



Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



Síntesis y caracterización de las propiedades ópticas y
morfológicas de multicapas ultradelgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$
crecidas por la técnica de Depósito por Capa Atómica

Tesis

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO
DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

Eduardo Solorio Hernández

DIRECTOR

Dr. Javier A. López Medina

CO-DIRECTOR

Dra. Eunice Vargas Viveros

Ensenada, Baja California. Mayo de 2016.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA ARQUITECTURA Y DISEÑO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y
MORFOLÓGICAS DE MULTICAPAS ULTRADELGADAS DE Al_2O_3/ZnO CRECIDAS
POR LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR CAPA ATÓMICA**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

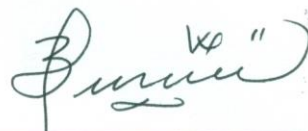
PRESENTA:

EDUARDO SOLORIO HERNÁNDEZ

Aprobada por:



Dr. Javier A. López Medina
Director



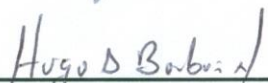
Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirector



Dr. Franklin Muñoz Muñoz
Sinodal



Dr. David Cervantes Vásquez
Sinodal



Dr. Hugo A. Borbón Nuñez
Sinodal

Resumen

En este trabajo de investigación se realizó el estudio de las propiedades ópticas y morfológicas de multicapas ultradelgadas crecidas por la técnica de Depósito por Capa Atómica (ALD, por sus siglas en inglés Atomic Layer Deposition) a partir de óxidos metálicos sobre sustratos de silicio con orientación cristalográfica (100). Se crecieron películas laminadas con espesores de ~100 nm a una temperatura de 200°C. Las multicapas están formadas por bicapas del sistema Al₂O₃/ZnO. Las multicapas se caracterizaron por Elipsometría Espectroscópica (SE), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se prepararon un conjunto de 10 muestras con diferentes espesores. La razón de espesores entre la capa Al₂O₃ y la capa ZnO fue 2: X ($t_{\text{Al}_2\text{O}_3}:t_{\text{ZnO}}$), donde el 2 representa el espesor de la capa de Al₂O₃ la cual se mantuvo constante en 2nm y X representa los espesores para la capa de ZnO; en este caso, X es proporcional al número de ciclos (N) del precursor para ZnO. El número de ciclos se varió, entre 1 y 100 para obtener un conjunto de 10 muestras. La morfología de las multicapas ultradelgadas fue estudiada por Microscopía de Fuerza Atómica y los resultados mostraron que la rugosidad de la superficie vario entre 0.2 y 1.2 nm, a medida que incrementa el número de ciclos de ZnO. El índice de refracción $n(\lambda)$, el coeficiente de extinción $k(\lambda)$ y la brecha de energía óptica (E_g), de cada muestra se estudiaron por Elipsometría Espectroscópica. En las muestras con un espesor total por bicapa ≤ 22 nm el índice de refracción vario entre 1.63 y 2, mostrando alta sensibilidad al espesor de las bicapas permitiendo de esta forma modular su valor en función del espesor entre capas. Los resultados para la brecha de energía

determinada por el modelo de Tauc mostraron valores en el intervalo de 3.3 eV y 4.9 eV. Estos valores son cercanos a los reportados para los óxidos individuales. El comportamiento de las propiedades ópticas y morfológicas de las multicapas ultradelgadas en función del espesor de la bicapa, es de gran importancia para potenciales aplicaciones en nanotecnología, por ejemplo en optoelectrónica, en particular para los dispositivos que responden en el intervalo del espectro UV.

Abstract

This research focuses on the study of the refractive index and bandgap behavior in ultrathin multilayer films of Al₂O₃/ZnO bilayers grown via atomic layer deposition (ALD) technique on Si(100) substrates. The multilayers were characterized by spectroscopic ellipsometry (SE), Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The multilayer configuration stack consists in alternate layers of constant thickness Al₂O₃ (2 nm) and varying thickness ZnO films in order to obtain a total thickness of ~100 nm. A set of 10 samples based on bilayers with various 2:X thickness ratios were prepared, where X refers to the ZnO layer thickness. X is proportional to the number of cycles (N) of the ZnO precursor, varying from 1 to 100. The sample morphology was studied via Atomic Force Microscopy and the results show that the surface roughness of the multilayers varies from 0.2 to 1.2 nm, as the ZnO layer thickness increases. In all cases, the roughness values remain below 2% of the total thickness of the multilayer. The refractive index $n(\lambda)$, extinction coefficient $k(\lambda)$ optical bandgap, E_g , of each multilayer sample were studied via spectroscopic ellipsometry (SE). A General Oscillator optical model was utilized to fit the experimental data in order to obtain the total thickness, refractive index and absorption coefficient. Cross-sectional mode scanning electron microscope images verified the multilayer total thickness and corroborated the accuracy of the used optical model. The refractive index varies significantly from values close to the Al₂O₃ refractive index when the bilayer thickness is small, up to values corresponding to ZnO for thicker bilayers. For samples with thin films (≤ 22 nm) the refractive index variation is between 1.63 and

2, showing high sensitivity to the total bilayer thickness. In addition, the optical bandgap energy, E_g , determined using the Tauc–Lorentz model, decreases when the bilayer thickness increases, with a maximum variation of $\Delta E_g \sim 1.6$ eV. These results reveal that the refractive index and optical bandgap of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ material can be modulated systematically as a function of the bilayer thickness. Such behavior is of great importance for optoelectronics applications, in particular for the development of devices with response in the UV spectral range.

Agradecimientos

Muchas personas contribuyeron al desarrollo de este trabajo investigación, quiero agradecer a:

- ✚ Mi director de tesis el Dr. Javier A. López Medina por el apoyo y consejos que me dio en el transcurso del desarrollo del trabajo.
- ✚ A mi codirectora, la Dra. Eunice Vargas Viveros por el tiempo dedicado y el apoyo dado en el transcurso de este trabajo.
- ✚ A mis sinodales Dr. Hugo Borbón, Dr. Franklin Muñoz y Dr. David Cervantes por el tiempo y sugerencias que me otorgaron a lo largo de este trabajo.
- ✚ Al Dr. Hugo Tizado por su apoyo incondicional en la parte experimental para realizar esta investigación.
- ✚ Al Dr. Nicola Radnev Nedev por el apoyo brindado en la caracterización a través de elipsometría en la UABC campus Mexicali.

El presente trabajo, desarrollado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) ha sido financiado por los siguientes proyectos:

- ✚ Proyecto PAPIIT IN105114 *“Estudio de las propiedades ópticas de dieléctricos laminados”*.
- ✚ Proyecto PAPIIT IN107715 *“Fabricación de nanotubos metálicos, semiconductores y dieléctricos utilizando nanotubos de carbono como plantilla”* con registro.

Quisiera agradecer también:

- ✚ A mi familia por el apoyo que me dieron en toda mi carrera.

✚ A mis compañeros de licenciatura Brianda Santini, Alan Navarro, Jorge Jurado, Oscar Romo y Daniel Muñoz por su apoyo y consejos durante este periodo de tesis.

Contenido

Resumen	ii
Abstract	ii
Agradecimientos	iv
1. Introducción	1
2. Antecedentes.....	4
3. Hipótesis.....	12
4. Objetivos.....	12
4.1 Objetivo General.....	12
4.2 Objetivos Específicos	12
5. Metodología.....	13
5.1 Síntesis de nanolaminados ultradelgados.....	13
5.2 Caracterización.....	18
5.2.1 Caracterización óptica	18
5.2.1.1 Elipsometría Espectroscópica.....	18
5.2.1.2 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k).....	21
5.2.1.3 Brecha de energía	23
5.2.2 Caracterización Morfológica	24
5.2.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	24
5.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	26
6. Resultados y Discusión.....	29
6.1 Síntesis de multicapas ultradelgadas por ALD.....	29
6.2 Caracterización.....	29
6.2.1 Caracterización morfológica	29
6.2.1.1 Microscopio de fuerza atómica (AFM)	29
6.2.1.2 Microscopio de electrónico de barrido (SEM).....	32
6.2.2 Caracterización óptica	35
6.2.2.1 Elipsometría Espectroscópica.....	35
6.2.3 Brecha de energía óptica.....	38
7. Conclusiones	41
8. Referencias	43

Lista de Figuras

Figura 1. Tasa de crecimiento presentada a diferentes temperaturas por las técnicas TH-ALD y PE-ALD.	5
Figura 2. Esquema para la multicapa de AZO, crecida por un súper ciclo.....	7
Figura 3. Esquema de nanolaminados AZ para diferentes valores de espesor.	8
Figura 4. Índice de refracción de las muestras AZ preparadas a 150°C y 200°C.	9
Figura 5. Coeficiente de absorción para las películas delgadas de ZnO con diferentes espesores.	10
Figura 6. a) Diagrama para realizar un ciclo ALD; b) Esquema de síntesis de las multicapas ultradelgadas Al ₂ O ₃ /ZnO, donde N representa al número de ciclos de la capa ZnO y D representa el número de veces que se repetirán los ciclos de la capas.....	15
Figura 7. Equipo industrial Beneq TFS-200, utilizado para la síntesis de multicapas ultradelgadas basadas en Al ₂ O ₃ /ZnO.....	17
Figura 8. Esquema simplificado de la operación de caracterización elipsométrica.....	19
Figura 9. Parámetros elipsométricos usados para calcular Ψ y Δ	20
Figura 10. Esquema de los componentes del equipo de caracterización AFM.	25
Figura 11. Esquema de los distintos componentes internos de un microscopio SEM.....	27
Figura 12. Esquema de la composición de las multicapas ultradelgadas crecidas en este trabajo.	29
Figura 13. Imágenes 2D de las medidas de AFM para una escala de medida de 1 μm x 1 μm . Para cada una de las multicapas.	30
Figura 14. Relación del incremento de la rugosidad con respecto de los ciclos de ZnO..	32
Figura 15. Imágenes SEM para cada una de las muestras. a) N=1, b) N=3, c) N=5, d) N=10, e) N=20, f) N=50, g) N=75, h) N=100.	33
Figura 16. Índice de refracción para las muestras de Al ₂ O ₃ /ZnO.....	35
Figura 17. Índice de refracción en función del espesor de las bicapas a $\lambda \sim 370$ nm.	36
Figura 18. Coeficiente de extinción para las multicapas ultradelgadas crecidas en este trabajo.	37
Figura 19. Gráficas de interpolación $(\alpha E)^2 = \beta(E - E_g)$ por el modelo de Tauc.	38
Figura 20. Brecha de energía en función del número de ciclos de ZnO del sistema Al ₂ O ₃ /ZnO.	40

Lista de tablas

Tabla 1. Rugosidades obtenidas en cada una de las muestras.	31
Tabla 2. Comparación de espesores obtenidos por SEM y SE.....	34
Tabla 3. Valores obtenidos de la brecha de energía óptica por el método de Tauc.	39

1. Introducción

Actualmente, la técnica de Depósito por Capa Atómica (ALD, por sus siglas en inglés Atomic layer Deposition) es considerada un método de depósito con gran potencial para producir capas ultradelgadas y recubrimientos conformales incluso sobre materiales con elevada relación de aspecto superficie/volumen como superficies planas o porosas. Además de proporcionar un control a nivel atómico sobre el espesor y la composición de las capas depositadas, la técnica ALD es un proceso de crecimiento auto-limitado gobernado por la interacción entre la superficie del sustrato y el precursor. Las multicapas juegan un papel importante en el campo de la nanotecnología. Estos sistemas son películas delgadas compuestas de capas de diferentes materiales, que se caracterizan por tener capas individuales alternadas de diferentes grosores. Ésta técnica usualmente es usada para crecer películas ultradelgadas con un control preciso del espesor a escala nanométrica y permite depositar diferentes tipos de materiales utilizando dos o más precursores al mismo tiempo, incluidos óxidos como Al_2O_3 y ZnO [1].

