



*Facultad
de
Ciencias*

Sobre el comportamiento óptico de materiales que cambian su fase

(On the optical behaviour of Phase Change Materials)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Diego Pérez Francés

Director: Fernando Moreno Gracia

Codirector: Gonzalo Santos Perodia

Septiembre 2023

Título: Sobre el comportamiento óptico de materiales que cambian su fase.
(*On the optical behaviour of Phase Change Materials*).

Autor: Diego Pérez Francés

Grado: Grado en Física

Director: Fernando Moreno Gracia

Codirector: Gonzalo Santos Perodia

Todas las figuras extraídas de fuentes externas han sido reproducidas o adaptadas con el permiso explícito de la editorial de la revista científica correspondiente. Las figuras en las que no se cita una fuente son elaboración propia del autor de este trabajo.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi director, Fernando Moreno, que ha sido una fuente inagotable de conocimiento y motivación, tanto en la asignatura de Electromagnetismo y Óptica como durante la realización de este trabajo. También a mi codirector, Gonzalo Santos, que aceptó codirigir este trabajo que ha superado mis expectativas con creces. Fue y ha sido un placer compartir espacio-tiempo contigo. No puedo dejar de mencionar a Pedro Valle por dejarme alucinado en el laboratorio de Óptica y por su ayuda a la hora de montar los experimentos llevados a cabo en este trabajo. También al *Center for Surface and Nanoanalytics* de la Universidad Johannes Kepler en Linz por la fabricación de las muestras que han hecho posible este trabajo.

Por otra parte, quiero agradecer a mi tutor, Julio Largo, por hacer que mi estancia en la Facultad haya sido lo más cálida y cercana posible en todo momento. También, por supuesto, a Rafael Valiente, por creer en mí desde el principio.

En cuanto a todos los compañeros/as con los que he compartido la Facultad en este tiempo, tengo una mención especial para Ángela, Nacho, Luis y Laura. Sois lo mejor que alguien puede desear encontrarse en el camino. Esta etapa ha sido órdenes de magnitud más bonita teniéndooos a mi lado.

En cuanto a mi familia, quiero agradecer a mi madre y a mis tías Sari y Maite por haber hecho posible que hoy esté escribiendo estas líneas. Por último, gracias a los y las de siempre por seguir a mi lado año tras año. A por lo siguiente.

*A mi madre,
por ser mi paracaídas.*

*A Inés Veci,
por el empujón.*

Resumen

Los materiales de cambio de fase (*Phase Change Materials* o PCM) presentan transiciones de fase reversibles entre dos (o más) estados distintos, como fases cristalinas y amorfas. Estos estados presentan propiedades ópticas y eléctricas muy diferentes entre sí, las cuales pueden ser conmutadas a través de estímulos externos (eléctricos, ópticos, termo-eléctricos). En los últimos años han despertado un gran interés en el campo de la fotónica. Por un lado, siguen siendo estudiados con el fin de conseguir un almacenamiento de datos con menor latencia entre escritura y lectura. Por otro lado, los PCM han encontrado multitud de aplicaciones en la fotónica programable, las metasuperficies sintonizables, desarrollo de nanopíxeles e incluso la computación neuromórfica. Además, los interruptores ópticos basados en PCM son muy prometedores para diversas aplicaciones fotónicas como la fabricación de memorias ópticas, las telecomunicaciones, las interconexiones ópticas y el procesamiento de señales. De todos ellos, los que presentan cambios de fase no volátiles (la fase se mantiene sin necesidad de una fuente continua de energía) y rápidas velocidades de conmutación son ideales para desarrollar tecnologías de comunicación óptica avanzadas y energéticamente eficientes. Los esfuerzos de investigación en curso para explorar nuevos PCM, optimizar los diseños de dispositivos y superar los retos existentes están impulsando el desarrollo de conmutadores ópticos innovadores y de alto rendimiento para la próxima generación de aplicaciones fotónicas.

Este estudio se ha enfocado en analizar el PCM Sb_2S_3 en formato de lámina delgada sobre sustrato de vidrio, examinando su comportamiento óptico en sus dos fases: amorfa y cristalina. Frente a los PCM convencionales, el Sb_2S_3 presenta poca absorción en el visible y en el infrarrojo, permitiendo su uso en el espectro de las telecomunicaciones ópticas. Se ha utilizado el método de la matriz de transferencia (*Transfer Matrix Method* o TMM) para simular estas propiedades (reflexión, transmisión y absorción) y se ha completado con medidas experimentales de reflectancia espectral y angular a longitudes de onda del visible de 532 y 633 nm. Además, se ha explorado la viabilidad de un interruptor óptico basado en el fenómeno del ángulo de Brewster.

Las principales conclusiones incluyen la predicción precisa de los máximos y mínimos de reflectancia espectral, la estimación del espesor de PCM y su impacto en las propiedades finales. Se ha comprobado la conmutación del color observado en reflexión, y se han identificado altos contrastes de reflectancia angular entre fases. Finalmente, se ha demostrado la viabilidad de un interruptor óptico de amplitud basado en el fenómeno de Brewster para longitudes de onda mayores a 688 nm, con un contraste óptico medido experimentalmente de 22 dB a 1080 nm para las muestras analizadas. No obstante, las simulaciones predicen que este contraste puede ser ensalzado hasta 38 dB fijando el mismo espesor de PCM en ambas fases. Estos resultados demuestran el potencial de aprovechar el efecto de Brewster en el desarrollo de dispositivos de conmutación óptica eficientes, allanando el camino para nuevos avances en el campo de la optoelectrónica y la nanofotónica para aplicaciones en comunicaciones y memorias ópticas.

Palabras clave: materiales de cambio de fase, PCM, reflectancia, método de la matriz de transferencia, TMM, ángulo de Brewster, interruptor óptico.

Abstract

Phase change materials (PCM) have reversible phase transitions between two (or more) distinct states, such as crystalline and amorphous phases. These states exhibit very different optical and electrical properties, which can be switched through external stimuli (electrical, optical, thermo-electrical). In recent years they have aroused great interest in the field of photonics. On the one hand, they continue to be studied in order to achieve data storage with lower latency between writing and reading. On the other hand, PCMs have found a multitude of applications in programmable photonics, tunable metasurfaces, nanopixel development and even neuromorphic computing. In addition, PCM-based optical switches are very promising for various photonic applications such as optical memory fabrication, telecommunications, optical interconnects and signal processing. Of these, those with nonvolatile phase shifts (phase is maintained without the need for a continuous power source) and fast switching speeds are ideal for developing advanced and energy-efficient optical communication technologies. Ongoing research efforts to explore new PCMs, optimize device designs and overcome existing challenges are driving the development of innovative, high-performance optical switches for the next generation of photonic applications.

This study has focused on analyzing the Sb_2S_3 PCM in thin film format on glass substrate, examining its optical behavior in its two phases: amorphous and crystalline. Compared to conventional PCMs, the Sb_2S_3 has low absorption in the visible and infrared, allowing its use in the optical telecommunications spectrum. The transfer matrix method (TMM) has been used to simulate these properties (reflection, transmission and absorption) and has been completed with experimental measurements of spectral and angular reflectance at visible wavelengths of 532 and 633 nm. In addition, the feasibility of an optical switch based on the Brewster angle phenomenon has been explored.

The main findings include accurate prediction of spectral reflectance maxima and minima, estimation of PCM thickness and its impact on final properties. The observed color switching in reflection has been verified, and high angular reflectance contrasts between phases have been identified. Finally, the feasibility of an optical amplitude switch based on Brewster's phenomenon for wavelengths longer than 688 nm has been demonstrated, with an experimentally measured optical contrast of 22 dB at 1080 nm for the analyzed samples. However, simulations predict that this contrast can be boosted to 38 dB by fixing the same PCM thickness in both phases. These results demonstrate the potential to exploit the Brewster effect in the development of efficient optical switching devices, paving the way for new advances in the field of optoelectronics and nanophotonics for applications in communications and optical memories.

Keywords: phase change materials, PCM, reflectance, Transfer Matrix Method, TMM, Brewster's angle, optical switch.

Índice general

1	Introducción	1
1.1	¿Qué son los materiales de cambio de fase?	1
1.2	Breve historia de los PCM.	3
1.3	Estado del arte de los PCM en aplicaciones fotónicas.	4
1.3.1	El paradigmático $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST).	4
1.3.2	El (re)descubrimiento del Sb_2S_3 .	6
1.4	Objetivos de este trabajo.	9
2	Marco Teórico	11
2.1	Fundamentos sobre la reflexión, transmisión y absorción	11
2.2	El método de la matriz de transferencia	15
2.3	Fundamentos de colorimetría.	18
2.3.1	Observador e iluminantes.	18
2.3.2	Cálculo del color (triestímulo) a partir de la reflectancia espectral.	19
3	Métodos	23
3.1	Computacionales.	23
3.2	Experimentales.	24
3.2.1	Reflectancia espectral y colorimetría.	25
3.2.2	Reflectancia angular y ángulo de Brewster.	26
4	Resultados y discusión	27
4.1	Simulaciones de reflectancia, transmitancia, absorción y color	27
4.2	Reflectancia espectral y determinación del espesor de PCM.	30
4.3	Colorimetría y fenómeno de conmutación del color.	32
4.4	Reflectancia angular y contraste.	34
4.5	Interruptor óptico basado en el fenómeno de Brewster.	39
5	Conclusiones y trabajo futuro	43
A	Demostraciones	45
A.1	Caso general: matriz de transferencia de una multicapa.	45
A.2	Reflectancia, transmitancia y absorción de una multicapa.	47
B	Figuras adicionales	49
	Bibliografía	51

Índice de figuras

1.1	Diagrama entalpía-orden de un cambio de fase amorfo-cristalino.	2
1.2	Dinámica de los cambios de fase de un PCM.	2
1.3	Reversibilidad del proceso cristalización-amorfización (<i>set-reset</i>)	3
1.4	Diagrama de fases ternario de aleaciones PCM utilizadas como memoria óptica.	4
1.5	Diferencias en n y k entre algunos PCM y semiconductores ordinarios	5
1.6	GST como memoria fotónica integrada no volátil	6
1.7	Conmutación de color en láminas delgadas de PCM.	7
1.8	Comparativa de las constantes ópticas del $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) y del Sb_2S_3	8
1.9	Gráfico de radar comparativo entre el $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) y el Sb_2S_3	8
2.1	Ley de Snell: Reflexión y refracción.	13
2.2	Fenómeno de Brewster.	15
2.3	Luz reflejada por una capa delgada sobre un sustrato.	16
2.4	Observador patrón CIE XYZ de 2°	19
2.5	Emisión espectral relativa de dos iluminantes estándar CIE	20
2.6	Cálculo del color (triestímulo) a partir de la reflectancia espectral.	20
2.7	Espacios de representación del color CIExyY y CIELAB.	21
3.1	Diagrama de clases del módulo de Python <code>TransferMatrixMethod.py</code>	25
3.2	Dispositivo para la medida de reflectancia espectral.	26
3.3	Dispositivo para la medida de reflectancia angular.	26
4.1	Mapa de resultados obtenidos mediante simulación y por vía experimental.	28
4.2	Esquema de la cristalización y constantes ópticas de las muestras $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$	29
4.3	Reflectancia espectral a incidencia normal y color de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ calculados en función del espesor.	30
4.4	Espectros de transmitancia y absorción de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ calculados en función del espesor.	31
4.5	Reflectancia espectral experimental y calculada de las muestras $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ amorfa y cristalina.	32
4.6	Colorimetría de las muestras $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ amorfa y cristalina.	33
4.7	Detalle del gradiente de color en el borde de la muestra amorfa	34
4.8	Reflectancia, transmitancia y absorción angulares calculadas para longitudes de onda de 532 y 633 nm con polarización p	35
4.9	Reflectancia angular y ángulo de Brewster experimentales y calculados para longitud de onda de 532 nm.	36

4.10	Reflectancia angular y ángulo de Brewster experimentales y calculados para longitud de onda de 633 nm.	37
4.11	Influencia de la polarización en las medidas de reflectancia angular de la muestra amorfa.	37
4.12	Contraste de la reflectancia angular experimental y simulado para longitudes de onda de 532 y 633 nm.	38
4.13	Reflectancia angular y contraste espectral calculados con luz polarizada p	40
4.14	Reflectancias espectrales experimentales y simuladas de ambas muestras a 55 grados de incidencia y con polarización p	40
4.15	Cambio en la longitud de onda del máximo de contraste de reflectancia angular a 55 grados.	41
4.16	Contraste de reflectancia espectral a 55 grados de incidencia en función del espesor de Sb_2S_3	41
A.1	Luz reflejada por un conjunto de N capas delgadas sobre un sustrato.	46
B.1	Medidas en bruto de la reflectancia espectral de las muestras de Sb_2S_3 amorfo y cristalino	49
B.2	Medidas de la reflectancia angular de las muestras de Sb_2S_3 amorfo y cristalino con láser verde (532 nm)	50
B.3	Medidas de la reflectancia angular de las muestras de Sb_2S_3 amorfo y cristalino con láser rojo (633 nm)	50

Capítulo 1

Introducción

1.1 ¿Qué son los materiales de cambio de fase?

Cuando un rayo de luz, como onda electromagnética con una determinada longitud de onda, λ , alcanza un medio material, parte de la energía se ve reflejada, otra se transmite y, eventualmente, otra parte se ve absorbida por el medio. La magnitud que da cuenta de cómo un material responde a la luz incidente es el índice de refracción ([1], pág. 6),

$$\hat{N}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda).$$

$\hat{N}(\lambda)$ una cantidad compleja, que depende de la longitud de onda incidente, λ , y cuya parte real $n(\lambda) = c/v(\lambda)$ informa sobre la propagación de la luz en el medio y es el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío, c , y la velocidad aparente, v , del rayo de luz que viaja a través del material. La parte imaginaria, $k(\lambda)$, se conoce como coeficiente de extinción y será no nulo cuando el material presente absorción a esa longitud de onda. La dependencia del índice de refracción con la longitud de onda da lugar a un sinfín de fenómenos. ¿Qué hace que los materiales tengan distinto índice de refracción? La respuesta a esta pregunta está en la estructura atómica de cada compuesto y su ordenación en el espacio. El oro, por ejemplo, es un elemento químico con una estructura cristalina que tiene un índice de refracción muy diferente al vidrio, con estructura amorfa (desordenada). En la estructura interna de cada material está la razón por la que se puede ver a través de una ventana de vidrio y, por el contrario, uno se ve reflejado en la superficie de un lingote de oro. De estos fenómenos cotidianos da cuenta el índice de refracción y su dependencia con la longitud de onda incidente.

Muchos materiales pueden existir en una fase amorfa a temperatura ambiente aunque su fase cristalina sea la termodinámicamente más estable [2]. Lo que sucede se ilustra en la Figura 1.1, que muestra esquemáticamente la existencia de una barrera de energía que impide que estos compuestos cristalicen a temperatura ambiente [3]. Las fases amorfa y cristalina de un mismo material difieren sustancialmente en sus propiedades físicas, en particular las eléctricas y ópticas [2]. Parecería muy interesante, entonces, que existieran materiales que pudiesen pasar de una fase a otra repetidamente, intercambiando sus propiedades (resistencia eléctrica e índice de refracción) a voluntad. De hecho, toda la computación se basa en el sistema binario, en unos y ceros, en dos estados que se pueden distinguir. Un material que pudiera cambiar su índice de refracción de forma **reversible**¹ y **no volátil**², alternando entre sus fases amorfa y cristalina, tendría muchas aplicaciones.

La realidad es que materiales con ese comportamiento existen en la naturaleza y se ha investigado abundantemente sobre ellos [4]. Son los denominados **materiales de cambio de fase**, y en la literatura se conocen por sus siglas en inglés **PCM** (*Phase Change Materials*). Estos presentan transiciones de fase reversibles entre dos (o más) estados distintos mediante un aumento de su temperatura a través de estímulos externos como fuentes de calor, pulsos láser (absorción óptica) o corrientes eléctricas (efecto Joule). Normalmente, el paso de la fase amorfa

¹El cambio de fase puede invertirse con la aplicación adecuada de energía.

²El nuevo estado se mantiene sin necesidad de una fuente continua de energía, conservando su fase incluso cuando se interrumpe el estímulo externo.

a la cristalina (Figura 1.2) se produce si el material se calienta por encima de su temperatura de cristalización, pero sin superar la temperatura de fusión, durante un tiempo suficiente como para que los átomos se reordenen en la estructura cristalina estable. Este proceso es comúnmente conocido como proceso *set*, de bit 0 a 1, en una memoria de estado sólido. Por el contrario, el paso de la fase cristalina a la fase amorfa (amorfización) se produce fundiendo y enfriando el material con la rapidez suficiente para que solidifique en el estado amorfo (proceso conocido como *reset*, de bit 1 a 0) [2]. La Figura 1.3 muestra cómo se realizan los procesos *set-reset* de un PCM controlando la duración y la intensidad del pulso láser o de la corriente eléctrica aplicada. Es relevante destacar que, en general, la fase cristalina exhibe una mayor reflectancia debido a su mayor índice de refracción y una menor resistividad eléctrica en comparación con la fase amorfa. En contraste, la fase amorfa presenta una menor reflectancia y una mayor resistividad eléctrica, ya que carece de una estructura atómica ordenada que dificulta el paso de la corriente eléctrica [5].

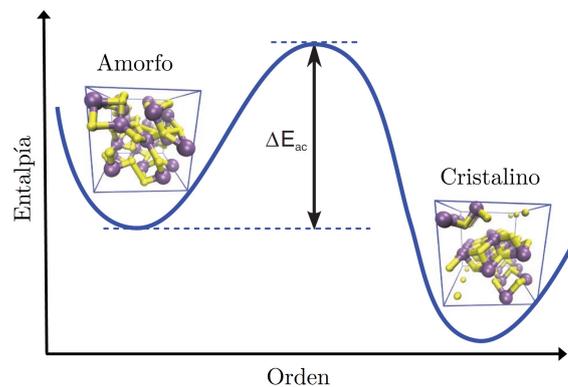


Figura 1.1: Diagrama entalpía-orden de un cambio de fase amorfo-cristalino. Los materiales de cambio de fase presentan habitualmente dos fases estables (biestabilidad), una con estructura amorfa y otra con estructura cristalina. El diagrama muestra esquemáticamente la posibilidad de pasar de una fase amorfa (desordenada) a una cristalina (ordenada) siempre que se supere la barrera de entalpía aportando al material la energía de activación ΔE_{ac} suficiente mediante un estímulo externo que aumente su temperatura, ya sea una fuente de calor, una corriente eléctrica (efecto Joule) o más comúnmente un pulso láser (mediante absorción óptica). Fuente: adaptado de [3] con el permiso de Wiley.

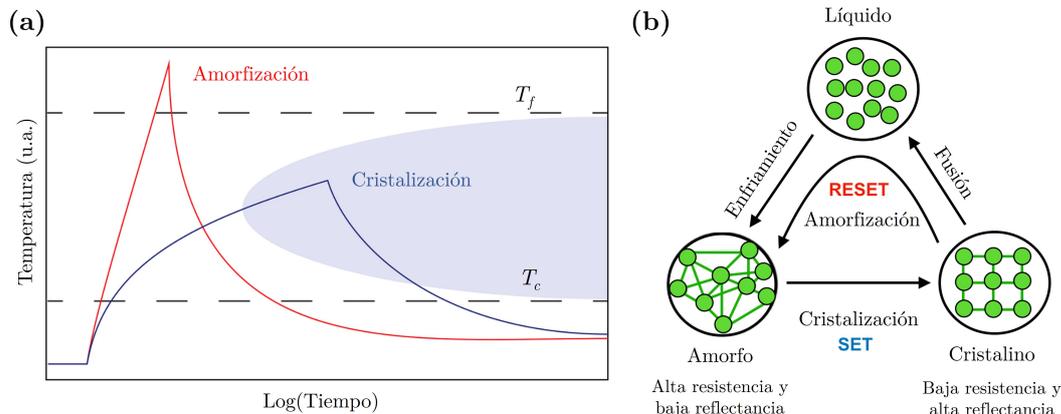


Figura 1.2: Dinámica de los cambios de fase de un PCM. (a) Diagrama temperatura-tiempo de los cambios de fase de un PCM. Si se calienta el material por encima de la temperatura de transición vítrea, T_{glass} , sin que se produzca la fusión, los átomos poseen la energía necesaria para reorganizarse en una estructura cristalina. Por otro lado, el material se vuelve amorfo cuando se supera la temperatura de fusión, T_{melt} , presentando un estado líquido transitorio, y luego se enfría muy rápidamente (a una tasa de 10^9 K/s [5]), «congelando» los átomos en un estado desordenado (amorfo). (b) Ilustración sobre el proceso de amorfización y cristalización y la principal característica óptica y eléctrica de cada fase. Fuente: (a) adaptado de [6] con el permiso de AIP Publishing.

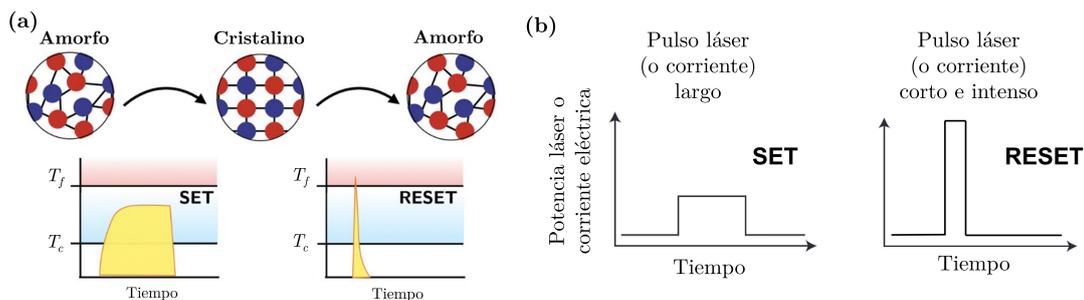


Figura 1.3: Reversibilidad del proceso cristalización-amorfización (*set-reset*). (a) Basándose en el diagrama de la Figura 1.2 puede realizarse el proceso cristalización-amorfización de forma reversible. Cuando se habla de memorias basadas en PCM, el proceso de cristalización se conoce como *set* (establecer el bit 1) y el de amorfización como *reset* (vuelta al bit 0). (b) Controlando la intensidad y la duración del láser se puede alternar el comportamiento del material entre los procesos de la figura (a). Un pulso láser (o corriente eléctrica) de intensidad moderada y de larga duración (milisegundos) permite llevar a cabo la cristalización del compuesto. Por el contrario, un pulso intenso y de muy corta duración (nanosegundos) permite retornar a la fase amorfa. **Fuente:** (a) adaptado de [7] con el permiso de Elsevier y (b) de [5] con el permiso de Springer Nature.

1.2 Breve historia de los PCM.

Una de las primeras descripciones de los PCM está íntimamente ligada al concepto de dispositivo de memoria reconfigurable y se gestó en 1964 a través de una patente de un grupo de investigación de los laboratorios Bell Telephone [8]. Describieron cómo las aleaciones de As-Te-I y dispositivos fabricados con ellas, mostraban dos estados de resistencia no volátiles. Atribuyeron los diferentes estados de resistencia a que los materiales estuvieran en sus fases amorfa o cristalina.

En 1968, Ovshinsky [9] concibió la idea de que estas diferencias en propiedades físicas pudieran usarse para almacenar información. Demostró que las aleaciones de calcogenuros³, concretamente el $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$, podía cambiar repetidamente entre estados de alta y de baja conductividad. Propuso entonces algunas posibles configuraciones de dispositivos de memoria de estado sólido basados en la propiedad del cambio de fase [9]. Sin embargo, los primeros intentos de desarrollo de memorias no volátiles (1970, [11]) no triunfaron debido a que las aleaciones iniciales mostraban tiempos de cristalización largos en el rango de microsegundos y, además, requerían corrientes para la transición bastante elevadas (cientos de miliamperios).

En 1971, Feinleib et al. [12] describieron una nueva forma de inducir el cambio de fase: el láser. Sentaron las bases del almacenamiento óptico, en el que se aplica un láser para escribir y leer los datos, utilizando la diferencia en reflectividad óptica entre la fase amorfa y la fase cristalina de los PCM para almacenar la información. La aleación utilizada fue $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$, que seguía presentando un tiempo de cristalización demasiado grande (microsegundos). No fue hasta 1987, cuando Yamada et al. [13] descubrieron materiales de transición rápida, que se consiguió superar esa barrera. Se basaron en compuestos combinados de GeTe (telururo de germanio) y Sb_2Te_3 (telururo de antimonio). Este descubrimiento permitió el desarrollo de la tecnología de almacenamiento óptico de cambio de fase no solo no volátil si no, incluso, regrabable. En la Figura 1.4 se recoge un diagrama con los diferentes productos de almacenamiento óptico desarrollados (y sus correspondientes aleaciones) en la década de 1990 y principios de los 2000.

Durante toda la década de los 2000, numerosas empresas, entre ellas IBM (2007, [14]), Intel (2007, [15]) o Samsung (2006, [16]), se interesaron por las memorias de estado sólido basadas en PCM. La mayoría con el objetivo común de investigar y desarrollar la tecnología de memoria RAM (*Random Access Memory*) de cambio de fase (*Phase Change RAM* o *PCRAM*). De hecho, durante 2006 y 2007 se llegaron a registrar más de 100 patentes relacionadas con el campo de los PCM [8].

³La mayoría de los PCM estudiados son compuestos calcogenuros: contienen elementos calcógenos (grupo 16 de la tabla periódica) como el telurio (Te), el selenio (Se) o el azufre (S) y un elemento de carácter electropositivo, normalmente un nitrogenoide (grupo 15) como el antimonio (Sb) o un elemento del grupo 14, como el germanio (Ge) [10].

En los últimos años, los PCM han despertado un gran interés⁴ en el campo de la fotónica debido a sus propiedades reconfigurables⁵. Por un lado, siguen siendo estudiados con el fin de conseguir un almacenamiento de datos fotónico y no volátil [5] [18] [19] que mejore drásticamente el rendimiento de las arquitecturas informáticas actuales. Esto se conseguiría reduciendo las latencias asociadas a las memorias electrónicas y eliminando las conversiones optoelectrónicas⁶. Por otro lado, los PCM han encontrado multitud de aplicaciones en la fotónica programable [20], las metasuperficies sintonizables [21], desarrollo de nanopíxeles [22] e incluso la computación neuromórfica [6] [23].

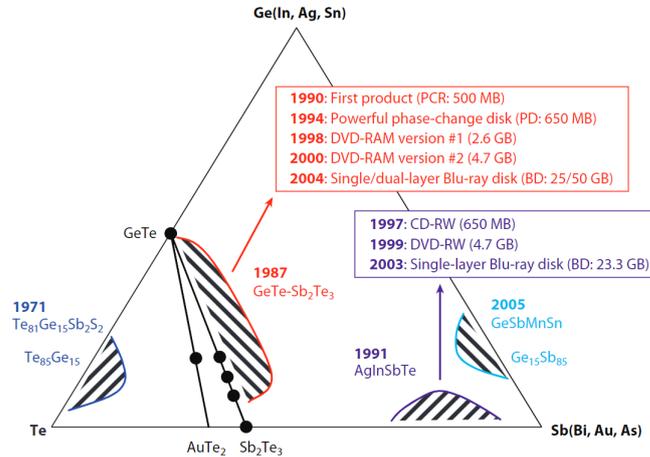


Figura 1.4: Diagrama de fases ternario que muestra qué aleaciones de PCM se han utilizado para diversos productos de almacenamiento óptico, así como cuándo se descubrieron e introdujeron en el mercado. Fuente: adaptado de [5] con el permiso de Springer Nature.

1.3 Estado del arte de los PCM en aplicaciones fotónicas.

1.3.1 El paradigmático $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST).

Entre los PCM más estudiados están las aleaciones de germanio-antimonio-telurio (GST), siendo el más conocido el $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST-225). Presenta un alto contraste óptico⁷ (por ejemplo, en el infrarrojo a 1550 nm: $\Delta n = 2.17$ y $\Delta k = 0.785$) [18] entre ambas fases, un tiempo de conmutación muy rápido (nanosegundos), un gran número de ciclos de transiciones reversibles (miles de millones) y una temperatura de transición relativamente baja (temperatura de cristalización, $T_c \approx 170^\circ\text{C}$, y temperatura de fusión, $T_f \approx 600^\circ\text{C}$) [5]. En la Figura 1.5 se muestran las constantes ópticas⁸, $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$, de tres PCM (GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ y GeSb_2Te_4) y de dos semiconductores ordinarios (AgInTe_2 y InSb), evidenciándose el contraste óptico que presentan los PCM (y en concreto el GST-225) frente a otros materiales que también presentan cambio de fase pero no presentan un contraste óptico tan pronunciado y, por lo tanto, aprovechable tecnológicamente.

