

Nanoestructuras híbridas Semiconductor/Metal: Co/AlN/ y AlN/Co/AlN/ para aplicaciones ópticas y de almacenamiento de energía

Semiconductor/metal hybrid nanostructures: Co/AlN/ and AlN/Co/AlN/ for optical and energy storage applications

José Rafael Fermín Sánchez

Universidad Rafael Urdaneta. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Eléctrica. Maracaibo, Venezuela.
Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Física. Maracaibo, Venezuela.

 <https://orcid.org/0000-0003-4334-4826/> | Correo electrónico: jfermin70@gmail.com

Recibido: 22/04/2023

Aceptado: 30/06/2023

Resumen

Se presenta un reporte de las propiedades ópticas de nanoestructuras híbridas Co/AlN y AlN/Co/AlN, crecidas mediante evaporación catódica RF asistida por magnetrones, sobre sustratos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. La Espectroscopia Elipsométrica es empleada para obtener los ángulos elipsométricos (Δ, Ψ) y las funciones dieléctricas (ϵ_1, ϵ_2). La data experimental es comparada con los datos disponibles para el AlN y Co volumétricos. Observamos que las constantes ópticas de las nanoestructuras poseen las características ópticas AlN y las propiedades de transporte del Co, lo que hace a estos materiales potenciales candidatos para aplicaciones en almacenamiento y transporte de energía.

Palabras clave: Nanoestructuras híbridas, Espectroscopia Elipsométrica, propiedades ópticas, almacenamiento de energía

Abstract

A report on the optical properties of Co/AlN and AlN/Co/AlN hybrid nanostructures is presented, grown by magnetron-assisted RF cathodic evaporation, on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrates. Ellipsometric Spectroscopy is used to obtain the ellipsometric angles (Δ, Ψ) and the dielectric functions (ϵ_1, ϵ_2). The experimental data is compared with the data available for volumetric AlN and Co. We observe that the optical constants of the nanostructures have the optical characteristics of AlN and the transport properties of Co, which makes these materials potential candidates for applications in energy storage and transport.

Keywords: Hybrid nanostructures, Ellipsometric Spectroscopy, optical properties, energy storage

Introducción

Uno de los campos de la física e ingeniería más activos en la última década es la ciencia de nuevos materiales para el desarrollo de tecnologías de almacenamiento masivo y optoelectrónica. Entre estos materiales se destacan los sistemas híbridos semiconductor/metal de transición. Esto es porque se producen materiales que combinan las propiedades de ambos elementos, produciendo dispositivos con nuevas propiedades y aplicaciones. Un ejemplo de estos nuevos materiales son las nanoestructuras AlN/Co.

El nitruro de aluminio (AlN) posee el mayor valor en el ancho de banda óptica de 6.2 eV en su fase hexagonal compacta (hcp); mientras que, el cobalto (Co) presenta propiedades electrónicas y magnéticas de interés para la industria de grabación magnética. Todo esto, en combinación con los efectos en la interface, confieren a estos sistemas excelentes propiedades para aplicaciones en áreas de la microelectrónica: dispositivos optoelectrónicos, sensores de radiación para tratamiento del cáncer, láseres de UV, elementos piezoeléctricos, circuitos microelectrónicos de alta eficiencia, conmutadores micro-electromecánicos (MEMS), memorias

RAM magnéticas (MRAM), dispositivos magneto-ópticos, diodos LED *UV*, memorias USB e inclusive pantallas táctiles para Smartphones [1].