El sistema de multicapas tiene propiedades físicas más interesantes en comparación con las propiedades que presentan los materiales depositados de manera individual. Por ejemplo, las propiedades ópticas y morfológicas varían acorde al espesor y temperatura de crecimiento. Considerando las propiedades ópticas, las constantes $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ pueden modificarse con la selección apropiada de óxidos en las multicapas de las películas delgadas, ajustando el espesor y la combinación de los óxidos.

El óxido de aluminio (Al_2O_3) es un material con buenas propiedades físicas y químicas, con una alta conductividad térmica, una buena estabilidad química, alta dureza y cuenta con un excelente comportamiento dieléctrico, convirtiéndolo en un material adecuado para aplicaciones en nanotecnología. Este material puede tener aplicaciones en áreas de nanoelectrónica y optoelectrónica ya que tiene relativamente una alta constante dieléctrica que esta entre 8 -10. Cuenta con una brecha de energía de 6 eV [1,2].

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo n, que cuenta con una constante dieléctrica de 11, un índice de refracción de 2 y absorbanza en la región UV del espectro electromagnético. También cuenta con un brecha de energía de 3.3 eV. El ZnO tiene propiedades muy variadas que pueden ser utilizadas en aplicaciones como fotodetectores, diodos, sensores de gas, celdas solares, transductores piezoeléctricos [1,3].

Por lo tanto, la combinación de ambos óxidos ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) en multicapas es de gran interés, ya que puede mostrarnos un amplio rango de propiedades más interesantes en comparación de los materiales individuales, por ejemplo, las propiedades ópticas y morfológicas varían acorde al espesor y la temperatura de crecimiento. En las propiedades ópticas la constante dieléctrica de multicapas puede ser modificada con la combinación de dos óxidos en las multicapas ultradelgadas. Estas propiedades pueden ser explotadas en potenciales aplicaciones en el área de la nanotecnología. Se estudiarán las propiedades ópticas y morfológicas de dichos materiales donde se evaluará el efecto del

espesor de las bicapas sobre las constantes ópticas $n(\lambda)$, y $k(\lambda)$, así como la modulación de la brecha de energía E_g en las multicapas, por otro lado también se evaluará la relación existente entre los espesores de bicapa con las propiedades morfológicas de la superficie [4,5].

En el presente trabajo de investigación se hará el estudio de las propiedades ópticas y morfológicas en multicapas ultradelgadas basadas en bicapas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ depositadas mediante la técnica ALD sobre sustratos de silicio con orientación cristalográfica (100). La configuración de la multicapa consiste en alternar capas de Al_2O_3 con un espesor constante de 2 nm (17 ciclos) y variando espesores de la capa de ZnO para formar un espesor total de ~100 nm. El espesor de la capa ZnO varía entre 0.2 nm y 20 nm. Estos dos materiales tienen diferentes propiedades; las películas delgadas de ZnO fabricadas por la técnica ALD son cristalinas y su superficie es muy rugosa, en cambio, las películas de Al_2O_3 crecidas por la misma técnica son amorfas y tienen una baja rugosidad [6].

2. Antecedentes

A continuación se presentan algunos trabajos investigados para conocer algunas propiedades del equipo ALD y propiedades de películas delgadas de ZnO y Al₂O₃.

En 2014, A.Devi, presentó un trabajo basado en el uso de la técnica Depósito de Vapor Químico Metal-Orgánico (MOCVD, por sus siglas en inglés Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) y Depósito por Capa Atómica (ALD, por sus siglas en inglés Atomic Layer Deposition) para la síntesis de nanolaminados ultradelgados. Él encontró que la técnica ALD cuenta con una mayor estabilidad termodinámica, también puede ser un buen candidato para la fabricación de dispositivos tipo CMOS (por sus siglas en inglés Complementary Metal Oxide Semiconductor). Por último, los precursores en los que se basó para comparar ambas técnicas mostraron tener una brecha de energía, índice de refracción y coeficiente de extinción mejores en la técnica ALD [8].

En 2011, D. Kim y asociados, presentaron un trabajo basado en el uso de la técnica ALD por plasma (PE-ALD, por sus siglas en inglés Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition) y ALD termal (TH-ALD, por sus siglas en inglés Thermal Atomic Layer Deposition), donde, ellos depositaron películas delgadas de ZnO sobre sustratos de silicio. Los depósitos realizados se llevaron a cabo a temperaturas de 100°C a 300°C [7].

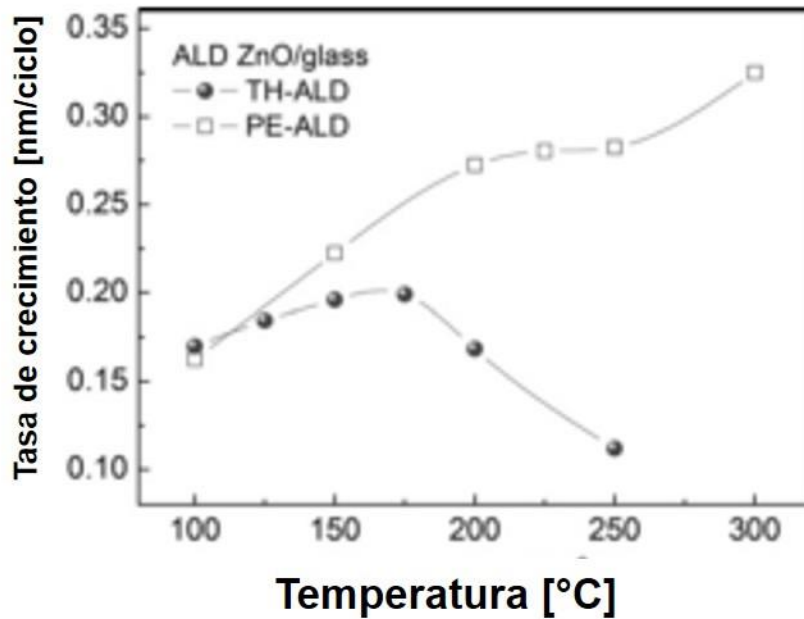


Figura 1. Tasa de crecimiento presentada a diferentes temperaturas por las técnicas TH-ALD y PE-ALD.

Lo que obtuvieron a partir de este experimento fue que para PE-ALD se presentó un mayor índice de crecimiento en las capas de ZnO, a comparación de los depositados por TE-ALD (véase Figura 1), esto es debido a que en la técnica PE-ALD se utiliza oxígeno como reactivo, en cambio para TH-ALD se utiliza agua como reactivo. También encontraron una mayor pureza en la técnica TH-ALD y notaron que existía una mayor concentración para la fabricación de transistores ultra delgados (TFT) [7].

En 2014, X. She et al., presentaron un trabajo basado en el depósito de películas delgadas de LAO (La_2O_3) y Al_2O_3 sobre sustratos de silicio. Estos depósitos se realizaron por medio de la técnica ALD y se realizaron a una temperatura de 300°C, después recocieron las muestras de 500°C hasta 900°C con intervalos de 100°C. Ellos utilizaron un total de 20 nm de espesor para ambos materiales. En el recocido de los materiales encontraron que existió un aumento de espesores para

LAO de 1.5 ± 0.5 nm a 600°C , 3.9 ± 0.4 nm a 700°C , y 4.0 ± 0.4 nm a 800°C , para Al_2O_3 1.2 ± 0.6 nm a 600°C , 1.5 ± 0.2 nm a 750°C y $2.6 \pm$ nm a 900°C . Al realizar este experimento ellos encontraron que para LAO/Si cuando su temperatura es menor a 600°C la interface entre LAO y Si queda intacta. Cuando la temperatura es mayor a 600°C una capa interfacial rica en SiO_2 comienza a aparecer y aumenta su espesor y a 900°C la interface se vuelve rugosa debido a la formación de nano cristales sobre la capa interfacial. En cambio, para $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ encontraron que la interface de este material es suave después de cristalizarse por completo [9].

En 2010, P. Banerjee y asociados, presentaron depósitos de películas ultradelgadas de AZO (Al dopado de ZnO) sobre sustratos de cuarzo. Estos depósitos se realizaron en forma de dopaje, mediante el cual depositaron una capa de ZnO y sobre esta misma agregaban la capa de Al_2O_3 . Los depósitos se realizaron a una temperatura de 150°C , utilizando DEZ (Diethylzinc) como precursor para la capa de ZnO, y TMA (Trimetilaluminio) como precursor para las capas de Al_2O_3 ; agua como agente oxidante y nitrógeno de ultra alta pureza como gas de arrastre. Para cada una de sus muestras, cambio la cantidad de ciclos de ZnO en 5, 6, 8, 10, 13, 20, 40 y para Al_2O_3 utilizaron 1 ciclo, el cual fue constante en toda la película. En la Figura 1 se puede observar un esquema de la fabricación de las películas delgadas. Como resultado de esto obtuvieron un incremento en la brecha de energía, así como mejoras en las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales.

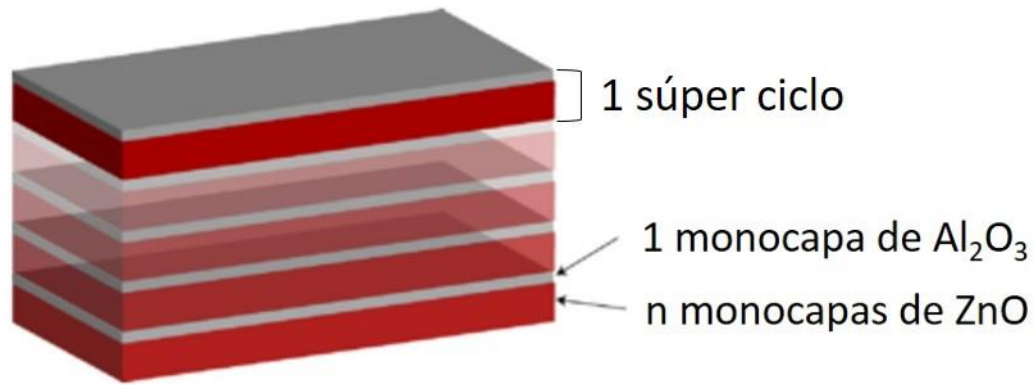


Figura 2. Esquema para la multicapa de AZO, crecida por un súper ciclo.

En la Figura 2, se puede observar el orden de depósito por el cual se forma la película. La primera capa que depositaron fue de ZnO variando el número de ciclos en cada una de las muestras, mientras que la siguiente capa consistió de un ciclo de Al_2O_3 , el cual se mantuvo constante en cada bicapa hasta conseguir el espesor total deseado de 100 nm. A la combinación de ambas capas se le llamó un súper ciclo, el cual se realizó en toda la película terminando con una capa de Al_2O_3 [10].

