar poca importancia a las medidas realizadas por debajo de los 450 nm y trabajar preferiblemente en la zona del visible y del infrarrojo cercano.

Como último comentario al modelo de Lorentz, diremos que el proceso de resonancia estudiado a lo largo de las últimas páginas podría corresponder a la interacción entre los orbitales π del esqueleto polimérico formado por cadenas moleculares de APAF - 6F.

2. **Modelo *New Amorphous*:** Procedemos a un análisis similar al descrito previamente, seleccionando en este caso una nueva relación de dispersión en las capas poliméricas. Tras llevar a cabo el ajuste de los diferentes parámetros de la ecuación así como del espesor obtenemos los siguientes resultados para la primera de las membranas (a 290 °C), con un $x^2 \approx 0.122$:

Parámetro	Valor ajustado
n_∞	1.017 ± 0.011
ω_j	$2.5 \pm 0.4 \text{ eV}$
ω_g	$2.1 \pm 0.3 \text{ eV}$
Γ_j	$0.36 \pm 0.03 \text{ eV}$
f_j	$0.0456 \pm 0.0016 \text{ eV}$
Espesor	$0.100 \pm 0.003 \text{ \AA}$

Cuadro 5: Resultados extraídos de la modelización espectroscópica amorfa para las magnitudes características de la membrana a 290 °C

Inmediatamente observamos que, a pesar de que las magnitudes dispersivas se mueven dentro del rango de valores esperado, el espesor predicho de la membrana ha resultado ser de 0.1 Å. Dicho valor es demasiado pequeño para poder dar cuenta del grosor de la capa en cuestión, ya que se encuentra 7 órdenes de magnitud por debajo de lo esperado. Por lo tanto, y a pesar de que la función de ajuste se acercaba a los datos experimentales (tanto para la parte real como para la parte imaginaria), nos vemos obligados a desechar el modelo *New Amorphous*.

De hecho, nuestros temores se ven confirmados cuando al aplicar el ajuste para la membrana tratada a 375 °C el *software* nos devuelve un valor del ancho de banda negativo, lo cual es inadmisibile. Por esta razón no presentamos los resultados para la segunda muestra, ni hemos calculado el volumen libre: concluimos que las membranas multicapa fabricadas no pueden responder en ningún caso a las directrices marcadas por el modelo *New Amorphous*.

7. Conclusiones

Una vez finalizado nuestro trabajo de investigación sobre el proceso de reordenación térmica en membranas de APAF - 6F, exponemos a continuación las conclusiones extraídas de dicho estudio:

- Dentro del marco tecnológico actual, la elección de polímeros TR para la fabricación de membranas de separación de gases resulta ser muy prometedora. Esta afirmación se basa en la gran cantidad de prestaciones de dichos materiales frente al resto de posibles candidatos en los cuales se ha estado investigando en los últimos años con el objetivo de mejorar su capacidad para la separación de gases. Concretamente, las membranas manufacturadas con estos nuevos materiales poliméricos presentan una considerable mejora en los valores críticos de la permeabilidad y la selectividad, pudiéndose conseguir progresos simultáneos en ambas magnitudes: mientras que la rigidez de las cadenas moleculares contribuye a aumentar la selectividad a diferentes parejas de gases, el crecimiento de volumen libre a una cierta temperatura garantiza una mayor separación entre las cadenas, y por tanto otorga a la membrana una mayor permeabilidad.
- Se ha procedido a fabricar satisfactoriamente nuestras propias membranas mediante diversos tratamientos térmicos. Diferentes técnicas experimentales (FTIR, TGA y RMN) nos han permitido determinar el rango de temperaturas en el que tiene lugar la transición de aumento de FFV: entre 290 y 350 °C. De acuerdo a dicha circunstancia, nuestras membranas (depositadas sobre obleas de silicio y piezas de vidrio templado) han sido tratadas térmicamente a dos temperaturas: 290 y 375 °C. Sin embargo, el estudio se ha realizado finalmente teniendo en cuenta únicamente el primero de los substratos, puesto que las características ópticas del vidrio no eran las más adecuadas: su espesor era bastante grande y su estructura demasiado compleja daba lugar a patrones complicados de reflexión de la luz.
- Un estudio exhaustivo de la permeabilidad y selectividad de las membranas fabricadas nos ha conducido a unos buenos resultados para la pareja de gases CO_2/CH_4 en términos de las correspondientes curvas de Robeson que muestran la existencia de un compromiso entre permeabilidad y selectividad. En nuestro caso, hemos visto que ocurre algo similar con otras parejas de gases: la permeabilidad crece en todos los casos tras el reordenamiento térmico con sólo una pequeña disminución de la selectividad. Las medidas de separación de gases asociadas se llevaron a cabo en un dispositivo con doble cámara de presión (alta y baja) mediante el método barométrico o de volumen constante, también llamado “time lag”.

