



**BUAP**

---

**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**  
**Facultad de Ciencias de la Electrónica.**

**“Tesis que como requisito para obtener el grado de  
Licenciado en Ciencias de la Electrónica”**

**“Estudio de estructuras multicapa de ZnO/Si para  
aplicaciones en dispositivos emisores de luz”**

**PRESENTA**

**C. Francisco Javier Galindo Sarmiento**

**ASESORES**

**Dr. Roberto Carlos Ambrosio Lázaro (BUAP)**

**Dr. Francisco Morales Morales (CIMAV-Mty)**

**Dr. Alfredo Morales Sánchez (CIMAV-Mty)**

**Marzo 2018**



## Agradecimientos.

Agradezco al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. unidad Monterrey por la oportunidad de poder desarrollar mi proyecto de tesis en sus instalaciones, así como de todo el apoyo recibido por parte de los investigadores. Gracias al proyecto de ciencia básica CONACy-T-180992 por los recursos brindados para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Dr. Alfredo Morales Sánchez por su apoyo y confianza durante mi estancia. Por todos los conocimientos transmitidos, y de haberme brindado la oportunidad de haber tenido esta experiencia. Gracias por su paciencia, confianza, apoyo y experiencia durante el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Francisco Morales Morales por su tiempo, apoyo y seguimiento a lo largo de toda la estancia. Por sus observaciones, conocimientos y consejos en la elaboración del trabajo realizado.

Al Dr. Roberto Carlos Lázaro Ambrosio por permitir la realización de esta estancia y del apoyo brindado para que esto se llevara a cabo.

A mis padres y familia por su apoyo incondicional desde siempre, por confiar en mí a pesar de todo pronóstico y por siempre estar conmigo.

Gracias totales.

## Lista de Figuras.

**Figura 2.1** Esquema de Bandas de Energía.

**Figura 2.2** Esquema de electrones y huecos, creando un flujo de corriente.

**Figura 2.3** Esquema de niveles de energía.

**Figura 2.4** Materiales Semiconductores clasificados según su grupo.

**Figura 2.5** Representación de un material con (a) banda directa y (b) banda indirecta.

**Figura 2.6** Representación de una dislocación en la estructura cristalina de un semiconductor.

**Figura 2.7** Representación de una vacancia (a) y de un defecto intersticial (b).

**Figura 2.8** Proceso de absorción (generación de par electrón-hueco).

**Figura 2.9** Diagrama de bandas representando la emisión espontanea (a) y la emisión estimulada (b).

**Figura 2.10** (a) Procesos de Generación y Recombinación de pares electrón-hueco, (b) la existencia de defectos en la red crea trampas que impiden los procesos de recombinación y generación.

**Figura 2.11** Representación de una estructura Wurtzita-hexagonal correspondiente al ZnO, Zinc (esferas verdes) y Oxígeno (esferas naranjas).

**Figura 2.12** Representación de una estructura Cubica-diamante correspondiente al Silicio.

**Figura 3.1** Técnicas Top-Down y Bottom Up

**Figura 3.2** Sistema de Control del sistema de Sputtering.

**Figura 3.3** Cámara de Vacío del Sputtering (izquierda) y plasma causado por la ionización del gas Ar (derecha).

**Figura 3.4** Principio básico del funcionamiento de la técnica XPS.

**Figura 3.5** Esquema simple de un analizador XPS.

**Figura 3.6** Diagrama del principio básico de XRD (Ley de Bragg).

**Figura 3.7** Diagrama de bandas sobre el principio básico de FL.

**Figura 3.8** Esquema simple de la técnica de FL.

**Figura 3.9** Esquema simple del SEM

**Figura 3.10** Esquema simple del funcionamiento de la técnica AFM.

**Figura 3.11** Esquema simple del funcionamiento de la técnica AFM.

**Figura 4.1.** Diagrama a bloques del proceso experimental de este trabajo.

**Figura 4.2** Esquema de una monocapa.

**Figura 4.3** Esquema de la estructura multicapa ZnO/Si de 10 bicapas.

**Figura 5.1** Espesor promedio de monocapas de ZnO en función de la temperatura.

**Figura 5.2** XPS de las monocapas de ZnO depositada a 700°C.

**Figura 5.3** (a) Difractograma de muestras de ZnO crecidas a diferente temperatura por la técnica de Sputtering, (b) Posición en grados de los planos encontrados en las monocapas de ZnO, (c) Intensidad del pico (002) en función de la temperatura.

**Figura 5.4** Espectros de FL con intensidad real (a) y normalizada (b) de monocapas en función de la temperatura de depósito.

**Figura 5.5** Espectros de FL con intensidad real (a) y normalizada (b) de monocapas depositada a 700°C (Z4) y recocida a 900°C (Zn1) y 1000°C (Zn2).

**Figura 5.6** Análisis en XPS de la multicapa ZnO/Si sin tratamiento térmico.

**Figura 5.7** Análisis de concentración atómica en XPS de las multicapas después del tratamiento térmico, provocando una difusión en la estructura.

**Figura 5.8** Histograma del tamaño de grano en función de la temperatura de las multicapas XI y XII.

**Figura 5.9** Difractograma de la multicapa ZnO/Si antes del tratamiento térmico.

**Figura 5.10** Difractograma de muestras de ZnO/Si después de tratamiento térmico.

**Figura 5.11** Respuesta en Fotoluminiscencia de la multicapa ZnO/Si sin tratamiento térmico.

**Figura 5.12** Espectros en FL de multicapas ZnO/Si después del tratamiento térmico a 900°C (a) y 1000°C (b).

**Figura 5.13** Comportamiento de la FL en función de la temperatura (a) y fotos de la emisión FL de las muestras recocidas a 900°C y 1000°C bajo luz UV.

**Figura A.1** Razón de depósito del ZnO en función de la temperatura y en función del tiempo.

**Figura A.2** Razón de depósito del Si en función del tiempo.

## Lista de Tablas.

**Tabla 3.1** Métodos de Crecimiento de Películas.

**Tabla 4.1** Parámetros de depósito de películas de ZnO.

**Tabla 5.1** Micrografías de la superficie de monocapas de ZnO sin tratamiento (Z4) y con tratamiento (Zn1 y Zn2) a diferentes escalas.

**Tabla 5.2** Imágenes de topografía de las monocapas de ZnO con tratamiento térmico a 900° (a) y 1000° (b) tomadas con AFM.

**Tabla 5.3** Vista superficial y transversal tomadas con SEM de la multicapa ZnO/Si sin tratamiento térmico (X) ,900 °C (XI) y 1000 °C (XII).

**Tabla 5.4** Vista superficial y 3-D en AFM (1µmx1µm) de la multicapas ZnO/Si.

**Tabla 5.5** Posición de planos cristalinos de la estructura multicapa ZnO/Si encontrados en el difractograma de la Figura 5.10.

**Tabla A.1** Parámetros de las monocapas de ZnO en función de la temperatura.

**Tabla A.2** Parámetros de monocapas de ZnO en función del tiempo.

**Tabla A.3** Parámetros de monocapas de Si en función del tiempo.

**Tabla A.4** Parámetros de las estructuras multicapa ZnO/Si.

**Tabla A.5** Promedio de muestras de Si en función del tiempo.



# Índice

## Capítulo I Introducción

1.1	Planteamiento.....	10
1.2	Justificación.....	11
1.3	Objetivos .....	11
1.3.1	Objetivo General .....	11
1.3.2	Objetivos Específicos.....	12
1.4	Hipótesis.....	12

## Capitulo II Semiconductores

2.1	Estructuras Cristalinas.....	14
2.2	Propiedades Electrónicas .....	15
2.2.1	Electrones y Huecos .....	16
2.2.2	Estructura de Bandas.....	17
2.3	Semiconductores... ..	17
2.3.1	Semiconductores Extrínsecos e Intrínsecos .....	18
2.3.2	Semiconductores de Banda Directa e Indirecta .....	19
2.4	Defectos e imperfecciones en la red .....	20
2.5	Propiedades Ópticas .....	22
2.5.1	Absorción y Emisión.....	22
2.5.2	Procesos de Generación y Recombinación .....	23
2.5.3	Transiciones en Bandas.....	23
2.6	Óxido de Zinc .....	25
2.6.1	Estructura, propiedades y aplicaciones.....	25
2.7	Silicio.....	26
2.7.1	Estructura y propiedades .....	26

## Capitulo III Técnica de Síntesis y Técnicas Caracterización

3.1	Síntesis de Películas Delgadas .....	30
3.1.1	Pulverización Catódica.....	32
3.2	Técnicas de Caracterización .....	34
3.2.1	Espectroscopia Foto-electrónica de rayos X (XPS) .....	34
3.2.2	Difracción de Rayos-X .....	35
3.2.3	Fotoluminiscencia (FL).....	36
3.2.4	Microscopia Electrónica por Barrido (SEM).....	37
3.2.5	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) .....	38
3.2.6	Reflectancia espectral .....	40

## Capítulo IV Desarrollo Experimental

4.1	Parámetros.....	43
4.2	Etapa I: Películas de ZnO en estructuras Monocapa.....	43
4.3	Etapa II: Películas multicapa de ZnO/Si .....	44

## Capítulo V Resultados y Discusión

5.1	Monocapas de ZnO	
5.1.1	Espesor.....	46
5.1.2	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) ....	47
5.1.3	Difracción de Rayos X (XRD).....	48
5.1.4	Fotoluminiscencia (FL).....	49
5.1.5	Análisis Morfológico: Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	51
5.2	Multicapas ZnO/Si .....	53
5.2.1	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) ....	53
5.2.2	Estudio Morfológico: Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	55
5.2.3	Difracción de Rayos X (XRD).....	57
5.2.4	Fotoluminiscencia (FL).....	59

## Capítulo VI Conclusiones

6.1	Estructuras monocapa.....	65
6.2	Estructuras multicapa .....	65

## Apéndice A

A.1	Parámetros de depósito para las Monocapas y Multicapas de ZnO, Si y SiO <sub>2</sub> .....	66
A.2	Depósitos y espesores de las monocapas de ZnO y Si en función del tiempo.....	67

# Capítulo I

## Introducción

### 1.1 Planteamiento

La industria de la optoelectrónica dio un salto enorme debido al descubrimiento de las propiedades que ofrecían algunos materiales semiconductores para el desarrollo de dispositivos emisores de luz, así como por el avance tecnológico en las técnicas utilizadas para su fabricación. Sin embargo, el costo elevado para la obtención de algunos materiales, la infraestructura requerida para su depósito y la deficiencia en las propiedades de algunos dispositivos ha originado la búsqueda de nuevas alternativas.

La tendencia de miniaturización y gracias a las nuevas técnicas de crecimiento se ha podido obtener estructuras a escala nanométrica, que van desde unos cuantos nanómetros hasta cientos de nanómetros (nm), llamadas películas delgadas (PD). Cuando el espesor de las PD presenta espesores en unidades de nm, los materiales presentan propiedades muy peculiares en comparación con estructuras de mayor tamaño, las cuales han sido objeto de estudio para el desarrollo de nuevos y/o mejores dispositivos.

Uno de los materiales que más expectativas ha generado es el óxido de zinc (ZnO) debido a que posee un ancho de banda directo resultando en una alta probabilidad de transiciones radiativas. Otro de los materiales que ha llamado la atención en emisión de luz es el silicio (Si) en dimensiones nanométricas, comúnmente a través de nanocristales de silicio (Si-NCs). Los Si-NCs presentan una intensa emisión de luz en diferentes longitudes de onda en el espectro visible cuando su tamaño varía entre 1.5 y 4 nm. En años recientes, ambos materiales (ZnO y Si-NCs) han sido ampliamente estudiados por su potencial uso en aplicaciones optoelectrónicas. No

obstante y a pesar de los avances logrados en este tema, aún existe un compromiso por lograr un incremento en la eficiencia de los dispositivos. Por un lado, se está tratando de incrementar la intensidad de emisión fotoluminiscente (FL) de los materiales activos y por el otro se intenta fabricar dispositivos con nuevas estructuras que nos permitan obtener una intensa electroluminiscencia (EL). En este sentido, la idea básica se centra en que una mejora de las propiedades de emisión FL producirían una mejora en la emisión EL. La combinación de PD de ZnO con otros materiales semiconductores a través del diseño de estructuras multicapa podría permitir combinar sus propiedades de emisión de luz o, en su caso, mejorar la de alguno de ellos.

## **1.2 Justificación**

El objetivo principal de este trabajo de investigación radica en el estudio de las propiedades estructurales, composición y ópticas de estructuras multicapa ZnO/Si usando la técnica de RF (Radiofrecuencia) Sputtering. Dicho estudio aportará al conocimiento científico sobre las propiedades fotoluminiscentes y su correlación con la estructura y composición de materiales ZnO/Si de cara al diseño y fabricación de dispositivos optoelectrónicos más eficientes, específicamente emisores de luz.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo General**

- Estudiar las propiedades ópticas, de composición y morfológicas de estructuras multicapa de ZnO/Si para su posible aplicación en dispositivos emisores de luz.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

- Estudiar el principio y manejo de la técnica de pulverización catódica (sputtering).
- Obtener la velocidad de depósito del ZnO y Si para depositar películas de 5 nm y 3 nm, respectivamente.
- Obtener un sistema multicapa ZnO/Si de 10 bicapas.
- Caracterizar las estructuras multicapa ZnO/Si por diferentes técnicas ópticas, estructurales, composición y morfológicas, tales como: Fotoluminiscencia, XRD, XPS y SEM.
- Analizar los resultados de composición, estructura y morfología para entender las propiedades de emisión de luz de la estructura

multicapa que nos permita futuras aplicaciones en dispositivos emisores de luz.

#### **1.4 Hipótesis**

Es bien sabido que los Si-NCs absorben energía en el UV (250 – 380 nm) y la re-emiten en la región del visible y parte del cercano IR. Por otro lado, el ZnO al ser un material con un gap directo de 3.37 eV (367 nm) donde las transiciones se llevan a cabo banda–banda, permite obtener una fuente de luz en la región del UV. En este sentido, las interacciones electrónicas provocadas por el traslape de bandas de absorción–emisión ó absorción–absorción de estos materiales podrían mejorar sus propiedades ópticas. Por lo que, en la presente Tesis se propone el estudio de las propiedades ópticas, estructurales y de composición de sistemas multicapa ZnO/Si depositados por la técnica de Sputtering que nos permitan obtener dispositivos emisores de luz con mejores características.



# Capitulo II

## Semiconductores

El estudio de la física de estado sólido comienza con el descubrimiento de la difracción de rayos-X y los primeros estudios sobre cristales y sus propiedades, así como el comportamiento de los electrones en estos.

De acuerdo a la estructura de los materiales estos se clasifican en dos categorías: amorfos y cristalinos. La diferencia entre estos dos grupos es la manera en la que los átomos se ordenan; además del tamaño de las regiones que se forman a lo largo del volumen del material con cierto arreglo geométrico o periodicidad.

Un material cristalino se define como una estructura ordenada de átomos o iones los cuales forman arreglos periódicos en tres dimensiones, mientras que en un material amorfo sus átomos carecen de una estructura ordenada. A su vez, los materiales cristalinos se dividen en poli-cristalinos, los cuales tienen arreglos con un alto grado de periodicidad en muchas de sus regiones. Cuando estas regiones tienen la misma orientación y una periodicidad de alto alcance a través de todo el volumen del material se les conoce como mono-cristalinos.

Muchas de las propiedades electrónicas que caracterizan a los sólidos se expresan mejor en términos de cristales. Por lo tanto, las propiedades que caracterizan a muchos de los semiconductores dependen directamente de su cristalinidad [1].

### 2.1 Estructuras Cristalinas

Un cristal ideal está definido como una estructura de átomos idénticos que se repiten infinitamente. A cada grupo se le llama *base*, y a cada conjunto de átomos con

periodicidad, en los cuales se asocia la base, se le conoce como red. Un punto se puede visualizar como un cierto arreglo de átomos, el cual recibe el nombre de "lattice point". Cada punto se traslada en tres direcciones a ciertas distancias para producir una red tridimensional.

Tomando en cuenta que la red en tres dimensiones es periódica, se define un pequeño volumen del cristal, el cual es capaz de reproducir toda la estructura, el cual se define como celda unitaria.

La relación entre la red y la celda es caracterizada por tres vectores  $\vec{k}$ ,  $l$  y  $\vec{m}$  no necesariamente perpendiculares ni iguales. Así, cada punto red equivalente dentro de la red tridimensional puede ser encontrado usando el vector:

$$r = p\vec{k} + ql + s\vec{m}, \text{ donde } p, q \text{ y } s \text{ son enteros.}$$

Los diferentes tipos de redes cristalinas dependen de los grados de rotación de sus ejes, que van de uno a seis en  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  y  $2\pi/6$  radianes. Para representar los grupos de simetría en tres dimensiones se necesita de catorce tipos de redes. Estos son clasificados de acuerdo a los tipos de celda, que pueden ser: triclinica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trigonal y hexagonal [1, 2]. A su vez, los planos son descritos mediante los índices de Miller, estos son, los recíprocos que resultan de la intercepción entre los tres ejes cartesianos y los vectores que describen la celda [2].

## 2.2 Propiedades electrónicas

La estructura electrónica de cualquier elemento consta de niveles de energía, los cuales están en constante transición debido a los procesos de emisión y absorción. Estos niveles de energía estrechamente separados forman bandas de energía.