En 2015, J. López y asociados, presentaron un trabajo donde depositaron películas delgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (AZ) apiladas en bicapas sobre sustratos de silicio. Utilizaron la técnica de ALD. La razón de espesor que utilizaron en su trabajo fue de 1:1, tomando espesores de 0.2, 1, 2, 4, 10 y 20 nm. Realizaron los depósitos de las muestras a 150°C y 200°C.

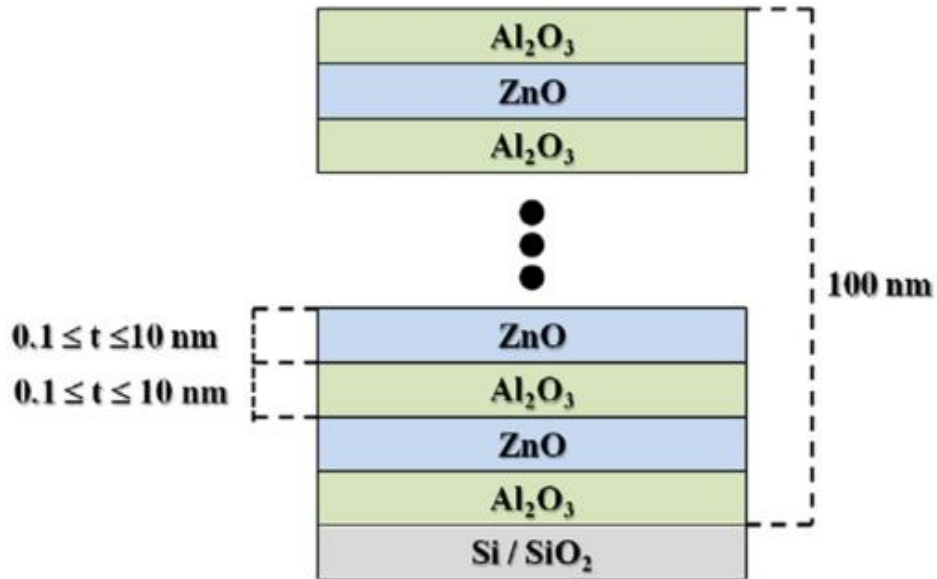


Figura 3. Esquema de nanolaminados AZ para diferentes valores de espesor.

El esquema utilizado en este trabajo se basa en primero depositar una capa de Al_2O_3 , la siguiente de ZnO y ambas con el mismo espesor, así sucesivamente hasta alcanzar un espesor de $\sim 100 \text{ nm}$, y la película se termina con una capa adicional de Al_2O_3 (véase Figura 3), con el objetivo de tener posibles aplicaciones en capacitores tipo MOS (semiconductor de óxido metálico). De los dos conjuntos de muestras que se crecieron, se reportaron diferentes resultados de rugosidad, el índice de refracción, y los espesores totales de las películas ultradelgadas.

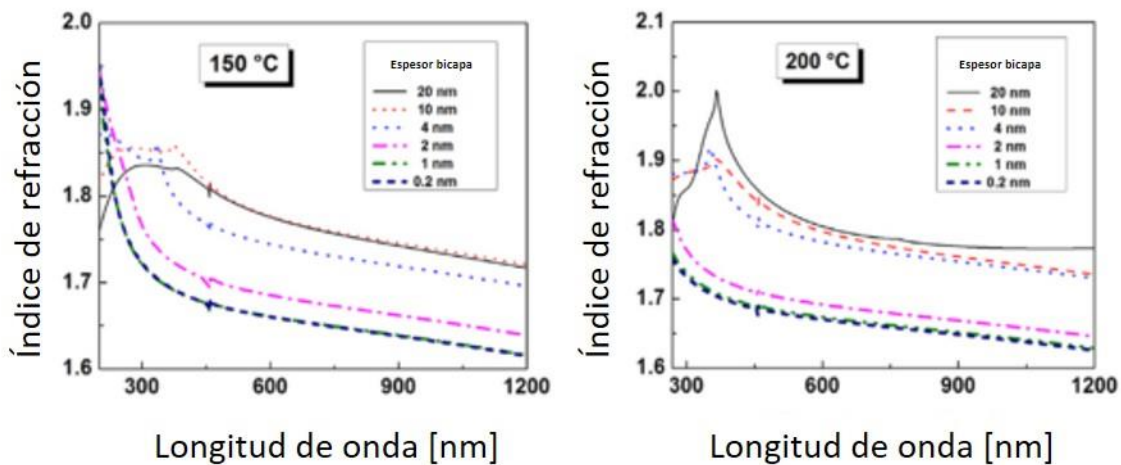


Figura 4. Índice de refracción de las muestras AZ preparadas a 150°C y 200°C.

En los resultados que obtuvieron del comportamiento de las propiedades ópticas, se pudo observar que a medida que el espesor de las bicapas disminuía se tenía un mayor índice de refracción en las muestras de 150°C; mientras que, en las muestras de 200°C también aumentaba el índice de refracción pero no tanto como en las muestras con 150°C (véase figura 4). También muestran en su trabajo de investigación, que el valor de la brecha de energía varía entre 3 eV y 4.8 eV. Los resultados obtenidos revelaron que un material semiconductor combinado con Al_2O_3 , pueden transformarse en un material dieléctrico con una brecha de energía mejorada. Este resultado abrió la posibilidad de nuevas aplicaciones ópticas y dieléctricas en el área nanotecnológica [1].

En 2015, R.Viter y asociados, presentaron un trabajo basado en el depósito de películas delgadas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ sobre sustratos de silicio y vidrio. Ellos utilizaron argón como gas de arrastre.

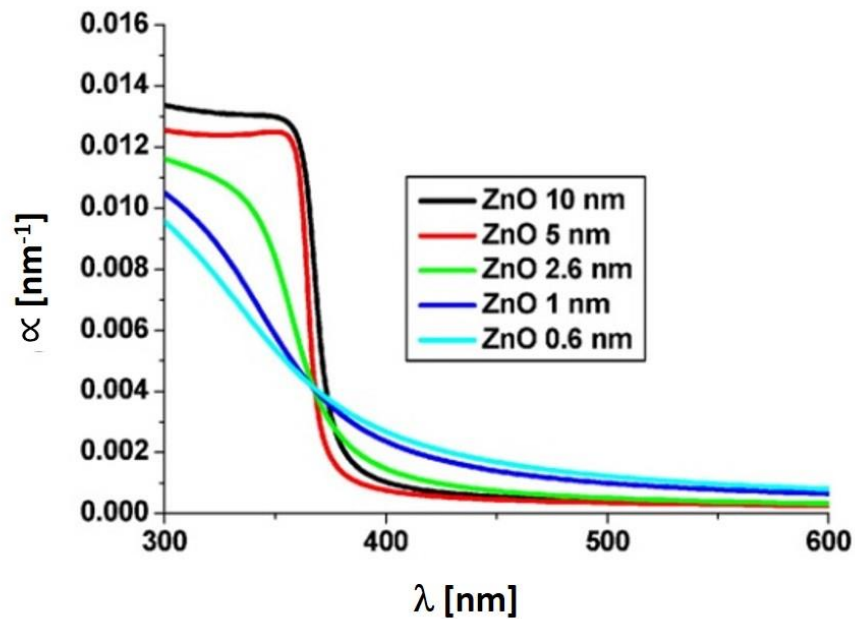


Figura 5. Coeficiente de absorción para las películas delgadas de ZnO con diferentes espesores.

Ellos encontraron que en los depósitos realizados en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ con un espesor total de $\sim 20\text{nm}$ existía una disminución en el pico de absorción relacionado a la reducción del espesor en las bicapas. En la Figura 5 se muestran gráficas del coeficiente de absorción de ZnO puro y las multicapas con diferentes espesores. En estas gráficas se puede apreciar que en el intervalo de 350 a 400 nm existe un pico común, el cual va disminuyendo a medida que se tiene un menor espesor en las multicapas. También encontraron un mejoramiento de las

propiedades ópticas y estructurales obtenidas a partir de la combinación de los materiales $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ [4].

3. Hipótesis

La variación del espesor en las bicapas que conforman las multicapas ultradelgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ crecidas por la técnica ALD sobre obleas de silicio con orientación cristalográfica (100), tendrán un efecto en el comportamiento de sus propiedades ópticas.

4. Objetivos

4.1 *Objetivo General*

Estudiar las propiedades ópticas de multicapas ultradelgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ crecidas sobre obleas de silicio con orientación cristalográfica (100) depositadas por la técnica ALD, y formadas por bicapas con una razón de espesor 2: X, para evaluar el efecto del espesor en las constantes ópticas $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ y su correlación con la morfología de la superficie en las multicapas.

4.2 *Objetivos Específicos*

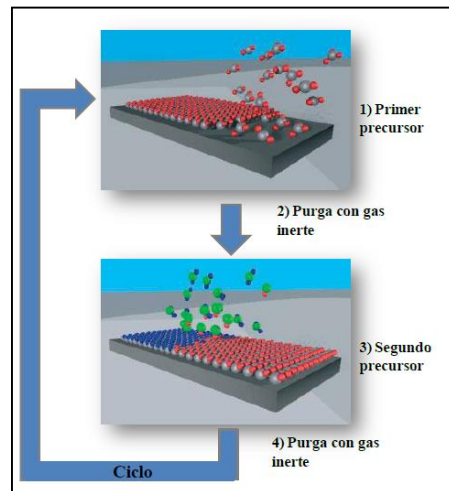
- ✚ Sintetizar multicapas formadas por bicapas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ por medio de la técnica de Depósito por Capa Atómica (ALD).
- ✚ Determinar el espesor de las multicapas por medio de Elipsometría Espectroscópica (SE) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
- ✚ Obtener las constantes ópticas $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ de las multicapas mediante SE.
- ✚ Determinar las propiedades morfológicas de las multicapas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- ✚ Estudiar el efecto del espesor de las bicapas sobre el comportamiento de la brecha de energía óptica, aplicando el modelo de Tauc.

