



## Depósito de películas ultradelgadas de óxido de zinc (ZnO) por ALD

EDUARDO MARTÍNEZ G.\*, JOSÉ A. FLORES\*\*, EDUARDO PÉREZ TIJERINA\*\*\*

**A**tomic layer deposition (ALD, por sus siglas en inglés), o deposición por capas atómicas, es una técnica que permite controlar el crecimiento de películas delgadas a nivel atómico. Este depósito por capas atómicas se basa en la obtención secuencial de estados estables y autocontrolados en la superficie. La técnica utiliza reactivos secuenciados en condiciones termodinámicas en las que ocurre una saturación de la superficial entre cada reactante y la superficie. Cada una de estas reacciones adiciona una capa sobre la superficie de crecimiento, y al final de cada ciclo configura el arreglo cristalino final, y depende éste también del sustrato utilizado, la temperatura y la exposición de cada uno de los reactantes.<sup>1</sup>

El modelo de crecimiento, introducido en los años setenta por *Suntola* y colaboradores, en Finlandia, con el nombre de *epitaxia por capas atómicas*, pronto fue utilizado para desarrollar pantallas planas, con base en películas delgadas electroluminiscentes y múltiples tecnologías, en áreas como la micro y optoelectrónica.<sup>1,2</sup> El ALD ha adquirido mayor interés en los últimos años,

debido a las exigencias tecnológicas para lograr dispositivos cada vez más pequeños, en el rango de la “nanoescala”, y explora diversos materiales como el óxido de zinc (ZnO). Las propiedades eléctricas, optoelectrónicas y fotoquímicas del ZnO lo convierten en un óxido sumamente atractivo para utilizarlo en celdas solares, electrodos transparentes, sensores de gas, varistores, transductores piezoeléctricos y dispositivos optoelectrónicos que emiten en el azul/UV.<sup>3</sup> El ZnO posee un alto punto de fusión, alta estabilidad química y un valor alto de la energía de enlace de excitón (60 meV), superiores a la de materiales como el GaN y muchos otros materiales semiconductores.<sup>4</sup>

El depósito mediante capas atómicas (ALD) es una técnica con la que recientemente cuenta la UANL en sus laboratorios (FCFM-CIIDIT), en

\* Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV), Unidad Monterrey. eduardo.martinez@cimav.edu.mx

\*\* Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León. jflores.livas@gmail.com

\*\*\* Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología (CIIDIT-UANL).

los que se realizan esfuerzos dirigidos a desarrollar proyectos científicos en el área de las nanociencias, para proyectar a la UANL como creadora de investigación de calidad.

### Ciclos del ALD

La reacción, realizada en un reactor de ALD, usa como mínimo dos reactivos químicos<sup>5</sup> llamados frecuentemente *precursores*. El crecimiento de una película por medio de esta técnica se da a través de un procedimiento cíclico de cuatros pasos, descritos a continuación:

- (i) liberación de un precursor, con base en zinc (DEZ)
- (ii) evacuación de las especies no adsorbidas
- (iii) liberación del precursor oxidante (H<sub>2</sub>O)
- (iv) evacuación de las especies no adsorbidas.

Este ciclo permite obtener una monocapa atómica de ZnO, es decir, aproximadamente 1 Å por cada ciclo, al tener control en las condiciones ter-

modinámicas se reproduce la cantidad de ciclos, por ende, el número de capas, y al final se obtiene el espesor deseado. Las reacciones químicas que ocurren alternadamente en la superficie, por la exposición de los precursores en (i) y (iii), están descritas a través Lee Suk *et al.* y George S.M. *et al.*,<sup>5,6</sup> y definen un ciclo AB completo en ALD:



En la figura 1 se muestra un esquema que detalla el proceso de formación y la jerarquía de las reacciones descritas en (A) y (B). Las reacciones representadas por las ecuaciones (A) y (B), que se muestran en la figura 1, se determinan por la presencia de grupos radicales OH.