Siendo imposible recoger en este trabajo la cantidad de aplicaciones para las que ha sido propuesto el GST, a modo de ejemplo, en la Figura 1.6 se recoge una aplicación como memoria fotónica integrada. Es el trabajo de Rios et al. [19] en 2015, donde se presenta una memoria memoria robusta, no volátil y totalmente fotónica que, mediante efectos ópticos de campo

⁴Una búsqueda en Google Scholar arroja que se han publicado más de diez mil artículos sobre *Phase Change Materials* en 2022.

⁵En el campo de la fotónica, las propiedades reconfigurables se refieren a la capacidad de un dispositivo o sistema óptico de modificar o ajustar sus características ópticas de manera controlada y en tiempo real. Estas propiedades pueden ser la frecuencia, la fase, la polarización o la dirección de propagación de la luz. [17]

⁶Proceso de convertir información óptica en información electrónica o viceversa, generando latencias entre la lectura-escritura.

⁷Se denomina contraste óptico a la diferencia en la parte real del índice de refracción entre fases, $|\Delta n| = |n_{\text{cr}} - n_{\text{am}}|$.

⁸Se conocen como constantes ópticas a las partes real e imaginaria del índice de refracción. Sin embargo, como se ha comentado al introducir este trabajo, $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ son funciones de la longitud de onda, de forma que las constantes ópticas no son realmente *constantes*.

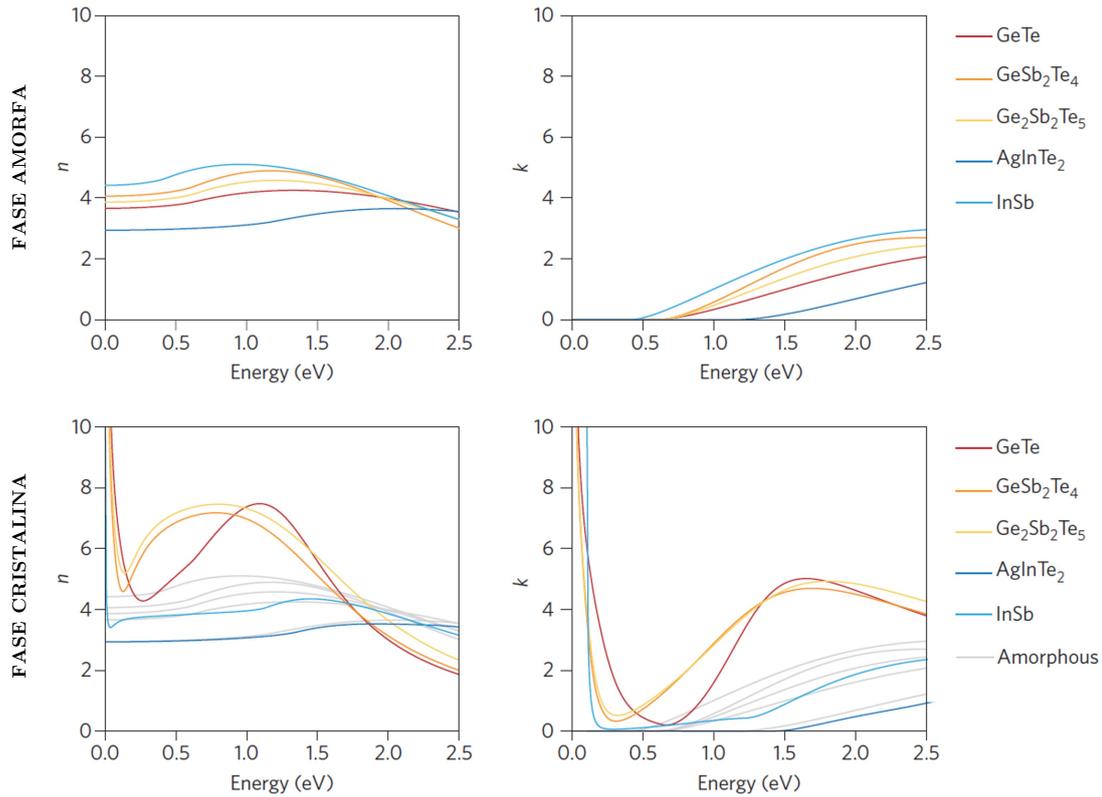


Figura 1.5: Índice de refracción, n , y coeficiente de extinción, k en función de la energía del fotón de algunos PCM (GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ y GeSb_2Te_4) y semiconductores ordinarios (AgInTe_2 y InSb) para sus fases amorfa y cristalina. Son los tres PCM los que presentan un cambio pronunciado de las propiedades ópticas en la cristalización, como puede verse por comparación con las líneas grises para las fases amorfas. Nótese que el aumento del índice de refracción va acompañado de una disminución en la energía del «*gap*» en estos materiales. Fuente: reproducido de [17] con el permiso de Springer Nature.

cercano, permite almacenar bits de hasta ocho niveles en un único dispositivo que cambia fácilmente entre estados intermedios⁹ (con energías de lectura y conmutación tan bajas como 13,4 pJ a velocidades cercanas a 1 GHz). Los autores afirmaron que este tipo de dispositivos multinivel y multibit proporcionan una vía para eliminar el cuello de botella de von Neumann, es decir, el atasco de información entre el procesador y la memoria que limita la velocidad de casi todos los procesadores actuales, augurando un nuevo paradigma de memoria totalmente fotónica y computación no convencional [24].

Hay que destacar que muchas aplicaciones de los PCM se basan en su uso como capa de espesor nanométrico, más conocidas como *thin films*. El presente trabajo estudiará muestras de PCM en este formato, como se detallará más adelante. En una multicapa de películas delgadas, al cambiar el grosor de una o más capas, se puede adaptar la condición de resonancia de la cavidad (como sucede en un interferómetro Fabry-Perot [25, pág. 438]), esto es, su espectro de luz reflejada y transmitida. Sin embargo, otra opción es cambiar las propiedades de la película de uno de los materiales de la multicapa sin cambiar los espesores de las películas. Esto se logra al cambiar el índice de refracción de esa capa en particular, lo que también cambia la condición de resonancia de la cavidad. Es ahí donde los PCM proporcionan su contraste óptico entre fases, pudiendo ser los candidatos perfectos para tener ese papel [26]. Cambiar los espectros de reflectancia y transmitancia de una lámina afecta, entre otros, al color observado. Como ejemplo, en 2014, Hosseini, Wright y Bhaskaran [27] informaron sobre la primera pantalla de nanopíxeles que produce cambios de color estables basados en GST mediante estimulación eléctrica. Estudiaron las láminas delgadas mostradas en la Figura 1.7, comprobando la existencia de una conmutación del color reflejado entre ambas fases del PCM.

⁹Estados metaestables formados por la mezcla de ambas fases.

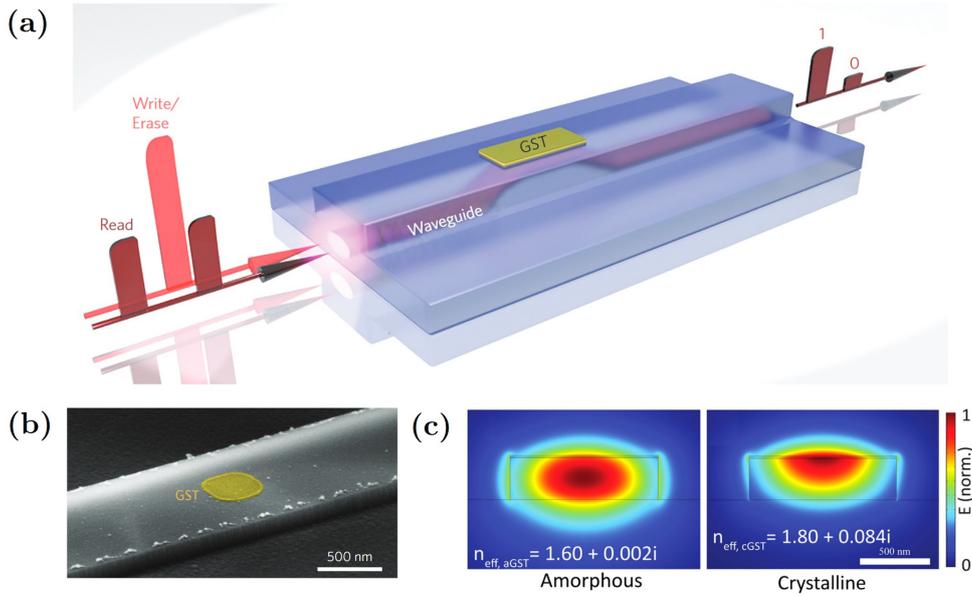


Figura 1.6: GST como memoria fotónica integrada no-volátil. (a) La información (bit 0/bit 1) se almacena en la fase que presenta la sección de GST situada en la parte superior de la guía de ondas nanofotónica. El proceso de escritura, el denominado set-reset (o write-erase), y el proceso de lectura de la memoria se pueden llevar a cabo utilizando pulsos ópticos ultracortos, ya que la luz guiada interactúa con el PCM a través de su campo evanescente. El modo de leer la información es a través de la cantidad de transmisión óptica a lo largo de la guía de ondas, ya que los dos estados cristalográficos del GST presentan un gran contraste de absorción óptica, Δk . (b) Imagen de microscopio electrónico de barrido de un dispositivo fabricado con una capa de GST con una superficie de $0.4 \times 0.4 \mu\text{m}^2$. (c) Sección transversal de una guía de ondas con modo óptico simulado acoplado evanescentemente al GST. La guía de ondas está formada por nitruro de silicio sobre vidrio con una capa de 10 nm de GST y una capa de recubrimiento de ITO (óxido de indio y estaño) en la parte superior. Debido a la diferencia de índice de refracción entre el estado amorfo y el cristalino, se observa cómo varía el índice efectivo del modo guiado. Fuente: (a) y (b) reproducidas de [19] con el permiso de Springer Nature y (c) de [6] con el permiso de AIP Publishing.

1.3.2 El (re)descubrimiento del Sb_2S_3 .

En general, a medida que aumenta el número atómico del elemento calcógeno, es decir, azufre/selenio/telurio, el gap del PCM tiende a disminuir en energía [10]. Por tanto, los PCM basados en Te tienen energías del gap pequeñas (infrarrojo, Figura 1.5), normalmente inferiores a 1 eV, lo que dificulta la realización de componentes fotónicos reconfigurables en el rango visible (energías entre 1.55 y 3.1 eV o, equivalentemente, longitudes de onda de 380 a 780 nm). Es por ello que en la última década se han intentado identificar PCM con un gap alto (~ 2 eV), como el sulfuro de antimonio Sb_2S_3 , un material que ha despertado el interés de la comunidad en los últimos años, concretamente desde el trabajo de Dong et al. [3] en 2019.

Realmente, este compuesto ya fue estudiado por Arun y Vedeshwar [28] en los años 90 como candidato para el almacenamiento de datos regrabables. Sin embargo, su energía del gap situada en 2.1 y 1.7 eV [3] para la fase amorfa y cristalina, respectivamente, es mayor que la energía fotónica de los láseres de diodo que se utilizaban para leer y escribir en los discos compactos (de la Figura 1.4), por lo que se consideró que el compuesto no era adecuado para dispositivos de almacenamiento óptico de datos. Han pasado dos décadas hasta que Dong et al. [3] han afirmado que el Sb_2S_3 está subestimado y que es muy adecuado para la fotónica activa sintonizable tanto eléctricamente como vía láser. Las razones por las que aseguraron que el Sb_2S_3 debía ser tenido en cuenta son, aparte de que exhibe un gran desplazamiento del borde de absorción a frecuencias visibles, que tiene un $\Delta n \sim 1$ en el espectro visible¹⁰ y que la temperatura de transición de fase es accesible mediante irradiación de láser de diodo, ya que tiene una energía de activación de cristalización (Figura 1.1) de 2.0 eV [29], similar a la del GST-225 (2,3 eV) [30]. Además, presenta una temperatura de cristalización y de fusión para amorfización de 250°C y 540°C, respectivamente [31].

¹⁰Realmente, el contraste óptico del Sb_2S_3 en formato de lámina delgada depende del método de deposición llevado a cabo, yendo desde 0.5 para las muestras medidas por Gutiérrez et al. [7] hasta 1.0 en el caso de Dong et al. [3].

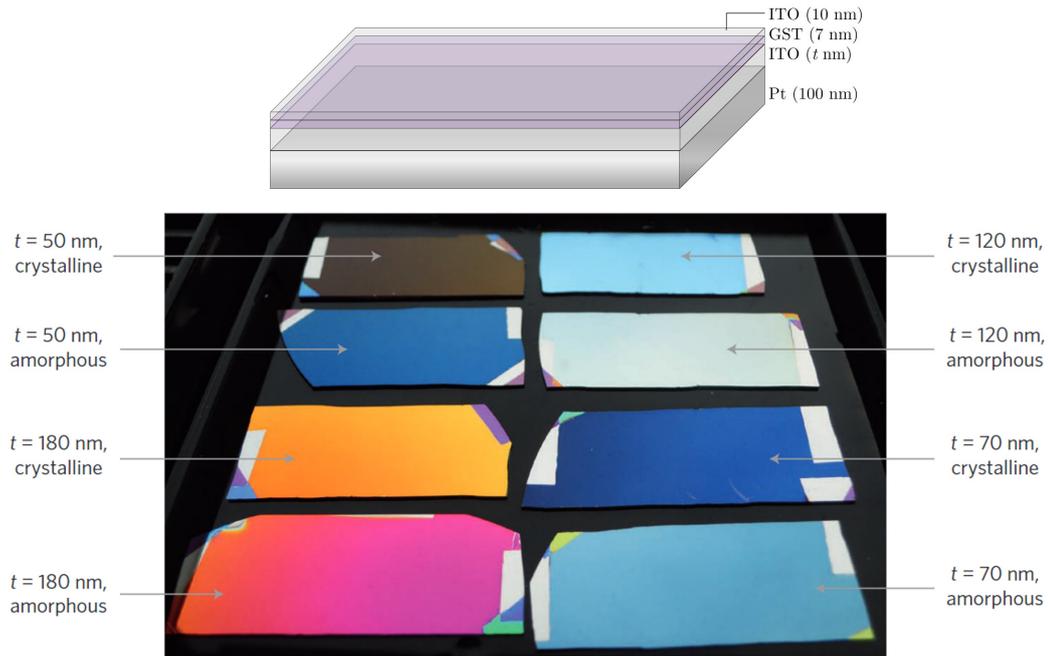


Figura 1.7: Cambio de color entre cuatro pares de películas delgadas (*thin films*) cuya estructura de cuatro capas es 10 nm de ITO (óxido de indio y estaño), 7 nm de GST, un espesor variable de t nm de ITO y 100 nm de una capa reflectante de platino (Pt). El espesor t de la capa de ITO determina el color reflejado. Para un mismo t puede contemplarse cómo el color cambia notablemente entre las fases amorfa y cristalina del GST. Fuente: adaptado de [27] con el permiso de Springer Nature.

El trabajo de Dong et al. [3] ponía entonces de manifiesto las posibilidades del nuevo PCM en nanotecnología, por ejemplo, como modulador rápido y preciso de las propiedades de nanoestructuras. Hasta entonces, los materiales utilizados en la fotónica activa de cambio de fase absorbían fuertemente la luz visible, lo que limitaba su uso en ese rango del espectro. A diferencia del GST, el Sb_2S_3 presenta una pérdida por absorción muy baja en el rango visible tanto en su fase amorfa como cristalina, lo que lo convierte en un candidato atractivo para su uso en fotónica sintonizable en ese rango. En base a sus investigaciones, estos autores sugirieron que los dispositivos fotónicos basados en Sb_2S_3 podrían tener diversas aplicaciones en sistemas fotónicos inteligentes, pantallas holográficas y microespectrómetros.

Para visualizar todos estos aspectos, en la Figura 1.8 se ha representado la parte real e imaginaria del índice de refracción tanto del GST como del Sb_2S_3 . Es inmediato apreciar la diferencia funcional de n y k en ambos materiales. En el rango visible, $\lambda \in [380, 780]$ nm, los índices n de ambas fases del GST se cruzan en torno a los 600 nm, dando un bajo contraste óptico en ese rango espectral, el cuál es muy interesante para aplicaciones ópticas por el uso de láseres de helio-neón. Sin embargo, el Sb_2S_3 presenta un contraste $\Delta n \sim 0.5$ en todo el rango visible, lo que posibilita su uso con los láseres mencionados. En cuanto al coeficiente de extinción, k , se evidencia que en el rango visible la absorción del Sb_2S_3 es mucho menor que la del GST, lo que se traduce en un ahorro energético a la hora de aprovechar el contraste óptico de estos compuestos. En la Figura 1.9 se muestra un gráfico de radar que compara ambos materiales a través de sus propiedades ópticas para $\lambda = 600$ nm, el tiempo de conmutación y la energía necesaria para la transición de fase, poniendo en cada eje el valor deseable para cada magnitud en el extremo exterior. Se comprueba rápidamente como el Sb_2S_3 iguala las características de transición (conmutación en nanosegundos y energía de decenas de pJ/nm^3), pero supera al GST ampliamente en las características ópticas aprovechables a 600 nm.

En 2020 Delaney et al. [33], contribuyeron a la caracterización óptica del nuevo PCM mostrando que el Sb_2S_3 es muy transparente en el rango de las telecomunicaciones en torno a los 1550 nm (banda C) y que, teniendo un índice de refracción moderadamente grande, se adapta bien a los componentes fotónicos de silicio, por lo que ofrece dos grandes ventajas en comparación a los PCM convencionales. Cuando se integra en guías de onda de silicio, tiene una pérdida por propagación que es dos órdenes de magnitud inferior a la del GST.

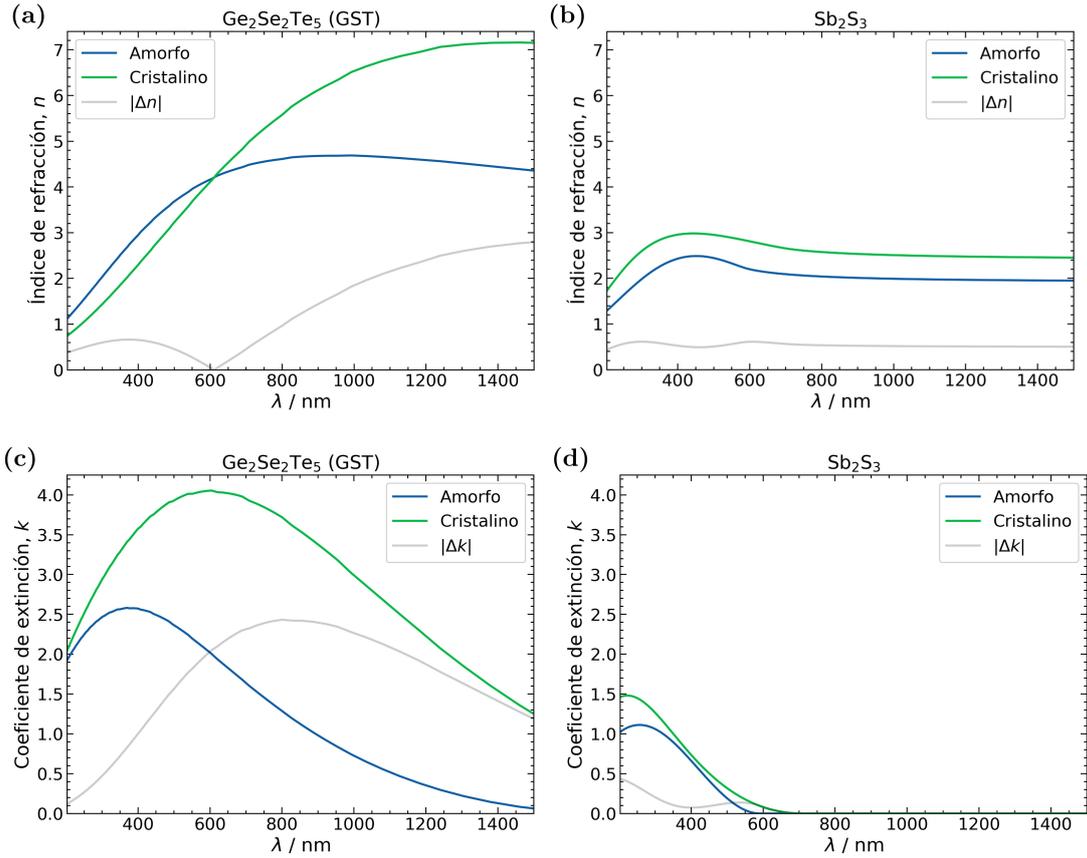


Figura 1.8: Comparativa del índice de refracción (parte real), $n(\lambda)$, y coeficiente de extinción, $k(\lambda)$, del $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) y del Sb_2S_3 para sendas fases amorfa y cristalina. La línea discontinua representa el contraste de índice, Δn o Δk , en cada caso. Datos para el GST obtenidos de [32] y para el Sb_2S_3 de [7].

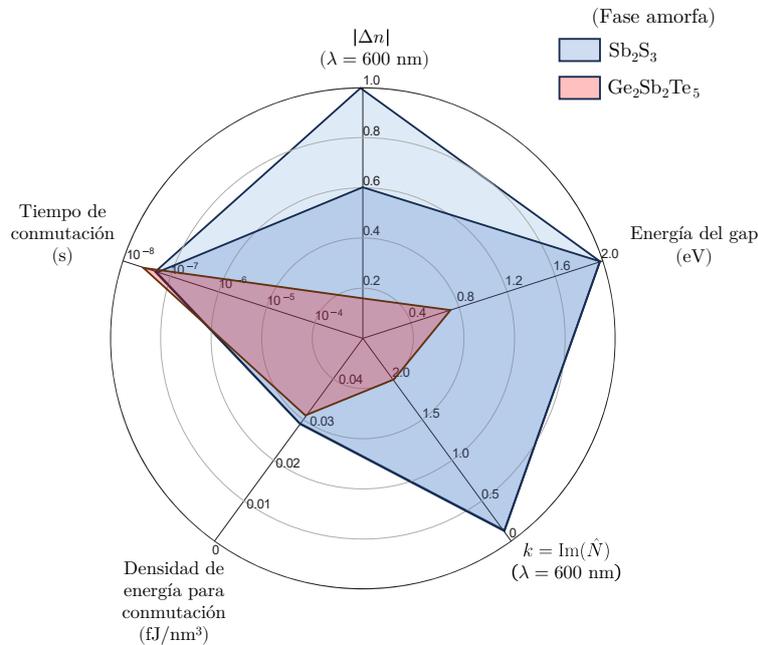


Figura 1.9: Gráfico de radar comparativo entre el $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) y el Sb_2S_3 mostrando el contraste Δn , el coeficiente de extinción k y la energía del gap, todo ello para $\lambda = 600$ nm, así como el tiempo de conmutación entre fases y la densidad de energía necesaria para esa conmutación. Los ejes están dispuestos de forma que los valores deseables se colocan en los extremos exteriores, traduciéndose en que a mayor área mejor desempeño del material a esa longitud de onda. El contraste óptico del Sb_2S_3 se sitúa entre 0.5 y 1 debido a que, en formato de lámina delgada, las constantes ópticas dependen del método de deposición [7]. Fuente: adaptado de [3] con el permiso de Wiley.

Más tarde, en 2021, Gao et al. [34] han mostrado la existencia de estados intermedios entre la fase cristalina y amorfa del Sb_2S_3 en formato de lámina delgada. Definen el grado de cambio de fase en la lámina como la relación entre la profundidad de amorfización y el espesor total de la película, que puede controlarse mediante la combinación de la energía del pulso y el número de pulsos en la irradiación láser de femtosegundo para la amorfización. Los autores han afirmado que la implementación de estados intermedios con una mayor durabilidad puede promover el desarrollo de nuevos dispositivos fotónicos reconfigurables basados en Sb_2S_3 .

Muy recientemente, en 2022, el trabajo interlaboratorio realizado por Gutiérrez et al. [31] presenta un estudio de la función dieléctrica de ambas fases del Sb_2S_3 , tanto con cálculos desde primeros principios como medidas experimentales. Han identificado dos regímenes de cristalización para el cambio de fase del PCM mediante el análisis estadístico de los datos espectroscópicos Raman y elipsométricos. Han concluido que el Sb_2S_3 presenta una cristalización de tipo esferulita en el régimen de temperatura de $[250, 300]^\circ\text{C}$, y otra de tipo esferulita curvada en el rango $[300, 350]^\circ\text{C}$. Ambas presentan diferencias en su función dieléctrica y, por tanto, en el contraste óptico, siendo en el primer caso de $\Delta n \sim 0.4$ y en el segundo de $\Delta n \sim 0.2$. Con ello, esta investigación propone el diseño de moduladores de fase nanofotónicos reconfigurables integrados, basados en Sb_2S_3 y de una nanoantena reconfigurable con alto índice de refracción, formada por un núcleo de Si y recubrimiento de Sb_2S_3 .

1.4 Objetivos de este trabajo.

Visto el interés que suscita el Sb_2S_3 actualmente, el presente trabajo propone el estudio del comportamiento óptico del PCM desde el punto de vista de su reflectancia, transmitancia y absorción espectrales y angulares (es decir, en función del ángulo de incidencia). Siendo la forma de presentación más común de los PCM las láminas delgadas con capas de espesor nanométrico, como las mostradas en la Figura 1.7, se propone analizar tanto teórica como experimentalmente este material en formato de lámina delgada y en sus dos fases. Para ello, se dispondrá de dos muestras de láminas delgadas de Sb_2S_3 sobre sustrato de vidrio, una en fase amorfa $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y otra cristalizada $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, cuyos espesores de la capa de PCM serán desconocidos. Para lograr el objetivo general, se realizarán los siguientes pasos:

1. Implementación en Python del **método de la matriz de transferencia** para el cálculo teórico de la reflectancia, transmitancia y absorción espectrales y angulares de una lámina de múltiples capas nanométricas de cualesquiera materiales.
2. Ampliación del programa anterior para el **cálculo del color** de una multicapa a partir del espectro de reflectancia o transmitancia calculado previamente.
3. **Predicción** teórica, con el programa realizado en 1 y 2, de los espectros de reflectancia, transmitancia y absorción espectrales y angulares de las ambas muestras de $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ en función del espesor. Así mismo, predicción del color de las muestras en función del espesor del PCM.
4. Obtención de las **medidas experimentales** de la reflectancia espectral y angular de ambas muestras y determinación del espesor mediante la comparación con la predicción teórica del objetivo 3. Obtención experimental del color (**colorimetría**).
5. Estudio del comportamiento de la lámina en reflectancia angular, determinación del ángulo de Brewster y su posible implicación en el desarrollo de un **interruptor óptico** basado en Sb_2S_3 .

La consecución de estos pasos tendrá como finalidad principal comprobar los siguientes fenómenos:

- El cambio en la reflectancia, transmitancia y absorción espectral según la fase en la que se encuentre el Sb_2S_3 . Siendo esta una característica típica de un PCM.
- El cambio de color entre las fases del Sb_2S_3 , siendo otra característica típica de un material de cambio de fase.

- A partir de la reflectancia angular, el posible cambio en el ángulo de Brewster entre las dos fases. Algo que se esperaría de un PCM con baja absorción en el rango visible, como es el caso del Sb_2S_3 .
- La posibilidad de determinar el espesor del material PCM en una multicapa mediante la comparación de la función teórica de reflectancia y la medida experimentalmente.

Con todo ello, el presente trabajo de fin de Grado pretende realizar un proceso completo de hipótesis, predicción teórica y posterior comprobación experimental, característico de cualquier investigación científica.

Capítulo 2

Marco Teórico

En esta sección se expondrá el marco teórico necesario para entender y llevar a cabo los procedimientos computacionales y experimentales. Puesto que el objetivo principal de este trabajo es el estudio del comportamiento óptico del Sb_2S_3 , son necesarios conocimientos fundamentales de Óptica Física. Concretamente, se trata de analizar la reflectancia, transmitancia y absorbanza espectrales y angulares de dos muestras de Sb_2S_3 en formato de lámina delgada (*thin film*), de espesor nanométrico, sobre un sustrato de vidrio, SiO_2 . Por esta razón, en esta sección se introducirá el método de la matriz de transferencia (*Transfer Matrix Method* o TMM), que permite calcular la reflectancia, transmitancia y absorbanza espectrales y angulares para un sistema de múltiples capas homogéneas y de materiales no magnéticos. La exposición se apoya principalmente en la obra de Macleod [35], donde se podrá encontrar un desarrollo más detallado de la teoría así como profundizar en el campo de la óptica de las *thin films*, si el/la lector/a lo desea. Por otra parte, a partir del análisis anterior, se va realizar un estudio del color que presentan las láminas delgadas de Sb_2S_3 , para lo que serán necesarias nociones básicas de teoría del color y colorimetría.