5. Metodología

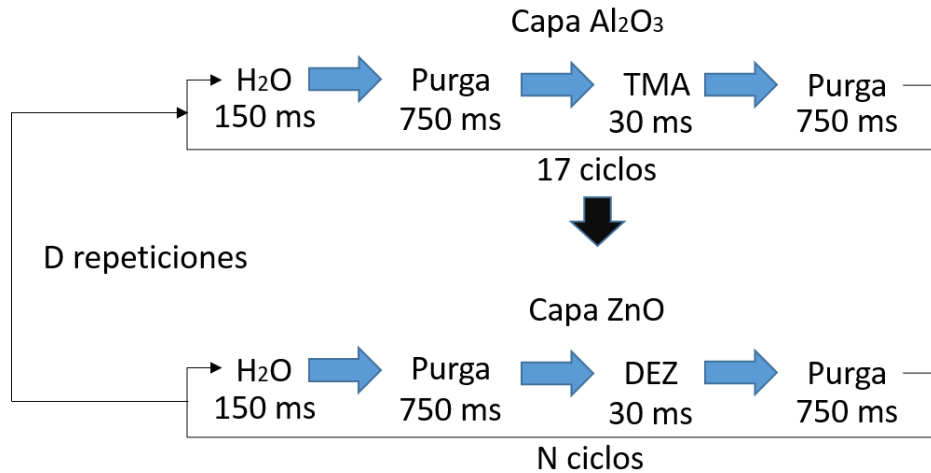
5.1 Síntesis de nanolaminados ultradelgados

Actualmente, la técnica ALD es considerada un método de depósito con enorme potencial para producir capas ultradelgadas y recubrimientos conformales sobre superficies *planas o porosas*, además de proporcionar un control a nivel atómico sobre el espesor y la composición de las capas depositadas es un proceso de crecimiento auto-limitado gobernado por la interacción entre la superficie del sustrato y el precursor. El proceso ALD ocurre mediante la exposición secuencial del sustrato a sucesivos pulsos de uno o más precursores (en forma de gas) del material a depositar. La reacción, realizada en un reactor ALD, utiliza como mínimo dos reactivos químicos. El crecimiento de una capa por medio de esta técnica se da a través de un procedimiento cíclico de cuatro pasos (ver Figura 6a), descritos a continuación: en el primer paso (1) se realiza la liberación de un precursor, para el segundo paso, se continúa con la evacuación de las especies no adsorbidas (2), después en el paso (3) se libera el precursor oxidante por lo general H_2O y finalmente en el paso (4) nuevamente se realiza la evacuación de las especies no adsorbidas, El proceso anterior se denomina un ciclo ALD. Este ciclo permite obtener una monocapa atómica del material depositado, es decir, de aproximadamente 1 \AA por cada ciclo, al tener control en las condiciones termodinámicas se reproduce la cantidad de ciclos y de esta forma el número de capas, obteniendo así el espesor deseado gracias a el mecanismo de crecimiento auto limitado en esta técnica el cual facilita el crecimiento de películas delgadas con espesores precisos en superficies grandes [11,12].

En este trabajo la metodología a seguir para crecer las multicapas inicia a través de un procedimiento cíclico de los cuatros pasos descritos anteriormente, en el cual para el primer paso, se inicia mojando la superficie mediante la liberación del precursor oxidante (agua desionizada), en el segundo paso se evacuan las especies no adsorbidas, para el tercer paso viene la liberación del precursor organometálicos para obtener la capa de uno de los óxidos deseados, finalmente en el último paso, nuevamente se evacuan las especies no adsorbidas por medio del gas de arrastre. En la Figura 6b se esquematiza el proceso de síntesis para las multicapas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ donde se visualiza los tiempos de dosis y tiempos de purga durante el proceso de síntesis.



a)



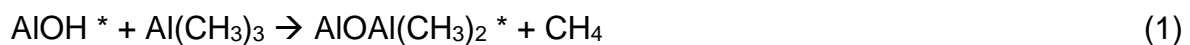
b)

Figura 6. a) Diagrama para realizar un ciclo ALD; b) Esquema de síntesis de las multicapas ultradelgadas Al₂O₃/ZnO, donde N representa al número de ciclos de la capa ZnO y D representa el número de veces que se repetirán los ciclos de la capas.

Las multicapas de Al₂O₃/ZnO, fueron depositadas sobre obleas de silicio con orientación (100) por la técnica ALD, utilizando un equipo Beneq TFS 200 (Figura 7). Para eliminar toda la contaminación del silicio, se realizó una limpieza química a los sustratos de silicio; primero se dispersaron las muestras con un sonicador en una mezcla de acetona, metanol, etanol e isopropanol por 30 min a una temperatura de 50 °C, después se enjuagó con isopropanol grado reactivo y, por último, fueron secados con aire seco.

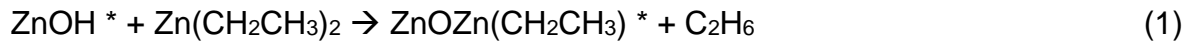
Para el crecimiento de las multicapas se utilizaron 2 precursores organometálicos como el trimetilaluminio (TMA) y el, dietilzinc (DEZ). Como agente oxidante se utilizó agua desionizada (H₂O) y como gas de arrastre se utilizó nitrógeno en ultra alta pureza N₂ (99.999%) con una concentración de O₂ de 1x10⁻⁶ ppm.

A través de la técnica ALD se obtuvieron las multicapas de Al₂O₃/ZnO sobre un sustrato de silicio a una temperatura de 200°C y a una presión de 2 mbar. Los parámetros esenciales de las síntesis de las capas fueron las siguientes: 30 ms para la dosis de TMA y 750 ms de purga para la capa de Al₂O₃, 30 ms para la dosis de DEZ y 750 ms de purga para la capa de ZnO, y por último 150 ms de dosis para el agua con 750 ms de purga. Cada capa de Al₂O₃ consistió de un total de 17 ciclos que equivalen a 2 nm, mientras que la capa de ZnO se varió sistemáticamente de acuerdo al número de ciclos del precursor DEZ (ver Figura 6b). Esta variación fue de 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 75, 100 ciclos para cada muestra, dando un total de 10 muestras que fueron analizadas. La capa extra de Al₂O₃ es depositada con el propósito de bloquear posibles fugas de corriente cuando se estudie como un material con alta constante dieléctrica en capacitores tipo MOS (Metal-Oxide-Semiconductor). Las reacciones que se llevan a cabo en un ciclo de Al₂O₃ son las siguientes:



De acuerdo a las ecuaciones anteriores, la reacción ocurre una vez que el precursor TMA está adsorbido en la superficie del sustrato y llega la dosis del agente oxidante, que en este caso es agua desionizada. Los productos de dicha reacción son el óxido de aluminio (Al₂O₃) y el metano (CH₄); éste último queda en la cámara hasta que es expulsado a través de la bomba de vacío. El asterisco muestra la especie que se encuentra adsorbida en la superficie [6].

Las reacciones que se llevan a cabo al momento de formar la capa de ZnO son las siguientes:



En estas reacciones, el precursor DEZ reacciona con el agua, produciendo óxido de zinc (ZnO) y liberando etano (CH₃CH₃); éste último queda dentro de la cámara hasta que es expulsado a través de la bomba de vacío. El asterisco indica la especie que se encuentra en la superficie [3,6].

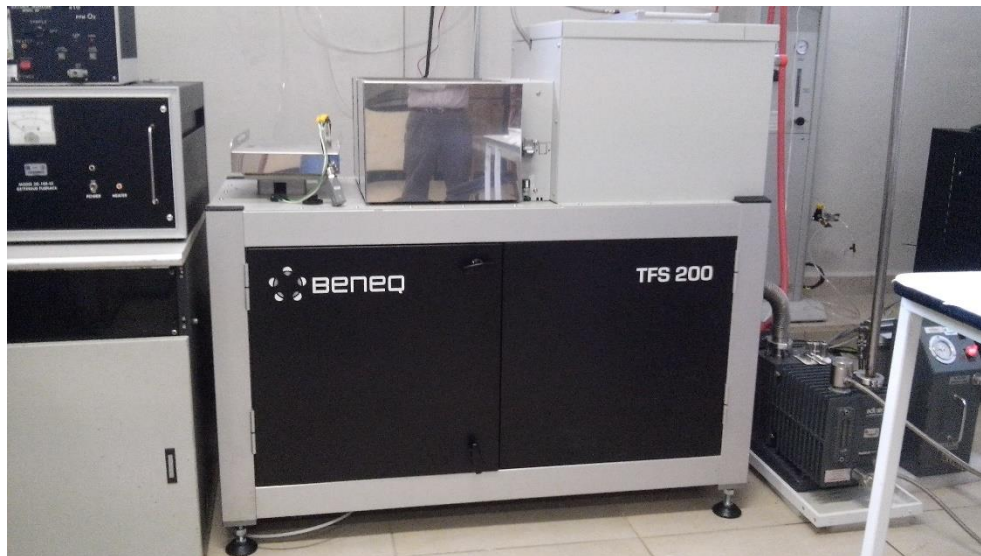


Figura 7. Equipo industrial Beneq TFS-200, utilizado para la síntesis de multicapas ultradelgadas basadas en Al₂O₃/ZnO.

5.2 Caracterización

Las multicapas obtenidas fueron caracterizadas por diferentes técnicas con el fin de conocer el comportamiento de sus propiedades ópticas y morfológicas. Para determinar el espesor se utilizó Elipsometría Espectroscópica (SE). La morfología de las multicapas fue estudiada a través de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las propiedades ópticas se determinaron por medio de Elipsometría Espectroscópica (SE) a través del modelo del oscilador simple, el cual utiliza el oscilador de Cody-Lorentz y un oscilador Gaussiano. Finalmente, para conocer la brecha de energía se utilizó el modelo de Tauc, el cual se calcula a partir del coeficiente de absorción que puede ser calculado a partir de la constante óptica $k(\lambda)$.

5.2.1 Caracterización óptica

5.2.1.1 Elipsometría Espectroscópica

La Elipsometría Espectroscópica es usada para caracterizar todo tipo de materiales, como dieléctricos, semiconductores, metales, materiales orgánicos, opacos, semitransparentes o incluso materiales transparentes.

La elipsometría es una técnica de medición óptica que caracteriza la reflexión de la luz. Esta técnica mide el cambio en la luz polarizada que se refleja en la muestra, en dicho proceso de diagnóstico se puede realizar el análisis de crecimiento en una película delgada. El elipsómetro mide 2 parámetros: Ψ y Δ , los cuales representan el radio de amplitud y la diferencia de fase entre las ondas de

luz conocidas como p- y s- polarizadas, respectivamente (ver Figura 8). En SE la medida espectral cambia por la longitud de onda de la luz. En general, la medición de SE es llevada a cabo en la región ultravioleta/visible del espectro electromagnético [13,14].

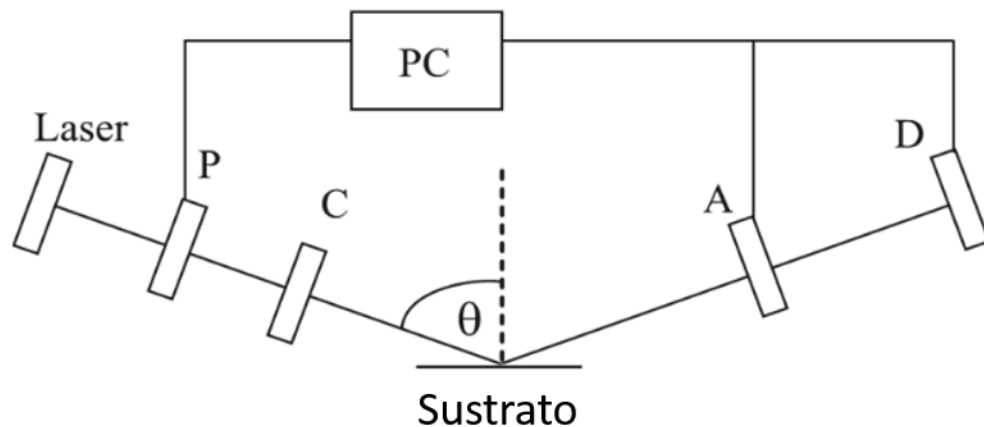


Figura 8. Esquema simplificado de la operación de caracterización elipsométrica [15].

Después de una reflexión en el sustrato, las fases de los componentes x, y varían dependiendo del espesor y la composición de la muestra. En la Figura 9 los parámetros a , b y α formados con respecto a la propagación de la luz pueden ser determinados por un analizador rotable (A) y un detector (D) por medio del equipo de cómputo, como se muestra la Figura 8.