La incorporación de la capa de Co crea una interface o unión AlN/Co que conduce y almacena energía eléctrica, condición que coloca en una posición de grandes potenciales para aplicaciones en la industria fotovoltaica y de la generación de energía eléctrica [2]. Sumado a esto, debido al reducido tamaño de los dispositivos que se pueden diseñar, se minimiza el tamaño de los dispositivos y se optimiza el almacenamiento y conducción de la energía. Desde el punto de vista de la tecnología, para obtener materiales con las propiedades adecuadas es necesario estabilizar las propiedades físico-químicas de las nanoestructuras, pero se selecciona el sustrato o soporte apropiado. Debido a que ambos AlN y Co poseen fase cristalina hcp, se seleccionaron sustratos de alúmina hcp ($\alpha - Al_2O_3$)

Metodología

Experimento

Las muestras se fabricaron en el Departamento de Física y Tecnología de la Universidad Federal de Río Grande del Norte (Brasil), empleando la Evaporación Catódica Asistida por Magnetrones (ECAM). Se obtuvieron dos sistemas: a) bi-capas de Co(10 nm)/AlN(5 nm)/Al₂O₃, y b) tri-capas de AlN(10 nm)/Co(10 nm)/AlN(5 nm)/Al₂O₃. Los sustratos fueron sometidos a tratamiento de limpieza con ultrasonido, en baño de metanol durante 10 minutos. Para la fabricación se utilizó un sistema de evaporación catódica *Balzers/Pfeiffer PLS500*, en la configuración vertical (*sputter-up*), con distancia blanco-sustrato de 9cm. La deposición es asistida por magnetos, con un campo magnético ~10 Oe.

El protocolo de deposición fue el siguiente: a) una capa de 5 nm de AlN es previamente depositada sobre el sustrato, utilizando ECAM reactiva con plasma de Ar+N₂, con frecuencia de 13.5 Mhz; b) sobre la capa de AlN se deposita el Co de espesor de 10 nm de espesor, utilizando deposición con corriente directa; c) para obtener las tri-capas, una última capa de AlN de 10 nm es depositada sobre el Co, sin modificar las condiciones anteriores. La cámara de deposición es mantenida a una presión ase de 1.2×10^{-7} Torr antes y presión de Ar de 3.3×10^{-3} Torr. La pureza del argón y de los elementos puros (Al, Co) es de 99.999% y 99.99%, respectivamente. El sustrato se mantiene a 400°C y potencia aplicada de 20 W. El espesor de las capas se controla mediante un cristal de cuarzo calibrado. Las muestras se limpian en baño de ultrasonido con etanol analítico durante 10 minutos y secadas con nitrógeno.

Una de las técnicas experimentales más utilizadas en la caracterización de las propiedades ópticas a nivel de la nano-escala, es la Espectroscopia Elipsométrica [3]. Esto es porque esta técnica es extremadamente sensible a la presencia de defectos e inhomogeneidades, impurezas e interfaces. La elipsometría mide los cambios en la reflectividad de la luz que incide en la superficie de la muestra, expresada en términos de dos parámetros (ψ , Δ) llamados ángulos elipsométricos. En la Espectroscopia Elipsométrica, estos cambios de reflectividad se evidencian al variar la longitud de onda o frecuencia de la radiación. En este trabajo, empleamos un Elipsómetro Espectroscópico Woollam M2000X, en la configuración de ángulo fijo y en el rango de entre 1.5-5.0 eV.

En esta configuración luz blanca no-polarizada, emitida por una fuente de Xenón de 75 W, pasa por un polarizador, que retransmite la luz linealmente polarizada con el campo eléctrico paralelo a una dirección preferencial (p, s). La luz incide con un ángulo de 75° y es redirigida hacia un polarizador de rotación continua (analizador). Del detector, la luz es enviada a un sistema electrónico que la convierte en señal digital. Esta señal es comparada con la señal de referencia (luz inicial) para determinar la diferencia de polarización. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente. El montaje experimental de la base del elipsometría se presenta en la Figura 1.