2.1 Fundamentos sobre la reflexión, transmisión y absorción de luz por medios materiales.

La luz como onda electromagnética. Concepto de admitancia óptica.

La luz es una onda electromagnética solución de la ecuación de ondas derivada de las ecuaciones de Maxwell [35, pág. 12]. El campo eléctrico de una onda electromagnética plana, monocromática, homogénea, propagándose en la dirección x de un sistema de laboratorio y linealmente polarizada puede ser representado mediante expresiones de la forma¹ [35, pág. 14]

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t - (2\pi\hat{N}/\lambda)x + \varphi) \quad (2.1)$$

donde x es la distancia a lo largo de la dirección de propagación, \mathbf{E}_0 es el vector amplitud, φ es una fase arbitraria y $\hat{N} = n + ik$ es el índice de refracción (ver *Introducción*). Una expresión análoga se aplica al campo magnético \mathbf{H} acoplado, donde $H_0 = nE_0/c$.

Un concepto que ayudará a simplificar la notación en todo el capítulo es el de admitancia óptica. En el espacio libre, es una cantidad real y se denota por \mathcal{Y}_0 [35, pág. 16]:

$$\mathcal{Y}_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} = 2.6544 \times 10^{-3} \text{ S} \quad (2.2)$$

donde $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ y $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del vacío respectivamente. En el Sistema Internacional la unidad de admitancia es el Siemens (unidad inversa al ohmio), $\text{S} = \Omega^{-1}$. Como la permeabilidad magnética de un material es $\mu = \mu_r \mu_0$ y en el rango óptico μ_r es aproximadamente la unidad (las

¹Las magnitudes vectoriales se expresan en negrita.

interacciones magnéticas directas a frecuencias ópticas son muy pequeñas), se puede afirmar que la admitancia óptica de un medio está relacionada con el índice de refracción mediante [35, pág. 16]

$$\hat{y} = \hat{N}\mathcal{Y}_0. \quad (2.3)$$

De esta forma, trabajar con el índice de refracción del medio o con su admitancia será equivalente en el rango óptico. Se cumple que la relación entre \mathbf{H} y \mathbf{E} es [35, pág. 16]

$$\mathbf{H} = \hat{y}(\mathbf{s} \times \mathbf{E}) = \hat{N}\mathcal{Y}_0(\mathbf{s} \times \mathbf{E}) \quad (2.4)$$

siendo \mathbf{s} el vector unitario en la dirección de propagación de la onda.

Intensidad de un haz de luz.

Una característica importante de la radiación electromagnética es que transporta energía y esa energía puede medirse en el laboratorio. La tasa instantánea de flujo de energía a través de una unidad de área viene dada por el vector de Poynting, definido como [35, pág. 17]

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}. \quad (2.5)$$

La dirección de este vector es la dirección del flujo de energía. La intensidad de un haz de luz, definida como la tasa media de flujo de energía por unidad de superficie transportada por la onda, viene dada por

$$\mathbf{I} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) \quad (2.6)$$

donde $*$ denota el complejo conjugado. La intensidad escalar más habitual I es simplemente el módulo de \mathbf{I} . Puesto que, para una onda monocromática propagándose en un medio homogéneo e isótropo, \mathbf{E} y \mathbf{H} son perpendiculares, la Ec. (2.6) se puede escribir como [35, pág. 18]

$$I = \frac{1}{2} \text{Re}(EH^*) \quad (2.7)$$

siendo E y H las respectivas magnitudes escalares. Teniendo en cuenta (2.4), se puede escribir

$$I = \frac{1}{2} n\mathcal{Y}_0 EE^*, \quad (2.8)$$

de forma que la intensidad de un haz de luz es proporcional al cuadrado de su amplitud $I \propto E_0^2$.

Reflexión y refracción: Ley de Snell.

Cuando la luz que viaja por un medio de índice \hat{N}_0 encuentra otro medio cuyo índice es \hat{N}_1 , se producen los fenómenos de reflexión y refracción. En la reflexión (si los medios son isótropos), el rayo incidente, la normal a la superficie de incidencia y el rayo reflejado están en el mismo plano (el denominado plano de incidencia). Además, el ángulo del haz reflejado es el mismo que el ángulo de incidencia. La refracción, por su parte, está gobernada por la conocida ley de Snell [25, pág. 109]

$$\hat{N}_0 \sin \theta_0 = \hat{N}_1 \sin \theta_1 \quad (2.9)$$

donde θ_0 es el ángulo de incidencia de la luz en la superficie que separa los dos medios, definido como el que forma la dirección del haz incidente con la normal a la superficie, y θ_1 es el ángulo del haz refractado, definido como el que forma la dirección del haz transmitido con la normal (Figura 2.1a).

Reflectancia y transmitancia. Coeficientes de reflexión y transmisión.

Se considera un haz de luz de sección circular incidente en una superficie, como se muestra en la Figura 2.1b, cuyo campo eléctrico y magnético asociados vienen dados por la Ec. (2.1) y su equivalente, respectivamente, de modo que haya una zona iluminada de área A . Se denominan

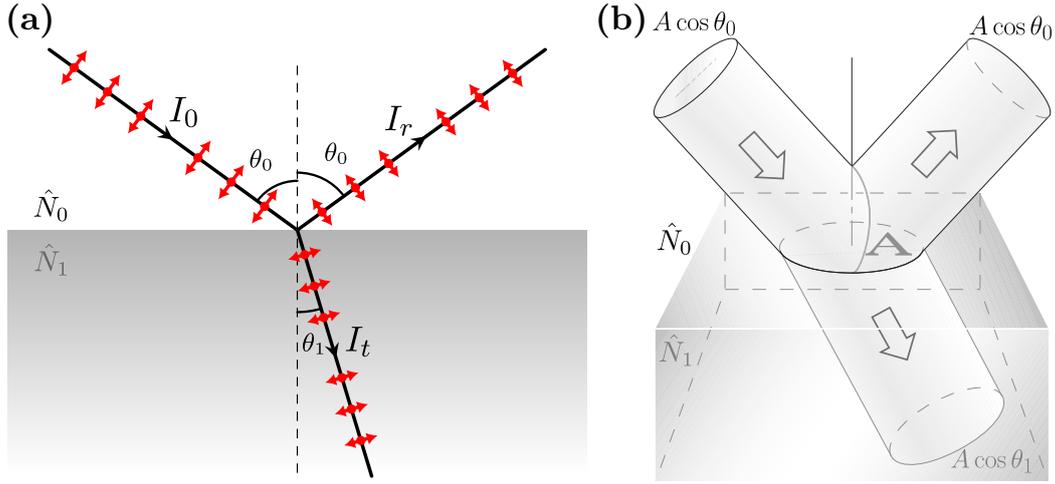


Figura 2.1: (a) Reflexión y refracción de la luz entre un medio de índice \hat{N}_0 y un medio de transmisión de índice \hat{N}_1 . El ángulo de incidencia θ_0 del haz incidente (con intensidad I_0) es el mismo que el ángulo de reflexión del haz reflejado (con intensidad I_r), ambos medidos desde la normal a la superficie de cambio de medio. El ángulo θ_1 del haz transmitido por el medio de índice n_1 (con intensidad I_t) cumple la ley de Snell (2.9). (b) Haz de luz de sección circular incidente en una superficie, de modo que haya un área A iluminada. Las áreas transversales de los haces incidente, reflejado y transmitido son, respectivamente, $A \cos \theta_0$, $A \cos \theta_0$ y $A \cos \theta_1$. Fuente: (b) adaptada de [25].

I_0 , I_r e I_t a las intensidades incidente, reflejada y transmitida, respectivamente. Las áreas transversales de los haces incidente, reflejado y transmitido son, respectivamente, $A \cos \theta_0$, $A \cos \theta_0$ y $A \cos \theta_1$. En consecuencia, la potencia incidente es $I_0 A \cos \theta_0$; esta es la energía por unidad de tiempo que fluye en el haz incidente y por lo tanto, es la potencia que llega a la superficie sobre A . De manera similar, $I_r A \cos \theta_0$ es la potencia en el haz reflejado y $I_t A \cos \theta_1$ es la potencia que se transmite a través de A . Se define la **reflectancia**, R , como la relación entre las potencias reflejada e incidente [25, pág. 129]

$$R \equiv \frac{I_r A \cos \theta_0}{I_0 A \cos \theta_0} = \frac{I_r}{I_0} \quad (2.10)$$

De la misma manera, la **transmitancia**, T , se define como la relación entre las potencias transmitida e incidente y se expresa como

$$T \equiv \frac{I_t \cos \theta_t}{I_0 \cos \theta_i} \quad (2.11)$$

Utilizando la relación (2.8),

$$R = \left(\frac{E_r}{E_0} \right)^2 = r^2 \quad (2.12)$$

Siendo E_0 y E_r las amplitudes del campo eléctrico incidente y reflejado, respectivamente. De manera similar (asumiendo $\mu_i = \mu_t = \mu_0$),

$$T = \frac{\hat{N}_1 \cos \theta_1}{\hat{N}_0 \cos \theta_0} \left(\frac{E_t}{E_0} \right)^2 = \left(\frac{\hat{N}_1 \cos \theta_1}{\hat{N}_0 \cos \theta_0} \right) t^2 \quad (2.13)$$

donde r y t en las Ecs. (2.12) y (2.13) son, respectivamente, los coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel [25, pág. 147]. Cuando el medio absorbe luz, la suma $R + T$ será menor que la unidad, siendo la fracción restante la **absorción** o **absorbancia**, A , del material,

$$A = 1 - R - T. \quad (2.14)$$

Es evidente que R , T y A varían dependiendo del ángulo de incidencia, la longitud de onda de la luz y las propiedades del material.

Admitancia óptica a incidencia oblicua. Expresiones generalizadas para la reflectancia y la transmitancia.

Las expresiones (2.12) y (2.13) anteriores dependen de los coeficientes r y t que son los respectivos cocientes entre las amplitudes de los campos reflejado y transmitido y la amplitud del campo incidente. Para obtener sus expresiones más generales, los cálculos son más sencillos si la onda se divide en dos componentes polarizadas linealmente, una con el vector eléctrico en el plano de incidencia, denominada polarización p y otra con el vector eléctrico normal al plano de incidencia, denominada polarización s . La propagación de cada una de estas dos componentes puede tratarse independientemente, de forma que si se quieren obtener R , T y A de un medio material, hay que obtenerlas para cada una de las componentes por separado. Los cálculos se simplifican aún más si sólo se consideran los flujos de energía normales a las superficies y los campos eléctricos y magnéticos paralelos a las mismas [35, pág. 27].

Para incidencia distinta a la normal, es conveniente trabajar con las componentes de \mathbf{E} y \mathbf{H} paralelas a la superficie de cambio de medio o, lo que es lo mismo, las componentes s perpendiculares al plano de incidencia. Se define la admitancia óptica a incidencia oblicua como [35, pág. 27]

$$\eta = \frac{H_s}{E_s} \quad (2.15)$$

A incidencia normal, simplemente $\eta = \hat{y} = \hat{N}\mathcal{Y}_0$, mientras que a cualquier ángulo de incidencia dependerá de si la componente es s o p . Así se definen las admitancias para cada componente como [35, pág. 28]

$$\begin{aligned} \eta_p &= \frac{\hat{N}_i \mathcal{Y}_0}{\cos \theta_i} \quad (\text{componente } p) \\ \eta_s &= \hat{N}_i \mathcal{Y}_0 \cos \theta_i \quad (\text{componente } s) \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde N_i y θ_i denotan N_0 y θ_0 o N_1 y θ_1 según corresponda. θ_1 viene dada por la ley de Snell (2.9), en la que pueden incluirse ángulos complejos. Denotando la admitancia del medio i como η_i se tiene que los coeficientes de reflexión y transmisión adquieren la forma²

$$r = \frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0 + \eta_1}, \quad (2.17)$$

$$t = \frac{2\eta_0}{\eta_0 + \eta_1}, \quad (2.18)$$

donde la admitancia de cada medio ha de calcularse mediante la Ec. (2.16) según corresponda. Si η_0 es real, es decir, el medio desde el que incide la luz no absorbe³ ($k = 0$), se llega⁴ a que

$$R = rr^* = \left(\frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0 + \eta_1} \right) \left(\frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0 + \eta_1} \right)^* \quad (2.19)$$

$$T = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(\eta_1)}{(\eta_0 + \eta_1)(\eta_0 + \eta_1)^*} \quad (2.20)$$

Siendo (2.19) y (2.20) las expresiones más generales de R y T , válidas para cualquier ángulo de incidencia, polarización y medios que presenten o no absorción.

Fenómeno de Brewster.

En la reflexión de la luz por un medio **no absorbente**, existe un fenómeno⁵ por el que la reflectancia de la componente paralela al plano de incidencia es nula, $R_p = 0$, para un determinado ángulo [25, pág. 363]. El ángulo de incidencia particular para el que se produce

²Demostración en [35, págs. 23-28]

³Existen dificultades fundamentales asociadas a las definiciones de reflectancia y transmitancia a menos que el medio desde el que incide la luz esté libre de absorción.

⁴Demostración en [35, págs. 35-37]

⁵Puede encontrarse una explicación sencilla del fenómeno de Brewster mediante el modelo electrón-oscilador en [25, pág. 363]. Una descripción más completa —y compleja— se encuentra en [36].

esta situación se designa por θ_B y se denomina ángulo de polarización o **ángulo de Brewster**, tal que $\theta_B + \theta_1 = 90^\circ$, dando lugar al fenómeno o efecto Brewster. Se demuestra que dicho ángulo obedece a la expresión

$$\tan \theta_B = n_1/n_0 \quad (2.21)$$

En la Figura 2.2a se muestra cómo al incidir con el ángulo de Brewster sobre un medio, la luz obtenida en reflexión será luz linealmente polarizada perpendicular al plano de incidencia (con sólo componente s). La Figura 2.2b supone que únicamente se incide con luz linealmente polarizada paralela al plano de incidencia, de forma que toda la luz se transmite y no se refleja nada.

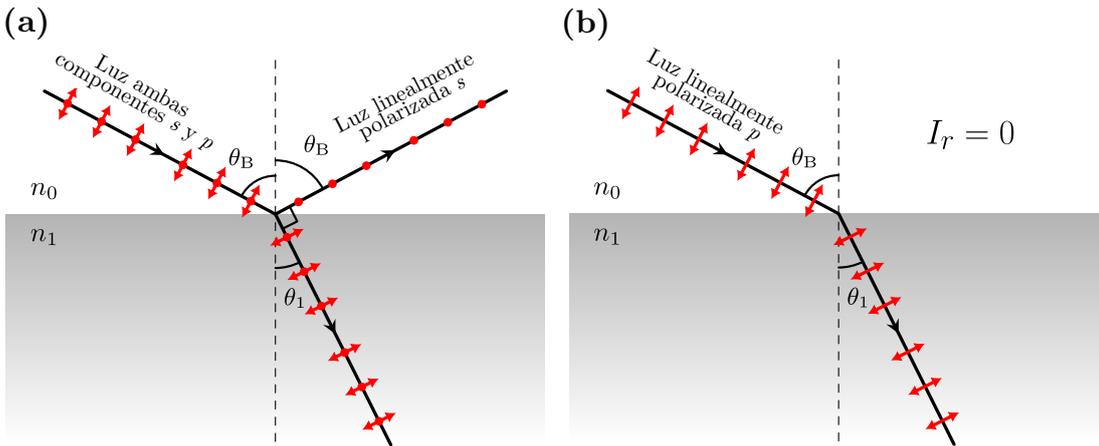


Figura 2.2: Fenómeno de Brewster. (a) Al incidir con el ángulo de Brewster sobre un medio con luz que contenga ambas componentes perpendicular (s) y paralela (p) al plano de incidencia, la luz obtenida en reflexión será luz linealmente polarizada perpendicular al plano de incidencia (con sólo componente s). (b) Si se incide con ángulo θ_B y luz linealmente polarizada con sólo componente p , toda la luz se transmite y la intensidad detectada en reflexión es cero.

2.2 El método de la matriz de transferencia (*Transfer Matrix Method*).

Teniendo en cuenta que las muestras que se van a usar en este estudio están compuestas de una monocapa de PCM depositada sobre un sustrato, se va a considerar en este apartado una película delgada de un determinado material situada paralela a un determinado sustrato, tal y como se muestra en la Figura 2.3. El hecho de que se tengan dos o más interfaces genera varios haces mediante reflexiones sucesivas, de forma que la reflectancia de la película está determinada por la suma de estos haces. Se considera que la película es **delgada** cuando se pueden detectar efectos de interferencia completos en la luz reflejada o transmitida. En este caso, se describe como coherente. Si no se pueden detectar efectos de interferencia, se considera que la película es **gruesa** y el caso es incoherente. Cuando se habla del rango óptico se considera que la película es delgada cuando es del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz, esto es, nanométrica. Por lo general, las películas sobre los sustratos se consideran delgadas, mientras que los sustratos que las soportan se consideran gruesos y, de hecho, se tratan como medios seminfinitos.

El interés en usar el método de la matriz de transferencia (*Transfer Matrix Method*, TMM) radica en el uso extendido de películas delgadas (*thin films*) y, concretamente en este trabajo, al proponerse el estudio de películas delgadas de materiales que cambian su fase (PCM). Un ejemplo de su uso en la literatura es [26] para la obtención de los espectros de reflectancia en multicapas.

Matriz de transferencia de una capa delgada.

A continuación, se tratará de obtener una expresión analítica para la reflectancia de una capa delgada, de espesor d , de un material con índice de refracción \hat{N}_1 sobre un sustrato de

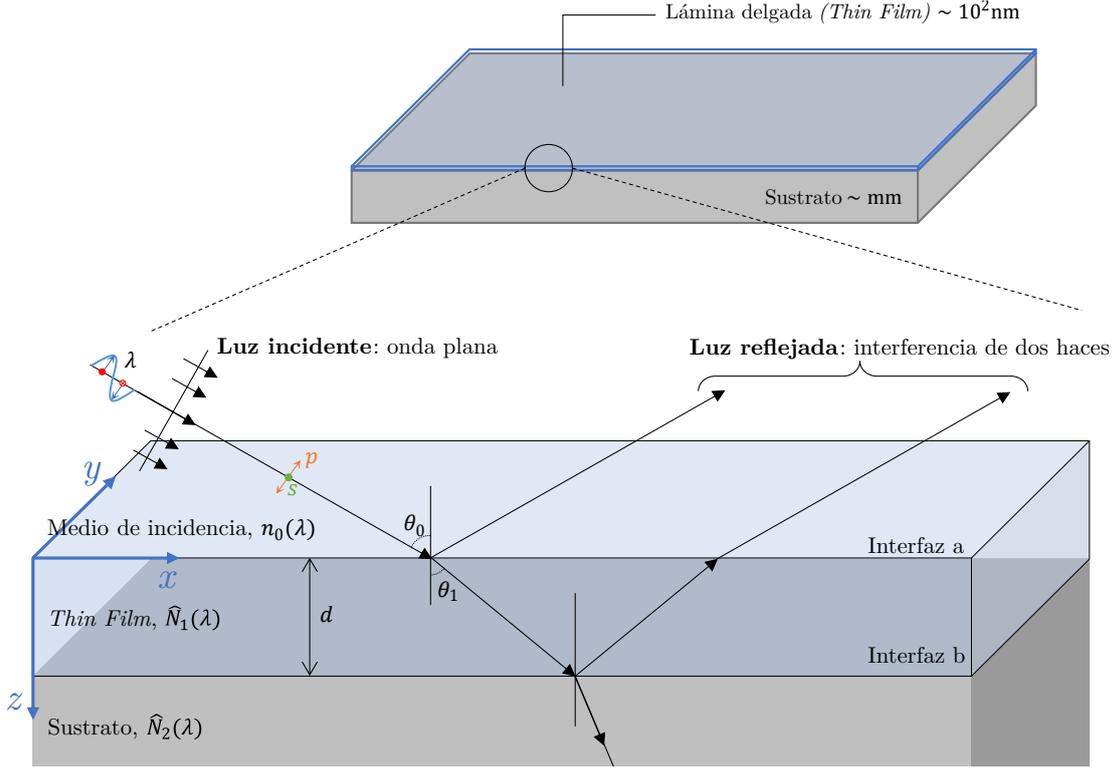


Figura 2.3: Luz reflejada por una capa delgada sobre un sustrato. La lámina delgada tiene espesor nanométrico mientras que el sustrato se considera medio semi-infinito. Una onda plana con longitud de onda λ y con ambas componentes s y p perpendicular y paralela al plano de incidencia, respectivamente, incide sobre el sistema con ángulo θ_0 . La luz reflejada es la interferencia constructiva de las reflexiones en cada superficie. A partir de la continuidad de las componentes tangenciales del campo eléctrico en las interfaces a y b se obtiene la matriz de transferencia de la capa delgada, así como la matriz total del sistema capa-sustrato.

otro material con índice \hat{N}_2 . La luz incide sobre la capa delgada desde un medio no absorbente con índice n_0 , que por lo general será aire. Como se muestra en la Figura 2.3, se denominan interfaces a y b a las superficies de cambio de medio aire-capa y capa-sustrato respectivamente. Es conveniente adoptar un convenio de signos. Se denotarán las ondas electromagnéticas en la dirección de incidencia con el símbolo $+$, dirección positiva del eje z , y las ondas en dirección de reflexión con el símbolo $-$, es decir, en dirección negativa del eje z . Se consideran las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético en las interfaces a y b . El sustrato se trata como semi-infinito, por lo que no se considera una onda en dirección negativa en el dominio de ese material. Las ondas en la película se pueden sumar en una onda resultante en dirección positiva y otra en dirección negativa. En la interfaz b , las componentes tangenciales a la superficie de \mathbf{E} y \mathbf{H} , que en adelante para simplificar se denotarán por E y H , son

$$\begin{aligned} E_b &= E_{1b}^+ + E_{1b}^- \\ H_b &= \eta_1 E_{1b}^+ - \eta_1 E_{1b}^- \end{aligned}$$

donde se están despreciando los factores de fase comunes y donde E_b y H_b representan las resultantes. La admitancia del medio 1, η_1 , viene dada por (2.16). Despejando las componentes

$$E_{1b}^+ = \frac{1}{2} (H_b/\eta_1 + E_b) \quad (2.22)$$

$$E_{1b}^- = \frac{1}{2} (-H_b/\eta_1 + E_b) \quad (2.23)$$

$$H_{1b}^+ = \eta_1 E_{1b}^+ = \frac{1}{2} (H_b + \eta_1 E_b) \quad (2.24)$$

$$H_{1b}^- = -\eta_1 E_{1b}^- = \frac{1}{2} (H_b - \eta_1 E_b) \quad (2.25)$$

Los campos en la otra interfaz a en el mismo instante y en un punto con idénticas coordenadas x y y pueden determinarse alterando los factores de fase de los campos para permitir

un desplazamiento en la coordenada z de 0 a $-d$. El factor de fase de la onda positiva se multiplicará por $e^{i\delta}$ donde,

$$\delta = 2\pi\hat{N}_1 d \cos \theta_1 / \lambda$$

pudiendo θ_1 ser complejo, mientras que el factor de fase de la onda negativa se multiplicará por $e^{-i\delta}$. Los valores de E y H en la interfaz a son, utilizando las Ecs. (2.22)-(2.25),

$$\begin{aligned} E_{1a}^+ &= E_{1b}^+ e^{i\delta} = \frac{1}{2} (H_b / \eta_1 + E_b) e^{i\delta} \\ E_{1a}^- &= E_{1b}^- e^{-i\delta} = \frac{1}{2} (-H_b / \eta_1 + E_b) e^{-i\delta} \\ H_{1a}^+ &= H_{1b}^+ e^{i\delta} = \frac{1}{2} (H_b + \eta_1 E_b) e^{i\delta} \\ H_{1a}^- &= H_{1b}^- e^{-i\delta} = \frac{1}{2} (H_b - \eta_1 E_b) e^{-i\delta} \end{aligned}$$

de forma que

$$\begin{aligned} E_a &= E_{1a}^+ + E_{1a}^- \\ &= E_b \left(\frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right) + H_b \left(\frac{e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{2\eta_1} \right) \\ &= E_b \cos \delta + H_b \frac{i \sin \delta}{\eta_1} \\ H_a &= H_{1a}^+ + H_{1a}^- \\ &= E_b \eta_1 \left(\frac{e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{2} \right) + H_b \left(\frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right) \\ &= E_b i \eta_1 \sin \delta + H_b \cos \delta. \end{aligned}$$

Esto se puede escribir en notación matricial como

$$\begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta) / \eta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Puesto que las componentes tangenciales de \mathbf{E} y \mathbf{H} son continuas a través de una frontera entre dos medios [35, pág. 39], y puesto que sólo hay una onda de dirección positiva en el sustrato, esta relación conecta las componentes tangenciales de \mathbf{E} y \mathbf{H} en la interfaz incidente a con las componentes tangenciales de \mathbf{E} y \mathbf{H} que se transmiten a través de la interfaz final b . La matriz 2×2 del lado derecho de la Ec. (2.26) se conoce como **matriz de transferencia de la película delgada** [35, pág. 39].

Se define entonces la admitancia óptica del conjunto capa – sustrato, \bar{Y} , por analogía con la Ec. (2.15) como [35, pág. 40]

$$\bar{Y} = H_a / E_a \quad (2.27)$$

de forma que el sistema capa – sustrato se sustituye por un medio de admitancia \bar{Y} . Ahora se trata de calcular la reflectancia de una interfaz simple entre un medio incidente de admitancia η_0 y un medio de admitancia \bar{Y} . Adaptando las expresiones generales (2.17) y (2.19) se tiene

$$r = \frac{\eta_0 - \bar{Y}}{\eta_0 + \bar{Y}} \quad (2.28)$$

$$R = rr^* = \left(\frac{\eta_0 - \bar{Y}}{\eta_0 + \bar{Y}} \right) \left(\frac{\eta_0 - \bar{Y}}{\eta_0 + \bar{Y}} \right)^* \quad (2.29)$$

Se normaliza la Ec. (2.26) dividiendo por E_b para obtener

$$\begin{bmatrix} E_a / E_b \\ H_a / E_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta) / \eta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

siendo B y C los campos eléctrico y magnético **normalizados** en la interfaz final, cantidades de las que se pueden extraer las propiedades del sistema capa – sustrato. A partir de (2.27) y (2.30), se llega a que

$$\bar{Y} = \frac{H_a}{E_a} = \frac{C}{B} = \frac{\eta_2 \cos \delta + i \eta_1 \sin \delta}{\cos \delta + i (\eta_2 / \eta_1) \sin \delta} \quad (2.31)$$

y a partir de (2.31) y (2.29) se puede calcular la reflectancia. Un proceso similar se seguirá para obtener la transmitancia y la absorción en el caso general, en el siguiente apartado. Con todo ello, la matriz con los valores

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

se denomina **matriz de transferencia del conjunto capa-sustrato** [35, pág. 40]. En el Anexo A se generaliza la expresión (2.30) para conjuntos con más de una capa delgada (multicapa).

Las expresión final para la reflectancia de una multicapa (y en particular, para una monocapa) es,

$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^* \quad (2.33)$$

para la transmitancia,

$$T = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(\eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (2.34)$$

y para la absorción,

$$A = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(BC^* - \eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} = 1 - R - T. \quad (2.35)$$

La demostración de estas expresiones puede encontrarse, también, en el Anexo A. Las Ecs. (2.33), (2.34) y (2.35) son las formas más sencillas para las expresiones de R , T y A . No hay que olvidar que se esconden muchas variables dentro de las componentes de la matriz de transferencia, B y C . Es por ello que, para aplicar este método a sistemas con más de una capa, es más que conveniente realizar un programa que permita obtener los valores de R , T y A cambiando cualesquiera de las variables que aparecen en la Figura A.1 del Anexo A. En el presente trabajo se ha llevado a cabo la implementación en Python de todo el algoritmo, de la forma más general posible, como se recogerá en *Métodos*.