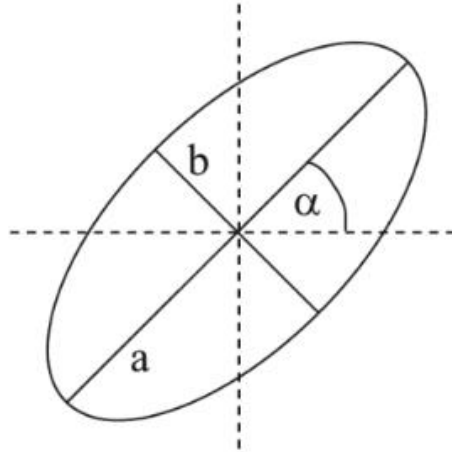


Figura 9. Parámetros elipsométricos usados para calcular Ψ y Δ [12].

Estos parámetros a , b y α están relacionados directamente con la arquitectura de la muestra y a partir de ellos se puede conocer la fase (Δ) y amplitud (Ψ) [15]. Las mediciones de Δ y Ψ están relacionadas con los parámetros físicos n y k . Estos parámetros físicos se obtienen a partir de la ecuación general de elipsometría:

$$\rho = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) \quad (1)$$

donde ρ es función del ángulo incidente θ , longitud de onda λ , índice de refracción ($n_{1,2,3,\dots}$), coeficiente de extinción ($k_{1,2,3,\dots}$), dependiendo del modelo óptico a utilizar en el elipsómetro. De las mediciones Δ y Ψ solo se pueden obtener los parámetros físicos n y k , cualquiera de las demás incógnitas necesitan ser suministradas a partir de mediciones independientes o variables adicionales de hardware experimentalmente controladas [14,15]. Se utilizó un elipsómetro espectroscópico con ángulo variable (VASE, por sus siglas Variable Angle Spectroscopic

Ellipsometer). El intervalo de longitud de onda con el que se midió fue de 300 a 1200 nm, con 4 diferentes ángulos de incidencia (45°, 55°, 65° y 75°).

5.2.1.2 Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k)

La Elipsometría Espectroscópica determina las propiedades ópticas de materiales y películas delgadas como una función de energía, representada como w . Las propiedades determinadas son el índice de refracción complejo $\tilde{n}(w)$. El índice de refracción complejo está relacionado con la dispersión y la absorción de la luz de un medio por la relación:

$$\tilde{n}(w) = n(w) + ik(w) \quad (2)$$

donde $\tilde{n}(w)$ es el índice de refracción complejo, la parte real en la ecuación $n(w)$ representa el índice de refracción y la parte imaginaria representa el coeficiente de extinción [14].

En un medio determinado, la velocidad de propagación de la luz no es la misma para todas las radiaciones; depende de la frecuencia. Se dice que los medios transparentes isótropos son dispersivos. Al ser la velocidad c la misma para todas las frecuencias.

El índice de refracción absoluto de un medio para una radiación determinada viene dado por la siguiente relación:

$$n = \frac{c}{v} \quad (3)$$

Donde c es la velocidad de la luz, v es la velocidad de la luz a través de algún material y n es el índice de refracción. En las radiaciones visibles v es menor que c el índice de refracciones siempre es mayor que 1. El término v es sólo un valor teórico, y recibe el nombre de velocidad de fase [16].

El coeficiente de extinción se conoce como el tiempo en que la luz tarda en desaparecer de un medio, el uso que se le da en el presente trabajo es para calcular el coeficiente de absorción, el cual permite determinar la brecha de energía óptica utilizando un modelo matemático. La ecuación utilizada para determinar el coeficiente de absorción fue la siguiente:

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

Donde α representa al coeficiente de absorción, k al coeficiente de extinción, y λ representa la longitud de onda.

A través de la técnica de elipsometría espectroscópica SE permite determinar el espesor de las multicapas, el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), tomando en cuenta diferentes parámetros Δ y ψ en función de la longitud de onda. Δ es el cambio de fase que ocurre mediante la reflexión y ψ corresponde a la amplitud.

5.2.1.3 Brecha de energía

Para calcular la brecha de energía óptica se utilizó la relación entre la energía del fotón y el coeficiente de absorción, para ello se utilizó el modelo de Tauc el cual viene dado por la siguiente expresión:

$$\alpha (v) = \frac{\beta(hv-E_g)^m}{hv} \quad (5)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, β es un parámetro unidimensional, hv es la energía del fotón, m indica el orden de transición y E_g corresponde a la brecha de energía. Para m se puede utilizar $\frac{1}{2}$ o 2 dependiendo de si la brecha de energía es directa o indirecta, en este trabajo se utilizó sólo el orden de transición directo, que corresponde a $\frac{1}{2}$. Se tomó el orden de transición directo ya que es el que mejor ajusta.

Utilizando el modelo de Tauc con $m = \frac{1}{2}$ en la ecuación (6) nos queda:

$$\alpha (v) = \frac{\beta(hv-E_g)^{\frac{1}{2}}}{hv} \quad (6)$$

$$(\alpha hv)^2 = \beta(hv - E_g) \quad (7)$$

El término hv también puede ser representado como Energía (E) por lo que la ecuación (7) quedaría:

$$(\alpha E)^2 = \beta(E - E_g) \quad (8)$$

Por último, se realiza una gráfica de $(\alpha E)^2$ vs $\beta(E - E_g)$, donde se extrapola al eje de energía E y se obtiene el respectivo valor de energía de la brecha prohibida.

5.2.2 Caracterización Morfológica

5.2.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica es una técnica que permite analizar la morfología de la superficie en forma tridimensional a escala nanométrica. A partir de este análisis se puede obtener tanto información cualitativa de la superficie de la muestra como información cuantitativa del grosor y el tamaño del grano de los materiales. [17].

El microscopio de fuerza atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantiléver. Las fuerzas entre la punta y las muestras provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie [17,18]. En la Figura 10 se representa un esquema del microscopio de fuerza atómica.

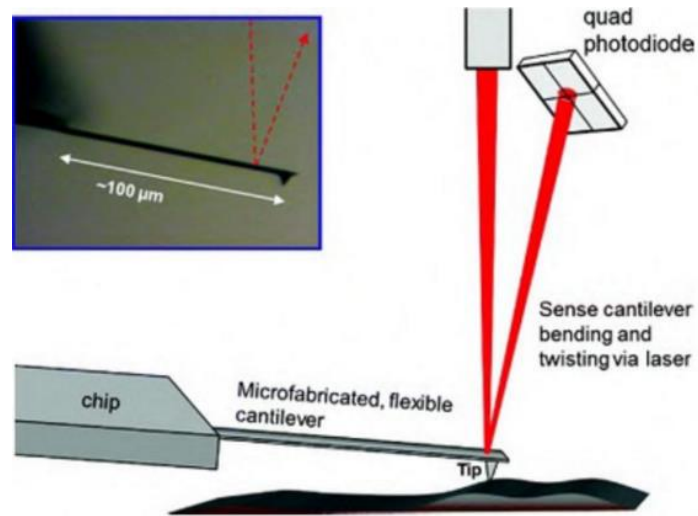


Figura 10. Esquema de los componentes del equipo de caracterización AFM [18].

El microscopio de fuerza atómica que se utilizó para visualizar la morfología de las multicapas fue un Park System modelo XE-70, un modo de operación de contacto con un cantiléver de silicio con un radio de curvatura menor a 10 nm.

La ecuación utilizada para cuantificar la rugosidad de la superficie fue la siguiente:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i - z_a)^2}{N-1}} \quad (9)$$

En esta ecuación, z_i es la altura de la imagen en píxeles i , z_a es el promedio de la altura y N es el número de píxeles en la imagen AFM.

El parámetro de Medida de la Rugosidad de Superficie (RMS, por sus siglas en inglés Measuring Surface Roughness) obtenido por medio de la ecuación 9, representa la rugosidad de las muestras analizadas.

Para analizar los resultados obtenidos de las medidas de AFM, se utilizó un software de dominio público llamado Gwyddion [19]. Los análisis se realizaron en un área de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

5.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este tipo de microscopio electrónico permite generar imágenes de una superficie, con una resolución de 5 nm y una imagen tridimensional, lo que facilita el estudio topográfico de películas delgadas a través de la sección transversal de la muestra.

En el microscopio electrónico de barrido se construyen imágenes y contraste a partir de la emisión de electrones (electrones secundarios) de una muestra cuando sobre ella incide un haz enfocado de electrones de alta energía. Las señales obtenidas del SEM son captadas con un detector [20].

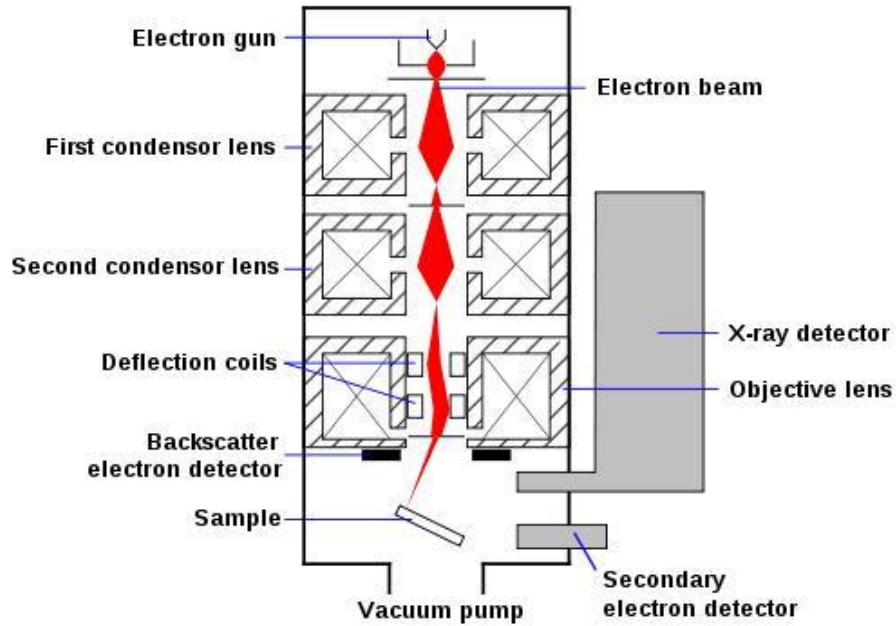


Figura 11. Esquema de los distintos componentes internos de un microscopio SEM [20].

El haz electrónico, que presenta una energía en el rango 0.5 keV a 40 keV, es focalizado mediante una o dos lentes condensadoras, hasta presentar un diámetro en el rango de nanómetros, luego el material pasa a través de otro sistema de lentes que desplaza lateralmente el haz según los ejes de la muestra y barrerla. Existen colisiones elásticas e inelásticas que se presentan cuando el haz incidente choca con la muestra, las colisiones elásticas ocurren cuando algunos electrones del haz primario pueden salir de la superficie de la muestra sin una significativa pérdida de energía, a estos electrones se les llama electrones reflejados. Las colisiones inelásticas, entre otros factores, generan emisiones de electrones de baja energía conocidos como electrones secundarios, estos electrones son utilizados en el estudio topográfico de las superficies, ya que su señal varía

dependiendo de la inclinación local de una superficie con respecto al haz incidente, esto permite crear un contraste topográfico [20]. El equipo utilizado para realizar las medidas de SEM fue un JEOL JIB-4500 Focused Ion Beam. Se utilizó un software de dominio público llamado imageJ para determinar el espesor de las multicapas [21].

