

UNIVERSIDAD DE SONORA



DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Maestría en Nanotecnología

Tesis de maestría:

“Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de ZnO y Nanolaminados de ZnO:Al₂O₃ por el método de Depósito por Capas Atómicas (ALD).”

Por Frank Romo García

Director de tesis:

Dr. Rafael García Gutiérrez

Hermosillo, Sonora.

Enero del 2015.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

INDICE

Página

Capítulo I. Introducción.

1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	3

Capítulo II. Marco Teórico.

2.1 Técnica de Síntesis.

2.1.2 Depósito por Capas Atómicas.....	4
2.1.3 Mecanismos de reacción del Depósito por Capas Atómicas (ALD).....	4
2.1.4 Depósito por Capas Atómicas Térmico.....	5
2.1.5 Depósito por Capas Atómicas por Plasma o Mejorado con Radicales (PLALD).....	6
2.1.6 Tipos de reactores ALD.....	7
2.1.7 ALD de bajas temperaturas.....	8
2.1.8 Aleaciones y Nanolaminados por ALD.....	9
2.1.9 Comportamiento No ideal y Ventana ALD.....	10
2.1.10 Nucleación ALD.....	11

2.2 Técnicas de Caracterización.

2.2.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	11
2.2.2 Elipsometría Espectroscópica (ES).....	19
2.2.3 Difracción de rayos X (XRD).....	27
2.2.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM-EDS).....	35
2.2.5 Catodoluminiscencia.....	38

2.3 Películas Delgadas ALD

2.3.1 Películas Delgadas de Oxido de Zinc (ZnO) por ALD.....	39
2.3.2 Películas Delgadas de Oxido de Aluminio (Al ₂ O ₃).....	40

Capítulo III. Desarrollo Experimental.

3.1 Depósito de Materiales por el método ALD.....41
3.2 Crecimiento de películas delgadas de ZnO por el método ALD.....42
3.3 Nanolaminados de ZnO y Al₂O₃.....45

Capítulo IV. Resultados y Discusiones.

4.1 Caracterización de por Elipsometría Espectroscópica (SE) de las Películas Delgadas y Nanolaminados.....47
4.2 Análisis de las películas delgadas de ZnO y los Nanolaminados de ZnO:Al₂O₃ por Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....52
4.3 Imágenes por Microscopio Electrónico de Barrido y Espectrómetro de Energía Dispersiva (SEM Y EDS) de las películas delgadas de ZnO y Nanolaminados de ZnO:Al₂O₃.....63
4.4 Análisis de Catodoluminiscencia (CL) de las películas delgadas de ZnO y nanolaminados.....66
4.5 Análisis por Difracción de rayos X de la película delgada de ZnO.....68

Capítulo V. Conclusiones

Conclusiones.....70

Capítulo VI. Trabajo a Futuro

Trabajos Futuros.....71

Referencias.....72

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1. Representación esquemática de un ALD usando la auto-limitación química de superficie en una reacción de secuencia binaria AB.....	4
Figura 2. Diagrama esquemático de un ALD Mejorado con Radicales de Hidrogeno usando un reactante metálico y radicales de hidrogeno.....	7
Figura 3. Imagen de TEM de una película multicapa (16-bicapas) de Al_2O_3/W crecida por ALD con una ventana de alta resolución de la misma película.....	9
Figura 4. Esquema de un posible comportamiento del ALD en crecimiento por ciclo contra temperatura.....	10
Figura 5. El fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico (Izquierda). Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones. (Derecha).....	13
Figura 6. Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS.....	18
Figura 7. Funcionamiento general de un elipsómetro.....	19
Figura 8. Tipos de polarizaciones electromagnéticas.....	20
Figura 9. Reflexión de una onda plana en la superficie entre dos medios. Los componentes p y s corresponden a las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.....	22
Figura 10. Diagrama esquemático de un elipsómetro espectroscópico.....	25
Figura 11. celda unidad con sus coordenadas y direcciones de los ejes de la red.....	29
Figura 12. Ley de Bragg.....	30
Figura 13. Ejemplos de diferentes planos de difracción en una celda unidad, ilustrando la correspondencia entre los índices de Miller hkl y la orientación de los planos en el sistema de coordenadas definido por aquella.....	32
Figura 14. Diagrama esquemático de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) con sus accesorios.....	37
Figura 15. Diagrama esquemático de un sistema ALD.....	41
Figura 16. A la izquierda el doblete 2p del Zinc del manual de XPS y a la derecha el corrimiento del doblete según el entorno químico del zinc	53

Figura 17. Pico correspondientes al orbital 1s del espectro XPS del Oxigeno	55
Figura 18. Picos principales del aluminio en un espectro de XPS _[28]	57
Figura 19. Nanolaminado de ZnO: Al ₂ O ₃ con concentraciones de 1% de Al ₂ O ₃	58
Figura 20. Nanolaminado de ZnO: Al ₂ O ₃ con concentraciones de 3% de Al ₂ O ₃	60
Figura 21. Nanolaminado de ZnO: Al ₂ O ₃ con concentraciones de 5% de Al ₂ O ₃	61
Figura 22. Imágenes de SEM de película delgada de ZnO y Nanolaminados con diferentes concentraciones de Al ₂ O ₃	64
Figura 23. Espectros EDS de la película de ZnO y de los nanolaminados de ZnO: Al ₂ O ₃ a diferentes concentraciones de Al ₂ O ₃	65
Figura 24. Estructura cristalina hexagonal tipo Wurzita.....	69

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Curva de saturación según la tasa de crecimiento del ZnO.....	43
Gráfica 2. Tasa de crecimiento lineal entre el numero de ciclos y el espesor de la película de ZnO.....	44
Gráfica 3. Espectro por elipsometría de película delgada de ZnO calculada a 170 nm. Comparación del modelo y experimental.....	48
Gráfica 4. Espectro por elipsometría de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 1% calculada a 80nm. Comparación del Modelo y experimental. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al ₂ O ₃).....	49
Gráfica 5. Espectro por elipsometría de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 3% calculada a 80nm. Comparación del Modelo y experimental. (485 ciclos de ZnO y 24 ciclos de Al ₂ O ₃).....	50
Gráfica 6. Espectro por elipsometría de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 5% calculada a 80nm. Comparación del Modelo y experimental. (475 ciclos de ZnO y 40 ciclos de Al ₂ O ₃).....	51

Gráfica 7. Ventana XPS de alta resolución para el doblete 2p del Zinc.....	52
Gráfica 8. . Espectro XPS General de película delgada de ZnO de 170 nm (1000 ciclos).....	54
Gráfica 9. Espectro XPS General de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al ₂ O ₃).....	56
Gráfica 10. Espectro XPS General de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 3% calculada a 80nm. (485 ciclos de ZnO y 24 ciclos de Al ₂ O ₃).....	59
Gráfica 11. Espectro XPS General de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 5% calculada a 80nm. (475 ciclos de ZnO y 40 ciclos de Al ₂ O ₃).....	60
Gráfica 12. Espectro XPS Ventana de Alta resolución. Comparación de las concentraciones de aluminio en la película delgada de ZnO y Nanolaminados de ZnO: Al ₂ O ₃	62
Gráfica 13. Espectro CL de la película delgada de ZnO de 170 nm.....	66
Gráfica 14. Espectro CL Comparativo de la película delgada de ZnO y Nanolaminados.....	67
Gráfica 15. Espectro XRD de la película delgada de ZnO de 170 nm.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Medida calculada por elipsometría del espesor de la película de Zinc de 1000 ciclos.....	48
Tabla 2. Medida calculada por elipsometría del espesor de la película nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al ₂ O ₃).....	49
Tabla 3. Medida calculada por elipsometría del espesor de la película nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al ₂ O ₃).....	50

Tabla 4. Medida calculada por elipsometría del espesor de la película nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al ₂ O ₃).....	51
Tabla 5. Información de las posiciones de los picos principales en el espectro general de XPS de la película delgada de ZnO y la concentración en porcentaje de los principales elementos.....	54
Tabla 6. Información de las posiciones de los picos principales en el espectro general de XPS de la película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al ₂ O ₃)..	55
Tabla 7. Información de las posiciones de los picos principales en el espectro general de XPS de la película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 3% calculada a 80nm. (485 ciclos de ZnO y 24 ciclos de Al ₂ O ₃).....	57
Tabla 8. Información de las posiciones de los picos principales en el espectro general de XPS de la película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al ₂ O ₃ al 5% calculada a 80nm. (475 ciclos de ZnO y 40 ciclos de Al ₂ O ₃).....	59

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la energía empleada actualmente en el mundo proviene de los combustibles fósiles. Estos combustibles se utilizan en el transporte, para generar electricidad, para calentar ambientes, para cocinar, etc. Sin embargo los combustibles fósiles son recursos limitados y no renovables y su uso conlleva efectos secundarios como son: la contaminación atmosférica, gases generadores del efecto invernadero, lluvia ácida y enfermedades respiratorias.

La investigación científica ha dedicado una gran parte de sus estudios en la búsqueda de nuevos materiales para la producción de energía eléctrica o para eficientar el consumo de ésta. Aquí es donde los materiales semiconductores juegan un papel muy importante.

En la búsqueda de nuevos materiales energéticos, recientemente se ha prestado gran atención a los óxidos conductores transparentes (TCOs) debido a su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, pantallas planas, celdas solares y recubrimientos anti-estáticas. Además que para aplicaciones fotovoltaicas, la reducción del costo de material y el costo de procesamiento son factores clave en los procesos de producción.

Es por eso que la investigación sobre los TCOs ha sido impulsada hacia alternativas al óxido de indio dopado con estaño (ITO), cuyo principal inconvenientes son el alto costo del indio y la pobre estabilidad en el plasma de hidrógeno. Entre los materiales más prometedores para TCOs se encuentra el óxido de zinc (ZnO) dopado con aluminio (Al) el cual cumple con los requisitos para poner en contacto las celdas solares de película delgada gracias a sus excelentes propiedades optoelectrónicas, su bajo costo y mayor resistencia a los plasmas ricos en hidrógeno [1].

En este trabajo de investigación se llevaron a cabo síntesis y caracterizaciones de películas delgadas de ZnO y Al_2O_3 por la técnica de Depósito por Capas Atómicas (ALD, por sus siglas en inglés). El ALD tiene algunas limitaciones, como reacción incompleta y lenta velocidad de depósito. Aún se están llevando a cabo investigaciones con la finalidad de comprender los procesos que se llevan a cabo en el método ALD y cómo mejorarlo. A partir de su invención, en la década de 1970 el depósito por capa atómica (ALD) anteriormente conocido también como capa atómica epitaxial (ALE, por sus siglas en inglés) ha estado experimentando un creciente interés en la comunidad científica. Originalmente, el ALD fue desarrollado por el Finlandés Tuomo Suntola para el llevar a cabo el depósito de películas delgadas de sulfuro de zinc policristalino y amorfo con la finalidad de aplicarlas en pantallas electroluminiscentes, pero debido a su gran versatilidad actualmente se ha ampliado el alcance de sus aplicaciones en el depósito de otros compuestos [2]. A principios de la década de 1980 este método de crecimiento fue considerado como una especie de curiosidad tecnológica y se aplicó a pocos

materiales como lo son los de Compuestos II-VI como CdTe, (Cd, Mn) TeZnS. La principal fuerza de desarrollo de la técnica fue la preparación de capas ultra delgadas de semiconductores con un espesor controlado a escala nanométrica. Para fines de la década de los 80's ALD estaba siendo utilizado en gran parte para hacer películas delgadas electroluminiscentes (TFEL) pantallas a base de sulfuro de zinc dopado con manganeso. Probablemente la más famosa aplicación del ALD fue en el campo de pantallas electroluminiscentes. Desde entonces la técnica ALD comenzó a atraer considerable atención como un método para la producción de películas delgadas de alta calidad. A finales de 1980 tales películas se convirtieron de gran importancia tanto científica para el crecimiento de estructuras de bajas dimensiones, así como también tecnológicamente en los circuitos integrados y dispositivos optoelectrónicos. A mediados de la década de los 90's una nueva clase de materiales compuestos de semiconductores III-V como GaAs y InAs, fueron crecidos con éxito por la técnica de ALD. En ese tiempo había alrededor de 100 publicaciones anuales sobre materiales crecidos por ALD y los compuestos III-V dominaron la lista de investigado de materiales. El número de publicaciones basadas en semiconductores películas crecidas por ALD aumentaron gradualmente cada año, llegando a casi 450 trabajos en el 2000 y superaban las 1300 en el 2010. [2]

Hay una gran cantidad de métodos que actualmente se puede utilizar para los depósitos de películas delgadas como el CVD, pulverización, MOCVD, PLE, MBE y muchos otros. Sin embargo, es difícil señalar incluso uno, aparte del ALD, que sea capaz de combinar el control del espesor a escala nanométrica y la eficacia necesaria para el procesamiento industrial. De hecho, a pesar de la baja tasa de crecimiento en la dirección vertical, el aumento de volumen durante los procesos ALD puede ser apreciable debido a un sustrato diámetro grande que en el procesamiento industrial puede superar incluso 1 m de tamaño. [3].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general.- Sintetizar satisfactoriamente películas delgadas de ZnO y nanolaminados estructurados de ZnO y Al_2O_3 por el método de Depósito por Capas Atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) y caracterizar dichas nanoestructuras por técnicas del estado del arte.

1.2.2 Objetivos particulares:

- Capacitación en el manejo de equipo ALD.
- Crecimiento y Depósitos de Películas Delgadas de ZnO usando el método de ALD.
- Crecimientos de nano-laminados de bi-capas de ZnO y Al_2O_3 .
- Caracterización Estructural, Óptica y electrónica de las Películas Delgadas de los materiales obtenidos.
- Adquirir los conocimientos necesarios para llevar a cabo el diseño, construcción y operación de un equipo ALD en las instalaciones de la Universidad de Sonora.

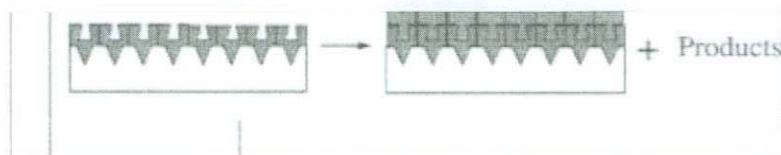


Figura 1. Representación esquemática de un ALD usando la auto-limitación química de superficie en una reacción de secuencia binaria AB.

Una diferencia fundamental entre ALD y otras técnicas de deposición se encuentra en el método en el que los reactivos están expuestos al sustrato. En ALD, los reactivos A y B se exponen individualmente a la superficie, lo que permite que ocurra un proceso secuencial de capas. Una excesiva abundancia de mecanismos de reacción puede existir para depositar películas deseadas; el único requisito para un mecanismo de reacción pueda ser viable para ALD es que los reactivos A y B deben aplicarse por separado para una reacción binaria. Entre los mecanismos de reacción más útiles o técnicas son el ALD térmico, ALD catalítico, y ALD de Eliminación Química.

La velocidad de adsorción se puede expresar como una función de la velocidad con la que las moléculas llegan a la superficie y la fracción de las moléculas que logran ser adsorbidas. Por lo tanto, la velocidad de adsorción por unidad de área de superficie se puede expresar como:

$$R_{abs} = S * F$$

Donde R es la velocidad de adsorción, S es la probabilidad de adherencia, y F es el flujo incidente molar.

Existen diferentes 2 tipos de sistemas ALD que cuentan con técnicas de trabajo diferentes el ALD Térmico y el ALD por Plasma o Mejorado con Radicales.

2.1.4 Deposito por Capas Atómicas Térmico. (TALD)

Como se ha mencionado anteriormente el ALD está estrechamente relacionada a la técnica de depósito por vapores químicos (CVD) que se basa en el uso de reacciones binarias como $A+B \rightarrow \text{Producto}$. Cuando el CVD usa reacciones binarias, los reactantes A y B están presentes al mismo tiempo y forman el producto (película) continuamente en el sustrato. En el ALD el sustrato es expuesto a los reactantes A y B individualmente y la película es formada en paso a paso y de manera muy digital. Una receta genérica de ALD es encontrar un proceso CVD basado en reacciones binarias y luego aplicarla a los reactantes A y B separadamente y secuencialmente ABAB... en una reacción secuencial binaria. Hay muchos ejemplos de ALD resultantes de procesos de reacciones binarias de la técnica CVD. Como por ejemplo para TiO_2 y ZnO están basado en las siguientes reacciones binarias de CVD y a sus entalpías de reacción correspondientes^[4].



$$\Delta H = -16 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = -70 \text{ kcal}$$

Estas reacciones ocurren espontáneamente a diversas temperaturas y se conocen como térmica, ya que se pueden realizar sin la ayuda de plasma o asistencia de radicales.

Un estudio de los procesos ALD desarrollados revela que la mayoría de los crecimientos por ALD térmicos son compuestos binarios basados en reactivos binarios de CVD. Los productos de ALD térmicos más comunes son óxidos metálicos binarios como Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , HfO_2 y Ta_2O_5 . Otros sistemas ALD térmicos comunes son Nitruros metálicos binarios como TiN , TaN y W_2N . Los productos de ALD térmicos también existen para los sulfuros tales como ZnS y CdS y fosfuros como GaP y InP .

Iniciar una reacción química entre los reactivos con el fin de modificar las propiedades de superficie existentes requiere la superación de una energía de activación inherente a cualquier reacción química. Por lo tanto, la aplicación de calor es una manera excelente de facilitar reacciones superficiales que permiten la formación de películas delgadas en forma escalonada. El ALD térmico puede utilizarse para depositar una amplia variedad de óxidos metálicos binarios tales como Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , HfO_2 , y Ta_2O_5 ;

La velocidad de reacción química y por lo tanto la velocidad de deposición en ALD es proporcional al flujo de los gases reactivos, convencionalmente descritos por la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v * \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{1}{Kn} * Q(f, f)$$

Dónde $f(x, v, t)$ es la función de distribución de densidad del gas que describe la densidad de probabilidad escalar de que una molécula está en la posición $x = (x_1, x_2)$ con una velocidad $v = (v_1, v_2)$ en el tiempo t .

2.1.5 Deposito por Capas Atómicas por Plasma o Mejorado con Radicales (PLALD).

También existe la necesidad de producir mediante ALD materiales de "solo un elemento" (single-element), como metales y semiconductores, estos pueden ser depositados usando una reacción secuencial binaria.

Las películas de "solo un elemento" de metales y semiconductores son muy difíciles de depositar usando el proceso del ALD Térmico. Afortunadamente, este tipo de materiales puede ser depositado usando el ALD por Plasma O Mejorado con Radicales.

Los radicales o otras especies de energéticos en el plasma ayudan a inducir reacciones que no son posibles usando solo energía térmica. La fuente de plasma puede ser usada para generar radicales de hidrogeno que reduce los precursores de metal o semiconductores. Los radicales de hidrógeno también se pueden producir usando un filamento caliente de tungsteno. Un esquema para la ALD de metal usando el metal reactivo y radical de hidrógeno se muestra en la Figura 2.

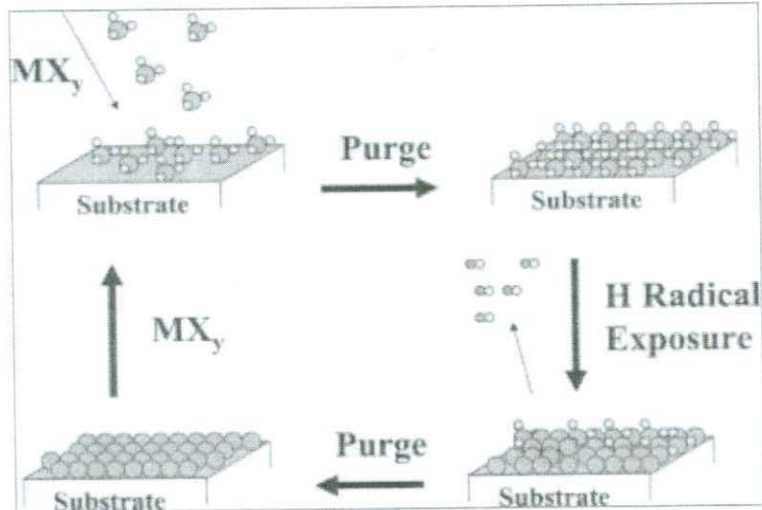


Figura 2 Diagrama esquemático de un ALD Mejorado con Radicales de Hidrogeno usando un reactante metálico y radicales de hidrogeno.

2.1.6 Tipos de reactores de ALD.

Existen diferentes tipos de reactores de ALD. Muchos diseños discutidos en las patentes originales de T. Suntola en 1977 y 1983. Uno de los primeros diseños de reactores ALD tenía que revolver el sustrato, se mantenía girando durante la entrada y salida del flujo de los reactantes A y B. Otro de los diseños estaba basado en el flujo de gas a través de la pared caliente de reactores de tubos CVD. Existen dos tipos de limitantes de reactores ALD que se pueden definir por el bombeo y el uso de un gas portador. En un límite son reactores ALD donde los reactivos están expuestos sin usar un gas acarreador y a veces con bombeo. Después de las exposiciones, se retiran los reactivos abriendo por completo a la bomba y la evacuación del reactor a esto se le llama tiempo de residencia. Debido a los largos tiempos de residencia en el reactor, estas exposiciones pueden utilizar reactivos de manera muy eficiente. Sin embargo, los tiempos de evacuación para estos reactores ALD puede ser lenta en ausencia de un gas de purga. A bajas presiones en el flujo molecular, la caminata al azar de moléculas que colisionan sólo con las paredes del reactor conduce a tiempos de bombeo largos.

Otros reactores ALD donde los reactivos están expuestos con un gas portador que fluye a través del reactor. El gas portador tiene un flujo viscoso y fluye

continuamente a la bomba. Si los reactivos tienen suficiente presión de vapor, pueden ser dosificados en la corriente del gas portador. Alternativamente, el gas portador puede fluir en el espacio de un reactivo sólido o líquido o a través del reactivo líquido si el reactivo tiene una presión de vapor más baja. El gas portador arrastra los reactivos y productos y define un corto tiempo de residencia en el reactor. La ventaja de los reactores de flujo viscoso se caracteriza por sus tiempos de ciclo mucho más corto de en relación con los reactores ALD que emplean sin gas portador durante la exposición reactivo y las purgas

La mayoría de los reactores ALD operan con un gas portador inerte. La presión óptima para los reactores de flujo viscoso es de alrededor de aproximadamente de 1 Torr y 0°C. Esta presión óptima es una compensación entre interdifusión gas y arrastre. Por ejemplo, el coeficiente de interdifusión de O₂ en N₂ es $D_{12} = 132 \text{ cm}^2/\text{s}$ a 1 Torr y 0 ° C. Este coeficiente de interdifusión es determinado sabiendo que $D_{12} = 0.174 \text{ cm}^2/\text{s}$ en 1 atm y 0°C y que la difusión del gas es inversamente proporcional a presión, $D \sim 1/P$. El cuadrado del desplazamiento, x^2 , resultando de la difusión de gas es $x^2 = 6Dt$, donde t es el tiempo. Por lo tanto, significa que el desplazamiento de O₂ en los gases N₂ a 1 Torr y 0°C es $x = 28 \text{ cm}$ en 1s. Este medible desplazamiento indica que la difusión de los reactivos en el gas N₂ a 1 Torr es suficiente para la eliminación de reactivos y productos en el reactor en un tiempo razonable.

La presión de 1 Torr también es lo suficientemente alto para el N₂ a ser un gas acarreador efectivo. El recorrido libre medio λ , entre las moléculas de N₂ a temperatura ambiente es $\lambda \sim 5 \times 10^{-3} \text{ cm}/P$, donde la presión esta en unidades Torr. Esta aproximación revela que el camino libre medio de N₂ a 1 Torr se $\lambda \sim 50 \text{ } \mu\text{m}$. Este pequeño recorrido libre medio indica que el gas N₂ está en flujo viscoso a 1 Torr y arrastrará con eficiencia a los reactivos. La media de desplazamientos puede ser demasiado pequeña para la purga eficaz a partir de presiones superiores a 1 Torr. El arrastre será menos eficaz en presiones inferiores a 1 Torr cuando el gas tenga caminos libres que estén más largos. Las presiones del gas acarreador inerte serán aproximadamente de 1 Torr con un arreglo entre estos dos factores.

2.1.7 ALD de bajas temperaturas.

La habilidad de trabajar a bajas temperaturas del ALD es importante para mantener un estimado térmico bajo para prevenir la interdifusión de los materiales. Este problema es particularmente severo para dispositivos nanoestructurados. También se necesita un ALD de bajas temperaturas para sustratos térmicamente frágiles como muestras biológicas o polímeros. Afortunadamente, muchos

sistemas ALD trabajan a pueden trabajar a bajas temperaturas porque es favorable termoquímicamente para ellos.