Estos grupos de hidroxilo distribuidos en toda la superficie del sustrato determinan el crecimiento subsecuente de la película (paso 1 en la figura 1). Para hidroxilar la superficie, varios pul-

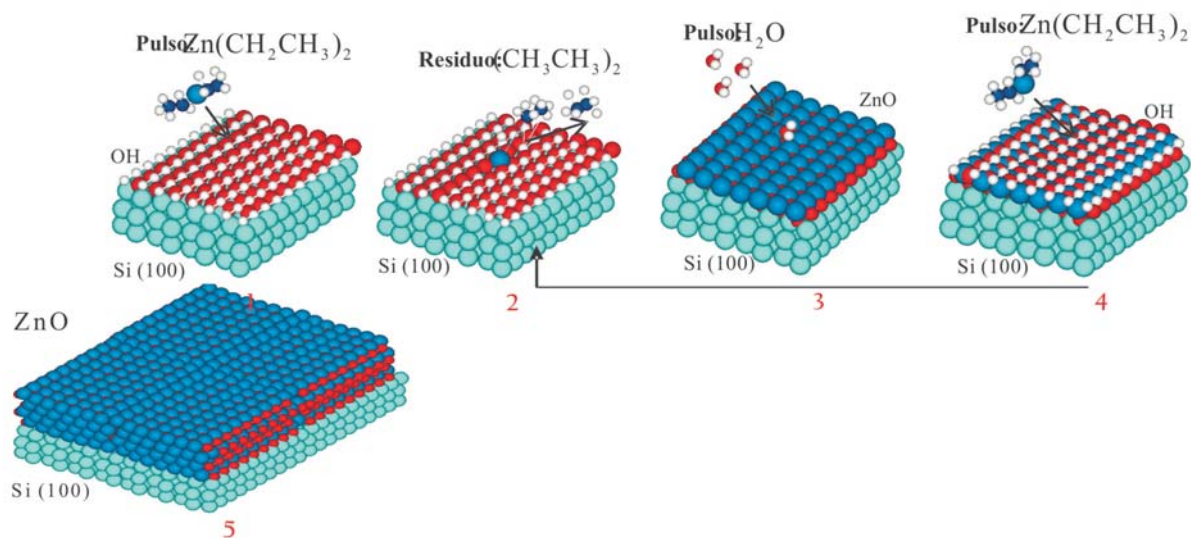


Fig. 1. Secuencia de pasos que ocurren en un reactor de ALD: 1) una vez que se encuentra limpia e hidroxilada la superficie, llegan las moléculas de diethylzinc (DEZ). 2) Reaccionan en la superficie, y las moléculas residuo (CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se evacúan ALD. 3) Llega el pulso de agua a la superficie, cubre y vuelve a hidroxilar la superficie. 4) Se envía el segundo pulso de (DEZ) y vuelven a ocurrir los pasos 3 y 4. 5) Muestra la configuración final de una película crecida con cuatro ciclos, aproximadamente el número de ciclos requeridos será el espesor deseado en la película ultradelgada.

Los gases de agua se liberan hacia la superficie de crecimiento, antes de la secuencia de cuatro pasos descrita previamente. Tras la liberación del precursor diethylzinc  $Zn(CH_2CH_3)_2$ , llamado (DEZ), ocurre la reacción descrita en (A), en la que las moléculas de DEZ reaccionan con los grupos hidroxilo, liberan parte de sus ligandos y ocasionan productos de reacción (paso 2). La reacción debe sostenerse el tiempo necesario para que “humedezcan” toda la superficie y las moléculas sean así quimisorbidas.

Al completarse la quimisorción de las especies en toda la superficie, se limita el crecimiento, en este punto la superficie se satura y la reacción se autorregula. Los productos excedentes de la reacción se evacúan en el paso 2, a través de un gas inerte de arrastre, en este caso nitrógeno. Este tiempo de evacuación debe ser suficiente para remover todos los excedentes de reacción y dejar con ello una monocapa de material depositado. Subsecuentemente, el precursor  $H_2O$  se libera para oxidar la superficie (paso 3), y da lugar a la reacción descrita en (B). Esto ocasiona nuevos productos que son removidos en el paso 4, con flujo de gas inerte, y se completa con ello el primer ciclo de ALD. El número de ciclos utilizados condiciona el espesor de la película obtenida. Una película de ZnO de 1 nm de espesor requeriría, aproximadamente, diez ciclos secuenciados.