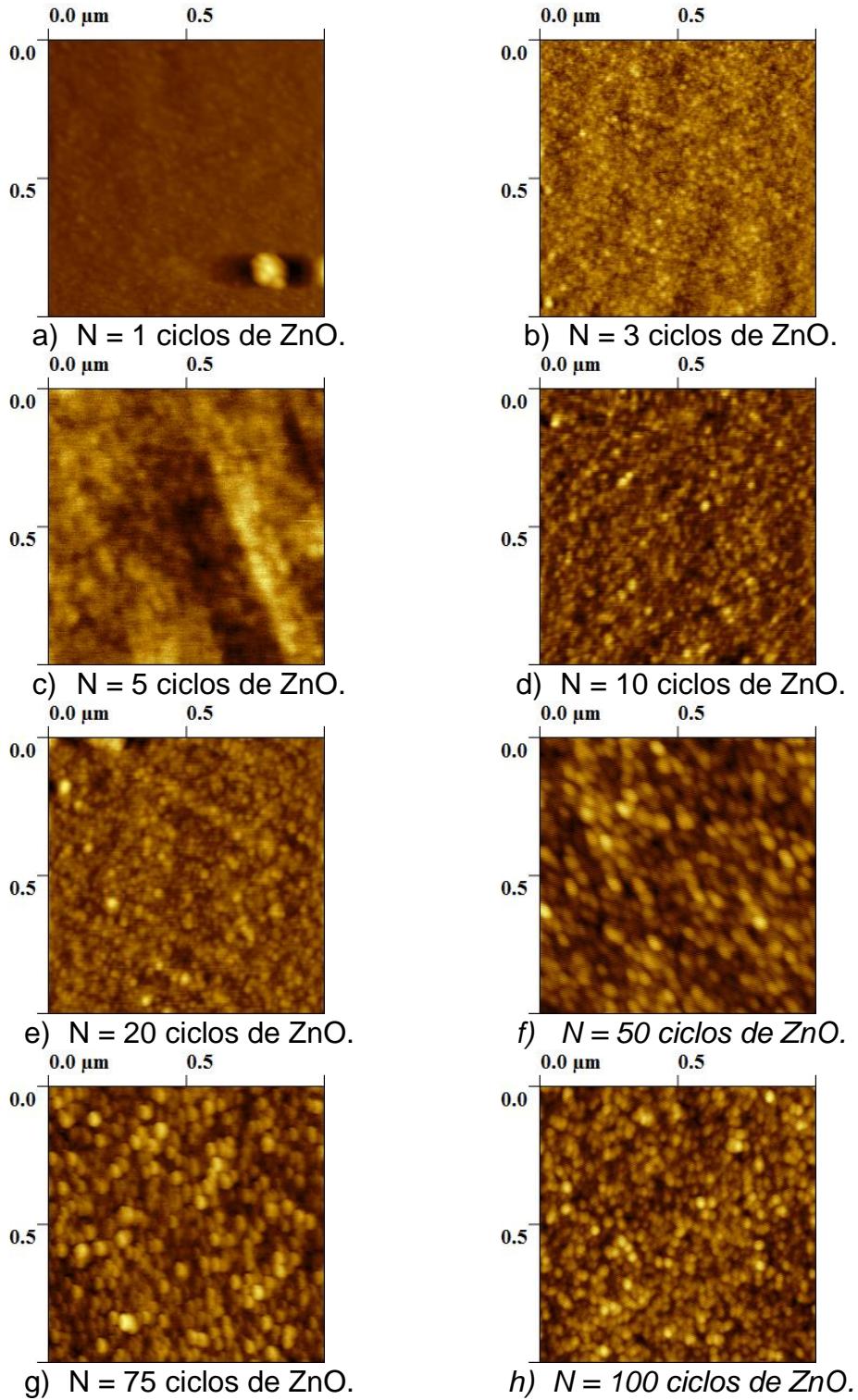


Figura 13. Imágenes 2D de las medidas de AFM para una escala de medida de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Para cada una de las multicapas.

En la tabla 1 se representan los valores obtenidos de cada una de las muestras dependiendo de la cantidad de ciclos N de ZnO [6].

Los datos obtenidos por medio de Gwyddion se reportan en la Tabla 1 y se esquematizan en la Figura 14. En la Tabla 1 se puede observar el incremento de la rugosidad con respecto el número de ciclos de ZnO. Cada material utilizado en la bicapa cuenta con un valor de rugosidad definido cuando se sintetiza por la técnica ALD, para Al_2O_3 es 0.43 nm y para ZnO es de 6.1 nm [6]. Cuando las multicapas cuentan con un número mayor de ciclos en Al_2O_3 , predomina sobre ZnO, y conforme mayor es N en ciclos de ZnO, mayor es la rugosidad obtenida. Se puede observar que aunque mayor sea el espesor de la capa de ZnO el cambio de rugosidad no es muy alto, ya que el valor más alto obtenido fue de 1.22 nm en la multicapa. La gráfica mostrada en la Figura 14 muestra que la línea de dependencia en los ciclos N = 20 hasta N = 80 de ZnO es más notoria.

Tabla 1. Rugosidades obtenidas en cada una de las muestras.

Ciclos de ZnO	Rugosidad (nm)
1	0.26
3	0.27
5	0.33
10	0.37
20	0.47
30	0.71
50	0.86
75	1.20
100	1.22

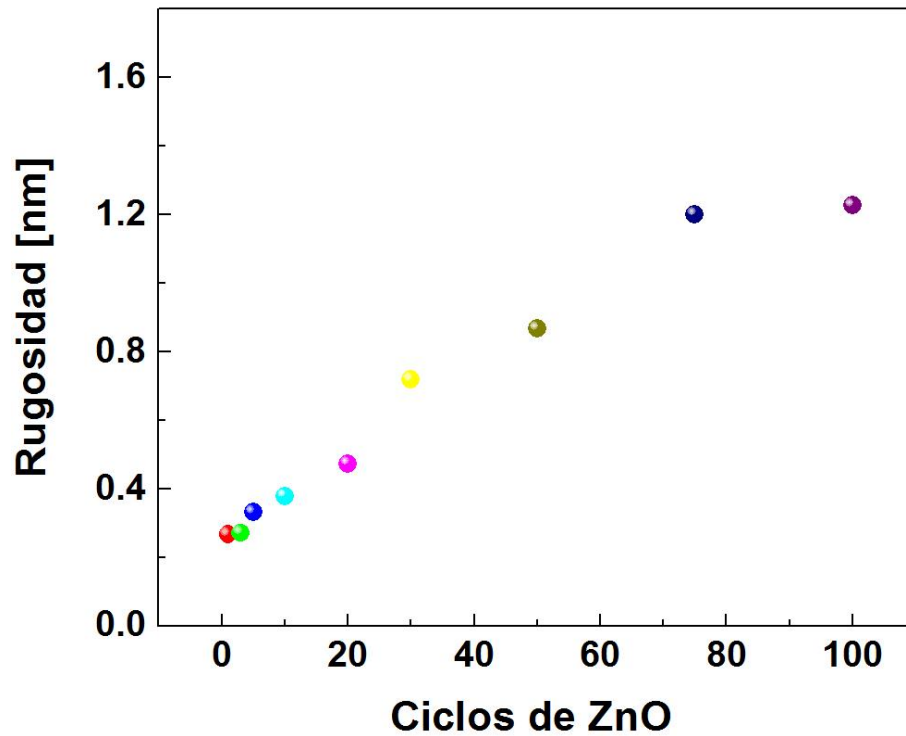


Figura 14. Relación del incremento de la rugosidad con respecto de los ciclos de ZnO.

6.2.1.2 Microscopio de electrónico de barrido (SEM)

Este espesor varía dependiendo del número de ciclos hechos por las multicapas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Las multicapas ultradelgadas sintetizadas mostraron ser homogéneas y se mantuvieron en un espesor de ~ 100 nm manteniéndose en el rango esperado y mostrando una interface entre el sustrato y las multicapas (véase Figura 15). Los datos obtenidos a partir de SEM son indispensables para la comparación del modelo óptico del oscilador simple que se utilizó para las mediciones de SE.

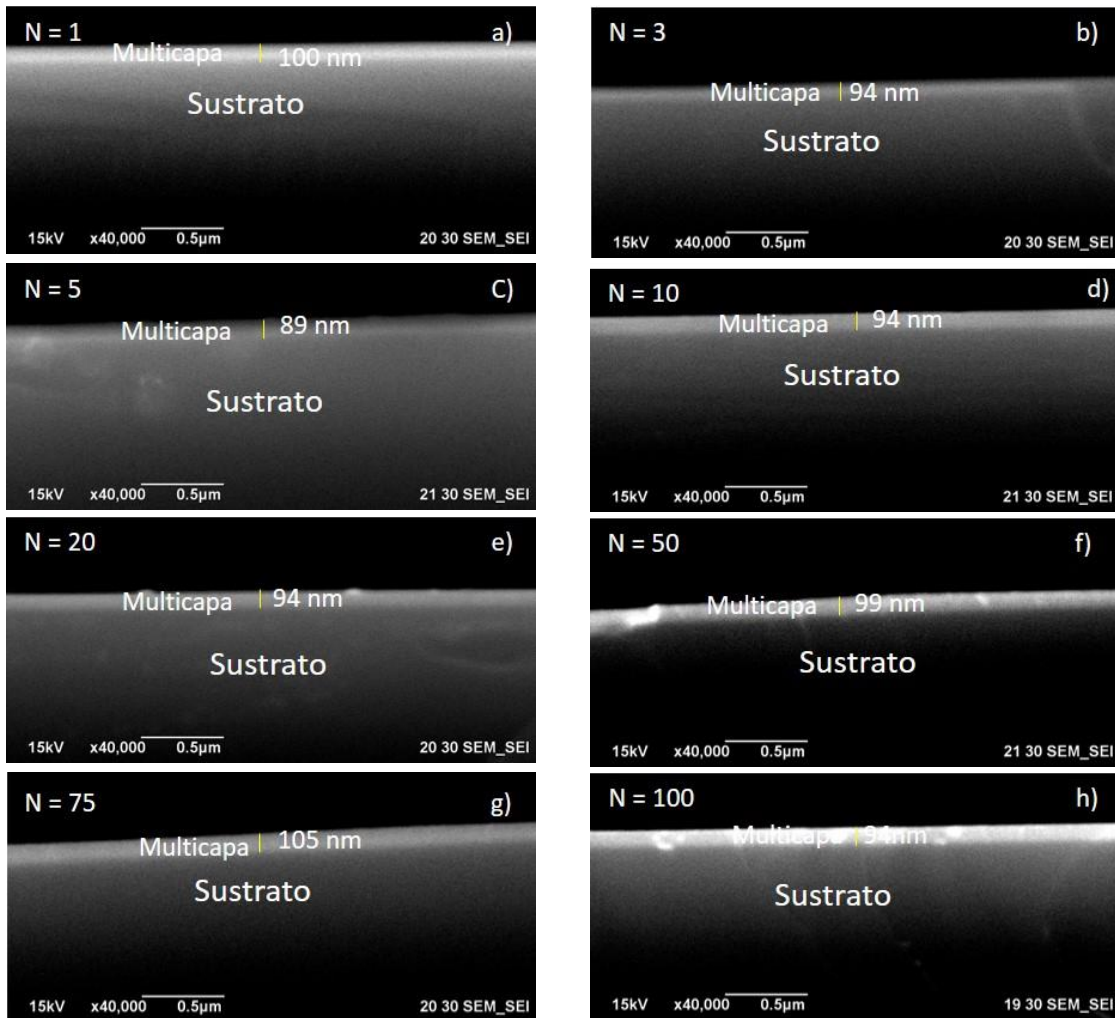


Figura 15. Imágenes SEM para cada una de las muestras. a) $N=1$, b) $N=3$, c) $N=5$, d) $N=10$, e) $N=20$, f) $N=50$, g) $N=75$, h) $N=100$.