2.1.8 Aleaciones y nanolaminados por ALD.

Los nanolaminados y las aleaciones tienen muchas aplicaciones en la fabricación de dispositivos semiconductores y en la ingeniería de nanoestructuras. Los nanolaminados y aleaciones por ALD son construidos por medio de capas encimadas una sobre la otra de los materiales que se desean crecer y con el espesor de cada material que se requiera. Como se muestra en la figura 3.

Los nanolaminados también pueden ser fabricados y mostrar nuevas propiedades físicas porque el espesor de la capa es menor o igual que la longitud de escala que define las propiedades físicas. Por ejemplo, películas extremadamente duras pueden estar construidas donde el espesor de la capa es menor que la longitud de dislocación del plano de deslizamiento. Los revestimientos de la barrera térmica pueden ser fabricados cuando el grosor de la capa sea menor al recorrido medio del fonón libre en el material.

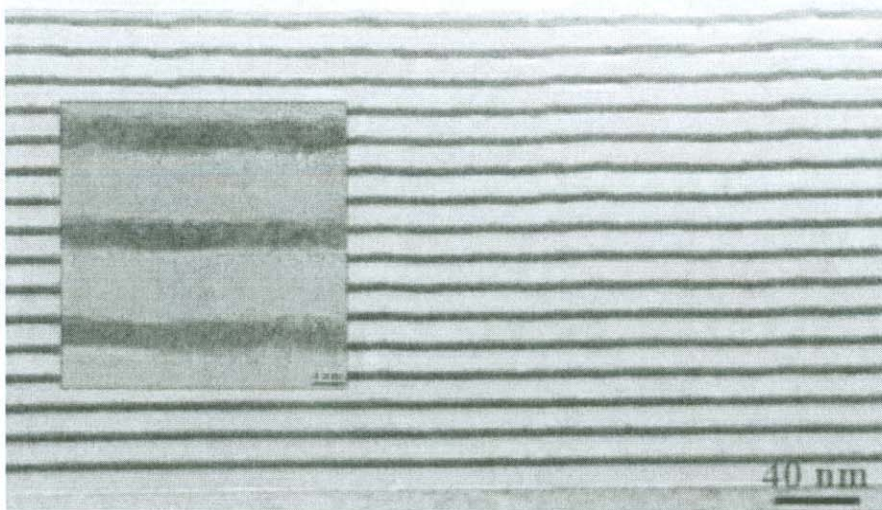


Figura 3. Imagen de TEM de una película multicapa (16-bicapas) de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ crecida por ALD con una ventana de alta resolución de la misma película.

El preciso control que tiene el ALD sobre reacciones individuales en la superficie durante el depósito también permite la fabricación de aleaciones y materiales de grado. Por ejemplo, si la temperatura para las reacciones del ALD son similares para los dos sistemas formando una aleación, entonces la aleación puede ser crecida alternando de atrás hacia adelante entre los ciclos de el primer material y los ciclos del segundo material. La composición de la aleación puede ser controlada por el número relativo de ciclos de ALD para cada material. El número relativo de ciclos de ALD para cada material puede también cambiar progresivamente el grado de fabricación del material.

2.1.9 Comportamiento no ideal y Ventana ALD.

Algunos sistemas ALD no están auto-limitados porque los materiales de la superficie pueden descomponerse y permitir la adsorción adicional. Esta descomposición puede ocurrir incluso con el mínimo de temperatura requerida para las reacciones de la superficie. Otros sistemas de ALD pueden estar basados en reacciones superficiales que nunca llegan a completarse. Estas reacciones pueden proceder a un porcentaje de la terminación del crecimiento y luego se detiene. Estas reacciones se mostrarán crecimiento auto-limitado pero con grandes cantidades de impurezas restantes en las películas.

El rango de temperatura de proceso para ALD también es llamado "ventana ALD" es la región de la conducta casi ideal entre las regiones no ideales, como se muestra en la figura 4. A bajas temperaturas, los reactantes pueden condensar en la superficie o las reacciones de la superficie pueden no tener la suficiente energía térmica para completar el depósito. A alta temperatura, los materiales de la superficie pueden descomponerse y permitir adsorción adicional de los reactantes. Este comportamiento es similar al del CVD por descomposición unimolecular. Los materiales de la superficie necesarios para el ALD pueden también ser desorbidos de la superficie a altas temperaturas y no estar disponibles para las reacciones adicionales de superficie. Esta desorción puede llegar a disminuir el crecimiento por ciclo a más altas temperaturas.

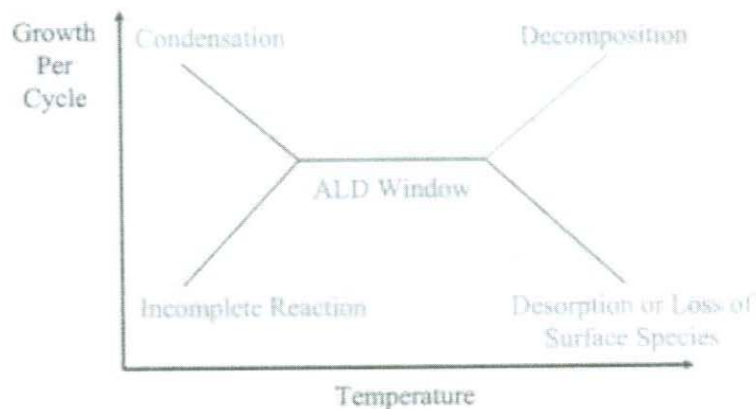


Figura 4. Esquema de un posible comportamiento del ALD en crecimiento por ciclo contra temperatura.

2.1.10 Nucleación en ALD.

La nucleación en ALD es extremadamente importante para películas ultra-delgadas continuas y libres de orificios. Si los precursores no reaccionan eficazmente con el sustrato inicial, a continuación, no puede decirse que la película está nucleada en absoluto o puede que esté nucleada sólo en determinados sitios de defecto de el sustrato inicial. Esta falta de nucleación uniforme puede producir un crecimiento de islas y puede ser descrito por un mecanismo de crecimiento Volmer-Weber. Después de varios ciclos, las islas pueden crecer juntas y formar una película continua. Sin embargo, en el régimen de películas ultra-delgadas, las películas ALD son ásperas y no conforme al sustrato inicial.

2.2 Técnicas de caracterización.

2.2.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Descripción de la técnica.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X , (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), es uno de los métodos de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.

El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.

Interacción de la radiación X sobre la materia.

Para conocer la técnica XPS se ha de comprender el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir:

- a) que pueda atravesarlo sin interacción alguna
- b) que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía.
- c) que el fotón interaccione con electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo.

El proceso del inciso *b* es conocido como el efecto *Compton scattering* y puede ser importante en procesos de alta energía, mientras que el proceso del inciso *c* resulta ser básico para la técnica XPS. Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando aumentamos gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación)^[6].

Se dice que la técnica XPS es sensible a la superficie. Esto se debe a que los electrones poseen menos habilidad para atravesar sólidos que los rayos X. Así, una radiación X de 1 KeV puede penetrar más de 1000 nm en un sólido, mientras que electrones de esta energía sólo penetran unos 10 nm. Por tanto los electrones que son emitidos por los rayos X que han penetrado más allá de las primeras capas de la superficie, no pueden escapar de la muestra y alcanzar el detector.

La energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, si se utiliza fotones de energía muy superior a la umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite. El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10^{-16} s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$EB = hv - KE$$

donde **EB** es la energía de enlace del electrón en el átomo, **hv** es la energía de la fuente de rayos X, y **KE** es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. Como se muestra en la figura 5.

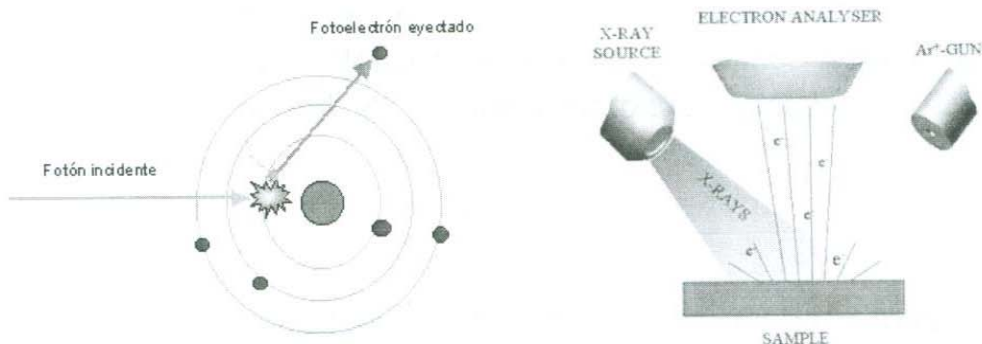


Figura 5. El fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico (Izquierda). Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones. (Derecha).

Un electrón cargado negativamente se unirá al átomo por atracción con su núcleo positivo. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su enlace. La energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número de neutrones pero igual carga nuclear, por tanto no varía la energía de enlace.

Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía de enlace medible. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos.

Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada *función de trabajo*.

Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de **electrones Auger**. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

Energía de enlace y ajuste químico.

La energía de enlace de un fotoelectrón emitido es simplemente la diferencia de energía entre el electrón $n - 1$ del estado final y el electrón n del estado inicial de energía:

$$E_B = E_F(n - 1) - E_i(n)$$

Si durante el proceso de fotoemisión no ocurre un reordenamiento de electrones en el átomo o molécula, entonces la energía de enlace será la igual al valor negativo de la energía orbital, $-\varepsilon_k$, para el electrón fotoemitido:

$$E_B \approx -\varepsilon_k$$

Pero durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra no han de permanecer imperturbables, sino que pueden responder a la creación del hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la energía del átomo ionizado. La reducción de energía que se produce de esta manera se conoce como energía de relajación, y ocurre tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica). De este modo la energía de enlace queda definida:

$$E_B = -\varepsilon_k - E_r(k)$$

El estado inicial de energía es el estado fundamental de energía del átomo antes de ser sometido a un proceso de fotoemisión. El cambio de energía de enlace es lo que se conoce como **ajuste químico**, y en principio este ajuste químico será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento.

Los efectos de relajación (atómica y extra-atómica) pueden tener una significativa importancia en la energía de enlace medida. En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de E_B . La mayoría de las componentes de la relajación atómica derivan del reordenamiento de los electrones de las capas más externas, los cuales poseen una E_B menor que el fotoelectrón emitido. Los electrones más internos y con E_B mayor que la del electrón fotoemitido, realizan una pequeña contribución a la energía de relajación atómica y se puede considerar despreciable. La contribución de la relajación extra-atómica depende del material que se está examinando. La magnitud de reducción de la E_B por relajación extra-atómica es superior en muestras metálicas que en sólidos iónicos.

Energía de enlace de referencia.

Dado que la E_B se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso, por lo que se requiere que el espectrómetro XPS sea calibrado y referenciado. Se utilizan metales conductores que son colocados en contacto con el espectrómetro, uniéndose ambos, muestra e instrumento, a una toma de tierra. Esta operación coloca el nivel de Fermi (E_f), el

Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0 – 30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más externos). Como regla general, un espectro XPS se estudia realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio, corroborando toda la información que sea obtenida y procurando que no existan contradicciones.

nivel más alto de energía ocupado, de ambos al mismo nivel de energía. La suma de la energía cinética y la de enlace no es igual a la energía de la radiación X. La diferencia es la función de trabajo del espectrómetro, Φ_{sp} . La función de trabajo se relaciona con el nivel de Fermi y el nivel al vacío (E_{vac}) en la forma:

$$\Phi = E_f - E_{vac}$$

La función de trabajo es la energía mínima requerida para impulsar un electrón hacia el más alto nivel ocupado en el vacío. De este modo EB queda:

$$E_B^f = h\nu - KE - \Phi_{sp}$$

Se necesita medir la energía cinética y conocer la función de trabajo del espectrómetro, siendo E_B^f la energía de enlace referenciada al nivel de Fermi.

Características de los espectros de XPS.

Para realizar el análisis de un espectro de XPS se requiere conocer las características del mismo. En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV.

En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace. El eje vertical representa la intensidad o cuentas medidas. Existe un aumento del ruido de fondo cuando se incrementa la energía de enlace. Esto es debido a que después de cada fenómeno de fotoemisión, existe una señal acumulativa de ruido de fondo asociada con fotoelectrones que han perdido energía debido a colisiones inelásticas en el sólido, pero que todavía tienen energía suficiente para escapar. Sobre el ruido de fondo de este espectro se observan: picos de fotoemisión asociados con sucesos de fotoionización en niveles electrónicos del átomo, y picos correspondientes a rayos-X inducidos por emisión de electrones Auger. Las emisiones Auger también se suelen encontrar tabuladas. Además se pueden distinguir de las líneas de fotoemisión cambiando la fuente de rayos X, ya que la energía cinética de las líneas Auger es la misma, mientras que las líneas de fotoemisión varían con la energía de la radiación X.

Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0 – 30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más externos). Como regla general, un espectro XPS se estudia realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio, corroborando toda la información que sea obtenida y procurando que no existan contradicciones.

Los registros XPS aportan gran información tanto en el análisis de sistemas orgánicos como inorgánicos. En estos últimos suelen aparecer más características sobresalientes en los espectros, como es la aparición de dobletes spin-orbital, desdoblamiento multipletes y pérdidas plasmón.

Los análisis cuantitativos se realizan mediante estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Introduciendo los apropiados factores de corrección se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente (siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He). Para estos cálculos se utiliza la ecuación:

$$I_{ij} = KT(KE) L_{ij}(\gamma) \sigma_{ij} \int n_i(z) e^{-z/\lambda(KE) \cos\theta} dz$$

Donde:

- I_{ij} es el área del pico j para el elemento i .
- K es una constante instrumental que contiene magnitudes como el flujo de rayos X, el área de muestra irradiada, y el ángulo sólido de fotoelectrones aceptado por el analizador.
- $T(KE)$ es la función de transmisión del analizador, que incluye la eficiencia de captación de las lentes, y la energía de analizador y eficiencia del detector.
- $L_{ij}(\gamma)$ representa el factor de asimetría angular para un orbital j de un elemento i . Tiene en cuenta el tipo de orbital desde el cual un electrón es emitido, y el ángulo existente entre la radiación X incidente y los electrones fotoemitidos.
- σ_{ij} , es la sección transversal de fotoionización, e indica la probabilidad en que la radiación X creará un fotoelectrón a partir de un orbital j de un elemento i .
- $n_i(z)$ indica la concentración de un elemento i a una distancia z por debajo de la superficie.
- $\lambda(KE)$ es la longitud promedio de camino libre inelástico.
- θ es el ángulo que forman los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie.

Para evaluar la validez de la ecuación de cuantificación se ha de trabajar con muestras estándar, las cuales se caracterizan por tener una composición conocida, ser homogéneas a diferente profundidad de capas, ser relativamente estables y estar libres de contaminantes.

Instrumentación.

Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos.

La parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:

- Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa
- Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 10^{-6} torr. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas.

La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un porta muestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo.

La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, y impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en

el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

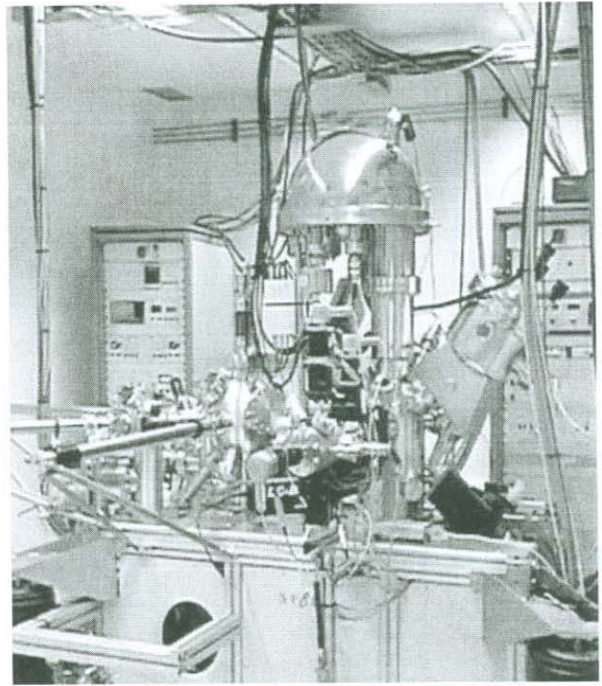
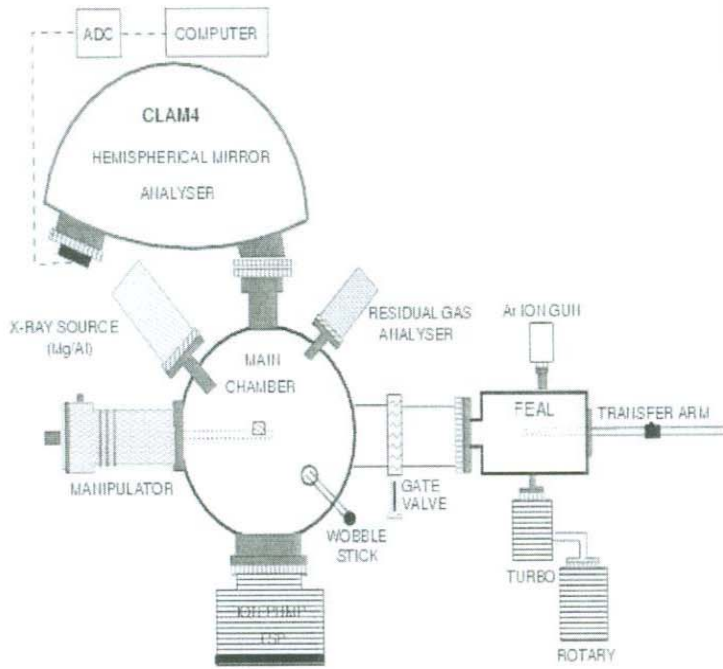


Figura 6. Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS.

2.2.2 Elipsometría Espectroscópica (ES).

INTRODUCCIÓN.

Es una técnica no destructiva de caracterización óptica para el análisis tanto de interfaces como capas, y para el estudio de las propiedades ópticas de materiales en volumen. Se basa en la transformación del estado de polarización de la luz de reflexión en la muestra plana y pulida, y proporciona información de la misma a partir de la diferencia entre los estados de polarización correspondientes a antes y después de la reflexión. Así, el elipsómetro en que un haz de luz monocromático es polarizado a un estado conocido, interacciona con la muestra que se quiere estudiar, y se analiza su estado de polarización de salida^[7].

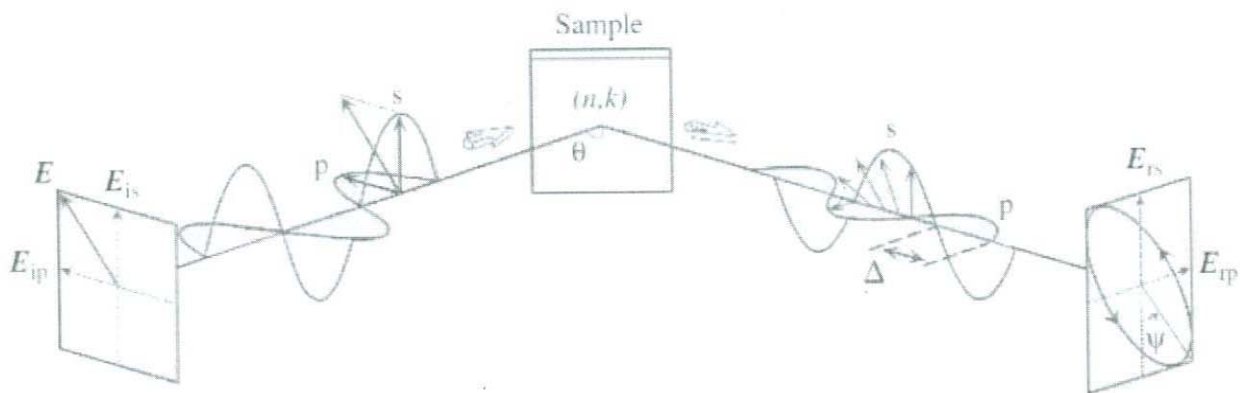


Figura 7. Funcionamiento general de un elipsómetro^[7]

formalismo teórico que relaciona la medida de este cambio de polarización con las propiedades ópticas del material estudiado fue establecido por Drude hace más de un siglo, pero hasta 1969 Cahan y Spanier presentaron el primer elipsómetro de analizador rotativo automático.

es una herramienta poderosa para el análisis tanto in situ como ex situ.

Ventajas:

- Alta sensibilidad a la superficie (en el rango de la monocapa).
- Se determina independientemente dos parámetros (Δ, Ψ), y en consecuencia, las partes real e imaginarias de la función dieléctrica compleja ϵ efectiva para cada energía, sin necesidad de análisis Kramers-Kronig
- Elevada precisión condicionada a una calibración cuidadosa.

- Permite el análisis cuantitativo de los datos mediante la utilización de un modelo de multicapas que proporciona el espesor y la composición de las capas sucesivas.
- Puede aplicarse indistintamente a capas sobre sustratos absorbentes o transparentes.
- No requiere aplicarse en vacío, pudiéndose utilizar en ambientes adversos como son los plasmas, atmósferas reactivas incluso a alta temperatura o alta presión, y a través de gases y de líquidos.
- No requiere medidas de intensidad absoluta, por lo que es relativamente insensible a las fluctuaciones de la fuente, derivas de los componentes electrónicos, o rugosidad macroscópica que causa pérdidas de la luz de la radiación incidente por dispersión fuera del campo del instrumento.

Polarización de ondas planas.

En un punto determinado la onda del campo eléctrico puede tener dos componentes vectoriales perpendiculares (transversales) a la dirección de propagación. Las dos componentes vectoriales transversales varían su amplitud con el tiempo, y la suma de ambas va trazando una figura geométrica. Si dicha figura es una recta, la polarización se denomina lineal; si es un círculo, la polarización es circular; y si es una elipse, la polarización es elíptica.

Si la onda electromagnética es una onda armónica simple, como en el caso de una luz monocromática, en que la amplitud del vector de campo eléctrico varía de manera sinusoidal, los dos componentes tienen exactamente la misma frecuencia. Sin embargo, estos componentes tienen otras dos características de definición que pueden ser diferentes. Primero, los dos componentes pueden no tener la misma amplitud. Segundo, los dos componentes pueden no tener la misma fase, es decir, pueden no alcanzar sus máximos y mínimos al mismo tiempo.

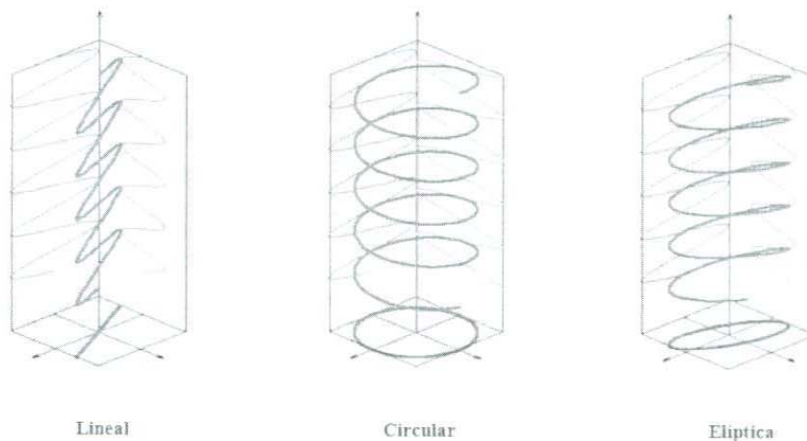


Figura 8. Tipos de polarizaciones electromagnéticas.

Como se observa en la figura 8, en la izquierda, la polarización es lineal y la oscilación del plano perpendicular a la dirección de propagación se produce a lo largo de una línea recta. Se puede representar cada oscilación descomponiéndola en dos ejes X e Y. La polarización lineal se produce cuando ambas componentes están en fase (con un ángulo de desfase nulo, cuando ambas componentes alcanzan sus máximos y mínimos simultáneamente) o en contrafase (con un ángulo de desfase de 180° , cuando cada una de las componentes alcanza sus máximos a la vez que la otra alcanza sus mínimos). La relación entre las amplitudes de ambas componentes determina la dirección de la oscilación, que es la dirección de la polarización lineal.

En la figura central, las dos componentes ortogonales tienen exactamente la misma amplitud y están desfasadas exactamente 90° . En este caso, una componente se anula cuando la otra componente alcanza su amplitud máxima o mínima. Existen dos relaciones posibles que satisfacen esta exigencia, de forma que la componente x puede estar 90° adelantada o retrasada respecto a la componente Y. El sentido (horario o antihorario) en el que gira el campo eléctrico depende de cuál de estas dos relaciones se dé. En este caso especial, la trayectoria trazada en el plano por la punta del vector de campo eléctrico tiene la forma de una circunferencia, por lo que en este caso se habla de polarización circular.