## Metodología experimental

Para depositar las películas ultradelgadas de ZnO se utilizaron sustratos de silicio con orientación (100) y los precursores diethylzinc (DEZ) y agua deionizada ( $H_2O$ ). Cada uno de los sustratos utilizados para que creciera óxido de zinc (ZnO) se sometieron a un estricto lavado químico, y se cumplieron las normas estándar RCA, conocidas ampliamente.<sup>7</sup> Con este tratamiento químico se obtiene una superficie de silicio libre de contaminantes orgánicos, y cristalográficamente apta para que ocurra el crecimiento de las películas ultradelgadas. Una vez limpios los sustratos, se

colocaron en el reactor “Savannah-100” de Cambridge Nanotech Inc, (para mayor información consulte el Manual Savannah).<sup>8</sup> Los precursores se expusieron a dos tiempos diferentes de apertura 1 y 0.1 segundos, mientras que el tiempo de evacuación con flujo de nitrógeno fue de cinco segundos para diferente número de ciclos (200, 400, 500, 800, 1200 y 1800 ciclos), a una temperatura de 177°C en la cámara de reacción. Un ejemplo del espectro de pulsos utilizado para monitorear el comportamiento de la presión dentro del reactor como función del tiempo se muestra en la figura 2, la exposición de cada uno de los precursores corresponde a un incremento de la presión monitoreada para controlar el crecimiento. Se utilizó un flujo constante de nitrógeno de 20 sscm como gas de arrastre para evacuar los residuos de la reacción y especies no quimisorbidas, mediante una bomba mecánica convencional de aceite con presión mínima de trabajo de 0.1 Torr.

La figura 3 muestra un esquema del sistema ALD utilizado, se observa el esquema del reactor con capacidad de temperatura hasta 400°C, y las conexiones de las válvulas rápidas para controlar el pulso de cada uno de los precursores. La caracterización morfológica de las películas

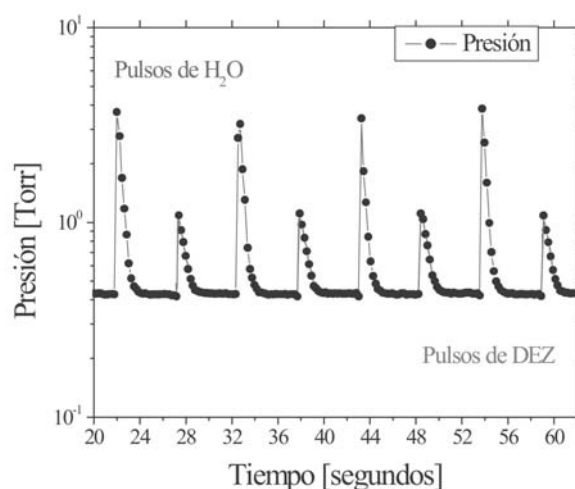


Fig. 2. Pulsos de ALD para monitorear la exposición de los precursores DEZ y  $H_2O$  durante el depósito por capas atómicas (ambas con aperturas de 0.1 seg.).

ultradelgadas de ZnO se realizó con la técnica de microscopía de fuerza atómica, con puntas de silicio (Si) en modo de contacto intermitente<sup>9</sup> para diferentes condiciones de barrido y frecuencia. Se estudió la estructura cristalina de las películas ultradelgadas con difracción de rayos X, con la radiación CuK $\alpha$  1.54 Å del modelo Philips X'pert.<sup>10</sup> Las curvas IV y mediciones de resistividad se realizaron con el sistema de medición de efecto Hall de Ecopia, modelo HMS-3000.<sup>11</sup>

## Resultados y discusión

### Difracción de rayos X

En la figura 4 se observa el patrón de difracción de rayos X del ZnO, en el espectro se observa el carácter policristalino de las películas ultradelgadas obtenidas al ser extraídas del reactor. Los picos de difracción corresponden a una sola fase, con estructura hexagonal tipo wurtzita (ICSD 31052, PDF 36-1451), descrita por las reflexiones de los planos cristalográficos (100), (110) y (002), siendo este último el de mayor intensidad. El patrón de difracción revela un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [002], impuesto por el sustrato y las condiciones de síntesis, al hacer que los cristales crezcan con su eje *c* perpendicular a la superficie del sustrato, y altera con ello el ordenamiento cristalográfico típico de la wurtzita (zincita), en que la reflexión (101) es la de mayor intensidad, esta condición cristalina ha sido ya observada por otros autores, al utilizar el precursor DEZ a temperaturas superiores de 150°C.<sup>12</sup> Esta dirección de crecimiento es la más densamente empaquetada y la más favorable termodinámicamente en la estructura wurtzítica. El espesor de las películas influye en la orientación cristalina de las mismas. El crecimiento preferencial se inhibe al aumentar el número de ciclos, debido al desorden atómico promovido por el aumento en el tiempo de crecimiento.