Los semiconductores varían su resistividad de acuerdo a la temperatura. Por lo tanto en ausencia de alguna excitación externa ( $T=0^\circ \text{ K}$ ), los niveles de energía de estos se encuentran completamente llenos de electrones o totalmente desocupados. Al nivel más bajo de energía (desocupado) se le conoce como banda de conducción y al nivel más alto de energía (ocupado) se le conoce como banda de valencia, tal como se esquematiza en la Figura 2.1. Estas bandas están separadas a su vez por una banda prohibida (bandgap energy,  $E_g$ , por sus siglas en inglés), el cual es determinante para establecer las propiedades eléctricas y ópticas del material.

Cuando se aplica energía externa a un electrón de la banda de valencia, este puede salir de la banda y cruzar la banda prohibida hasta llegar a la banda de conducción dejando una vacancia (hueco) en la banda de valencia. En el proceso inverso, un

electrón pasa de la banda de conducción a la banda de valencia (solo si hay un hueco disponible) generando un fotón y/o un fonón [3].

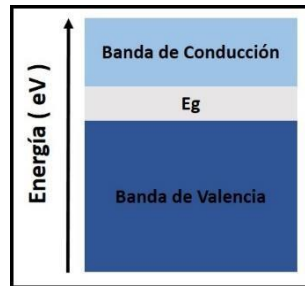


Figura 2.1 Esquema de Bandas de Energía.

### 2.2.1 Electrones y huecos.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico ya que los niveles de energía disponibles más bajos deben llenarse primero. A  $T=0^\circ\text{K}$ , el material no tendrá un flujo de portadores debido a que el número de estados cuánticos que pueden ser acomodados en la banda de valencia es tal que, esta esté completamente llena mientras que la banda de conducción esté completamente vacía. Entonces, a medida que la temperatura incrementa, algunos electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción vacía, donde los estados desocupados son abundantes. Así los electrones pueden entonces actuar como portadores libres, viajando a la deriva a través de la red cristalina bajo el efecto de un campo eléctrico, y de este modo contribuir a una corriente eléctrica.

El resultado es que cada excitación electrónica crea un electrón libre ( $e^-$ ) en la banda de conducción y un hueco libre ( $e^+$ ) en la banda de valencia. Los dos portadores de carga son el efecto de un campo eléctrico y de este modo generar una corriente eléctrica (Figura 2.2) [3].

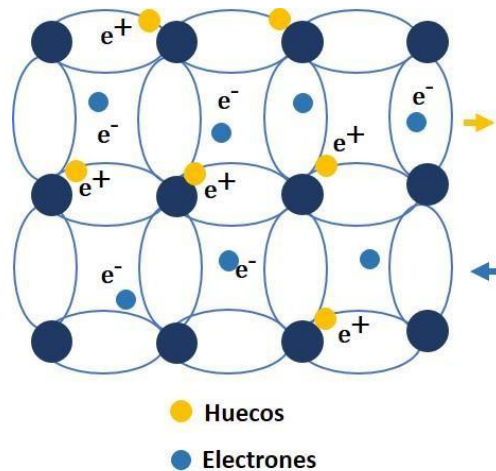


Figura 2.2 Esquema de electrones y huecos, creando un flujo de corriente.

### 2.2.2 Estructura de bandas.

Mediante la solución a la ecuación de Schrödinger para la energía del electrón, se puede explicar que un potencial periódico creado por el conjunto de átomos en una red cristalina resultando en la división de niveles de energía atómicos y la formación de bandas de energía, tal como se ejemplifica en la Figura 2.3. En cada banda se encuentra un gran número de niveles discretos de energía densamente compactados, por lo que se simplifica considerándolos como uno solo.

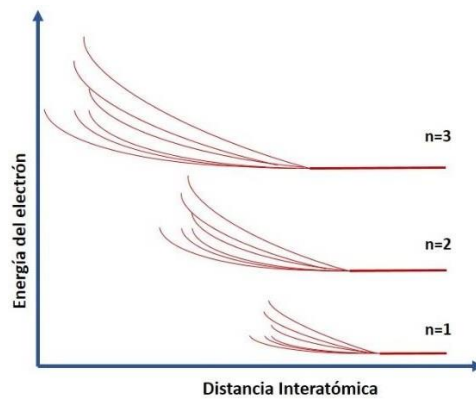


Figura 2.3 Esquema de niveles de energía

### 2.3 Semiconductores.

Dentro de la clasificación de los materiales existen sólidos con estructuras cristalinas o amorfas llamados semiconductores, los cuales cuentan con una

conductividad eléctrica intermedia entre un metal y un aislante. Su conductividad cambia significativamente con las variaciones de temperatura, alterando la concentración de dopaje en el material o exponiéndolo a fuentes de luz [3]. En términos de resistividad eléctrica los semiconductores se encuentran en el rango de  $10^{-2} - 10^9 \Omega \text{ cm}$ . La mayoría cuentan con una banda de energía prohibida entre 0 eV (metales y semimetales) y 4 eV (aislantes).

Como ya se mencionó anteriormente, los semiconductores se encuentran en composiciones químicas con una gran variedad de estructuras cristalinas, estas pueden ser elementales (Si), compuestos binarios (GaAs), compuestos ternarios ( $\text{CuInSe}_2$ ) y algunos compuestos orgánicos. Dentro de la tabla periódica (Ver Figura 2.4) se clasifican en los grupos II, III, IV, V y VI y sus propiedades varían de acuerdo a la unión que tengan (III – V), (II – VI), (I – VII) o casos más particulares como I-III-V o II-IV-V.

Un caso especial son algunos óxidos que también son considerados semiconductores, tal como el Óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) perteneciente al grupo II-VI que tiene mucho potencial para aplicaciones dentro de la optoelectrónica en dispositivos luminiscentes [4].

	II	III	IV	V	VI
2		5 B	6 C	7 N	8 O
3	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S
4	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
5	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
6	80 Hg		82 Pb		

Gas  
 Liquid  
 Solid

Figura 2.4 Materiales Semiconductores clasificados según su grupo.

### 2.3.1 Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos.

Las propiedades eléctricas y ópticas de un semiconductor pueden ser modificadas mediante un proceso de dopado, el cual consiste en introducir pequeñas cantidades controladas de impurezas que pueden alterar la concentración de portadores móviles en el material.

### Semiconductor *tipo-n*

Este tipo de semiconductor se obtiene al dopar un material con un exceso de electrones de valencia, a los cuales se les conoce como *donadores*. Estos reemplazan una pequeña porción de los átomos de la red cristalina, provocando una mayor concentración de portadores móviles. Es decir, la concentración de electrones móviles (cargas mayoritarias) es mucho más grande que la concentración de huecos (cargas minoritarias). Tal es el caso de los átomos de la columna V que pueden reemplazar a los átomos de la columna VI en un semiconductor elemental, o átomos de la columna VI reemplazan a los átomos de la columna V en compuestos binarios del grupo III-V.

### Semiconductor *tipo-p*

Este semiconductor se obtiene añadiendo dopantes con deficiencia en los electrones de valencia (cargas minoritarias) a los que se les conoce como *aceptores*. El resultado entonces es una predominancia de huecos móviles (cargas mayoritarias). Como en los átomos de la columna IV en un semiconductor elemental se reemplazaran con los átomos de la columna III, los átomos de la columna III en un semiconductor binario III-V se reemplazaran con átomos de la columna II.

También se puede obtener un exceso de electrones y huecos, como los átomos de la columna IV que actúan como donadores para la columna III y como aceptadores para la columna V modificando así las propiedades del grupo III-V. [3]

Por lo tanto, a los materiales que no han sido expuestos a algún proceso de dopado se le conoce como *intrínsecos* y los materiales que si han sido expuestos a un proceso de dopado se les conoce como *extrínsecos*. En otras palabras, un semiconductor intrínseco se caracteriza por tener la misma concentración de electrones en la banda de conducción que de huecos en la banda de valencia y por no tener impurezas externas en su composición. Mientras que, un semiconductor extrínseco pasa por un proceso de dopado [2].

#### 2.3.2 Semiconductores de Banda Directa e Indirecta.

Los semiconductores para los cuales el mínimo de su banda de conducción y su máximo de la banda de valencia corresponden al mismo momento se conocen como materiales de banda directa (ver Figura 2.5a). Contrario a esto, se les llama materiales de banda indirecta (ver Figura 2.5b).

Es decir, un electrón excitado en un semiconductor con banda directa puede emitir un fotón, mientras que en un semiconductor de banda indirecta al estar en desfase las bandas de conducción y de valencia el electrón carece de la energía suficiente

para emitir un fotón debido a la transición del momento, transmitiendo únicamente un fonón.

La ventaja de los semiconductores de banda directa es que son mejores emisores de fotones en áreas donde los semiconductores de banda indirecta bajo condiciones normales no tienen [3].

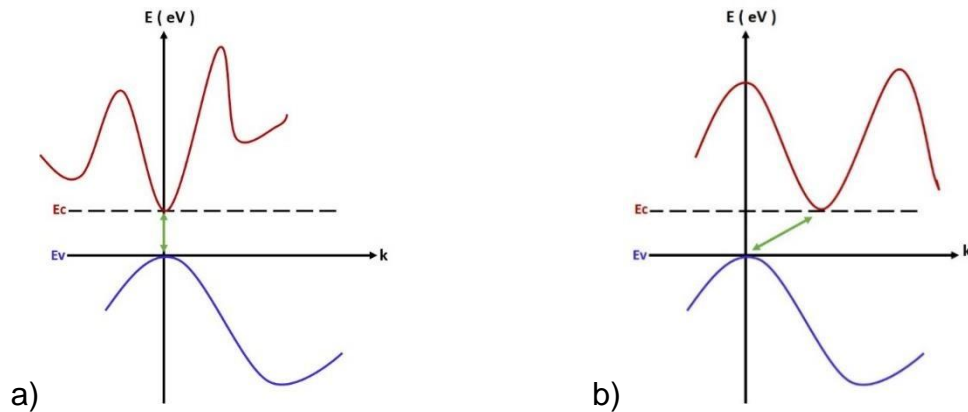


Figura 2.5 Representación de un material con (a) banda directa y (b) banda indirecta

## 2.4 Defectos e Imperfecciones en la red.

Es bien conocido que un cristal no es como tal ideal, debido a que contiene imperfecciones y/o defectos que alteran la estructura modificando la periodicidad del cristal. Estos defectos aparte de modificar la periodicidad geométrica del material, también afectan los enlaces químicos entre átomos y es así como las propiedades eléctricas cambian.

### Imperfecciones.

Debido a la vibración atómica térmica, la posición de los átomos en la red cristalina se ve afectada, modificando su posición. Al vibrar de una manera arbitraria los átomos empiezan a separarse interrumpiendo la perfecta disposición geométrica de los átomos, provocando una dislocación entre las columnas o filas de átomos, tal como se muestra en la Figura 2.6.

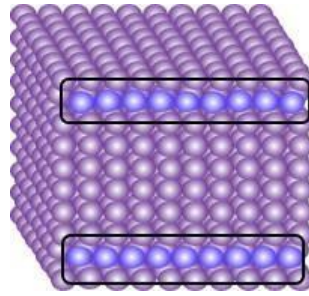


Figura 2.6 Representación de una dislocación en la estructura cristalina de un semiconductor.

### Tipos de Defectos.

La figura 2.7 muestra dos tipos de defectos (también llamados puntuales) que se presentan de igual forma en la red. Se considera como una vacancia (Figura 2.7 a), cuando un átomo se ausenta en un sitio particular de la red, modificando de igual forma la periodicidad de la estructura. Y se considera como un defecto intersticial (Figura 2.7 b) cuando el átomo se sitúa dentro de la red en una posición diferente a la que debería seguir.

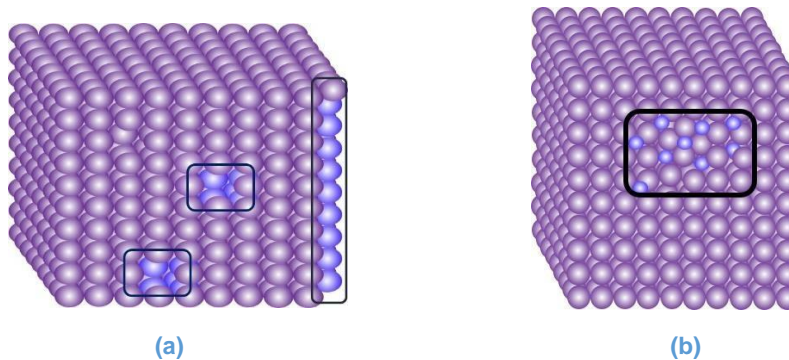


Figura 2.7 Representación de una vacancia (a) y de un defecto intersticial (b).

Estos defectos e imperfecciones puntuales se pueden convertir en defectos de línea, es decir, al formarse los mono-cristales puede que en alguna fila de átomos falten átomos o que no estén en la posición debida. Estas imperfecciones provocan de igual forma alteraciones en las propiedades eléctricas del material, sin embargo son menos predecibles. Cuando una vacancia se encuentra lo suficientemente cerca de un defecto intersticial se produce una interacción entre ellos provocando alteraciones diferentes a las que una vacante simple o un defecto intersticial podrían tener. A estos se le conoce como defectos de Frenkel [2].

## 2.5 Propiedades Ópticas

### 2.5.1 Absorción y Emisión

Un proceso fundamental en materiales con aplicaciones en dispositivos emisores de luz es la absorción (Figura 2.8), donde un fotón al ser absorbido puede generar un par electrón-hueco. Aquí los portadores de carga resultantes de la absorción son capaces de alterar las propiedades de los semiconductores.

La excitación de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción debe ser inducida por la absorción de un fotón con energía:

$$h\nu \geq E_g \quad 2.1$$

Así un par electrón-hueco es generado contribuyendo al flujo de portadores de carga incrementando la conductividad del material directamente proporcional al flujo de fotones.

Cuando un electrón decae desde la banda de conducción hacia la banda de valencia (recombinación electrón-hueco) se genera una emisión espontánea o estimulada (Figura 2.9) de un fotón con energía  $h\nu = E_g$ , siempre que un fotón de energía  $h\nu \geq E_g$  esté presente inicialmente [3].

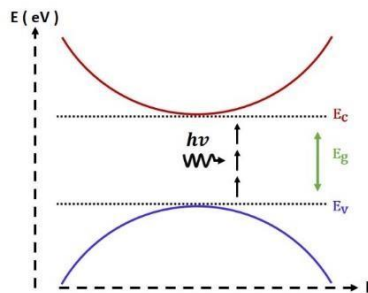


Figura 2.8 Proceso de absorción (generación electrón hueco).

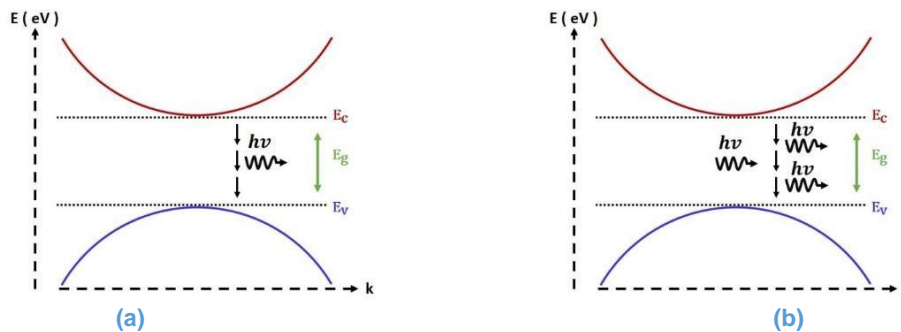


Figura 2.9 Diagrama de bandas representando la emisión espontánea (a) y la emisión estimulada (b)

## 2.5.2 Procesos de Generación y Recombinación

Como se ha mencionado, el proceso de excitación térmica de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción resulta en la generación de pares electrón-hueco. Sin embargo, se necesita conservar el equilibrio térmico mediante un proceso simultáneo e inverso a la excitación. Este ocurre cuando un electrón decae desde la banda de conducción para llenar un hueco en la banda de valencia, a este proceso se le define como recombinación electrón-hueco (ver Figura 2.10a). Cuando ocurre esta recombinación, la energía del electrón es liberada a través de la emisión de un fotón, en un proceso definido como recombinación radiativa. Pero, cuando en vez de liberarse un fotón se libera un fonón, entonces el proceso se define como recombinación no radiativa. Esto debido a que la recombinación ocurre en centros de defectos, algún defecto en los niveles de energía que se asocian a impurezas, defectos en la formación de los cristales del material, dislocaciones o imperfecciones de la red que se encuentran dentro de la banda prohibida creando así trampas (Figura 2.10b) que no permiten que se emita un fonón.

La recombinación radiativa se puede dar de forma espontánea o estimulada, como sucede en los diodos emisores de luz y en los diodos laser, respectivamente [3].