- La técnica de la densitometría nos ofrece una sencilla vía semiempírica para estimar cuantitativamente el contenido en volumen libre de cada una de las dos membranas manufacturadas. Como era de esperar, en perfecta congruencia con lo anteriormente citado, en la muestra tratada a una mayor temperatura se ha inducido un reordenamiento de las cadenas moleculares que disminuye su grado de compactación y resulta en una mayor fracción de volumen libre ($FFV = 19.6\%$). Para la membrana calentada sólo hasta $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, la fracción de volumen libre calculada es menor: $FFV = 17.7\%$. Pero para finalizar hemos de decir que estos resultados no han de ser dados por buenos categóricamente, ya que este método de medida está afectado por rangos de error muy grandes.
- La microscopía de fuerza atómica (AFM) en cualquiera de sus modos de operación nos proporciona una visión de la topografía de las muestras a escala muy pequeña. Cabe señalar que en nuestro caso la configuración más adecuada será el *tapping mode*. El parámetro que nos interesa en este marco experimental es el de la rugosidad, pues nos permitirá dilucidar la duda de si la reordenación térmica estudiada tendrá un reflejo en la superficie del polímero. La magnitud mencionada resulta ser complicada de evaluar, pues depende del tamaño del escáner utilizado (que delimita las dimensiones de la zona analizada), con lo que finalmente daremos por óptimas las lecturas tomadas con el escáner más pequeño ($500 \times 500\text{ nm}$). Pues bien, parece que el tratamiento térmico sí tiene una contrapartida en la superficie de las películas poliméricas, ya que parece que el valor de Ru decrece tras el tratamiento térmico. Además, el cambio en la rugosidad parece depender fuertemente del sustrato y probablemente no está muy determinado por el tratamiento térmico. En nuestro caso diremos que se produce aplanamiento por fusión de la microestructura superficial: en otras palabras, la principal consecuencia del calentamiento debe corresponder a un cambio interno de la disposición molecular.
- Se ha comprobado la potencia y precisión de la técnica elipsométrica empleada para la caracterización óptica de las membranas. Dicho método dinámico consiste en la cuantificación del cambio de fase relativo (Δ) de las dos componentes linealmente polarizadas que conforman la luz reflejada por el material polimérico. En concreto, nuestro estudio ha resultado bastante conveniente para aprender a trabajar con el elipsómetro, un dispositivo complejo que nos permite realizar medidas de parámetros tan críticos como el índice de refracción o el coeficiente de extinción, así como determinar su evolución con la frecuencia del campo eléctrico de la radiación incidente. Hemos prestado especial atención a la puesta a punto del aparato así como al proceso de calibrado que es preciso efectuar para asegurar un correcto funcionamiento.

- Como acabamos de indicar, los espectros obtenidos gracias al elipsómetro nos aportan una gran cantidad de información. En este trabajo se ha llevado a cabo el tratamiento de los datos con el fin de determinar con más exactitud el contenido en volumen libre de las dos membranas, al ser ésta la magnitud que debe explicar los cambios funcionales en polímeros TR. El primero de los caminos nos introduce en el mundo de la refractometría, donde evaluaremos la información de la que disponemos de acuerdo al contenido de los trabajos llevados a cabo por diversos autores sobre el índice de refracción de materiales compuestos. En concreto, trasladaremos sus directrices a nuestro caso, en el que la composición a la que nos referimos es la de polímero - volumen - vacío. Cabe señalar que al tratar nuestros datos con algunas de las teorías propuestas se obtienen valores claramente sobreestimados del contenido de volumen libre en la membrana. Sin embargo cuando, de acuerdo con la teoría de Lorentz - Lorenz, consideramos que la regla de Clausius - Mosotti puede aplicarse a la polarizabilidad, hemos alcanzado un resultado bastante bueno que nos permite medir la variación relativa en el volumen libre y reproduce bastante bien el cambio detectado por densitometría. La distribución de los incrementos de FFV en términos de la frecuencia, que tiene un carácter claramente lognormal, podría ser susceptible de dar información porométrica (distribución de tamaños de volumen libre); para lo cual se necesita más investigación en este aspecto particular.
- Una manera alternativa y elegante de determinar el FFV es a través de la modelización espectroscópica. En esta ocasión hemos hecho uso de las herramientas que nos proporciona el *software DeltaPsi2* para determinar la fracción de vacío en el medio bajo estudio. Para ello hemos de admitir que las estructuras de nuestras membranas se pueden modelar a través de la superposición de sucesivas capas con inclusiones puntuales de volumen libre, lo cual resulta ser bastante conveniente. Además, un segundo paso impone la necesidad de establecer las relaciones de dispersión que rigen el comportamiento de los diferentes estratos, con lo que se ha llevado a cabo un estudio de los modelos más adecuados. En este trabajo se han explicado con detenimiento los más representativos: el modelo clásico de Lorentz, o *single oscillator* (cuya hipótesis principal consiste en asumir que los electrones responden ante la influencia de un campo eléctrico externo como lo haría un oscilador inmerso en un fluido viscoso) y el modelo *New Amorphous* (que considera la influencia en todo el proceso dinámico de la existencia de un GAP de energías prohibidas entre la banda de valencia y la banda de conducción para este tipo de materiales).
- La parte real del índice de refracción puede ser ajustada con bastante éxito por el modelo de Lorentz. Sin embargo, el comportamiento del

