

20

CRECIMIENTO DE
PELÍCULAS DELGADAS
DE ZNO MEDIANTE LA
TÉCNICA DE DEPÓSITO
ATÓMICO EN CAPAS

Crecimiento de películas delgadas de ZnO mediante la técnica de Depósito Atómico en Capas

Ricardo Rangel¹, José Luis Cervantes², Juan José Alvarado³

¹División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México.

²Estudiante del programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México.

³Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-Unidad Mérida, Mérida Yucatán, México.

Las propiedades que presenta el óxido de zinc ZnO, se deben a la peculiaridad que posee su estructura cristalina, en la cual la diferencia de electronegatividad entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace; esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que sus átomos se encuentren suficientemente alejados [1]. Estas vacancias permiten transiciones electrónicas y recombinaciones que generan emisiones en el material, otorgándole excelentes propiedades electrónicas.

En la actualidad existen varias técnicas (métodos físicos y químicos) para preparar nanoestructuras, por ejemplo: el método de alta temperatura vapor-líquido-sólido, depósito por láser pulsado (PLD), depósito electroquímico en membranas porosas, crecimiento químico acuoso, depósito atómico en capas (ALD). Estos procedimientos son empleadas en la fabricación de películas, nanotubos, nanoprismas y demás configuraciones a nivel nanométrico, con el propósito de modular el crecimiento y las propiedades

del material. Las síntesis que han destacado sobre las demás, son aquellas que permitan la construcción de un material muy preciso y reproducible. Los métodos mixtos permiten tener esta versatilidad, dentro de

los cuales podemos mencionar al depósito atómico en capas, combinado posteriormente con la síntesis solvotérmica; técnica que posibilita obtener películas homogéneas, de dimensiones precisas y altamente reproducibles [2-4].