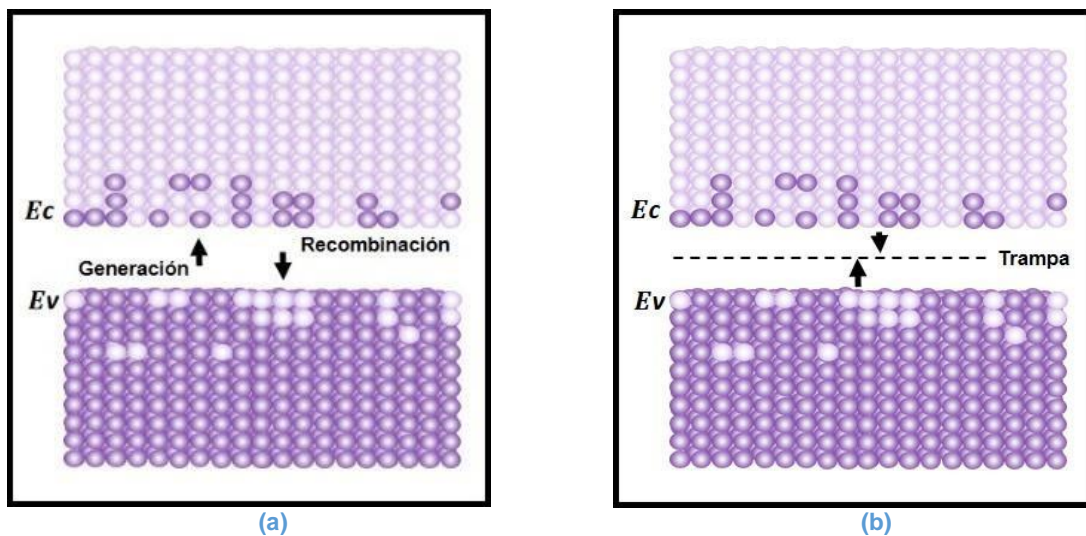


Figura 2.10 (a) Procesos de Generación y Recombinación de pares electrón-hueco, (b) la existencia de defectos en la red crea trampas que impiden los procesos de recombinación y generación

Estos procesos conducen a lo que se le conoce como la óptica de semiconductores, los cuales son regidos por ciertas propiedades de transición o transiciones en las bandas.

### 2.5.3 Transiciones en Bandas

- Transiciones Banda a Banda

Un fotón absorbido puede resultar en la transición de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, creando de este modo un par electrón-hueco. La recombinación electrón-hueco puede resultar en la emisión de un fotón.

- Transiciones de Impureza a Banda.

Este tipo de transiciones surgen debido a los fotones emitidos entre una banda en algún semiconductor dopado y un donador (o un aceptor). Es decir, un fotón de baja energía puede excitar a un electrón y liberarlo de la banda de valencia, enviándolo a un nivel aceptor, donde será atrapado por un átomo aceptor. En este proceso, se ioniza el átomo aceptor y crea un hueco en la banda de valencia, ocasionando que el electrón salga del nivel aceptor y se recombine con el hueco liberando energía de forma radiativa o no radiativa. Estas transiciones pueden ser ocasionadas por trampas creadas por estados defectuosos.

- Transiciones por portadores libres

Cuando un fotón excita a un electrón en alguna banda, este puede provocar que este se desplace en niveles más altos dentro de esa banda. Las transiciones de este tipo vienen acompañadas por un proceso de termalización.

- Transiciones por fonón

Este proceso tiene lugar cuando los fotones con longitud de onda larga pueden liberar su energía mediante vibraciones directas en la red, creando fonones.

- Transiciones excitónicas

La absorción de un fotón puede resultar en la formación de un excitón (entidad muy parecida a un átomo de hidrógeno, donde el hueco desempeña el papel del protón). Por lo tanto, el electrón y el hueco emiten un fotón como resultado de la recombinación, extinguiéndose así el excitón [3].

## 2.6 Óxido de Zinc (ZnO)

### 2.6.1 Estructura, Propiedades y Aplicaciones del ZnO.

El ZnO es un compuesto binario perteneciente al grupo II-VI, el interés en este material radica en sus posibles aplicaciones en la optoelectrónica, debido a su banda directa prohibida (~3.3 eV a 300 K). Algunas de estas aplicaciones del ZnO son muy parecidas a las del GaN, otro semiconductor de amplia banda prohibida (~3.4 a 300 K), el cual es comúnmente usado para la producción de dispositivos emisores de luz verde, azul-ultravioleta y blanca. Sin embargo, el ZnO tiene algunas ventajas sobre el GaN dentro de las cuales se encuentran su abundancia, el bajo costo de producción, su naturaleza no tóxica, la alta cristalinidad, buena estabilidad química, el alto índice de refracción que ofrece, las excelentes propiedades en la región del UV y su gran energía de unión de excitones (~60 mV).

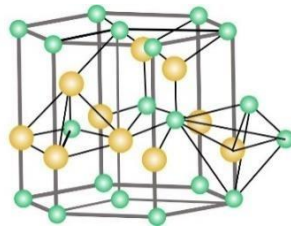


Figura 2.11 Representación de una estructura Wurtzita-hexagonal correspondiente al ZnO, Zinc (esferas verdes) y Oxígeno (esferas naranjas).

En las últimas décadas el ZnO ha sido crecido por diferentes métodos, obteniendo películas con una alta cristalinidad a partir de 300 °C; ofreciendo una mejora en su propiedad fotoluminiscente. El ZnO cristaliza en dos posibles estructuras, una es la blanda de Zinc y la otra es la estructura hexagonal-Wurtzita mostrada en la figura 2.11. La más común es la hexagonal-Wurtzita, la cual se caracteriza por ser la más estable en condiciones normales.

Durante los últimos años las estructuras nanométricas de ZnO han emergido como una promesa para nuevas tecnologías en electrónica para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, pantallas LCD, dispositivos emisores de luz blanca, recubrimientos (para la absorción en el espectro UV) en celdas solares, fabricación de láseres UV, emisores de campo, dispositivos piezoeléctricos, sensores de gas, conductores transparentes, entre otros [5-9]. La mayoría de estas aplicaciones como ya se mencionó son basadas en las propiedades ópticas. Algunas propiedades suelen ser más compleja que otras, desde la absorción UV hasta el estudio de la luminiscencia y la fluorescencia del ZnO [5-17].

## 2.7 Silicio

### 2.7.1 Estructura, Propiedades y Aplicaciones del Si

El silicio (Si) es el segundo material más abundante en la tierra. Siempre es encontrado en forma de compuesto, más frecuentemente como un óxido o como un silicato. Con las nuevas técnicas de depósito es posible obtener el Si en su forma cristalina de una forma muy sencilla y de bajo costo. Siendo parte del grupo IV, el Si es considerado un material semiconductor de banda indirecta que cristaliza en una estructura cubica-diamante como la mostrada en la figura 2.12.

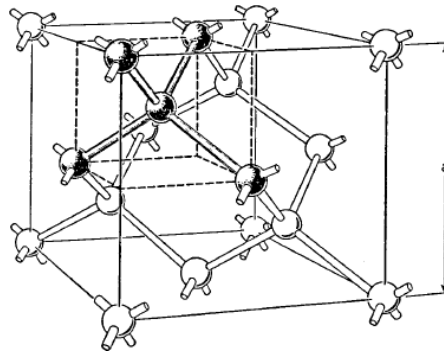


Figura 2.12 Representación de una estructura Cubica-diamante correspondiente al Silicio.

Entre las propiedades ópticas del Si se encuentra su alto índice de refracción, considerado opaco en el rango del espectro visible y transparente en el infrarrojo cercano. Sus aplicaciones ópticas del Si son bastantes, es usado en la fabricación de dispositivos ópticos, como detectores de infrarrojo y de radiación gamma, como sustrato para el depósito de materiales y la fabricación de transistores con tecnología CMOS, etc. [17].

## Referencias.

- [1] Kittel, Charles, Introduction to Solid State Physics, 8th Edition, University of California, Berkeley, 2005.
- [2] Donald A. Neamen, Semiconductor Physics and Devices (Basic Principles) 4th Edition Neamen, University of New Mexico, 2012.
- [3] B.E.A. Saleh, Fundamental of Photonics, 2nd Edition, 627-636, 2007.
- [4] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, Fundamentals of Semiconductor (Physics and Material Properties), Fourth Edition 2010,
- [5] Jacobsson TJ, Viarbitskaya S, Mukhtar E, Edvinsson T., “A size dependent discontinuous decay rate for the exciton emission in ZnO quantum dots”, Phys. Chem, 16, 13849-13857, 2014.
- [6] X. Y. Xu, C. X. Xu, X. M. Wang, Y. Lin, J. Dai and J. G., Hu., “Control mechanism behind broad fluorescence from violet to orange in ZnO quantum dots”, Cryst Eng Comm, 15, 977–981, 2013.
- [7] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt and G. Boschloo J., “Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Studies of Charge Transport and Carrier Lifetime”, Phys. Chem. C, 111, 1035–1041, 2007.
- [8] T. J. Jacobsson and T. Edvinsson, “Antireflective coatings of ZnO quantum dots and their photocatalytic activity”, RSC Adv., 2,10298–10305, 2012.
- [9] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoc, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, J. Appl. Phys., 98, 041301, 2005.
- [10] C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh and H. J. Lee, “Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature”, Appl. Phys. Lett., 81, 3648–3650, 2002.
- [11] G. A. Zhu, R. S. Yang, S. H. Wang and Z. L. Wang, “Flexible High-Output Nanogenerator Based on Lateral ZnO Nanowire Array”, Nano Lett., 10, 3151–3155, 2010.
- [12] P. Sharma, A. Gupta, F. J. Owens, A. Inoue and K. V. Rao, J. Magn. Magn. Mater., “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures (Processing, Properties and Applications)”, 282, 115–121, 2004.
- [13] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan and L. Vayssieres, “Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications”, Nanotechnology, 17,4995–4998, 2006.

- [14] M. A. Martinez, J. Herrero and M. T. Gutierrez, "Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 45, 75–86, 1997.
- [15] Z. L. Wang, Towards "Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics", *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3553–3567, 2008.
- [16] Fan Hai-Bo, Yang Shao-Yan, Zhang Pan-Feng, WEI Hong-Yuang, Liu Xiang-Lin, Jiao Chun-Mei, Zhu Qin-Sheng, Chen Yong-Hai, Wang Zhan-UO, "Investigation of Oxygen Vacancy and Interstitial Oxygen Defects in ZnO Film by Photoluminescence and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *Chinese Physics Letters*, Vol.24, No.7, 2007.
- [17] William C. O'Mara, Robert B. Herring, Lee P. Hunt, *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*, Noyes Publications, 1990.



# Capítulo III

## Técnica de Síntesis y Técnicas de Caracterización

### 3.1 Síntesis de Películas Delgadas

En las últimas décadas el crecimiento de películas delgadas ha tomado gran importancia en el desarrollo de la tecnología de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, debido a los cambios en las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales que ofrecen estas estructuras al ser depositadas.

Es por eso que la selección de una adecuada técnica de depósito de películas delgadas es de gran importancia. Y aunque en un principio, como ya se mencionó, la finalidad es obtener dispositivos electrónicos con mejores características, ahora también las investigaciones se centran en mejorar estas técnicas e investigar los parámetros que intervienen directa o indirectamente en el crecimiento de películas delgadas.

Las técnicas para el crecimiento de películas delgadas se clasifican en dos aproximaciones, Top-Down y Bottom-Up (ver Figura 3.1). La diferencia entre ellas es que en la primera se cuenta con el material a depositar y partir de diferentes métodos se va desgastando, obteniendo partículas de menor tamaño. En la segunda, el material se crece a partir de la unión de nano-partículas formando aglomerados nanométricos. La cantidad de átomos dopantes y su posición se pueden controlar de una manera muy precisa con el fin de mejorar o tener nuevas propiedades en el material según sea el método y los requerimientos [1].

Las técnicas Top-Down y Bottom-Up se pueden realizar por diferentes métodos: físicos, químicos y fisicoquímicos (Ver Tabla 3.1).

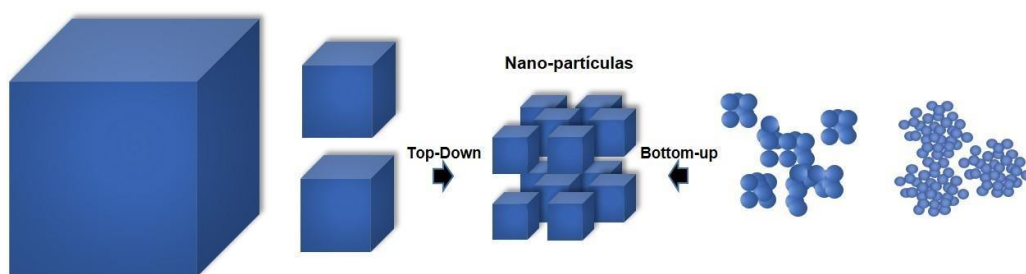


Figura 3.1 Técnicas Top-Down y Bottom Up

Las técnicas Top-Down y Bottom-Up se pueden realizar por diferentes métodos: físicos, químicos y fisicoquímicos (Ver Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Métodos de Crecimiento de Películas.

Métodos Físicos		Métodos Químicos		Métodos Físico-Químicos	
Evaporación	<ul style="list-style-type: none"> <li>Al vacío</li> <li>Reactiva</li> <li>Haz de electrones</li> </ul>	Fase Gaseosa	Fase Líquida	Pulverización	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reactiva</li> <li>Polarización</li> <li>Campo Magnético</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>Deposición en fase vapor (CVD)</li> <li>Deposición en fase vapor a presión atmosférica (APCVD)</li> <li>Deposición química en fase vapor a baja presión (LPCVD)</li> </ul>	Electrodeposición		
Epitaxia de Haces Moleculares	Epitaxia en Fase Vapor	Epitaxia en Fase Líquida	Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oxidación</li> <li>Nitruración</li> </ul>	

### 3.1.1 Pulverización Catódica (Sputtering)

La técnica de pulverización catódica mejor conocida como Sputtering (en inglés) ha tenido un gran desempeño en el depósito de películas delgadas, además de ser considerada para aplicaciones en la industria en la fabricación de dispositivos electrónicos y fuentes de luz, como método de recubrimiento, y como herramienta indispensable en la investigación de nuevos materiales y/o estructuras.

Las ventajas de utilizar esta técnica es que se pueden crear compuestos binarios o ternarios dependiendo de la configuración del equipo. Esta técnica permite realizar depósitos de mezclas o aleaciones, donde los depósitos son más uniformes en comparación con otras técnicas. Además, dado que se puede variar la velocidad de depósito, se puede controlar el espesor de las películas formadas. También, los depósitos se pueden realizar a baja o alta temperatura logrando con ello una mejor uniformidad del material depositado. La figura 3.2 muestra una imagen del equipo utilizado en este trabajo de investigación.

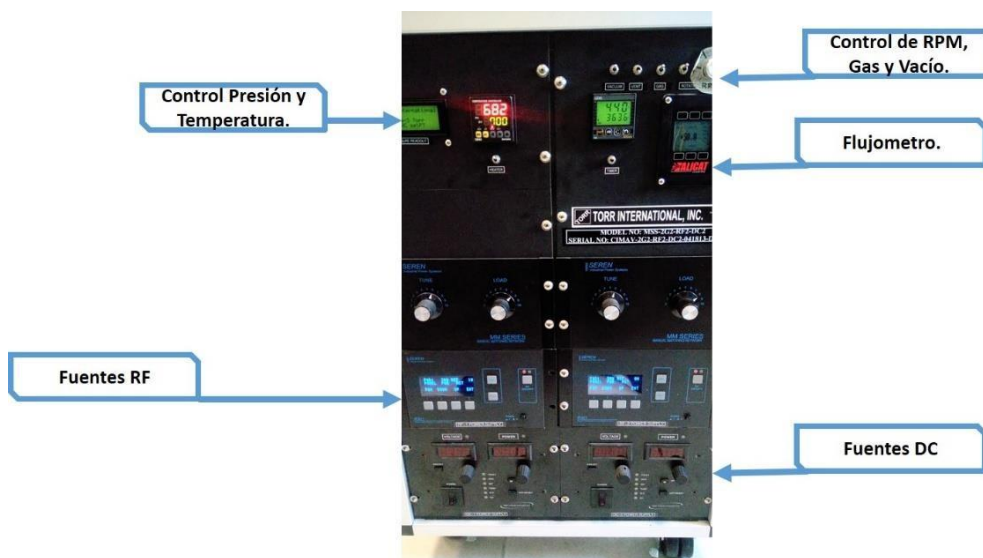


Figura 3.2 Sistema de Control del sistema de Sputtering.

La técnica de Sputtering es un proceso físico de deposición en fase de vapor que se lleva a cabo en una cámara al alto vacío [2] y que consiste en un ataque de iones altamente energéticos que surgen del plasma (Figura 3.3) formado debido a la ionización del gas utilizado y la aplicación de un voltaje, provocando que los iones sean acelerados hacia un blanco (material a depositar), ocasionando colisiones que provocan que algunos átomos del blanco sean expulsados. Posteriormente, los átomos son condensados sobre algún sustrato formando estructuras del orden de nanómetros.