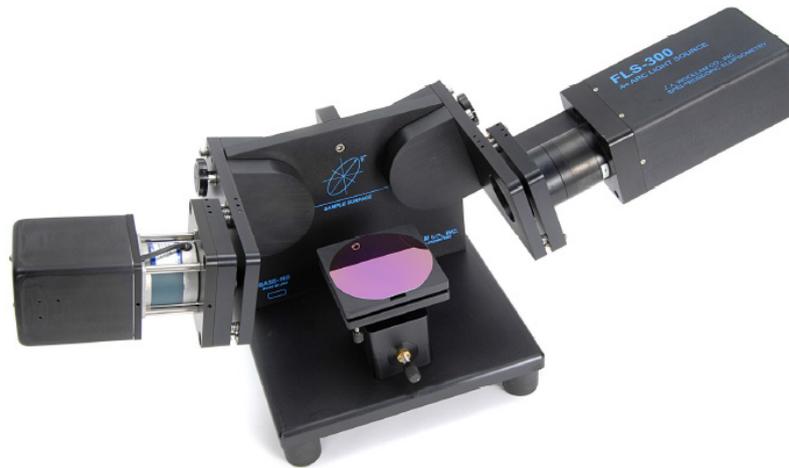


Figura 1. Montaje experimental de la base del elipsómetro M2000X, en la configuración de ángulo fijo de 75°, con fuente de luz de Xenón de 75 W [4]

Para obtener las constantes ópticas a partir del experimento, se relaciona la señal de elipsometría y los parámetros elipsométricos a través de la reflectancia y la función dieléctrica compleja, definidas mediante las funciones complejas [5]:

$$\tilde{\rho} = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) = \rho_1 + i\rho_2 = \tan(\Psi) \cos \Delta + i \tan(\Psi) \text{sen} \Delta \quad (1)$$

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \sin^2 \Phi_0 \left[1 + \tan^2 \Phi_0 \left(\frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right)^2 \right] \quad (2)$$

donde R_p , R_s son los coeficientes de Fresnel para la luz polarizada en el plano p-s tan, Ψ y Δ , son la amplitud relativa y la diferencia de fase entre las componentes (p, s) de la luz reflejada, $\varepsilon_{1,2}$, las componentes real e imaginaria de la función dieléctrica y Φ_0 el ángulo de incidencia. Toda la información sobre las propiedades ópticas y estructurales de la materia está contenida en la función dieléctrica. Combinando el sistema de ecuaciones 1-2, obtenemos que las constantes dieléctricas en función de los parámetros elipsométricos (Ψ , Δ) son:

$$\varepsilon_1(\omega) = \sin^2 \Phi_0 \left[1 + \tan^2 \Phi_0 (a^2 - b^2) \right] \quad (3)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -2 \sin^2 \Phi_0 a b \tan^2 \Phi_0 \quad (4)$$

siendo,

$$a = \frac{(1 - \rho_1)(1 + \rho) + \rho_2^2}{(1 + \rho_1)^2 - \rho_2^2} \quad (5)$$

$$b = \frac{2 \rho_1 \rho_2^2}{(1 + \rho_1)^2 - \rho_2^2} \quad (6)$$

Resultados y discusión

Las constantes ópticas de AlN y Co volumétricos son obtenidos de las bases de datos ópticos [6] y se muestran en la Figura 2. Los datos son luego comparados con el modelo teórico clásico de Drude-Lorentz [7]. El nitruro de Al es transparente en la región de estudio ($\epsilon_2=0$), mientras que ϵ_1 muestra un comportamiento típico semiconductor. La curva continua es calculada mediante el modelo de osciladores de Lorentz, con una transición electrónica alrededor de 6.5 eV y oscilaciones plasmónicas del orden de 13 eV. En un metal de transición (Ni, Fe, Co), la función dieléctrica varía de acuerdo al modelo de Drude-Lorentz. En este modelo, las oscilaciones armónicas se superponen a la conducción electrónica.

En la Figura de la derecha se muestran las constantes ópticas de Co. Las líneas punteadas corresponden a los osciladores de Lorentz y mecanismo de conducción de Drude. Se observa en el caso del cobalto, que esta absorción de energía ocurre cerca de 2.12 eV como se señala en la Figura de la derecha. Claramente, el origen de esta absorción se debe a la resonancia entre las oscilaciones armónicas y los procesos de transporte electrónico del cobalto.

