



*Universidad Autónoma de San Luis Potosí*

**Facultad de Ciencias**

*Posgrado en Ciencias Aplicadas*



Crecimiento de nanolaminados de  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  por depósito de capas atómicas y  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  por depósito parcial de capas atómicas.

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Doctor en Ciencias Aplicadas

PRESENTA:

M.C. Heber Hernández Arriaga

Directores de Tesis:

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla  
Dr. Edgar López Luna

San Luis Potosí, S. L. P. México

Febrero 2017



*Universidad Autónoma de San Luis Potosí*

**Facultad de Ciencias**

*Posgrado en Ciencias Aplicadas*



Crecimiento de nanolaminados de  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  por depósito de capas atómicas y  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  por depósito parcial de capas atómicas.

ASESOR:

CO-ASESOR:

---

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla  
UASLP

---

Dr. Edgar López Luna  
UASLP

SINODALES:

---

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez  
UASLP

---

Dr. José Elías Pérez López  
UASLP

---

Sinodal externo  
Dr. Eduardo Martínez Guerra  
CIMAV Unidad Monterrey

*Dedicada a mi esposa Esmeralda y a mi hija Fernanda Lucía.*

*El lado dulce de mi vida y mi principal motivación.*

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CONACyT (CVU: 351337) por la beca otorgada durante mi estancia doctoral. Así como al proyecto CeMIESol P-22 por el apoyo económico brindado.

Agradezco a mis asesores, directores de tesis y amigos Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla y Dr. Edgar López Luna por compartir su conocimiento recomendaciones, observaciones y experiencias dentro y fuera del laboratorio.

Agradezco a mis sinodales Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez, Dr. José Elías Pérez López y Dr. Eduardo Martínez Guerra por su valiosa tutoría en todo el proceso de realización de este trabajo de tesis.

Agradezco a toda mi familia mis papás, Fernando y Elvia, que siempre nos inculcaron respeto, responsabilidad y trabajo honesto, así como a mis hermanos Jeanne, Fernando, Marco, Myrna y Dalia por su apoyo incondicional que siempre han estado presentes y muy en especial a mi bella esposa Melly y mi traviesa hija Fer por compartir sonrisas junto con todos mis sobrinos.

A todos los amigos y compañeros por compartir su tiempo y enseñanzas.

Agradezco al Dr. Eduardo Martínez Guerra, Luis Gerardo Silva Vidaurri y al CIMAV unidad Monterrey por el apoyo brindado en las mediciones de XPS.

# CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABLAS .....	iv
RESUMEN.....	v
1 Introducción.....	2
2 Técnicas de Crecimiento y Caracterización.....	6
2.1 Depósito de Capas Atómicas (ALD) .....	6
2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	13
2.2.1 Modo de operación del microscopio de fuerza atómica.....	17
2.3 Reflectividad de Rayos-X (XRR) .....	19
2.3.1 Producción de Rayos X.....	19
2.3.2 Reflectividad de Rayos X.....	21
2.4 Espectroscopía de electrones fotoemitidos (X-ray Photoelectron Spectroscopy. XPS).....	23
2.4.1 Proceso de fotoemisión.....	24
2.5 Elipsometría (Spectroscopic Ellipsometry, SE) .....	25
3 Detalles experimentales .....	28
3.1 Depósito de Capas Atómicas .....	28
3.1.1 Mecanismo de reacción para el crecimiento de películas de HfO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> a partir de los precursores TDMAHf y TDMAT.....	30
3.1.2 Detalles de crecimientos.....	33
3.1.2.1 Nanolaminados por ALD.....	34
3.1.2.2 Crecimiento APLD (Atomic Partial Layer Deposition)..	38
3.2 Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía de Kelvin (AFM-KPFM).....	48
3.3 Reflectividad de Rayos X (XRR) .....	48
3.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS).49	
3.5 Elipsometría (Spectroscopic Ellipsometry, SE) .....	50

4	Resultados y discusión.....	52
4.1	Microscopía de fuerza atómica - microscopía Kelvin (AFM-KPFM).....	52
4.2	Reflectividad de Rayos X (XRR) .....	56
4.3	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) .....	61
4.3.1	Película de TiO <sub>2</sub> crecida por ALD.....	61
4.3.2	Película de HfO <sub>2</sub> crecida por ALD.....	63
4.3.3	Nanolaminados HfO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> por ALD (HfTiO-1).....	65
4.3.4	Película de HfO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> por APLD.....	70
4.4	Elipsometría.....	75
5	Conclusiones .....	85
6	Bibliografía .....	89
	Thesis Cover.....	101
	Abstract.....	102

# ÍNDICE DE FIGURAS

FIG. 2.1 PULSO DEL PRECURSOR QUÍMICO DENTRO DE LA CÁMARA DE REACCIÓN. ....	7
FIG. 2.2 EL EXCESO DEL PRECURSOR QUÍMICO Y EL SUBPRODUCTO DE LA REACCIÓN SON EXPULSADOS FUERA DE LA CÁMARA DE REACCIÓN CON LA AYUDA DEL GAS DE ARRASTRE (POR EJEMPLO, N <sub>2</sub> ).....	8
FIG. 2.3 SE PULSA EL REACTANTE DE AYUDA PARA RESTAURAR LA SUPERFICIE REACTIVA DEL PRECURSOR QUÍMICO.....	9
FIG. 2.4 CON LA AYUDA DEL GAS DE ARRASTRE (POR EJEMPLO, N <sub>2</sub> ) SE EXPULSA EL SUBPRODUCTO DE LA REACCIÓN Y EL EXCESO DEL REACTANTE O PRECURSOR DE AYUDA. ....	10
FIG. 2.5 TRES CICLOS EN EL SISTEMA ALD. LA CAPA ATÓMICA SUPERFICIAL ESTÁ PREPARADA CON LOS LIGANDOS NECESARIOS PARA EL SIGUIENTE PULSO. ....	11
FIG. 2.6 VENTANA DE TEMPERATURA PARA CRECIMIENTO POR ALD.....	12
FIG. 2.7. COMPONENTES PRINCIPALES DE UN MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA ESTÁNDAR. IMAGEN ADAPTADA DE REF. 23.....	15
FIG. 2.8. DIAGRAMA DE FUERZA DE VAN DER WAALS EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA DE APROXIMACIÓN. ....	16
FIG. 2.9 PERFIL DE AFM EN MODO DE CONTACTO. IMAGEN ADAPTADA DE REF. 24.....	18
FIG. 2.10 PERFIL DE AFM EN MODO DE NO-CONTACTO. IMAGEN ADAPTADA DE REF. 24. ...	18
FIG. 2.11 PRODUCCIÓN DE RAYOS X. (IMAGEN ADAPTADA DE REF. [29]).....	20
FIG. 2.12 A) ARREGLO EXPERIMENTAL DE REFLECTIVIDAD DE RAYOS X. B) XRR UTILIZA LA REFLEXIÓN TOTAL EXTERNA DE LA SUPERFICIE E INTERFACES. PUEDE DAR INFORMACIÓN ACERCA DEL ESPESOR, DENSIDAD Y RUGOSIDAD. ....	22
FIG. 2.13 COMPONENTES TÍPICOS DE UN INSTRUMENTO DE XPS.....	24
FIG. 2.14 PROCESO DE FOTOEMISIÓN INVOLUCRADO PARA ANÁLISIS DE SUPERFICIE POR XPS. LOS DISCOS REPRESENTAN ELECTRONES Y LAS BARRAS REPRESENTAN NIVELES DE ENERGÍA EN LOS MATERIALES ANALIZADOS. LA ECUACIÓN QUE GOBIERNA ESTE PROCESO ES $KE=HN-BE$ . ....	25
FIG. 2.15 CONFIGURACIÓN TÍPICA DE UN ELIPSÓMETRO. IMAGEN ADAPTADA DE REF. [36]..	26
FIG. 3.1 A) SAVANNAH S200 DE CAMBRIDGE NANOTECH. B) CÁMARA DE CRECIMIENTO. C) COMPONENTES PRINCIPALES DEL SISTEMA DE CRECIMIENTO POR ALD. 1) CONTROL ELECTRÓNICO, 2) VÁLVULAS DE ALTA VELOCIDAD, 3) BLOQUE CALENTADOR PARA VÁLVULAS, 4) PRECURSORES, 5) SENSOR DE PRESIÓN, 6) CAMISAS TÉRMICAS, 7) LÍNEA DE BOMBEO Y 8) BOMBA MECÁNICA. ....	28
FIG. 3.2 ARREGLO DE VÁLVULAS DE ALTA VELOCIDAD. ....	29
FIG. 3.3 PANTALLA PRINCIPAL DE SAVANNAH ALD V18.VI.....	30
FIG. 3.4 A) TETRAKIS(DIMETHILAMIDO)HAFNIUM(IV) (PUREZA $\geq 99.99\%$ ) O TDMAHF B) TETRAKIS(DIMETHILAMIDO)TITANIUM(IV) (PUREZA 99.999%) O TDMAT. ....	31
FIG. 3.5 MECANISMO DE REACCIÓN PARA EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE HfO <sub>2</sub> Y TiO <sub>2</sub> A PARTIR DE TDMAHF Y TDMAT RESPECTIVAMENTE Y H <sub>2</sub> O COMO REACTANTE. 1) SUPERFICIE PREPARADA CON GRUPOS HYDROXILO (OH) PARA REACCIONAR CON EL PRECURSOR METALICO. 2) ENLACES O-M CON LIGANDOS (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N EN LA SUPERFICIE.	