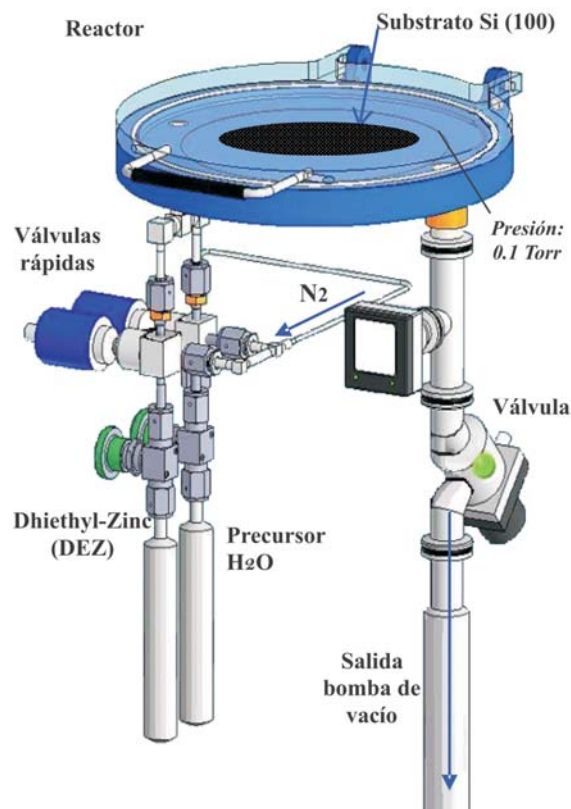


Fig. 3. Esquema del ALD (atomic layer deposition), modelo Savannah-100 de Cambridge Nanotech.<sup>6</sup>

### Microscopía de fuerza atómica

Los aspectos de topografía y superficie se evaluaron en todas las muestras obtenidas a través de imágenes adquiridas por microscopía de fuerza atómica, en la figura 5 se observa claramente una microestructura granular que revela el carácter cristalino del óxido al explorar un área de 1x1 mm<sup>2</sup> para un depósito de 500 ciclos. Las partículas tienen un crecimiento isotrópico y un tamaño promedio de altura de 13.04 nm, uniforme en toda la zona de observación. Las variaciones en la rugosidad de las películas dependen, principalmente, de dos factores: el tiempo de exposi-

ción al precursor DEZ y el número de ciclos ALD del experimento. El incremento del tiempo de depósito y un mayor tiempo de exposición para los precursores origina una alta rugosidad promedio, los depósitos realizados durante 200 y 1800 ciclos presentan una rugosidad en el rango de 1-3nm. La rugosidad se incrementa con el aumento en el número de ciclos de crecimiento.

El análisis morfológico se complementó para diferentes tiempos de exposición de los precursores, al seleccionar: 1, 0.5 y 0.1 segundos, la figura 6 muestra el depósito de una película ultradelgada de óxido de zinc, aproximadamente de 20 nm (200 ciclos), con exposición de precursor de 0.1 seg, y con una temperatura de sustrato de 177°C. Un importante resultado de este análisis es que el tiempo de exposición del DEZ y el H<sub>2</sub>O también influye en los valores de rugosidad de la película, los valores de rugosidad tienden a ser menores al disminuir el tiempo de exposición. Los

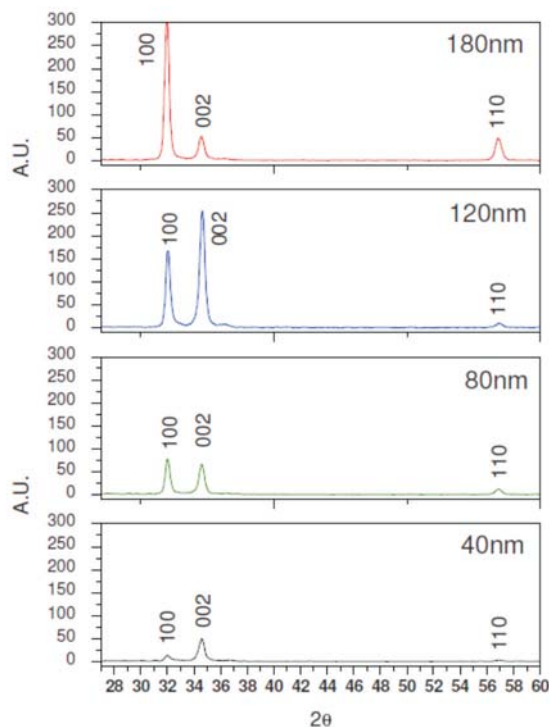


Fig. 4. Patrón de difracción obtenido para películas de óxido de zinc de diferentes espesores, obtenida con la técnica de ALD.