2.3 Fundamentos de colorimetría.

En la Figura 1.7 de la *Introducción* se mostraba que cuando el PCM se presenta en forma de lámina delgada muestra un color que cambia no solo variando el espesor de las capas, sino también cuando el PCM cambia de fase [26]. Estos colores se originan por efectos de interferencia que aumentan la reflectancia o la transmitancia en ciertas partes del espectro visible y las inhiben en otras. En este trabajo, se pretende comprobar experimentalmente el cambio de color entre las fases del Sb_2S_3 . Se introducirá la importancia que tiene el iluminante y el observador en la percepción del color. Se expondrá la forma de calcular el color de un material a través de su espectro de reflectancia, $R(\lambda)$, y se presentarán algunos espacios de representación, que brindan un marco matemático para representar y manipular el color.

2.3.1 Observador e iluminantes.

El color es una respuesta humana a un estímulo luminoso que depende tanto del observador individual como de la iluminación. Esta dependencia complica la definición y medición objetiva del color de un material, por lo que se requiere el uso de estándares teóricos que representen las propiedades promedio de iluminación y observación, eliminando la subjetividad [37, pág. 13]. En el campo de la colorimetría, se identifican tres elementos fundamentales: el iluminante, que se caracteriza por su intensidad espectral, es decir, la cantidad de energía emitida a diferentes longitudes de onda; el medio, que en el caso de observar la luz reflejada por un objeto se describe por su reflectancia espectral $R(\lambda)$; y finalmente, el observador, que percibe el objeto con un color específico basado en la respuesta de su ojo a cada longitud de onda en el espectro visible.

El primer paso es estandarizar el observador humano en colorimetría. El ojo humano posee dos tipos de receptores, conos y bastones, con los conos siendo responsables de la percepción del color. Hay tres tipos de conos (S, L y M) con respuestas espectrales específicas, condicionando la colorimetría a tres coordenadas cromáticas para representar cualquier color. Los conos se

distinguen por sus picos de sensibilidad en longitudes de onda corta (S), media (M) y larga (L) [37, pág. 19].

Subjetivamente, las respuestas se describen como rojo, verde y azul, aunque existe superposición, especialmente entre el rojo y el verde. El ojo convierte la luz en respuestas de estos colores primarios, lo que permite representar cualquier color como una combinación de rojo, verde y azul, en un proceso conocido como igualación del color [37, pág. 28]. Conociendo las tres coordenadas de color de cada longitud de onda del espectro visible, se pueden sumar las cantidades apropiadas para obtener las tres coordenadas de cualquier color, llamadas triestímulo. Este enfoque es la base de la medición objetiva del color, utilizando las **funciones de igualación del color** como conjuntos de coordenadas para cada longitud de onda [37, pág. 28].

El sistema de representación y especificación de color más universal es el establecido por la **Comisión Internacional de Iluminación (CIE)** [38]. La CIE, fundada en 1913, es la entidad internacional encargada de establecer estándares para la colorimetría y la fotometría. En 1931, la CIE definió un **observador estándar** compuesto por tres funciones de igualación del color (Figura 2.4) basadas en los tres estímulos primarios. Estas funciones representan la respuesta cromática de un ser humano promedio en un campo de visión de 2° en la fóvea [38].

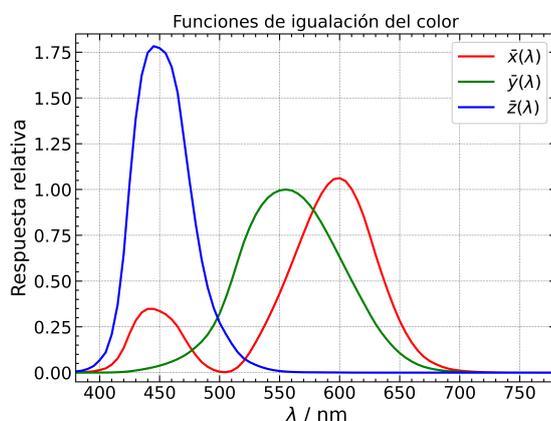


Figura 2.4: Observador patrón CIEXYZ de 2° . Funciones de igualación del color, $\{\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)\}$, definidas por la CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*) en 1931. La curva $\bar{y}(\lambda)$ se corresponde con la curva de respuesta fotópica estándar (la percepción visual que se produce cuando hay suficiente luminosidad) del ojo humano, con un máximo a 560 nm que sirve de referencia para normalizar las curvas $\bar{x}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$. Las tres curvas permiten obtener las coordenadas cromáticas (x, y, z) de cualquier longitud de onda del rango visible. Fuente de los datos: [37, pág. 195]

Después de estandarizar el observador, se debe hacer lo mismo con el iluminante, ya que la variación espectral de la iluminación afecta al color de la luz reflejada o transmitida. En el sistema CIE, se definen varios iluminantes, pero este trabajo se comentan dos ejemplos clave [35, pág. 459]: el iluminante estándar A y el D65, cuyos espectros teóricos se muestran en la Figura 2.5.

El **Iluminante A** (Figura 2.5b) es una representación de la radiación emitida por un cuerpo negro a una temperatura específica de 2856 K. La fuente que se corresponde con este iluminante es una lámpara de tungsteno. El **Iluminante D65** (Figura 2.5a) es una representación de la luz del día (al mediodía) y tiene una temperatura de color de 6504 K. En este trabajo, se utilizará el iluminante D65 para la predicción teórica del color por la sencilla razón de que la medida experimental se realizará con un colorímetro que mide con el blanco de referencia de este iluminante.

2.3.2 Cálculo del color (triestímulo) a partir de la reflectancia espectral.

La Figura 2.6 muestra cómo a partir del espectro de reflectancia (o transmitancia) de un objeto, pueden calcularse el color observado, es decir, los valores triestímulo (X, Y, Z) . El proceso consiste en integrar el producto del valor de la intensidad del iluminante $I(\lambda)$, la reflectancia $R(\lambda)$ y el valor de la función de igualación del color en cada caso $\{\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)\}$, para todas

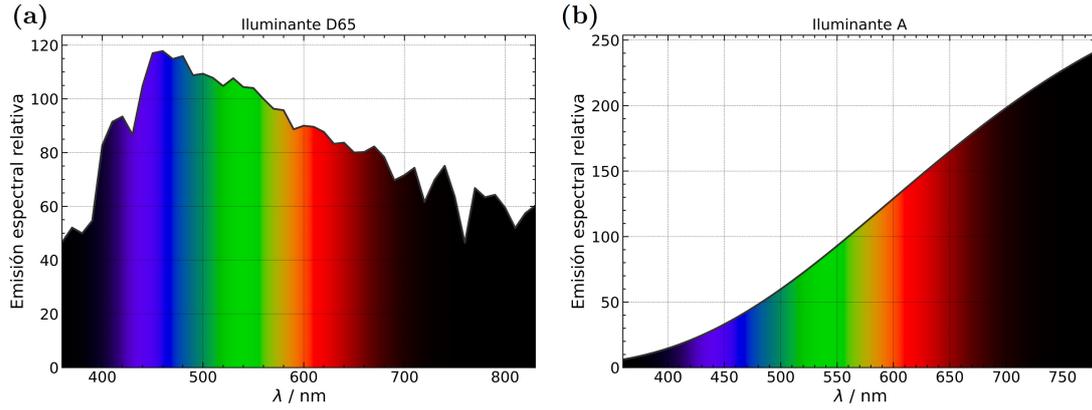


Figura 2.5: Emisión espectral relativa de dos iluminantes estándar CIE. (a) El CIE D65 pertenece a una serie de iluminantes estándar de luz diurna que se designan con la letra D seguida de un número (D_{xx}), donde $xx00$ K es la temperatura de color del blanco de referencia. (b) El CIE A es una representación de la radiación emitida por un cuerpo negro a una temperatura específica de 2856 K, cuya fuente correspondiente sería una lámpara de tungsteno.

Fuente de los datos: [37, pág. 212]

las longitudes de onda del espectro visible [37, pág. 126],

$$X = \frac{K}{N} \int_{\lambda} I(\lambda)R(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda, \quad (2.36)$$

$$Y = \frac{K}{N} \int_{\lambda} I(\lambda)R(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda, \quad (2.37)$$

$$Z = \frac{K}{N} \int_{\lambda} I(\lambda)R(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda, \quad (2.38)$$

donde

$$N = \int_{\lambda} I(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda,$$

siendo K un factor de escala (normalmente 1 ó 100) y los límites estándar de las integrales $\lambda \in [380, 780]$ nm, intervalo que el ojo humano es capaz de observar.

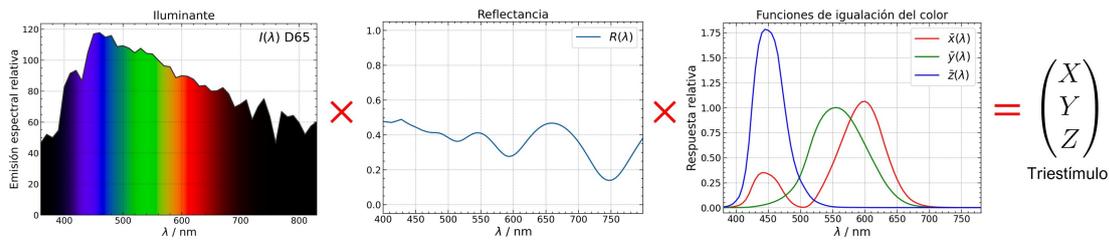


Figura 2.6: Cálculo del color (triestímulo) a partir de la reflectancia espectral. El proceso se basa en obtener los valores triestímulo para cada longitud de onda y cada función de igualación del color $\{\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)\}$, de forma que se puedan obtener las coordenadas finales mediante la suma (integral) de los valores obtenidos, Ecs. (2.36)-(2.38).

Espacios de representación del color. Distancia entre colores.

Una vez obtenidos los valores del triestímulo (X, Y, Z) hay que representarlos en un espacio de representación del color. Como se ha visto, el ojo humano tiene tres tipos de sensores de color que responden a distintas gamas de longitudes de onda, una representación completa de todos los colores visibles es una figura tridimensional. Sin embargo, el concepto de color puede dividirse en dos partes [37, pág. 31]: **luminosidad** y **romaticidad**. Por ejemplo, el color blanco es un color con alta luminosidad (brillo), mientras que el color gris se considera una versión con menos luminosidad de ese mismo blanco. En otras palabras, laromaticidad del blanco y del gris es la misma, mientras que su luminosidad difiere. El **espacio de color CIE XYZ** se diseñó deliberadamente para que el parámetro Y sea también una medida de la luminosidad

de un color. La cromaticidad se especifica entonces mediante los dos parámetros derivados x e y , dos de los tres valores normalizados que son funciones de los tres valores triestímulo [37, pág. 47]:

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z &= \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y \end{aligned} \quad (2.39)$$

Es decir, como cada componente del triestímulo se divide por la suma de los tres, los valores resultantes, x , y , z , representan cada uno una proporción del todo y, por tanto, su suma debe ser igual a uno. Por lo tanto, el valor z puede deducirse conociendo x e y , y en consecuencia los dos últimos valores son suficientes para describir la cromaticidad de cualquier color. El espacio de color derivado especificado por x , y e Y se conoce como **espacio de color CIE x y Y** (Figura 2.7a) y se utiliza ampliamente para especificar colores en la práctica.

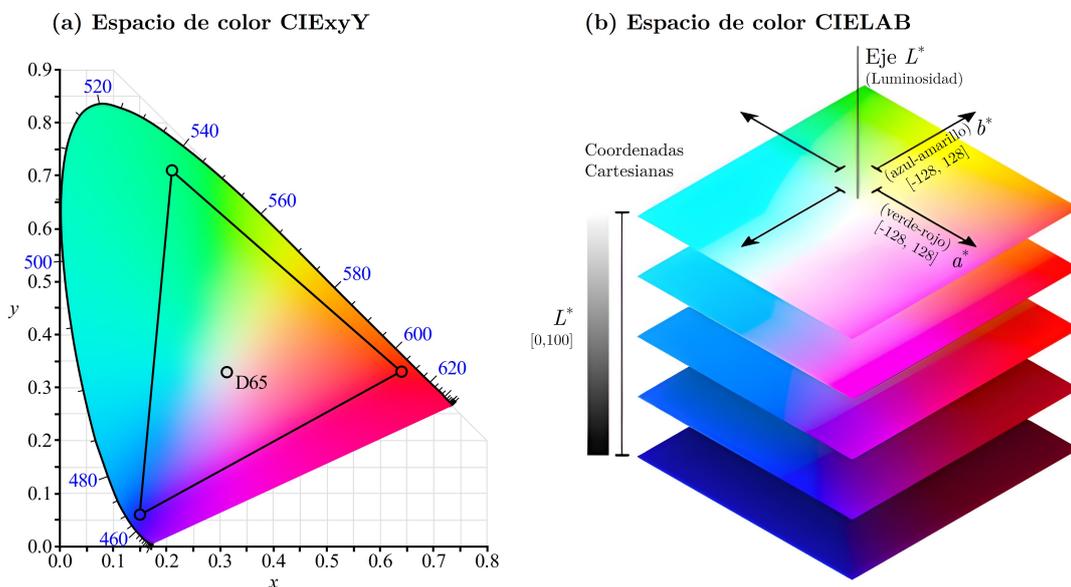


Figura 2.7: (a) Espacio CIE x y Y (derivado de CIEXYZ) en el que las coordenadas x e y representan la cromaticidad y la coordenada Y se corresponde con la luminosidad, es decir, para cada valor de Y se tiene un plano como el mostrado pero con mayor o menor brillo. Los números azules se corresponden con las coordenadas de las longitudes de onda del espectro visible. El triángulo representa el subespacio RGB que es capaz de representar una pantalla de ordenador actualmente. (b) Espacio CIELAB en el que se representa la luminosidad y la cromaticidad en coordenadas cartesianas (espacio euclídeo), siendo L^* el valor de luminosidad, a^* es relativo a los colores oponentes verde-rojo, y b^* representa a los oponentes azul-amarillo.

Fuente: adaptado de Wikimedia Commons.

Sin embargo, CIEXYZ o CIE x y Y no permiten intuir un color leyendo las coordenadas, ya que luminosidad y cromaticidad se mezclan en las tres componentes. Además, la métrica depende del punto lo que dificulta calcular la distancia entre dos colores. Como alternativa, la CIE creó en 1976 el **espacio de color CIELAB** (Figura 2.7b), también denominado $L^*a^*b^*$, que expresa el color en tres valores [38, pág. 16]: el valor de luminosidad, L^* , define el negro en 0 y el blanco en 100. El eje a^* es relativo a los colores oponentes verde-magenta, con valores negativos hacia el verde y positivos hacia el magenta. El eje b^* representa a los oponentes azul-amarillo, con números negativos hacia el azul y positivos hacia el amarillo. Los ejes a^* y b^* son ilimitados y, dependiendo del blanco de referencia, pueden superar fácilmente ± 150 para cubrir la gama humana. Sin embargo, las implementaciones de software a menudo fijan estos valores por razones prácticas. Por ejemplo, si se utilizan valores matemáticos enteros, es habitual fijar a^* y b^* en un intervalo de -128 a 127 [39, pág. 68].

Para transformar coordenadas (X, Y, Z) a (L^*, a^*, b^*) se lleva un proceso descrito por las siguientes expresiones [38, pág. 17]:

$$\begin{aligned}
L^* &= 116f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\
a^* &= 500\left(f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right)\right) \\
b^* &= 200\left(f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right)\right)
\end{aligned} \tag{2.40}$$

donde, siendo $t = \frac{X}{X_n}, \frac{Y}{Y_n},$ o $\frac{Z}{Z_n}$:

$$f(t) = \begin{cases} \sqrt[3]{t} & \text{si } t > \delta^3 \\ \frac{t}{3\delta^2} + \frac{4}{20} & \text{en caso contrario} \end{cases}$$

con $\delta = \frac{6}{29}$. Los valores X_n, Y_n, Z_n describen las coordenadas del iluminante blanco de referencia. Para el observador estándar CIE 1931 (2°) y suponiendo una normalización en la que el blanco de referencia = $Y = 100$, los valores para el iluminante estándar D65 son:

$$\begin{aligned}
X_n &= 95.0489, \\
Y_n &= 100, \\
Z_n &= 108.8840
\end{aligned}$$

Las relaciones no lineales para L^*, a^* y b^* pretenden imitar la respuesta no lineal del sistema visual. Además, los cambios uniformes de los componentes en el espacio de color $L^*a^*b^*$ pretenden corresponder a cambios uniformes en el color percibido, por lo que las diferencias perceptivas relativas entre dos colores cualesquiera en $L^*a^*b^*$ pueden aproximarse tratando cada color como un punto en un espacio tridimensional tomando la distancia euclídea entre ellos [38, pág. 18]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \tag{2.41}$$

Para un observador humano con visión normal, dos colores son **indistinguibles** cuando $\Delta E^* < 2$ [37, pág. 80].

Capítulo 3

Métodos

En este capítulo se presentan los métodos, tanto computacionales como experimentales, llevados a cabo para la obtención de la reflectancia, transmitancia y absorción espectrales y angulares de las láminas de Sb_2S_3 sobre sustrato de vidrio. En primer lugar, se expone un resumen del módulo de Python desarrollado, comentando qué clases contiene y qué funciones desarrolla cada una. Posteriormente, en el apartado experimental, se expondrá el método de fabricación de las muestras, su caracterización óptica y los montajes utilizados para las medidas de la reflectancia espectral y angular de las muestras en fase amorfa y cristalina.

3.1 Computacionales.

Implementación del *Transfer Matrix Method* en Python.

El TMM proporciona la expresión general para obtener las componentes de la matriz de transferencia de una multicapa en función de todas las variables del sistema: los índices de refracción de los materiales, la longitud de onda y la polarización de la luz incidente, el ángulo de incidencia sobre la primera capa y los espesores de cada una de las capas. Asimismo, se tienen las expresiones generales para R (2.33), T (2.34) y A (2.35) que dependen de las componentes B y C de la matriz de transferencia de la multicapa. Es por ello que, por ejemplo, si se quiere calcular una curva $R(\lambda)$ a través de este método, recorriendo todo en rango visible, realizar el proceso a mano llevaría mucho tiempo. El proceso se vuelve inimaginable si se quiere obtener una colección de dos variables, $R(\theta, \lambda)$. De este hecho nace la necesidad de implementar el TMM en código ejecutable por ordenador. En este caso, se ha escogido Python como lenguaje de programación por poseer licencia de código abierto y tener soporte para programación orientada a objetos (ideal para este propósito). El código desarrollado puede descargarse desde el repositorio GitHub: https://github.com/dpf61/transfer_matrix_method.

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de clases del módulo desarrollado, denominado `TransferMatrixMethod.py`. Se han implementado tres clases para describir los tres tipos de instancia en que se puede dividir una multicapa: los materiales, las *thin films* individuales y la propia multicapa final a la que se le aplica el TMM para obtener las curvas R , T y A . Además, se ha implementado una clase extra que simula los cálculos de un colorímetro. A continuación, se resumen los atributos y métodos de cada una de ellas:

- Clase `Material`: tiene como atributos los datos del índice de refracción real, $n(\lambda)$, el coeficiente de extinción, $k(\lambda)$, el conjunto de longitudes de onda asociadas a los mismos, el nombre del material y el índice de refracción complejo que el propio método constructor se encarga de generar. Los métodos principales de esta clase son: `get_n` y `get_k` que devuelven los valores de $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ para cualquier longitud de onda (dentro de los límites del conjunto inicial) interpolando los datos iniciales; `grafica_n` y `grafica_k` permiten obtener las gráficas $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$, también mediante interpolación¹.

¹Para las interpolaciones se ha utilizado el método `interp1d` de la librería `Scipy`.

- Clase **Thinfilm**: simula una lámina delgada individual cuyos atributos son el espesor, d , y una instancia de la clase **Material** que contenga los datos del material del que está hecha la lámina. Posee un único método, `matriz_transfer` que se encarga de calcular la matriz de transferencia individual, la matriz 2×2 de la Ec. (2.26).
- Clase **Multicapa**: simula el objeto final que tiene como atributos un sustrato (un **Material**) y una lista de instancias de **Thinfilm**. También posee la única constante que se utiliza en los cálculos, la admitancia óptica del vacío, Ec. (2.2). Cuando se crea únicamente se especifica el material del sustrato y posteriormente existe el método `añade_capa(Thinfilm)` para «colocar» las capas que se deseen sobre el sustrato. Contiene el método `tmm` que devuelve las componentes B y C de la matriz de transferencia de la multicapa, Ec. (A.2). Por último, posee los métodos `reflectancia`, `transmitancia` y `absorbancia` que aplican las fórmulas del TMM para R (2.33), T (2.34) y A (2.35) y devuelven colecciones de datos en función de la cantidad de argumentos, ángulos de incidencia o longitudes de onda, que se hayan introducido.
- Clase **Colorímetro**: permite trabajar con el color de los espectros de R y T obtenidos mediante **Multicapa**. Sus atributos son los datos de las curvas del iluminante D65 y del observador estándar 2°, así como el conjunto de longitudes de onda asociado. El método `calcula_color_XYZ` permite calcular los valores triestímulo (los colores), Ecs. (2.36)-(2.38), para una colección de espectros $R(\lambda)$ o $T(\lambda)$. Una vez obtenidos, posee los métodos `XYZ_to_xyz` y `XYZ_to_LAB` para cambiar de espacio de representación del color, mediante las ecs. (2.39) y (2.40), respectivamente. Contiene el método `grafica_color` que permite hacer una gráfica de una colección de colores en función de una variable, por ejemplo, los espesores de una capa. Por último, posee el método `distancia_color` para calcular la diferencia perceptual entre dos colores, Ec. (2.41).

Para utilizar el módulo es necesaria la creación de un método principal o `main` donde se lean los ficheros con los datos originales, se declaren las instancias necesarias y se realicen las gráficas deseadas. Los ficheros `main` desarrollados para las simulaciones y el análisis llevados a cabo en este trabajo también se incluyen en el repositorio **GitHub**.

Para este trabajo, los espectros de las muestras fabricadas se calcularon utilizando el programa desarrollado en una configuración monocapa que imita la configuración experimental (aire/Sb₂S₃/SiO₂).

3.2 Experimentales.

En cuanto a las técnicas experimentales, las muestras de Sb₂S₃ sobre sustrato de vidrio (una con el PCM en su fase amorfa y otra en su fase cristalizada) fueron encargadas a la Universidad Johannes Kepler (Linz, Austria) donde disponen de los precursores y equipos necesarios para su deposición. A continuación se describe el método de fabricación llevado a cabo, así como el proceso de caracterización óptica para la obtención de las constantes ópticas, que dependerán del método de deposición. Una vez recibidas las muestras, se han realizado las medidas experimentales de la reflectancia espectral y angular en los laboratorios de Óptica mediante los montajes descritos más adelante.

Fabricación de las muestras.

Las películas de Sb₂S₃ se depositaron por deposición por baño químico (CBD, *Chemical Bath Deposition*) a 15°C utilizando cloruro de antimonio (SbCl₃) y tiosulfato sódico (Na₂S₂O₃) como precursores. A esa temperatura, el SbCl₃ se disolvió en 2,5 g de acetona y 16,2 g de Na₂S₂O₃ se disolvieron en 100 mL de agua desionizada (DI). Estas dos soluciones se mezclaron y, a continuación, se añadió agua DI para obtener un volumen total de 178 ml de la fase líquida. La mezcla final se agitó energicamente durante 15 minutos. Los sustratos de vidrio se limpiaron con NaOH al 5% a 90°C, seguido de HCl 1N y etanol absoluto. Tras enjuagarlos en agua desionizada, los portaobjetos de vidrio se secaron a 80°C y se sumergieron en posición vertical en un vaso de precipitados. El tiempo de deposición del Sb₂S₃ fue de entre 2 y 4 h para obtener un espesor de película de entre 100 nm y 1 μm.

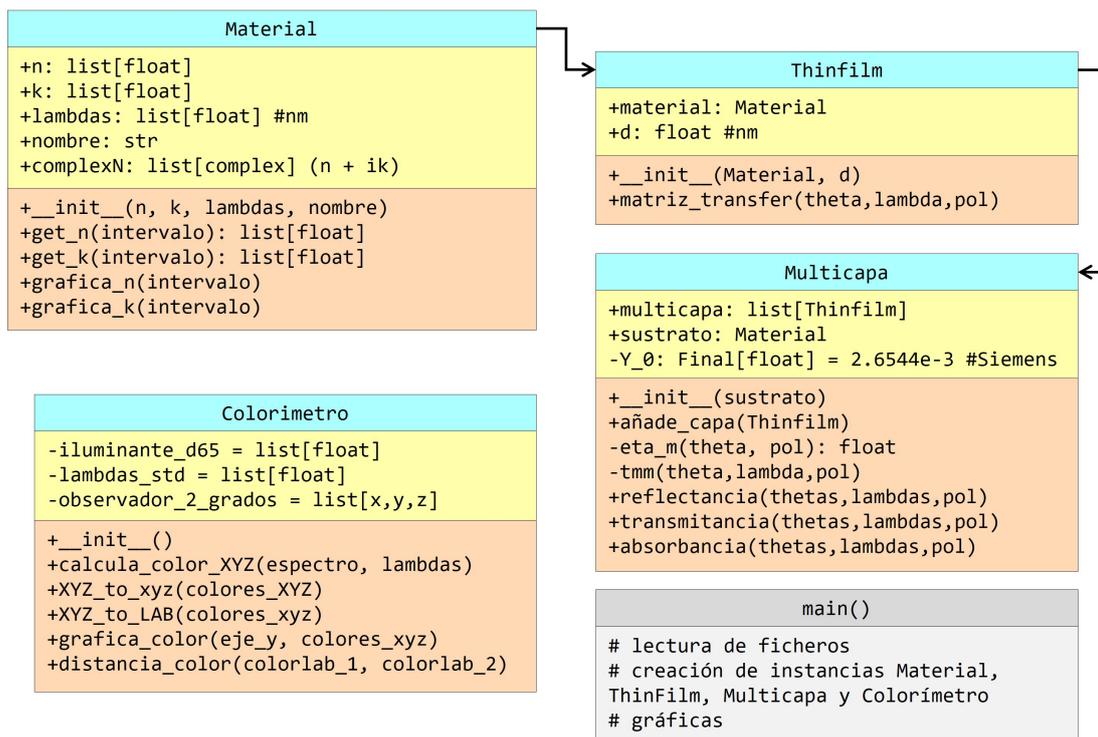


Figura 3.1: Diagrama de clases del módulo desarrollado en Python, `TransferMatrixMethod.py` (v1.0), en el que se han implementado tres clases para describir los tres tipos de objetos en que se puede dividir una multicapa: los materiales, las *thin films* individuales y la propia multicapa final a la que se le aplica el TMM para obtener las curvas R , T y A , en función de cualesquiera colecciones de ángulos de incidencia, longitudes de onda o espesores de las capas. Además, se ha implementado una clase extra que simula un colorímetro, permitiendo cálculos de color.

Caracterización óptica.

Las propiedades ópticas de las láminas delgadas de Sb_2S_3 , a saber, la función dieléctrica $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle + i \langle \epsilon_2 \rangle = (\langle n \rangle + i \langle k \rangle)^2$ [1], siendo n y k el índice de refracción y el coeficiente de extinción respectivamente, fueron medidas por el fabricante de 0.75 (1650 nm) a 6,00 eV (205 nm) a temperatura ambiente utilizando una elipsometría espectroscópica (Woollam 2000) que funciona con un ángulo de incidencia que varía de 55 a 75°.

El proceso de cristalización del Sb_2S_3 depositado se realizó, también por el fabricante, dentro de una célula de calentamiento cerrada para elipsometría (Linkam THMSEL600) [7]. La muestra se colocó inicialmente en el bloque calefactor y las medidas elipsométricas se realizaron a 70 grados de incidencia y a temperatura ambiente. A continuación se selló la célula y se realizó un proceso de purga con Ar para eliminar el oxígeno y evitar la oxidación. Posteriormente, la muestra se calentó a una velocidad de 25°C/min hasta alcanzar los 265°C, induciendo la cristalización. La temperatura de 265°C se mantuvo durante al menos 35 minutos para asegurar la estabilidad en las lecturas elipsométricas, indicando la finalización del proceso de cristalización. Por último, se redujo gradualmente la temperatura a la misma velocidad mediante enfriamiento con N_2 .