3) SUPERFICIE CON LIGANDOS $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ REACCIONAN CON AGUA Y 4) COMO RESULTADO SE OBTIENE LA SUPERFICIE TERMINADA EN OH PARA COMENZAR UN NUEVO CICLO DE CRECIMIENTO.....	32
FIG. 3.6 SECUENCIA DE PULSOS PARA CRECER NANOLAMINADOS DE $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$ POR ALD. LOS ÁTOMOS DE HAFNIO, TITANIO Y OXÍGENO ESTÁN REPRESENTADOS ESQUEMÁTICAMENTE POR ESFERAS ROJAS, VERDES Y AZULES, RESPECTIVAMENTE. CADA PULSO DURA 0.1 S SEGUIDO DE 7 SEGUNDOS DE PURGA. LAS CAPAS COMPLETAS DE HAFNIO Y TITANIO ESTÁN SEPARADAS POR UNA CAPA DE OXÍGENO. CADA PULSO DE PRECURSOR DEPOSITA UNA CAPA UNIFORME LIBRE DE HUECOS SOBRE TODA LA SUPERFICIE EXPUESTA SIGUIENDO LA SECUENCIA O-Hf-O-Ti. ....	36
FIG. 3.7 SECUENCIA DE PULSOS PARA EL CRECIMIENTO PROPUESTO DE $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ POR EL MÉTODO DE APLD. LOS ÁTOMOS DE HAFNIO, TITANIO Y OXÍGENO ESTÁN REPRESENTADOS ESQUEMÁTICAMENTE POR ESFERAS ROJAS, VERDES Y AZULES, RESPECTIVAMENTE. EL PRIMER PULSO DEPOSITA UNA CAPA COMPLETA DE OXÍGENO. EL SEGUNDO PULSO DE TDMAHF ES DE NO-SATURACIÓN, POR LO TANTO, SOLO CUBRIRÁ PARCIALMENTE LA SUPERFICIE. EL TERCER PULSO SATURA LA SUPERFICIE CON EL PRECURSOR DE TDMAT PARA CUBRIR TODOS LOS SITIOS DISPONIBLES QUE NO REACCIONARON EN EL PULSO ANTERIOR. EN ESTE PUNTO, UN CICLO ES COMPLETADO. EL CUARTO PULSO DEPOSITA UNA CAPA COMPLETA DE OXÍGENO PARA REPETIR LA SECUENCIA. LAS ESPECIES DE HAFNIO Y TITANIO COEXISTEN EN LA MISMA CAPA. LAS CAPAS DE HAFNIO-TITANIO SON SEPARADAS POR UNA CAPA COMPLETA DE OXÍGENO .	44
FIG. 3.8. LOS ÁTOMOS DE HAFNIO, TITANIO Y OXIGENO ESTÁN REPRESENTADOS ESQUEMÁTICAMENTE POR LAS ESFERAS ROJAS, VERDES Y AZULES RESPECTIVAMENTE. LOS PLANOS AZULES RE-PRESENTAN UNA CAPA COMPLETA DE OXÍGENO EN AMBOS CASOS. A) $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$ NANOLAMINADOS DEPOSITADOS DE MANERA CONVENCIONAL. LAS CAPAS COMPLETAS DE HAFNIO Y TITANIO SE ENCUENTRAN SEPARADAS POR UNA CAPA DE OXÍGENO. CADA PULSO DE PRECURSOR ES DEPOSITADO EN CAPAS UNIFORMES SOBRE TODA LA SUPERFICIE EXPUESTA SIGUIENDO LA SECUENCIA O-Hf-O-Ti. B) CRECIMIENTO DE $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ PROPUESTO CON EL MÉTODO APLD. ESPECIES DE HAFNIO Y TITANIO COEXISTEN EN LA MISMA CAPA SEPARADAS POR CAPAS COMPLETAS DE OXÍGENO. LA SECUENCIA DEL DEPÓSITO ES O-Ti-Hf. ....	47
FIG. 4.1. LA MEDICIÓN DE KPFM ES UNA TÉCNICA QUE SE REALIZA EN DOS PASOS. A) PASO 1 SE OBTIENE LA TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL DE LA MUESTRA CON AFM Y F) PASO 2 SE OBTIENE EL MAPEO DE POTENCIAL DE SUPERFICIE. TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL CON AFM DE B) $\text{HfO}_2$ , C) $\text{TiO}_2$ , D) $\text{HfTiO-1}$ NANOLAMINADOS POR ALD Y E) PC-X1 POR APLD. LOS RESPECTIVOS MAPEOS DEL POTENCIAL DE SUPERFICIE OBTENIDOS POR KPFM SE MUESTRAN EN (G)-(J). (A) Y (F) IMÁGENES ADAPTADAS DE REF. [44]. LA BARRA CON GRADIENTE DE COLOR REPRESENTA VALORES RELATIVOS PARA EL POTENCIAL DE SUPERFICIE DE CADA IMAGEN.....	54
FIG. 4.2. ESQUEMA DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE UN CRECIMIENTO POR APLD DONDE SE MUESTRAN DIFERENTES ZONAS CON DISTINTO POTENCIAL DE SUPERFICIE QUE PERMITE EL CONTRASTE EN EL MAPEO DE KPFM.....	56
FIG. 4.3. MEDICIONES XRR DE A) $\text{HfO}_2$ , B) $\text{TiO}_2$ , C) $\text{HfTiO-1}$ NANOLAMINADOS POR ALD Y D) PC-X1 OBTENIDA POR APLD. LA LÍNEA NEGRA Y LA LÍNEA VERDE REPRESENTA LOS DATOS MEDIDOS Y SIMULADOS, RESPECTIVAMENTE.....	57



FIG. 4.4. PERFIL DE PROFUNDIDAD XPS DE TiO <sub>2</sub> PARA A) Ti2P Y B) O1s. SE ANALIZARON CINCO NIVELES DE PROFUNDIDAD: SUPERFICIE (SURFACE), TRES NIVELES EN EL BULTO (BULK) Y UNO CERCANO A LA INTERFAZ SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (INTERFACE).....	63
FIG. 4.5. PERFIL DE PROFUNDIDAD XPS DE HfO <sub>2</sub> PARA A) Hf4F Y B) O1s. SE ANALIZARON CINCO NIVELES DE PROFUNDIDAD: SUPERFICIE (SURFACE), TRES NIVELES EN EL BULTO (BULK) Y UNO CERCANO A LA INTERFAZ SiO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> (INTERFACE).....	65
FIG. 4.6. PERFIL DE PROFUNDIDAD XPS DE NANOLAMINADOS HfO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> POR ALD (HfTiO-1) PARA A) Ti2P, B) Hf4F AND C) O1s. SE ANALIZARON CINCO NIVELES DE PROFUNDIDAD: SUPERFICIE (SURFACE), TRES NIVELES EN EL BULTO (BULK) Y UNO CERCANO A LA INTERFAZ SiO <sub>2</sub> /(HfO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ).....	68
FIG. 4.7 MEDICIONES DE ARXPS PARA LOS NANOLAMINADOS DE HfO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> POR ALD (HfTiO-1) PARA A) Ti2P, B) Hf4F Y C) O1s. EL ÁNGULO DE MEDICIÓN SE VARIÓ DE -10° A -30°.....	69
FIG. 4.8. PERFIL DE PROFUNDIDAD XPS DE PC-X1 CRECIMIENTO POR APLD PARA A) Ti2P, B) Hf4F AND C) O1s. SE ANALIZARON CINCO NIVELES DE PROFUNDIDAD: SUPERFICIE (SURFACE), TRES NIVELES EN EL BULTO (BULK) Y UNO CERCANO A LA INTERFAZ SiO <sub>2</sub> /(HfO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ).....	73
FIG. 4.9. MEDICIONES DE ARXPS PARA LA MUESTRA DE HfO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> POR APLD (PC-1) PARA A) Ti2P, B) Hf4F Y C) O1s. EL ÁNGULO DE MEDICIÓN SE VARIÓ DE -10° A -30°.	74
FIG. 4.10. PERFIL DE PROFUNDIDAD XPS PARA EL CRECIMIENTO POR A) APLD Y LA MUESTRA DE REFERENCIA B) TiO <sub>2</sub> .....	75
FIG. 4.11 FUNCION DIELECTRICA.....	76
FIG. 4.12 ESQUEMA DE CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS. A) DIELECTRICOS EN SERIE PARA EL CRECIMIENTO CONVENCIONAL POR ALD Y B) DIELECTRICOS EN PARALELO PARA EL CRECIMIENTO POR APLD.....	80
FIG. 4.13. BAND GAP DE HfO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , NANOLAMINADOS POR ALD Y ALEACIONES POR APLD. ....	83
FIG. 4.14. CONSTANTE DIELECTRICA ESTÁTICA DE HfO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , NANOLAMINADOS POR ALD Y ALEACIONES POR APLD.....	83

# ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3-1. RESUMEN DE PROCESO DE DESENGRASADO. ....	34
TABLA 3-2. RESUMEN DE PROTOCOLO DE CRECIMIENTO PARA PELÍCULAS NANOLAMINADAS DE HFO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> POR ALD.....	37
TABLA 3-3 TEMPERATURAS UTILIZADAS PARA EL CRECIMIENTO DE NANOLAMINADOS.....	38
TABLA 3-4. RESUMEN DE PROTOCOLO DE CRECIMIENTO PARA PELICULAS DE HFO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> POR APLD.....	45
TABLA 3-5. DETALLES DE LOS CRECIMIENTOS DE HFO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> POR APLD. ....	46
TABLA 4-1. RESUMEN DE MUESTRAS CRECIDAS POR ALD Y APLD.....	52
TABLA 4-2. RESULTADOS DE AJUSTE DE MEDICIONES DE XRR.....	60
TABLA 4-3 COMPILACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS AJUSTES USANDO EL OSCILADOR CLÁSICO Y EL TAU-LORENTZ PARA EL HFO <sub>2</sub> Y EL TiO <sub>2</sub> , RESPECTIVAMENTE.....	79

## RESUMEN

Se ha propuesto una novedosa técnica de crecimiento, llamada depósito parcial de capas atómicas (APLD, *Atomic Partial Layer Deposition*), para expandir las capacidades y la investigación en el depósito de capas atómicas (ALD, *Atomic Layer Deposition*). Esta técnica permite la posibilidad de fabricar aleaciones de manera controlada en la escala de una sola capa atómica. Para demostrar las capacidades de esta técnica, se prepararon muestras de  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  como crecimiento convencional de ALD a través de la exposición repetida de precursores metálicos y reactantes de manera separada. Subsecuentemente, se obtuvieron muestras de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  (PC-X1) con el modo APLD variando la dosis del precursor y los tiempos de exposición para obtener recubrimiento parcial en la monocapa de Hf y Ti. El espesor y la estructura de las muestras se estudiaron con reflectividad de rayos-X (XRR, *X-Ray Reflectivity*). La función dieléctrica se estudió con elipsometría. La topografía superficial se estudió usando un microscopio de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) junto con barrido Kelvin (KPFM, *Kelvin Probe Force Microscopy*) para mapeo del potencial de superficie. Se observaron claras diferencias en la superficie del crecimiento APLD, comparados con el crecimiento de ALD convencional. Las películas se analizaron usando perfiles de profundidad de espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) donde se encontraron contribuciones bien definidas de  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  para ambos, el modo convencional ALD y el modo APLD, y una contribución adicional asignada a la fase ternaria Hf-Ti-O en el crecimiento por APLD. Este resultado confirma que el Hf y Ti forman una aleación en una monocapa en el crecimiento por APLD.

# CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

# 1 Introducción

Una aleación es una sustancia que tiene propiedades semiconductoras y metálicas y está compuesta de dos o más elementos químicos donde al menos uno es metálico. Así, ciertas combinaciones de metales con elementos no metálicos como carbón, oxígeno, sulfuro, silicio o fósforo pueden formar aleaciones[1]. La posibilidad de diseñar materiales con propiedades físicas y tecnológicas con una selección cuidadosa de diferentes elementos y concentraciones pone a las aleaciones en primer plano para todos los campos de investigación. La comunidad científica se está enfrentando a un tremendo progreso en el desarrollo y diseño de materiales avanzados, impulsados por las necesidades técnicas en todos los campos de producción moderna. Se ha observado una revolución en la ciencia de materiales en años recientes, un gran salto del estudio y entendimiento de los materiales en bulto hasta el desarrollo y aplicación de materiales nanoestructurados[2] y de baja dimensionalidad, 3D, 2D y 1D tales como materiales denominados materiales Dirac[3]. Estos avances se pueden ver en conductores y superconductores, aleaciones con memoria de forma (SMA), nanocristales, fricción y desgaste, así como aplicaciones médicas y biológicas entre otras áreas.

Para aleaciones y películas delgadas se han utilizado varias técnicas de crecimiento y depósito como lo son el depósito de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés de *Chemical Vapor Deposition*)[4], epitaxia en fase de vapor (VPE, *Vapor Phase Epitaxy*)[5], *sputtering*[6], epitaxia por haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*)[7], epitaxia en fase líquida

(LPE, *Liquid Phase Epitaxy*)[8], epitaxia de haces pulsados por submonocapa (SPBE, *Submonolayer Pulsed Beam Epitaxy*)[9], y demás que han resultado en aleaciones con aplicaciones en diferentes campos desde semiconductores hasta medicina. Por ejemplo, SPBE se ha utilizado para sintonizar aleaciones ternarias tales como pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ [9], donde una superficie se expone a ciclos de Cd, Zn y Se y solamente se abre una sola celda a la vez seguido de un tiempo muerto entre ciclos, lo que permite un excelente control de los espesores de los pozos cuánticos y la composición de la aleación[10]. Con la técnica de depósito de capas atómicas (ALD, *Atomic Layer Deposition*) solamente se han podido combinar materiales apilándolos en estructuras multicapa tales como  $ZnO/Al_2O_3$  ajustando el número relativo de ciclos de reacción de ZnO y  $Al_2O_3$ . Las características principales de este tipo de estructuras es que se pueden sintonizar en un rango amplio de valores combinando propiedades como índice de refracción, rugosidad y resistividad y tener utilidad en aplicaciones eléctricas[11], [12]. Otros reportes han demostrado la capacidad de crear una variedad de combinaciones de aleaciones metálicas tales como Ir-Pt[13], Pt-Pd[14] y Co-W[15], usando un crecimiento completo de capa por capa, lo que sugiere que las aleaciones metálicas por ALD puede tener un rango amplio de aplicaciones en catálisis, sensores químicos, microelectrónica entre otros campos.