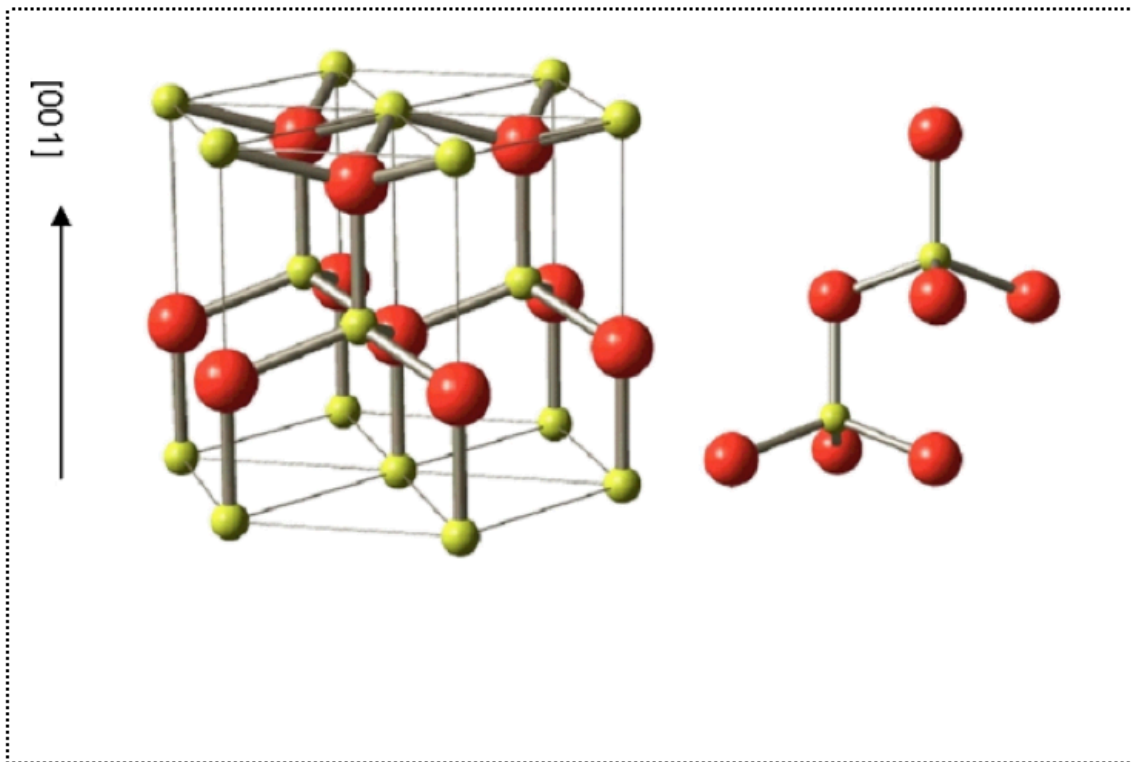


Figura 1. Estructura cristalina ZnO.

Depósito por Capas Atómicas (ALD)

El depósito por capas atómicas o ALD (Atomic Layer Deposition), por sus siglas en inglés, es un método alternativo del depósito de películas en fase gaseosa, basado en la reacción de la superficie hasta saturarla. A diferencia de las técnicas de depósito de vapor químico, en ALD los vapores de origen son pulsados en el reactor alternadamente, de uno en uno, separados por periodos de purga y evacuación. En cada paso se expone el precursor hasta saturar la superficie con una capa mono-molecular del mismo. Esto da como resultado un sistema de auto-limitación para el crecimiento de la película. Obteniendo características ventajosas como uniformidad, crecimiento a bajas temperaturas, con un espesor pequeño y preciso [5-7].

En el método de ALD, el crecimiento de la película se lleva a cabo de una manera cíclica dentro del reactor; donde tienen lugar miles de ciclos, lo cual es programando mediante un sistema de cómputo, automatizando esta metodología. En el caso más simple, un ciclo consta de las etapas siguientes y que se esquematiza en la **Figura 2**.

1. Exposición del primer precursor
2. Purga de la cámara de reacción
3. Exposición del segundo precursor
4. Purga o evacuación.

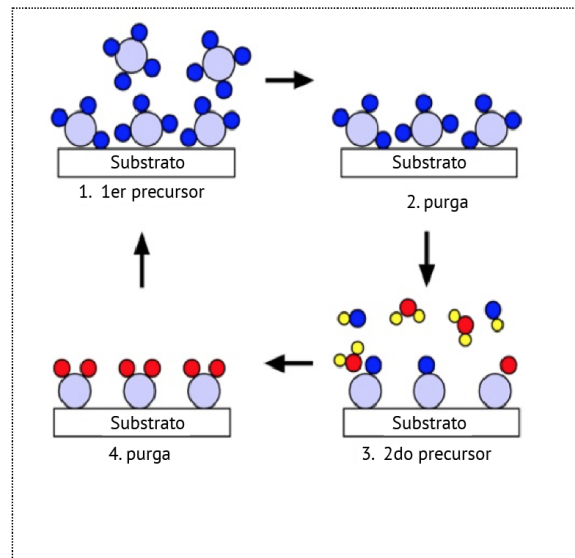


Figura 2. Etapas del ciclo del depósito atómico en capas.

Este ciclo se repite tantas veces, como sea necesario hasta obtener el espesor deseado de la película. El equipo empleado para el crecimiento de la semilla de ZnO fue un reactor de ALD “BENEQ-TFS200” (Atomic Layer Deposition System), con un flujo de 250 sccm (centímetro cúbico por minuto estándar) como gas inerte de acarreo de precursores, para el flujo de la purga de los materiales que no reaccionaron fue de 300 sccm. El vacío alcanzado dentro de la cámara del reactor fue de 10

mbar (.0098 atm). La temperatura dentro de la cámara del reactor fue de 190°C. El tiempo de exposición de los precursores fue de 30 ms para el dietilzinc y de 30 ms para el agua, seguidos de 500 ms de tiempo

de purga. Como resultado obtendremos estructuras como las mostradas en las **Figuras 4 a) y 4 b)**. En estas imágenes se muestra un patrón de crecimiento en forma de semillas con orientación diversa.