coeficiente de extinción, que da cuenta de las pérdidas por absorción, no se ajusta demasiado bien a las predicciones clásicas. Ciertamente k es bastante pequeño a cualquier frecuencia, con lo cual no es de extrañar que esté sometido a un gran error. Si atendemos a los valores obtenidos para el FFV, sí que podemos decir que los resultados están en un acuerdo más que satisfactorio con lo obtenido a través del resto de técnicas experimentales descritas: de hecho, se tiene que las fracciones de volumen libre predichas para ambas membranas reproducen los resultados alcanzados mediante densitometría con errores del orden del 0.5 o 0.6 %. Por otro lado, hemos encontrado que aunque los datos elipsométricos responden relativamente bien a la relación de dispersión propuesta por el modelo *New Amorphous* (de hecho los parámetros dispersivos resultan ser bastante próximos a los mostrados en la bibliografía), dicha teoría no es aplicable a nuestro material ya que el valor arrojado por el ajuste numérico para el espesor de la membrana es de 0.1 Å. Esto es imposible a todos los efectos ya que significaría que el grosor de la lámina fabricada ni siquiera es lo suficientemente grande como para que ésta de cabida a una fila de átomos alineados.

- Teniendo en cuenta lo que hemos explicado en los dos últimos puntos, concluimos que resulta razonable ahondar en la investigación de la modelización espectroscópica, pues se trata de un método bastante fiable capaz de aportar gran precisión a los resultados obtenidos. En futuras ocasiones, la principal línea de estudio debería centrarse en encontrar un modelo dispersivo que pueda ajustar favorablemente la totalidad de los datos experimentales, mejorando el ajuste para bajas longitudes de onda. Además, la nueva teoría debe ser capaz de predecir la evolución de la parte imaginaria del índice de refracción convenientemente. Pues bien, en principio sabemos que dicho modelo debe ser partícipe, al menos, de las características más significativas del modelo de Lorentz y del modelo *New Amorphous*, que son los que hemos presentado en este trabajo.

Referencias

- [1] J. de Abajo, J. G. de la Campa, A. Hernández, A. Marcos, A. E. Lozano, L. Palacio, P. Prádanos, R. Recio (2007) *Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes: Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity*. J. Membr. Sci 293. Pages 22–28.
- [2] E. Favre (2010) *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. Chapter 2.08. Pages 155-212.
- [3] W. J. Koros, R. Mahajan (2000) *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?*. J. Membr. Sci 175. Pages 181–196.
- [4] E. J. Groszogeat, S. T. Hwang & A. B. Shelekhin (1991) *Gas separation properties of a new polymer/inorganic composite membrane*. J. Membr. Sci 66. Pages 129-141.
- [5] K. D. Amo, R. W. Baker, A. R. Da Costa, Z. He, I. Pinnau, K. A. Lokhandwala, J. G. Wijmans (2010) *Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment*. J. Membr. Sci 346. Pages 270–279.
- [6] R.W. Baker, C.-M. Bell, D.E. Gottschlich, D.L. Roberts & J.G. Wijmans (1989) *Economic comparison of several membrane configurations for H₂/N₂ separation*. Gas Sep & Purif 3(4). Pages 170-179.
- [7] G. Maier (1998) *Gas Separation with Polymer Membranes*. Angew. Chem. Int. Ed. 37. Pages 2960-2974.
- [8] S.W. Webb *Gas-Phase Diffusion in Porous Media: Comparison of Models*. SAND-98-1417C, Sandia National Labs., USA.
- [9] P. Schneider, H. Snajdafova, O. Solcova (2001) *Multicomponent counter-current gas diffusion in porous solids: the Graham's-law diffusion cell*. Chemical Engineering Science 56. Pages 5231–5237.
- [10] G. Knaff, E. U. Schlünder (1985) *Experimental confirmation of Graham's law of diffusion up to pore diameters of 2 μm*. Chem Eng. Process., 19. Pages 167-173.
- [11] T. M. Gür (1994) *Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes*. J. Membr. Sci 93. Pages 283-289.
- [12] J. Caro, M. Noack, I. Sieber, K. Weh (2002) *Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes*. Microporous and Mesoporous Materials 54. Pages 27–36.