Las aplicaciones del ALD abarcan diferentes tecnologías como la industria energética (celdas fotovoltaicas, celdas de combustible) y la industria de los semiconductores (transistores de alta constante dieléctrica *high-k*).

Para estos últimos, ALD ha servido para depositar materiales de alta constante dieléctrica como  $\text{TiO}_2:\text{Al}$ ,  $\text{LaLuO}_3$ ,  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ,  $\text{SrRuO}_3$ , y  $\text{HfTiO}_x$  para aplicaciones en MOSFETS, FinFETS, capacitores DRAM, etcétera[16].

En este trabajo se propone una técnica de crecimiento novedosa que la hemos llamado depósito parcial de capas atómicas (APLD, *Atomic Partial Layer Deposition*) basada en los principios del ALD para crear aleaciones en monocapa, es decir, dos o más elementos en una misma capa atómica en condiciones bien controladas. Esta técnica involucra: i) variación de la dosis del precursor metálico que fluye dentro de la cámara de reacción del ALD y ii) variación del tiempo de exposición para depositar dos o más especies en la misma capa superficial. En este estudio se comparan crecimientos por a) ALD convencional de  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  ( $\text{HfTiO}$ -1) y b)  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  depositados utilizando el modo APLD (PC-X1). Además, se hicieron crecimientos de  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  como muestras de control de manera convencional por ALD. Esta técnica se propone para crear aleaciones por APLD en un sistema de ALD. Los estados químicos y composición se estudiaron usando mediciones de perfil de profundidad por espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) y ángulo resuelto XPS (ARXPS, *Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*). La morfología y el potencial de superficie se estudiaron con microscopía de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) y microscopía de Kelvin (KPFM, *Kelvin Probe Force Microscopy*). Los espesores, densidad y rugosidad de las muestras se estudiaron con mediciones de reflectividad de rayos-X (XRR, *X-Ray Reflectivity*).

**CAPÍTULO 2**  
**TÉCNICAS DE**  
**CRECIMIENTO Y**  
**CARACTERIZACIÓN**



## 2 Técnicas de Crecimiento y Caracterización

### 2.1 Depósito de Capas Atómicas (ALD)

A esta técnica de crecimiento originalmente se le llamo Epitaxia de Capas Atómicas (*Atomic Layer Epitaxy, ALE*) y surgió como una modificación especial del depósito por vapor químico (CVD) para crecer películas delgadas y estructuras relacionadas. La característica que hace única a la técnica de ALD es el mecanismo de crecimiento autolimitado que le da un número de propiedades atractivas como el control preciso del espesor a nivel de nanométrico o de una sola capa de átomos, excelente reproducibilidad, capacidad de crear películas multicapa, uniformidad en grandes áreas sin importar la morfología (estructuras de alto aspecto), y alta calidad estructural de películas a temperaturas relativamente bajas[17], [18],[19].

En ALD las películas se crecen por una secuencia repetitiva de ciclos de depósito de una sola capa atómica. Cada ciclo está compuesto por varias interacciones de gas de precursores con la superficie del sustrato y todas son autolimitadas, es decir, el gas precursor no reacciona consigo mismo lo que conlleva a un crecimiento uniforme de una sola capa atómica sobre la totalidad de la superficie del sustrato. Esta propiedad de autolimitación es el fundamento del ALD[20].

Los precursores químicos se introducen de forma independientemente en la cámara de reacción del sistema ALD, es decir, se introduce un pulso de un gas precursor a la vez, con un tiempo determinado de duración del

pulso (Figura 2.1). Por ejemplo, un precursor metálico  $ML_x$  (donde  $M = Al, W, Ta, Si, Hf$ , etc., y  $L = CH_3, Cl, F, C_4H_{11}$ , etc.) que contiene un elemento metálico  $M$  que está enlazado a los ligandos  $L$  de la molécula del precursor para formar una molécula volátil (se entiende por ligando a los iones o moléculas que rodean un metal, formando un complejo metálico).

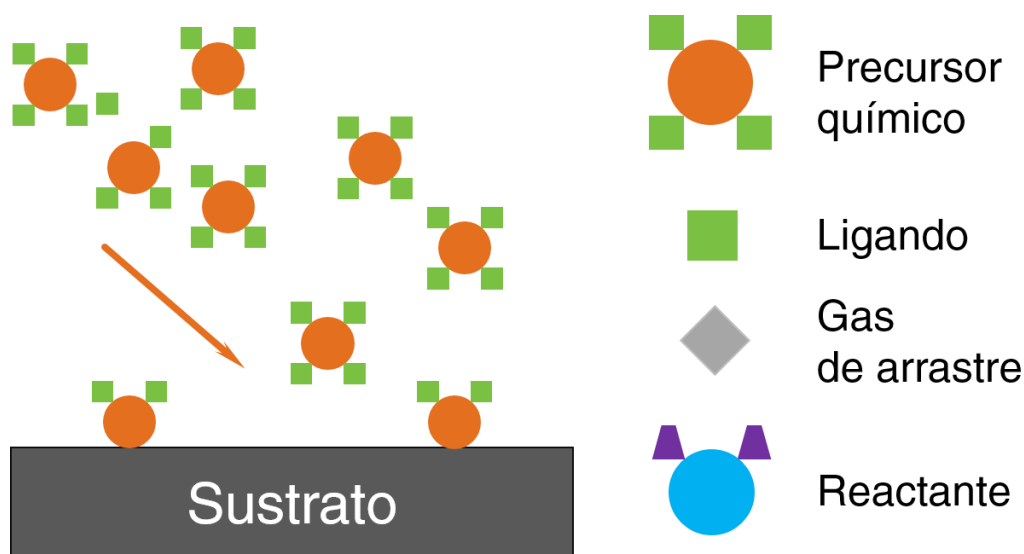
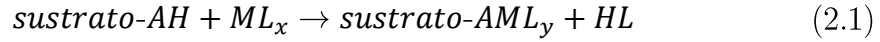


Fig. 2.1 Pulso del precursor químico dentro de la cámara de reacción.

La reacción en el sistema ALD únicamente tomará lugar si la superficie está preparada para reaccionar directamente con la molécula del precursor químico. La superficie se prepara, típicamente, para incluir ligandos que contengan hidrógeno  $-AH-$  (donde  $A$  usualmente es un elemento no metálico, por ejemplo  $O, N, S$ ) que son reactivos con el precursor metálico. La molécula del precursor químico reacciona con todos los ligandos de la superficie del sustrato y crece una sola capa atómica de metal con su ligando de pasivación.



Donde  $HL$  es el subproducto de la reacción. Durante la reacción inicial los ligandos  $-AH$  del sustrato se extinguen y la superficie se cubre con ligandos  $L_y$  que no pueden reaccionar con el precursor  $ML_x$ , es decir, ésta reacción satura todos los ligandos iniciales y son reemplazados con especies de  $ML_y$ .

Después de completar la reacción entre el precursor químico y la superficie del sustrato, el exceso del precursor químico y el producto de las reacciones son expulsadas fuera de la cámara de reacción con ayuda del gas de arrastre, usualmente nitrógeno y argón antes de continuar con el siguiente pulso (Figura 2.2).

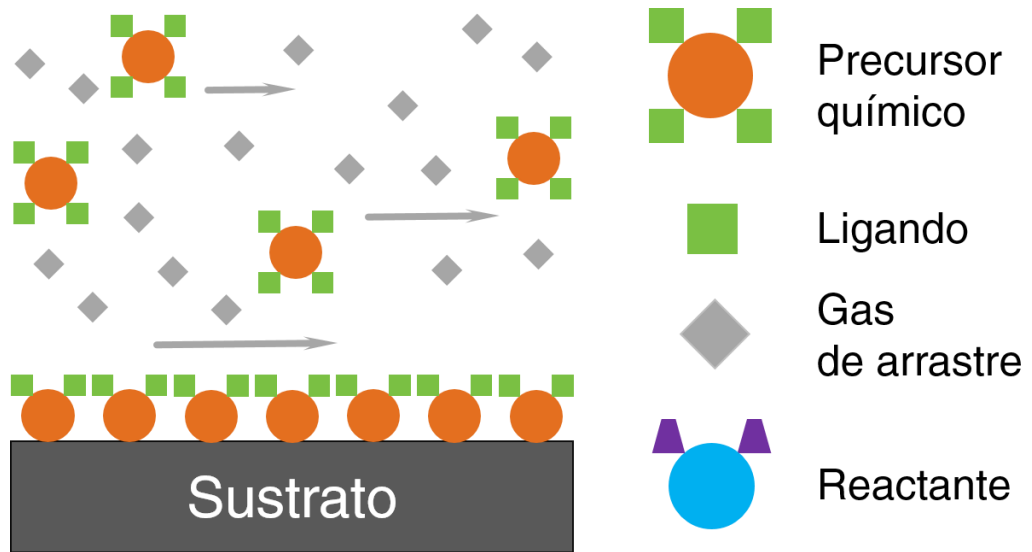


Fig. 2.2 El exceso del precursor químico y el subproducto de la reacción son expulsados fuera de la cámara de reacción con la ayuda del gas de arrastre (por ejemplo,  $N_2$ ).

El segundo precursor o reactante de ayuda se usa para depositar y restaurar la superficie reactiva para el precursor metálico, es decir, eliminando los ligandos  $L$  y re-depositando los ligandos  $AH$  (Figura 2.3).