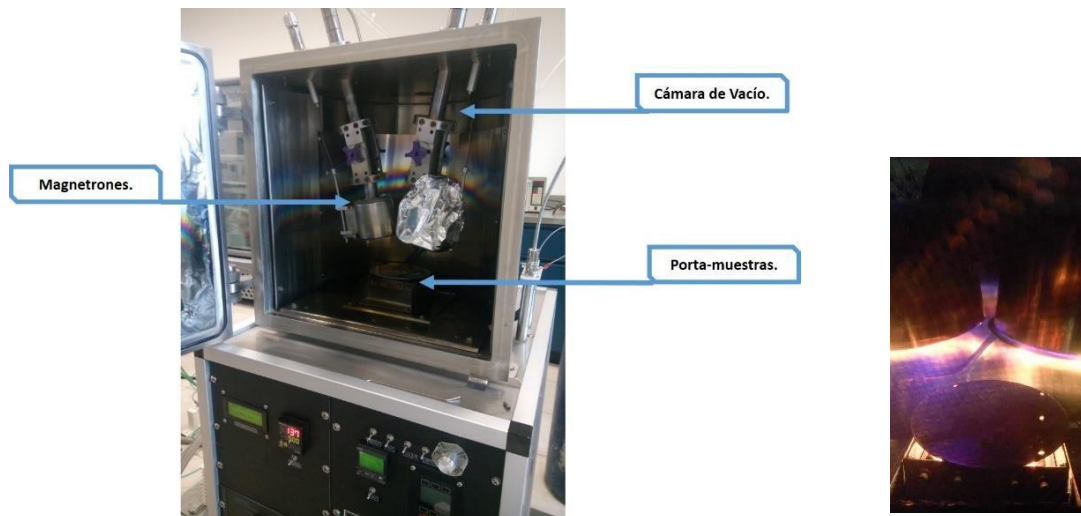


Figura 3.3 Cámara de Vacío del Sputtering (izquierda) y plasma causado por la ionización del gas Ar (derecha).

### Pulverización Catódica asistida por Campo Magnético

Esta variante de Sputtering se caracteriza por colocar un magnetrón en paralelo con la parte posterior del blanco, funcionando como cátodo y base de este. Con esta variante, se obtiene una mayor concentración de partículas ionizadas en una determinada área permitiendo depósitos de alta uniformidad y en menor tiempo.

El crecimiento de cualquier material exige una estricta limpieza, esto nos obliga a trabajar en condiciones libres de partículas o gases contaminantes capaces de afectar significativamente las muestras, así como de la calidad del depósito. Es por eso que se lleva la cámara a un alto vacío mediante dos bombas, la primera en accionarse es una bomba mecánica que alcanza un vacío de  $\sim 9 \times 10^{-3}$  Torr y la segunda en intervenir es una bomba turbo-molecular capaz de lograr un vacío de  $\sim 10 \times 10^{-7}$  Torr. Debido a la baja presión de trabajo, las partículas pulverizadas pueden atravesar el espacio desde el blanco hasta el sustrato sin colisiones.

Si el material a depositar es un aislante, las colisiones provocarían que una de las caras sea saturada por iones provocando que el plasma sea nulo o inestable y tienda a extinguirse. Es por eso que la fuente DC se sustituye por una corriente alterna generada por radiofrecuencia (RF) para evitar la sobrecarga producida por la corriente directa.

En la cámara de vacío se introduce un flujo de gas inerte, típicamente Argón, que al ser ionizado por el voltaje producido por fuentes DC y/o RF se forma un plasma. El campo magnético (magnetrón) está orientado de tal manera que forme un circuito cerrado lo que provoca que los electrones se concentren en una de las caras del

blanco. Esto provoca un incremento en la tasa de colisiones entre las partículas del material y las moléculas de Ar, lo que en consecuencia aumenta la densidad del plasma y a su vez aumenta la velocidad del depósito [2]. En la Figura 3.2 y 3.3 se encuentra un equipo de Sputtering, asistido por magnetrones DC & RF, de la marca TORR INTERNATIONAL, INC.

## 3.2 Técnicas de Caracterización.

### 3.2.1 Espectroscopia Foto-electrónica de rayos-X (XPS por sus siglas en inglés)

Esta técnica de caracterización mide en principio la distribución de energía de los electrones expulsados de un material. En ella se estudian las excitaciones en los niveles de energía electrónica, proporcionando información sobre el estado químico y atómico del material. La importancia de esta técnica radica en el análisis cuantitativo y cualitativo en un rango muy amplio de materiales, a excepción del Helio y el Hidrogeno [3].

En XPS se estudia una forma especial de fotoemisión, es decir la expulsión de un electrón provocada por un fotón de rayos-X con una energía  $h\nu$  (Figura 3.4). La energía de los fotoelectrones emitidos es posteriormente analizada por un espectrómetro de electrones. Por lo tanto, la información obtenida será la energía cinética del electrón, la cual depende de la energía del fotón de acuerdo a la radiografía empleada. Es por eso que esta técnica es llevada a cabo en condiciones de alto-vacío para evitar mediciones erróneas, provocadas por partículas contaminantes, y que los electrones expulsados por el haz de rayos-X puedan llegar al analizador sin sufrir colisiones con estas partículas (Ver Figura 3.5).

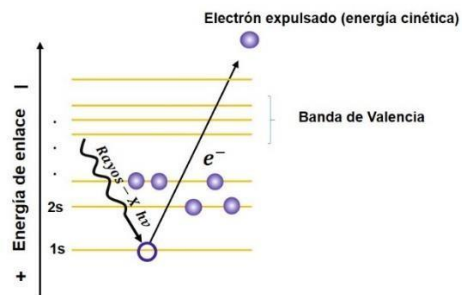


Figura 3.4 Principio básico del funcionamiento de la técnica XPS.

La diferencia entre la energía del haz y la energía cinética del electrón expulsado nos dará la energía de enlace, la cual es el parámetro que identifica específicamente al electrón, tanto en términos de su elemento parental como del nivel de energía

atómica. Cada elemento tiene un patrón de picos característico de acuerdo a su energía de enlace [4]. Para generar los porcentajes atómicos de los elementos presentes, la intensidad de cada señal XPS sin refinar (número de electrones detectados) debe dividirse por un factor, denominado de sensibilidad relativa, y normalizar de este modo todos los elementos detectados [5].

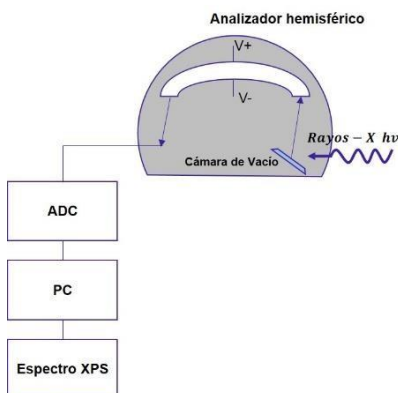


Figura 3.5 Esquema simple de un analizador XPS.

### 3.2.2 Difracción de Rayos-X (XRD por sus siglas en inglés)

La difracción de rayos-X es una técnica no destructiva utilizada para obtener información estructural y de composición de películas delgadas y/o estructuras multicapa. Esta técnica es utilizada para identificar fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales de estas fases (estado de deformación, tamaño de grano, epitaxia, composición de fase, orientación de los cristales y defectos en las estructuras).

Su principio de funcionamiento se basa en la ley de Bragg (Figura 3.6). Donde se hace incidir un haz de rayos-X sobre la estructura, lo que provoca una dispersión. Esta dispersión originará interferencias constructivas y/o destructivas, dando lugar a la difracción. De esta difracción se obtendrá un patrón de intensidades, las cuales se relacionan con la posición de los átomos en la red cristalina [3].

En la figura 3.6,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente,  $\theta$  es el ángulo incidente respecto a la superficie de la muestra y  $d$  es la distancia que existe entre los planos atómicos del material.

Los espectros de XRD se pueden obtener utilizando diversas configuraciones en el equipo de medición. Una de las configuraciones más utilizadas es la de incidencia en haz rasante, la cual es utilizada para análisis estructurales de capas con espesores muy pequeños [6].

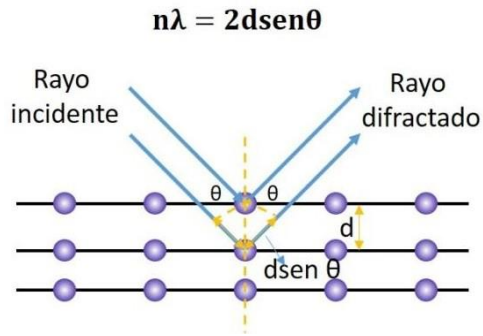


Figura 3.6 Diagrama del principio básico de XRD (Ley de Bragg).

### 3.2.3 Fotoluminiscencia (FL).

La Fotoluminiscencia es una técnica bien establecida desde hace varias décadas, y es una herramienta fundamental en el análisis de materiales. Es aplicada cualitativa o semi-cualitativamente para explorar la correlación entre la estructura y la composición de un material, así como para estudiar sus estados electrónicos y su tiempo de vida, y para identificar la presencia de impurezas y/o defectos. La detección y análisis de la emisión óptica es ampliamente usada como herramienta analítica debido a su alta sensibilidad, simplicidad y bajo costo.

Esta técnica está fundamentada en principio por la luminiscencia, la cual se refiere a la emisión de luz de un material ocasionada por cualquier proceso, a excepción de la radiación de cuerpo negro. Por lo tanto, el termino FL se le atribuye a cualquier emisión de luz provocada por alguna estimulación óptica. En ocasiones los términos de espectrometría fluorescente o fluorimetría son utilizados para hacer mención a esta técnica, especialmente en sistemas moleculares.

En la FL, un material gana energía absorbiendo luz en determinadas longitudes de onda. Esto es ocasionado por el desplazamiento de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (pares electrón-hueco), tal como se observa en la Figura 3.7.

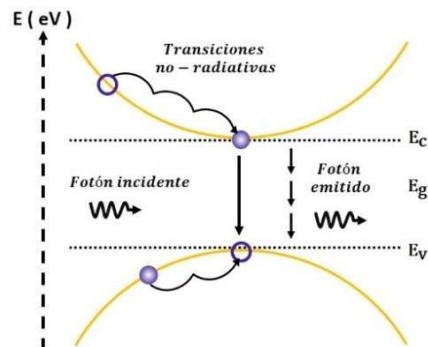


Figura 3.7 Diagrama de bandas sobre el principio básico de FL.

Este proceso pasa hacia una relajación interna no-radiativa, lo que implica que el electrón excitado se mueva hacia un nivel excitado más estable, como lo es la parte menos energética de la banda de conducción. Si este proceso es lo suficientemente fuerte, se pueden tener transiciones a niveles electrónicos menores.

En el caso de los aislantes y semiconductores, se forma un estado ligado entre un electrón y un hueco (excitón). Este estado tiene un tiempo de vida, dependiendo del sistema, el cual puede durar desde picosegundos hasta segundos, hasta volver a su estado fundamental donde la energía es liberada en su mayoría en forma de luz (relajación radiativa) con una energía igual al ancho de banda del material excitado. Este tipo de emisión es definida como fotoluminiscencia. Cuando el tiempo de la emisión es demasiado rápido se le conoce como fluorescencia y cuando es lento es llamado fosforescencia.

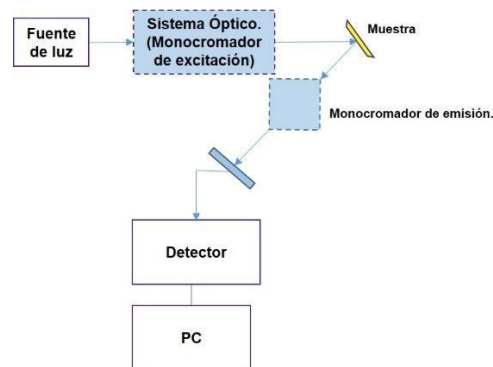


Figura 3.8 Esquema simple de la técnica de FL.

La Figura 3.8 muestra un diagrama de un sistema de FL. Después de que la muestra es excitada con una fuente de luz con una energía mayor o igual que el ancho de banda del material, modulada por un monocromador, la emisión de luz que emite la muestra pasa por otro mono-cromador hasta llegar a un detector, donde será analizada para observar finalmente en un rango de longitudes de onda el espectro característico del material. Los parámetros que aportaran la información necesaria están dados por la intensidad, el ancho, la longitud de onda y la energía espectral [3].

### 3.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés)

La Microscopia Electrónica de Barrido es una técnica de caracterización que permite obtener información detallada sobre la morfología de algún material. Debido a la amplia gama de información que proporciona de manera oportuna, el SEM se ha

posicionado como una herramienta indispensable. El SEM proporciona una imagen de la superficie de un material con una resolución que puede acercarse a unos pocos nanómetros (nm) y puede operar con aumentos que se ajustan fácilmente de entre aproximadamente 10x-300 000x.

Esta técnica funciona con una fuente de electrones, que es enfocada en una sonda fina, y es proyectada sobre la superficie del material (Figura 3.9). A medida que los electrones penetran en la superficie, se producen varias interacciones que pueden dar como resultado la emisión de electrones o fotones desde (o por) la superficie. Una fracción razonable de los electrones emitidos es recolectada por detectores apropiados, estos electrones son procesados mediante tubos de rayos catódicos que se encuentran con tensiones sincronizadas, para así poder rasterizar el haz. De esta manera se produce una imagen sobre el CRT; cada punto que el haz golpea en la muestra se asigna directamente a un punto correspondiente en la pantalla. Las imágenes principales producidas en el SEM son de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retro dispersados y mapas de rayos X elementales. Los electrones secundarios y retro dispersados se separan convencionalmente de acuerdo con sus energías.

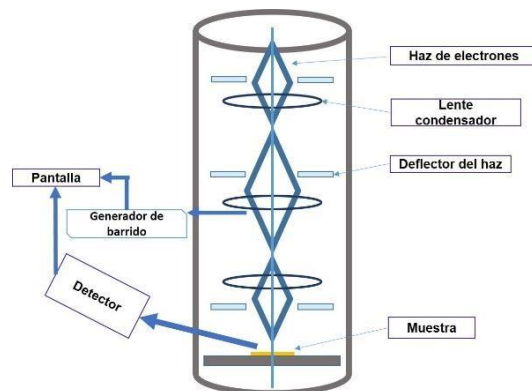


Figura 3.9 Esquema simple del SEM

El SEM también nos proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición química del material bajo análisis [3].

### 3.2.5 AFM

La técnica de AFM es otra herramienta de análisis morfológico, la cual mide la fuerza que existe entre la superficie del material y una punta nanométrica con una constante de resorte menor a la que existe entre dos átomos.

En AFM se pueden obtener imágenes topográficas en espacio real de una superficie en 3D. A diferencia de otras técnicas, la naturaleza tridimensional y cuantitativa de los datos de AFM permite un análisis estadístico detallado de la superficie que puede incluir contribuciones de características de 10 nm. Es una herramienta complementaria a otras técnicas, como a la técnica SEM.

En AFM se utiliza un láser fijado en un aguja nanométrica para analizar la superficie (Ver Figura 3.10), cuando se encuentran a una distancia de la muestra, las fuerzas repulsivas entre los átomos de la punta y la superficie del material provocan que la aguja se desvíe, generando una señal que es captada por un fotodetector y después procesada para producir la imagen en 3D, gracias a esto es posible obtener análisis de perfilometría de alta resolución.

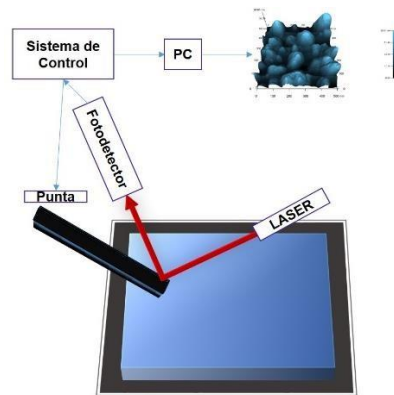


Figura 3.10 Esquema simple del funcionamiento de la técnica AFM.

Existen tres modos de trabajo en AFM:

- De Contacto: La aguja tiene un acercamiento físico directo con la muestra. Se puede analizar cualquier tipo de muestras obteniendo resoluciones de alta calidad. La desventaja de usar este método es el desgaste del material provocando alteraciones en las superficies y daños en la aguja del equipo.
- De no Contacto: En esta técnica se hace vibrar la aguja en su frecuencia de resonancia ( $\sim 100\text{-}400$  kHz) a una distancia mínima ( $10\text{-}100$  Å). Aquí los cambios en las frecuencias o en la amplitud serán los parámetros que influirán para la obtención de la imagen. Con este modo de trabajo se puede mantener la superficie original del material, además de poder medir gradientes de fuerza magnética. Sin embargo, debido a que no existe contacto, las altas resoluciones son más complicadas, en zonas con alta contaminación la imagen se puede ver afectada.

- Intermitente: La aguja en el modo intermitente (o tapping en inglés) se encuentra en un movimiento de arriba-abajo mientras va haciendo un barrido de la superficie. Esto beneficia demasiado en no dañar la superficie. El parámetro de control que proporciona la información es la amplitud de la oscilación de la aguja. Las ventajas del tapping es la alta resolución, evitando obtener imágenes artificiales.

Gracias a la técnica AFM es posible obtener información detallada de los materiales, tales como rugosidad, tamaño de grano, distribución y perfil, lo que la convierte en una herramienta muy útil en la caracterización de materiales [3].

### 3.2.6 Reflectancia Espectral

Cuando se habla de reflectancia, se habla de la relación entre la potencia electromagnética incidente con respecto a la potencia que es reflejada en una interfaz. Es una magnitud adimensional, se define en porcentajes (0-100%) o como factor de 0 a 1. Esta técnica es usada para medir espesores en recubrimientos nanométricos.

El funcionamiento de esta técnica consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. Esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un dispositivo monocromático que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda.



Figura 3.11 Esquema simple del funcionamiento de la técnica AFM.

Algunos reflectómetros (Figura 3.11), están equipados con una fuente de luz la cual emite en longitudes que van del infrarrojo cercano al ultravioleta (215-1700 nm). Este tipo de sistemas suele contar con una fibra óptica encargada principalmente

de direccionar el haz proveniente de la fuente a la muestra analizada. El diseño de dos vías en la fibra óptica permite enviar el haz a la muestra y al mismo tiempo retroalimentar al equipo con la reflectancia obtenida de la misma para ser analizada mediante un software.