3.2.1 Reflectancia espectral y colorimetría.

En la Figura 3.2 se recoge un esquema del dispositivo utilizado para medir la reflectancia espectral. La muestra se colocó en la platina del microscopio Nikon Eclipse (ME600D) motorizado con objetivo $\times 10$ ($\text{NA} = 0,30$). Una fuente espectral OSL2 Fiber Illuminator ilumina el sistema que conduce la luz hasta la muestra. La luz reflejada viaja por una fibra óptica hasta un espectrógrafo Ocean Optics USB200. Los espectros de reflectancia se procesaron y analizaron utilizando un software propio fijando un tiempo de integración de 300 ms y un barrido medio de 30 ciclos por espectro, para disminuir el ruido. Previamente se realizaron medidas directas de la distribución espectral de la fuente y la oscuridad del laboratorio para una correcta calibración

del software. Con cada muestra se realizaron nueve medidas en diferentes zonas con el fin de obtener un promedio de reflectancia espectral para cada fase del PCM.

Para las medidas experimentales del color, se utilizó un colorímetro KONICA-MINOLTA Chroma-Meter CR-400 que permite seleccionar el iluminante D65 y proporciona las medidas en un área de $\sim 1\text{cm}^2$ de la muestra.

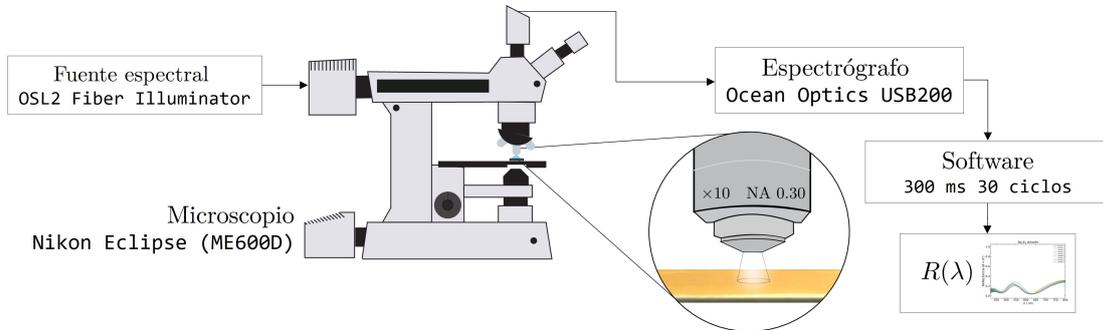


Figura 3.2: Dispositivo para la medida de reflectancia espectral. Un microscopio Nikon Eclipse (ME600D) motorizado con objetivo de 10x (NA = 0,30), espectrógrafo Ocean Optics USB200 y fuente espectral OSL2 Fiber Illuminator, utilizado para adquirir espectros de reflectancia. Los datos fueron procesados y analizados con software personalizado, empleando una integración de 300 ms y promediando 30 ciclos de escaneo.

3.2.2 Reflectancia angular y ángulo de Brewster.

En la Figura 3.3 se muestra el esquema del montaje realizado para medir la reflectancia de las muestras en función del ángulo de incidencia. Se realizaron medidas para una longitud de onda de láser verde ($\lambda = 532\text{ nm}$) y para láser de Helio-neón ($\lambda = 633\text{ nm}$). En un banco óptico, se alineó el láser, un polarizador lineal y una plataforma giratoria, con nonius integrado, sobre la que se colocará la muestra. Previamente, para asegurar que la luz del láser fuera polarizada paralela al plano de incidencia, se realizó el procedimiento de búsqueda del mínimo de reflectancia a incidencia Brewster con una superficie plana de metacrilato. Una vez situado el ángulo de Brewster para ese material se buscó el mínimo de reflectancia girando el polarizador. Con la polarización p asegurada, se colocó la muestra en la plataforma, el haz incidente se refleja y luego se recoge con un fotodetector (NewPort-MODEL 818) conectado a un medidor de potencia óptica (NewPort-MODEL 1830-C). Se realizan medidas de 5 a 80 grados, con mayor densidad de puntos a medida que la reflectancia disminuía, con la intención de medir la posición del ángulo del Brewster para cada una de las fases del PCM.

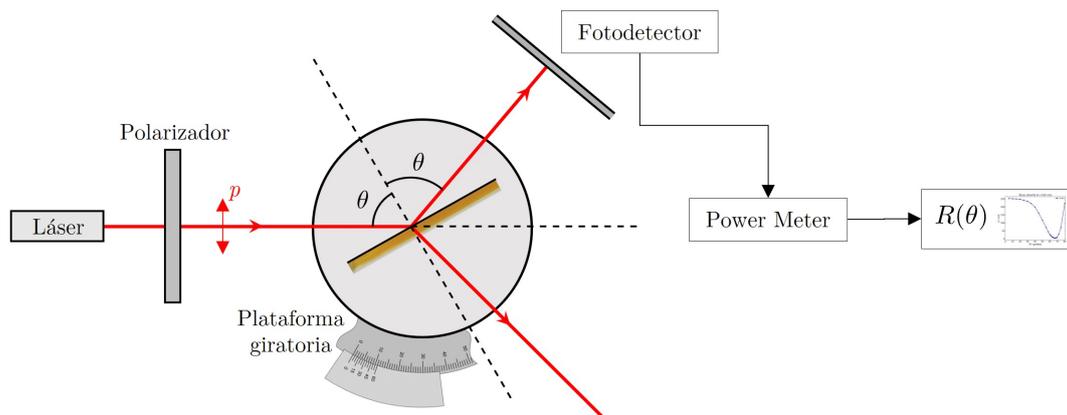


Figura 3.3: Dispositivo para la medida de reflectancia angular y el ángulo de Brewster. En un banco óptico se tiene un láser alineado con un polarizador y una plataforma giratoria con nonius integrado. Sobre una plataforma giratoria se coloca la muestra sobre la que incide el haz de luz con polarización p , de forma que se pueda medir la curva de reflectancia angular girando la plataforma, de tal forma que θ varía entre 5 y 80 grados. La luz reflejada se recoge con un fotodetector conectado a un medidor de potencia óptica (Power Meter).

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presenta la colección de resultados, tanto calculados como experimentales, de dos muestras de láminas delgadas del PCM Sb_2S_3 sobre sustrato de vidrio: una en fase amorfa, a la que se denominará $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, y otra en fase cristalina, $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. A modo de guía, se incluye en la Figura 4.1 un mapa de los resultados obtenidos mediante simulación y de forma experimental.

4.1 Simulaciones de reflectancia, transmitancia, absorción y color en función del espesor y la longitud de onda a incidencia normal.

En primer lugar, se exponen los cálculos del caso general en el que no se conoce el espesor de la capa delgada de Sb_2S_3 en cada una de las láminas simuladas (amorfa y cristalina). El Sb_2S_3 es depositado sobre sustrato de vidrio mediante deposición por baño químico (más conocido como *Chemical Bath Deposition* o CBD), dando como resultado dos muestras con la capa de Sb_2S_3 en estado amorfo. La Figura 4.2a muestra un esquema sobre el proceso de cristalización de una de las muestras. Este proceso se basa en calentar la muestra amorfa por encima de la temperatura de cristalización, T_g , en este caso, 265 °C, sin superar la temperatura de fusión, T_m , en este caso, 540 °C, y posteriormente dejar enfriar hasta obtener la muestra cristalizada. Este proceso se basa en la dinámica de los cambios de fase de un PCM mostrada con detalle en la Figura 1.2 de la *Introducción*.

La Figura 4.2b es una representación del índice de refracción complejo, $n + ik$, separado en sus componentes real e imaginaria, tanto para $a - \text{Sb}_2\text{S}_3$ como $c - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Los valores del índice de refracción complejo fueron proporcionados por el fabricante de las muestras, siendo derivados a partir del análisis elipsométrico utilizando un modelo de tres medios: aire/película/sustrato, donde el sustrato de SiO_2 (vidrio) se midió experimentalmente antes de la deposición, y las capas de $a - \text{Sb}_2\text{S}_3$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3$ se caracterizaron utilizando el modelo de osciladores de Cody-Lorentz [40]. El valor de la energía del *gap* (energía del fotón a la que el material comienza a absorber) para la fase amorfa es de ~ 2.1 eV y para la fase cristalina de ~ 1.8 eV [31], lo que se traduce en que absorbe a longitudes de onda menores de ~ 590 y ~ 688 nanómetros, respectivamente. Estos valores son compatibles con los publicados cuando se realiza el método CBD [31]. La Figura 4.2c recoge el contraste en la parte real del índice de refracción, Δn , y en el coeficiente de extinción, Δk , entre $a - \text{Sb}_2\text{S}_3$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3$. En general, un mayor contraste de índice resulta en la posibilidad de una mayor modulación de la amplitud/fase¹ de la luz. En la región de transparencia, donde $k_{am} = k_{cr} = 0$, el contraste de índice es $\Delta n \approx 0.5$ valor comparable al medido por Delaney et al. [20] en películas de Sb_2S_3 depositadas mediante pulverización catódica por radiofrecuencia (*Radio Frequency Sputtering*), en su caso, $\Delta n \approx 0.6$.

Las Figuras 4.3a,b muestran diagramas de colores de las reflectancias espectrales calculadas, $R(d, \lambda)$, en función del espesor, d , de Sb_2S_3 a incidencia normal, para las láminas simuladas

¹La modulación de fase se da con la variación en n y la modulación de amplitud con la variación en k .

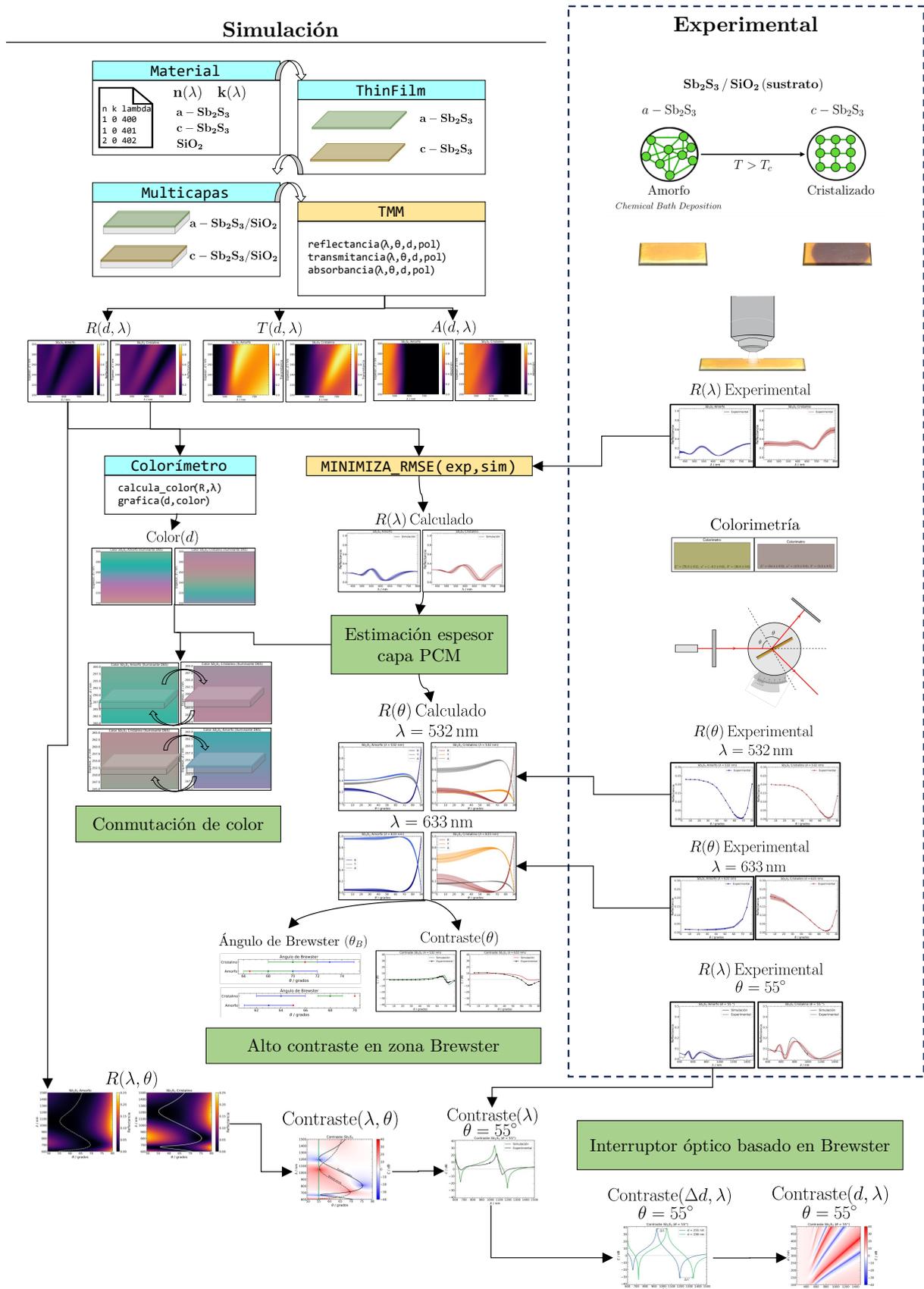


Figura 4.1: Mapa de resultados obtenidos mediante simulación y por vía experimental. A la izquierda se muestra el proceso seguido simulando las láminas delgadas de Sb₂S₃/SiO₂ a través del módulo de Python desarrollado. A la derecha y dentro del recuadro, se recoge el diagrama de los resultados experimentales. Los recuadros verdes indican los cuatro resultados más significativos que se han obtenido.

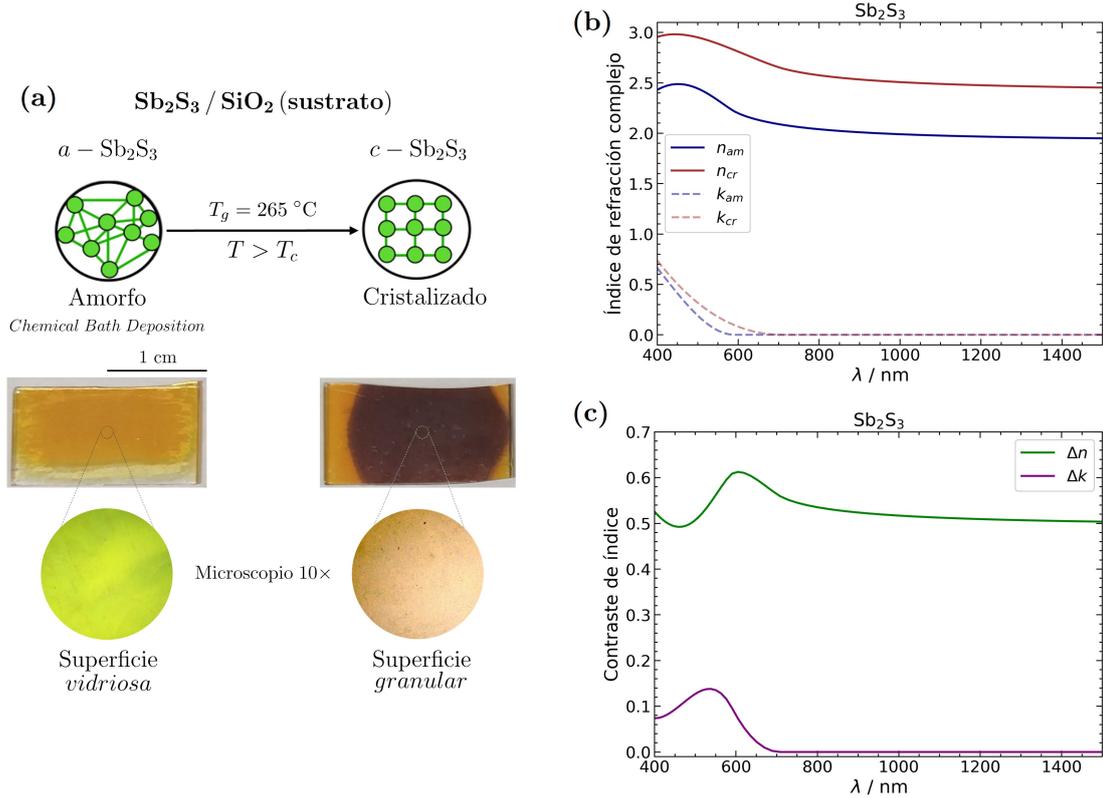


Figura 4.2: (a) Esquema de la transición de fase desde la muestra amorfa, $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, a la muestra cristalina, $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Tras realizar la deposición del material por baño químico (CBD) se calienta la muestra amorfa (izquierda) por encima de la temperatura de cristalización, $T_g = 265^\circ\text{C}$, sin superar la temperatura de fusión, $T_m = 540^\circ\text{C}$, hasta obtener la muestra cristalizada (derecha). Se adjuntan imágenes por microscopía óptica donde se aprecia cómo la superficie de la muestra cristalizada presenta «granos» o dominios de cristalización. (b) Índice de refracción complejo, $n + ik$, de ambas fases $a - \text{Sb}_2\text{S}_3$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3$, obtenido mediante elipsometría espectroscópica a temperatura ambiente en muestras fabricadas mediante CBD. (c) Contraste de índice Δn y Δk entre la fase amorfa, $a - \text{Sb}_2\text{S}_3$, y la fase cristalina, $c - \text{Sb}_2\text{S}_3$.
 Nota: Las datos de la figura (b) han sido proporcionados por el fabricante de las muestras.

$a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, teniendo en cuenta las constantes ópticas de la Figura 4.2b. En todos los cálculos se ha supuesto incidencia desde aire. En este caso, puede observarse el cambio en la posición de los máximos del espectro de reflectancia entre ambas fases, fundamento en el que se basa parte del interés de los PCM. También se puede comprobar cómo al aumentar el espesor se produce un corrimiento al rojo (*redshift*) del espectro, al igual que sucede en un interferómetro Fabry-Perot [25, pág. 438].

De cada gráfica $R(d, \lambda)$ se puede obtener, para cada espesor, un espectro diferente. Utilizando este espectro para calcular el color observado por un ojo humano (observador 2°) y con iluminante estándar D65 (luz del día) se han podido obtener las gráficas espesor – color (Figuras 4.3b,d) que relacionan el espesor del PCM en cada lámina simulada con el color observado. Es inmediato comprobar cómo, para cada espesor, el color de cada lámina difiere por completo (se produciría la conmutación de color o *colour switching*), fenómeno en el que se basan algunas aplicaciones de los PCM, como nanopíxeles (ver Figura 1.7 en *Introducción*). En la siguiente sección se recogerán los resultados de la comprobación experimental de la conmutación de color en las muestras analizadas.

En la Figura 4.4 se muestran los resultados calculados para los espectros de transmitancia, $T(d, \lambda)$, y absorción, $A(d, \lambda)$, en función del espesor del PCM a incidencia normal. De la misma forma que con los espectros de reflectancia anteriores, los de transmitancia de la fase amorfa (4.4a) y de la fase cristalina (4.4b) presentan diferencias notables, por ejemplo, con un espesor de 300 nm, la lámina amorfa tiene un máximo de transmisión en 630 nm, mientras que la cristalina lo tiene en 780 nm.

En cuanto a las diferencias en la absorción de la lámina amorfa (4.4c) y la cristalina (4.4d) puede comprobarse cómo la fase cristalina presenta un borde de absorción a longitudes de

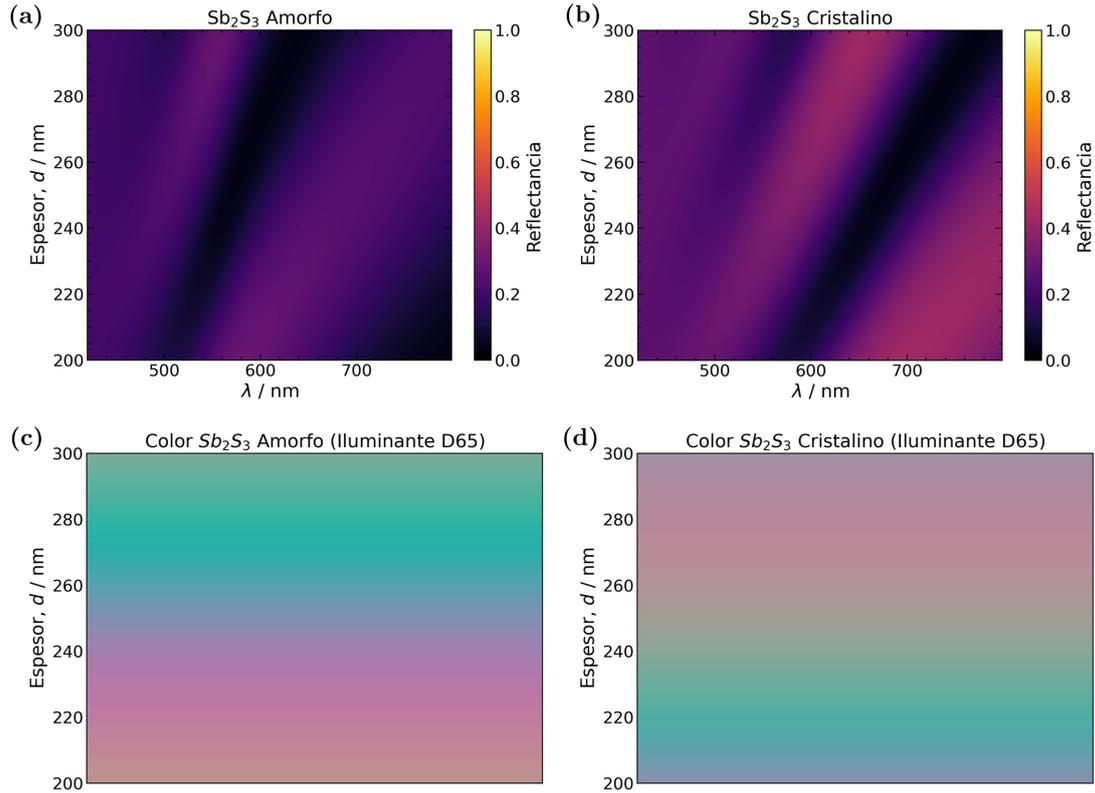


Figura 4.3: (a)(b) Reflectancia espectral calculada a incidencia normal, en función del espesor de Sb_2S_3 , para las láminas simuladas amorfa (a), $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, y cristalina (b), $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, teniendo en cuenta las constantes ópticas de la Figura 4.2b. (c)(d) Cálculo del color en función del espesor de Sb_2S_3 , obtenido a través del respectivo espectro de reflectancia (a)(b) para cada fase. Como iluminante se ha considerado el estándar D65 (luz del día) y como observador el patrón CIE 2°(1931). Nótese cómo para un espesor determinado el color de ambas fases es distinto, lo que puede dar lugar a una conmutación del color al ir de una fase a la otra.

onda mayores (energías menores) que la fase amorfa. Esto será importante en las posteriores medidas experimentales de reflectancia angular (variando el ángulo de incidencia) en el verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) y en el rojo ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Nótese también que el borde de absorción se mantiene constante al cambiar el espesor del PCM, esto es, la energía del *gap* del material no varía con el cambio en el espesor.

Estas simulaciones sirven para mostrar cómo el espesor del PCM, es una variable a controlar de cara a diseñar y gobernar los rangos espectrales de aplicación de las láminas delgadas o los dispositivos que se puedan diseñar utilizando materiales de cambio de fase. En definitiva, en la óptica de capas delgadas, el espesor de cualquier capa que se coloque por encima del sustrato (que se considera medio seminfinito) tiene que ser controlado con sumo detalle para llegar al resultado deseado.

4.2 Reflectancia espectral y determinación del espesor de PCM en las muestras.

Una vez recibidas las muestras y con los resultados numéricos de las simulaciones del apartado anterior, se procedió a determinar experimentalmente la reflectancia espectral a incidencia normal para ambas fases y se obtuvo la estimación del espesor de la capa de Sb_2S_3 depositada mediante la minimización de una función de mérito.

En las Figuras 4.5a,b se recoge la reflectancia espectral experimental de las muestras $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, respectivamente. En cada caso, la línea representa el valor promedio de reflectancia, mientras que la región sombreada señala la desviación en cada punto. La anchura de la región sombreada da cuenta de la variación de espesores a lo largo de la muestra, ya que se tomaron nueve medidas en diferentes posiciones del área total. Pueden con-

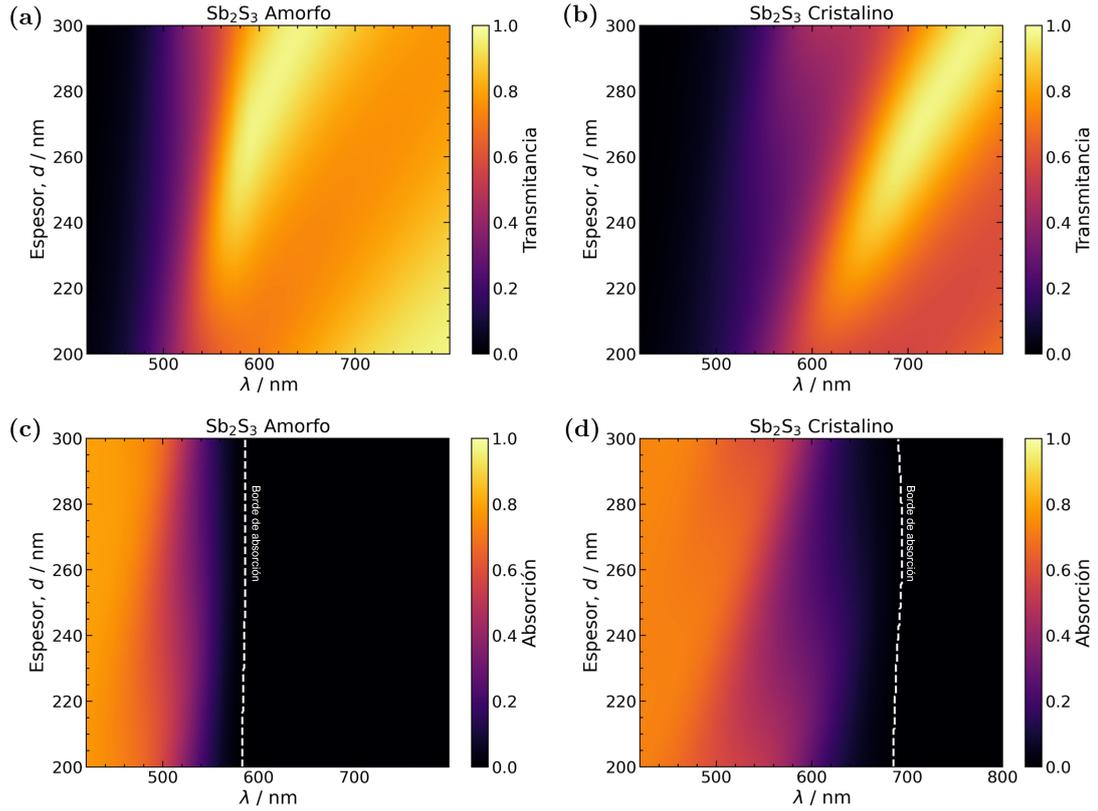


Figura 4.4: (a)(b) Espectros de transmitancia de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ calculados en función del espesor a incidencia normal para la fase amorfa (a) y la fase cristalina (b), respectivamente. (c)(d) Espectros de absorción de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ calculados en función del espesor para la fase amorfa (c) y la fase cristalina (d). La línea discontinua marca aproximadamente el borde de absorción óptica, ~ 590 y ~ 688 nm (~ 2.1 eV y ~ 1.8 eV), respectivamente.

sultarse las medidas en bruto en el Anexo B *Figuras adicionales*. Las Figuras 4.5c,d muestran las reflectancias espectrales calculadas para las láminas simuladas en las mismas condiciones. Para obtener el espesor de la capa de Sb_2S_3 depositada en cada muestra se optó por comparar las curvas experimentales con la colección de curvas simuladas en la Figura 4.3 del apartado anterior. La función de mérito escogida fue la raíz del error cuadrático medio (del inglés *Root Mean Squared Error* o *RMSE*), que viene dada por [41]

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (R_i^{\text{exp}} - R_i^{\text{sim}})^2} \quad (4.1)$$

donde n es el número de puntos de datos en los espectros comparados, R_i^{exp} representa el i -ésimo valor experimental de reflectancia y R_i^{sim} representa el i -ésimo valor calculado. Cuanto menor sea el valor del *RMSE*, mejor será la concordancia entre las dos funciones que se están comparando. El proceso de minimización del *RMSE* entre los espectros de la Figura 4.5 ha permitido una estimación de los espesores de las capa amorfa, $d_{\text{am}} = (290 \pm 10)$ nm, y cristalina, $d_{\text{cr}} = (255 \pm 10)$ nm, de Sb_2S_3 de las muestras. Para asegurar un espesor uniforme de PCM en las muestras, lo más apropiado habría sido tomar una sola pieza en estado amorfo, llevar a cabo todas las medidas de reflectancia angular y espectral, cristalizarla y repetir las mediciones para la nueva fase. Esto habría garantizado un espesor muy similar, excepto por pequeñas pérdidas durante el proceso de cristalización por oxidación/evaporación. Sin embargo, esta opción no ha sido posible debido a las dificultades para llevar a cabo correctamente el proceso de cristalización en nuestros laboratorios. Necesitábamos una muestra que contuviera tanto la parte amorfa como la ya cristalizada, lo que imposibilita garantizar la uniformidad del espesor. Comparando los espectros experimentales con las respectivas simulaciones, se observa como la simulación predice la posición espectral de los máximos/mínimos de reflectancia de cada muestra, aspecto que es clave para una estimación precisa del color (ver siguiente apartado). Las diferencias en la amplitud entre los espectros podrían atribuirse a la rugosidad de la superficie