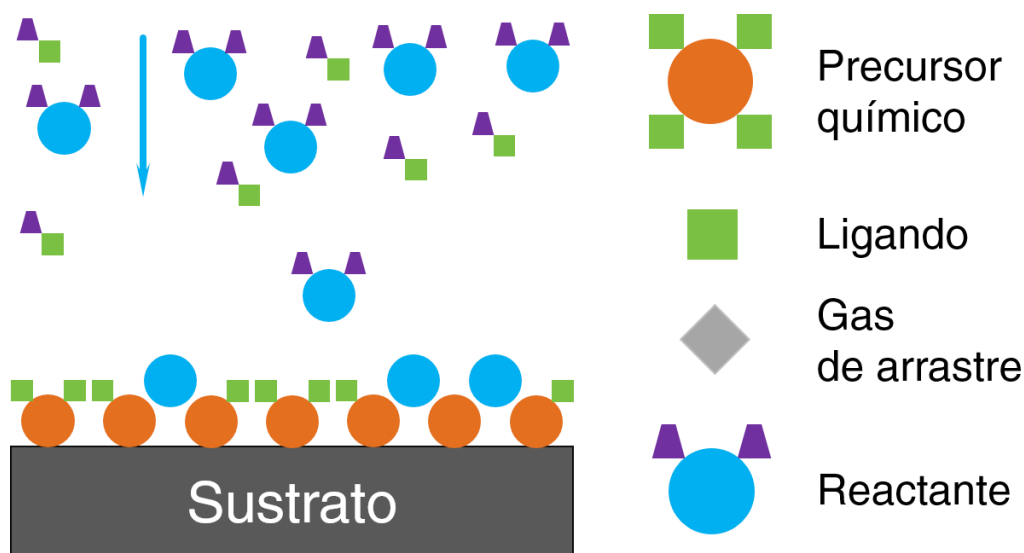


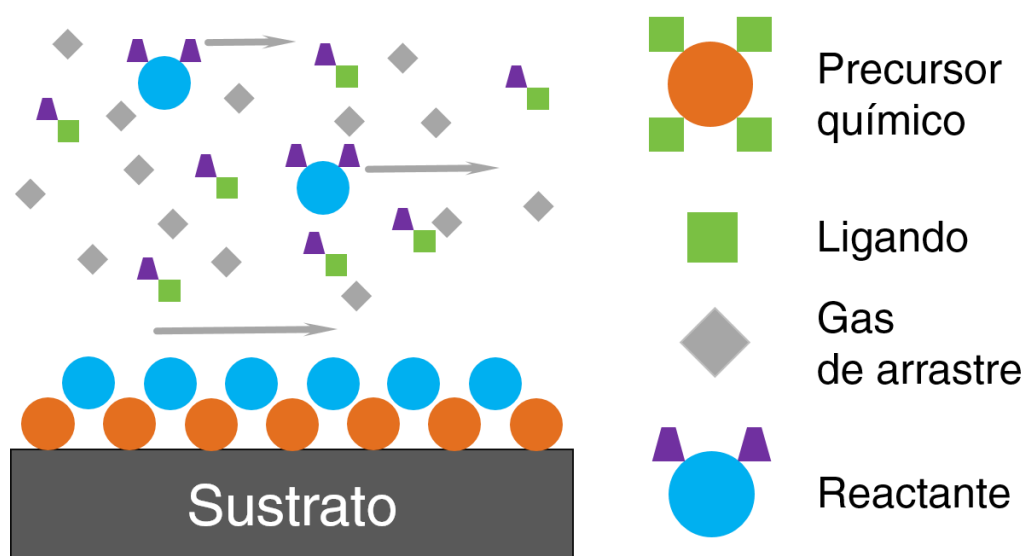
Fig. 2.3 Se pulsa el reactante de ayuda para restaurar la superficie reactiva del precursor químico.

En este caso, el segundo precursor o reactante está compuesto de un elemento deseado (usualmente no metálico)  $-A$  (por ejemplo  $O$ ,  $N$ ,  $S$ ) e hidrógeno, usando por ejemplo  $H_2O$ ,  $NH_3$  o  $H_2S$ . La reacción del segundo pulso



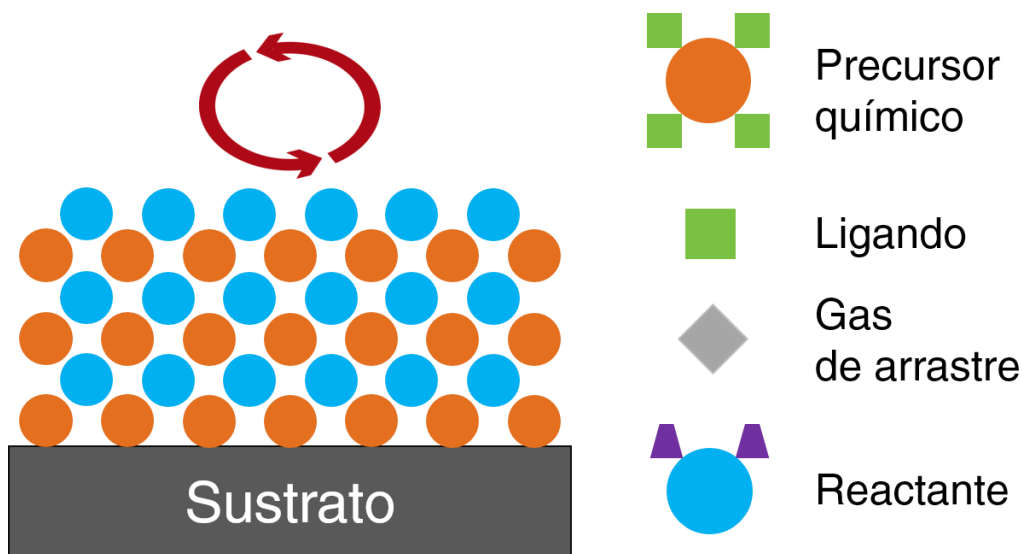
restaura la superficie de nuevo a una superficie cubierta  $AH$ . El elemento adicional deseado,  $A$ , es depositado y los ligandos  $L$  se eliminan como moléculas volátiles producto de la reacción. Una vez más, la reacción satisface los sitios reactivos cubriendo la totalidad de la superficie con una sola capa

atómica preparada y lista con los ligandos necesarios para el siguiente pulso. En la Figura 2.4 se muestra que una vez cubierta la superficie completamente, se expulsa el subproducto de la reacción y el exceso del reactante, de la misma manera, usando el gas de arrastre con una bomba de vacío que en nuestro caso es una bomba mecánica.



*Fig. 2.4 Con la ayuda del gas de arrastre (por ejemplo,  $N_2$ ) se expulsa el subproducto de la reacción y el exceso del reactante o precursor de ayuda.*

La secuencia de las reacciones superficiales que restauran la superficie al punto inicial se denomina ciclo de depósito de ALD. La restauración de la superficie inicial es la clave del sistema ALD. Esto implica que las películas pueden crecer de igual manera capa por capa atómica. En la Figura 2.5 se muestran tres ciclos completos en el sistema ALD.



*Fig. 2.5 Tres ciclos en el sistema ALD. La capa atómica superficial está preparada con los ligandos necesarios para el siguiente pulso.*

El rango de temperatura de crecimiento para el ALD o la llamada “ventana ALD” es la región ideal en que el ALD se comporta capa por capa y se encuentra entre dos regiones no ideales como se muestra en la Figura 2.6. Si la temperatura de crecimiento es muy baja los precursores se pueden condensar en la superficie o ésta podría no tener suficiente energía térmica para activar la reacción química que forma la película. Por otro lado, si la temperatura es muy alta, las especies superficiales se podrían descomponer y permitir adsorción adicional de los precursores o las especies superficiales podrían desorber teniendo como consecuencia la disminución de la razón de crecimiento por ALD[18].

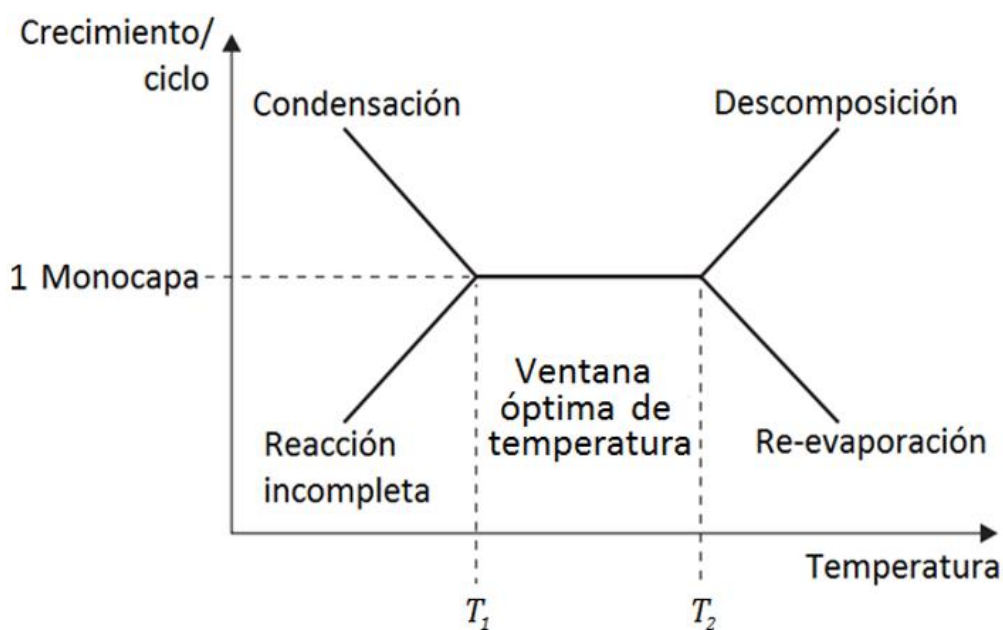


Fig. 2.6 Ventana de temperatura para crecimiento por ALD.

El uso exitoso de ALD requiere de precursores químicos adecuados que deberán ser utilizados en condiciones de reacción que son apropiados para ellos. Hay muchos requisitos para los precursores de ALD: volatilidad suficiente, estabilidad térmica, y reactividad autolimitada con sustratos y con las películas que se depositan. Los precursores deben ser volátiles y térmicamente estables para asegurar una transportación eficiente hacia el reactor y las reacciones que se lleven a cabo. La presión del vapor del precursor debe ser suficientemente alta para llenar completamente la cámara de reacción y que el crecimiento de la monocapa se pueda concretar en un tiempo razonable (la presión típica es de 0.1 torr.) Los precursores deben reaccionar rápidamente con los ligandos de la superficie para mantener un tiempo corto de crecimiento. Los precursores no deben reaccionar consigo mismos o la propiedad de autolimitación de ALD se pierde.

El precursor vaporizado no debe corroer el sustrato o película depositada e incluso el equipo mismo. Además, es más fácil producir el vapor requerido si el precursor es líquido a temperatura ambiente, si es sólido con punto de fusión por debajo de su temperatura de vaporización, o si es soluble en un solvente inerte con presión de vapor similar a la del precursor. Idealmente, los precursores deben ser no inflamable, no corrosivo, no tóxico, no peligroso, y simple con bajo costo de fabricación. En las aplicaciones de ALD a la microelectrónica, los precursores son necesarios de alta pureza[21],[22].

## 2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

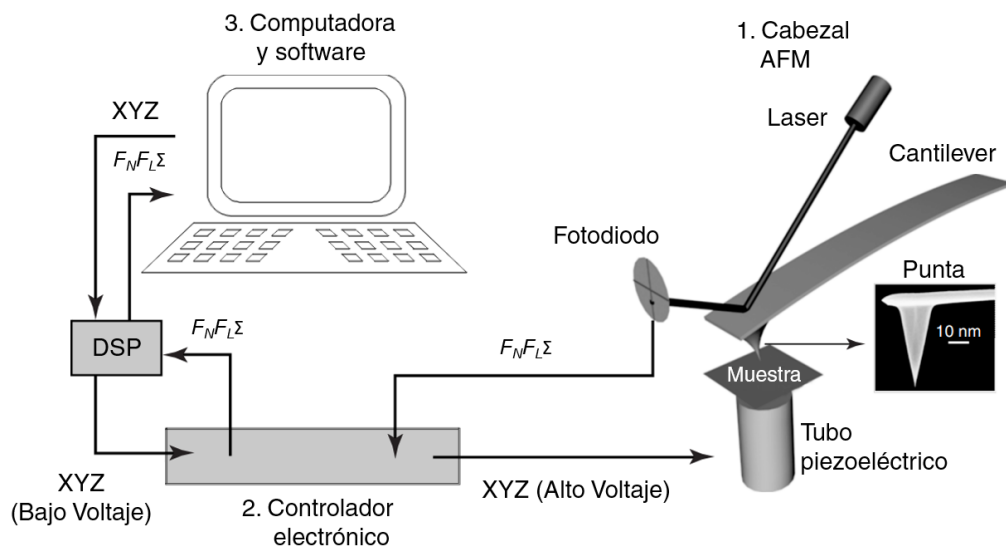
El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una extraordinaria técnica que nos permite caracterizar la topografía superficial. El microscopio de fuerza atómica tiene la ventaja de obtener imágenes de cualquier tipo de superficie, incluyendo polímeros, cerámica, cristales, materiales compuestos y muestras biológicas. Algunos modelos de microscopios de fuerza atómica permiten utilizar distintos modos de medición como lo son microscopía de fuerza eléctrica (*Electric Force Microscopy*, EFM), microscopía de fuerza magnética (*Magnetic Force Microscopy*, MFM), microscopía de Kelvin (*Kelvin Probe Force Microscopy*, KPFM), barrido de capacitancia (*Scanning, Capacitance Microscopy*, SCM). También, por ejemplo, mediciones de microscopía de barrido túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) que permite obtener imágenes mostrando el arreglo individual de los átomos en una muestra, u observar la estructura individual de moléculas[23].