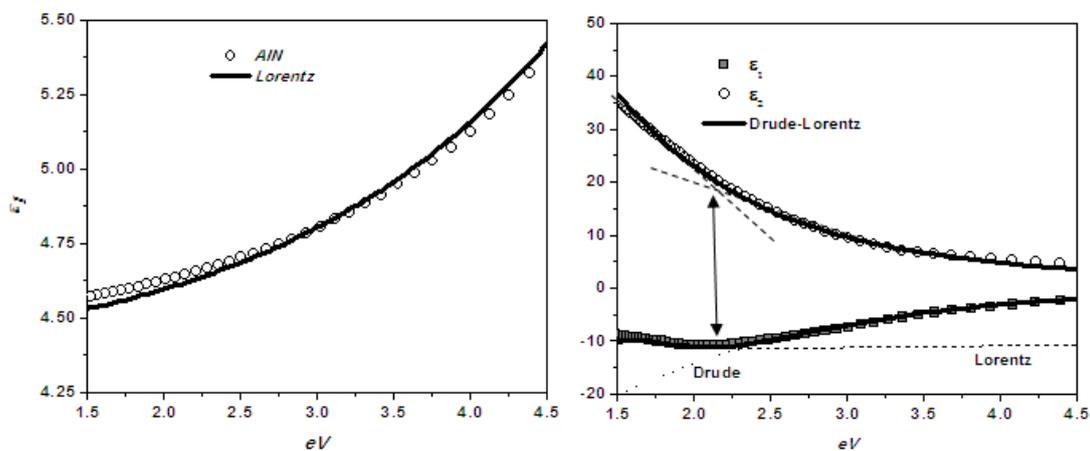


Figura 2. Constantes ópticas del AlN y del Co [6]

Con esto, mostramos que las propiedades ópticas de AlN y Co se pueden describir en el marco de los modelos electromagnéticos clásicos (Drude, Lorentz). Es de esperar que las estructuras híbridas AlN/Co presenten propiedades ópticas y eléctricas similares a las de sus elementos constituyentes individuales. En la Figura 3 mostramos los resultados de la elipsometría en las nanoestructuras: (a, c) Co (10 nm)/AlN(5 nm) y (b, d) AlN(10 nm)/Co(10 nm)/AlN(5 nm). Las constantes ópticas (ϵ_1 , ϵ_2) son obtenidas a partir de los ángulos elipsométricos (Δ , Ψ) mediante las relaciones (3)-(4).

Un análisis cuantitativo riguroso de las propiedades ópticas y electrónicas de estas nanoestructuras escapa del alcance de este reporte, ya que, los modelos teóricos son relativamente complejos e involucran muchos parámetros. Uno de estos es el modelo de capas equivalentes, el cual ha sido probado en otras estructuras híbridas [6]. En vez de esto, a continuación realizamos una descripción cualitativa de los datos experimentales en comparación con las propiedades de los elementos constituyentes individuales.