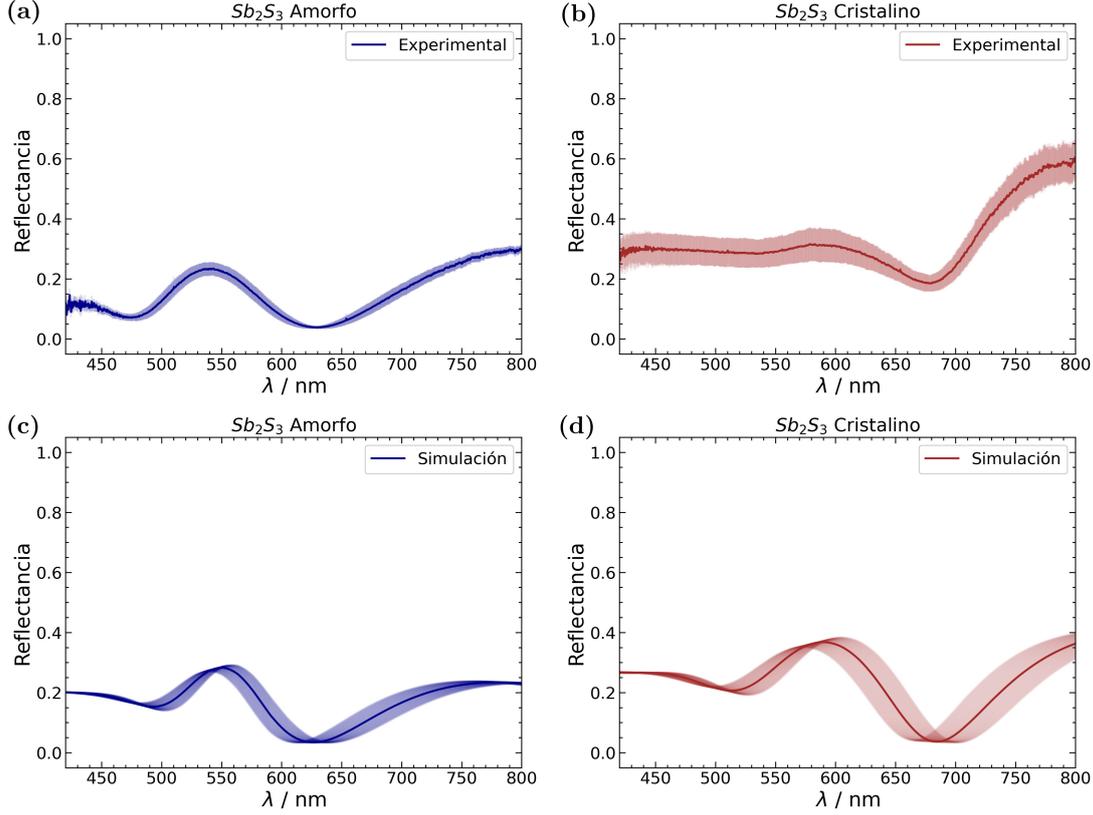


Figura 4.5: (a)(b) Reflectancia espectral experimental a incidencia normal para (a) $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y (b) $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. La línea representa la reflectancia promedio, mientras que la región sombreada indica la desviación en cada punto (ver texto). (c)(d) Reflectancia espectral calculada mediante la simulación de las láminas para (c) $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y (d) $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. La línea representa el valor medio de la reflectancia y la región sombreada indica los valores de reflectancia incluidos al considerar un error de ± 10 nm en la determinación del espesor de las capas. El proceso de minimización de la raíz del error cuadrático medio ($RMSE$), Ec. (4.1), entre ambas curvas ha permitido estimar el espesor de la capa de Sb_2S_3 de la muestra amorfa, $d_{\text{am}} = (290 \pm 10)$ nm, y de la cristalina, $d_{\text{cr}} = (255 \pm 10)$ nm.

no considerada en el modelo, donde las diferentes superficies que separan los distintos medios se suponen perfectamente planas.

4.3 Colorimetría y fenómeno de conmutación del color.

Una vez obtenidas las estimaciones del espesor de Sb_2S_3 en cada muestra, se procede a realizar el estudio del color con el fin de analizar el fenómeno de la conmutación de color entre fases. Todos los datos de color presentados se han obtenido utilizando el iluminante D65 (luz del día) y el observador patrón CIE 2°(1931), asegurando así condiciones estándar de iluminación y observación.

En la Figura 4.6 se recogen los resultados de la colorimetría de ambas muestras amorfa, $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, y cristalina, $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. En las gráficas se muestra el color calculado en función del espesor estimado para cada muestra, especificando las coordenadas $L^*a^*b^*$ para un espesor de 290 nm en el caso amorfo y 255 nm en el caso cristalino. A su vez, se muestra el color y las coordenadas $L^*a^*b^*$ obtenidos mediante un colorímetro, ofreciendo una medida experimental del color de cada muestra. Para ambas muestras se ha calculado la distancia en el espacio de color CIELAB, ΔE^* , que es la distancia euclídea en un espacio de tres dimensiones, $L^*a^*b^*$, tal que [38, pág. 18]

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_{\text{sim}}^* - L_{\text{exp}}^*)^2 + (a_{\text{sim}}^* - a_{\text{exp}}^*)^2 + (b_{\text{sim}}^* - b_{\text{exp}}^*)^2} \quad (4.2)$$

obteniéndose los valores recogidos en la Figura 4.6. La distancia entre el color medido por el colorímetro y el color calculado para un espesor concreto da una idea de lo buena que es la

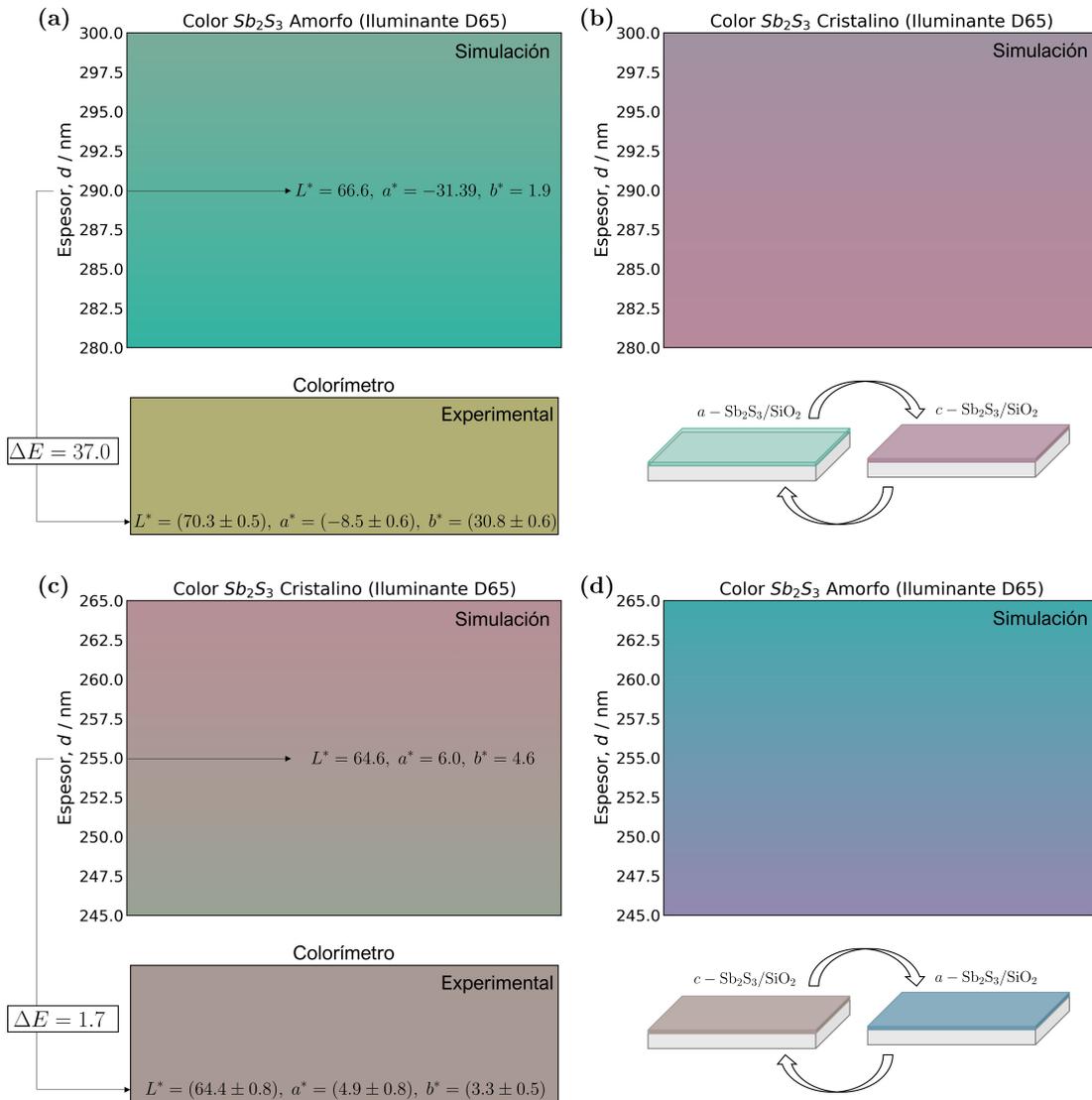


Figura 4.6: (a) Gráfica espesor – color de la lámina simulada en estado amorfo $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ en el rango de espesores estimado, $d_{\text{am}} = (290 \pm 10)$ nm, junto con (b) el cálculo del color si se realiza la transición de fase. De forma análoga, (c) es la gráfica espesor – color de la lámina simulada en estado cristalino $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ en el rango de espesores $d_{\text{cr}} = (255 \pm 10)$ nm en comparación con (d) el color predicho si se realiza el cambio a la fase amorfa. Se indican en cada caso las coordenadas $L^*a^*b^*$ para el valor medio de espesor de cada muestra. A la izquierda se tiene el color y coordenadas $L^*a^*b^*$ obtenidos mediante el colorímetro para cada muestra. Todos los colores se han obtenido con iluminante D65 y observador patrón CIE 2° . El valor ΔE^* es la distancia en el espacio de color CIELAB que debe ser menor que 2 para que, de acuerdo al criterio establecido, dos colores sean indistinguibles por el ojo humano.

simulación a la hora de predecir la reflectancia de la muestra, y por tanto, el color. Para poder discutir los resultados debe recordarse que el ojo humano común es incapaz de distinguir dos colores si su distancia en el espacio de color es menor a 2 unidades [37, pág. 80]. En el caso de estas medidas, únicamente se ha conseguido un $\Delta E < 2$ para el color de la muestra cristalina. La gran discrepancia entre la medida colorimétrica y el color calculado para la muestra amorfa puede deber a diversos factores. En este caso pudo deberse a que, como se pudo comprobar a través del microscopio, la muestra amorfa presentaba una superficie poco homogénea, es decir, un gradiente de espesores (Figura 4.7), a medida que se observaba la superficie más cercana al borde. Además, el campo de la muestra que cubre el colorímetro es mucho más grande que el del microscopio con el que se midió la reflectancia espectral de la Figura 4.5 (con la que a su vez se ha estimado el espesor de la muestra que posteriormente se ha utilizado para realizar la simulación). Esto hace que ambos colores no se hayan obtenido en las mismas condiciones. Aun así, se ha creído conveniente recoger estos resultados por el interés de la discusión, evidenciándose la importancia de controlar el espesor de las capas, como ya se adelantaba en el apartado anterior.

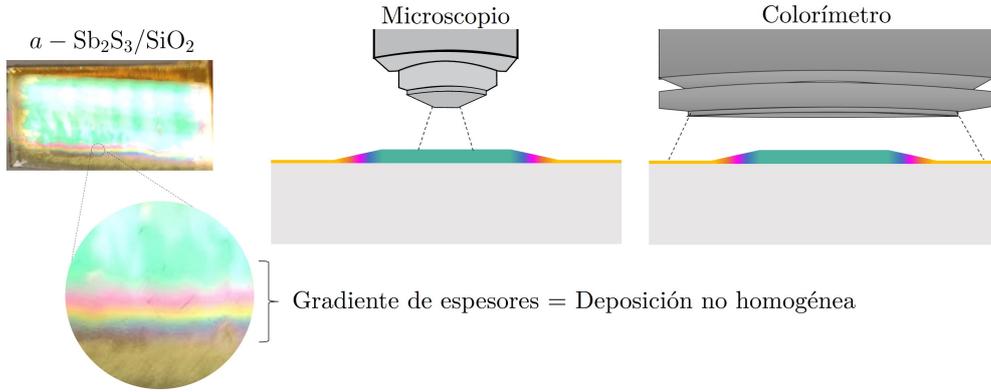


Figura 4.7: Detalle del gradiente de color observado en el borde de la muestra amorfa y, por tanto, de su espesor. Este hecho se constató al comprobar que el color medido mediante el colorímetro difería bastante ($\Delta E^* > 2$) del color simulado para el espesor que se había estimado mediante la reflectancia espectral medida con un microscopio por reflexión. A la derecha, se muestra de forma simbólica la diferencia en los campos cubiertos por ambos dispositivos de medida (microscopio/colorímetro), razón por la que con el microscopio se pudo obtener la reflectancia en la zona más homogénea de la muestra (que presenta un color verduzco) y con el colorímetro se ha obtenido una medida de un color dorado afectado por la inhomogeneidad en la deposición por baño químico.

4.4 Reflectancia angular y contraste.

A continuación, se recogen los resultados relativos a las medidas de reflectancia angular (variando el ángulo de incidencia). Los experimentos se llevaron a cabo para dos longitudes de onda diferentes en el rango visible, $\lambda = 532$ nm (láser verde) y $\lambda = 633$ nm (láser rojo). Los objetivos principales son dos. El primero, comprobar el contraste de reflectancia entre ambas fases, que es la base de la utilización de los PCM para conmutación en guías de ondas, como se comentó en la Figura 1.6 de la *Introducción*. El segundo, comprobar el previsible cambio en el ángulo de Brewster al cambiar la fase del PCM, de forma que el contraste para una incidencia con ángulo igual al ángulo de Brewster en una de las fases pueda generar un gran contraste. Posteriormente, estos resultados servirán de inspiración para realizar simulaciones en el rango infrarrojo que llevarán a proponer un interruptor óptico basado en Sb_2S_3 aprovechando el fenómeno del ángulo de Brewster.

Bajo la aproximación más simple, es decir, considerando incidencia desde aire y el PCM Sb_2S_3 un medio semi-infinito, el ángulo de Brewster (θ_B) viene dado por [25, pág. 363]:

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_{\text{PCM}}}{n_{\text{aire}}}\right) \quad (4.3)$$

donde n_{PCM} y n_{aire} son el índice de refracción del material de cambio de fase y del aire, respectivamente. Se utilizará esta expresión para calcular el ángulo de Brewster y compararlo con el obtenido mediante las curvas de reflectancia simuladas (según el TMM) y experimentales.

En primer lugar, con el fin de aportar el contexto y hacer una predicción de los resultados, se realizaron las simulaciones de la reflectancia $R(\theta)$, transmitancia $T(\theta)$ y absorción $A(\theta)$ en función del ángulo de incidencia, θ , para cada una de las longitudes de onda incidentes y para cada muestra, recogiéndose las gráficas obtenidas en la Figura 4.8. Todo ello para polarización incidente totalmente paralela al plano de incidencia (polarización p) con el fin de observar el fenómeno Brewster y para los espesores de Sb_2S_3 estimados mediante las medidas de reflectancia espectral en el apartado anterior.

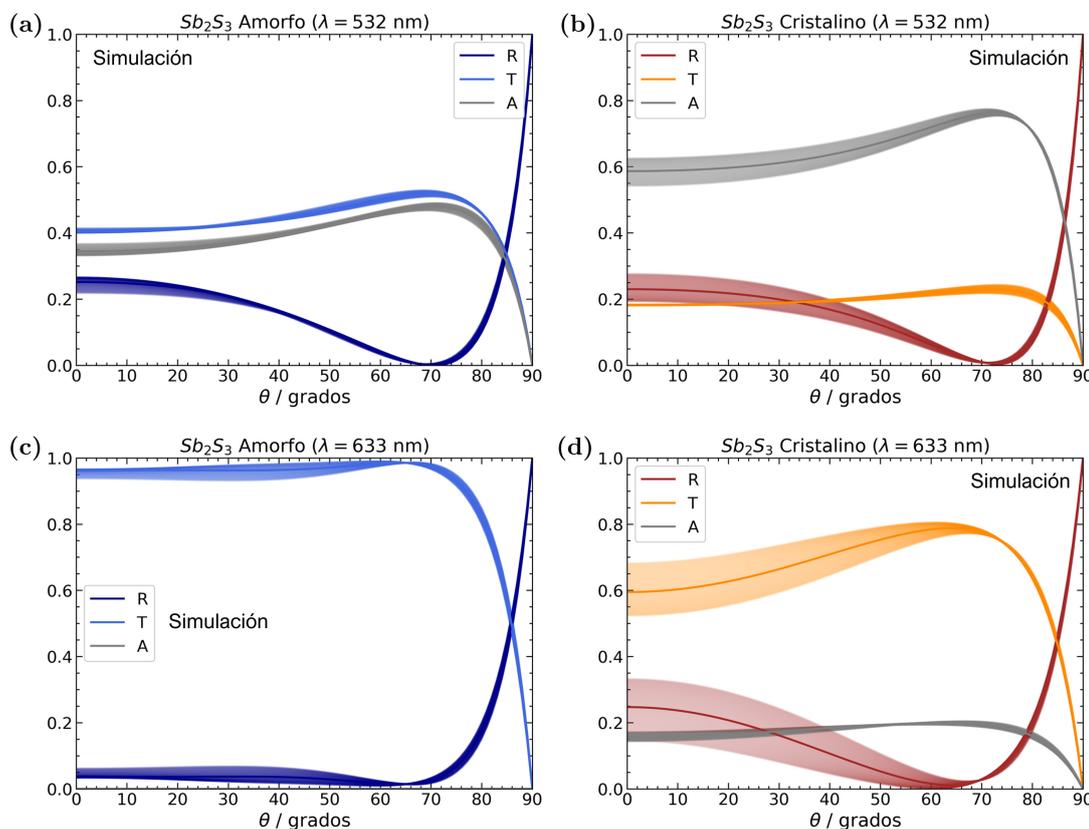


Figura 4.8: (a)(b) Reflectancia (R), transmitancia (T) y absorción (A) calculadas en función del ángulo de incidencia, θ , para la longitud de onda de 532 nm, con polarización paralela al plano de incidencia (polarización p) y para (a) fase amorfa y (b) fase cristalina. (c)(d) Reflectancia (R) y absorción (A) angulares para la longitud de onda de 633 nm, con polarización paralela al plano de incidencia (polarización p) y para (c) fase amorfa y (d) fase cristalina. Ambas longitudes de onda serán utilizadas posteriormente para obtener medidas experimentales de reflectancia angular. La región sombreada indica los valores de R , T y A al considerar un error de ± 10 nm en la determinación del espesor de las capas de Sb_2S_3 .

Para $\lambda = 532$ nm, se observa cómo tanto la fase amorfa (4.8a) como la cristalina (4.8b) presentan una curva de reflectancia similar. Esto es debido a que, aunque en el caso de la muestra amorfa la transmisión es mayor que en la fase cristalina, esta última absorbe alrededor de un 70% de la luz incidente. Con ello, la diferencia entre transmisión y absorción se mantiene en ambas fases, de forma que las curvas de reflectancia resultantes, ($R = 1 - T - A$), son muy parecidas en todo el dominio de ángulos. Para $\lambda = 633$ nm, la fase amorfa (4.8c) no presenta absorción y la cristalina (4.8d) todavía absorbe alrededor de un 20% de la luz incidente, lo que provoca que las curvas de reflectancia sean muy diferentes. Además de esto, la fase amorfa presenta una reflectancia muy baja debido a que transmite casi toda la componente p . Comparando las curvas de reflectancia de ambas fases se prevé que para $\lambda = 633$ nm se obtenga un mayor contraste.

En las Figuras 4.9 y 4.10, se muestran los resultados experimentales para las longitudes de onda en estudio, respectivamente, y para cada muestra $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, acompañados de las respectivas simulaciones numéricas a través del TMM. En las Figuras 4.9a,b se presenta la reflectancia angular medida para $\lambda = 532$ nm con polarización p para $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, respectivamente. Las Figuras 4.9c,d muestran la reflectancia calculada para $\lambda = 532$ nm al variar el ángulo de incidencia. La línea representa el valor medio de la reflectancia, y la región sombreada refleja la incertidumbre introducida por un error de \pm

10 nm en la determinación del grosor de la capa de Sb_2S_3 . La Figura 4.9e compara el ángulo de Brewster calculado utilizando la expresión (4.3) derivada de la ley de Snell (en rojo), a partir de los mínimos en los espectros de reflectancia simulados (en azul) y a partir de los mínimos en los espectros de reflectancia experimentales (en verde).

La misma disposición de resultados se muestra en la Figura 4.10 para $\lambda = 633$ nm, con la diferencia de que en este caso las medidas con la muestra amorfa no han permitido discernir un ángulo de Brewster experimental. Este fenómeno ha llevado a considerar que la curva de reflectancia angular depende en gran medida de la polarización de la luz incidente, ya que el fenómeno solo puede observarse claramente cuando se tiene polarización p pura. En la Figura 4.11a se han simulado variaciones en el porcentaje de polarización p en favor de la polarización s (es decir, polarización perpendicular al plano de incidencia). Se puede observar cómo la definición de un mínimo de reflectancia es altamente sensible a la presencia de polarización s . De hecho, se determina (Figura 4.11b) que para la muestra amorfa, la reflectancia angular se midió con aproximadamente un 10% de polarización s .

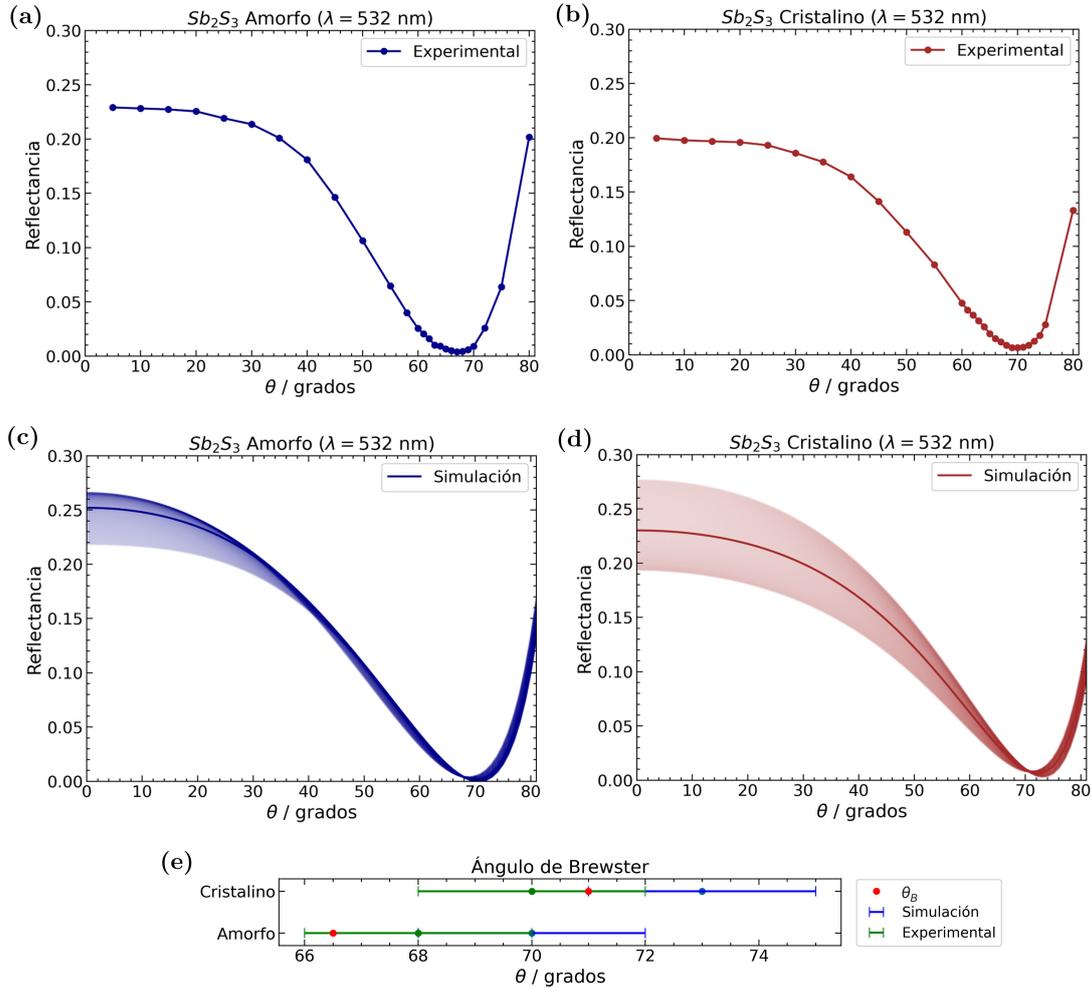


Figura 4.9: (a)(b) Reflectancia angular medida en función del ángulo de incidencia, a una longitud de onda $\lambda = 532$ nm y con polarización p , para (a) $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y (b) $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. La línea representa la reflectancia media y la región sombreada indica la desviación. (c)(d) Reflectancia simulada a una longitud de onda $\lambda = 532$ nm modificando el ángulo de incidencia para (c) $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y (d) $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. La línea representa el valor medio de reflectancia y la región sombreada indica los valores de reflectancia abarcados al incluir un error de ± 10 nm en la determinación del grosor de las capas de Sb_2S_3 . (e) Ángulo de Brewster para ambas fases considerando la Ec. (4.3) (rojo), las simulaciones (azul) y el experimento (verde). El error estimado para el valor obtenido en las simulaciones y con los datos experimentales es de 2 grados en ambos casos.