El AFM funciona mediante una punta muy fina, la cual está en contacto o a una proximidad muy cercana a la superficie de la muestra a caracterizar. Típicamente esta punta tiene una longitud de un par de micrómetros con un diámetro menor a  $100 \text{ \AA}$  y generalmente se fabrican de silicio o nitruro de silicio. Uno de los modelos más comunes de AFM se representa en la Figura 2.7. La configuración estándar del AFM consisten en tres componentes principales: *i)* el *cabezal de AFM y la base* donde se encuentra el tubo piezoeléctrico que mueve la muestra. El cabezal de AFM contiene el soporte para el cantiléver y la punta, el láser y el fotodiodo. También incluye mecanismos para posicionar y alinear la luz del láser en la parte posterior del cantiléver y electrónica para el procesamiento de la señal proveniente del fotodiodo.

Existen fuerzas que atraen o repelen la punta permitiendo deflexiones en el cantiléver de acuerdo a la ley de Hooke  $F = -k(\vec{x} - \vec{x}_0)$ , donde  $F$  es la fuerza que se ejerce sobre la punta debido a la deformación  $\Delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$  y  $k$  es la constante de elasticidad de la punta. De aquí se obtiene la deflexión vertical ( $F_N$ ), lateral ( $F_L$ ) y la intensidad total de la luz del láser ( $\Sigma$ ). *ii)* El *controlador electrónico* que amplifica la señal del procesador de señal digital (DSP) (XYZ bajo voltaje) y la señal del fotodiodo al DSP ( $F_N F_L \Sigma$ ). El controlador emplea un mecanismo de retroalimentación para ajustar la distancia entre la punta y la muestra. Este mecanismo se instala sobre un tubo piezoeléctrico, que permite el movimiento de la muestra en la dirección  $z$  para mantener una fuerza constante, y en las direcciones  $x$  e  $y$  para la exploración de la muestra. *iii)* El *DSP, la computadora y el software*. El DSP lleva a

cabo todo el procesamiento de señales y cálculos que involucran el manejo del AFM en tiempo real. Cada deflexión en el cantiléver es registrada y procesada usando un software para manipular imágenes; la imagen resultante es una representación de la topografía de la muestra[24],[25].



*Fig. 2.7 Componentes principales de un microscopio de fuerza atómica estándar. Imagen adaptada de Ref. 23*

El AFM tiene ventajas sobre otras técnicas de microscopía que incluyen las siguientes:

- 1) Genera imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra.
- 2) La muestra no requiere de tratamientos especiales que pudieran resultar en alteración o destrucción de la muestra.
- 3) No requiere de un ambiente de vacío, por lo que puede operar en aire o líquidos.

- 4) También se pueden medir propiedades mecánicas, ópticas, térmicas, químicas, magnéticas y eléctricas.

La fuerza más común asociada con la microscopía de fuerza atómica es la fuerza interatómica llamada fuerza de van der Waals. La relación entre esta fuerza y la distancia con la superficie de la muestra se observa en la figura 2.8.

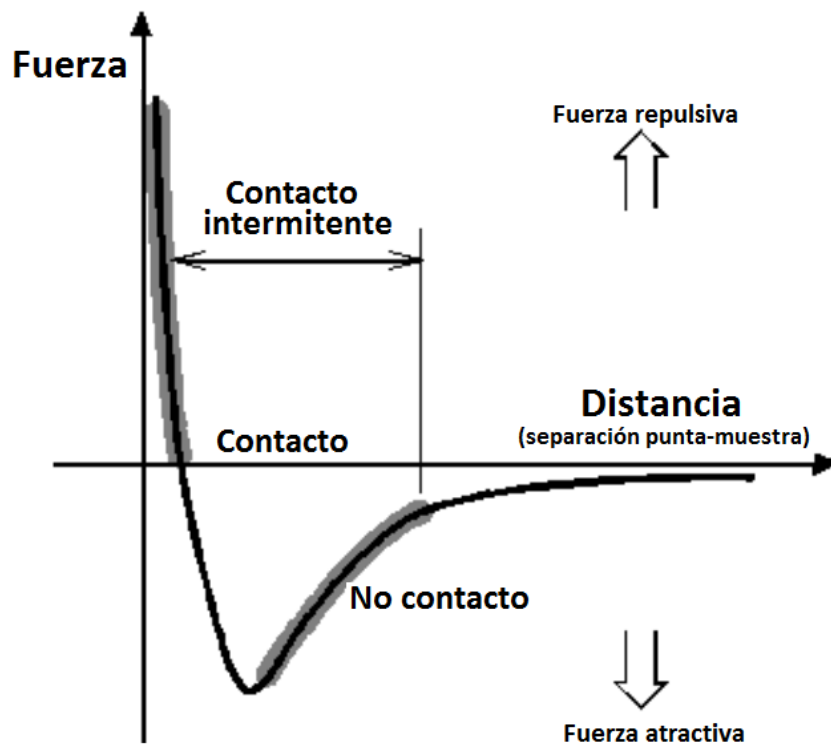


Fig. 2.8 Diagrama de fuerza de Van der Waals en función de la distancia de aproximación.

Es fácil comprender esta curva si pensamos en el extremo de la punta como un grupo de átomos interactuando con la superficie de la muestra que es esencialmente otro grupo de átomos. A la derecha de la curva, los átomos están separados por una distancia muy grande. A medida que los átomos se

aproximan gradualmente, es decir, a medida que la punta se acerca a la superficie de la muestra, los átomos se atraen débilmente entre sí. Esta atracción aumenta hasta que los átomos están tan cercanos que sus nubes de electrones comienzan a repelerse entre sí electrostáticamente. Esta repulsión electrostática debilita la fuerza atractiva a la vez que la distancia continúa disminuyendo. Siguiendo la gráfica, la fuerza llega a cero cuando la distancia alcanza aproximadamente un par de angstroms. A una distancia menor a ésta, la fuerza total de van der Waals se convierte en positiva, es decir, repulsiva. Esta distancia no cambiará, así que, cualquier intento para acercar la punta un poco más hacia la superficie de la muestra, causará deformación o daño a la muestra y la punta.

### **2.2.1 Modo de operación del microscopio de fuerza atómica**

El microscopio de fuerza atómica puede operar de dos formas:

1. Modo de contacto (figura 2.9). En este modo la punta se lleva a una distancia donde las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra son repulsivas (ver figura 2.8). Una de las desventajas de permanecer en el modo de contacto es que existen fuerzas laterales sobre la muestra a medida que la punta es “arrastrada”.

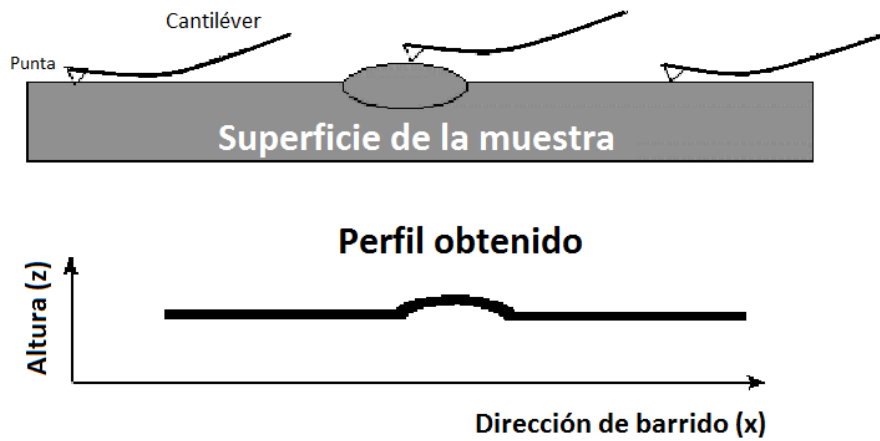


Fig. 2.9 Perfil de AFM en modo de contacto. Imagen adaptada de Ref. 24.

2. Modo de no-contacto (figura 2.10). El cantilévér debe oscilar por encima de la superficie de la muestra en la región de fuerza atractiva, (figura 2.8) o región de van der Waals. La oscilación del cantilévér debe ser de baja amplitud ( $< 5$  nm), cerca de su frecuencia de resonancia. La fuerza se mide comparando la frecuencia y/o amplitud de oscilación del cantilévér con respecto a la señal de retroalimentación.

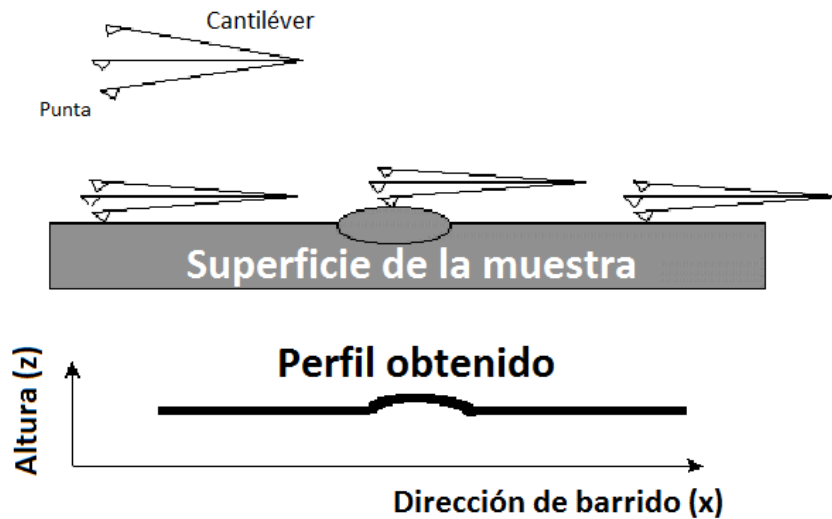


Fig. 2.10 Perfil de AFM en modo de no-contacto. Imagen adaptada de Ref. 24.

El modo de contacto intermitente se produce si el cantiléver oscila cerca de su frecuencia de resonancia, y la amplitud varía entre  $\sim 10 - 100$  nm. Este modo funciona en la región de fuerza repulsiva, pero toca la superficie por cortos periodos de tiempo, con el fin de reducir el daño a muestras muy frágiles. Debido a la interacción de las fuerzas que actúan sobre el cantiléver cuando la punta se acerca a la superficie, la fuerza de Van der Waals, interacción dipolo-dipolo, fuerzas electrostáticas, etc. causan que la amplitud de la oscilación disminuya a medida que la punta se acerca a la muestra. Un control electrónico utiliza el tubo piezoeléctrico para controlar la altura del cantiléver por encima de la muestra y además el circuito de retroalimentación ajusta la oscilación del cantiléver para mantenerlo constante[26]. La imagen de AFM se produce a partir de la fuerza de los contactos intermitentes de la punta con la superficie de la muestra.