Figura 3. Esquema del reactor de ALD BENEQ.

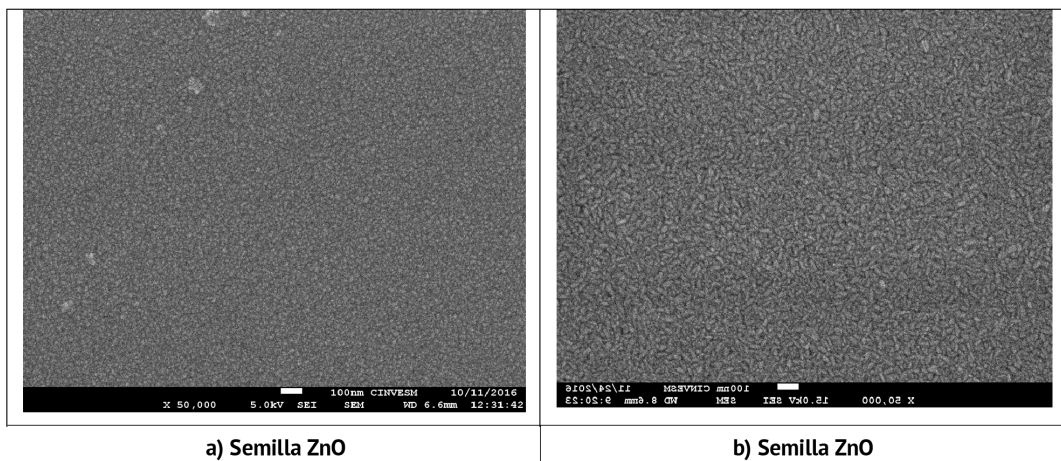


Figura 4. Imágenes de microscopía de barrido de la semilla inicial de ZnO.

Para promover el crecimiento de las estructuras en forma de barras, se empleó horno de micro ondas. Esta síntesis de las nanoestructuras de ZnO se realizó en un horno de microondas Shytos 3000 de la marca Anton Para, empleando una potencia de trabajo de 600W. La rampa de calentamiento en cada uno de los experimentos fue de 5°C/min.

Mientras que en las **Figuras 6 a) y 6 b)** se presentan detalles del crecimiento de estas estructuras una vez que se someten a un crecimiento en un horno de microondas especial, el cual es consta de un recipiente cerrado y bajo condiciones de temperatura y de presión controladas en contacto con una solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$.



Figura 5. Equipo de microondas utilizado en la síntesis solvotérmica.