Una vez obtenidos los espectros de reflectancia y, puesto que el aspecto relevante del uso de PCM es su diferencia entre fases, se pudo calcular el contraste en decibelios, que viene dado por [25, pág. 208]:

$$C/\text{dB} = 10 \log_{10} \left(\frac{R_{\text{cr}}}{R_{\text{am}}} \right). \quad (4.4)$$

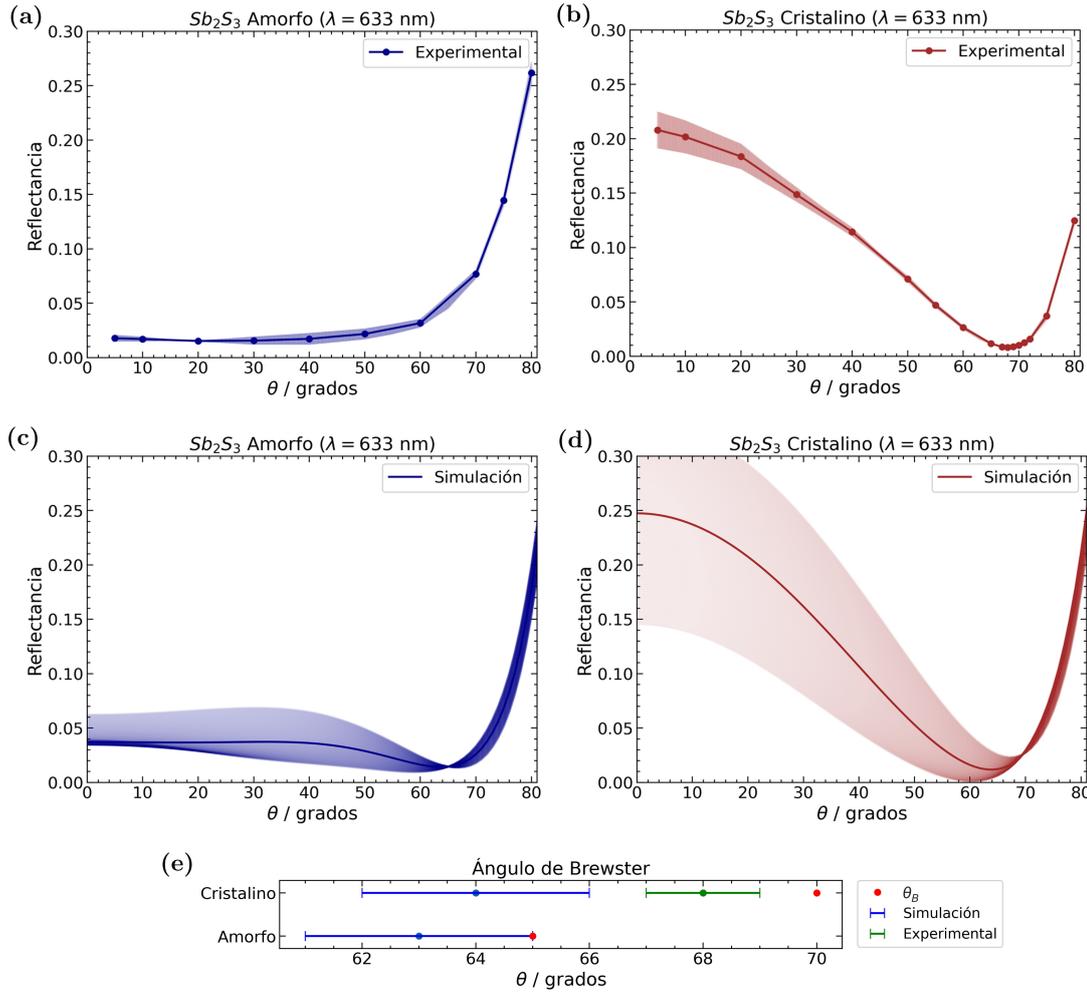


Figura 4.10: (a)(b) Reflectancia angular medida en función del ángulo de incidencia, a una longitud de onda $\lambda = 633$ nm y con polarización p , para (a) $a - Sb_2S_3/SiO_2$ y (b) $c - Sb_2S_3/SiO_2$. La línea representa la reflectancia media y la región sombreada indica la desviación. (c)(d) Reflectancia simulada a una longitud de onda $\lambda = 633$ nm modificando el ángulo de incidencia para (c) $a - Sb_2S_3/SiO_2$ y (d) $c - Sb_2S_3/SiO_2$. La línea representa el valor medio de reflectancia y la región sombreada indica los valores de reflectancia abarcados al incluir un error de ± 10 nm en la determinación del grosor de las capas de Sb_2S_3 . (e) Ángulo de Brewster para ambas fases considerando la Ec. (4.3) (rojo), las simulaciones (azul) y el experimento (verde). El error estimado para el valor obtenido en las simulaciones y con los datos experimentales es de 1 y 2 grados respectivamente.

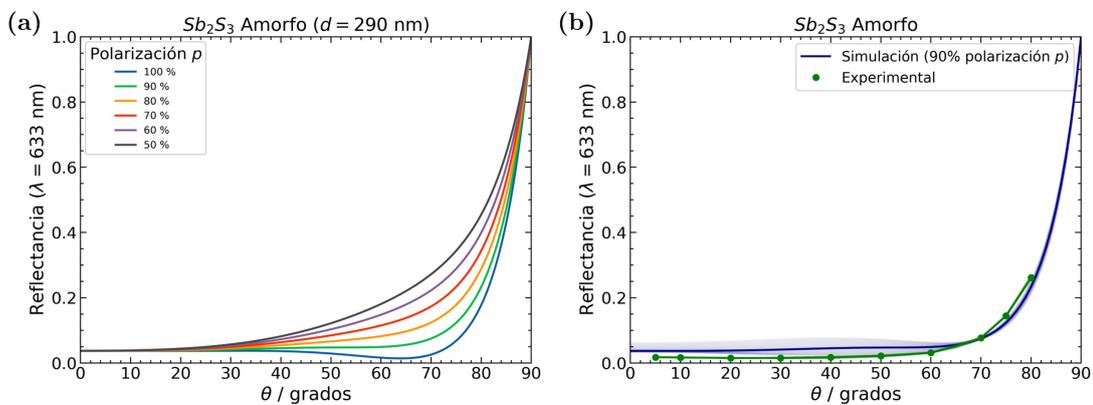


Figura 4.11: Influencia de la polarización en las medidas de reflectancia angular de la muestra amorfa. (a) Curvas simuladas de reflectancia angular a $\lambda = 633$ nm para $a - Sb_2S_3/SiO_2$ variando la cantidad de polarización p (es decir, aumentando la presencia de polarización s) incidente en la muestra. Todas ellas calculadas para el espesor medio (290 nm) de la capa Sb_2S_3 . (b) Comparativa entre la medida experimental y la curva calculada que mejor se ajusta, siendo la que tiene un 90% de polarización p (10% polarización s). La anchura tiene en cuenta la variación en espesor (290 \pm 10) nm de la capa de Sb_2S_3 .

En la Figura 4.12 se ha calculado el contraste experimental y simulado de reflectancia angular para cada longitud de onda. Conforme a las simulaciones previas (Figura 4.8), el contraste en el caso $\lambda = 532$ nm (4.12a) es prácticamente cero, excepto en las proximidades de los ángulos de Brewster de ambas fases, donde el contraste crece por el efecto de reflectancia nula² de una de las fases. La marcada discrepancia para ángulos grandes en el caso $\lambda = 633$ nm (4.12b) se atribuye a la influencia de la polarización incidente, de tal manera que la inclusión de la componente s en las medidas experimentales podría haber ocasionado un aumento en la reflectancia detectada en la fase amorfa.

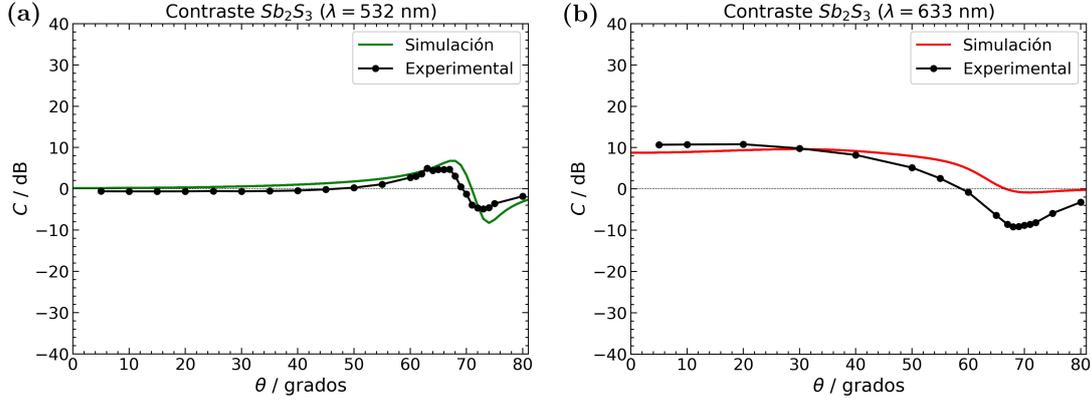


Figura 4.12: Contraste de la reflectancia angular experimental y simulado para incidencia con longitud de onda de (a) 532 nm y (b) 633 nm. Como se preveía en las simulaciones, el contraste en el caso de 532 nm es nulo a excepción de la zona en torno al ángulo de Brewster (o en su defecto, el mínimo de reflectancia). La notable discrepancia para ángulos grandes en el caso $\lambda = 633$ nm se debe a la influencia de la polarización incidente, de forma que la inclusión de componente s en las medidas experimentales ha podido aumentar la reflectancia detectada en la fase amorfa, provocando un aumento anómalo en el contraste.

Para terminar de analizar los resultados de este apartado, es interesante notar las disparidades en los valores del ángulo de Brewster obtenidos mediante los cálculos por TMM y la Ec. (4.3). Por un lado, la expresión de la Ec. (4.3) se basa únicamente en el índice de refracción de los materiales de la interfaz, en este caso, Sb_2S_3 y aire. Por el otro, en una multicapa formada por distintos materiales con espesor nanométrico, como la estudiada aquí (es decir, aire/PCM/ SiO_2), el ángulo de Brewster se ve influenciado tanto por los espesores como por el índice de refracción de los materiales que conforman la multicapa. Estos parámetros determinan las múltiples reflexiones que ocurren en las distintas interfaces, lo que da lugar al intervalo de error en el valor simulado, que al final viene dado por la precisión en la determinación de los espesores del PCM.

Otro aspecto a tener en cuenta es que el fenómeno del ángulo de Brewster está bien definido (es decir, la reflexión de la componente p es totalmente nula) cuando la interfaz en la que se produce la reflexión es entre materiales no absorbentes (es decir, coeficiente de extinción $k = 0$). Esta condición se cumplirá cuando la energía del fotón incidente se encuentra por debajo de la energía del *gap* de los dos materiales que forman la interfaz. Por el contrario, si uno o ambos materiales presentan absorción (es decir, coeficiente de extinción $k \neq 0$), puede observarse un efecto similar conocido como pseudo-Brewster [42]. Bajo la condición pseudo-Brewster, el mínimo de reflectancia aumenta desviándose del valor cero cuando el fenómeno de Brewster es puro. Comprender esta distinción es crucial para optimizar los dispositivos ópticos basados en este fenómeno y manipular las propiedades de la luz bajo esta condición.

En los valores de reflectancia representados en las Figuras 4.10b,d para $\lambda = 633$ nm, se observa que como el índice de refracción de $c\text{-Sb}_2\text{S}_3$ presenta un coeficiente de extinción distinto de cero, es decir, un índice de refracción complejo igual a $2.750 + 0.035i$, para la fase cristalina se satisface la condición de pseudo-Brewster (valor no nulo en el mínimo de reflectancia con $\sim 1\%$ de luz reflejada). Dado que, tanto $a\text{-Sb}_2\text{S}_3$ como $c\text{-Sb}_2\text{S}_3$ presentan bordes de absorción a energías diferentes, es decir, ~ 1.8 eV (~ 688 nm) y ~ 2.1 eV (~ 590 nm), respectivamente, para

²Experimentalmente es cierto que no se mide una reflectancia «nula». Han de tenerse en cuenta las fuentes de error detectadas que han podido hacer que no se haya alcanzado el verdadero mínimo: la disposición de la muestra en la plataforma giratoria, la alineación del banco óptico o, la más importante, el uso de luz que no es totalmente paralela al plano de incidencia.

lograr simultáneamente la condición de Brewster pura en ambas fases se requieren longitudes de onda operativas superiores a 688 nm. Este hecho condujo a simular resultados de reflectancia angular en el rango infrarrojo, estudiando el contraste de reflectancia entre fases, como se recoge en el siguiente apartado.

4.5 Aplicación: Interruptor óptico de Sb_2S_3 basado en el fenómeno de Brewster.

Los resultados calculados y experimentales de reflectancia angular han permitido llegar a la conclusión de que para lograr simultáneamente la condición de Brewster pura en ambas fases, se requieren longitudes de onda superiores a 688 nm, es decir, operar en el rango infrarrojo. Se utilizó el programa desarrollado para calcular la reflectancia de la componente p de la luz en las láminas simuladas $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, en función de la longitud de onda en el rango infrarrojo y del ángulo de incidencia en el entorno del ángulo de Brewster (entre 50 y 80 grados). En las Figuras 4.13a,b se recogen los resultados para cada fase del PCM. Con una línea, discontinua en el caso amorfo y continua en el caso cristalino, se ha marcado cómo varía el mínimo del espectro de reflectancia (ángulo de Brewster). Para evaluar el cambio en la luz reflejada al producirse el cambio de fase, en la Figura 4.13c se ha calculado el contraste en decibelios mediante la Ec. 4.4. Los mayores contrastes ópticos (manchas azules y rojas) coinciden con los máximos y mínimos del ángulo de Brewster en función de la longitud de onda. El valor absoluto más alto de C calculado es de 33 dB. La línea vertical verde marca un ángulo de incidencia ($\theta = 55^\circ$) en el que coinciden tres zonas de alto contraste. Para demostrarlo, se ha medido la reflectancia en función de la longitud de onda para un ángulo de incidencia de 55° , mostrándose los valores experimentales y simulados en la Figura 4.14.

La figura 4.13d compara los contrastes espectrales, $C(\lambda)$, calculados y experimentales para un ángulo de incidencia de 55° . Este ángulo coincide con el ángulo Brewster de $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ a 1045 nm, y de $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ a 660 y 1190 nm. Para este ángulo de incidencia, $|C|$ presenta tres valores máximos como se muestra en la Figura 4.13d. Hay que notar que los valores experimentales de los máximos de $|C|$ son inferiores a los calculados, probablemente debido a efectos no deseados entre los que se destacan la rugosidad de la superficie o la luz polarizada s residual del haz incidente. El valor máximo de C medido experimentalmente es de $C = 22$ dB a 1080 nm, frente al valor predicho teóricamente de $C = 33$ dB a 1045 nm (curva verde).

La curva azul se realizó a posteriori ajustando los espesores de la capa de PCM a 298 nm en el caso amorfo y 245 nm en el caso cristalino (ambos compatibles con la medida inicial a incidencia normal). Ambos espesores se han obtenido minimizando el $RMSE$, Ec. (4.1), entre el espectro experimental medido y simulado a 55° (Figura 4.14). Los valores de C reportados aquí bajo la condición de Brewster subrayan la capacidad de aprovechar el fenómeno en el desarrollo de conmutadores ópticos de alto contraste.

Es interesante conocer cómo controlar la longitud de onda operativa del interruptor propuesto. Las Figuras 4.15a,b muestran el contraste óptico simulado en dB, considerando polarización p , en función del ángulo de incidencia y de la longitud de onda para las muestras amorfas y cristalinas manteniendo un espesor igual para ambas fases (255 nm y 290 nm, respectivamente). Por un lado, garantizar el mismo grosor de película en ambas fases al cambiar de fase fomenta el contraste. Por ejemplo, a un ángulo de incidencia de 55° , el valor máximo de C aumenta a 38 dBs en 930 y 1050 nm manteniendo el grosor de la capa a 255 nm o 290 nm respectivamente. Asimismo, se evidencia el efecto del cambio de espesor en la capa de PCM: el desplazamiento del espectro de reflectancia hacia longitudes de onda mayores hace que los máximos/mínimos (zonas rojas y azules) experimenten un desplazamiento también. La Figura 4.15c recoge el contraste espectral calculado para un ángulo de incidencia de 55° en ambos casos, mostrando cómo se produce un incremento en la longitud de onda de los máximos/mínimos de contraste, $\Delta\lambda$ y $\Delta\lambda'$, al aumentar el espesor de la capa.

Para concluir, la Figura 4.16 presenta el contraste de reflectancia espectral a un ángulo de incidencia de 55° calculado para luz polarizada p , en función del espesor de la capa de Sb_2S_3 . Esta figura proporciona información sobre el espesor óptimo de la capa de Sb_2S_3 necesaria (en este caso sobre un sustrato de vidrio) para lograr el funcionamiento del nuevo

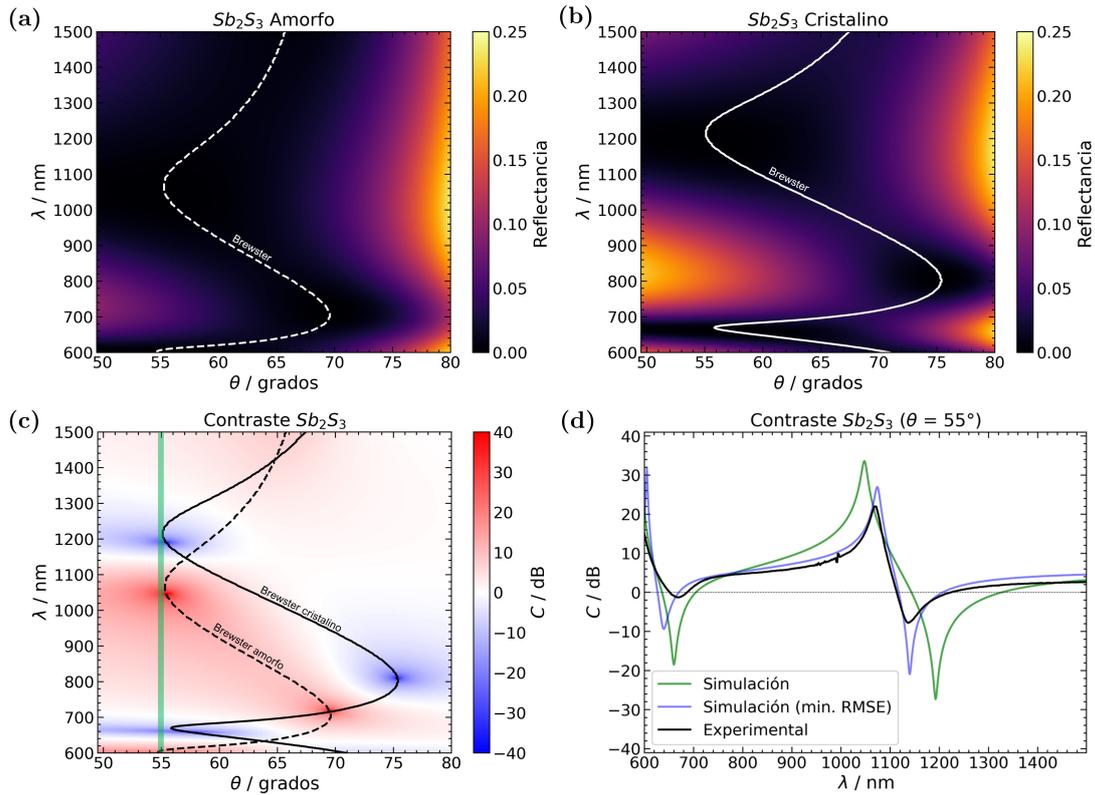


Figura 4.13: (a)(b) Reflectancia angular calculada con luz polarizada p en función de la longitud de onda para (a) $a - Sb_2S_3/SiO_2$ y (b) $c - Sb_2S_3/SiO_2$. Los puntos de reflectancia mínima en el espectro (ángulos de Brewster) se representan con una línea blanca, discontinua en el caso amorfo y continua en el cristalino. (c) Contraste óptico, C /dB, calculado mediante la Ec. (4.4), con polarización p en función del ángulo de incidencia y la longitud de onda. La línea vertical verde indica el espectro de incidencia a 55 grados donde se han encontrado dos zonas de interés por presentar un alto contraste. (d) Contraste espectral calculado (verde) y experimental (negro) para un ángulo de incidencia de 55 grados, correspondiente a la línea vertical de la figura (b). La curva azul es el contraste espectral calculado para los valores de espesor de la capa PCM que minimizan el $RMSE$, Ec. (4.1), (298 nm en el caso amorfo y a 245 nm en el caso cristalino) entre los datos experimentales y calculados.

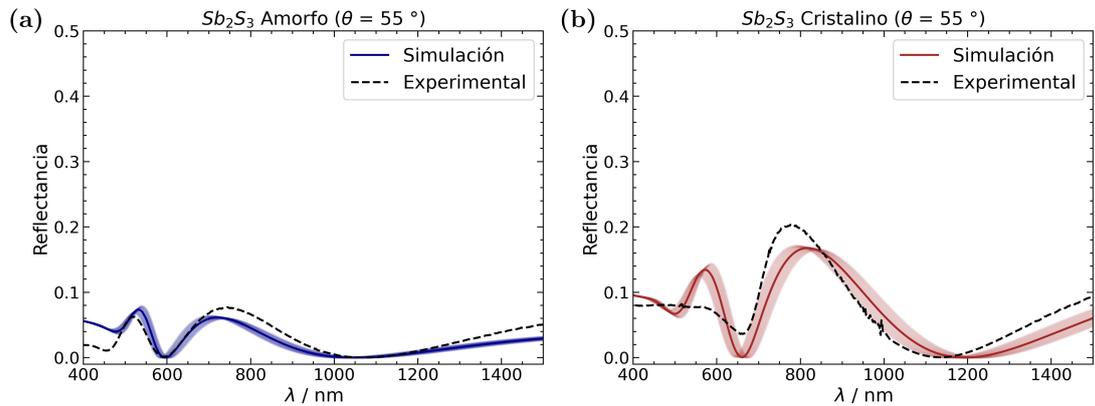


Figura 4.14: Reflectancias espectrales (experimentales y simuladas) para un ángulo de incidencia $\theta = 55^\circ$, con polarización p y para ambas fases (a) amorfa y (b) cristalina. En la simulación, la línea continua representa la reflectancia promedio, mientras que la zona sombreada de color indica la variación en espesor de la capa amorfa $d_{am} = (290 \pm 10)$ nm, y de la cristalina, $d_{cr} = (255 \pm 10)$ nm. Adicionalmente, se realizó la minimización del $RMSE$ entre ambas curvas, obteniendo su valor mínimo a 298 nm en el caso amorfo y a 245 nm en el caso cristalino (ambos valores compatibles con el intervalo sombreado).

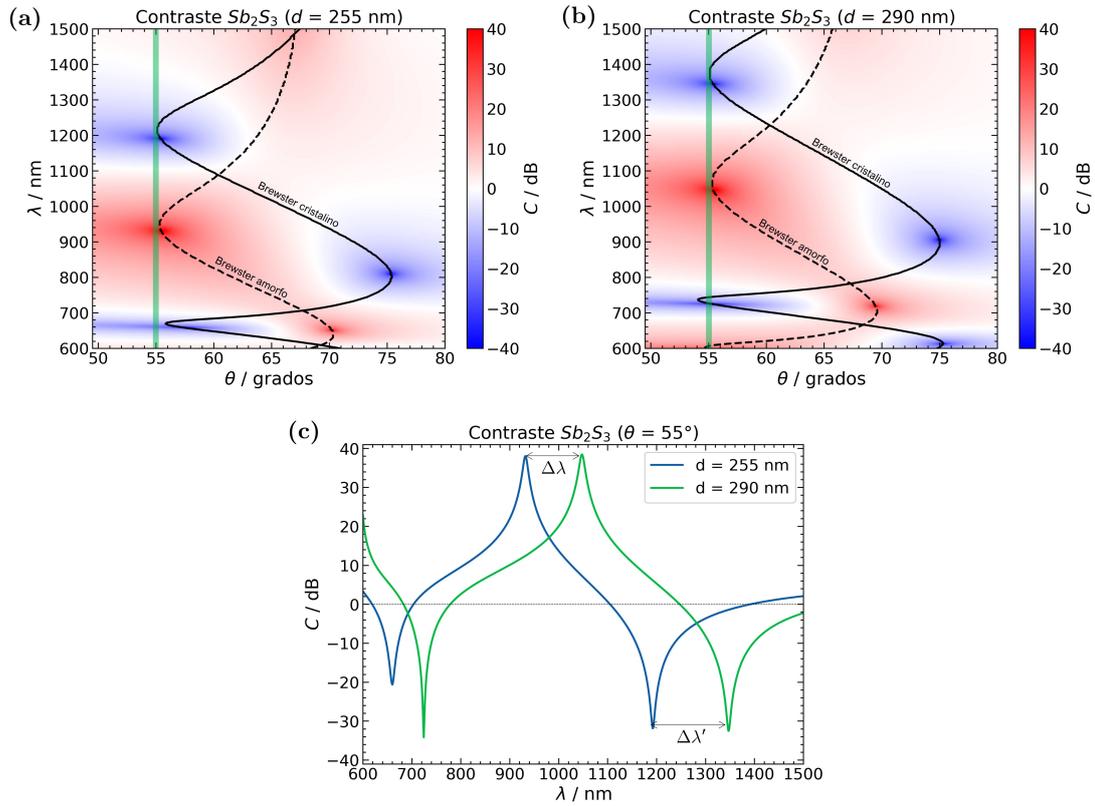


Figura 4.15: (a)(b) Contraste óptico, C /dB, calculado para luz polarizada p , en función de la longitud de onda y del ángulo de incidencia, entre las fases cristalina y amorfa con el mismo espesor de Sb_2S_3 para ambas fases: (a) 255 nm y (b) 290 nm. La recta verde a incidencia 55 grados marca dónde se ha encontrado la región de interés para el interruptor óptico de amplitud. (c) Contraste espectral calculado para un ángulo de incidencia de 55° , extraído de (a) y (b), mostrando cómo se produce un incremento en la longitud de onda de los máximos/mínimos de contraste, $\Delta\lambda$ y $\Delta\lambda'$, al aumentar el espesor de la capa de Sb_2S_3 .

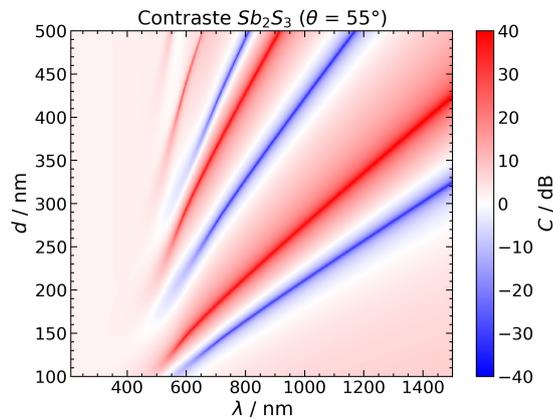


Figura 4.16: Contraste de reflectancia espectral a 55 grados de incidencia, calculado para luz polarizada p , en función del espesor, d , de Sb_2S_3 . Esta figura permite conocer cuál es el espesor indicado de la capa de Sb_2S_3 (en este caso sobre sustrato de vidrio) para que el nuevo interruptor óptico de amplitud funcione a la longitud de onda deseada.

interruptor óptico de amplitud a la longitud de onda deseada, pudiéndose recalcular fácilmente con el programa desarrollado en Python para cualquier variación en el diseño de la multicapa, como un cambio de sustrato o la adición de capas extra que protejan al PCM de la oxidación (*capping layers*).

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo, se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento óptico del nuevo PCM, Sb_2S_3 , analizando su reflectancia, transmitancia y absorción espectrales y angulares (en función del ángulo de incidencia). Para ello, se ha dispuesto de dos muestras en formato de lámina delgada de Sb_2S_3 sobre sustrato de vidrio, una en fase amorfa $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ (tal y como se consigue tras la deposición por baño químico) y otra cristalizada $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ (con tratamiento térmico), cuyo espesor de la capa de PCM era en principio desconocido. Mediante la implementación del método de la matriz de transferencia (*Transfer Matrix Method* o TMM) como un módulo de Python, se han calculado la reflectancia, transmitancia y absorción espectrales y angulares de dos monocapas simuladas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, todo ello en función del espesor de la capa de PCM. Asimismo, se ha completado el módulo con métodos que permiten cálculos colorimétricos, de forma que se han podido obtener diagramas que relacionan el espesor de la capa de Sb_2S_3 y el color observado. Se han completado las simulaciones con las medidas experimentales de reflectancia espectral y angular a longitudes de onda de 532 y 633 nm, de las dos muestras de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Además, se ha investigado la viabilidad de diseñar un interruptor óptico de amplitud basado en el fenómeno de Brewster. De los resultados obtenidos, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. La simulación de las láminas mediante el método de la matriz de transferencia predice la posición espectral de los máximos/mínimos de reflectancia de cada muestra, existiendo un buen acuerdo con los espectros experimentales medidos.
2. Las diferencias entre los espectros calculados y experimentales podrían atribuirse a la rugosidad de la superficie no considerada en el modelo, donde las diferentes superficies que separan los distintos medios se suponen perfectamente planas.
3. El espesor de las capas de PCM en ambas muestras $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ puede estimarse a partir de la comparación del espectro de reflectancia espectral experimental y el calculado mediante TMM, llevando a cabo la minimización de una función de mérito como la raíz del error cuadrático medio (*RMSE*).
4. El espesor de la capa de PCM es una variable a gobernar con detalle en cualquier aplicación que pretenda explotar las propiedades del Sb_2S_3 sobre SiO_2 . Se ha comprobado que la inhomogeneidad en la deposición de las muestras afecta al espectro de reflectancia espectral obtenido. El aumento en el espesor de la capa produce desplazamientos de los máximos/mínimos de reflectancia hacia longitudes de onda mayores (*redshift*).
5. Las láminas $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ presentarían conmutación del color observado en reflexión, según la simulación. Se ha podido comprobar el acuerdo entre el cálculo y la medida experimental del color en la muestra cristalina. En el caso de la amorfa las inhomogeneidades en el espesor en los bordes de la capa han dificultado la correcta medida.
6. Las muestras presentan un alto contraste de reflectancia angular en torno al ángulo de Brewster de cada una de las fases. El contraste en decibelios crece a medida que aumenta la longitud de onda incidente en el rango visible, debido a la absorción de cada fase. Se

han comprobado unos máximos de contraste de 6 dB a incidencia con 532 nm y de 10 dB con 633 nm.