## **2.3 Reflectividad de Rayos-X (XRR)**

### **2.3.1 Producción de Rayos X**

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de alta energía en el rango de 120 eV y 120 keV, con longitudes de onda en el rango de 0.01 nm y 10 nm; la longitud de onda típica usada en cristalografía es 1 Å, que es del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Esta radiación es producida en un tubo de rayos X que consiste en dos electrodos de metal

dentro de una cámara de vacío, como se muestra en la figura 2.11. Los electrones son producidos haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un filamento de tungsteno, la cual calienta el filamento a una temperatura entre 1000 K y 3000 K para crear una fuente de electrones libres. Se establece un potencial eléctrico que va de 30 kV a 150 kV entre el filamento (cátodo) y el objetivo (ánodo), que empuja los electrones libres del cátodo y los acelera hacia el ánodo. En este momento los Rayos-X se generan cuando los electrones libres al ser desacelerados repentinamente por la nube de electrones del material objetivo ceden parte de su energía. Solamente un pequeño porcentaje (menor a 1%) del haz de electrones se convierte en rayos X; la mayoría se disipan como calor en el ánodo. La interacción de los electrones en el objetivo resulta en la emisión de Rayos-X característica del material objetivo[27][28].

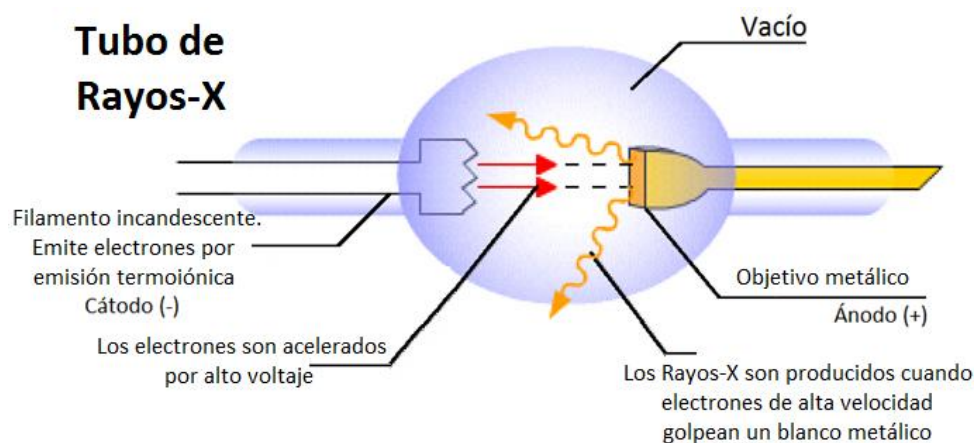


Fig. 2.11 Producción de Rayos X. (Imagen adaptada de Ref. [29])

### 2.3.2 Reflectividad de Rayos X

Las técnicas de reflectividad de rayos X (XRR) se utilizan para determinar parámetros de películas delgadas como espesores, densidad y rugosidad superficial e interfacial a partir de reflexión de rayos X en ángulo rasante[30].

La configuración típica de un reflectómetro de rayos X se muestra en la figura 2.12a. La fuente de rayos X emite un haz divergente y policromático. El monocromador y la rejilla de divergencia produce un haz suficientemente monocromático y paralelo de longitud de onda  $\lambda$  que irradia la muestra a un ángulo rasante  $\omega$  y es reflejado a un ángulo  $2\theta$  directo al detector. La muestra se monta en un goniómetro que permite variar el ángulo de incidencia. La reflexión en la superficie y en las interfaces se debe a la diferente densidad electrónica en las diferentes capas, que corresponde a diferentes índices de reflexión en óptica. La densidad del material se determina por el ángulo crítico. Por encima de  $\theta_c$  la reflexión de las diferentes interfaces interfiere y origina las franjas de interferencia. El periodo de las franjas de interferencia y la caída de la intensidad están relacionadas al espesor y la rugosidad de las capas involucradas (Figura 2.12b). El rango típico de medición es entre  $0^\circ$  y  $5^\circ$  en  $\theta$  [31],[32].



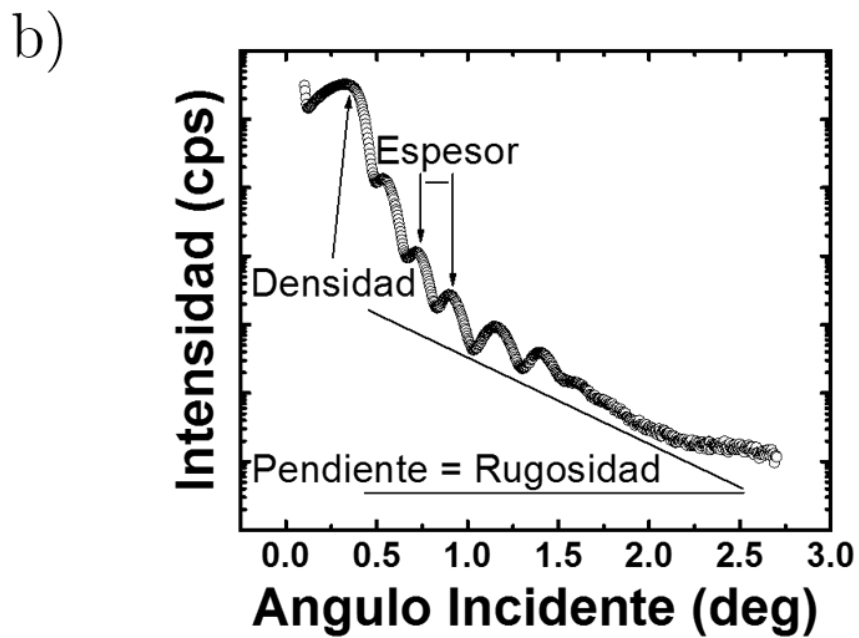
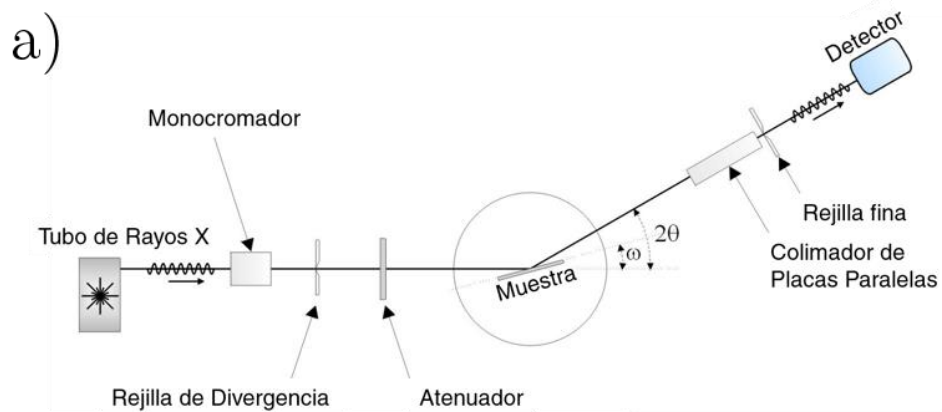


Fig. 2.12 a) Arreglo experimental de reflectividad de rayos X. b) XRR utiliza la reflexión total externa de la superficie e interfaces. Puede dar información acerca del espesor, densidad y rugosidad.

## 2.4 Espectroscopía de electrones fotoemitidos (X-ray Photoelectron Spectroscopy. XPS)

El análisis químico de materiales con espectroscopía electrónica está basada en el análisis de energía de electrones secundarios que son emitidos como resultado de excitación por fotones, electrones, iones o neutrones. Las principales características de esta técnica son:

1. Detección de todos los elementos excepto hidrógeno y helio.
2. Detección de los estados de los enlaces químicos.
3. Información de profundidad en la región de nanómetros.

Los componentes básicos de un instrumento típico de XPS se muestran esquemáticamente en la figura 2.13[33]. Los espectros de XPS son obtenidos irradiando la superficie de la muestra con un haz de rayos X mientras que simultáneamente se mide la energía cinética y los electrones que son emitidos de la superficie hasta 1-10 nm de profundidad del material que está siendo analizado. El espectro de fotoelectrones es registrado contando los electrones expulsados a través de un rango de energías cinéticas de los electrones. Los picos aparecen en el espectro a partir de átomos emitiendo electrones a una energía particular característica. Las energías e intensidades de los picos permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos en la superficie.

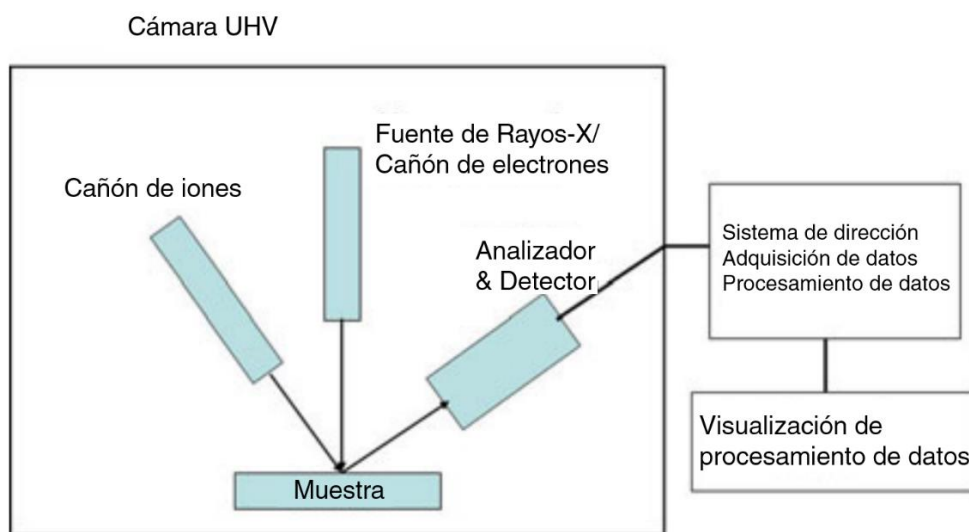


Fig. 2.13 Componentes típicos de un instrumento de XPS.

### 2.4.1 Proceso de fotoemisión

Cuando un átomo o molécula absorbe un fotón de rayos X, un electrón puede ser expulsado. La energía cinética (KE) del electrón depende de la energía del fotón ( $h\nu$ ) y la energía de ligadura (BE) del electrón (por ejemplo, la energía requerida para remover un electrón de la superficie) (figura 2.14).

Midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible determinar qué elementos están cerca de la superficie del material, sus estados químicos y la energía de ligadura del electrón. La energía de ligadura del electrón depende de ciertos factores, tales como[34]:

- El elemento del cual el electrón es emitido.
- El orbital del cual electrón es expulsado.
- El entorno químico del átomo del cual el electrón fue emitido.

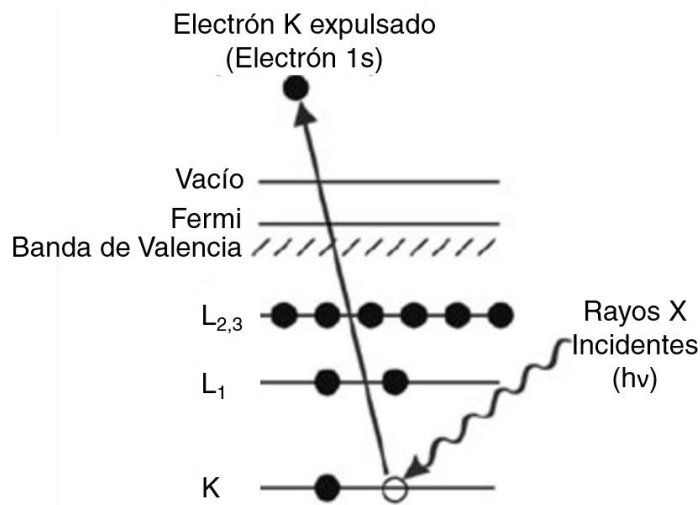
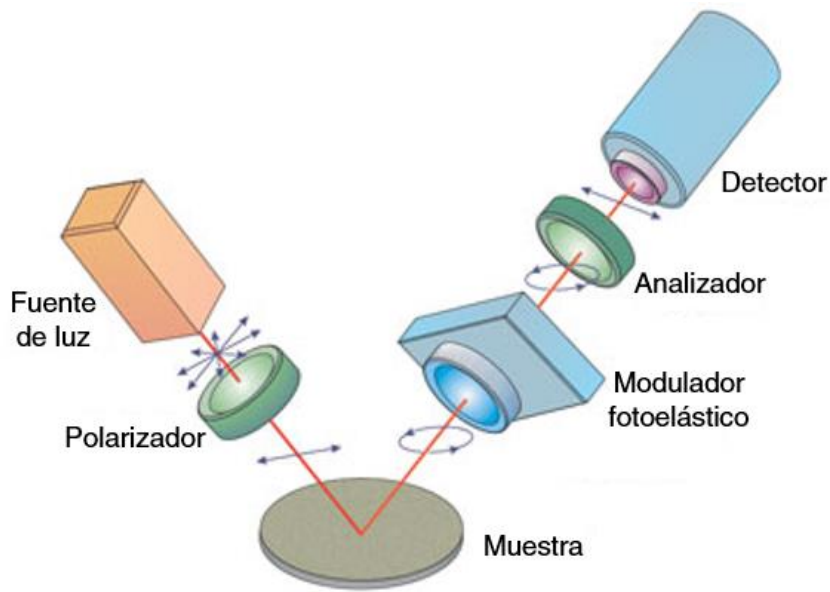


Fig. 2.14 Proceso de fotoemisión involucrado para análisis de superficie por XPS. Los discos representan electrones y las barras representan niveles de energía en los materiales analizados. La ecuación que gobierna este proceso es  $KE=h\nu-BE$ .