Las limitaciones de estos equipos se encuentran cuando se tienen recubrimientos muy delgados, pues se tienen bajas reflectancias y esto ocasiona poca información de datos. Por otro lado en sistemas multicapa de diferente material no es posible obtener el grosor, debido a la calibración de los materiales y el sistema. [7]

## Referencias.

- [1] B.E.A. Saleh, Fundamental of Photonics, 2nd Edition, pg 627-636, 2007.
- [2] Kiyotaka Wasa, Isaka Kanno, Hidetoshi Kotera, Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Film, second edition 2012.
- [3] C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr., Shaun Wilson, Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films (Materials Characterization Series, Butterworth-Heinemann, ISBN-13: 978-0750691680, 1992.
- [4] Jhon F. Watts, John Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES, Wiley 2nd Edition, 2003.
- [5] Santiago Antonio Cabañas Tay, Estudio de las propiedades eléctricas y electro-luminiscentes de nitruros de silicio ricos en silicio (SRN), Tesis, 2015.
- [6] Yuste, Yuste Miriam, Dopaje y nano estructuración de láminas delgadas de ZnO mediante Sputtering magnetrón activo, Tesis, 2013.
- [7] Braulio Palacios Márquez, Estudio de la ingeniería de bandas en multicapas de Si/SiO<sub>2</sub> para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, Tesis, 2016.

# Capítulo IV

## Desarrollo Experimental

Este trabajo de investigación está enfocado en el depósito y estudio de películas delgadas de ZnO con estructura monocapa y estructuras multicapa de ZnO/Si mediante la técnica de pulverización catódica asistida por campo magnético (sputtering). La figura 4.1 muestra un diagrama del procedimiento general utilizado en la etapa experimental.



Figura 4.1. Diagrama a bloques del proceso experimental de este trabajo.

#### 4.1 Parámetros

Las películas se depositaron sobre sustratos de Si tipo p con una resistividad de 0.1-0.2  $\Omega$ -cm y sobre sustratos de cuarzo. Previo a esto, las muestras se sometieron a un proceso de limpieza en acetona, etanol y agua des-ionizada durante 10 minutos cada uno mediante un baño ultrasónico. El óxido nativo en la oblea de silicio fue removido a través de una solución (1:1:1) de ácido fluorhídrico (HF), etanol y agua des-ionizada.

El desarrollo experimental de esta investigación se compone de dos etapas.

#### 4.1 Etapa I: Películas de ZnO en estructuras Monocapa

En esta etapa se depositaron películas de ZnO con estructura monocapa (Figura 4.2) variando la temperatura de depósito con el fin de encontrar la mayor emisión foto-luminiscente.

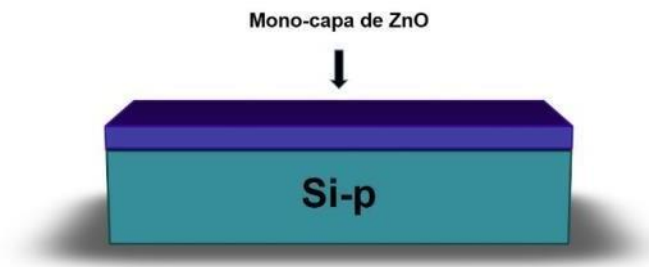


Figura 4.2 Esquema de una monocapa

Para el depósito de las películas se utilizó un blanco de ZnO de alta pureza (99.99%) con un diámetro de 2.00" y un espesor de 0.125" a una presión de vacío y trabajo de  $\sim 4.5 \times 10^{-6}$  y  $\sim 1.8 \times 10^{-3}$  Torr, respectivamente, durante 1200 seg. La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 8 cm. La potencia utilizada fue de 30 Watts en RF y a un flujo de Argón de 50 sccm. Con el propósito de tener un depósito uniforme, la rotación del porta-muestras se fijó en 20 rpm. Previo al depósito, se realizó un proceso de pre-Sputtering al blanco con el fin de eliminar cualquier impureza o contaminante en su superficie. La tabla 4.1 presenta los parámetros de depósito de las diferentes muestras.

Tabla 4.1 Parámetros de depósito de películas de ZnO.

ZnO	Potencia (W)	Tiempo (s)	Temperatura (°C)
Z1	30	1200	100
Z2			300
Z3			500
Z4			700

Una vez que se obtuvo la temperatura adecuada, se depositaron monocapas de ZnO y Si en función del tiempo para obtener la razón de depósito y con ello espesores controlados. Los datos de la velocidad de depósito se encuentran en el Apéndice A.

#### 4.2 Etapa II: Películas multicapa de ZnO/Si

Una vez establecidos los parámetros adecuados para obtener capas con espesores controlados, se procedió al depósito de estructuras multicapa de ZnO/Si. Para el depósito de las capas de Si en la estructura multicapa se utilizó un blanco de Si de alta pureza (99.995 %) con una potencia de 50 Watts en RF. La potencia RF aplicada al blanco de ZnO fue la misma que en las estructuras monocapa, 30W. La temperatura de depósito, presión de trabajo, flujo de argón, velocidad de rotación del porta muestras se establecieron en 700°C,  $1.4 \times 10^{-3}$  Torr, 50 sccm y 20 rpm, respectivamente.

La estructura multicapa se diseñó con 10 bicapas ZnO/Si con un espesor establecido en 5 nm y 3nm para el ZnO y el Si, respectivamente y una capa extra de ZnO al final del depósito. En estas estructuras, primero se depositó una capa de ZnO seguida de una capa de Si para formar una bicapa ZnO/Si. El proceso se repite hasta obtener las 10 bicapas sobre el sustrato de silicio y terminar con una capa de ZnO, tal como se muestra en la figura 4.3.

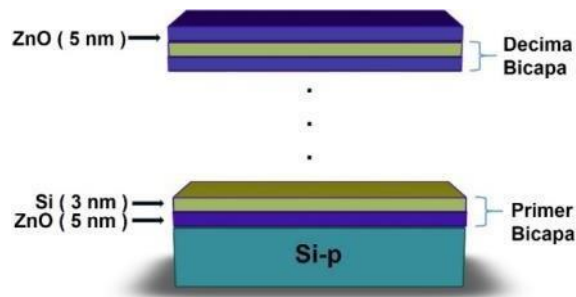


Figura 4.3 Esquema de la estructura multicapa ZnO/Si de 10 bicapas.

## Tratamiento térmico

Finalmente, las películas monocapa de ZnO y las diferentes estructuras multicapa (ZnO/Si, ZnO/SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>/Si) se sometieron a un tratamiento térmico con el objetivo de mejorar la cristalinidad y observar los cambios en sus propiedades ópticas y morfológicas. El recocido se realizó en ambiente nitrógeno con un flujo de 100 sccm, durante dos horas en un horno tubular de cuarzo a 900 °C y 1000 °C.

## Caracterización

La caracterización de las monocapas y de las multicapas se llevó a cabo con técnicas de FL, XPS, XRD, SEM y AFM antes y después del tratamiento térmico.

**Reflectancia:** Los espesores de las películas se obtuvieron a través de la técnica de reflectancia y usando un equipo de la marca Filmetrics modelo F20UV.

**XPS:** La composición de las películas monocapa de ZnO y estructuras multicapa ZnO/Si se obtuvo a través de un equipo XPS Escalab 250Xi de Thermo Scientific.

**SEM:** Los cambios de la morfología superficial de las diferentes películas depositadas se analizaron mediante la técnica de SEM. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Nova Nano SEM 200 de la marca FEI.

**XRD:** La estructura de las diferentes películas fue analizada mediante la técnica de XRD en modo haz rasante usando un difractómetro de rayos X Panalytical Empyrean.

**FL:** Los espectros de FL se obtuvieron a través de un espectrofluorómetro de la marca Horiba Yovin Ivon modelo Fluoromax 4. Las películas fueron excitadas con diferentes longitudes de onda (300, 320, 340 y 360 nm) y la emisión fue colectada en el rango de 370 a 850 nm con una resolución de 1 nm.

Todos los procesos tanto de depósito como de caracterización de las estructuras se llevaron a cabo en el Centro de Investigación en Materiales Avanzado S.C. Unidad Monterrey.

# Capítulo V

## Resultados y Discusión

### 5.1 Monocapas de ZnO

#### 5.1.1 Espesores

Después del depósito de las películas de ZnO se midió su espesor en diferentes puntos de la muestra a través de la técnica de reflectancia mediante un sistema Filmetrics F20UV. La figura 5.1 presenta el espesor promedio en función de la temperatura de depósito.

Tal como se puede observar en la figura 5.1, la película depositada a 100°C (muestra Z1) tiene un espesor promedio de  $50.4 \pm 1.3$  nm. Cuando la temperatura de depósito se incrementa a 300°C, el espesor de las películas de ZnO (muestra Z2) se incrementa a  $57.8 \pm 1.8$  nm. Conforme la temperatura se incrementa aún más, el espesor se mantiene casi constante en ~57 nm. Este comportamiento puede estar relacionado con un mejor ordenamiento de los enlaces de Zn-O en el depósito generado por la energía que suministra la temperatura [1].

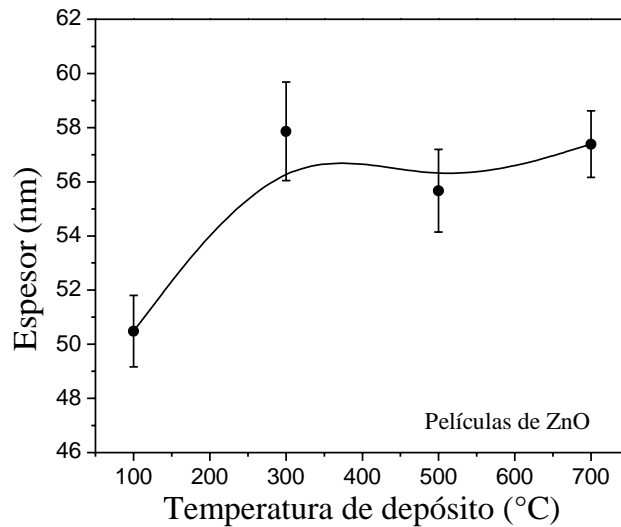


Figura 5.1 Espesor promedio de monocapas de ZnO en función de la temperatura.

### 5.1.2 XPS

Para obtener información sobre la composición atómica y molecular de la monocapa de ZnO se utilizó la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). El análisis se realizó a través de un perfil de profundidad del material. En este análisis, se mide la composición en la superficie, se realiza un grabado al material mediante iones de argón y se vuelve a analizar la muestra. El procedimiento se repite hasta llegar al sustrato de silicio.

En la Figura 5.2 se muestra el perfil de concentración con respecto al tiempo de grabado de la monocapa depositada a 700°C (Z4). Evidentemente, los elementos encontrados muestran la presencia del ZnO, además de contar con una relación de porcentajes constantes a través de la monocapa en el intervalo (10-255 s.) lo que indica una película uniforme. El porcentaje promedio de Zn y O dentro de la película es de  $61.03 \pm 0.22$  y  $38.97 \pm 0.22$ , respectivamente, indicando una razón  $x (=O/Zn)$  de 0.638. Por lo que, la película depositada de ZnOx es rica en Zn debido a la estequiometría del blanco usado (Zn= $\sim 61\%$ , O= $\sim 39\%$ ).

En la superficie de la película ( $\sim 0-10$  seg), se puede notar un mayor contenido de Oxígeno (O) que la observada en profundidad, ocasionado por un proceso de oxidación del material con el ambiente. Mientras que, el decremento de Zn en el intervalo  $\sim 255-400$  s representa la transición monocapa ZnO/sustrato de SiO<sub>2</sub>.

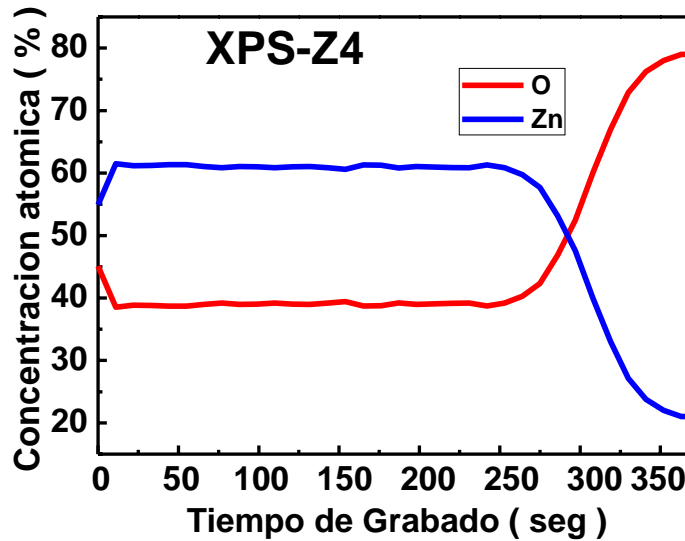


Figura 5.2 XPS de las monocapas de ZnO depositada a 700°C.

### 5.1.3 DRX

Mediante el análisis en DRX se obtuvo información sobre la estructura cristalina de las muestras, así como un análisis de composición y de la orientación de las monocapas depositadas a diferentes temperaturas.

En la Figura 5.3(a) se muestra los difractogramas obtenidos de las monocapas de ZnO depositadas a diferente temperatura. Se puede notar la presencia de diferentes picos de difracción que corresponden a los planos cristalográficos (002), (101), (102), (103), (110) y (002), tal como se muestra en la figura 5.3 (a). La tabla mostrada en la Figura 5.3 (b) muestra los ángulos y su respectivo plano cristalográfico. Tal como se observa en la figura 5.3(a), el pico de mayor amplitud en los difractogramas es del plano preferencial (002), definiendo una estructura wurtzita hexagonal con una orientación hacia el eje c [2-5]. Además, se puede notar en la Figura 5.3 (c) que la intensidad del pico (002) se incrementa conforme la temperatura de depósito aumenta, lo que indica una mayor cristalinidad [6-7] en las monocapas a mayor temperatura de depósito, siendo la muestra Z4 (700°C) la película de ZnO con mejor cristalinidad.

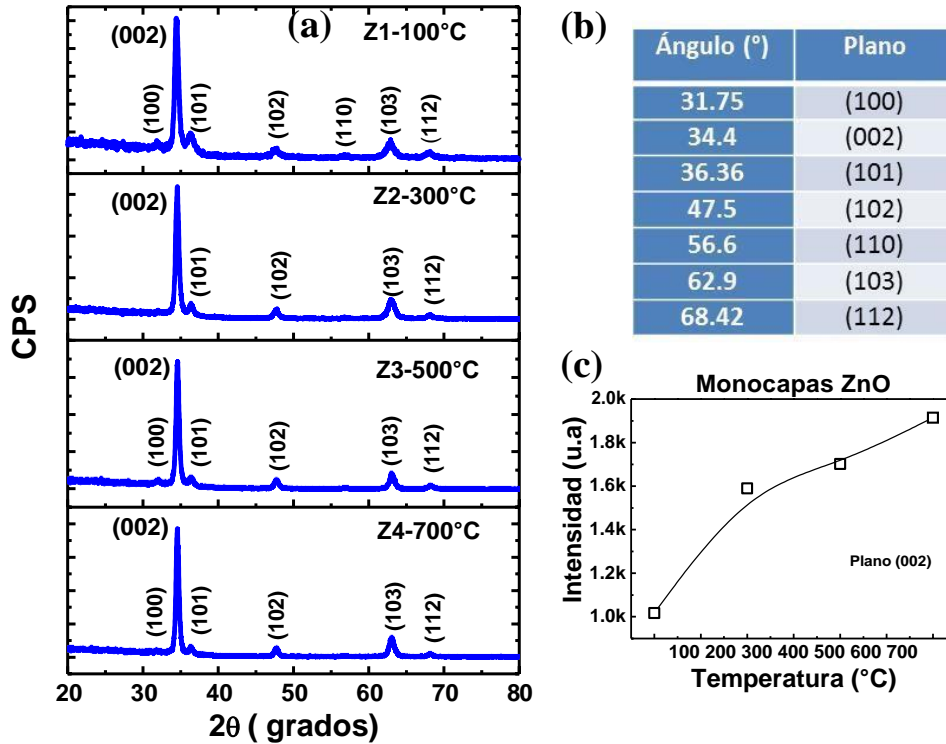


Figura 5.3 (a) Difractograma de muestras de ZnO crecidas a diferente temperatura por la técnica de Sputtering, (b) Posición en grados de los planos encontrados en las monocapas de ZnO, (c) Intensidad del pico (002) en función de la temperatura.

### 5.1.4 Fotoluminiscencia

El objetivo de variar la temperatura de depósito de las películas de ZnO es obtener una intensa emisión fotoluminiscente, así como para conocer su espectro de emisión y distinguirlo dentro de la estructura multicapa ZnO/Si.

La Figura 5.4 (a) muestra los espectros de fotoluminiscencia de las diferentes películas de ZnO. Se puede observar que todas las películas exhiben dos bandas de emisión: una banda estrecha en  $\sim 394$  nm (región UV) y otra banda muy amplia entre  $\sim 500$ - $850$  nm. Los picos en la región del UV corresponden a la emisión del borde de la banda del ZnO, que se produce por la recombinación radiativa de excitones libres [8-11]. El tiempo de vida de emisión de los excitones reportados para esta banda es del orden de diez a cientos de picosegundos. Mientras que, los picos más anchos, pero de menor intensidad, tienen un máximo entre  $\sim 750$ - $800$  nm (región del rojo-infrarrojo cercano), el cual corresponde a defectos en el ZnO (vacancias de oxígeno, vacancias de zinc, oxígeno o zinc intersticial) [12].