Comparando las mediciones obtenidas por las técnicas SEM y SE (Tabla 2), se puede comprobar que los espesores son similares, esto indica que el modelo óptico de oscilador simple utilizado SE es confiable para obtener las constantes ópticas.

Tabla 2. Comparación de espesores obtenidos por SEM y SE.

Ciclos de ZnO	SEM [nm]	SE [nm]
1	100	99
3	94	95
5	89	92
10	94	95
20	94	94
50	99	99
75	105	106
100	94	92

El depósito de las multicapas fue uniforme en todas las muestras. Sin embargo, la separación del sustrato con la multicapa no es tan notable en todas las imágenes, por ejemplo, en el caso de la imagen de N = 5 (inciso c), a diferencia de la imagen de N = 75 (inciso g) donde la interface película-sustrato se ve bien definida. Esto se puede deber a que de alguna forma se impidió el crecimiento correcto de la película a causa de las condiciones establecidas en la síntesis, debido a la diferencia de espesores en las bicapas.

En las imágenes e), f) y h) se pueden observar imperfecciones sobre las muestras; y en la multicapa, dichas imperfecciones pueden ser debido a malos cortes realizados cuando se prepararon las muestras.

6.2.2 Caracterización óptica

6.2.2.1 Elipsometría Espectroscópica

Por medio de esta técnica de caracterización se obtienen las constantes ópticas $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ para las multicapas. A partir de los resultados del coeficiente de extinción k y haciendo uso del modelo de Tauc se determinó el valor de la brecha de energía óptica.

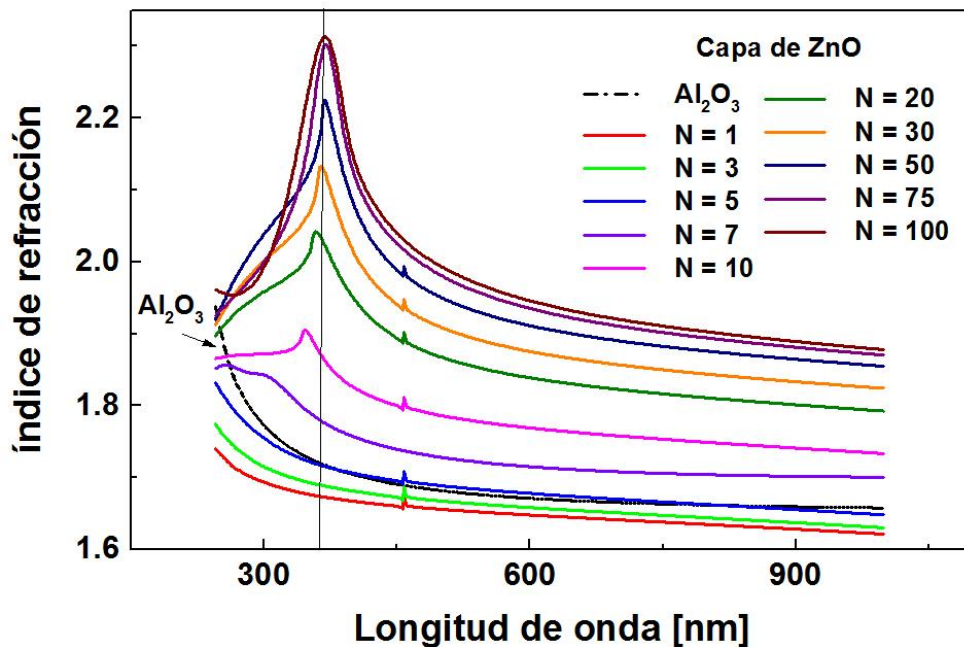


Figura 16. Índice de refracción para las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

Para el número de ciclos $N \geq 10$ se puede observar un pico bastante definido, que corresponde a los ciclos por capa de ZnO, este pico se encuentra en la región del UV en aproximadamente 370 nm (véase Figura 16). Es claro que el pico más pronunciado corresponde a la muestra con el mayor número de ciclos de ZnO, y va disminuyendo conforme menor es el número de ciclos, hasta alcanzar $N \leq 7$,

donde el pico desaparece por completo, en cambio del lado visible el comportamiento del índice de refracción permanece constante.

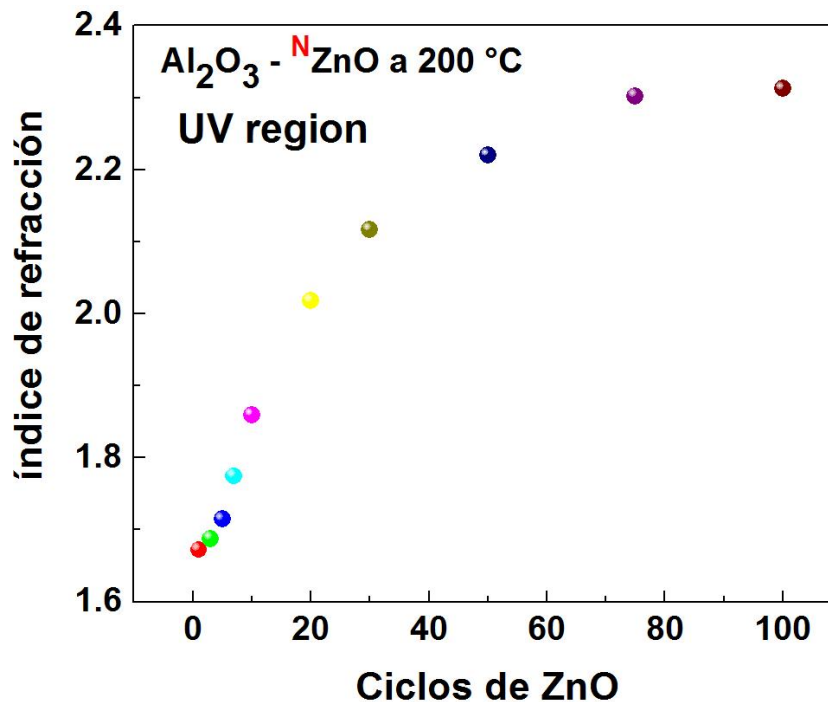


Figura 17. Índice de refracción en función del espesor de las bicapas a $\lambda \sim 370$ nm.

Los valores del índice de refracción (n) obtenidos varían de 1.63 a 2.31 en una longitud de onda (λ) de aproximadamente 370 nm (véase Figura 17). El resultado obtenido revela que las propiedades ópticas de este material cambian con la variación del espesor de las bicapas y demuestran la posibilidad de modular el índice de refracción a través del espesor, variando los ciclos de ZnO en el rango espectral del UV específicamente en la longitud de onda correspondiente a 370 nm [22,23]. A través de esta gráfica se puede decir que el índice de refracción tiene una dependencia con el espesor de las bicapas.

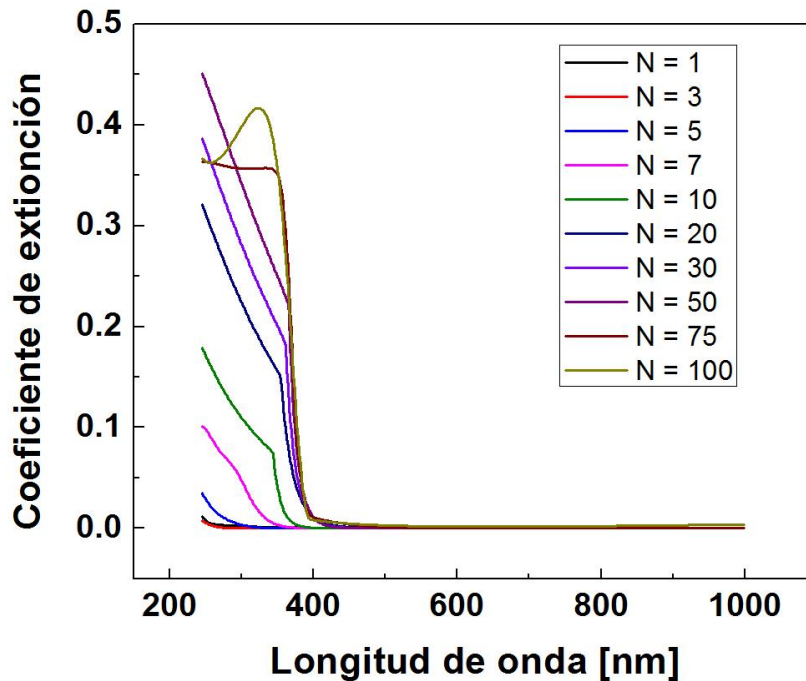


Figura 18. Coeficiente de extinción para las multicapas ultradelgadas crecidas en este trabajo.

Los valores del coeficiente de extinción presentados en la región UV disminuyen a medida que el espesor de las capas varía, hasta llegar a la parte visible del espectro, donde toma valores iguales a cero (véase Figura 18). En todos los materiales existe una respuesta del lado UV del espectro electromagnético; es decir, conforme mayor es N , el coeficiente de extinción (k) presenta valores más grandes en una longitud de onda menor, a excepción de $N = 100$ donde se puede apreciar que en una longitud de onda entre 320 nm y 370 nm muestra un pico poco pronunciado, pero después disminuye rápidamente una vez que entra a la parte visible del espectro electromagnético. Esto se debe a que ninguno de los materiales por los que está compuesta nuestra multicapa tiene un coeficiente de absorción representativo del lado visible del espectro.