En la tercera figura, se representa la polarización elíptica. Este tipo de polarización corresponde a cualquier otro caso diferente a los anteriores, es decir, las dos componentes tienen distintas amplitudes y el ángulo de desfase entre ellas es diferente a 0° y a 180° (no están en fase ni en contrafase).

Principios de elipsometría de reflexión.

Estado de la polarización.

El campo eléctrico, E, de una onda plana puede descomponerse en la suma de dos componentes perpendiculares a la dirección de propagación. En el caso de que exista una desfase entre estas dos componentes, el vector suma (E) describe, en el caso más general, una elipse y hablaremos de polarización elíptica. Los casos límites de una onda polarizada elípticamente aparecen cuando el desfase es nulo (polarización lineal) y cuando el desfase entre dos ondas de igual amplitud $\pi/2$ (polarización circular).

En elipsometría de reflexión, una onda polarizada plana sufre una reflexión en la superficie de separación entre dos medios.

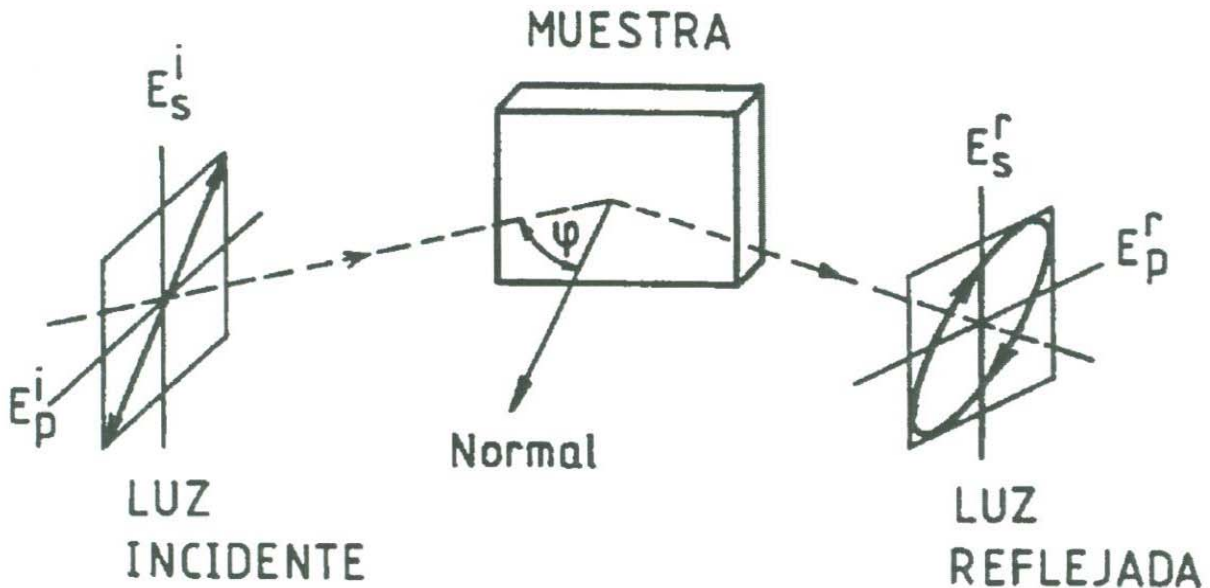


Figura 9. Reflexión de una onda plana en la superficie entre dos medios. Los componentes p y s corresponden a las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente [8].

Los coeficientes de reflexión complejos (r_p y r_s) de las componentes del campo eléctrico en las direcciones paralela y perpendicular al plano de incidencia son:

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i}$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i}$$

Donde E^i y E^r son las amplitudes de los campos incidentes y reflejado, respectivamente y los subíndices p y s indican los componentes de los campos en los planos paralelo y perpendicular al de incidencia.

Cuando los medios son semiinfinitos, homogéneos, isótropos y no magnéticos, los coeficientes de reflexión (r_p y r_s) se relacionan, por medio de las ecuaciones de Fresnel, con los índices de refracción complejos de los dos medios, \tilde{n}_0 y \tilde{n}_1 :

$$r_p = \frac{\tilde{n}_0 \cos \varphi_1 - \tilde{n}_1 \cos \varphi_0}{\tilde{n}_0 \cos \varphi_1 + \tilde{n}_1 \cos \varphi_0}$$

$$r_s = \frac{\tilde{n}_0 \cos \varphi_0 - \tilde{n}_1 \cos \varphi_1}{\tilde{n}_0 \cos \varphi_0 + \tilde{n}_1 \cos \varphi_1}$$

Donde φ_0 y φ_1 son los ángulos de incidencia y refracción.

Se observa en estas expresiones que las componentes s y p de los campos eléctricos son reflejadas de modo distinto, lo que conduce a cambios en el estado de polarización de un haz de luz tras una reflexión.

Ángulos Elipsométricos.

La reflexión de la luz en la muestra viene descrita por el coeficiente de reflexión complejo, ρ que se define como el cociente entre los coeficientes de reflexión (r_p y r_s):

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}$$

O también, en función de los ángulos elipsométricos (Ψ y Δ) según la relación:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Donde Δ es la diferencia de fase entre los coeficientes, (r_p y r_s) y Ψ es el arcotangente

De la relación de amplitudes entre los campos eléctricos reflejado e incidente.

$$\Delta = (\beta_p - \beta_s)_r - (\beta_p - \beta_s)_i$$

$$\Psi = \tan^{-1} \frac{|E_p^r| |E_s^i|}{|E_s^r| |E_p^i|}$$

Siendo β_p y β_s las fases de los campos en las direcciones p y s de las ondas incidente y reflejada. El campo de existencia de los ángulos elipsométricos abarca entre 0 y $\pi/2$ para Ψ y entre 0 y 2π para Δ . La medida de estos ángulos permite obtener los parámetros ópticos del material en el que se produce la reflexión.

Elipsometría espectroscópica y elipsometría cinética.

El análisis elipsométrico de películas delgadas se divide en dos procesos para medir las propiedades del material. Uno de ellos se lleva a cabo en forma simultánea con el crecimiento de la película utilizando una longitud de onda específica, a este proceso se le conoce con el nombre de elipsometría cinética o en tiempo real. El otro proceso se lleva a cabo después de haber depositado la

película, consiste en efectuar las mediciones elipsométricas en un rango específico de longitudes de onda, a este proceso se le conoce como elipsometría espectroscópica.

La elipsometría en tiempo real en una o más longitudes de onda discretas se ha utilizado con éxito como un método efectivo para monitorear los depósitos de películas delgadas. La información sobre la evolución temporal de las propiedades ópticas y el espesor de las películas en longitudes de onda discretas, son inferidos por los datos recogidos por un elipsómetro de fase modulada. Este tipo de elipsómetro es conveniente por que puede seguir el curso del depósito en un rango de milisegundos.

Tipos de elipsómetros

Se pueden clasificar básicamente en dos grupos, según el tipo de señal que utilizan para determinar el estado de polarización del haz reflejado: Elipsómetros de anulación y elipsómetros fotométricos, aunque también existen elipsómetros interferométricos.

Los elipsómetros de anulación utilizan un polarizador y un compensador o una lámina cuarto de onda para producir un desfase opuesto al introducido por la reflexión en la muestra. Este desplazamiento se consigue variando el azimut del polarizador respecto al del compensador. Así la luz reflejada por la muestra es linealmente polarizada y puede ser extinguida por completo ajustando el azimut del analizador.

Los elipsómetros fotométricos se dividen en dos grupos: de elementos rotativos y de modulación de fase. En el primero de ellos la señal se consigue mediante la rotación de un polarizador, son los elipsómetro de analizador rotativo (RAE), de polarizador rotativo (RPE), o incluso de compensador rotativo (RCE). Los ángulos elipsométricos se obtienen a partir de la relación ac/dc de la señal detectada. Estos elipsómetros pueden ser utilizados para estudios in situ con la eliminación de la velocidad de giro del elemento rotativo que suelen ser decenas de Hz. En el segundo grupo. Los dos polarizadores son fijos y la modulación de fase se consigue con un modelador fotoelástico que está constituido por un elemento piezoeléctrico que excita el material fotoelástico produciendo una desfase sinusoidal entre los componentes normales del campo eléctrico. La principal ventaja de este tipo de elipsómetros es su extraordinaria rapidez ya que producen una modulación de alta frecuencia ($\omega = 30-100\text{kHz}$), superior a las correspondientes a los ruidos experimentales como pueden ser las vibraciones mecánicas.

Esquema del elipsómetro RAE

El elipsómetro espectroscópico de analizador rotativo (RAE) y ángulo de incidencia múltiple (MAI) consta de dos partes: el sistema óptico y el sistema de adquisición de datos. Ambos sistemas están totalmente automatizados y son controlados por un ordenador y un adaptador IBM.

en la figura se muestra un esquema del sistema óptico del RAE con configuración PSA(Polarizador-Muestra-Analizador), con el azimut del polarizador a 45 grados del plano de incidencia. Se compone de dos bancos ópticos o brazos del elipsómetro, uno para el haz incidente y el otro para el haz reflejado. En el primero está la fuente, el monocromador con los filtros y un obturador, un lente de focalización y el polarizador. El segundo brazo, que puede pivotar sobre la base del portamuestras para variar el ángulo de incidencia, soporta un diafragma, el analizador y una lente de focalización sobre la fibra óptica que está unida al detector de señal. Este sistema permite que los brazos del elipsómetro puedan colocarse de modo que el ángulo de incidencia pueda variar desde 50 hasta 90 grados, para en caso de utilizar el modo de transmisión.

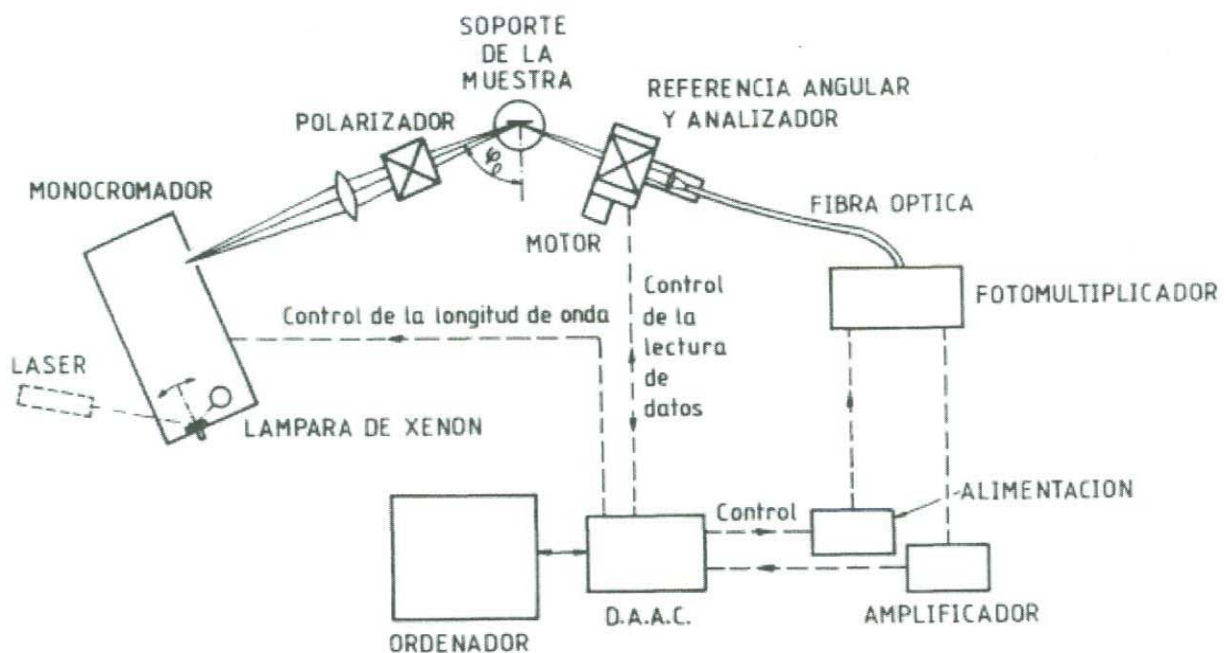


Figura 10. Diagrama esquemático de un elipsómetro espectroscópico^[8].

Descripción de los componentes del sistema óptico.

Fuente.

La fuente de luz utilizada es un lámpara de descarga de Xenón (OSRAM XBO 75W/2) de alta presión. La radiación que presenta consiste en la superposición de líneas espectrales muy intensas sobre un espectro continuo, proporcionando una radiación prácticamente continua desde el ultravioleta cercano, el visible y hasta el IR.

Monocromador.

La dispersión de la radiación luminosa se realiza con un monocromador de red de difracción con un rango espectral de 190-800 nm. Este monocromador presenta una resolución espectral de 1 nm. El giro de la red de difracción se realiza con un motor controlado por el ordenador. Tras la fuente se sitúan 7 filtros de orden y un filtro de UV (UG1) que tiene por función eliminar la luz parásita que consiste en rayos de luz que han sido dispersados del haz al pasar a través del monocromador, pero que han alcanzado la rendija de salida con valores no seleccionados de longitud de onda. El monocromador utilizado presenta un valor inferior al 0.1 % de luz parásita a 220 nm. El haz de luz a la salida presenta una abertura muy pequeña, inferior a 1 °, que lo hace especialmente adecuado para ser aplicado en elipsometría.

Polarizadores.

Los dos prismas polarizadores utilizados como polarizador y como analizador son polarizadores Glazebrook de calcita tipo Glan-Thompson con una relación de extinción de 10^{-5} s y de calidad láser. Los polarizadores de este material no presentan actividad óptica, contrariamente a los de cuarzo. El frente de absorción se sitúa en 220 nm. Estos dos polarizadores están montados sobre sendos bloques que permiten ajustar su posición durante la operación de alineamiento del elipsómetro. Así mismo, permiten los movimientos oportunos durante el proceso de medida.

Detector de la luz reflejada.

El elemento detector de la intensidad de la luz, reflejada por la muestra, después de su paso por el analizador es un fotomultiplicador. Está situado tras una fibra óptica de cuarzo que despolariza la luz que proviene del analizador, con lo que se eliminan los efectos debidos a la sensibilidad del fotomultiplicador a la luz polarizada reduciendo, además, la posibilidad de que cualquier haz residual de luz que pudiera pasar a través del analizador llegara al detector. La señal eléctrica del fotomultiplicador es amplificada dentro del margen de 0 a 10 V y es enviada al conversor analógico-digital del ordenador.

El control de la ganancia del fotomultiplicador se realiza a través del ordenador que comanda la fuente de alimentación de alta tensión (0-2000 V) del fotomultiplicador. Este control se realiza a través de la lectura de la componente continua de la señal del fotomultiplicador, la cual se gradúa automáticamente antes de cada medida para que el fotomultiplicador trabaje siempre en la zona lineal de conversión de energía luminosa a señal eléctrica.

Soporte de las muestras

El soporte de las muestras está montado sobre dos mesillas, una de ellas giratoria con una precisión de 1 pulgada y otra de traslación con una precisión de 20 μm . Todo ello está montado sobre un bloque cilíndrico macizo con un dispositivo de ajuste del plano de la muestra con el plano de reflexión del sistema óptico.

Láser de referencia

Un láser de He-Ne se utiliza como haz de referencia. El haz de este láser realiza dos funciones: por una parte, realiza el recorrido por todo el sistema señalando la posición del eje óptico del elipsómetro, guiando al haz de luz proveniente de la lámpara de Xenón, por otro lado, y mediante un sistema de espejos, se utiliza para verificar la correcta posición del plano de reflexión de la muestra, para lo cual se ha dispuesto un punto de referencia para el haz reflejado del láser.

Lentes

Se utilizan dos lentes, $\phi=20$ mm, de sílice fundida para focalizar la imagen de la fuente sobre la muestra y sobre la entrada de la fibra óptica.

2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

Descripción de la técnica.

La difracción de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.^[9] Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por

medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado.

Max von Laue realizó los primeros experimentos de cristalografía de rayos X en 1912. Von Laue, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg desarrollaron inicialmente la teoría de difracción de cristales, tarea a la que pronto se sumaron otros científicos. A lo largo del siglo XX tuvieron lugar varios avances teóricos y técnicos, como la aparición de los superordenadores y el uso de sincrotrones para la producción de rayos X, que incrementaron la capacidad del método para determinar las propiedades estructurales de todo tipo de moléculas: sales, materiales inorgánicos complejos, proteínas y hasta componentes celulares como los ribosomas. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos: para las aplicaciones que requieren solo una caracterización precisa de los parámetros de la red cristalina, puede ser suficiente la difracción de rayos X por polvo; para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es preferible trabajar con monocristales.

Dada la relación existente entre la estructura tridimensional de las moléculas y sus propiedades químicas y físicas, la cristalografía ha contribuido al avance en varias disciplinas científicas como la química, la biología molecular, la geología, la física aplicada y la ciencia de materiales. La amplia disponibilidad de tubos de rayos X, complementada con el desarrollo de fuentes de rayos X de alta intensidad ha aumentado significativamente su impacto en estos campos de investigación así como en áreas con aplicaciones industriales, como el desarrollo de fármacos y la mineralogía aplicada. La mayor limitación de este método es la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases. En algunos casos, los rayos X pueden romper los enlaces químicos que mantienen la integridad estructural, lo que resulta en un modelo distorsionado de la molécula estudiada. Este problema afecta especialmente a los materiales de interés biológico.

Aspectos Físicos.

Los cristales están formados por una repetición periódica de moléculas en tres dimensiones. El cristal se puede representar matemáticamente como una red tridimensional, llamada red de Bravais, en la que todas las intersecciones, o nodos, son idénticas.^[10] El paralelepípedo definido por las líneas entre distintos nodos de la red se conoce como la celda unidad; aunque para una red dada sea posible designar múltiples celdas unidad que cumplan esta definición, por

Convención se escoge habitualmente la de menor volumen que refleje la simetría del cristal. La celda unidad se define por la longitud de sus lados a , b y c en la dirección de los tres ejes espaciales y los ángulos α , β y γ que los ejes de la red forman entre sí. Las coordenadas de cualquier punto de la red cristalina se pueden expresar como una combinación lineal de los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} .

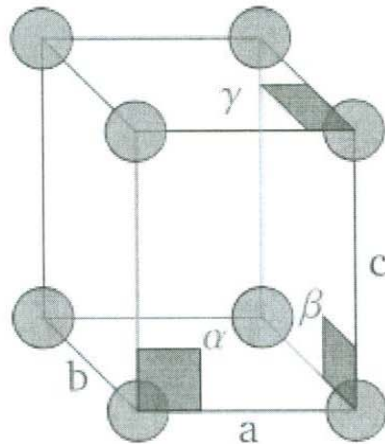


Figura 11. Celda unidad con sus coordenadas y direcciones de los ejes de la red.

La posición de un átomo en la celda unidad se expresa como coordenadas fraccionarias de \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} de la siguiente forma:

$$\mathbf{R} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

Con las coordenadas (x, y, z) comprendidas entre 0 y 1.^[14]

El objetivo de los experimentos de difracción por rayos X es averiguar x , y y z para cada átomo. Para lograrlo es necesario, en primer lugar, determinar la relación entre la red cristalina y la geometría del patrón de difracción y, en segundo lugar, obtener las posiciones de los átomos a partir de la intensidad de la difracción.

Dispersión Elástica de Rayos X.

El fenómeno de difracción cristalina tiene su origen en la dispersión elástica o *scattering* elástico del haz de rayos X por los átomos del cristal.^[8] En este tipo de interacción, el electrón desvía los rayos X, que toman exactamente la misma trayectoria que un rayo de luz visible reflejado en un espejo, es decir, los rayos dispersados emergen a un ángulo 2θ con respecto a la dirección de los rayos incidentes. Tanto el electrón como los rayos X conservan su energía inicial durante esta interacción.

La dispersión elástica por un grupo de átomos en una dirección dada se puede cuantificar con una cantidad conocida como factor de estructura que es igual a la suma de los rayos reflejados por cada átomo j que interactúa con los rayos incidentes^[10,21]

$$F(\mathbf{S}) = \sum_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S})$$

f_j es una función llamada factor de forma atómica o factor de dispersión atómica que describe la dispersión por todos los electrones del átomo en conjunto. La dispersión elástica atómica depende del número atómico Z y del ángulo de incidencia de los rayos X. El cambio de fase de los rayos dispersados durante la interacción viene dado por el producto escalar de \mathbf{r}_j , el vector entre el origen y cada átomo j y \mathbf{S} , conocido como vector de dispersión, con magnitud $2 \sin \theta / \lambda$ y dirección perpendicular al plano virtual de reflexión.

Ley de Bragg.

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

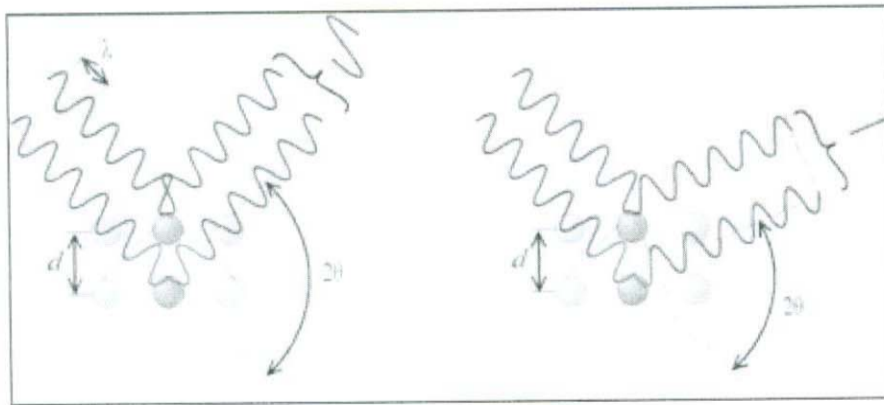


Figura 12. Ley de Bragg

Ley de Bragg: Los átomos o grupos de átomos en la red cristalina están representados por esferas (para simplificar el diagrama, la tercera dimensión del cristal no se representa). Las esferas se sitúan sobre planos imaginarios paralelos, perpendiculares al diagrama, separados por d . Los rayos X inciden sobre los planos a un ángulo θ . En la imagen de la izquierda, la diferencia en el camino recorrido por las ondas dispersadas por los dos planos es un múltiplo entero de la longitud de onda; por lo tanto, las ondas emergentes están en fase y se observa difracción a un ángulo θ respecto de los planos de difracción o 2θ respecto al haz incidente. A la derecha, con un ángulo de incidencia diferente, la Ley de Bragg no se cumple para esta familia de planos cristalinos; las ondas emergentes están desfasadas y no se observa difracción.

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero n de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es $2d \sin \theta$ donde d es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación 2θ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Como en el caso de la dispersión elástica por un átomo, la difracción cristalina se puede interpretar como la reflexión especular de los rayos X por todos los planos del cristal a un ángulo θ del haz incidente y separados entre sí por la distancia d que cumple la ley de Bragg. Por este motivo, los puntos del patrón de difracción se denominan reflexiones.

Índices de Miller

Para que se cumpla la ley de Bragg para un grupo de planos de reflexión paralelos, estos deben cruzar los ejes de la celda unidad un número entero de veces. Las reflexiones cristalinas se identifican mediante tres números h , k y l iguales al número de intersecciones de los planos con los ejes a , b y c de la celda. Los números h , k y l reciben el nombre de índices de Miller. Matemáticamente, los índices de Miller describen un vector perpendicular al plano de reflexión en el sistema de coordenadas definido por la red cristalina.^[11]

La figura 13 muestra ejemplos de diferentes planos de difracción en una celda unidad, ilustrando la correspondencia entre los índices de Miller hkl y la orientación de los planos en el sistema de coordenadas definido por aquella.

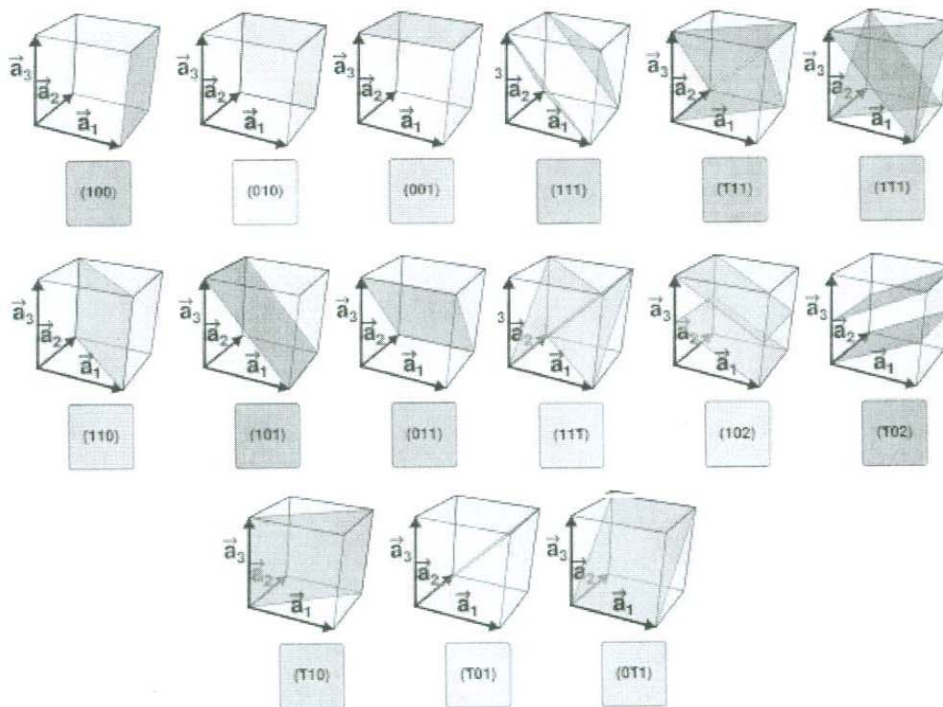


Figura 13. Ejemplos de diferentes planos de difracción en una celda unidad, ilustrando la correspondencia entre los índices de Miller hkl y la orientación de los planos en el sistema de coordenadas definido por aquella.