## 2.5 Elipsometría (Spectroscopic Ellipsometry, SE)

La elipsometría es una técnica que mide el cambio en polarización cuando la luz es reflejada o transmitida en un material. El cambio en polarización se representa como una relación de amplitud,  $\Psi$ , y la diferencia de fase,  $\Delta$ . La respuesta de la medición depende de las propiedades ópticas de los materiales, así como de su espesor[35]. En la figura 2.15 se muestra la configuración típica para mediciones de elipsometría.



*Fig. 2.15 Configuración típica de un elipsómetro. Imagen adaptada de ref. [36]*

En el lado del haz incidente, el arreglo experimental consiste en una fuente de luz y un polarizador lineal. Por el lado del haz reflejado, se encuentra el modulador fotoelástico (una señal en la entrada linealmente polarizada, se convierte en una señal elíptica a la salida del modulador y la señal de la elipse es modulada por la frecuencia de modulación[37]), un analizador y el detector. El haz incidente viaja hacia la muestra con un estado de polarización conocido. En el lado reflejado, se detecta el cambio de polarización producido por la muestra[38].

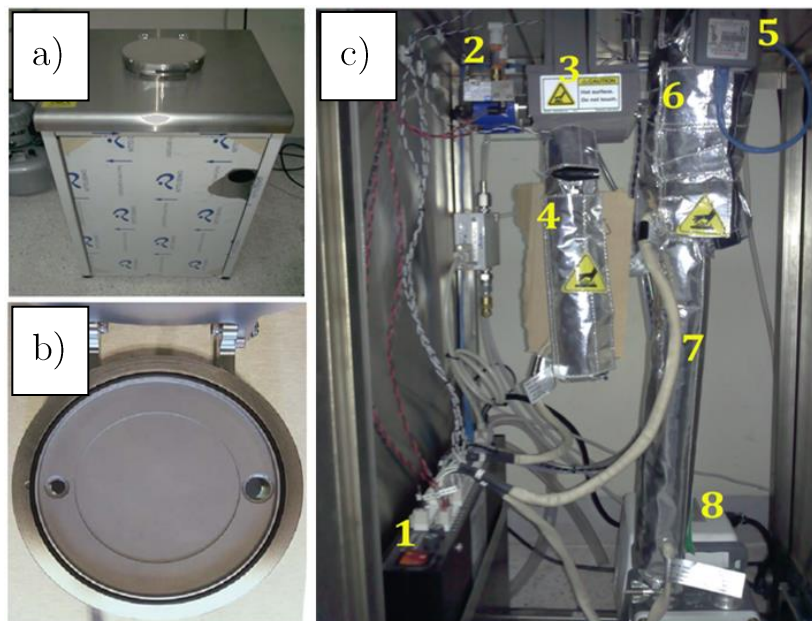
El rango de aplicaciones de la elipsometría es bastante amplio, abarcando dieléctricos, semiconductores, metales, biomateriales y materiales anisotrópicos. Es una herramienta de gran utilidad para monitorear las propiedades ópticas de un material en tiempo real en cámaras de crecimiento (MBE, Sputtering, ALD, etc)[39].

**CAPÍTULO 3**  
**DETALLES**  
**EXPERIMENTALES**

## 3 Detalles experimentales

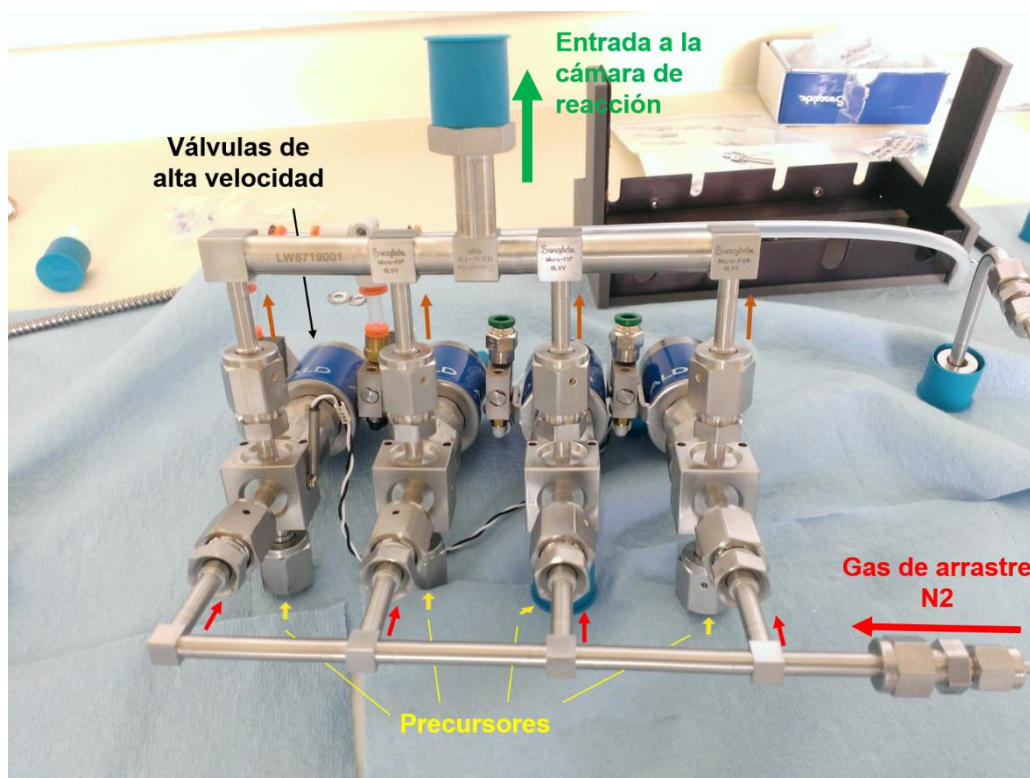
### 3.1 Depósito de Capas Atómicas

El laboratorio de preparación de muestras para el crecimiento de películas monoatómicas cuenta con el sistema Savannah S200 de Cambridge Nanotech para crecimientos por ALD el cual fue modificado para acomodar hasta 4 precursores. La figura 3.1c muestra los componentes principales del sistema de crecimiento, como lo son el control electrónico (1), las válvulas de alta velocidad (2), bloque calentador para las válvulas de alta velocidad (3), precursores (4), sensor de presión (5), camisa térmica (6), línea de bombeo (7) y la bomba mecánica (8).



*Fig. 3.1 a) Savannah S200 de Cambridge Nanotech. b) Cámara de crecimiento. c) Componentes principales del sistema de crecimiento por ALD. 1) Control electrónico, 2) Válvulas de alta velocidad, 3) bloque calentador para válvulas, 4) precursores, 5) sensor de presión, 6) Camisas térmicas, 7) línea de bombeo y 8) bomba mecánica.*

Los precursores se encuentran en botellas de acero inoxidable las cuales a través de camisas térmicas se calientan a tal punto que el material se evapora ocupando completamente el espacio y la línea hasta encontrarse con las válvulas neumáticas de alta velocidad que aíslan los precursores de la cámara de reacción. Estas válvulas abren y cierran con gran precisión en un rango de tiempo de 0.01 a 10 segundos y permiten el paso del flujo de los precursores vaporizados hacia la cámara de reacción en forma de pulsos (figura 3.2). La cámara de reacción se calienta a la temperatura adecuada para iniciar la reacción que da lugar al crecimiento de la película. Una bomba mecánica de vacío facilita la rápida expulsión de los gases de la reacción y precursores que no reaccionaron entre cada pulso [40].



*Fig. 3.2 Arreglo de válvulas de alta velocidad.*



En la figura 3.3 podemos ver la pantalla principal del software Savannah ALD v18.vi. El programa permite que el operador controle las válvulas del ALD, el sistema de vacío y los calentadores que se mencionan más adelante en la Tabla 3-2, además de programar el protocolo o proceso de crecimiento.

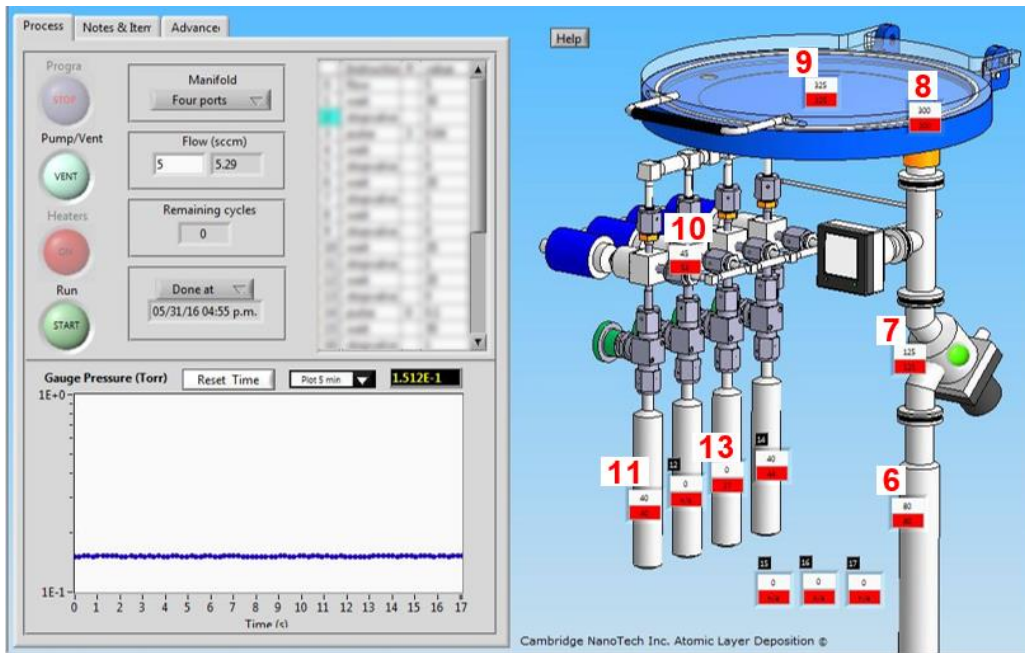


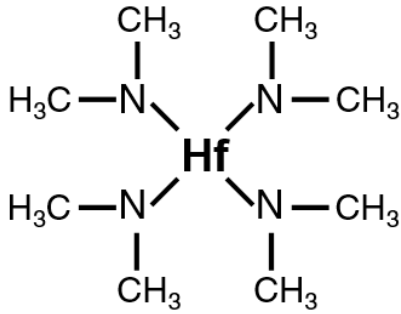
Fig. 3.3 Pantalla principal de Savannah ALD v18.vi.