6.2.3 Brecha de energía óptica

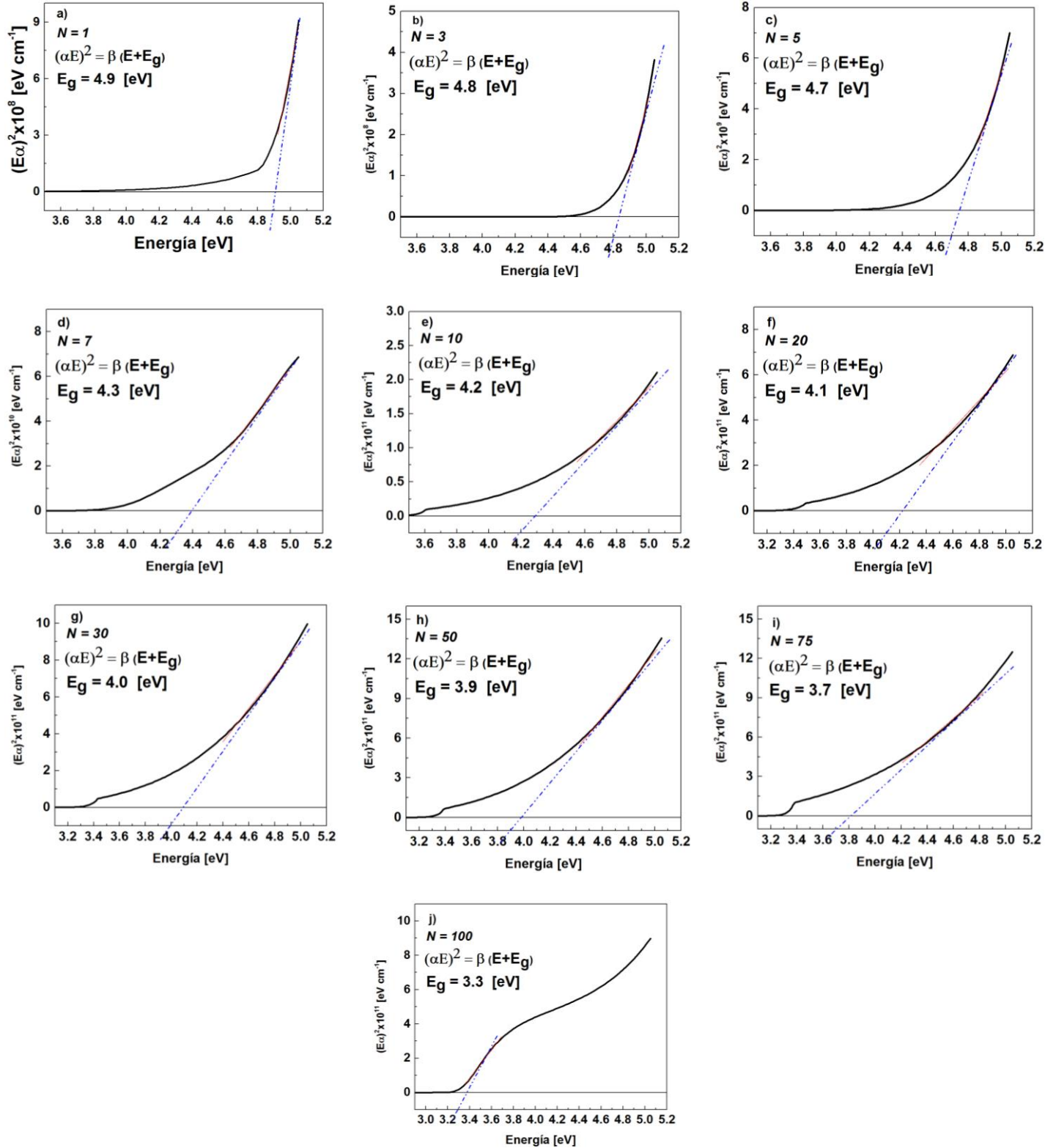


Figura 19. Gráficas de interpolación $(\alpha E)^2 = \beta (E - E_g)$ por el modelo de Tauc.

Al comprobar los datos obtenidos de las 10 muestras analizadas se puede decir que, cuanto mayor es el espesor de las bicapas los valores de E_g son menores, en cambio, para las bicapas más delgadas mayor es el valor de E_g (véase Figura 19). Estos valores para E_g en este sistema, se mantienen en el intervalo entre 3 y 6 eV que representan la brecha de energía para los óxidos individuales Al_2O_3 y ZnO respectivamente.

Tabla 3. Valores obtenidos de la brecha de energía óptica por el método de Tauc.

Ciclos de ZnO	Energía [eV]
1	4.9
3	4.8
5	4.7
7	4.3
10	4.2
20	4.1
30	4.0
50	3.9
75	3.7
100	3.3

Los valores de la brecha de energía óptica obtenidos por el modelo de Tauc, demuestran que con el incremento del espesor de las bicapas, la brecha de energía disminuye gradualmente de 4.9 eV a 3.3 eV, dando una variación de 1.6 eV (véase Tabla 3).

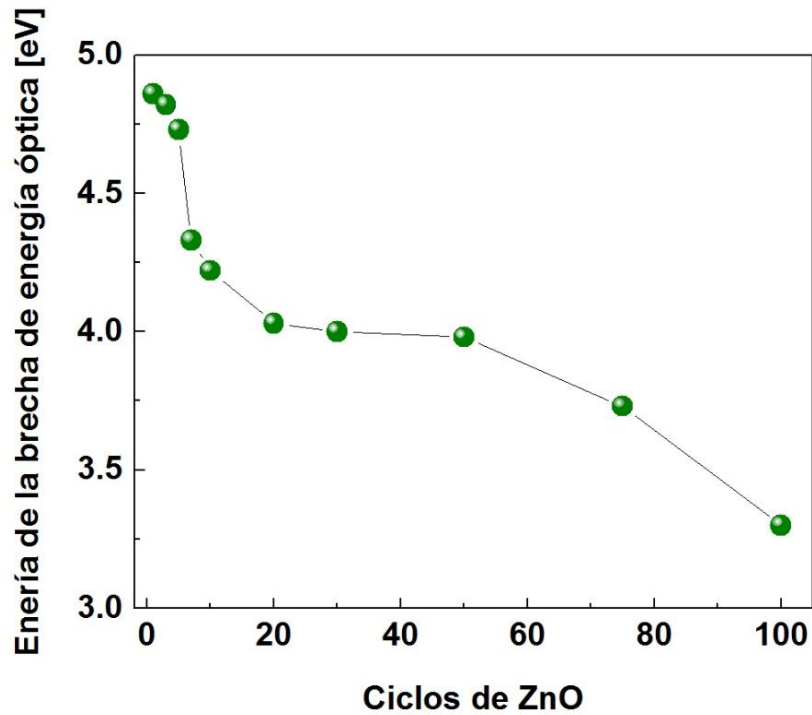


Figura 20. Brecha de energía en función del número de ciclos de ZnO del sistema Al_2O_3/ZnO .

Como era de esperarse, el valor de E_g se está modulando de 3.3 eV a 4.9 eV (véase Figura 20), esto es debido a que la brecha de energía de Al_2O_3 es mayor y tiene un valor de 6 eV, por lo que predomina dicha capa. La brecha de energía para el material individual ZnO es de 3.3 eV. Los resultados obtenidos revelan que la energía de la brecha de energía del material cambia con la variación del espesor en las bicapas y demuestran una posibilidad de afinar la brecha de energía en función del espesor de las bicapas variando los ciclos de ZnO, igual que ocurre con el índice de refracción.

7. Conclusiones

Las multicapas ultradelgadas basadas en bicapas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, con diferentes espesores entre las capas de Al_2O_3 y ZnO , fueron preparadas exitosamente por la técnica de Depósito por Capa Atómica.

Los resultados obtenidos por medio de Elipsometría Espectroscópica, mostraron que las propiedades ópticas de las multicapas dependen del espesor total de las películas. Se encontró que el índice de refracción (n), a una longitud de onda (λ) de aproximadamente 370 nm varía de 1.63 a 2, con el incremento del espesor de la bicapa de 2 a 22 nm. Además, ha sido observada una dispersión en el índice de refracción ($n(\lambda)$), por ejemplo, los valores de $n(\lambda)$ de todas las muestras disminuyen monótonamente, con el incremento en la longitud de onda en el rango de 400 a 1000 nm, con una tendencia que permanece constante a altas longitudes de onda.

Utilizando el modelo de Tauc se ha encontrado que la brecha de energía óptica varía entre 4.9 eV y 3.3 eV cuando el espesor de la capa de ZnO aumenta de 0.2 a 2 nm. Los resultados obtenidos revelan la posibilidad de modular el índice de refracción y la brecha de energía óptica en función del espesor de la bicapa con la variación de los ciclos de ZnO .

Las propiedades ópticas de las multicapas ultradelgadas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ depositadas, indican que este material puede ser de gran importancia en el desarrollo de

dispositivos con una respuesta óptica en el rango espectral UV, para aplicaciones potenciales en el área de optoelectrónica y nanotecnología.

8. Referencias

- [1] J. López, J. Martínez, N. Abundiz, D. Domínguez, E. Murillo, F. F. Castellón, R. Machorro, M. H. Farías, and H. Tiznado, *Superlattices Microstruct.* **90**, 265 (2016).
- [2] C. Barbos, D. Blanc-Pelissier, A. Fave, C. Botella, P. Regreny, G. Grenet, E. Blanquet, A. Crisci, and M. Lemiti, *Thin Solid Films* (2016).
- [3] G. Martínez, A. José, and P. Tijerina, (2010).
- [4] R. Viter, I. Baleviciute, A. Abou Chaaya, L. Mikoliunaite, Z. Balevicius, A. Ramanavicius, A. Zalesska, V. Vataman, V. Smyntyna, Z. Gertnere, D. Erts, P. Miele, and M. Bechelany, *Thin Solid Films* **594**, 96 (2015).
- [5] J. M. Molina-Aldareguia, I. Martín-Bragado, and J. Llorca, *Thin Solid Films* **571**, 245 (2014).
- [6] J. W. Elam, Z. A. Sechrist, and S. M. George, *Thin Solid Films* **414**, 43 (2002).
- [7] D. Kim, H. Kang, J. M. Kim, and H. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 3776 (2011).
- [8] A. Devi, *Coord. Chem. Rev.* **257**, 3332 (2013).
- [9] X. She and H. Wang, *J. Mater. Sci. Technol.* **30**, 347 (2014).
- [10] P. Banerjee, W.-J. Lee, K.-R. Bae, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, *J. Appl. Phys.* **108**, 043504 (2010).
- [11] M. Leskelä and M. Ritala, *Thin Solid Films* **409**, 138 (2002).
- [12] H. Tiznado, 2014 (2014).
- [13] F. Hiroyuki, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons, 2007, Ibaraki, 2003).

- [14] H. Maria, Losurdo, Kurt, *Ellipsometry at the Nanoscale*, illustrate (Springer Science & Business Media, 2013, Bari, 2013).
- [15] S. Manfred, *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, illustrated (Springer science & business media, 2008, Dresden, 2008).
- [16] J. B. R., Annequin, *Curso de Ciencias Fisicas. Optica* (Reverte, 1976, Loreto, 2004).
- [17] M. C. R. Gonzáles and J. Castellon-Uribe, Eninvie 6 (2005).
- [18] H. Greg, *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications* (John Wiley & Sons, 2012, 2012).
- [19] P. Klapetek, D. Necas, and C. Anderson, 1 (2013).
- [20] E. Hernandez Albañil, Hector. Espejo Mora, *Mecánica de Fractura Y Análisis de Falla* (Univ. Nacional de colombia, 2002, Bogota, 2002).
- [21] ImageJ, IJ 1.46r 187 (2003).
- [22] A. A. Chaaya, R. Viter, I. Baleviciute, M. Bechelany, A. Ramanavicius, Z. Gertnere, D. Erts, V. Smyntyna, and P. Miele, J. Phys. Chem. C **118**, 3811 (2014).
- [23] R. Yusoh, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Chindaudom, and K. Aiempanakit, Procedia Eng. **32**, 745 (2012).