La red recíproca

Se denomina red recíproca a la transformada de Fourier de la red cristalina. Esta construcción matemática facilita la representación de los planos de reflexión y la visualización de la relación entre la orientación del cristal y el patrón de difracción. Las coordenadas de cada punto de la red recíproca coinciden con los índices de Miller, es decir, cada punto de la red recíproca representa a una familia de planos de Miller en el espacio real de la red cristalina; la distancia del origen a cada punto de la red es $1/d$.

Al igual que en el caso de la red cristalina, los puntos de la red recíproca se pueden expresar como una combinación lineal de vectores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* :^[12]

$$\mathbf{OH} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

La relación entre los parámetros de la celda unidad $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ de volumen V y la celda unidad recíproca $(a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*)$ es la siguiente.^[27,28]

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}; b^* = \frac{ac \sin \beta}{V}; c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$V^* = a^* b^* c^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}; \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

Fuente de rayos X

Los experimentos de cristalografía de rayos X se pueden realizar, o bien con un tubo de rayos X o usando la radiación sincrotrón emitida por aceleradores de partículas. En los tubos de rayos X, se aplica un voltaje para acelerar un haz de electrones producidos por calentamiento de un filamento de wolframio —el cátodo. Los electrones acelerados colisionan contra un material metálico —el ánodo— y durante la consiguiente desaceleración emiten radiación de *Bremsstrahlung* de espectro continuo, es decir, compuesta de múltiples longitudes de onda. El ánodo absorbe parte de los rayos X emitidos por los electrones y emite a su vez rayos X de las longitudes de onda características del metal. Por ejemplo, un ánodo de cobre emite principalmente en la longitud de onda de 1,5405 Å. La radiación de *Bremsstrahlung* y otras líneas de emisión características menos intensas se filtran con un metal absorbente. En el ejemplo del ánodo de cobre, se utiliza níquel, que es bastante transparente a los rayos X de 1,5405 Å pero absorbe eficazmente la radiación a longitudes de onda menores, obteniéndose un haz de rayos X bastante monocromático. Los tubos de rayos X son relativamente baratos y los laboratorios de investigación los suelen utilizar para realizar experimentos *in situ*.

La radiación sincrotrón se obtiene cuando un haz de electrones acelerados hasta alcanzar una velocidad cercana a la de la luz es desviado de su trayectoria por medio de un campo magnético. La radiación sincrotrón es de espectro continuo y la longitud de onda deseada para el experimento se puede seleccionar mediante un monocromador. Las fuentes de radiación sincrotrón emiten rayos X mucho más intensos que los generados por los tubos y son necesarias para mejorar la calidad

de la difracción cuando los cristales son muy pequeños o están compuestos de átomos ligeros, que interaccionan débilmente con los rayos X.

Detectores

Existen varios tipos de detectores usados en los experimentos de cristalografía. El detector bidimensional más usado durante mucho tiempo fue la película fotográfica, actualmente reemplazada por otros detectores más sensibles a los rayos X. Otro detector clásico es el contador proporcional unidimensional, normalmente un detector de centelleo, instalado en un difractómetro y controlado por ordenador. Este tipo de detector mide las reflexiones una a una y todavía se usa para la cristalografía de moléculas pequeñas, pero es poco eficaz en los experimentos con macromoléculas, donde el número de reflexiones ronda entre 10 000 y 100 000.

A partir de los años 1990 empezaron a aparecer nuevos detectores, como las placas de imagen (*image plates*). Las placas de imagen están recubiertas de un material fosforescente, donde los electrones incrementan su energía al absorber los rayos X difractados y son atrapados en este nivel en centros de color. Los electrones liberan la energía al iluminarse la placa con luz láser, emitiendo luz con intensidad proporcional a la de la reflexión. Estos detectores son un orden de magnitud más sensibles que la película fotográfica y poseen un margen dinámico superior en varios órdenes de magnitud, lo que facilita la medición simultánea de las reflexiones más intensas y las más débiles. Otros detectores usados en la actualidad son detectores electrónicos, conocidos como detectores de área, que procesan la señal inmediatamente tras la detección de los rayos X. Pueden ser cámaras de ionización o una placa fosforescente acoplada a una cámara CCD. En los años 2000 se empezaron a utilizar fotodiodos alineados formando una placa, denominados PAD (*Pixel Array Detectors*). Estos detectores se caracterizan por un gran margen dinámico y un tiempo muerto entre imágenes muy bajo, del orden de milisegundos.

2.2.4 Microscopio electrónico de barrido. (SEM-EDS)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra mediante el escaneo con un haz enfocado de electrones. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra la producción de diversas señales que se pueden detectar y que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra y la composición. El haz de electrones generalmente se escanea en un patrón de exploración de trama y la posición del haz se combina con la señal detectada para producir una imagen. SEM puede conseguir una resolución mejor que 1 nanómetro. Las muestras se pueden observar en alto vacío en bajo vacío en condiciones húmedas (en SEM ambiental) y en una amplia gama de temperaturas criogénicas o elevadas.

El modo más común de detección es por electrones secundarios emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones. En una superficie plana, el penacho de electrones secundarios está contenido principalmente por la muestra, pero en una superficie inclinada, el penacho está expuesto parcialmente y más electrones son emitidos. Mediante la exploración de la muestra y la detección de los electrones secundarios, se crea una imagen que muestra la topografía de la superficie.

Tipos de señales SEM.

Los tipos de señales producidas por un SEM incluyen electrones secundarios (SE), los electrones retro dispersados (BSE), rayos X característicos, luz (catodoluminiscencia) (CL), la muestra de electrones actuales y transmitidas. Detectores de electrones secundarios son equipo estándar en todos los SEM pero es raro que una sola máquina tenga detectores para todas las señales posibles. Las señales son el resultado de interacciones del haz de electrones con átomos en o cerca de la superficie de la muestra. En el modo de detección más común o estándar, las imágenes de electrones secundarios o SEI, el SEM puede producir imágenes de muy alta resolución de una superficie de la muestra, revelando detalles de menos de 1 nm de tamaño. Debido al haz de electrones muy estrecha, micrografías SEM tienen una gran profundidad de campo produciendo un aspecto tridimensional característica útil para la comprensión de la estructura de la superficie de una muestra.^[13]

Electrones retro-dispersados (BSE) son electrones del haz que se reflejan de la muestra por la dispersión elástica. BSE se utilizan a menudo en SEM para analizar los espectros a partir de los rayos X característicos porque la intensidad de la señal de la BSE está fuertemente relacionada con el número atómico (Z) de la muestra. Las imágenes BSE pueden proporcionar información sobre la distribución de los diferentes elementos de la muestra. Por la misma razón, las imágenes de

los BSE pueden obtener imágenes de inmuno-etiquetas de oro coloidales de un diámetro 5 o 10 nm, lo que de otro modo sería difícil o imposible de detectar en imágenes de electrones secundarios en muestras biológicas. Los rayos X característicos se emiten cuando el haz de electrones elimina un electrón del interior de la muestra, haciendo que un electrón de alta energía llene la vacancia y liberar energía. Estos rayos X característicos se utilizan para identificar la composición y medir la abundancia de elementos en la muestra [14].

Proceso de barrido y formación de imagen.

En un SEM típico un haz de electrones se emite desde un cañón de electrones equipado con un cátodo de filamento de tungsteno. Este filamento de tungsteno se utiliza normalmente en cañones de electrones termoiónicas porque tiene el punto de fusión más alto y la presión de vapor más baja de todos los metales con lo que podrá ser calentada por la emisión de electrones y debido a su bajo costo. Otros tipos de emisores de electrones incluyen hexaboruro de lantano (LaB6) los cátodos que se puede utilizar en un filamento de tungsteno estándar SEM si el sistema de vacío se actualiza y FEG, que puede ser del tipo de cátodo frío utilizando tungsteno emisores de cristal único o el térmicamente asistida tipo Schottky, utilizando emisores de óxido de circonio.

El haz de electrones, que típicamente tiene una energía que van desde 0.2 keV a 40 keV es enfocada por una o dos lentes condensadores a un punto aproximadamente 0.4 nm a 5 nm de diámetro. El haz pasa a través de pares de escaneo de bobinas o pares de placas deflectoras en la columna de electrones, típicamente en la lente final que desvían el haz en el ejes X e Y de manera que escanea en una manera de trama sobre un área rectangular de la superficie de la muestra.

Cuando el haz primario de electrones interactúa con la muestra, los electrones pierden energía por dispersión aleatoria repetida y la absorción dentro de un volumen en forma de gota de la muestra conocida como el volumen de interacción, que se extiende desde menos de 100 nm a aproximadamente 5 micras en la superficie. El tamaño del volumen de interacción depende de la energía de aterrizaje del electrón el número atómico de la muestra y la densidad de la muestra. El intercambio de energía entre el haz de electrones y los resultados de la muestra en la reflexión de electrones de alta energía por dispersión elástica emisión de electrones secundarios por la dispersión inelástica y la emisión de radiación electromagnética, cada uno de los cuales puede ser detectado por los detectores especializados. La corriente del haz absorbida por la muestra también puede ser detectada y utilizada para crear imágenes de la distribución de la corriente de muestra. Amplificadores electrónicos de diversos

tipos se utilizan para amplificar las señales, que se muestran como variaciones en el brillo de un monitor de ordenador (o, para los modelos de la vendimia en un tubo de rayos catódicos). Cada píxel de videomemoria del ordenador se sincroniza con la posición del haz sobre la muestra en el microscopio, y por lo tanto la imagen resultante es un mapa de la distribución de la intensidad de la señal que está siendo emitida desde el área de escaneado de la muestra. En los microscopios más viejos de la imagen puede ser capturada por la fotografía de un tubo de rayos catódicos de alta resolución pero en las máquinas modernas imagen se guarda en una Memoria [15]

Análisis de Semiconductores por inyección del haz de Electrones.

La naturaleza de la sonda del SEM los electrones energéticos hace que sea especialmente adecuado para el examen de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales semiconductores. Los electrones de alta energía de la viga SEM inyectarán portadores de carga en el semiconductor. Por lo tanto, los electrones del haz pierden energía mediante la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando detrás de los agujeros.

En un material de banda prohibida directa, la recombinación de estos pares electrón-hueco se traducirá en catodoluminiscencia; Si la muestra contiene un campo eléctrico interno tal como está presente en una unión pn, la inyección de portadores de haz de SEM causará haz de electrones corriente inducida (EBIC) a fluir.

La Catodoluminiscencia y EBIC se conocen como técnicas de "haz de inyección" y son muy potentes sondas de la conducta optoelectrónica de semiconductores, en particular para el estudio de las características y defectos nanoescala.

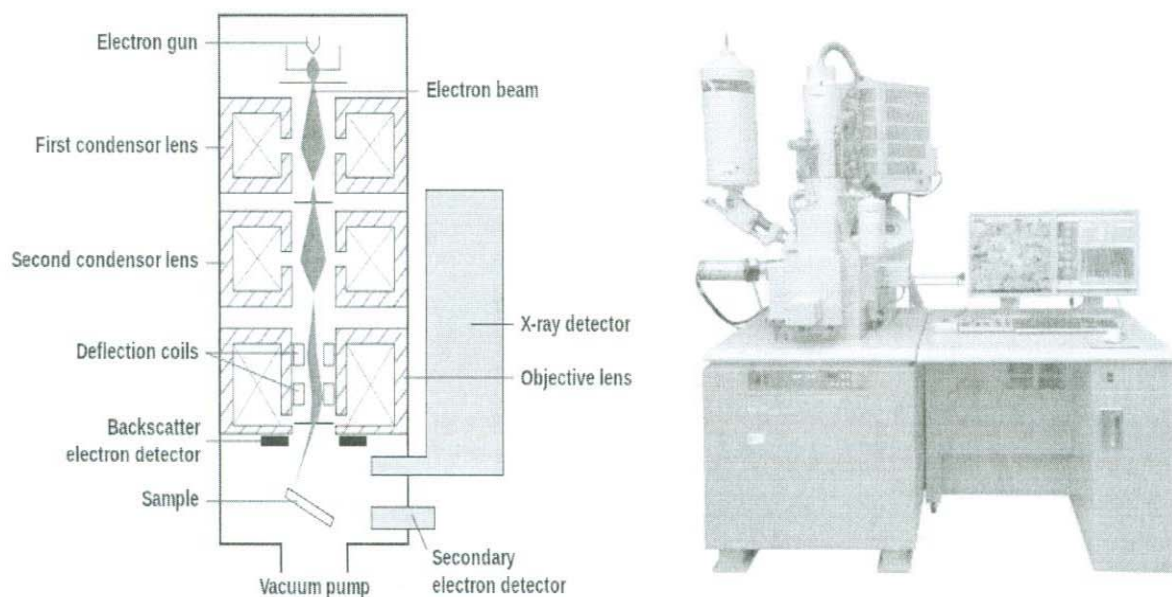


Figura 14. Diagrama esquemático de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) con sus accesorios.

2.2.5 Catodoluminiscencia (CL)

Catodoluminiscencia es un fenómeno óptico y electromagnético en el que los electrones que inciden en un material luminiscente causan la emisión de fotones que pueden tener longitudes de onda en el espectro visible. Un ejemplo familiar es la generación de la luz por un haz de electrones de barrido de la superficie interior recubierta de fósforo de la pantalla de una televisión que usa un tubo de rayos catódicos. Catodoluminiscencia es la inversa del efecto fotoeléctrico en el que la emisión de electrones es inducida por irradiación con fotones [16].

Catodoluminiscencia se produce cuando se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre un semiconductor resultará en la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando detrás de un hueco. Cuando un electrón y un hueco se recombinan es posible que un fotón sea emitido. La energía (color) del fotón y la probabilidad de que se emiten un fotón y no un fonón depende del material, su pureza y su estado de defecto. En este caso, el "semiconductor" examinado puede, de hecho, ser casi cualquier material no metálico.[17] En cuanto a la estructura de la banda, los semiconductores clásicos aisladores, cerámica, piedras preciosas, minerales y gafas pueden ser tratados de la misma manera.

En geología la mineralogía y la ciencia de los materiales e ingeniería de semiconductores un microscopio electrónico de barrido con detectores ópticos especializados, o un microscopio catodoluminiscencia óptica, se pueden usar para examinar las estructuras internas de los semiconductores, piedras, cerámica, vidrio, etc., a fin de obtener información sobre la composición, el crecimiento y la calidad del material.

En estos instrumentos, un haz enfocado de electrones incide sobre una muestra e induce que emita luz que es recogida por un sistema óptico, tal como un espejo elíptico. Desde allí, una fibra óptica transferirá la luz fuera del microscopio donde se separa en sus longitudes de onda componentes por un monocromador y se detecta a continuación con un tubo fotomultiplicador. Por barrido de haz del microscopio en un patrón X-Y y midiendo la luz emitida con el haz en cada punto un mapa de la actividad óptica de la muestra puede ser obtenida. Las principales ventajas a la técnica basada microscopio electrónico es la capacidad de resolver características a 1 nanómetro, [18] Por otra parte, las propiedades ópticas de un objeto se pueden correlacionar con propiedades estructurales observadas con el microscopio electrónico. Estas técnicas avanzadas son útiles para examinar estructuras semiconductoras de baja dimensionalidad, pozos cuánticos o puntos cuánticos.

Aunque los semiconductores de banda prohibida directa, tales como GaAs o GaN son los más fácilmente examinados por estas técnicas, los semiconductores indirectos, tales como el silicio también emiten catodoluminiscencia débil, y se pueden examinar también. En particular, la luminiscencia de silicio dislocado es diferente de silicio intrínseco, y se puede utilizar para mapear defectos en los circuitos integrados.

Recientemente, catodoluminiscencia realizado en microscopios electrónicos está siendo utilizado para estudiar resonancia de plasmón superficial en las nanopartículas metálicas. De hecho, las nanopartículas metálicas pueden absorber y emitir luz visible debido a los plasmones de superficie.

Catodoluminiscencia ha sido explotado como una sonda para mapear la densidad local de los estados de los cristales fotónicos planares dieléctricas y materiales fotónicos nanoestructurados.

2.3. Películas Delgadas ALD.

2.3.1 Películas delgadas de Oxido de Zinc (ZnO) por ALD.

El óxido de Zinc es uno de los típicos conductores de óxidos transparentes con un buen número de características; una banda prohibida grande (3.34 eV), constante dieléctrica baja, energía de enlace de excitón grande (60 meV), y buenas propiedades fotoeléctricas y piezoeléctricas. Es por eso que el ZnO ha sido estudiado para varias aplicaciones incluyendo sensores de gas, transductores, calentadores y descongelantes, celdas solares^[19], sensores magnéticos diluidos (DMS), dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como fotodetectores ultravioleta, diodos emisores de luz (LED), dispositivos de superficie de onda acústica, y electrodos transparentes. Recientemente, la aplicación de ZnO como un canal de capa activa de un transistor de película delgada transparente (TTFT) ha sido de gran interés desde que el ZnO puede ser preparado a baja temperatura de depósito con relativamente una alta movilidad de efecto de campo ($0.2 - 40 \text{ cm}^2 / \text{V s}$), buena velocidad de encendido-apagado de alrededor $10^3 - 10^6$, y transparencia en dentro del rango de longitud de onda visible ^[20]. Mientras un gran número de técnicas de depósito donde reportan películas delgadas de ZnO, la mayoría de las capas activas en TFT son depositadas por depósito de vapores físicos como sputtering o depósito por láser pulsado (PLD)^[21].

El Depósito por capas atómicas (ALD) puede producir películas de alta calidad a relativamente bajas temperaturas, lo que lo hace muy interesante para depósitos de canales de capas activas de TFT. Mientras los depósitos de películas delgadas por ALD de ZnO dopados con Al, Ga y B son reportados previamente para

aplicaciones como óxidos conductores transparentes (TCO's), el depósito por ALD de ZnO intrínseco ha sido relativamente estudiado [22].

2.3.2 Películas delgadas de óxido de aluminio (Al_2O_3) por ALD.

Las películas delgadas de Al_2O_3 son aisladores importantes y capas de pasivación en muchas aplicaciones diferentes, por ejemplo en memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAM), donde las películas de Al_2O_3 pueden usarse en lugar de SiO_2 como el óxido de puerta y materiales dieléctricos de condensadores. En el futuro la puerta dimensiones se reducen, y las películas de óxido muy finas serán necesarias. Además, los condensadores DRAM requerirán dieléctricos en estructuras tridimensionales. Uno de los métodos más prometedores para cumplir el futuro requisitos es la deposición de capa atómica (ALD). El ALD es un método en fase gaseosa para depositar películas delgadas de alta calidad [23].

El Al_2O_3 fue el primero de óxido dieléctrico depositado por ALD, aunque los precursores en ese proceso eran AlCl_3 y agua. Hoy en día, el trimetilaluminio (TMA) se utiliza muy a menudo como una fuente de aluminio porque es térmicamente estable a alta presión de vapor (8,4 Torr) líquido a temperatura ambiente y reacciona muy fácilmente con agua para producir Al_2O_3 .

Aunque el depósito de Al_2O_3 es uno de los procesos ALD más estudiado, la química involucrada aún no se entiende completamente. La espectroscopia infrarroja es el más común método en el estudio de las reacciones superficiales de TMA y el agua en polvos de alta área superficial, [24], pero no es adecuado para estudios de películas delgadas porque el área de superficie es demasiado pequeña para obtener la señal-ruido adecuada. Los reactores ALD utilizados para el depósito de películas delgadas en una escala industrial, y por lo tanto a menudo también en la investigación, son del tipo de flujo que a través de la pulsación rápida y purga y de procesamiento sustrato múltiple oferta altas productividades, a pesar de la baja velocidad de depósito de 100-300 nm / H_[25]. Desafortunadamente, la presión de diseño y de trabajo (1 mbar) de estos reactores hace que sea bastante complicado para caracterizar las reacciones químicas in situ. Por lo que debe proponerse algo más adecuado para estudiar las reacciones químicas que se llevan a cabo en el proceso ALD.

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Depósitos de materiales por el método ALD.

El depósito de películas de ZnO se realizó usando el método de ALD en un equipo ALD "Home-made" construido en el laboratorio de Depósitos de películas delgadas del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM en Ensenada, Baja California. El cual se muestra en la siguiente figura junto con un diagrama esquemático de este reactor.

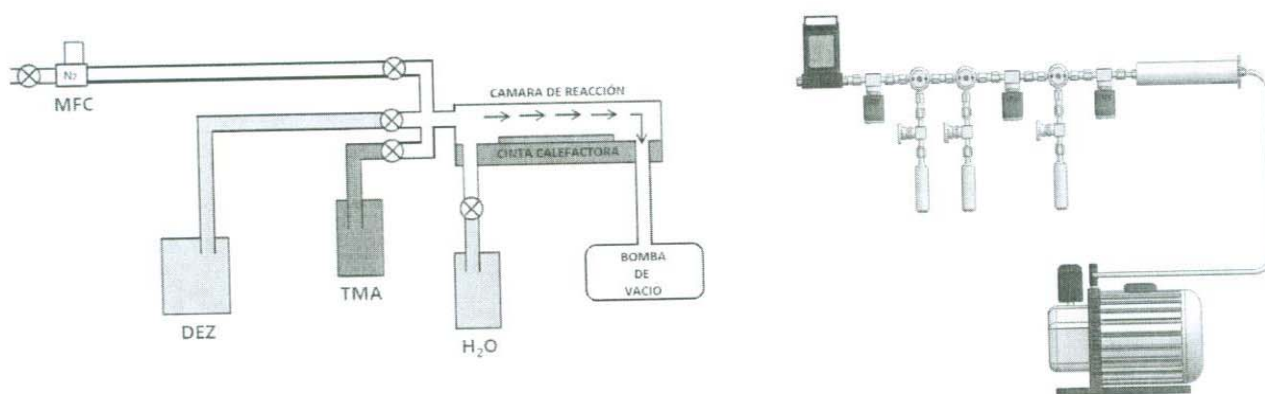


Figura 15. Diagrama esquemático de un sistema ALD.

Como se muestra en la figura 15 este es un sistema ALD Térmico, el cual puede variar su temperatura en diferentes zonas, esto es requerido para tener un mayor control del crecimiento en la película y también una mejor calidad del material depositado.

Las zonas térmicas que se controlaron en este equipo se dividirán en tres: la zona de los cilindros, (donde están los precursores), líneas de conducción de vapores y cámara de reacción.

Las líneas de conducción de vapores y la cámara de crecimiento están a una presión determinada la cual varía entre los disparos de los precursores y la entrada del gas de purga. Es importante mencionar que la presión en estos sectores del equipo ALD es esencial para el control del crecimiento del material.

Los precursores utilizados para depositar películas de ZnO en este trabajo fueron los siguientes:

Dietilzinc (DEZ) como precursor metal-orgánico del Zinc.

Agua (H₂O) como reactante o agente oxidante.

Nitrógeno molecular (N_2) como gas de purga.

Trimetilaluminio (TMA) como precursor metal-orgánico del Aluminio. (Solo para crecimiento de Al_2O_3)

Todos los depósitos fueron sobre oxido de silicio (SiO_2) usando como sustrato obleas de silicio (111).

3.2 Crecimiento de películas delgadas de ZnO por el método ALD.

Uno de los retos a superar en este proceso era que no se contaba con conocimiento previo en el crecimiento de películas de ZnO con este equipo. Como se menciono anteriormente el crecimiento por ALD se caracteriza por usar el término de crecimiento por ciclo, por lo cual fue necesario elaborar una serie de depósitos de este material para poder desarrollar nuestra grafica de curva de saturación para encontrar el rango de crecimiento ideal para nuestros depósitos.