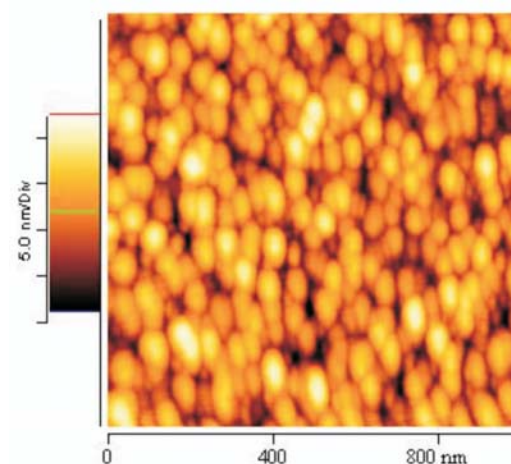


Fig. 5 Imagen de microscopía de fuerza atómica de una película ultradelgada de óxido de zinc (espesor  $\sim 50$  nm) obtenida en modo de contacto intermitente correspondiente a un barrido de 1x1 mm.

depósitos realizados para el mismo número de ciclos con tiempos de exposición de 1 y 0.5 segundos presentaron rugosidades promedio de 3.014 nm y 2.147 nm, respectivamente. El tiempo de purga, es decir, en el que se produce la evacuación de los residuos, cumple también un rol importante en la formación de las primeras monocapas, y con ello consigue el crecimiento. Los tiempos cortos de purga no permiten desalojar con eficiencia los residuos de la reacción, es-

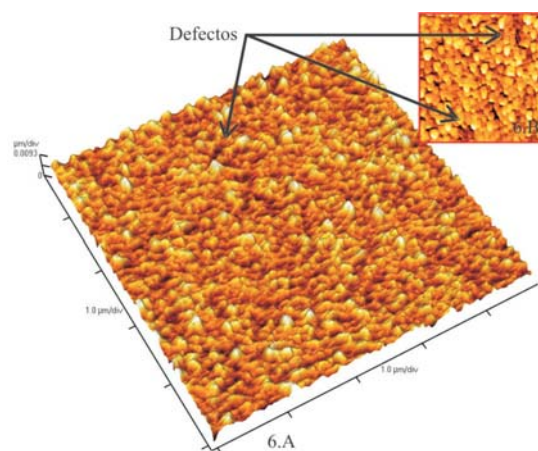


Fig.6. Imagen topográfica (6.A) que muestra una proyección de área de 25  $\mu\text{m}^2$  para un depósito 20 nm, y 0.1 seg de exposición (DEZ). (6.B) defectos en un barrido de 2x2  $\mu\text{m}$ .

tos se acumulan y crean defectos en la película, favorecen el crecimiento y la topografía observados.

Para que una película de ZnO sea útil como óxido transparente conductor en aplicaciones, como celdas solares, se requiere una movilidad electrónica alta. En el presente trabajo se realizaron mediciones eléctricas con el método de cuatro puntas (Van Der Pauw) para determinar las curvas I-V, y de ahí calcular resistividad a partir de una solución de la ecuación de Laplace para la distribución de potencial en un plano.<sup>15</sup> La concentración y movilidad de portadores se determinaron mediante el efecto Hall, con un campo magnético de 0.55 T. Con los cuatro contactos óhmicos sobre las películas más gruesas (180 nm) se obtuvieron valores de resistividad  $\rho$  en el rango de  $\Omega\text{-cm}$  y valores de concentración y movilidad de portadores de  $m= 10\text{ cm}^2$  y  $\text{cm}^3$ , respectivamente. Los valores de resistividad, movilidad y concentración de portadores para el resto de las muestras revelaron valores que oscilan en el mismo orden de magnitud comparable a los obtenidos por otros autores.<sup>12, 17</sup>

## Conclusiones

Se realizaron exitosamente pruebas del funcionamiento del sistema de depósito de capas atómicas (ALD), con éste se obtuvieron depósitos bajo condiciones controladas de temperatura de sustrato, tiempos de exposición (precursores) y diferente número de ciclos.