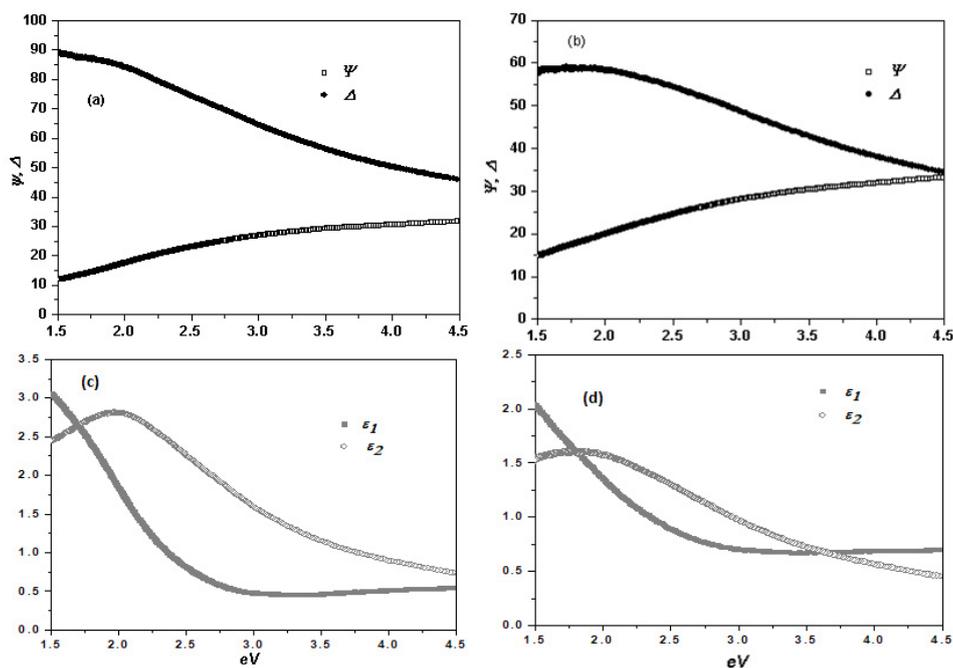


Figura 3. Ángulos elipsométricos y constantes ópticas de las nanoestructuras AlN/Co (a)- (c); y AlN/Co/AlN (b)- (d).

Los rasgos comunes más resaltantes de estos parámetros son: (1) Los ángulos elipsométricos presentan similar amplitud relativa en ambos sistemas, con un decaimiento en el cambio de fase a medida que aumenta la energía; (2) la función dieléctrica (ϵ_1) presenta un máximo local alrededor de 2.10 eV; (3) un valor de energía en el cual las funciones dieléctricas se entrecruzan a una energía ligeramente mejor que el punto de máxima absorción; (4) ausencia de oscilaciones en Δ y Ψ generalmente observadas en otras nanoestructuras basadas en AlN y son asociadas con las reflexiones múltiples en las interfaces [9]. El máximo de absorción es intenso en ϵ_1 y ocurre a una energía muy cercana al punto donde se espera la resonancia entre las oscilaciones de Lorentz y el transporte electrónico en el cobalto volumétrico. Por debajo del punto de máxima absorción, y a medida que se alcanza el punto de entrecruzamiento donde $\epsilon_1 = \epsilon_2$, el material se va tornando transparente a energías menores de ~ 2 eV. Esto es una evidencia de los efectos de la capa de Co sobre las propiedades de absorción y transporte de energía electromagnética en estas estructuras híbridas.

Por otro lado, el efecto de las capas de AlN se resumen en dos aspectos fundamentales. Comparando las Figuras 3(c) y 3(d), se observa que al depositar una capa de AlN sobre la capa de Co, disminuye la intensidad del máximo de absorción atribuida al cobalto. Así mismo, observamos que el valor de las constantes dieléctricas de AlN/Co/AlN es menor que en AlN/Co, en todo el rango de energía. A partir de ~ 3.6 eV, aparece otro entrecruzamiento a partir del cual la tricapa se torna menos absorbente y más transparente. Esto es interesante ya que proporciona a estas estructuras potenciales propiedades para la fabricación de dispositivos para el control de transporte, absorción y selectividad de la energía electromagnética. En la nano-escala estas estructuras pueden utilizarse para fabricar dispositivos más eficientes y a menor costo. Cabe mencionar que la formación de interfaces AlN/Co, también deja abierta la posibilidad de fabricar celdas fotovoltaicas basadas en uniones semiconductor/metal para aplicaciones en energía solar.