- [13] T. A. Centeno, A. B. Fuertes (2000) *Carbon molecular sieve gas separation membranes based on poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)*. Carbon 38. Pages 1067–1073.
- [14] F. C. Hong, L. J. Wang (2005) *Effects of surface treatments and annealing on carbon-based molecular sieve membranes for gas separation*. Applied Surface Science 240. Pages 161–174.
- [15] Y. K. Kim, J. M. Lee, Y. M. Lee, H. B. Park (2004) *The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups*. J. Membr. Sci 235. Pages 139–146.
- [16] J. I. Choi, S. H. Han, C. H. Jung, Y. M. Lee, H. B. Park (2010) *Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity*. J. Membr. Sci 349. Pages 358–368.
- [17] S. H. Han, A. J. Hill, C. H. Jung, Y. M. Lee, H. B. Park (2010) *Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation*. J. Membr. Sci 359. Pages 11–24.
- [18] L. M. Robeson (1991) *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*. J. Membr. Sci 62. Pages 165–185.
- [19] M. L. Cecopieri - Gómez, J.M. Domínguez, J. Palacios-Alquisira (2007) *On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes*. J. Membr. Sci 293. Pages 53–65.
- [20] L. Fernández, A. Hernández, A. E. Lozano, L. Palacio, P. Prádanos, M. Sánchez, A. Tena (2010) *Mixed matrix membranes of 6FDA-6FpDA with surface functionalized γ -alumina particles. An analysis of the improvement of permselectivity for several gas pairs*. Chemical Engineering Science 65. Pages 2227–2235.
- [21] B. D. Freeman (1999) *Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes*. Macromolecules 32 (2). Pages 375–380.
- [22] L. M. Robeson (2008) *The upper bound revisited*. J. Membr. Sci 320. Pages 390–400.
- [23] B. D. Freeman, D. R. Paul, L. M. Robeson, B. W. Rowe (2010) *Influence of temperature on the upper bound: Theoretical considerations and comparison with experimental results*. J. Membr. Sci 360. Pages 58–69.
- [24] R. Recio (2007) *Preparación y caracterización de diferentes tipos de materiales para separación de gases. Estudio de los factores que influyen*

en las propiedades de permeación. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid.

- [25] Materials Studio, <http://accelrys.com/products/materials-studio/>.
- [26] R. Beanland, P. J. Goodhew, J. Humphreys (2001) *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor and Francis, London, UK.
- [27] G. Haugstad (2012) *Atomic Force Microscopy: Understanding the Basic Modes and Advanced Applications*. Wiley & sons, Hoboken, NJ, USA.
- [28] H. Fujiwara (2003) *Spectroscopic ellipsometry. Principles and applications*. Maruzen Co. Ltd, Tokyo, Japan.
- [29] M. Born, E. Wolf (1987) *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford.
- [30] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov (2002) *Non-destructive characterisation of porous low - k dielectric films*. Microelectronic Engineering 64. Pages 335–349.
- [31] P. F. Fleig, S. L. Hietala, D.J. Taylor (1998) *Technique for characterization of thin film porosity*. Thin Solid Films 332. Pages 257-261.
- [32] B. E. Yoldas (1980) *Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces*. Applied Optics 19. Pages 1425-1429.
- [33] R. Caruso, A. Díaz - Parralejo, F. Guiberteau, A. L. Ortiz (2004) *Densification and porosity evaluation of ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 sol-gel thin films*. Thin Solid Films 458. Pages 92–97.
- [34] J. Arenas - Alatorre, S. B. Brachetti - Sibaja, M. A. Domínguez - Crespo, A. Rodríguez - Pulido, A. M. Torres - Huerta (2011). *Effect of the substrate on the properties of ZnO - MgO thin films grown by atmospheric pressure metal - organic chemical vapor deposition*. Thin Solid Films. Pages 7 - 10.
- [35] Horiba Jobin Yvon *Technical note, spectroscopic ellipsometry: Forouhi - Bloomer alias Amorphous Dispersion Formula*.
- [36] Horiba Jobin Yvon (2006) *DeltaPsi2 Software. Reference Manual*. France. Part Number: 31 087 091.