La curva de saturación se realiza primeramente haciendo un estudio en la literatura de trabajos de investigación donde se hacen depósitos de ZnO usando equipos de ALD similares al que se está usando para tener una idea de la magnitud de los parámetros a variar y obtener un deposito de películas de calidad. Los parámetros variables más importantes para el depósito de películas delgadas por el método de ALD son la temperatura (en distintas partes del equipo: precursor, líneas de conducción y cámara de depósito), el tiempo de disparo del precursor, tiempo de purga del precursor, tiempo de disparo del reactante, tiempo de purga del reactante, entre otros (dependen mucho de la reactividad de los precursores usados). Para desarrollar esta curva se necesita hacer una serie de depósitos cortos (50 ciclos) con los cuales se pueda comprobar su reproducibilidad para obtener un control de crecimiento a nivel monoatómico como la técnica presume.

Los depósitos cortos se realizan dejando la mayoría de los parámetros fijos y variando solo uno, después, midiendo el espesor de la película y calculando su rango de crecimiento por ciclo (como se explica en el marco teórico del presente trabajo).

Primeramente se realizó una producción de más de 20 muestras de depósitos cortos usando los parámetros encontrados en la literatura donde se mencionaba el uso de los mismos precursores y el mismo gas de purga en un equipo ALD similar al usado para comprobar que nuestros depósitos tenían reproductibilidad ya que nunca se había trabajado anteriormente con este material en este equipo.

Después de lograr una reproductibilidad satisfactoria en los depósitos cortos de las películas de ZnO se procedió a elaborar la curva de saturación.

Las magnitudes de los parámetros usados son las siguientes:

Presión: 10 mTorr

Temperatura del precursor: Ambiente (RT~25°C)

Temperatura del reactante: Ambiente (RT~25°C)

Temperatura de las líneas de conducción: 120°C

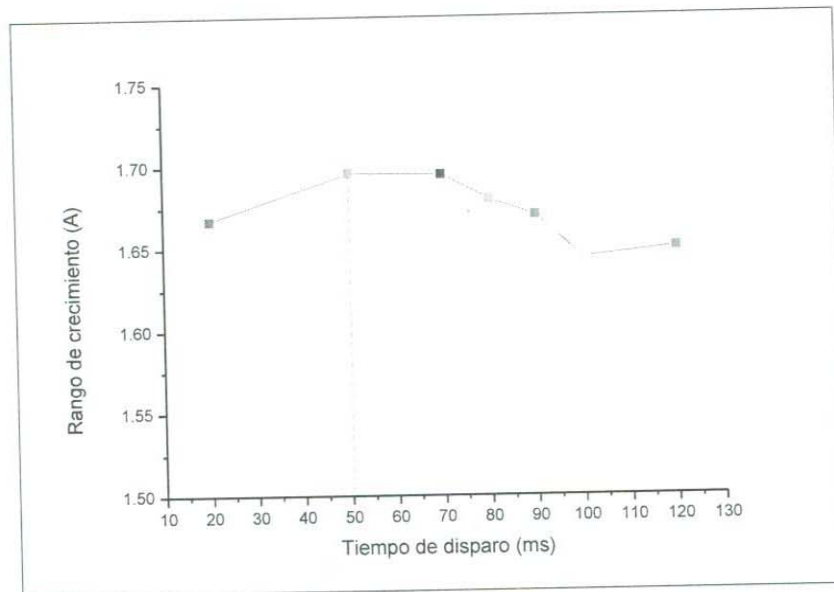
Temperatura de la cámara de crecimiento: 180°C

Tiempo de purga del precursor: 10 s

Tiempo de disparo del reactante: 50 ms

Tiempo de purga del reactante: 10 s

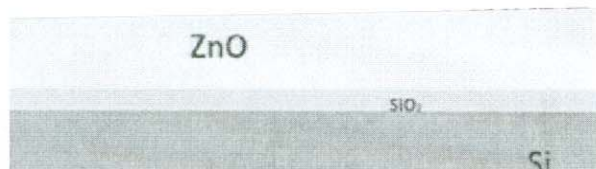
Variando el tiempo de disparo del precursor de 20 ms a 120 ms, para encontrar el tiempo de disparo ideal para el crecimiento de la película, por lo cual se continuó a elaborar la siguiente gráfica de curva de saturación según la tasa de crecimiento de las películas depositadas.



Gráfica 1. Curva de saturación según la tasa de crecimiento del ZnO.

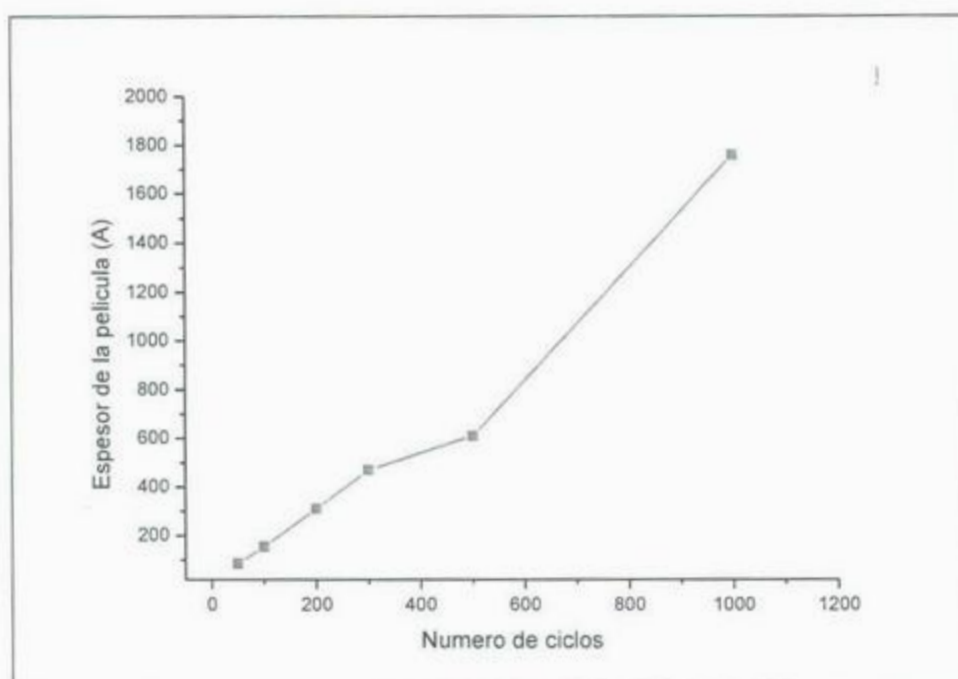
Donde se demostró que el tiempo de disparo óptimo para depósito de películas de ZnO usando este equipo ALD era de 50 ms.

Una vez encontrado el tiempo de disparo óptimo se procedió a realizar depósitos a diferentes números de ciclos con los cual se pretendía obtener una tasa de crecimiento lineal entre el número de ciclos y el espesor de la película. Enseguida se muestra la gráfica 2 en donde se demuestra este crecimiento.



nm (1000 ciclos)

- Sustrato de Si.
- Superficie de SiO₂: ~25Å
- Película de ZnO: ~1700Å



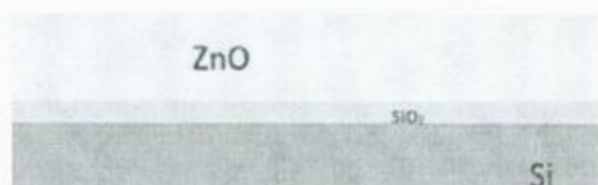
Gráfica 2. Tasa de crecimiento lineal entre el número de ciclos y el espesor de la película de ZnO.

Al hacer estos depósitos se mostró que teníamos un crecimiento lineal respecto al número de ciclos con el espesor de la película, pero no solo eso también es importante destacar el buen control de tasa de crecimiento por ciclo que como se mostro en la grafica de curva de saturación está en el rango de los 1.6 – 1.7 Å por ciclo.

Cabe mencionar que todas las mediciones de espesores de las películas se realizaban con el mismo equipo: un elipsómetro de la compañía Woollam modelo M-44.

Una vez teniendo una buena calidad en el control del crecimiento de las películas de ZnO se realizaron los cálculos para desarrollar películas con los espesores necesarios a las que se harían las mediciones requeridas que mostraran las características del material.

La película de ZnO elegida para hacerle caracterizaciones fue la siguiente:



Película delgada ZnO de 170 nm (1000 ciclos)

- Sustrato de Si.
- Superficie de SiO₂: ~25Å
- Película de ZnO: ~1700Å

3.3 Nanolaminados de ZnO y Al₂O₃

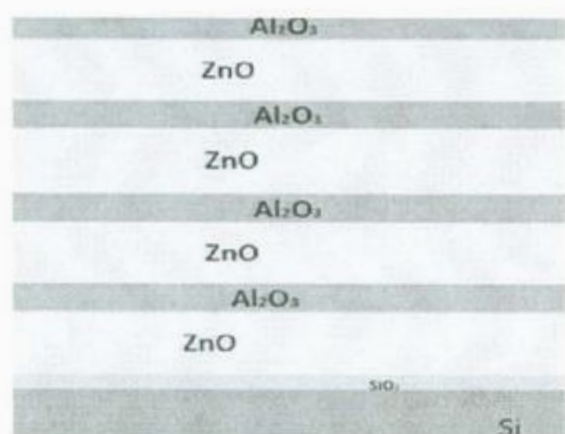
Teniendo un adecuado control del crecimiento de películas de ZnO y aprovechando la experiencia de nuestro equipo de trabajo en diferentes materiales, se hizo la propuesta de crecer materiales compuestos con ZnO y otro material con diferente estructura para aprovechar sus propiedades y ampliar sus aplicaciones.

El material elegido para hacer dueto con el ZnO en este caso fue el óxido de aluminio (Al₂O₃), ya que las características de depósito del ZnO y el Al₂O₃ son similares y juntos presentan buenas propiedades para ser usados en diferentes aplicaciones.

Como se mencionó anteriormente se utilizó la experiencia en el depósito de Al₂O₃ y se adaptó a los parámetros de crecimiento del ZnO, con lo que se obtuvo un tasa de crecimiento por ciclo de alrededor de 1 Å para el Al₂O₃.

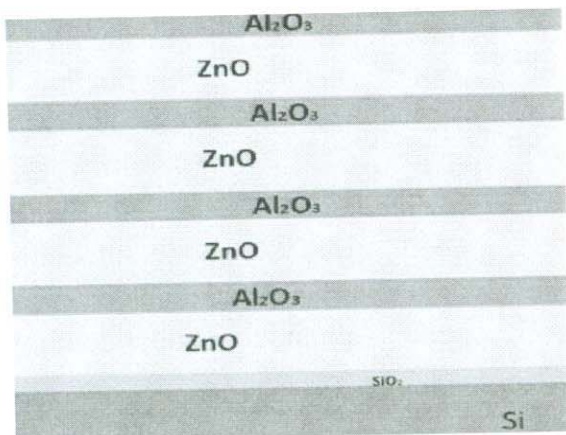
Las concentraciones de Al₂O₃ en el ZnO se calcularon al 1%, 3% y 5%; repartidos en 4 bicapas de estos materiales.

Los nanolaminados depositados fueron los siguientes:



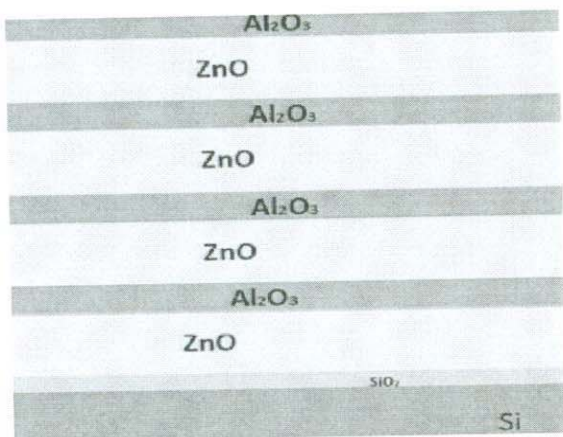
Crecimiento de 4 bicapas de ZnO:Al₂O₃ (1%)

- Sustrato de Si.
- Superficie de SiO₂: ~25Å
- Película de ZnO: ~198Å
- Película Al₂O₃: ~2Å



Crecimiento de 4 bicapas de ZnO:Al₂O₃ (1%)

- Sustrato de Si.
- Superficie de SiO₂: ~25Å
- Película de ZnO: ~194Å
- Película Al₂O₃: ~6Å



Crecimiento de 4 bicapas de ZnO:Al₂O₃ (5%)

- Sustrato de Si.
- Superficie de SiO₂: ~25Å
- Película de ZnO: ~190Å
- Película Al₂O₃: ~10Å

Cabe hacer mención que todos los nanolaminados fueron calculados para que su espesor midiera 80 nm.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

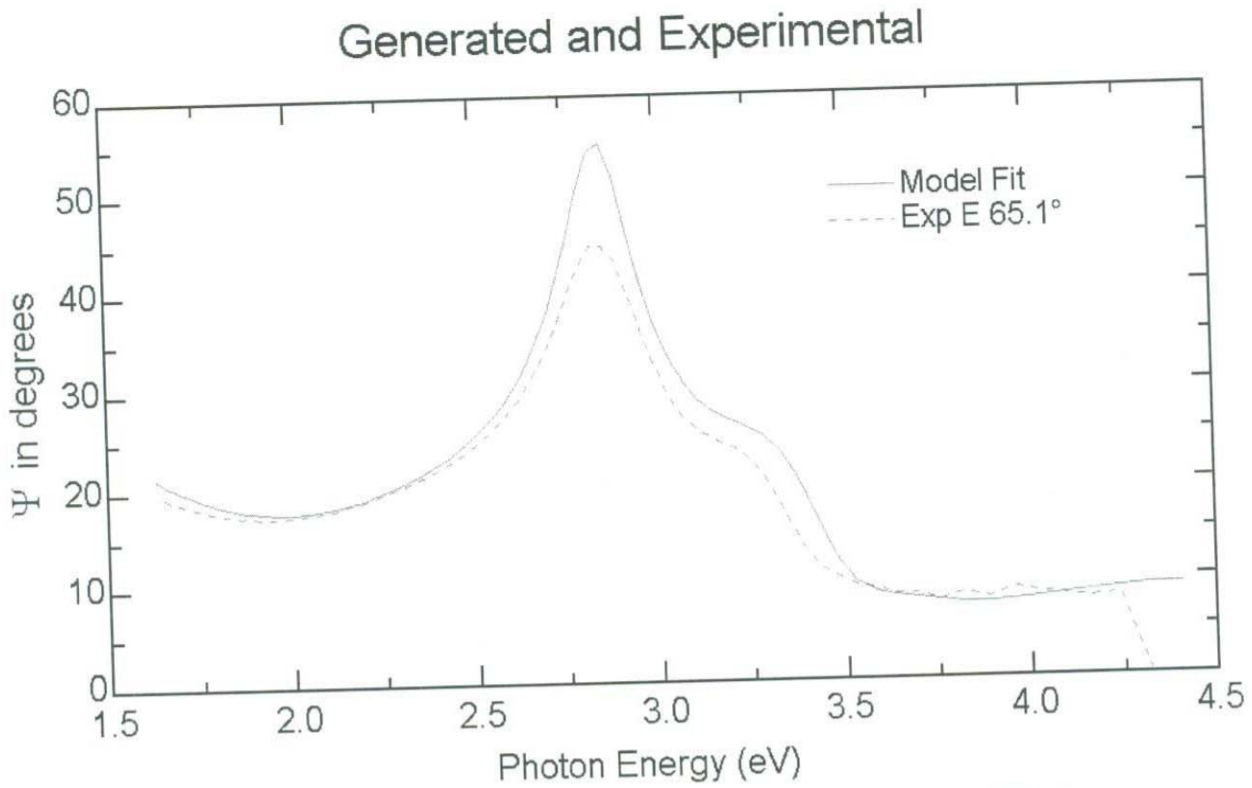
4.1 Caracterización por Elipsometría Espectroscópica (SE) de las películas delgadas y nanolaminados.

Esta medición se realizó con un elipsómetro de la marca J.A. Woollam modelo M-44 que se encuentra en el laboratorio de propiedades ópticas del CNyN de la UNAM en Ensenada, Baja California.

A pesar de que todos los espesores de las películas depositadas en este trabajo fueron medidas por Elipsometría, para fines de discusión solo se mencionarán cuatro películas a las cuales se les hicieron todas las caracterizaciones que se indican en el trabajo.

Como se mencionó anteriormente (Capítulo II) la Espectroscopia por Elipsometría (SE) se basa en la transformación del estado de polarización de la luz de reflexión en la muestra plana y pulida, y proporciona información de la misma a partir de la diferencia entre los estados de polarización correspondientes antes y después de la reflexión. Tiene una muy alta sensibilidad (una monocapa atómica), por lo que la hace una técnica excelente para el análisis de espesores para películas crecidas por ALD y en la cual se determinan individualmente dos parámetros (Ψ y Δ), donde Δ es la diferencia de fase y Ψ es la relación de amplitudes entre los campos eléctricos reflejado e incidente. El cual se ajusta un modelo declarado en la librería del software y según su ajuste da como resultado una estimación muy cercana del espesor de la película que se está midiendo.

A continuación en las siguientes gráficas se detallan los resultados de las mediciones de los espesores calculadas por elipsometría, donde el espectro de línea continua color rojo representa al modelo declarado en la librería del software y el espectro de línea punteada color verde es el experimental de la muestra que se está midiendo.



Gráfica 3. Espectro por elipsometría de película delgada de ZnO calculada a 170 nm. Comparación del modelo y experimental.

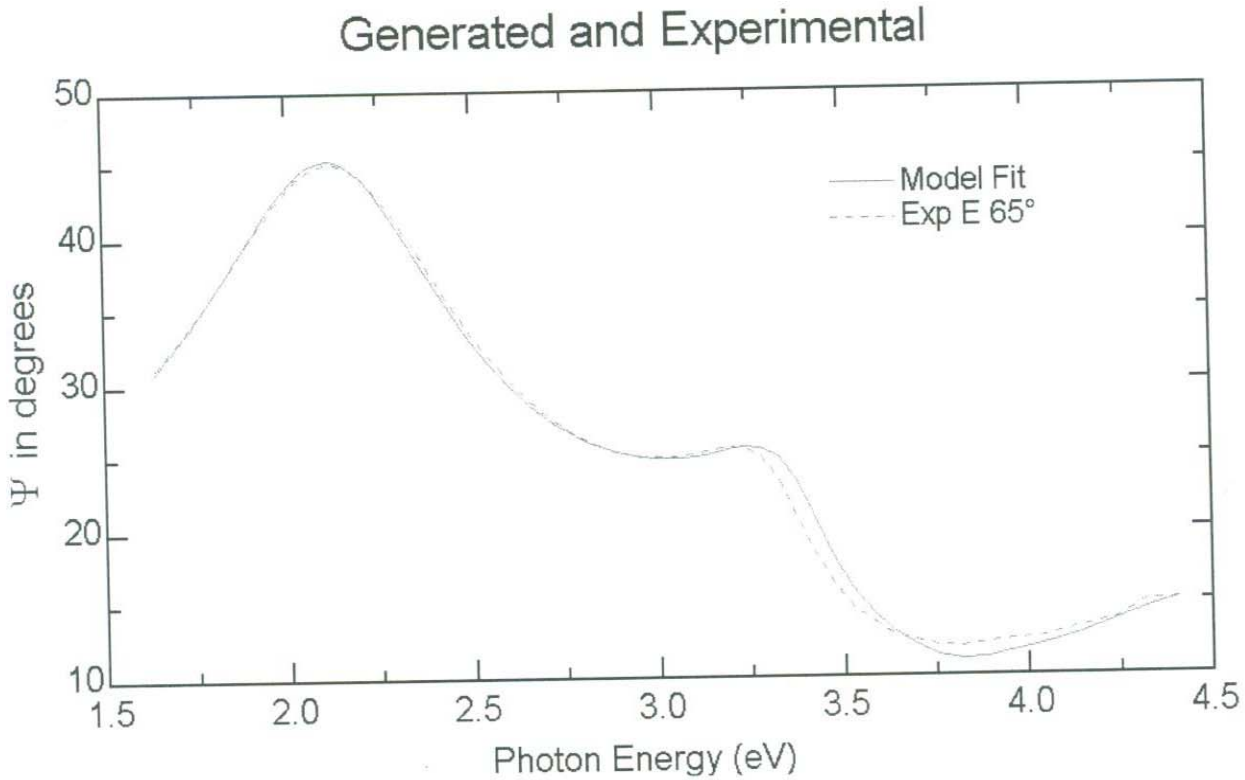
Tabla 1. Medida calculada por elipsometría del espesor de la película de Zinc de 1000 ciclos.

2	zno_g	1759.9 Å
1	sio2	21.592 Å
0	si	1 mm

Como se muestra en la gráfica 3, los espectros del modelo generado y el experimental son muy similares lo cual nos asegura que es una medición confiable.

Con los resultados obtenidos entre los espesores calculados y la medición de SE para la película de ZnO nos demuestra que tenemos un muy buen control de crecimiento del espesor de la película ya que en el capítulo III en la parte de síntesis de películas delgadas de ZnO mencionamos que teníamos un rango de crecimiento de alrededor de 1.7 Å (Gráfica 1), por lo que esperaríamos que el espesor de una película de 1000 ciclos midiera 1700 Å, el cual es muy cercano al valor medido por el elipsómetro.

En el caso de los nanolaminados la similitud entre los espectros del modelo generado y el experimental es aún mayor que en el de la película de ZnO.



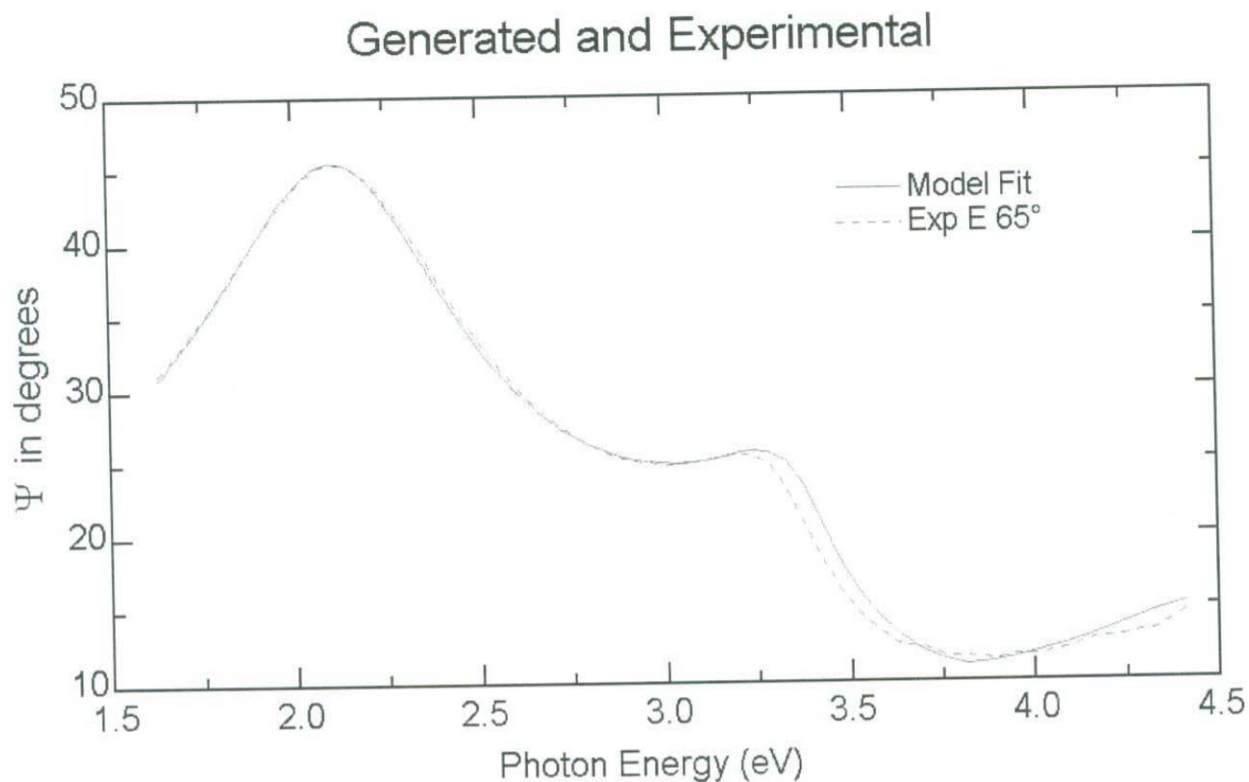
Gráfica 4. Espectro por elipsometría de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al_2O_3 al 1% calculada a 80nm. Comparación del Modelo y experimental. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al_2O_3).

Tabla 2. Medida calculada por elipsometría del espesor de la película nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al_2O_3 al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al_2O_3).

2	ema zno_g/1.23% al	807.75 Å
1	sio2	25 Å
0	si	1 mm

Como se muestra en la gráfica 4 en el espectro de elipsometría del nanolaminado de 4 bicapas ZnO: Al_2O_3 al 1% calculada a 80nm podemos suponer que la medida es muy aceptable, observando el espesor de la película medido por el elipsómetro y el calculado se considera que el control de crecimiento de la película es excelente.