Sumario

La espectroscopia elipsométrica es empleada para estudiar las propiedades ópticas de nanoestructuras híbridas Co/AlN y AlN/Co/AlN crecidas sobre sustratos de $\alpha - Al_2O_3$, mediante evaporación catódica RF asistida por magnetrones. Se obtuvieron los ángulos elipsométricos directamente de los espectros, y a partir de estos, las constantes ópticas. Estas ofrecen información sobre los procesos de absorción y transmisión de energía electromagnética. En general, podemos resumir los resultados como sigue:

a) Ausencia de oscilaciones en los ángulos elipsométricos. Estas se han observado en otras multicapas periódicas y se deben a reflexiones múltiples en las interfaces. La ausencia de estas oscilaciones puede estar relacionada con la presencia de irregularidades e inhomogeneidades en las interfaces AlN-Co.

b) Se observa una intensa absorción de energía electromagnética alrededor de 2.10 eV, donde ocurre la resonancia entre las oscilaciones armónicas y el transporte electrónico en el cobalto volumétrico.

c) Al disminuir la energía por debajo del máximo de absorción las constantes ópticas se entrecruzan ($\epsilon_1 = \epsilon_2$), y las muestras se tornan más transparentes y menos absorbentes.

d) Cuando se incorpora una capa adicional de AlN sobre Co, el máximo de absorción es menos intenso y más ancho. A medida que se incrementa la energía, se observa otro valor de energía ($\cong 3.6$ eV) donde $\epsilon_1 = \epsilon_2$. A partir de este valor, la tricapa se torna ligeramente más transparente y menos absorbente. La región de absorción de energía electromagnética

Se observa cómo se obtienen propiedades ópticas y de transporte electrónico únicas, combinando materiales con diferentes características. Estas nuevas propiedades pueden ser controladas incorporando más capas de los elementos individuales, así como modificando el espesor de cada capa. Finalmente, a través de estos proyectos se pueden consolidar las colaboraciones científicas y tecnológicas entre Brasil y Venezuela.

Referencias bibliográficas

[1] Kung, P., Razeghi, M., “**III-Nitride wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology**”, Opto Electronics Review, Vol 8, No 3, 201-239, (2000).

[2] Huttel, Y., Gómez, H., Clavero, C., Cebollada, A., Armelles, G., Navarro, E., Ciria, M., Benito, L., Arnaudas, J. I., Kellog, J. A., “**Cobalt nanoparticles deposited and embedded in AlN: Magnetic, magneto-optical, and morphological properties**”, J. Appl. Phys. Vol 96, No 3, pp 1666-1673, (2004).

[3] Nguyen, N., Trang, Q., Trung, L., Khac, B., Nguyen, Dang, Vo Thi Mai Thuan. “**Investigation on zinc oxide thin film by spectroscopic ellipsometry**”, VNU Journal of Science, Mathematics and Physics, Vol 24, pp 16-23, (2008).

[4] Woollam, J. A., M2000. **Spectroscopic Ellipsometer, Hardware Manual In Situ** (2010).

[5] Fujiwara, H. **Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications**, John Wiley & Sons., England, (2007).

[6] RefractiveIndex.INFO, **Refractive Index Databases**: <https://refractiveindex.info/>

[7] Sehmi, H., Langbein, W., Muliarov, E. “**Optimizing the Drude-Lorentz model for material permittivity: method, program, and examples for gold, silver, and copper**”, Physical Review B, 95.115444 (2016).

[8] Fermin, J. R., Durante Rincón, C. A., J. **Optical properties of Cr/Fe (t)/MgO (0 0 1) thin films**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 294, e111-e114 (2005).

[9] Joo, H. Y., Kim, H. J., Kim, S. J., Kim, S., Y., “**The optical and structural properties of AlN characterized by spectroscopic ellipsometry**”, Thin Solid Films, Vol 368, 67-73, (2000).

Nota especial

Artículo presentado en el Concurso “Camino al Futuro Venezuela 2035” de Fedecámaras edición 2023, modalidad: Profesor. Área temática: Los desafíos de Venezuela ante el cambio climático: sus implicaciones para las empresas.