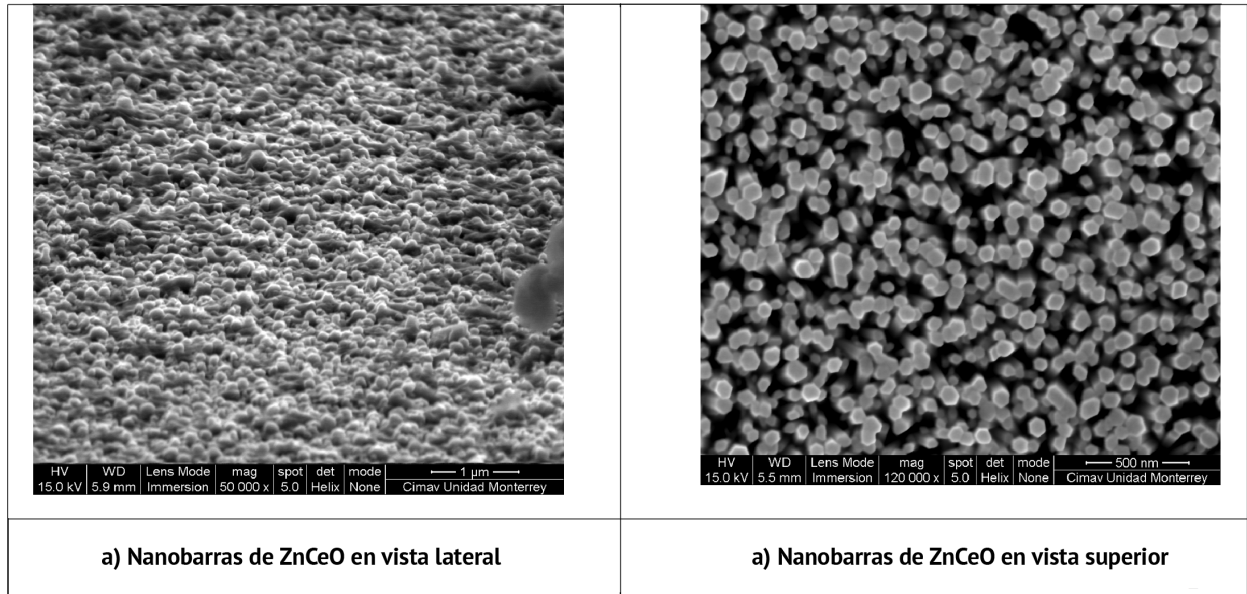


Figura 6. Imágenes de microscopía de barrido de estructuras hexagonales de ZnO y de ZnCeO.

Como resultado de este procedimiento mixto es posible obtener películas delgadas de unos nanómetros de espesor. Ya sea como compuestos puros de ZnO; o bien, en una etapa posterior impurificarlos para producir com-

puestos con una composición tan precisa como $Zn_{0.98}Ce_{0.02}O$. Estas estructuras están siendo investigadas en nuestro grupo de trabajo como películas fotoluminiscentes y como películas sensoras de gases.

Conclusiones

Es posible fabricar estructuras nanométricas crecidas epitaxialmente a través del método mixto ALD– Solvotérmico; con el que es posible obtener estructuras hexagonales tipo wurtzita con buena calidad cristalina, y si es requerido, pueden impurificarse con algunos elementos. También es posible lograr la síntesis de películas delgadas de gran calidad y con características adecuadas para aplicación en el campo de las celdas solares, sensores de gases. Así mismo, películas con propiedades ópticas específicas, buscando reducir los costos, fácilmente reproducibles; así como mejorar el rendimiento de las mismas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Red de Energía Solar. Por su apoyo y colaboración a los técnicos académicos Wilian Cahuich, Dora Huerta, José Bante, Daniel Macías y Beatriz Heredia, adscritos al CINVESTAV-Unidad Mérida.

REFERENCIAS

- [1] Guozhong Cao, Ying Wang. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. World Scientific Publishing Co Pte Ltd. 04 Jun 2011. Singapore, Singapore. 2nd Revised Edition.
- [2] Paul T. Craddock. Zinc in classical antiquity, 2000 years of zinc and brass. London British Museum. 1990. ISBN 0861591240.
- [3] J. S. Kharakwal and L. K. Gurjar. Zinc and Brass in Archeological Perspective. Ancient Asia. Vol 1, 2006. 139-159.
- [4] S. K. Patra and P. Roy Chaudhuri. Pijus Kanti Samanta, "Green Photoluminescence from Chemically Synthesized Zinc Oxide Nanostructures.," *International Journal Of Materials Sciences.*, pp. 239-242, noviembre 2009.
- [5] Rodolfo Zanela, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño," *Mundo Nano*", vol. 5 no.1, Ene-Jun 2012.
- [6] Sang Eun Park, Jung Chul Lee and Pung Keun Song. Se Hun Park, "Photoluminescence Characterization of Al-doped ZnO films Deposited by Using DC Sputtering.," *Journal Of The Korean Physical Society*, pp. 1344-1347, marzo 2009.
- [7] R. Rangel, L. Chávez Chávez, E. Martínez, P. Bartolo-Pérez, Structural and transport properties study of nanostructured CeO_2 , $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ and $Ce_{1-x}In_xO_2$ thin films, *Phys. Status Solidi B*, Vol. 249, No. 6, 1199–1205, 2012.