El espectro de elipsometría del nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 3% calculada a 80nm se muestra en la gráfica 5. El cual, al igual que el anterior, muestra una similitud muy pareja de los espectros por lo que se considera una medición bastante aceptable.



Gráfica 5. Espectro por elipsometría de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 3% calculada a 80nm. Comparación del Modelo y experimental. (485 ciclos de ZnO y 24 ciclos de Al₂O₃).

Tabla 3. Medida calculada por elipsometría del espesor de la película nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al₂O₃).

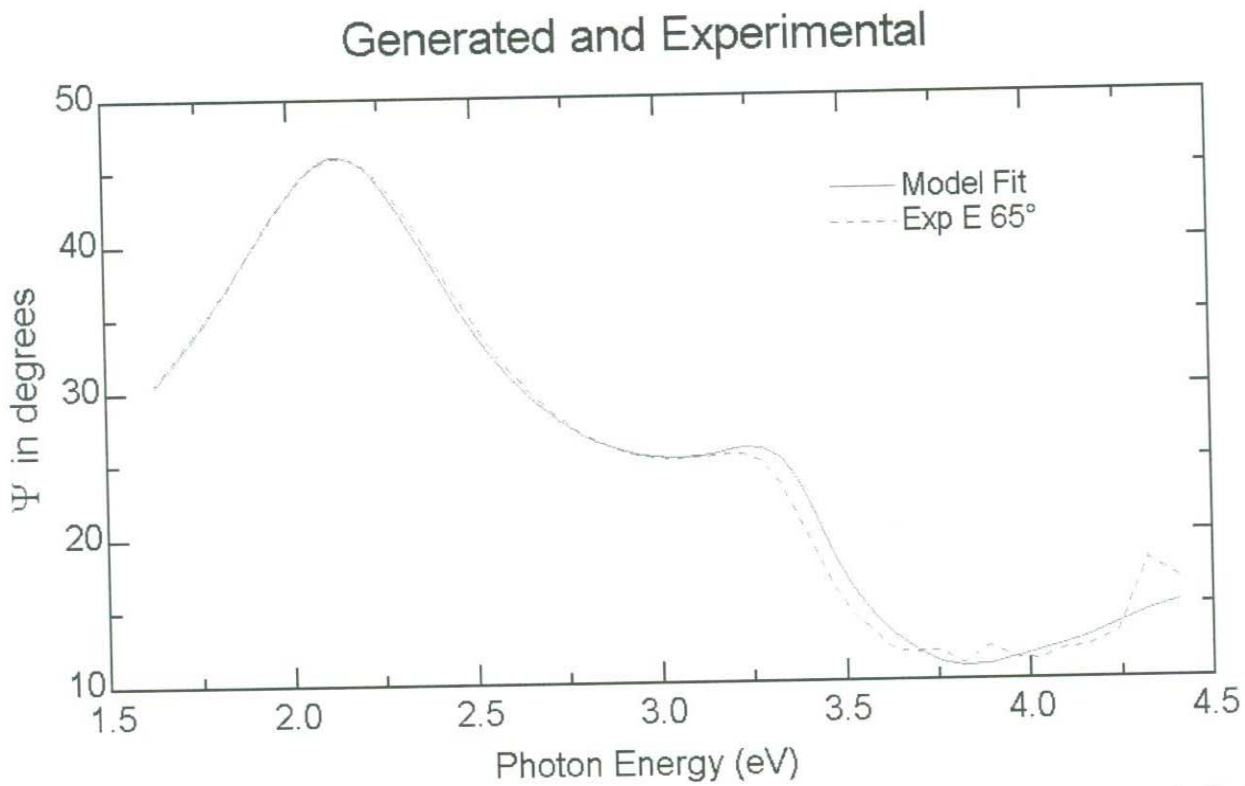
2	ema zno_g/1.16% al	810.56 Å
1	sio2	25 Å
0	si	1 mm

La comparación del espesor calculado y el resultado de la medición del elipsómetro siguen avalando el excelente control de crecimiento por ciclo de la película depositada.

En la gráfica 6 se presenta el espectro por elipsometría del nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 5% calculada a 80nm, donde, se observa que continúa

R-T170168

la similitud entre los espectros los espectros y el buen control de crecimiento por ciclo del depósito de la película delgada.



Gráfica 6. Espectro por elipsometría de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 5% calculada a 80nm. Comparación del Modelo y experimental. (475 ciclos de ZnO y 40 ciclos de Al₂O₃).

Tabla 4. Medida calculada por elipsometría del espesor de la película nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al₂O₃).

2	ema zno_g/1.05% al	801.82 Å
1	sio2	25 Å
0	si	1 mm

Continúa la similitud entre los espectros los espectros y el buen control de crecimiento por ciclo del depósito de la película delgada.

Comparando el espesor calculado de 80 nm de las películas de los nanolaminados con el espesor medido por el elipsómetro se observa que tenemos un rango de espesores medidos de 80 ± 1 nanómetros, lo cual demuestra el buen control de las películas depositadas.

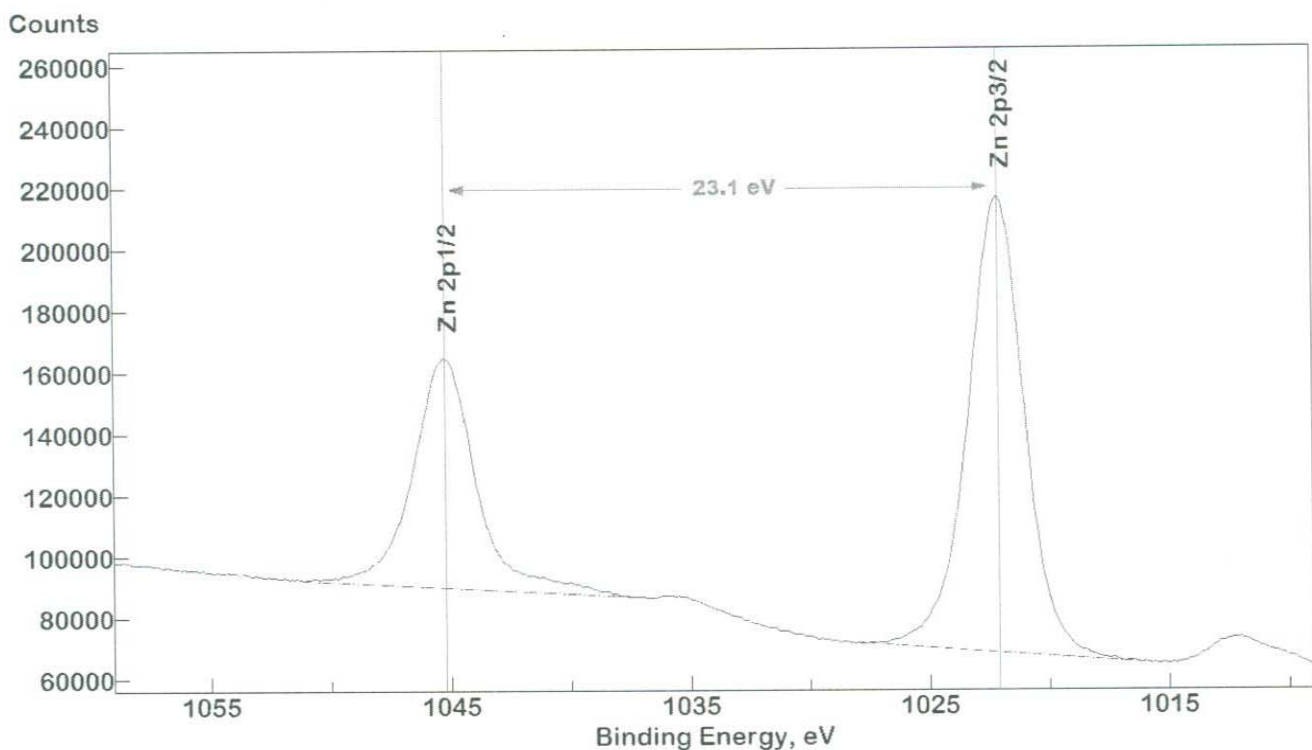
4.2 Análisis de las películas delgadas de ZnO y los Nanolaminados de ZnO: Al₂O₃ de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Esta medición se realizó con un XPS de la marca SPECS que se encuentra en el laboratorio de Análisis de Superficies del CNyN de la UNAM en Ensenada, Baja California.

Como se mencionó anteriormente (Capítulo II) la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es un método de caracterización superficial que proporciona información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes dentro de los primeros 10 nm de la superficie.

Este análisis se realizó a las mismas 4 películas que se habló anteriormente con el fin de obtener información sobre la estequiometría del material y conocer la cantidad del Al₂O₃ en el ZnO.

Como se muestra en la gráfica 7 el espectro del Zn 2p muestra un doblete donde sus energías de enlace son 1022.1 y 1045.2 eV, que puede ser adscrito como Zn-2p_{3/2} y Zn-2p_{1/2}. La diferencia de energía de enlace entre estas dos líneas es 23.1 eV, la cual es cómodamente cercano al valor de referencia estándar para el ZnO como se muestra en la figura 16.



Gráfica 7. Ventana XPS de alta resolución para el doblete 2p del Zinc.

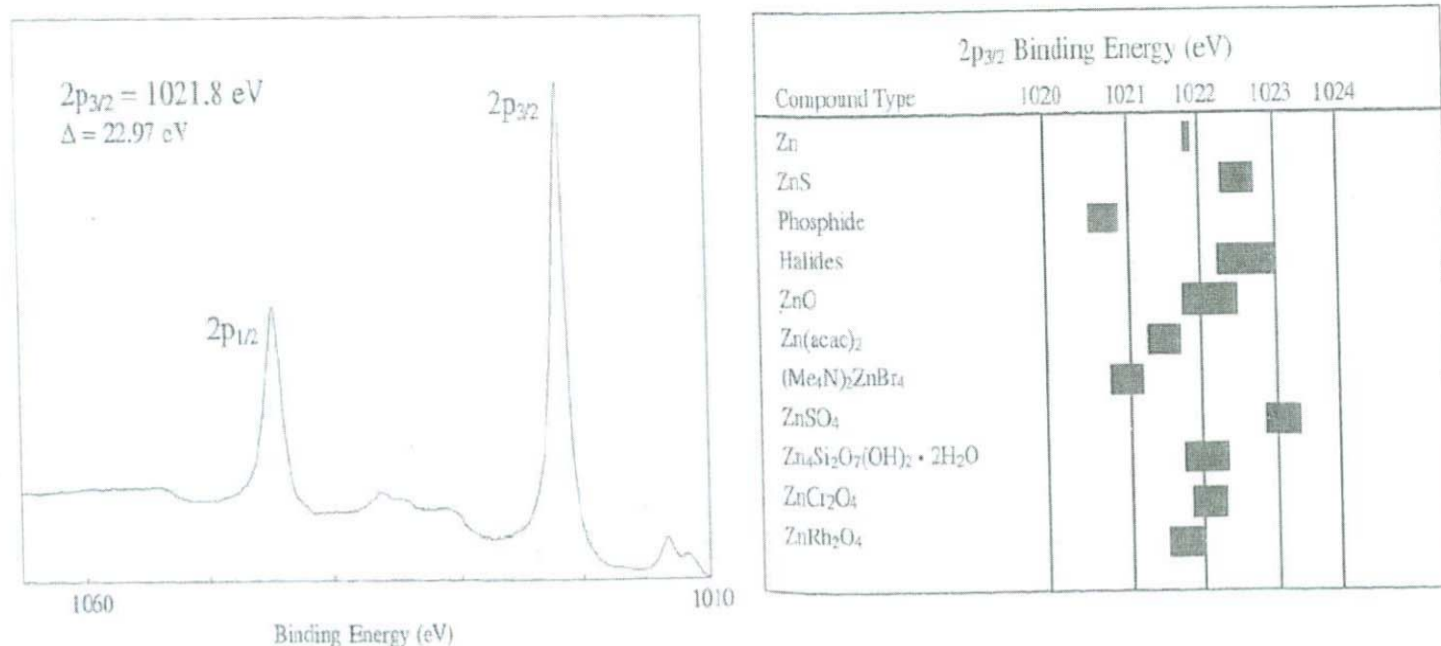


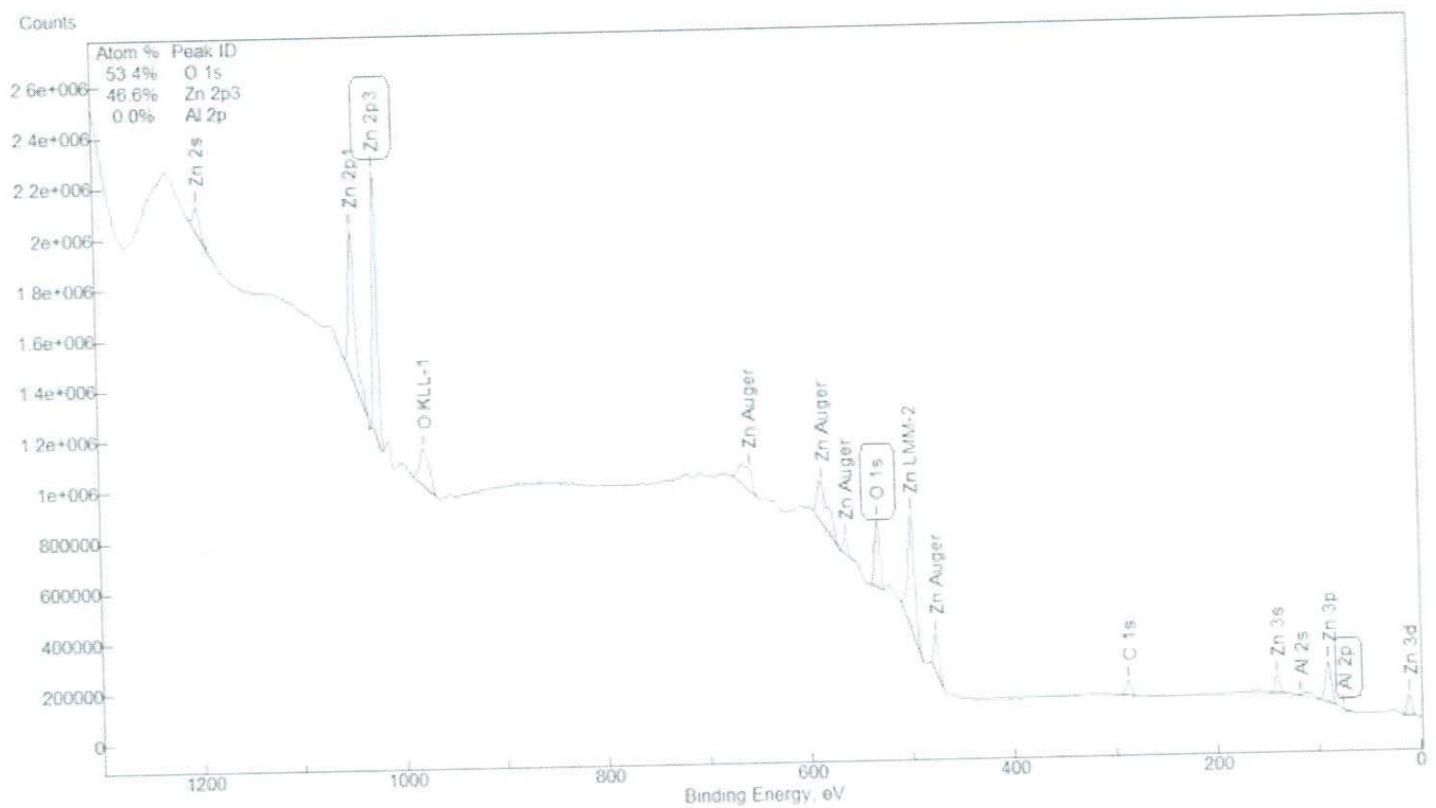
Figura 16. A la izquierda el doblete 2p del Zinc del manual de XPS y a la derecha el corrimiento del doblete según el entorno químico del zinc_[27].

En la figura 16, primeramente en izquierda se muestra que la diferencia de energías de enlace representada por Δ entre estas dos líneas es de 22.97 eV según el manual de XPS para el zinc metálico, y a la derecha se observa que el pico principal del zinc el 2p_{3/2} tiene un ligero corrimiento en su energía de enlace cuando esta enlazado al oxígeno, aproximadamente de 1021.8 a 1022.5 con lo que se demuestra que nuestro análisis de XPS de 1022.1 eV está dentro del rango que diferencia al zinc metálico y al ZnO.

Identificaremos los picos XPS correspondientes a los elementos Zn, O, Al y C así como sus respectivos picos Auger que aparecen en el espectro general del análisis XPS. El carbón que se muestra en los espectros generales corresponde a el carbón adsorbido en la superficie durante la exposición al ambiente.

Todas las energías de enlace fueron corregidas con el cambio de carga usando el pico del C 1s como grafito (BE=284.5 eV) como referencia _[28].

Película de ZnO calculada a 170 nm (1000 ciclos).



Gráfica 8. Espectro XPS General de película delgada de ZnO de 170 nm (1000 ciclos).

Tabla 5. Información de las posiciones de los picos principales en el espectro general de XPS de la película delgada de ZnO y la concentración en porcentaje de los principales elementos.

Peak Label/ID	Corr BE (eV)	Expt BE (eV)	RSF	RSF Exp	Norm. Area	Atomic %
O 1s	532	532	2.93	0.6	1.46835e+006	53.4%
Zn 2p3	1023	1023	18.92	0.6	5.36409e+006	46.6%
Al 2p	76	76	0.628	0.6	-18175.6	0.0%

El espectro general de XPS para la de película delgada de ZnO de 170 nm que se muestra en la gráfica 8, se puede observar los picos XPS y Auger principales de los elementos que componen al material como también sus posiciones que corresponden a las energías de enlace publicadas en el manual de XPS como se muestra en las figura 17 a continuación.

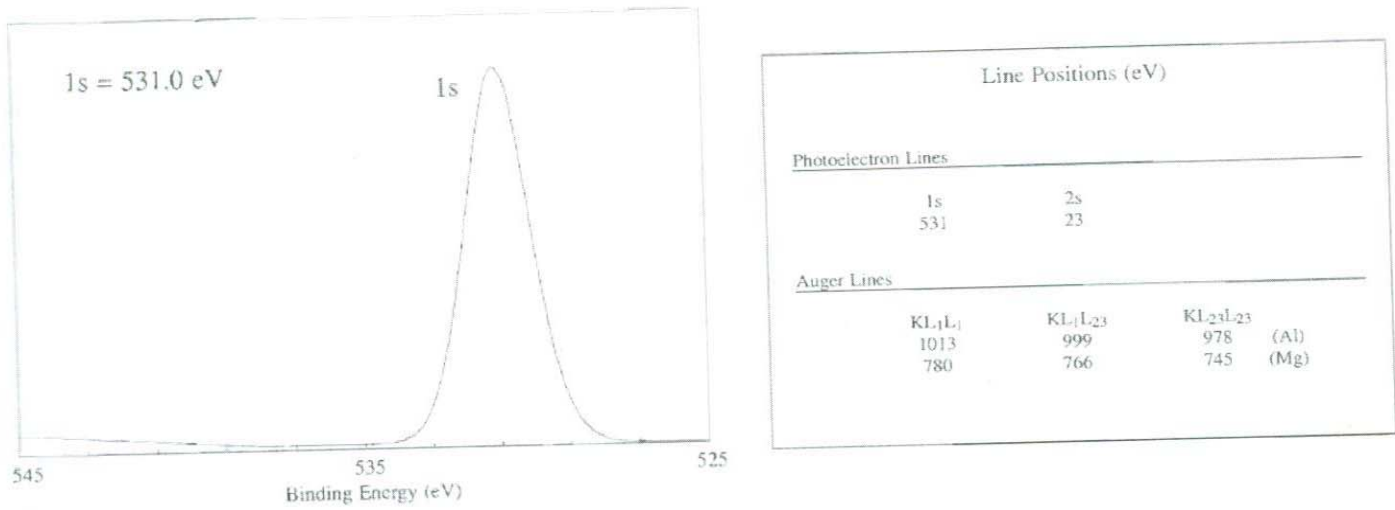
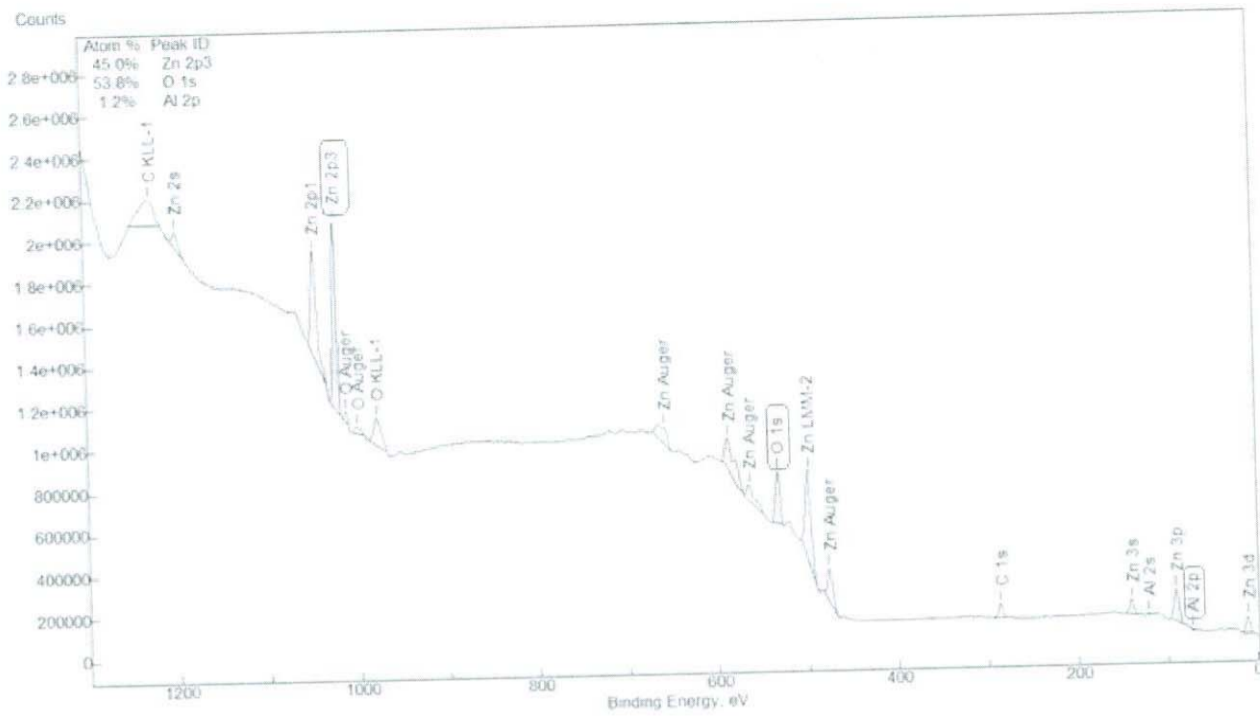


Figura 24. Pico correspondientes al orbital 1s del espectro XPS del oxígeno [26]

Como se muestra en la tabla 5 la cuantificación la película de ZnO tiene muy buena estequiometría con respecto a la cantidad de Zn y O (46.6% y 53.4% respectivamente) con este dato también se puede predecir la estructura cristalina que tendrá nuestro material. También en esta tabla se menciona al pico XPS principal del aluminio para afirmar que la película de ZnO de 170 nm está libre de aluminio ya que aunque se tomo en cuenta para la cuantificación el porcentaje es 0.0% y el área normal debajo de la curva tiene un valor negativo.

En las gráficas de los nanolaminados expondremos el caso del aluminio y observaremos como varía las concentraciones de aluminio en los espectros de XPS generales de cada uno de ellos.

Película delgada de nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al₂O₃).



Gráfica 9. Espectro XPS General de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al₂O₃).

Tabla 6. Información de las posiciones de los picos principales en el espectro general de XPS de la película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 1% calculada a 80nm. (495 ciclos de ZnO y 8 ciclos de Al₂O₃).

Peak Label/ID	Corr BE (eV)	Expt BE (eV)	RSF	RSF Exp	Norm. Area	Atomic %
Zn 2p3	1022	1022	18.92	0.6	4.49681e+006	45.0%
O 1s	532	532	2.93	0.6	1.28045e+006	53.8%
Al 2p	73	73	0.628	0.6	7815.13	1.2%

Como ya se mostró en la gráfica anterior los picos del zinc y el oxígeno corresponden a los orbitales que se mencionan en la tabla 6. Ahora pondremos en evidencia el pico del aluminio que anteriormente no fue necesario ya que el material pasado no contenía este elemento.