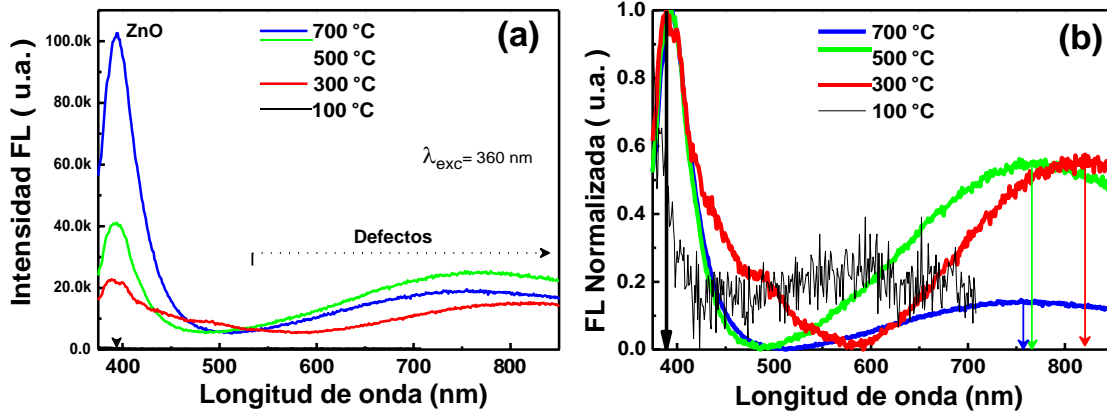


Figura 5.4 Espectros de FL con intensidad real (a) y normalizada (b) de monocapas en función de la temperatura de depósito.

Tal como se observa en los espectros normalizados, mostrados en la Figura 5.4 (b), la banda de emisión en la región del UV presenta un desplazamiento. La monocapa depositada a 100 °C tiene un máximo en ~375 nm y se desplaza hacia ~389 nm cuando la temperatura de depósito se incrementa a 300 °C, mientras que las películas depositadas a 500 °C y 700 °C presentan la banda FL en ~394 nm. Como se puede observar la intensidad de la banda entre ~500-850 nm relacionada con defectos disminuye cuando la temperatura aumenta desplazando su máximo hacia longitudes de onda más cortas indicando una variación en el tipo de defecto luminiscente que está presente en las películas.

Debido a que la película de ZnO depositada a 700°C es la que presentó la mayor intensidad de emisión FL, esta fue escogida para que se sometiera a un proceso de recocido posterior a 900 y 1000°C. La Figura 5.5 muestra el espectro de FL de la película de ZnO con (a) y sin (b) tratamiento térmico. En esta se aprecia un fuerte aumento de la emisión fotoluminiscente después del tratamiento térmico, especialmente en la región del visible.

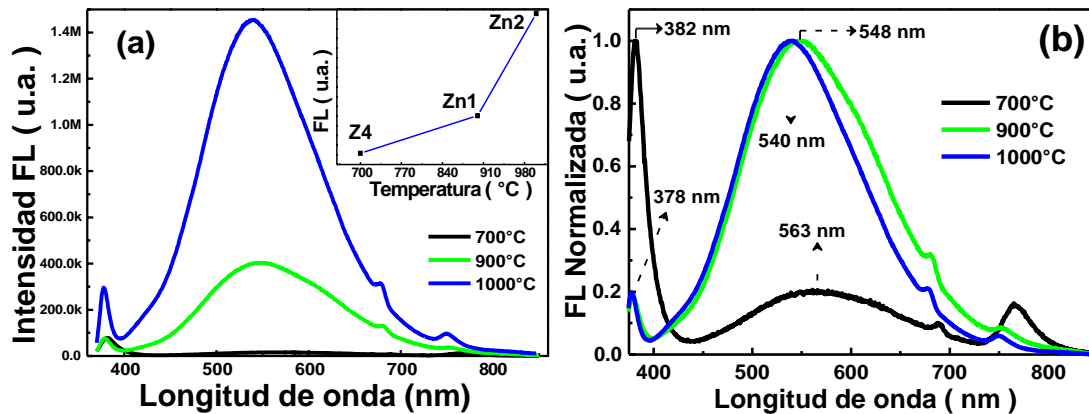


Figura 5.5 Espectros de FL con intensidad real (a) y normalizada (b) de monocapas depositada a 700°C (Z4) y recocida a 900°C (Zn1) y 1000°C (Zn2).

La banda FL en el UV se mantiene en ~378 nm después de recocido, pero se incrementa cerca de 4 veces después del tratamiento a 1000°C. La banda de emisión FL relacionada a defectos tuvo un ensanchamiento considerable, abarcando gran parte del espectro visible, con un pico máximo en ~540 nm. La emisión en ~540 nm se atribuye comúnmente a las vacancias de oxígeno [13-15]. De hecho, este resultado concuerda con los resultados de XPS, los cuales mostraron que las películas de ZnO presentan deficiencias de oxígeno, donde la relación de O/Zn fue menor a 1. Por lo que, el recocido térmico podría estar activando aún más la cantidad de defectos radiativos en la región del visible. La intensidad de esta banda se incrementa 26 y hasta casi 88 veces cuando las películas son recocidas a 900°C y 1000°C, respectivamente, comparada con la que no tiene recocido [16]. De acuerdo a la Figura 5.4 (b), que muestra los espectros FL normalizados a su máxima intensidad, la emisión en el UV para la película sin recocido (Z4) es mayor que la intensidad de la banda de los defectos. Sin embargo, las muestras recocidas presentan la máxima emisión en la región del visible con un pico máximo cercano a ~540 nm.

#### 5.1.5 Análisis morfológico (SEM y AFM).

En la tabla 5.1 y 5.2 se encuentran, respectivamente, micrografías de SEM e imágenes en 2D y 3D obtenidas por AFM de la superficie de las monocapas de ZnO para estudiar su morfología.

Todas las micrografías muestran que las películas de ZnO presentan una superficie granular y que el tamaño de los granos se incrementa cuando las películas son recocidas a 900°C (Zn1) y 1000°C (Zn2) en comparación con la película que no tiene recocido (Z4). Al incrementar la temperatura de recocido, los granos superficiales tienden a aglomerarse incrementando su tamaño. De hecho, en las micrografías de la muestra Zn2 se observa claramente como algunos granos son alargados producto de la aglomeración de granos vecinos.

Para tener una mejor información sobre la rugosidad superficial de las películas de ZnO, se realizaron estudios de AFM. En la Tabla 5.2 se muestra el tamaño y forma de las estructuras formadas en la superficie de las monocapas. La altura de los granos formados en Zn1 es de ~34 nm mientras que se incrementa a 60 nm para la muestra Zn2, tal como se había mostrado por SEM.

Tabla 5.1 Micrografías de la superficie de monocapas de ZnO sin tratamiento (Z4) y con tratamiento (Zn1 y Zn2) a diferentes escalas.

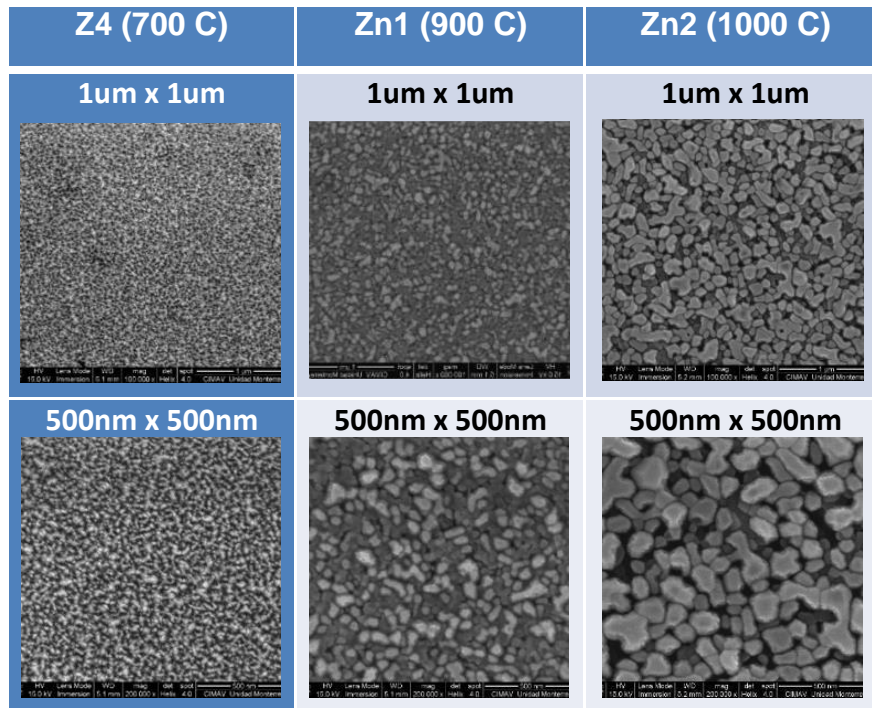
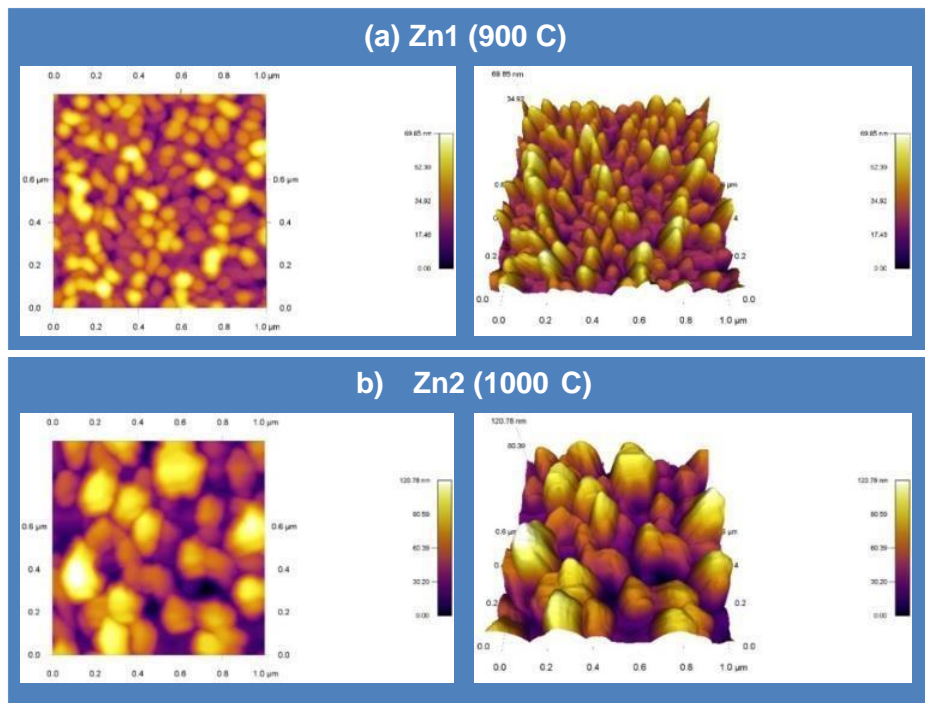


Tabla 5.2 Imágenes de topografía de las monocapas de ZnO con tratamiento térmico a 900° (a) y 1000° (b) tomadas con AFM.



## 5.2 Estructura Multicapa ZnO/Si

Debido a que la película de ZnO depositada a 700°C es la que presentó la mayor intensidad de emisión FL, se decidió que la estructura multicapa ZnO/Si se depositara a una temperatura de 700°C. Debemos recordar que el espesor esperado de las capas de ZnO y Si se estableció en 5 y 3 nm, respectivamente.

### 5.2.1 XPS

Para obtener información sobre la composición atómica y molecular de las muestras se utilizó la técnica de XPS en profundidad, con el objetivo de mostrar la obtención de las estructuras multicapa además de observar el comportamiento en el perfil de composición antes y después del tratamiento térmico.

En la Figura 5.6 se muestra el perfil de composición de la multicapa ZnO/Si antes del tratamiento térmico (muestra X), donde se puede observar que el porcentaje atómico de cada elemento presenta una oscilación periódica con 10 máximos y mínimos en función del tiempo de erosión, lo cual comprueba la estructura multicapa con 10 bicapas de ZnO/Si.

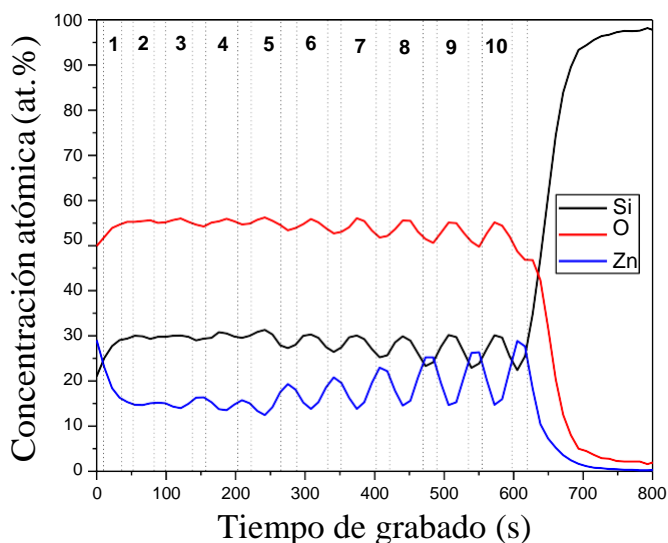


Figura 5.6 Análisis en XPS de la multicapa ZnO/Si sin tratamiento térmico.

En el perfil de composición, se observa que el O y Si se encuentran en desfase respecto del Zn, esto es debido a la facilidad de enlace que existe entre el Si y O en comparación con el Zn. Un aumento de Zinc se nota en la superficie de la multicapa (al principio del decajado), lo cual corresponde a la última capa de ZnO depositada.

Las oscilaciones de menor tamaño y definición pertenecen a las últimas bicapas depositadas, mientras que las de mayor amplitud y altura pertenecen a las primeras bicapas. La pérdida de ondulaciones es ocasionada por un tiempo superior de exposición del sustrato a la temperatura del depósito, provocando un cierto ordenamiento en la estructura.

En la Figura 5.7 se muestran los perfiles de composición de las multicapas ZnO/Si después del tratamiento a 900°C (línea punteada) y 1000°C (línea continua). En ambos casos es notoria la ausencia de la estructura multicapa, en comparación con el espectro de la Figura 5.6. Es decir, en las películas recocidas el perfil de Si, O y Zn es continuo en profundidad. Además, se puede observar que hay dos zonas donde la composición de la película cambia.

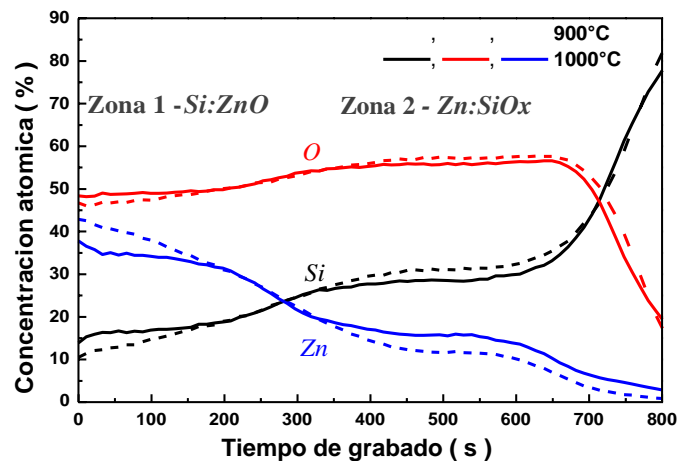


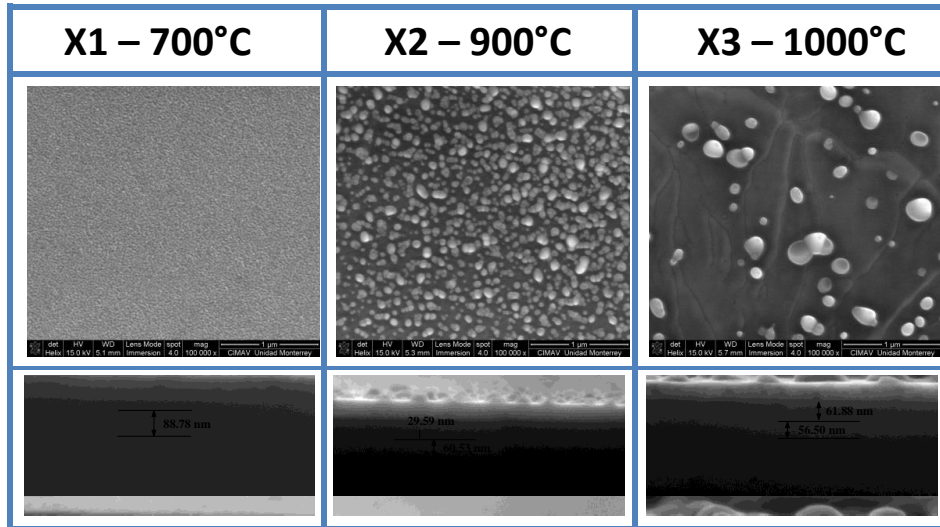
Figura 5.7 Análisis de concentración atómica en XPS de las multicapas después del tratamiento térmico, provocando una difusión en la estructura.