7. Las láminas $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ presentan fenómeno pseudo-Brewster a incidencias con longitud de onda menor a ~ 688 nm (borde de absorción de la fase cristalina). Para lograr simultáneamente la condición de Brewster pura en ambas fases se requieren longitudes de onda operativas superiores.
8. Cuando se cumple la condición de no reflexión (fenómeno de Brewster) para una de las fases Sb_2S_3 , al cambiar de fase se rompe la condición de Brewster, dando lugar a la reflexión de la luz en la interfaz y produciendo un contraste óptico en la reflexión que puede aprovecharse para aplicaciones de conmutación óptica.
9. Se ha demostrado experimentalmente un contraste óptico de 22 dB tras el cambio de fase amorfo-cristalino de la película de Sb_2S_3 a una incidencia de 55 grados con luz polarizada p .
10. La configuración $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ puede funcionar como un interruptor óptico de amplitud basado en el fenómeno de Brewster, trabajando en la configuración de reflectancia y para longitudes de onda mayores de 688 nm. La longitud de onda de trabajo del interruptor puede ajustarse gobernando el espesor de la capa de PCM en la fabricación.

Algunas consideraciones a tener en cuenta de cara al futuro se recogen a continuación. Para garantizar el mismo espesor de PCM en las muestras, lo ideal habría sido tomar una única pieza amorfa, realizar todas las medidas de reflectancia angular y espectral, cristalizarla y repetir las medidas para la nueva fase. Esto aseguraría un espesor muy similar, salvo por ligeras pérdidas durante el proceso de cristalización. La razón por la cual no se hizo se debe a la dificultad de realizar correctamente el proceso de cristalización en nuestros laboratorios. Se necesitaba una muestra que contuviera una parte amorfa y otra ya cristalizada, lo que hace imposible garantizar que se mantenga el espesor.

Para que las curvas calculadas de reflectancia espectral tengan en cuenta más condiciones de laboratorio, podría considerarse la apertura numérica del microscopio utilizado en las medidas experimentales. Para ello, se podría considerar la suma de toda la luz reflejada que llega a la lente del objetivo modelizándolo angularmente, con una distribución normal de media 0 y desviación típica $\theta = \sin^{-1}(NA)$ donde NA es la apertura numérica del objetivo del microscopio. Además, podría modelizarse la rugosidad en la superficie de incidencia mediante modelos que consideren un medio efectivo entre el medio de incidencia (aire) y la primera capa (en este caso, PCM).

En cuanto al interruptor óptico propuesto aprovechando el fenómeno Brewster, puede utilizarse el módulo desarrollado para incluir capas adicionales de otros materiales, como aquellos que previenen la oxidación o que sirven como conductores eléctricos (como el óxido de indio y estaño, ITO) para inducir el cambio de fase en el PCM. Además, puede investigarse la adición de nuevas capas para aumentar todavía más el contraste en decibelios. Por último, para una implementación práctica, debe diseñarse una guía de luz encima del PCM de tal manera que la luz que entra en el sistema de conmutación incida en la guía de separación superficial-PCM, en la condición de Brewster para una de las fases del PCM (estado OFF) y no para la otra (estado ON). A su vez, la energía reflejada se recogería simétricamente para continuar su propagación a lo largo de la guía. Bajo esta configuración, la condición de conmutación puede ser incluso mejorada utilizando una disposición simétrica de tal forma que la guía y el sustrato estén fabricados con el mismo material (se construye una lámina plano-paralela entre medios iguales y de esta forma el fenómeno de Brewster se da en ambas superficies). Es importante destacar que la energía electromagnética reflejada para el estado ON es baja, del orden del 1-2% de la incidente, pero esto no es un inconveniente grave para los fines de conmutación dados los altos valores de contraste obtenidos.

Anexo A

Demostraciones

A.1 Caso general: matriz de transferencia de una multicapa.

El resultado para una capa delgada sobre un sustrato puede extenderse al caso general de un conjunto de N capas, como el esquema mostrado en la Figura A.1. El objetivo es obtener las expresiones para R , T y A como función de todas las variables posibles del sistema, es decir, como $f(\lambda, pol, \theta_0, d_1, \dots, d_r, \hat{N}_1, \dots, \hat{N}_r, \hat{N}_m)$ con $r = \{1, \dots, N\}$ y m indicando el sustrato.

La idea vuelve a ser sustituir la multicapa por una única superficie que presenta una admitancia $\bar{Y} = C/B$, que es la relación de los campos magnéticos y eléctricos tangenciales normalizados en la interfaz final. La **matriz de transferencia de la multicapa** es simplemente el producto de las matrices individuales en el orden correcto. Si N es la capa próxima al sustrato, entonces el orden es [35, pág. 49]:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = [M_1][M_2] \dots [M_N] \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

$[M_1]$ indica la matriz de transferencia asociada a la capa 1 y así sucesivamente. La expresión general queda

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{\text{inc}}/E_{\text{sus}} \\ H_{\text{inc}}/E_{\text{sus}} \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{r=1}^N \begin{bmatrix} \cos \delta_r & (i \sin \delta_r)/\eta_r \\ i\eta_r \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

donde la fase que adquiere la onda al atravesar cada espesor, d_r , es

$$\delta_r = \frac{2\pi \hat{N}_r d_r \cos \theta_r}{\lambda}. \quad (\text{A.3})$$

La admitancia óptica de cada medio ha de calcularse para cada componente s o p linealmente polarizada de la luz:

$$\begin{aligned} \eta_r &= \mathcal{Y}_0 \hat{N}_r \cos \theta_r && \text{para polarización } s \\ \eta_r &= \mathcal{Y}_0 \hat{N}_r / \cos \theta_r && \text{para polarización } p \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

A partir del ángulo de incidencia, θ_0 , los valores de θ_r se pueden encontrar a partir de la ley de Snell (2.9), es decir

$$N_0 \sin \theta_0 = \hat{N}_r \sin \theta_r = \hat{N}_m \sin \theta_m$$

La expresión (A.2) es de suma importancia en el trabajo con películas delgadas y constituye la base de todos los cálculos que se realizan en el presente trabajo.

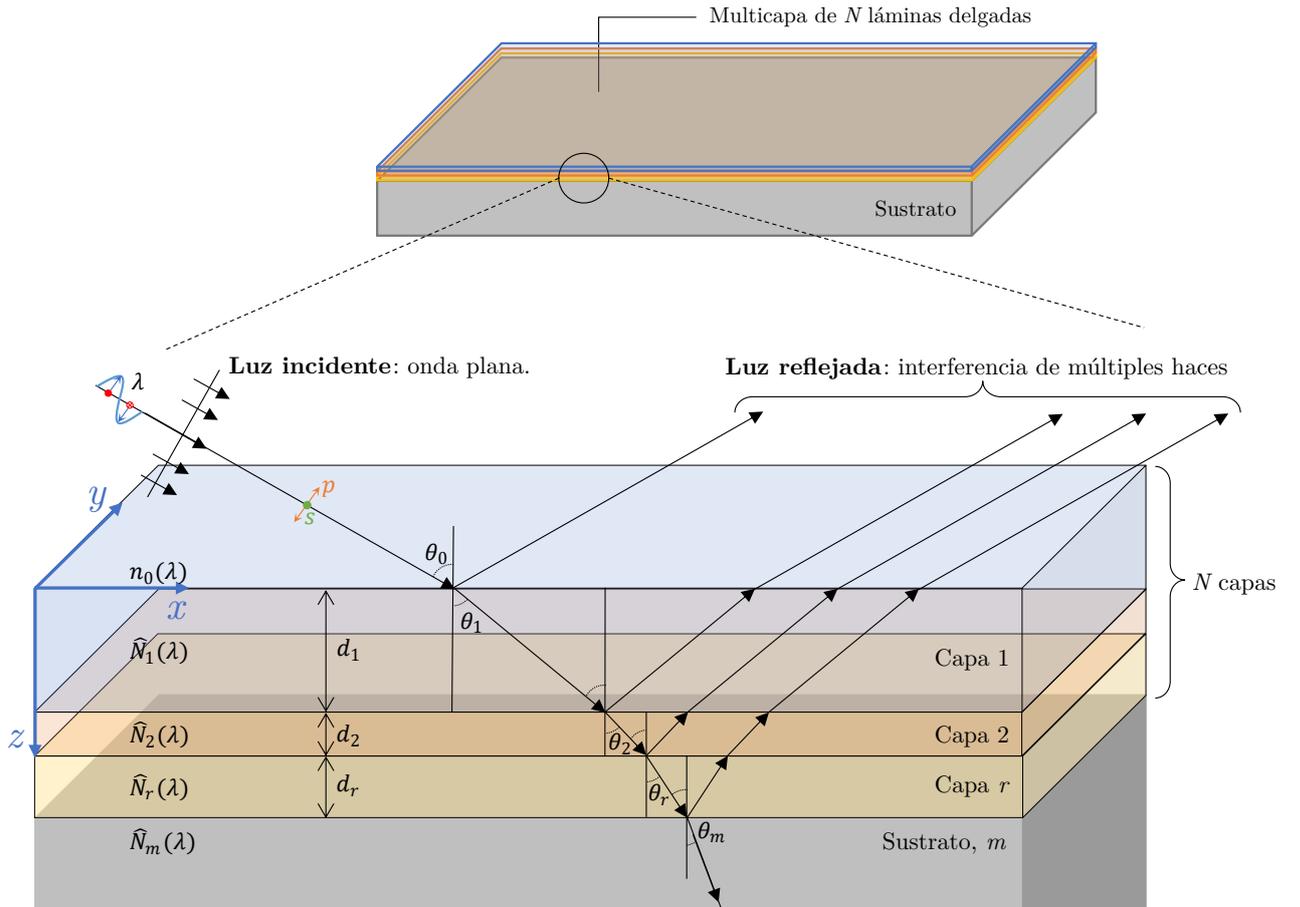


Figura A.1: Luz reflejada por un conjunto de N capas delgadas sobre un sustrato. El objetivo del TMM es obtener las expresiones para R , T y A en función de todas las variables posibles del sistema, es decir, de la longitud de onda λ de la luz incidente, de la polarización s o p de la luz, del ángulo de incidencia θ_0 , de los espesores de las capas $\{d_1, \dots, d_r\}$ con $r = \{1, \dots, N\}$ y del índice de refracción de los materiales $\{\hat{N}_1, \dots, \hat{N}_r, \hat{N}_m\}$ con m indicando el sustrato. La matriz de transferencia del sistema multicapa se recoge en la Ec. (A.2) y es la base de todos los cálculos que se realizan en el presente trabajo.

A.2 Reflectancia, transmitancia y absorción de una multicapa.

En la Ec. (A.2) se incluye información suficiente para poder calcular R , T y A de un conjunto de láminas delgadas. Para obtener la expresión de la transmitancia, en primer lugar, se calcula la intensidad neta en la interfaz de salida del conjunto (la del sustrato¹), que se toma como la interfaz k -ésima. Dicha intensidad, adaptando la Ec. (2.7), viene dada por:

$$I_k = \frac{1}{2} \operatorname{Re} (E_k H_k^*)$$

siendo la componente de intensidad normal a las interfaces y donde la admitancia del material de salida es η_m . Se cumple que:

$$\begin{aligned} I_k &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} (E_k \eta_m^* E_k^*) \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} (\eta_m^*) E_k E_k^*. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Como la matriz de transferencia de la multicapa es (A.2) entonces la intensidad neta a la entrada del conjunto es

$$I_a = \frac{1}{2} \operatorname{Re} (BC^*) E_k E_k^* \quad (\text{A.6})$$

Si la intensidad incidente se denota por I_0 , la Ec. (A.6) representa la intensidad que entra realmente en el conjunto, que es $(1 - R)I_0$:

$$(1 - R)I_0 = \frac{1}{2} \operatorname{Re} (BC^*) E_k E_k^*,$$

es decir,

$$I_0 = \frac{\operatorname{Re} (BC^*) E_k E_k^*}{2(1 - R)}.$$

La Ec. (A.5) representa la intensidad que sale del conjunto y entra en el sustrato, por lo que la transmitancia T es

$$T = \frac{I_k}{I_0} = \frac{\operatorname{Re} (\eta_m) (1 - R)}{\operatorname{Re} (BC^*)}. \quad (\text{A.7})$$

La absorbancia A en la multicapa está relacionada con R y T por la relación (2.14), de forma que:

$$A = 1 - R - T = (1 - R) \left(1 - \frac{\operatorname{Re} (\eta_m)}{\operatorname{Re} (BC^*)} \right). \quad (\text{A.8})$$

En ausencia de absorción en cualquiera de las capas, puede demostrarse fácilmente que las expresiones anteriores son coherentes con $A = 0$ y $T + R = 1$, ya que las matrices individuales de la película tendrán determinantes unidad y el producto de cualquier número de estas matrices también tendrá un determinante unidad. El producto de las matrices puede expresarse como

$$\begin{bmatrix} \alpha & i\beta \\ i\gamma & \delta \end{bmatrix}$$

donde $\alpha\delta + \gamma\beta = 1$ y, debido a que no hay absorción, α, β, γ y δ son todos reales.

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \alpha & i\beta \\ i\gamma & \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha + i\beta\eta_m \\ \delta\eta_m + i\gamma \end{bmatrix} \\ \operatorname{Re} (BC^*) &= \operatorname{Re} [(\alpha + i\beta\eta_m)(\delta\eta_m - i\gamma)] = (\alpha\delta + \gamma\beta) \operatorname{Re} (\eta_m) \\ &= \operatorname{Re} (\eta_m) \end{aligned}$$

y el resultado es el siguiente. A partir de la Ec. (2.29), se tiene que

$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^* \quad (\text{A.9})$$

¹Aunque no es necesario que el sustrato sea transparente, en el caso $k_m \neq 0$ la transmitancia calculada será la transmitancia hacia el sustrato y no a través de él.

de forma que

$$(1 - R) = \frac{2\eta_0 (BC^* + B^*C)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*}.$$

Insertando este resultado en la Ec. (A.7), se obtiene

$$T = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(\eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (\text{A.10})$$

y en la Ec. (A.8), queda que

$$A = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(BC^* - \eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} = 1 - R - T. \quad (\text{A.11})$$

Anexo B

Figuras adicionales

Aquí se recoge la colección de datos experimentales en bruto medidos para ambas muestras. En la Figura B.1, se muestran las medidas de reflectancia espectral tomadas para las dos muestras $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ y $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Se tomaron nueve medidas con el fin de recorrer diferentes áreas de las muestras y poder realizar un promedio del espesor de Sb_2S_3 depositado. Los valores de reflectancia se obtienen en el rango $[0,1]$ ya que el programa realiza el cálculo a través de una medida de la intensidad espectral de la fuente y de la oscuridad del laboratorio. En la Figura B.2 se recogen las medidas en bruto de la reflectancia angular para la longitud de onda de láser verde. En este caso, se medía la intensidad a través de un multímetro conectado al detector, proporcionándose valores de voltaje en milivoltios. Por su parte, en la Figura B.3 se recogen las medidas en bruto de la reflectancia angular para la longitud de onda de láser rojo, medidas mediante un PM (*Power Meter*) en unidades de microwatios (potencia). En ambos casos, para obtener la reflectancia en el rango $[0,1]$, se han tenido que normalizar los datos al valor detectado en cada caso para una incidencia a 90 grados (es decir, la medida del haz directo del láser), de forma que:

$$R = \frac{I(\theta)}{I(90^\circ)} = \frac{I(\theta)}{I_{\text{fuente}}}$$

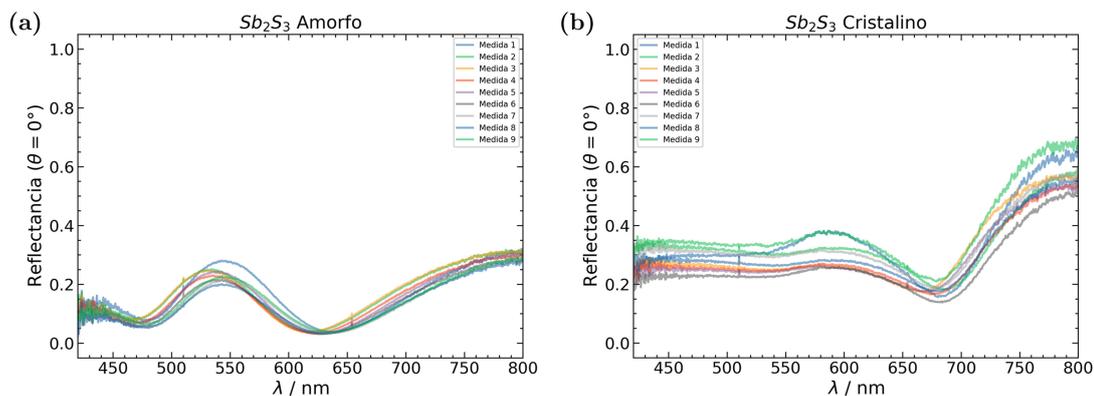


Figura B.1: Medidas en bruto de la reflectancia espectral de las muestras amorfa, (a) $a - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, y cristalina, (b) $c - \text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Nueve medidas se realizaron para cada muestra en diferentes áreas, con incidencia normal y con un objetivo de aumento $10\times$ y apertura numérica $NA = 0.3$.

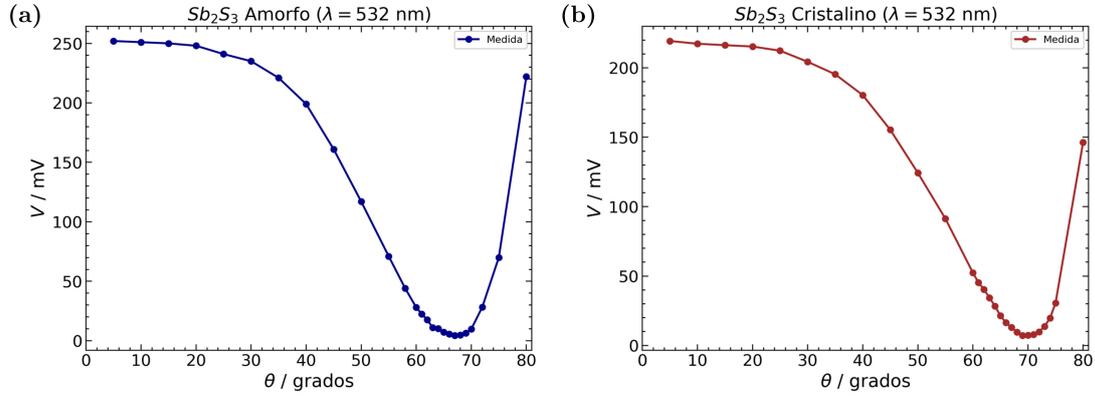


Figura B.2: Medidas del voltaje detectado en la reflectancia angular de las muestras amorfa, (a) $a-Sb_2S_3/SiO_2$, y cristalina, (b) $c-Sb_2S_3/SiO_2$, a una longitud de onda de láser verde $\lambda = 532$ nm. Se realizó una única medida para cada muestra. La potencia del haz de la fuente, que se correspondería con la incidencia 90 grados, era $I_{\text{fuente}} = 990$ mV.

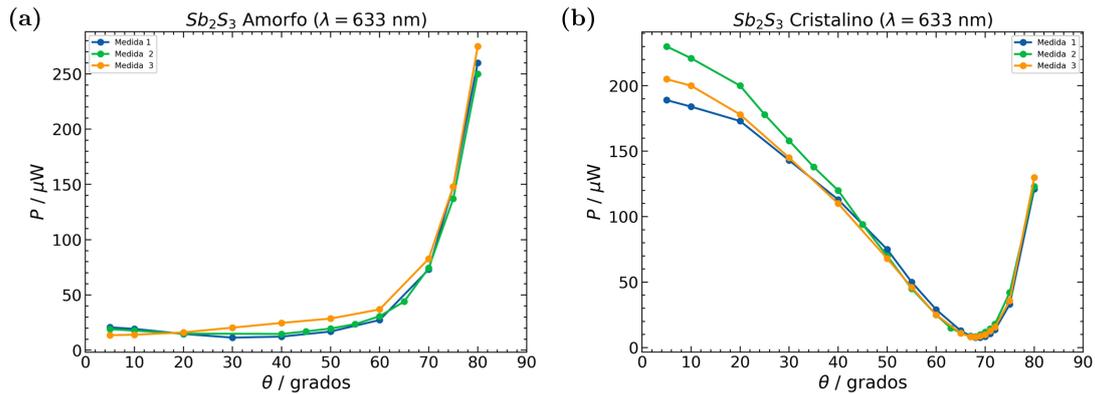


Figura B.3: Medidas de la potencia detectada en la reflectancia angular de las muestras amorfa, (a) $a-Sb_2S_3/SiO_2$, y cristalina, (b) $c-Sb_2S_3/SiO_2$, a una longitud de onda de láser rojo, $\lambda = 633$ nm. Se realizaron tres medidas para cada muestra en diferentes áreas. La potencia del haz de la fuente, que se correspondería con la incidencia 90 grados, era $I_{\text{fuente}} = 1000$ μW .

Bibliografía

- [1] A.M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press, 2001. ISBN: 9780198506126.
- [2] Simone Raoux. «Phase change materials». En: *Annual Review of Materials Research* 39 (2009), págs. 25-48.
- [3] Weiling Dong et al. «Wide bandgap phase change material tuned visible photonics». En: *Advanced Functional Materials* 29.6 (2019), págs. 1806181.
- [4] Matthias Wuttig y Noboru Yamada. «Phase-change materials for rewriteable data storage». En: *Nature materials* 6.11 (2007), págs. 824-832.
- [5] Matthias Wuttig y Noboru Yamada. «Phase-change materials for rewriteable data storage». En: *Nature materials* 6.11 (2007), págs. 824-832.
- [6] Frank Brücknerhoff-Plückelmann et al. «Chalcogenide phase-change devices for neuro-morphic photonic computing». En: *Journal of Applied Physics* 129.15 (2021), págs. 151103.
- [7] Yael Gutiérrez et al. «Characterizing optical phase-change materials with spectroscopic ellipsometry and polarimetry». En: *Thin Solid Films* 763 (2022), págs. 139580.
- [8] Chung H Lam. «History of phase change memories». En: *Phase Change Materials* (2009), págs. 1-14.
- [9] Stanford R Ovshinsky. «Reversible electrical switching phenomena in disordered structures». En: *Physical review letters* 21.20 (1968), págs. 1450.
- [10] Dominic Lencer et al. «A map for phase-change materials». En: *Nature materials* 7.12 (2008), págs. 972-977.
- [11] RG Neale, DL Nelson y Gordon E Moore. «Nonvolatile and reprogrammable, the read-mostly memory is here». En: *Electronics* 43.20 (1970), págs. 56-60.
- [12] J Feinleib et al. «Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors». En: *Applied Physics Letters* 18.6 (1971), págs. 254-257.
- [13] Noboru Yamada et al. «High speed overwritable phase change optical disk material». En: *Japanese Journal of Applied Physics* 26.S4 (1987), págs. 61.
- [14] T Nirschl et al. «Write strategies for 2 and 4-bit multi-level phase-change memory». En: *2007 IEEE International Electron Devices Meeting*. IEEE. 2007, págs. 461-464.
- [15] I Karpov, S Savransky y V Karpov. «Mechanism of threshold switching in chalcogenide phase change memory devices». En: *2007 22nd IEEE Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop*. IEEE. 2007, págs. 56-57.
- [16] Sangbeom Kang et al. «A 1.8-V 256-Mb Phase-Change Random Access Memory (PRAM) With 66-MHz Synchronous Burst-Read Operation». En: *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 42.1 (2006), págs. 210-218.
- [17] Matthias Wuttig, Harish Bhaskaran y Thomas Taubner. «Phase-change materials for non-volatile photonic applications». En: *Nature photonics* 11.8 (2017), págs. 465-476.
- [18] Wolfram HP Pernice y Harish Bhaskaran. «Photonic non-volatile memories using phase change materials». En: *Applied Physics Letters* 101.17 (2012), págs. 171101.
- [19] Carlos Rios et al. «Integrated all-photonic non-volatile multi-level memory». En: *Nature photonics* 9.11 (2015), págs. 725-732.

- [20] Matthew Delaney et al. «Nonvolatile programmable silicon photonics using an ultralow-loss Sb₂Se₃ phase change material». En: *Science Advances* 7.25 (2021), eabg3500.
- [21] Niloufar Raeis-Hosseini y Junsuk Rho. «Metasurfaces based on phase-change material as a reconfigurable platform for multifunctional devices». En: *Materials* 10.9 (2017), pág. 1046.
- [22] G Santos et al. «Dynamic reflective color pixels based on molybdenum oxide». En: *Optics Express* 29.13 (2021), págs. 19417-19426.
- [23] Johannes Feldmann et al. «All-optical spiking neurosynaptic networks with self-learning capabilities». En: *Nature* 569.7755 (2019), págs. 208-214.
- [24] C David Wright, Peiman Hosseini y Jorge A Vazquez Diosdado. «Beyond von-Neumann computing with nanoscale phase-change memory devices». En: *Advanced Functional Materials* 23.18 (2013), págs. 2248-2254.
- [25] E. Hecht. *Optics*. Pearson Education, 2017. ISBN: 9780133977226.
- [26] Carlos Rios et al. «Color depth modulation and resolution in phase-change material nanodisplays». En: *Advanced Materials* 28.23 (2016), págs. 4720-4726.
- [27] Peiman Hosseini, C David Wright y Harish Bhaskaran. «An optoelectronic framework enabled by low-dimensional phase-change films». En: *Nature* 511.7508 (2014), págs. 206-211.
- [28] P Arun y AG Vedeshwar. «Effect of heat treatment on the optical properties of amorphous Sb₂S₃ film: the possibility of optical storage». En: *Journal of non-crystalline solids* 220.1 (1997), págs. 63-68.
- [29] Peter Bayliss y Werner Nowacki. «Refinement of the crystal structure of stibnite, Sb₂S₃». En: *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 135.1-6 (1972), págs. 308-315.
- [30] Pengfei Guo, Andrew M Sarangan e Imad Agha. «A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators». En: *Applied sciences* 9.3 (2019), pág. 530.
- [31] Yael Gutiérrez et al. «Interlaboratory study on Sb₂S₃ interplay between structure, dielectric function, and amorphous-to-crystalline phase change for photonics». En: *Iscience* 25.6 (2022), pág. 104377.
- [32] Ting Yu Teo et al. «Comparison and analysis of phase change materials-based reconfigurable silicon photonic directional couplers». En: *Optical Materials Express* 12.2 (2022), págs. 606-621.
- [33] Matthew Delaney et al. «A new family of ultralow loss reversible phase-change materials for photonic integrated circuits: Sb₂S₃ and Sb₂Se₃». En: *Advanced functional materials* 30.36 (2020), pág. 2002447.
- [34] Kun Gao et al. «Intermediate Phase-Change States with Improved Cycling Durability of Sb₂S₃ by Femtosecond Multi-Pulse Laser Irradiation». En: *Advanced Functional Materials* 31.35 (2021), pág. 2103327.
- [35] H Angus Macleod. *Thin-film optical filters*. CRC press, 2017.
- [36] William T Doyle. «Scattering approach to Fresnel's equations and Brewster's law». En: *American Journal of Physics* 53.5 (1985), págs. 463-468.
- [37] Pascual Capilla, José María Artigas y Jaume Pujol. *Fundamentos de colorimetría*. Vol. 55. Universitat de Valencia, 2002.
- [38] Comisión Internacional de Iluminación (CIE). *CIE 15 Technical Report: Colorimetry, 3rd edition*. CIELAB.XYZ, 2004.
- [39] Anil K Jain. *Fundamentals of digital image processing*. Prentice-Hall, Inc., 1989.
- [40] AS Ferlauto et al. «Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors and its applications for thin film solar cells». En: *Thin Solid Films* 455 (2004), págs. 388-392.
- [41] Rob J Hyndman y Anne B Koehler. «Another look at measures of forecast accuracy». En: *International journal of forecasting* 22.4 (2006), págs. 679-688.
- [42] Rasheed MA Azzam. «Fresnel's interface reflection coefficients for the parallel and perpendicular polarizations: global properties and facts not found in your textbook». En: *Polarization Analysis and Measurement II*. Vol. 2265. SPIE. 1994, págs. 120-140.