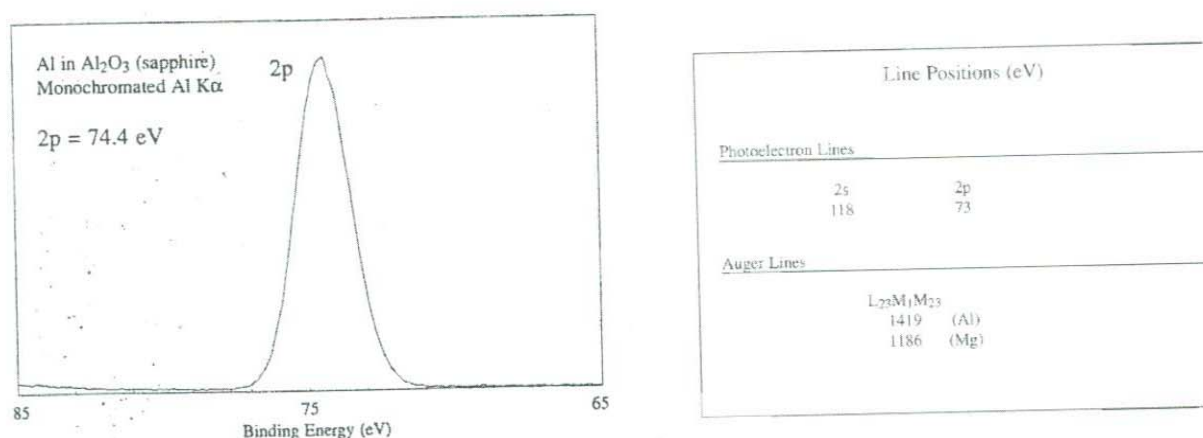


Figura 18. Picos principales del aluminio en un espectro de XPS^[28]

Una observación importante es que el pico de aluminio se recorre 1.4 eV en el espectro al estar enlazado al Oxígeno. Solo que en este caso como las concentraciones de aluminio son muy pobres en la comparación del espectro XPS general del material en la cuantificación corresponde a la energía de enlace de 73 eV del orbital 2p como muestra el manual de XPS en la figura 18.

Como se observa las concentraciones mostradas con respecto a las calculadas difieren en cantidades considerables, eso es porque como se mencionó anteriormente la caracterización XPS hace un análisis de los primeros 10 nm de la superficie y los porcentajes de concentración calculados de las películas de ZnO: Al₂O₃ corresponden a la película completa (80 nm).

Para fines de investigación se tomo la decisión de que la ultima capa de arriba de las películas quedara de Al₂O₃, esto es, porque si la ultima capa fuera de ZnO no habría mediciones de concentraciones de Aluminio ya que el espesor de las capas de ZnO de cualquier nanolaminado mide más de 10 nm, por lo que el análisis de XPS no podría medirlo. Esto se puede apreciar mayormente con la figura 18 a continuación.

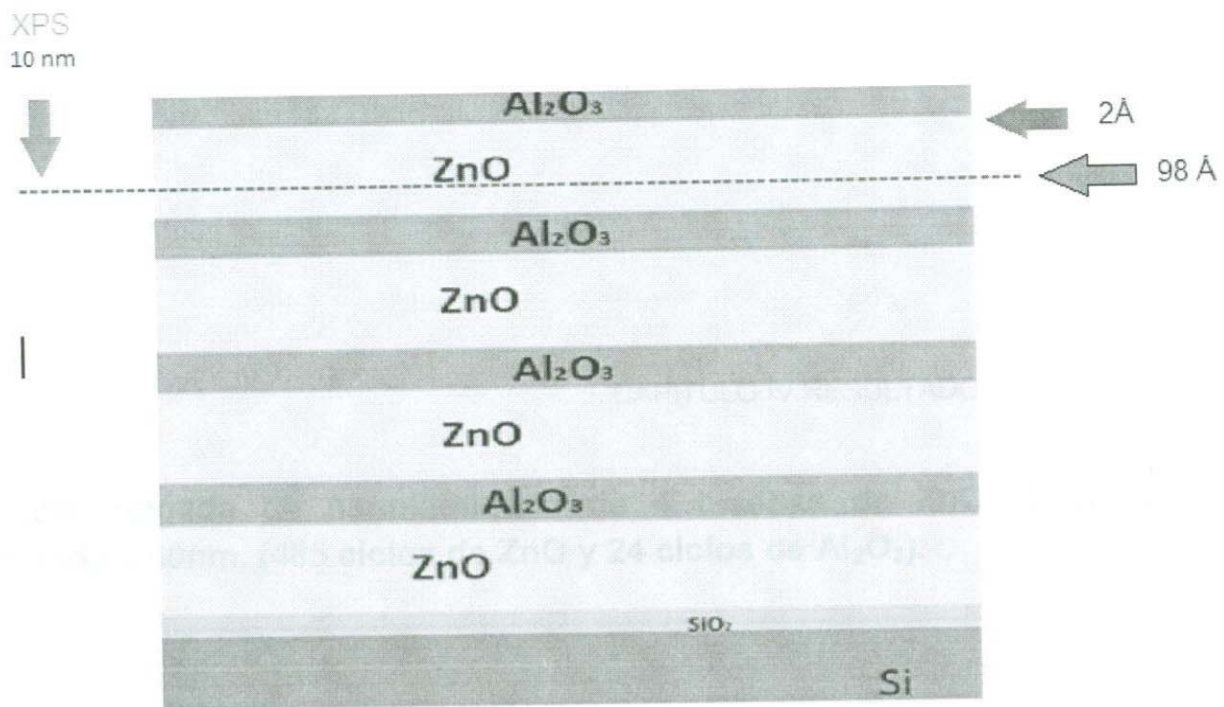


Figura 19. Nanolaminado de ZnO: Al_2O_3 con concentraciones de 1% de Al_2O_3

Entonces, si nos referimos al nanolaminado de ZnO: Al_2O_3 con concentraciones de 1% (que se muestra en la figura 19), como se mencionó anteriormente está película tiene 4 bicapas de ZnO y Al_2O_3 , la capa de oxido de aluminio se encuentra arriba y mide 2 Å y la de ZnO mide 124 Å, pero el XPS solo puede analizar alrededor de los primeros 100 Å de la película por lo que no puede examinar la bicapa completa así que toma los primeros 2 Å de Al_2O_3 , y los primeros 98 Å de ZnO que corresponden a los porcentajes, ya que el 100% de la medición es igual a los primeros 100 Å de la película delgada. Por lo que esperaríamos obtener en concentraciones de Aluminio alrededor de un 2% siguiendo los cálculos anteriores.

La cuantificación del espectro presenta un 1.2% de aluminio, no tan lejano a lo calculado en la síntesis, ya que también tenemos que mencionar que en esa capa que nosotros esperamos mida 2 Å también hay oxígeno superficial.

Siguiendo lo mencionado en el nanolaminado anterior en el nanolaminado de ZnO: Al_2O_3 con concentración del 3% en su ultima bicapa la película de Al_2O_3 mide 6 Å entonces para los 94 Å restantes donde se llevará a cabo el análisis de XPS se pensara que ese 94% es de ZnO y el 6% es de Al_2O_3 . tal como se muestra en la figura 19.

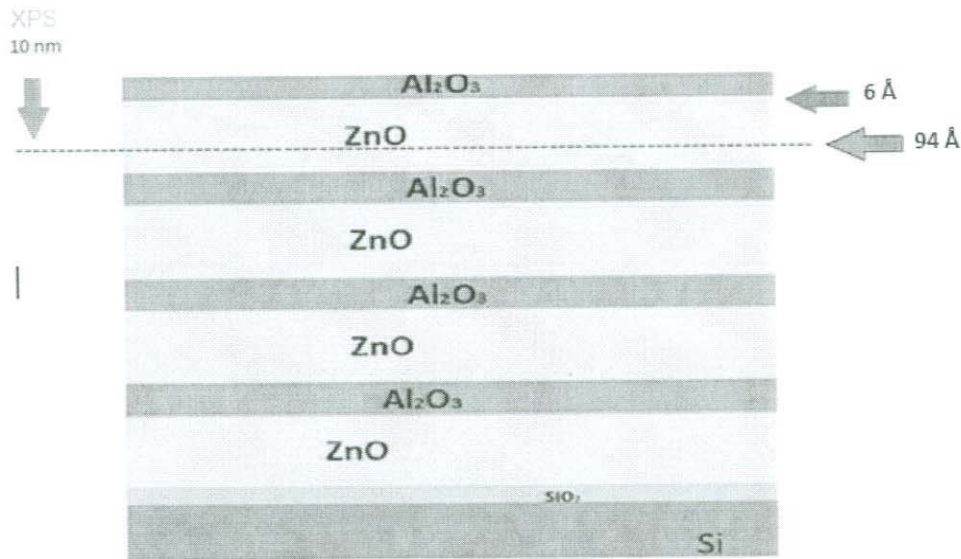
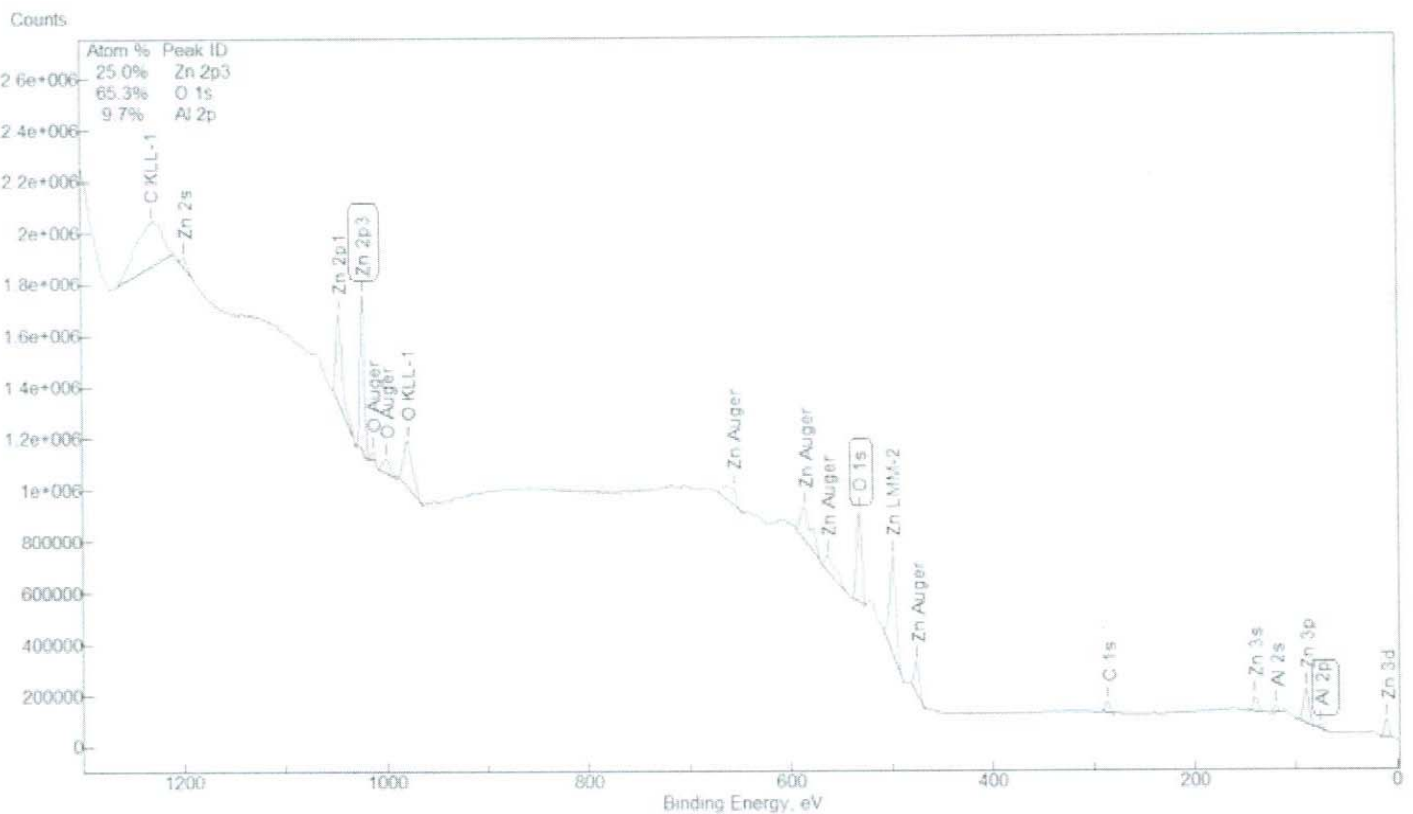


Figura 25. Nanolaminado de ZnO: Al₂O₃ con concentraciones de 3% de Al₂O₃

En la comparación de la cuantificación del espectro con lo calculado en la síntesis de los nanolaminados se observa que el 5.7% de la concentración de Aluminio en cuantificación del espectro es muy similar al 6% esperado del análisis.

Película delgada de nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 5% calculada a 80nm. (475 ciclos de ZnO y 40 ciclos de Al₂O₃).



Gráfica 11. Espectro XPS General de película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 5% calculada a 80nm. (475 ciclos de ZnO y 40 ciclos de Al₂O₃).

Tabla 8. Información de las posiciones de los picos principales en el espectro general de XPS de la película delgada nanolaminado de 4 bicapas de ZnO: Al₂O₃ al 5% calculada a 80nm. (475 ciclos de ZnO y 40 ciclos de Al₂O₃).

Peak Label/ID	Corr BE (eV)	Expt BE (eV)	RSF	RSF Exp	Norm. Area	Atomic %
Zn 2p3	1022	1022	18.92	0.6	3.04421e+006	25.0%
O 1s	532	532	2.93	0.6	1.90052e+006	65.3%
Al 2p	76	76	0.628	0.6	76612.3	9.7%

En el caso del nanolaminado con una concentración del 5% como se mostró anteriormente en la síntesis la última capa de Al₂O₃ mide 10Å, siguiendo la misma metodología estos 10Å corresponden al 10% de la medición en el espectro, como se muestra en la figura 20.

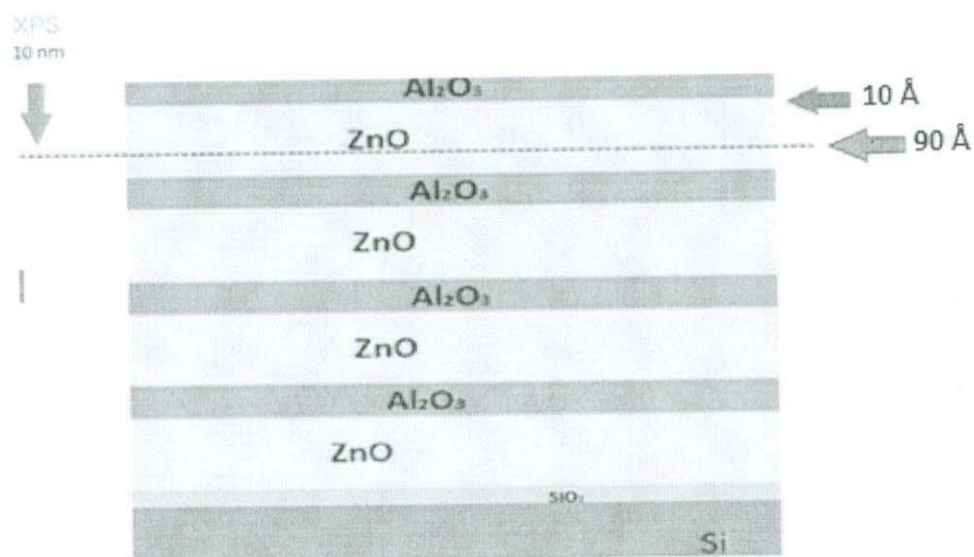
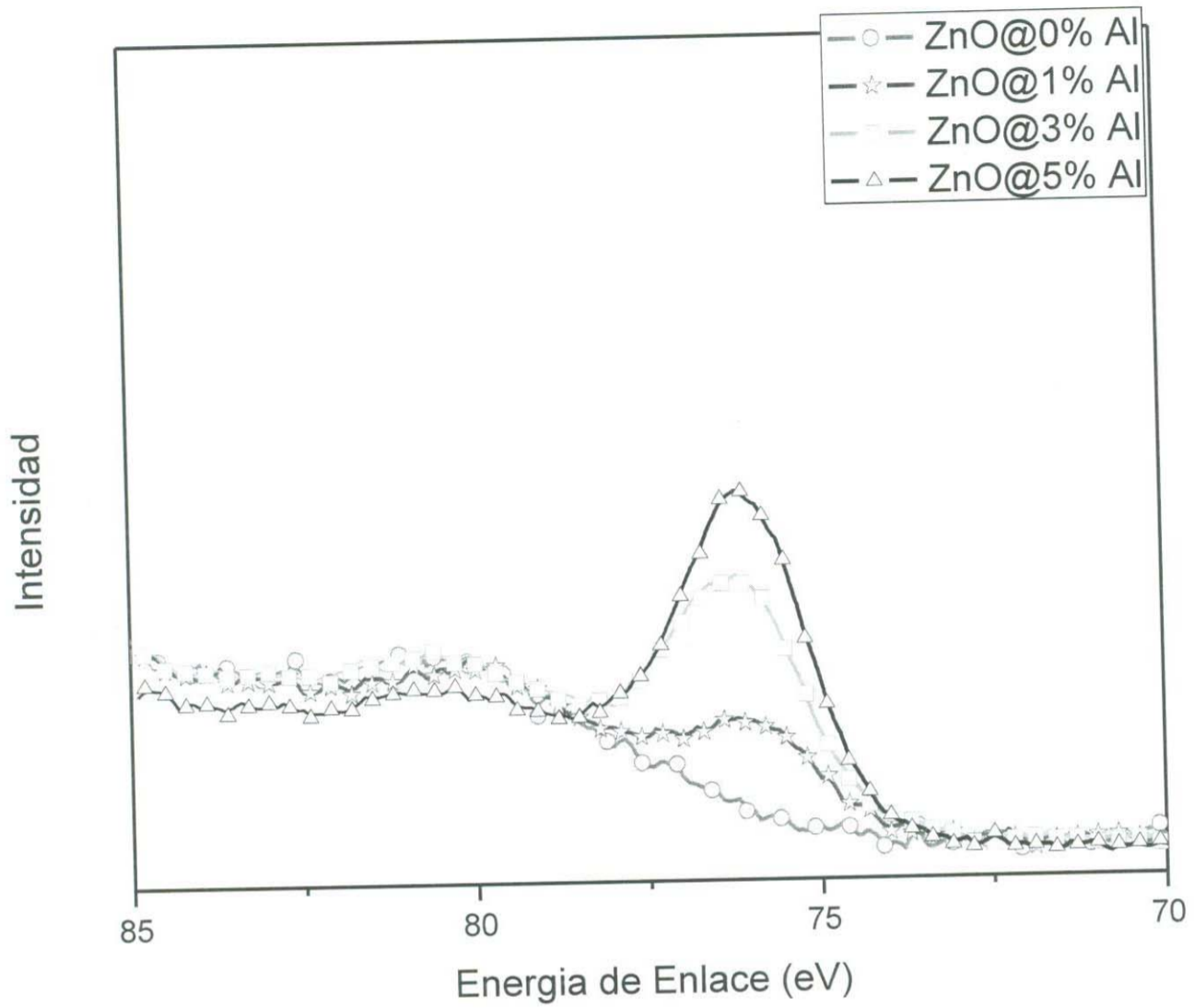


Figura 26. Nanolaminado de ZnO: Al₂O₃ con concentraciones de 5% de Al₂O₃.

Por lo que se muestra en la cuantificación del espectro un 9.7% corresponde al 10% esperado de la concentración de Al₂O₃ en el análisis de XPS, para el nanolaminado con un 5% en la concentración de toda la película.

Haciendo una comparación de las ventanas de alta resolución que se obtuvieron de las diferentes concentraciones de aluminio, muestran una coherencia en cuanto a las concentraciones como se muestra en la gráfica 11.



Gráfica 12. Espectro XPS Ventana de Alta resolución. Comparación de las concentraciones de aluminio en la película delgada de ZnO y Nanolaminados de ZnO: Al₂O₃.

4.3 Imágenes por Microscopio Electrónico de Barrido y Espectrómetro de energía dispersiva (SEM y EDS) de las películas delgadas de ZnO y Nanolaminados de ZnO:Al₂O₃

Esta medición se realizó con un equipo de SEM de la marca JEOL modelo JSM-5300 que se encuentra en el laboratorio de nano-caracterización. microscopía electrónica de barrido (SEM) del CNyN de la UNAM en Ensenada, Baja California.

Como se mencionó anteriormente (CapituloII) la microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscope, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones y que puede tener como accesorio un analizador de rayos X del tipo "dispersivo" en energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en la muestra.

Esta medición se hizo con el fin de demostrar la uniformidad de los depósitos de las películas delgadas usando la técnica de ALD y confirmar los resultados obtenidos en XPS.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas por SEM de las 4 películas que se han estado mencionando, así como también los espectros obtenidos por EDS.

Para demostrar que el haz de electrones del microscopio no estaba desenfocado se busco una "basura " que estuviera en las películas, en la figura 21 se muestra la uniformidad de los depósitos al ver una superficie sin deformaciones considerables a escala de una micra, tanto para la película delgada de ZnO sin Al₂O₃ como para los nanolaminados de ZnO: Al₂O₃.

Este tipo de uniformidad a esa escala es posible gracias a las características de depósito de la técnica ALD.

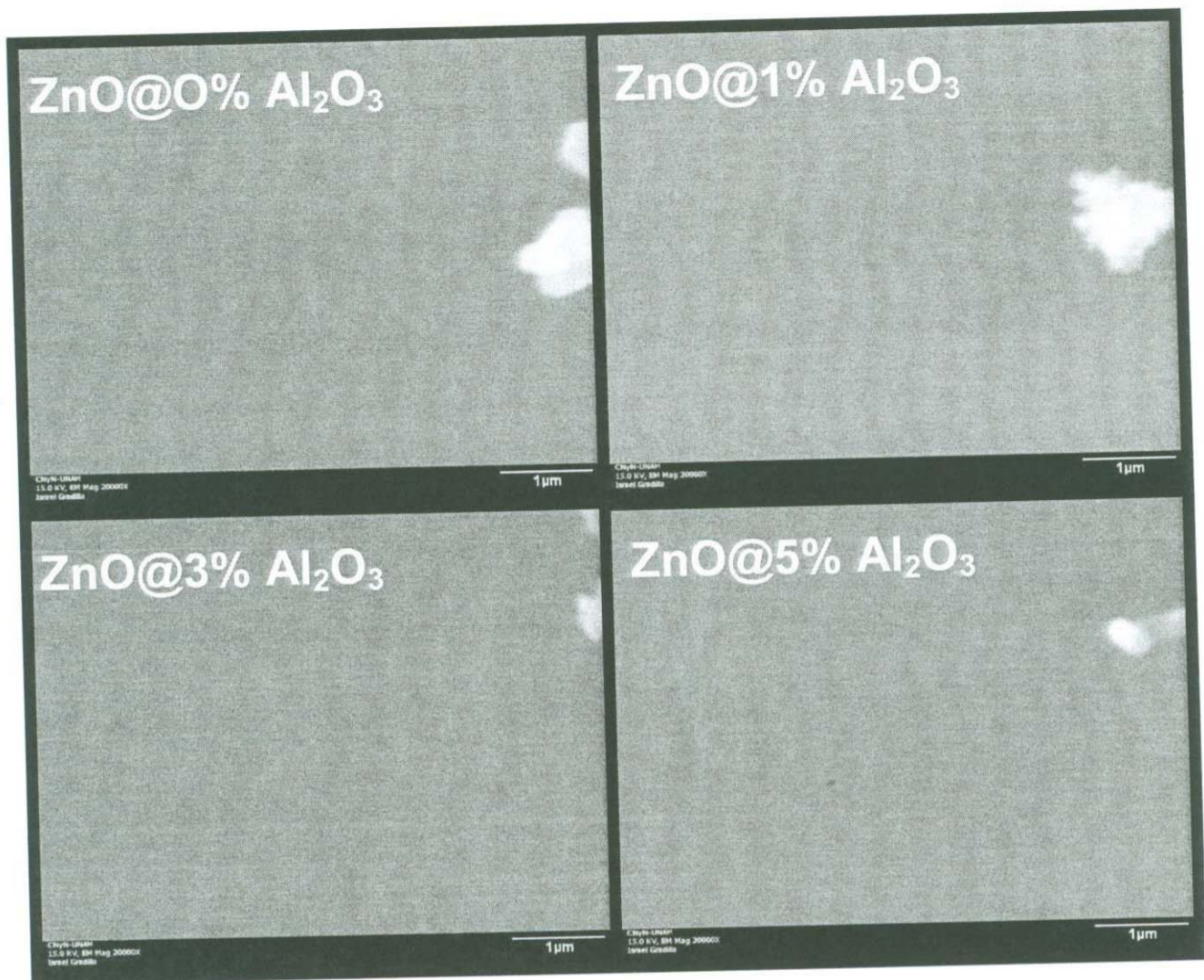


Figura 22. Imágenes de SEM de película delgada de ZnO y Nanolaminados con diferentes concentraciones de Al_2O_3 .