En la zona 1, el Zn presenta un incremento del ~20% en la superficie de las películas después del tratamiento, disminuyendo su concentración en la zona 2 de la estructura (figura 5.7), comparado con la película sin recocido. En la zona 1 podemos ver como los elementos de mayor concentración son O y Zn, creando una película de ZnOy dopada con Si (Si:ZnOy), mientras que sobre el sustrato de silicio los elementos de mayor concentración son O y Si formando una película de SiOx dopada con átomos de Zn (Zn:SiOx). Este comportamiento está directamente relacionado con la alta temperatura de tratamiento, donde el Zn tiende a difundirse hacia la superficie de la película, provocando además la formación de nano-islas superficiales, como se puede ver en la caracterización por SEM y AFM.

## 5.2.2 Estudio Morfológico

Mediante las técnicas SEM y AFM se analizaron las multicapas antes y después del recocido térmico, para observar la morfología de la superficie y el promedio del tamaño de grano. La Tabla 5.3 muestra micrografías SEM superficiales y transversales de las diferentes películas.

Tabla 5.3 Vista superficial y transversal tomadas con SEM de la multicapa ZnO/Si sin tratamiento térmico (X) ,900 °C (XI) y 1000 °C(XII).



En la micrografía superficial y transversal de la película sin recocido (depositada a 700°C) se observa, respectivamente, una superficie plana y un espesor de ~88.78 nm, el cual es cercano al valor esperado de 85 nm. Mientras que, las películas que se sometieron a recocido térmico presentan una superficie rugosa. La película recocida a 900°C exhibe en su superficie la formación de una gran cantidad de granos o nano-islas con un diámetro promedio de ~29.59 nm. Cuando la temperatura de recocido se incrementa a 1000°C, la cantidad de nano-islas se reduce, pero su diámetro promedio se incrementa a 61.88 nm debido a la aglomeración de granos cercanos, tal como se observa en los histogramas de la Figura 5.8. Este efecto se observa con mayor claridad en las micrografías transversales, donde se puede ver que la altura de las nano-islas se incrementa de a ~29nm a ~62 nm con el aumento en la temperatura de recocido de 900°C a 1000°C, respectivamente. También, se puede observar que bajo los granos existe una película con un espesor que se reduce de ~60 nm a ~56 nm cuando la temperatura de recocido se incrementa de 900°C a 1000°C, respectivamente. Del análisis del perfil de composición realizado por XPS en profundidad, se concluye que la composición de la película y las nano-islas está relacionada con Zn:SiO<sub>x</sub> y Si:ZnO<sub>y</sub>, respectivamente.

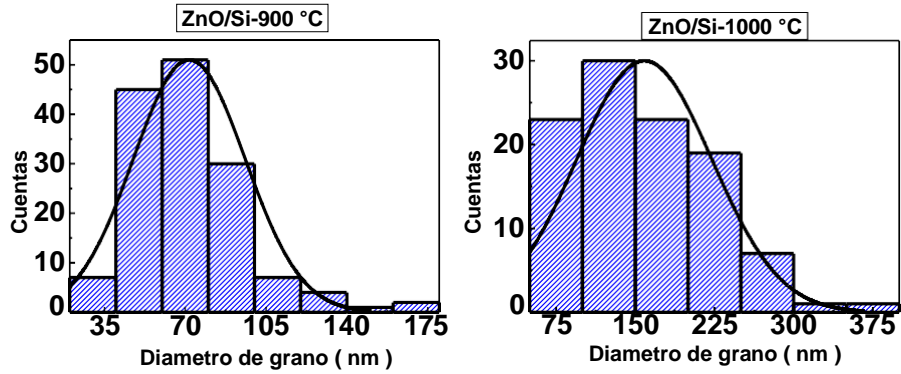
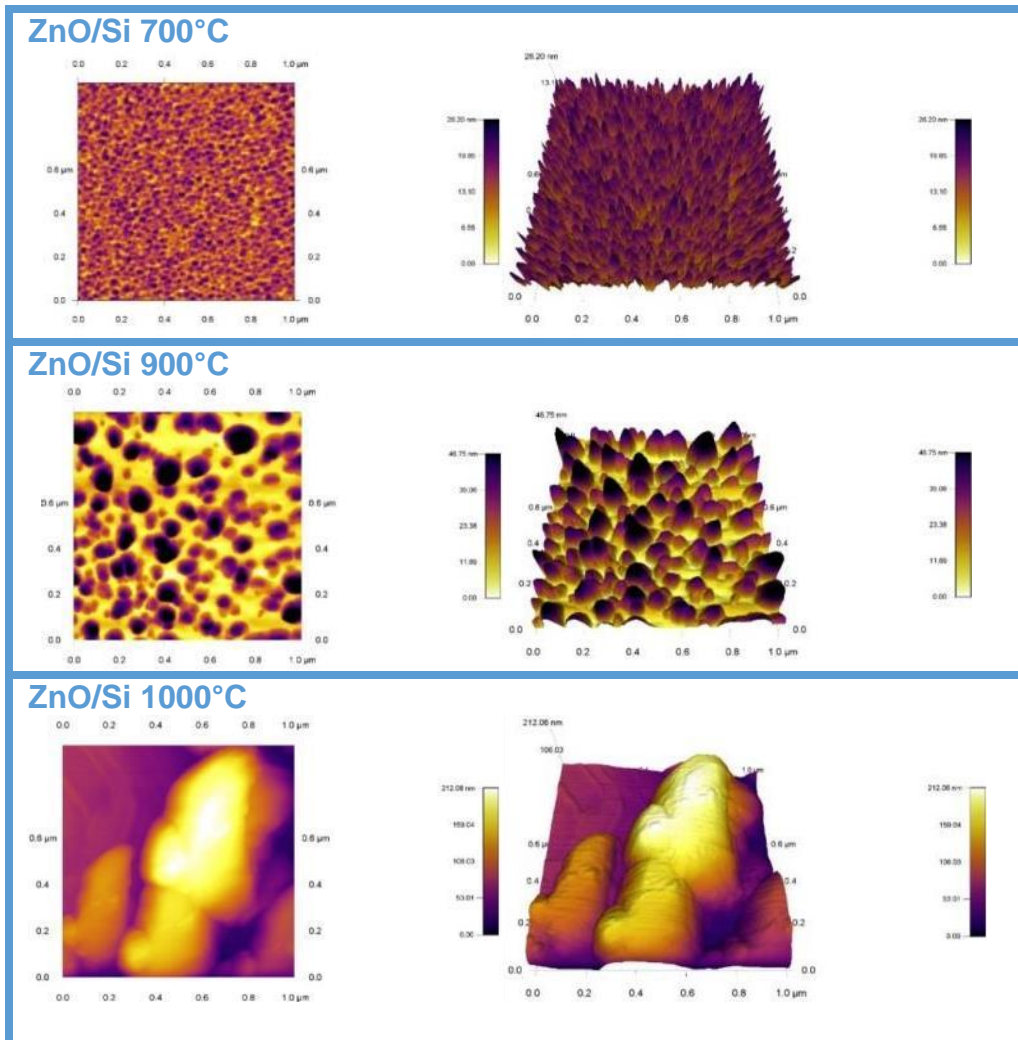


Figura 5.8 Histograma del tamaño de grano en función de la temperatura de las multicapas XI y XII.

Tabla 5.4 Vista superficial y 3-D en AFM (1µmx1µm) de la multicapas ZnO/Si.



La rugosidad superficial se puede corroborar en las imágenes de AFM (Tabla 5.4) al notar una superficie con una rugosidad de aproximadamente  $\pm 13$  nm para la película depositada a 700°C. Mientras que, las multicapas con tratamiento a 900 °C y 1000 °C tienen una superficie muy diferente en comparación con la multicapa sin tratamiento, pues una mayor temperatura de recocido térmico provoca granos de mucho mayor tamaño.

### 5.2.3 XRD

Como ya se mencionó, la ausencia de alguna estructura multicapa ZnO/Si se debe a la alta temperatura del tratamiento térmico, provocando una difusión de los átomos que componen al material a lo largo de toda la estructura, y en consecuencia se crea una bicapa Si:ZnOy/Zn:SiOx sobre el sustrato de silicio formando diferentes compuestos. Esto se puede corroborarse a través del análisis en XRD, el cual nos indicó la formación de un compuesto conocido como silicato de Zinc.

El análisis en XRD confirma la existencia de Si y ZnO cristalinos en la multicapa sin recocido térmico. En el difractograma de la Figura 5.9 se observan los planos cristalinos (002), (110), (103) y (201) correspondientes al ZnO en 34.6°, 56.1°, 63° y 69.2° respectivamente. Así como los planos del Si que corresponden a (111) (220) y (311) en 28.7, 47° y 89°, respectivamente [17]. Se puede notar una baja cristalinidad de acuerdo a la baja intensidad y ancho de los picos antes del tratamiento térmico. No obstante, esto nos indica que tenemos la presencia de nanocristales de silicio entre capas de ZnO.

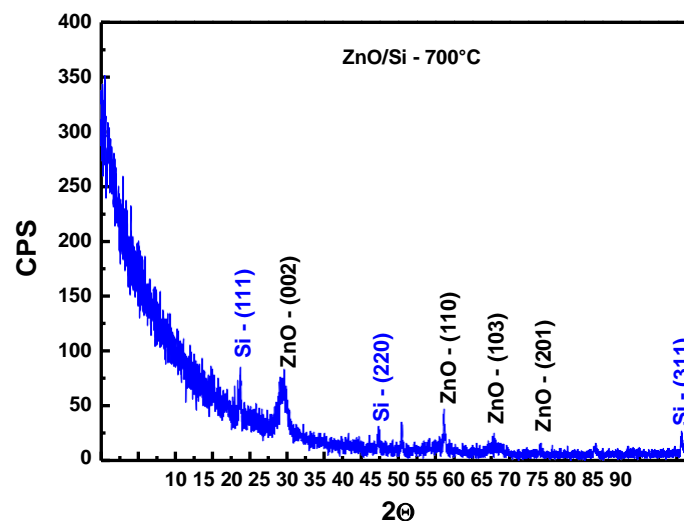


Figura 5.9 Difractograma de Ila multicapa ZnO/Si antes del tratamiento térmico.

Después del tratamiento térmico se realizó el análisis en XRD para observar la cristalinidad en las muestras recocidas a 900 °C y 1000 °C. Se puede notar en base a los resultados en XPS y en el espectro de XRD, que el tratamiento produjo una difusión de los elementos que forman a las diferentes capas, especialmente el Zn, formando otro compuesto llamado Silicato de Zinc ( $ZnSiO_4$ ). Este compuesto se muestra en la mayoría de picos en el difractograma mostrado en la Figura 5.10; siendo el plano (220) en  $25.79^\circ$  el más intenso junto con el pico (002) en  $34.4^\circ$ , que nos indica la presencia de la fase de ZnO.

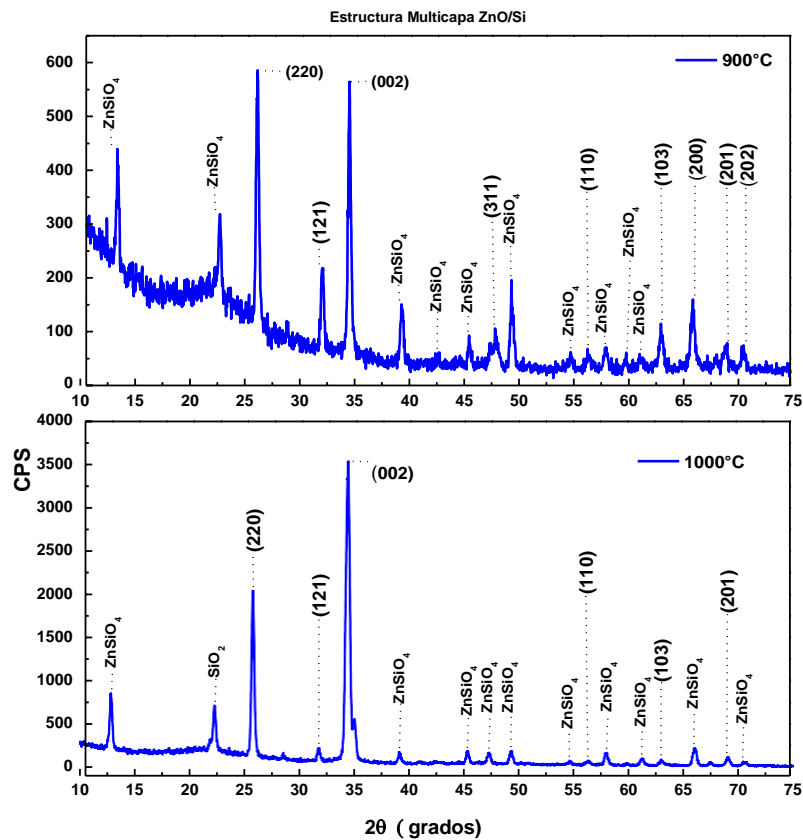


Figura 5.10 Difractograma de muestras de ZnO/Si después del tratamiento térmico.

Se puede observar que conforme la temperatura de recocido aumenta a 1000°C, los picos tienen una intensidad mayor, lo cual nos indica una mejor cristalinidad. Esto se le atribuye a la difusión provocada por el aumento de la temperatura, la cual permite enlaces Si-O y/o Zn-O más estables a lo largo de la estructura. La difusión en la estructura se puede ver también en el análisis en XPS después del tratamiento térmico.

La Tabla 5.5 muestra la ubicación de los picos de las multicapas ZnO/Si con y sin recocido térmico con su respectivo compuesto. La ubicación fue muy aproximada en base a estudios previos (Ver referencias).

**Tabla 5.5 Posición de planos cristalinos de la estructura multicapa ZnO/Si encontrados en el difractograma de la Figura 5.10.**

2θ ( grados )	Plano cristalino	Compuesto	Referencia
12.86		Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	[8 9 10 11 12 13]
22.34		SiO <sub>2</sub>	
25.79	<b>220</b>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	[10]
31.75	<b>100</b>	ZnO	[3-7]
34.4	<b>002</b>	ZnO	[ 4 5 7 12]
39.1		Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	[8 9 10 11 12 13]
45.34			
47.4	440	Si	[15]
47.74		Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	[8 9 10 11 12 13]
49.26			
54.74			
56.3	<b>110</b>	ZnO	[4 5 14]
57.9		Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	[8 9 10 11 12 13]
59.86			
61.10			
63.06	<b>103</b>	ZnO	[4 5 14]
65.97		Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	[8 9 10 11 12 13]
66.6	<b>200</b>	ZnO	[4 5 14]
69.06	<b>201</b>		
70.69	<b>202</b>		[8 9 10 11 12 13]
89	<b>311</b>	Si	[15]

Finalmente, estos resultados en conjunto con los de composición (XPS) nos podrían indicar que antes de recocido térmico tenemos una estructura multicapa con la presencia de algunos nanocristales de silicio separados por capas de ZnO. Mientras que, cuando la multicapa ZnO/Si se somete a recocido térmico tenemos una difusión del Zn de las capas cercanas al sustrato de silicio hacia las capas superficiales formando una estructura bicapa de la forma Si:ZnO<sub>y</sub>/Zn:SiO<sub>x</sub>, debido a que x e y tienen un valor muy cercano a 2 ( $1.97 \pm 0.12$  y  $1.98 \pm 0.05$  para temperatura de 900°C y 1000°C, respectivamente) y 1 ( $1.19 \pm 0.08$  y  $1.39 \pm 0.05$  para temperatura de 900°C y 1000°C, respectivamente), respectivamente. Más aún, es claro que las nano-islas formadas en la superficie de las películas están compuestas principalmente por Si:ZnO.

## 5.2.4 Fotoluminiscencia

La Figura 5.11 muestra el espectro de fotoluminiscencia (FL) de la multicapa ZnO/Si (700°C) sin recocido térmico. Se observa el pico característico del ZnO situado en ~376 nm, así como una banda FL amplia que comprende desde la región del azul

hasta el naranja-rojo (banda de defectos) de menor intensidad con un pico máximo entre ~555-558 nm [18-20].

La FL de la multicapa ZnO/Si sin recocido en comparación con los espectros de FL de las monocapas de ZnO muestra un desplazamiento mínimo en la banda UV, sin embargo existe una disminución en su intensidad. En la banda de defectos se observa un corrimiento hacia longitudes de onda más cortas con un máximo en ~558 nm (FL en amarillo y verde). La disminución de la intensidad en el pico UV está ligada al porcentaje atómico del ZnO en los depósitos, como se puede observar en los análisis en XPS.

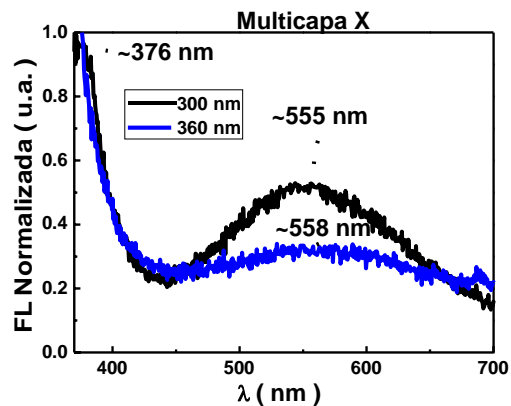


Figura 5.11 Respuesta en Fotoluminiscencia de la multicapa ZnO/Si sin tratamiento térmico.

Los espectros de las multicapa recocidas térmicamente se muestran en la Figura 5.12. En esta figura se observa claramente que después del recocido térmico la intensidad de emisión se incrementa en gran medida en comparación con la multicapa sin recocido.