Los estudios de caracterización incluyeron estudios microestructurales, morfológicos y propiedades eléctricas de superficie. El estudio superficial de morfología, realizado con microscopía de fuerza atómica, arrojó depósitos altamente uniformes con variaciones de rugosidad menores a 3 nm. La rugosidad depende del número de ciclos de crecimiento y del tiempo de exposición a los precursores, tiempos prolongados de depósito y exposición corresponden las rugosidades más altas. La cristalografía de las películas exhibe

un orden de crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [002], condicionado por el espesor de las películas. Asimismo, se ha incluido con éxito la caracterización eléctrica superficial, con valores esperados de resistividad ( $\rho$ ), concentración de portadores y movilidad electrónica.<sup>12,16,17</sup>

## Resumen

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en el crecimiento de películas ultradelgadas de óxido de zinc, mediante la técnica de depósito por capas atómicas (ALD). Las películas de ZnO presentan un crecimiento policristalino con estructura hexagonal tipo wurtzita, pero con orden cristalográfico en la dirección [001]. La microestructura granular, observada por los análisis de microscopía de fuerza atómica, revela también el carácter cristalino y la homogeneidad morfológica del óxido semiconductor en la superficie. A través del análisis topográfico por AFM, hemos observado que la rugosidad de la superficie está condicionada por varios factores experimentales, como el tiempo de exposición a los precursores y el tiempo en que se produce la evacuación de los residuos. Los valores de resistividad, concentración y movilidad de portadores son comparables a los obtenidos en otros trabajos, y asegura la calidad cristalina de las muestras.

**Palabras clave:** Depósito por capas atómicas, Óxido de zinc, Difracción de rayos X, Wurtzita.

## Abstract

In this work, the results on the growth of ultra-thin films using the Atomic Layer Deposition technique are reported. ZnO ultra-thin films show a polycrystalline growth with a hexagonal structure wurtzite type but with an evident crystallographic order through the [001] direction. AFM analyses also show a granular microstructure which reveals the crystalline character and the morphologic homogeneity of the semiconductor

oxide. Through the topographical analysis developed by AFM, we have observed that roughness of the surface has a clear dependence with some of the experimental parameters as the exposure time with the precursors and the purge time in which the residues are removed. The resistivity values, concentration and carrier movility are comparable with those reported in other works. This confirm us the crystallography quality of the samples.

**Keywords:** Atomic Layer Deposition, Zinc oxide, X-ray diffraction, Wurtzite.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas (FCFM) por la facilidad de recursos, al Laboratorio de Nanotecnología del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT-UANL) y al Laboratorio de Rayos X del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV).

### Referencias

1. Carcía P.F. *et al.*, *App Phys Letters* 88123509 (2006).
2. Ko Park Sang-Hee *et al.*, *Journal of Materials Science*. Num 39, 2195-2197 (2004).
3. Elliot Simon D. *et al.*, *Journal of Materials Chemistry*. Num 14, 3246-3250 (2004).
4. George S.M. *et al.*, *J. Phys. Chem.* (1996) 100, 1312113.
5. Lee Suk *et al.*, *Korean J. Chem. Eng.* (2005) 22(2), 334-338.
6. George S.M. *et al.*, *Chem. Mater.* (2003), 15, 1020-1028.
7. Raghavan Srinu, Presentación: "Wet etching and cleaning: Surface consideration and process issues", University of Arizona (1999).
8. Manual Savannah 100 & 200 ALD Cambridge Nanotech Inc. (2007).
9. Flores Livas José A., "Estudio morfológico de nanopartículas de AuPd variando su temperatura en vuelo", tesis de licenciatura, FCFM/ UANL (2008).
10. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, 31052, PDF 36-1451) (2008).
11. Manual del sistema: Modelo HMS 3000/ ECOPIA.
12. Rowlette Pieter C. *et al.*, *Chem Vap. Deposition* (2009), 15, 20. Wiley Interscience.
13. Kowalkik I.A. *at al.*, *Proceedings of the XXXVI International School of Semiconducting Compounds*, Jaszowiec (2007).
14. Claeysens Frederick, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, (2005). 15, 139-148 | 139.
15. Rejon Moo Víctor Manuel, "Caracterización eléctrica de semiconductores de CdTe". Mérida (1992).
16. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
17. J. Álvarez-Quintana, E. Martínez-Guerra, E. Pérez-Tijerina, A. Pérez-García y J. Rodríguez-Viejo, *J. Appl. Phys.* 107, 063713 (2010).

Recibido: 7 de mayo de 2009

Aceptado: 24 de marzo de 2010