Ahora, si bien en los espectro EDS se observan todos los elementos por los que están compuestas nuestras películas (Al, Zn, O, Si) es de notar que el pico del silicio es por mucho más intenso que los demás, esto es, por que la técnica de análisis EDS a diferencia del XPS no es una técnica de análisis superficial y examina la composición de toda la muestra incluyendo el sustrato que en este caso es silicio y que su espesor es mucho mayor que el de nuestra película.

En la figura 22, a continuación se muestran los espectros EDS de la película de ZnO y de los nanolaminados de ZnO: Al_2O_3 a diferentes concentraciones de Al_2O_3 .

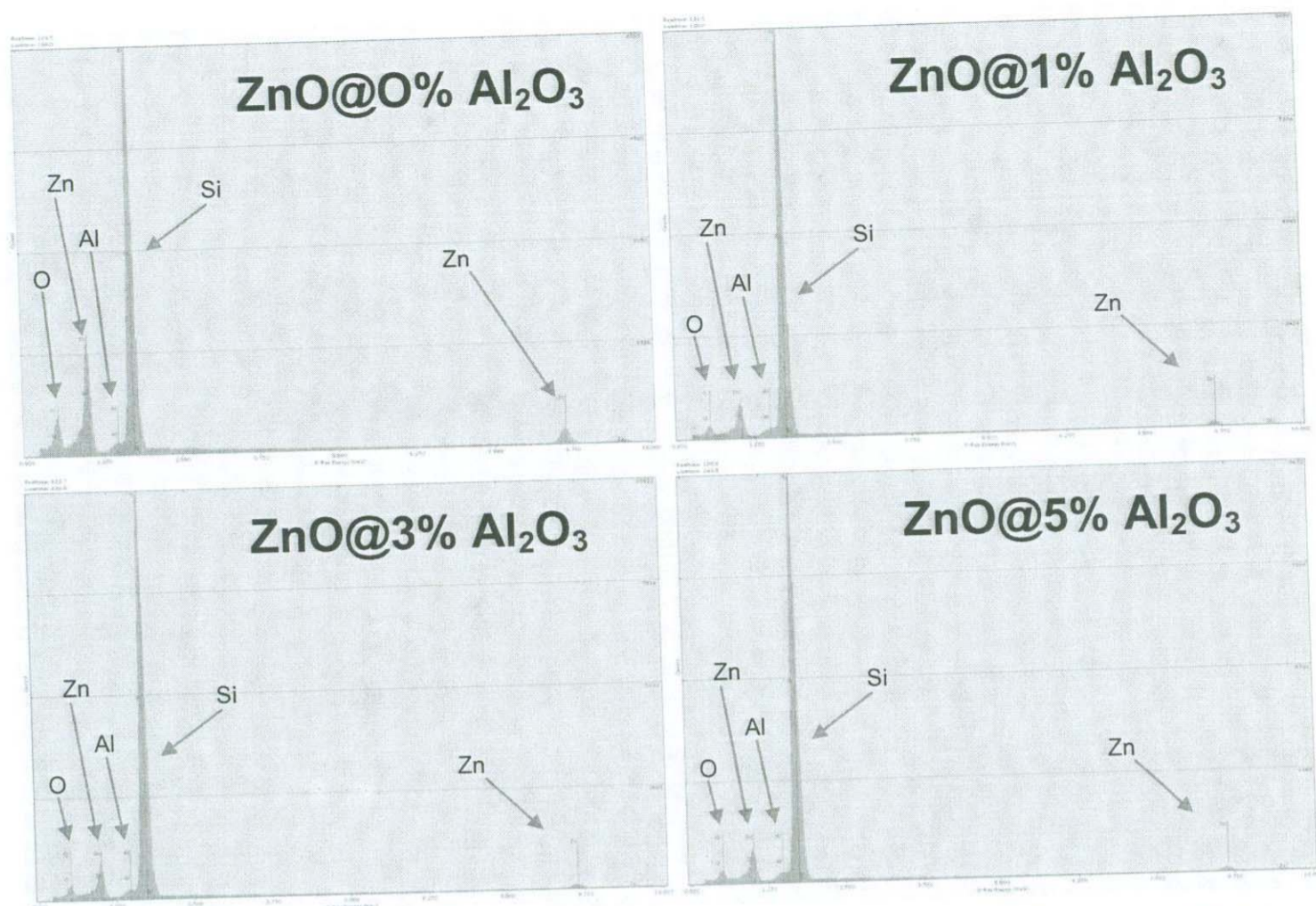


Figura 23. Espectros EDS de la película de ZnO y de los nanolaminados de ZnO: Al_2O_3 a diferentes concentraciones de Al_2O_3 .

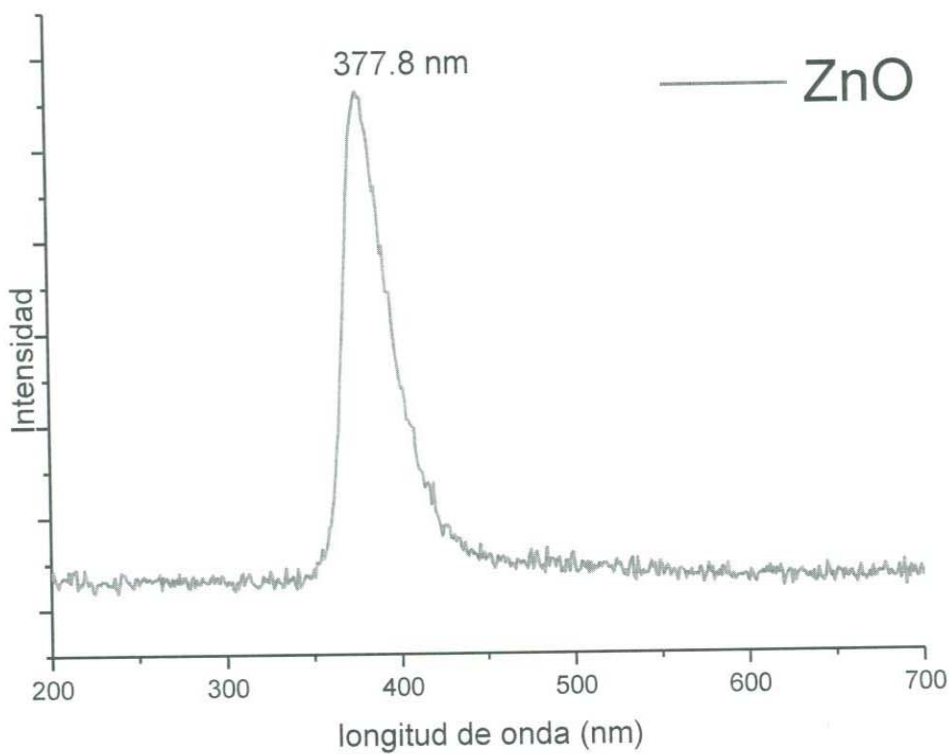
En los espectros EDS de la película de los nanolaminados se muestra una disminución en cuanto a la intensidad de los principales elementos de nuestra película delgada porque a diferencia de la película de ZnO sin óxido de aluminio está mide 170 nm y las películas de los nanolaminados solo miden solo 80 nm, recordando que el EDS analiza toda la muestra junto con el sustrato es lógico que la intensidad de los demás elementos baje.

Los espectro de los nanolaminados son muy similares ya que tienen un espesor muy parecido aunque se aprecia pobremente que el pico del aluminio es un poco más intenso en los nanolaminados con mayores concentraciones de Al_2O_3 , esto se debe al gran apantallamiento del pico del silicio.

4.4 Análisis de Catodoluminiscencia (CL) de la película delgada de ZnO y Nanolaminados.

Esta medición se realizó con un equipo SEM que cuenta con el accesorio para hacer mediciones de catodoluminiscencia de la marca JEOL modelo JIB-4500 que se encuentra en el laboratorio de nano-caracterización. microscopía electrónica de barrido (SEM) del CNyN de la UNAM en Ensenada, Baja California.

Como se mencionó anteriormente (Capítulo II) la catodoluminiscencia se produce cuando se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre un semiconductor el cual resultará en la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Cuando un electrón y un hueco se recombinan es posible que un fotón sea emitido, Por lo que se esperaría que el espectro del material del ZnO tendría que observarse con el que correspondiente a la energía de su banda prohibida (BandGap). Según la literatura la emisión para el ZnO puro en película delgada es de 3.28 eV que corresponde a 378 nm en unidades de longitud de onda [29].



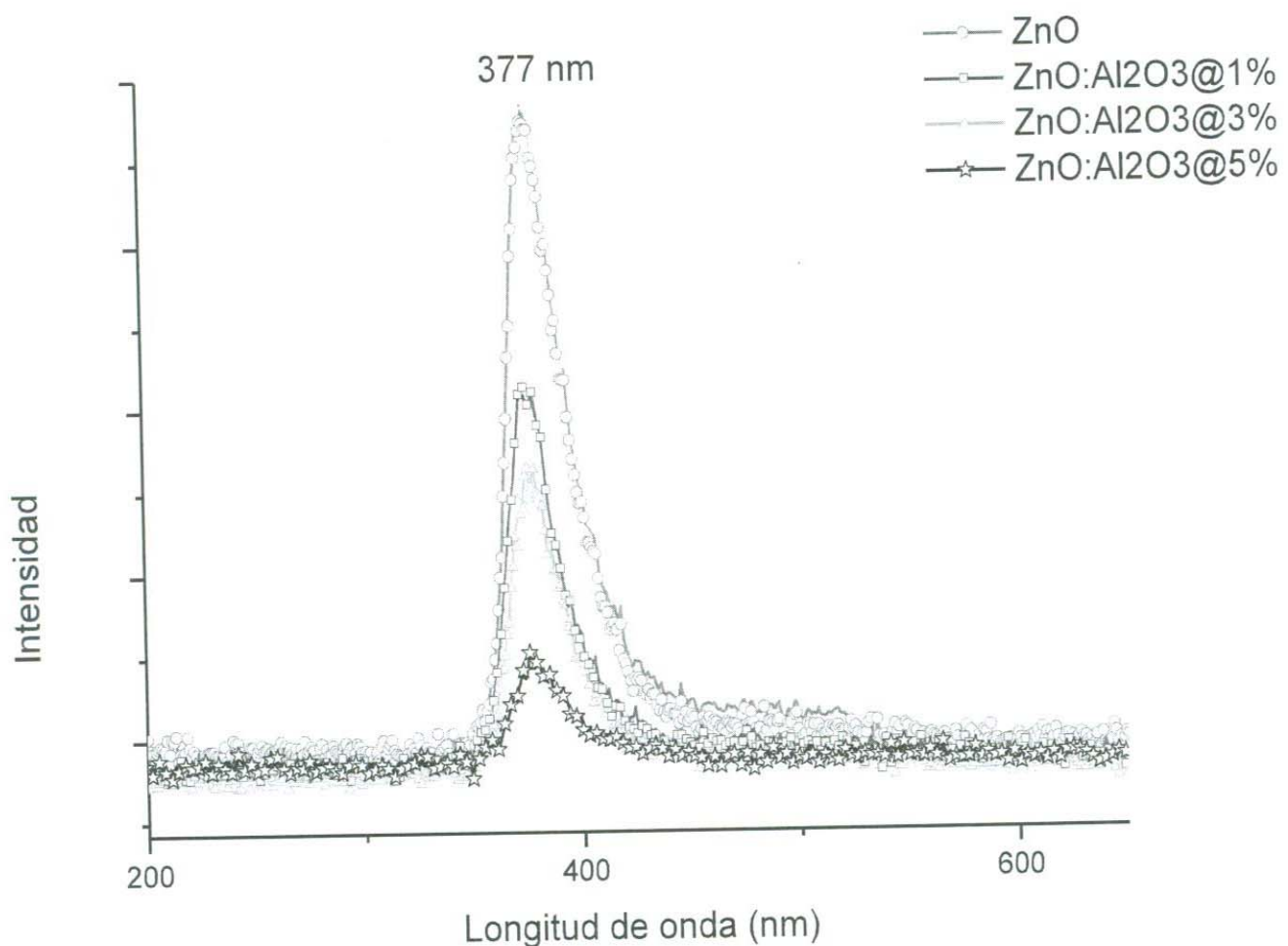
Gráfica 13. Espectro CL de la película delgada de ZnO de 170 nm.

Como se muestra en la gráfica 12 del espectro de CL de la película delgada de ZnO, se puede observar que aparte de cumplir con pico de emisión bien definido

también presenta una buena emisión, lo que representa una estructura cristalina muy bien definida.

Es importante resaltar que en el espectro de CL no se muestra la emisión en el visible, característico del ZnO, ya que esa emisión se presenta cuando el material cuenta con defectos en su estructura cristalina y este material al poseer tan buena estequiometría no manifiesta estos defectos.

Ahora bien, si hacemos esta misma medición con los nanolaminados de ZnO: Al₂O₃, es lógico que exista una disminución lineal de la intensidad de emisión del material con respecto a la concentración de Al₂O₃, ya que el óxido de aluminio se opone al paso de los electrones que excitarán al material luminiscente, en este caso el ZnO y reduce el número de transiciones electrónicas del ZnO conforme aumenta la capa de óxido de aluminio como se muestra en la gráfica 13 del espectro.



Gráfica 14. Espectro CL Comparativo de la película delgada de ZnO y Nanolaminados.

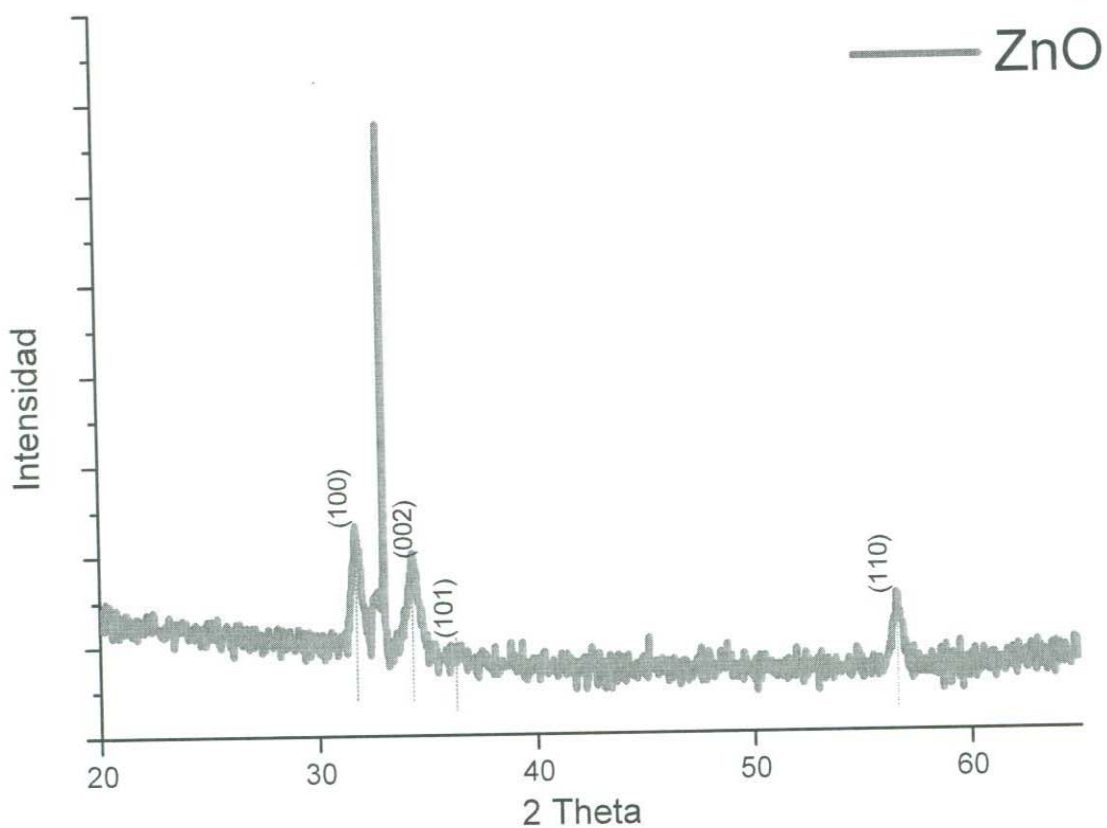
Entre mayor sea el espesor de las capas de Al₂O₃, menor será el número de electrones que lleguen al ZnO dando como resultado menores transiciones electrónicas por lo que la cantidad de fotones dispersados será menor y bajará su

emisión con respecto a la cantidad de material Al_2O_3 que tengan que atravesar los electrones.

4.5 Análisis por Difracción de rayos X (XRD) de la película delgada de ZnO.

Esta medición se realizó con un equipo de XRD de la marca Panalitical X'pert Pro MRD modelo PW3040 que se encuentra en el laboratorio de nano-caracterización. Departamento de nanoestructuras del CNyN de la UNAM en Ensenada, Baja California.

Debido a problemas técnicos con el funcionamiento del equipo de XRD solamente fue posible hacer análisis de difracción de rayos X a la película delgada de ZnO puro. Obteniendo el siguiente espectro que se muestra en la gráfica 14. Este análisis se realizó con el fin de definir la estructura cristalina de los materiales desarrollados en este trabajo. Los picos de difracción más intensos están en los 31.7° , 34.3° , 36.2° y 56.6° que corresponden a los planos (100), (002), (101) y (110) característicos de la estructura hexagonal wurzita del ZnO, la cual se representa en la figura 23.



Gráfica 15. Espectro XRD de la película delgada de ZnO de 170 nm.

En la gráfica 14 se observa un pico muy intenso entre los picos correspondientes a los planos (100) y (002) el cual se considerará como "ruido" del sustrato ya que como se menciona anteriormente hubo algunos problemas técnicos durante este análisis debido al tamaño de las películas delgadas.

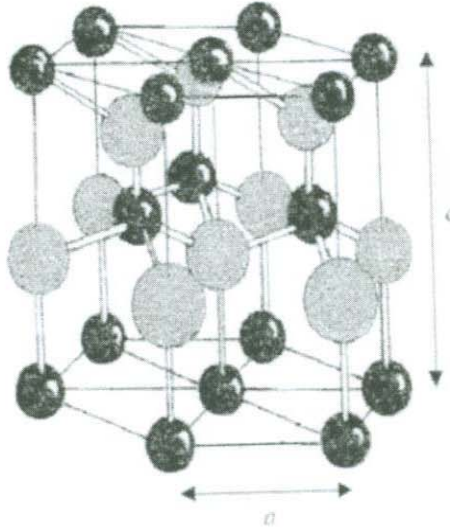


Figura 27. Estructura cristalina hexagonal tipo Wurzita.^[30]

CAPITULO V. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar satisfactoriamente y controladamente películas con espesores nanométricos de ZnO y Al₂O₃ por el método ALD.

Se logró un control preciso en escala sub-nanométrica en el crecimiento de bicapas de ZnO y Al₂O₃ por el método ALD.

Las películas de ZnO depositadas por ALD en esta investigación presentaron una estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita.

Las películas de ZnO exhibieron una excelente catodoluminiscencia en el rango de la energía de la banda prohibida GAP (3.29 eV) lo cual indica que no existen vacancias de oxígeno u otro contaminante en la red cristalina del material sintetizado por esta técnica.

Los materiales depositados en este trabajo, ZnO y Al₂O₃, son estequiométricos y presentan excelentes propiedades ópticas lo cual indica que estos materiales nanoestructurados pueden ser utilizados en dispositivos optoelectrónicos comerciales.

CAPITULO VI. TRABAJO A FUTURO.

Después de realizar este trabajo, se procedió a desarrollar la construcción del equipo ALD en la Universidad de Sonora para que sea usado en la fabricación y depósitos de películas delgadas de materiales nanoestructurados de Óxidos y Nitruros los cuales se usarán para la elaboración de dispositivos electrónicos como celdas solares y luces de estado sólido.

Como el diseño del equipo ALD es libre de modificaciones por nuestra parte, se tratará de hacer un cambio en algunas partes del sistema ALD con el fin de mejorar el proceso de crecimiento de materiales y contribuir con una patente con esta mejora.

También está en proceso la publicación de un artículo en cuanto a tiempos y temperaturas de crecimientos de películas delgadas de ZnO por el método de ALD en una revista internacional con el fin de difundir la investigación científica que se está llevando a cabo en la Universidad de Sonora.

(1981). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*.

[15] John Kuo, *Electron Microscopy: Methods and Protocols*, 2nd Edition, (2007).

[16] F. J. García de Abajo, *Optical excitations in electron microscopy*, *Reviews of Modern Physics* 82, 209-275 (2010).

REFERENCIAS.

- [1] Maria Luisa Grilli, Anna Sytchkova¹, Sylvia Boycheva, and Angela Piegari, Transparent and conductive Al-doped ZnO films for solar cells applications, *Phys. Status Solidi A* 210, No. 4, 748–754 (2013).
- [2] Steven M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chem. Rev.*, 110, 111–131(2010).
- [3] J. Lee, D. Lee, D. Lim, and K. Yang, *Thin Solid Films* 515,6094 (2007).
- [4] Suntola, T. Atomic Layer Epitaxy. In *Handbook of Crystal Growth*.
- [5] Ott, A. W.; Klaus, J. W.; Johnson, J. M.; George, S. M. *Thin Solid Films* 1997, 292, 135.
- [6] *Surface Analysis – The Principal Techniques, 2nd Edition*. Edited by John C. Vickerman and Ian S. Gilmore © 2009 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-01763-0.
- [7] Hiroyuki Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, 1st Edition (2007).
- [8] [7] Esther Pascual Miralles, *Caracterización óptica de capas finas de carbono amorfo hidrogenado mediante elipsometría espectroscópica*, Barcelona (1991).
- [9] Schwarzenbach, Dieter (2012). «The success story of crystallography» (en inglés). *Acta Crystallographica A* 68: pp. 57-67.
- [10] Elies Molins y Joan F. Piniella (1995). «Determinación y aplicación de las densidades electrónicas precisas». En Félix Hernández Cano, Concepción Foces-Foces, Martín Martínez-Ripoll. *Cristalografía*.
- [11] Smith, J.L.; Fischetti, R.F.; Yamamoto, M. ,Micro-crystallography comes of age (2012).
- [12] Waseda, Yoshio, Matsubara, Eiichiro, Shinoda, Kozo, *X-Ray Diffraction Crystallography* (2011).
- [13] McMullan, D. (2006). "Scanning electron microscopy 1928–1965".
- [14] Goldstein, G. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C.; Lifshin, E. (1981). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*.
- [15] John Kuo, *Electron Microscopy: Methods and Protocols*, 2nd Edition, (2007).
- [16] F. J. García de Abajo, Optical excitations in electron microscopy, *Reviews of Modern Physics* 82, 209-275 (2010).

- [17] R. Sapienza, T. Coenen, J. Renger, M. Kuttge, N. F. van Hulst and A. Polman, Deep-subwavelength imaging of the modal dispersion of light, , Nature Materials, 11, 781–787 (2012).
- [18] Zagonel et al., Nanometer Scale Spectral Imaging of Quantum Emitters in Nanowires and Its Correlation to Their Atomically Resolved Structure, NanoLetters.
- [19] C. Lee, K. Lim, J. Song, Sol. Energy Mater. Solar Cells 43 (1996) 37.
- [20] A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, H. Minoura, A. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, T. Endo, Thin Solid Films 496 (2006) 112.
- [21] S.K. Hazra, S. Basu, Solid State Electron. 49 (2005) 1158.
- [22] V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa, T. Suntola, Appl. Surf. Sci. 82–83 (1994) 34.
- [23] Suntola, T.; Antson, J.; Pakkala, A.; Lindfors, S. SID 80 Digest 1980, 108.
- [24] (4) Suntola, T. Atomic Layer Epitaxy. In Handbook of Crystal Growth³; Thin Films and Epitaxy, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics; Elsevier: 1994; Chapter 14.
- [25] Ott, A. W.; Klaus, J. W.; Johnson, J. M.; George, S. M. Thin Solid Films 1997, 292, 135.
- [26] XPS Handbook X-ray photoelectron spectroscopy, pag. (44-45).
- [27] XPS Handbook X-ray photoelectron spectroscopy, pag. (89-90).
- [28] XPS Handbook X-ray photoelectron spectroscopy, pag. (54-55).
- [29] F. K. Shan,^a) B. I. Kim, G. X. Liu, Z. F. Liu,^b) J. Y. Sohn, W. J. Lee, B. C. Shin, and Y. S. YucJ. Appl. Phys., Vol. 95, No. 9, 1 May 2004.
- [30] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright, Pradeep P. Phul, The science and engineering of materials, 6th Edition (2011).