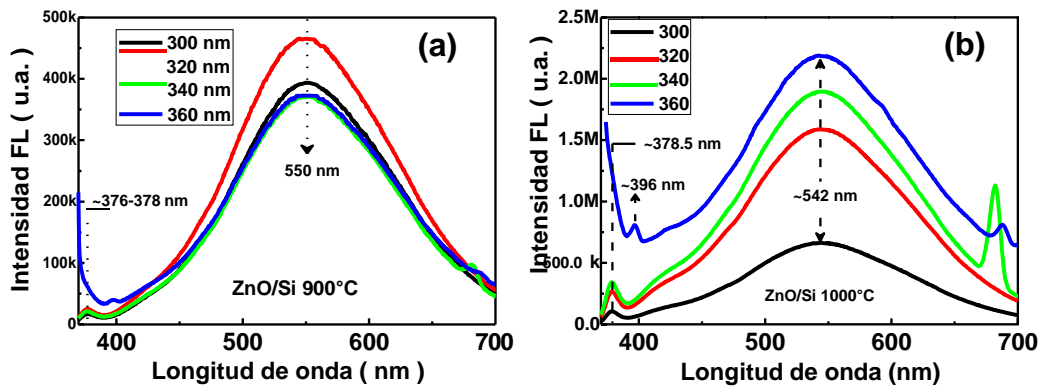


Figura 5.12 Espectros en FL de multicapas ZnO/Si después del tratamiento térmico a 900°C (a) y 1000°C (b).

Al igual que en las monocapas de ZnO, la banda más ancha en la región del amarillo y el verde se le atribuye a los defectos del ZnO [19-21] con un pico máximo en ~540-552 nm (amarillo-verde). La emisión en la región del amarillo es causada por la presencia de O intersticial [21-23] y vacancias de O en ~550nm, mientras que la emisión en el verde es atribuida a las vacancias de Zn. La banda en la región del UV también tuvo un incremento en la intensidad, sin apreciar algún desplazamiento. Los picos que aparecen después de 650 nm corresponden a los armónicos ocasionados por la fuente de excitación del equipo de FL.

Debemos recordar que el recocido térmico en las estructuras multicapa ZnO/Si provoca la formación de nano-islas superficiales de ZnO dopado con Si (Si:ZnO) donde pueden existir nanocristales de silicio que también pueden estar contribuyendo a la emisión en la banda del visible. Mientras que también se forma, tras el recocido térmico, una película de óxido de silicio dopado con Zn (Zn:SiO<sub>2</sub>) donde posiblemente se esté formando nanocristales del silicato observado por XRD.

La presencia de nanocristales tanto de silicio como del silicato tendrá que ser confirmado por un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). No obstante, Tanto en las películas Zn:SiO<sub>2</sub> como en las nano-islas de Si:ZnO pueden existir una gran cantidad de defectos relacionados con vacancias e intersticios de O y vacancias de Zn que produjeron una intensa emisión FL en la región del visible. Los cambios en las propiedades estructurales también se pueden notar en el análisis morfológico de SEM y AFM con la aparición de granos en la superficie de las multicapa. Y como se mencionó, en XPS y XRD, la obtención del silicato de zinc, que modifica las propiedades electrónicas del material. Por lo tanto, los depósitos sin tratamiento térmico pueden contener un exceso de defectos, los cuales pueden actuar como centros no radiativos y debilitar las propiedades de emisión [24]. Además, el tamaño de grano en la superficie se vuelve una variable importante para la eficiencia de las propiedades ópticas del material, siendo la causa

de la fuerte emisión en las multicapas recocidas térmicamente, tal como se muestra en la Figura 5.12 (a).

En la Figura 5.13 (a) se puede notar claramente como la intensidad de emisión de la estructura multicapa con recocido térmico se incrementa 169 (900°C) y hasta 995 veces (1000°C) respecto de la que no cuenta con recocido. Más aún, tal como se muestra en la Figura 5.13 (b), la emisión FL es observable a simple vista cuando estas se estimulan con luz UV (360 nm) aún y cuando el espesor total se encuentra alrededor de 90 nm. En esta podemos ver como el color de emisión cambia de amarillo a blanco cuando la temperatura de recocido se incrementa a 1000°C, lo cual es debido a que en esta muestra existe una gran cantidad de centros luminiscentes que emiten en todo el espectro visible, tal como se muestra en el espectro de FL mostrado en la figura 5.12 (b).

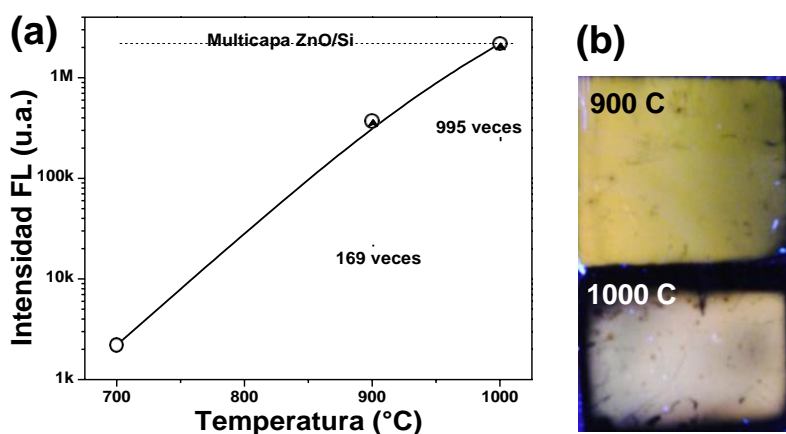


Figura 5.13 Comportamiento de la FL en función de la temperatura (a) y fotos de la emisión FL de las muestras recocidas a 900°C y 1000°C bajo luz UV.

Estos resultados muestran la importancia de la combinación del Si con el ZnO para el posible desarrollo de fuentes de luz blanca eficientes.

## Referencias

- [1] Puchert M K, Timbrell P Y, Lamb R N. "Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films", *J Vac Sci Technol*, A14: 2220–2230, 1996.
- [2] Renu Kumari, Anshuman Sahai, Navendu Goswani, "Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles", *Progress in Natural Science: Materials International*, Volumen 25, Issue 4, pages 300-309, 2015.
- [3] Joint Committee on powder diffraction standards Diffraction data file, No. 36-1451, 2000.
- [4] C. Chena, B. Yu, P. Liu, J. F. Liu and L. Wang, "Investigation of Nano-Sized ZnO Particles Fabricated by Various Synthesis Routes," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 12, No. 4, pp. 420-425, 2011.
- [5] Swee-Yong Pung, Wen-Pei Lee, and Azizan Aziz, "Kinetic Study of Organic Dye Degradation Using ZnO Particles with Different Morphologies as a Photocatalyst", *International Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2012, 9 pages, 2012.
- [6] I. Sorar, F.Z. Tepehan, "The effect of aging on ZnO thin films for different sol concentrations Optoelectron". *Adv. Mater. Rapid Commun.* 3 (2009), 455–458, 2009.
- [7] M. Dutta, T. Ghosh, D. Basak, "N Doping and Al-N Co-doping in Sol–Gel ZnO Films: Studies of Their Structural, Electrical, Optical, and Photoconductive Properties", *J. Electron. Mater.* 38, 2335–2342, 2009.
- [8] U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.* 98, 041301, 2005.
- [9] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO", *Phy. Rev. B* 70, 195207, 2004.
- [10] R. Raji, K.G. Gopchandra, "ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2, 51-58, 2017.
- [11] A. Van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, "The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission", *Journal of Luminescence* 87-89, 454-456, 2000.
- [12] V.V. Travnikov, A. Freiberg, S.F. Savikhin, "Surface excitons in ZnO crystals", *J. Lumin.*, Vol. 47, 107-112, 1990.

- [13] Yang Xiaotian, Du Guotong. Wang Xinqiang, "Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by metal-organic chemical vapor deposition", et al. *Journal of Crystal Growth*, 252:275 N 278, 2003.
- [14] Fu Zhuxi, Lin Bixia. Zu Jie, "Photoluminescence and Structure of the ZnO Films Deposited on Si Substrates by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition", *Thin Solid Films*, 402: 302~306, 2002.
- [15] Li Wei, Mao Dongsheng. Zhang Funiiii, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 169: 59-63, 2000.
- [16] Yang Ai Ling, Yang Yun, Zhang Zhen, Bao Xi Chang, Yang Ren Qiang, Li ShunPin & Sun Liang, "Photoluminescence and defect evolution of nano-ZnO thin films at low temperature annealing", *Technological Sciences China*, Vol. 56, Issue 1, 25-31, 2012.
- [17] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, N. Wang, D.P. Yu, C.S. Lee, I.Bello and S.T Lee, "Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature", *Appl. Phys. Lett.* 72, Issue 15, 1835-1837, 1998.
- [18] P.T. Hsieh, Y.C.Chen, "Luminiscence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement", *Appl. Phys.*, 317-322, 2008.
- [19] J.Zhao, L.H. HU, Z.Y. Wanf, Y. Zhao, X.P. Liang, M.T. Wang, "High-quality ZnO thin films prepared by low temperature oxidation of metallic Zn", *Appl. Surf. Sci.* 229, 311, 2004.
- [20] S.J. Chen, Y.C. Liu, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. Lu, J.Y.Zhag, D.Z Shen, X.W.Fan, "High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn", *J. Cryst. Growth* 240, 467, 2002.
- [21] X. Xu, P. Wang, Z. Qi, H. Ming, J. Xu, H. Liu, C. Shi, G. Lu, and W. Ge, "Formation mechanism of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystal and amorphous SiO<sub>2</sub> in ZnO/Si system," *J. Phys. Condens. Matter* 15(40), L607–L613, 2003.
- [22] K. C. Peng, H. C. Kao, S. J. Liu, K. L. Tsai, and J. C. Lin, "Annealing effect on the microstructure and optical characterization of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> thin film sputtered on quartz glass," *Jpn. J. Appl. Phys.* 52(11S), 11NB04, 2013.
- [23] T. Furukawa, S. Kanamori, M. Fukuta, Y. Nawa, H. Kominami, Y. Nakanishi, A. Sugita, W. Inami, and Y. Kawata, "Fabrication of bright and thin Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> luminescent film for electron beam excitation assisted optical microscope", *Journal of Crystal Growth*, Vol 240, 3-4, 2002.
- [24] Fan, Haibo, S. Yan, Yang, P. Feng, Zhang, H.Yuan, Wei, X. Lin, Liu, C. Mei, Jiao, Q. Sheng, "Investigation of Oxygen Vacancy and Interstitial Oxygen Defects in ZnO Films by Photoluminescence and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *Chinese Physics Letter*, Vol.24, 7, 2108-2111, 2007.

## Conclusiones

Se ha mostrado que el ZnO y Si son materiales muy versátiles, que pueden combinar propiedades ópticas para desarrollar dispositivos emisores de luz, por su obtención relativamente sencilla comparado con otros métodos. Esto nos permitiría tener avances en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos a base de ZnO y Si. El control preciso sobre el espesor de las multicapas nos permite la adaptación de las propiedades ópticas para obtener dispositivos luminiscentes.

### Monocapas de ZnO.

- Los análisis en XPS indicaron la presencia de un alto porcentaje de Zn en las películas de ZnO.
- La Fotoluminiscencia de las monocapas de ZnO presentaron dos emisiones típicas del material entre ~540-563nm y ~379-382nm antes y después del tratamiento térmico. Las muestras Zn1 y Zn2 recocidas a 900 °C y 1000 °C respectivamente, mostraron un apreciable incremento en la intensidad.
- En el análisis de XRD se encontró la existencia de la fase de ZnO con una estructura Wurtzita-hexagonal, siendo el pico (002) en 34.4°, el más intenso.

### Multicapas ZnO/Si.

- Las multicapas depositadas mostraron cambios en las propiedades después del tratamiento térmico, y se observó la formación de silicato de Zinc en la estructura a través de XRD.
- El análisis morfológico con SEM y AFM mostraron la formación de una estructura granular con la presencia de nano-islas en la superficie de las películas donde aparentemente existe una relación de tamaño de grano con la emisión FL de las multicapas, es decir a mayor tamaño de grano formado mayor intensidad.
- Finalmente la banda de emisión por defectos presenta un rango amplio centrado en el amarillo-verde, este se observa desde el azul hasta el rojo, prácticamente el rango visible completo, especialmente en la estructura multicapa recocida a 1000°C. Por lo tanto considerando la alta intensidad obtenida y el amplio espectro FL, sería posible la obtención y diseño de dispositivos emisores de luz blanca.

## Apéndice A.

### A.1 Parámetros de depósito para las Monocapas y Multicapas de ZnO, Si y SiO<sub>2</sub>.

Tabla A.1 Parámetros de las monocapas de ZnO en función de la temperatura.

ZnO	Potencia (W)	Tiempo (s)	Temperatura (°C)
M1	30	1200	100
Z2			300
Z3			500
Z4			700

Tabla A.2 Parámetros de monocapas de ZnO en función del tiempo.

ZnO	Potencia (W)	Tiempo (s)	Temperatura (°C)
Z4	30	1200	700 °C
Z5		600	
Z6		300	

Tabla A.3 Parámetros de monocapas de Si en función del tiempo.

Si	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Tiempo (s)
S1	50	700	300
S2			600
S3			900

Tabla A.4 Parámetros de las estructuras multicapa ZnO/Si.

Multicap a	Materia l	Temperatura (°C)	Potencia (W)
X	ZnO/Si	700	30/50
XI		Con T.T 900	
XII		Con T.T 1000	

## A.2 Depósitos y espesores de las monocapas de ZnO y Si en función del tiempo.

Después de establecer la temperatura se realizaron tres depósitos en función del tiempo para las monocapas de ZnO a 300, 600 y 1200 segundos con el objetivo de hallar la razón de depósito (Figura A.1) y encontrar el tiempo necesario para obtener el espesor de 3nm. Al encontrar la relación entre depósito y tiempo, se encontró que el tiempo para obtener ~3nm fue de 276 s. Los parámetros iniciales se conservaron (ver Tabla A.2).

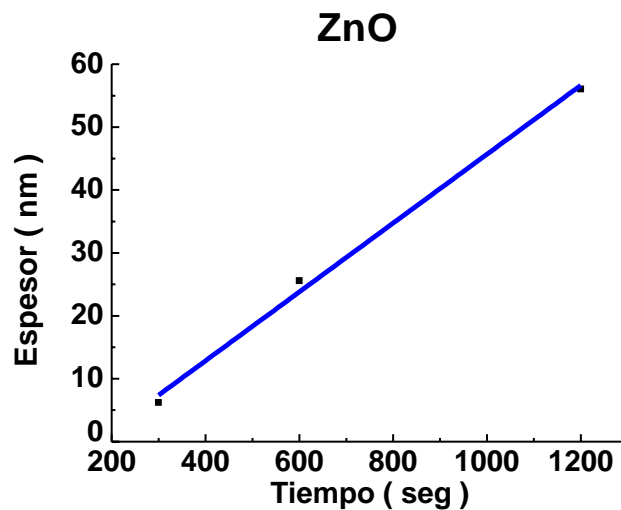


Figura A.1 Razón de depósito del ZnO en función del tiempo.

De igual forma se realizaron depósitos de Si para obtener la razón de depósito en (Figura A.2) 300, 600 y 900 segundos con los parámetros de la Tabla A.3. En la Tabla A.5 se encuentran el promedio de los espesores. El tiempo necesario para obtener ~5 nm requeridos en la multicapa resulto en 60 s.

Tabla A.2 Promedio de muestras de Si en función del tiempo.

Muestra	S1: 300s	S2: 600s	S3: 900s
<b>Espesor ( nm )</b>	18.97 / 19.00	29.53	40.02/39.51
	18.57 / 18.91	27.34	39.11/39.61
	19.37 / 19.39	29.04	41.55 / 1.60
	20.56 / 20.33	29.39	42.22
	20.07 / 20.01		
	20.67		
<b>Promedio ( nm )</b>	19.035	28.82	40.51

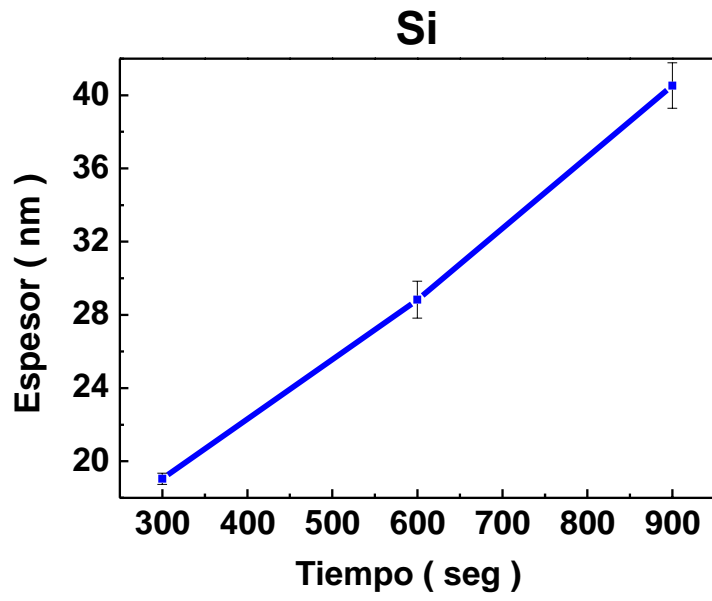


Figura A.2 Razón de depósito del Si en función del tiempo