### 3.1.1 Mecanismo de reacción para el crecimiento de películas de $\text{HfO}_2$ y $\text{TiO}_2$ a partir de los precursores TDMAHf y TDMAT.

Los precursores utilizados son el Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV) (pureza  $\geq 99.99\%$ ), también conocido como TDMAHf y el Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) (pureza 99.999%) o simplemente TDMAT además de

agua deionizada como agente oxidante. La figura 3.4 muestra las moléculas de TDMAHf y TDMAT.

a) Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV)



b) Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)

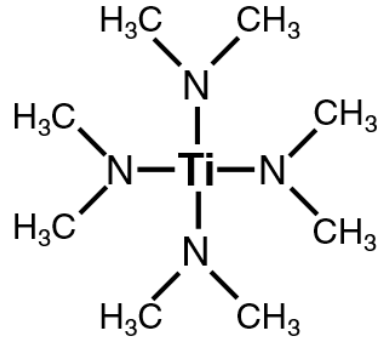


Fig. 3.4 a) Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV) (pureza  $\geq 99.99\%$ ) o TDMAHf

b) Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) (pureza 99.999%) o TDMAT.

La superficie del substrato debe ser preparada con grupos hidroxilo (OH) para que se lleve a cabo la reacción. Esto se logra, entre algunos otros, con el tratamiento químico llamado piraña.

En la figura 3.5 se muestra el mecanismo de reacción del TDMAHf y el TDMAT. Ya que las dos moléculas difieren solamente en el átomo central, M significa metal que puede ser hafnio o titanio para nuestro caso. Entonces tenemos que, por cada molécula de precursor (TDMAHf o TDMAT) que entra al reactor, reacciona con un par de grupos de hidroxilo (figura 3.5-1) de la superficie rompiendo la molécula del precursor y creando enlaces O-M con ligandos  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  expuestos como en la figura 3.5-2 e idealmente cu-

briendo toda la superficie. Además, como subproducto de la reacción se obtienen dimetilamina, que es un compuesto orgánico con la fórmula  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , es un gas incoloro, licuable e inflamable con un olor parecido al amoníaco. Ahora, en la figura 3.5-3, los ligandos  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  reaccionan con el agente oxidante que en nuestro caso es agua deionizada de tal forma que de nueva cuenta tenemos como subproductos de reacción dimetilamina y la superficie queda preparada con grupos de hidroxilo esperando para un nuevo ciclo (figura 3.5-4).

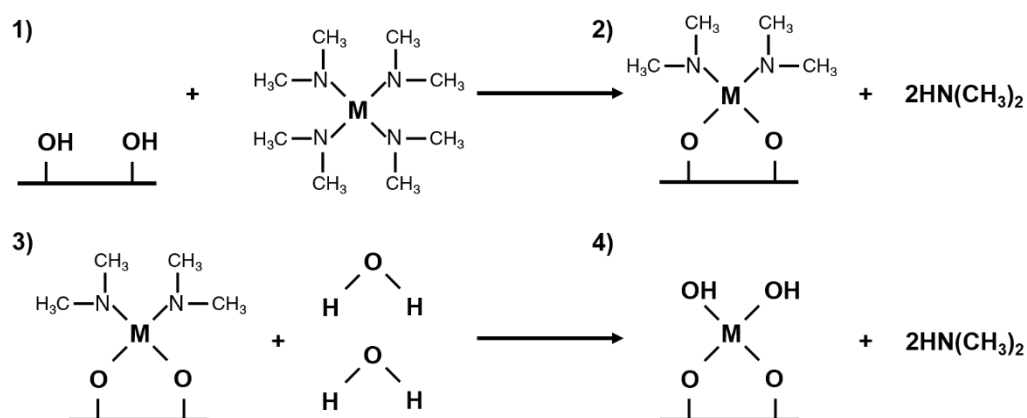


Fig. 3.5 Mecanismo de reacción para el crecimiento de películas de  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  a partir de  $\text{TDMAHf}$  y  $\text{TDMAT}$  respectivamente y  $\text{H}_2\text{O}$  como reactante. 1) Superficie preparada con grupos hidroxilo (OH) para reaccionar con el precursor metalico. 2) Enlaces O-M con ligandos  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  en la superficie. 3) Superficie con ligandos  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  reaccionan con agua y 4) como resultado se obtiene la superficie terminada en OH para comenzar un nuevo ciclo de crecimiento.

### 3.1.2 Detalles de crecimientos

Se crecieron películas de  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en forma de nanolaminados (figura 3.6) y recubrimiento superficial parcial (figura 3.7) utilizando Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV) (TDMAHf, pureza  $\geq 99.99\%$ ) y Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) (TDMAT, pureza  $99.999\%$ ) como precursores y agua deionizada como agente oxidante. Los detalles de los crecimientos se resumen en la Tabla 1. El nitrógeno utilizado como gas de arrastre tiene una pureza de  $99.999\%$ . Se utilizaron sustratos de Si(100) tipo-p con una capa de óxidos nativos de  $\sim 2.3\text{nm}$  ( $\text{SiO}_2$ ). Previo al crecimiento, los sustratos fueron desengrasados con acetona en baño ultrasónico por 5 minutos, tricloroetileno en ebullición por 15 minutos, nuevamente acetona en baño ultrasónico por 5 minutos y enjuague con agua deionizada. Al finalizar, secado con nitrógeno. En la Tabla 3-1 se resume el proceso de desengrasado de los sustratos. Los recipientes de los precursores TDMAHf y TDMAT se mantuvieron a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Las líneas de flujo de los precursores se calentaron a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  para prevenir que el TDMAHf y el TDMAT se condensen en su tránsito hacia la cámara de reacción y obstruyeran el flujo libre del vapor de los precursores. Usando una bomba mecánica, la presión base en la cámara de reacción fue de  $1.8 \times 10^{-1}$  torr con 5 sccm de flujo de nitrógeno.

Tabla 3-1 Resumen de proceso de desengrasado.

Descripción	Tiempo en minutos
Agua deionizada en agitación	5
Acetona en agitación	5
Tricloroetileno en ebullición	15
Acetona en agitación	5
Agua deionizada en agitación	5
Secado con N <sub>2</sub>	

### 3.1.2.1 Nanolaminados por ALD

Se crecieron de manera convencional tres películas de nanolaminados de HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> variando la temperatura a 150 °C (HfTiO-4\_083115), 200 °C (HfTiO-2\_082815) y 250 °C (HfTiO-1\_082715). La figura 3.6 muestra la secuencia de los precursores y el tiempo de pulso de un ciclo usado para crecer nanolaminados de HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> por ALD. Para el primer pulso de 0.1 s, el agua es introducida dentro de la cámara de reacción para depositar una sola capa de oxígeno completa. Un segundo pulso, del precursor de TDMAHf, de 0.1 s es suficiente para completar una capa de hafnio. Otra vez, el tercer pulso completa una capa de oxígeno. Y un cuarto pulso del precursor de TDMAT de 0.1 s completa una capa de titanio. Esta secuencia se repite hasta completar 100 ciclos. Para asegurar que todos los agentes químicos y subproductos sean eficientemente evacuados de la cámara, se utilizaron 7 s de purga en todos los casos. Figura 3.8a muestra esquemáticamente el crecimiento de

nanolaminados obtenidos por ALD. Las capas de hafnio y titanio se encuentran separadas por una capa de oxígeno.

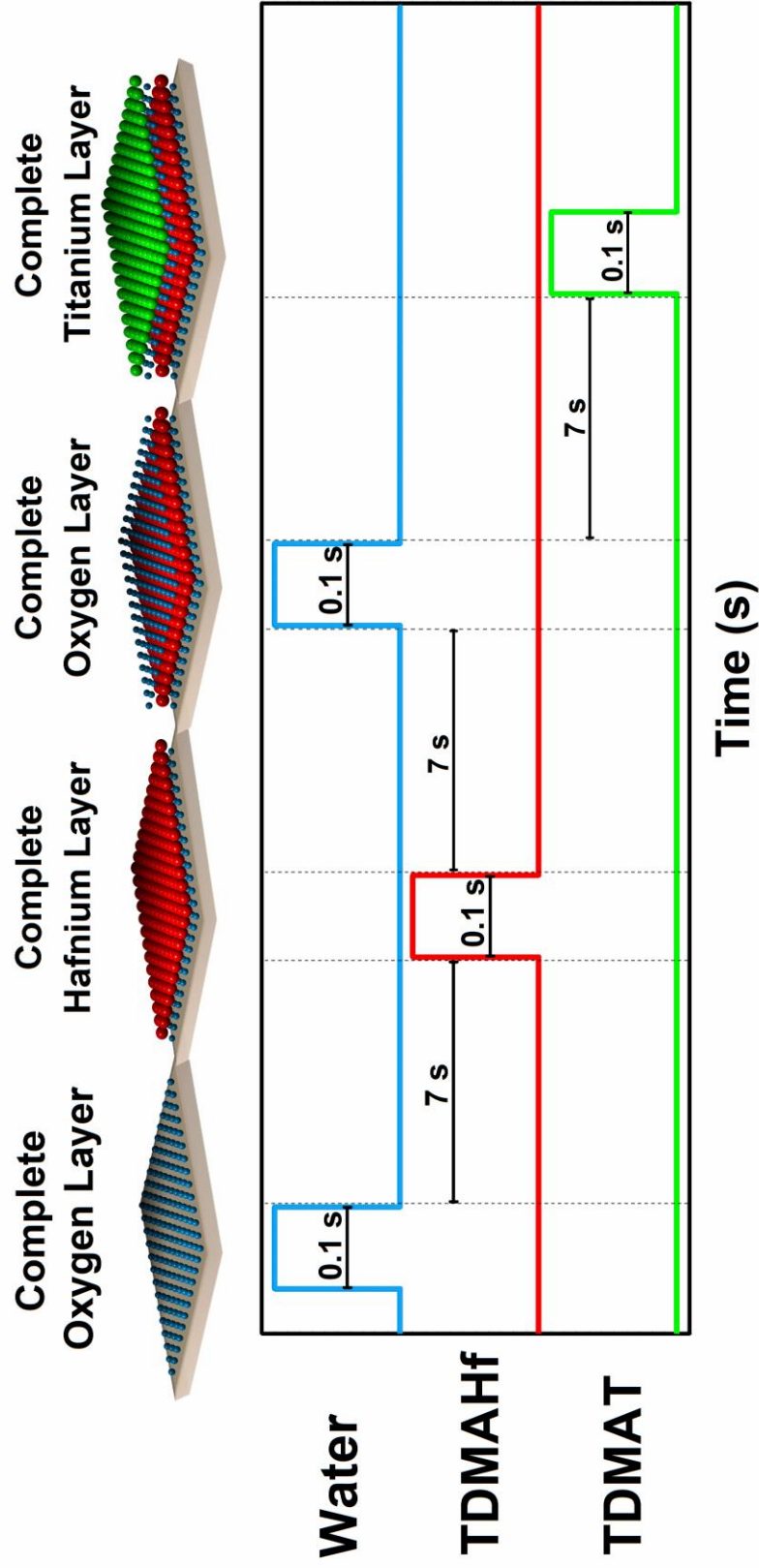


Fig. 3.6 Secuencia de pulsos para crecer nanolaminados de HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> por ALD. Los átomos de hafnio, titanio y oxígeno están representados esquemáticamente por esferas rojas, verdes y azules, respectivamente. Cada pulso dura 0.1 s seguido de 7 segundos de purga. Las capas completas de hafnio y titanio están separadas por una capa de oxígeno. Cada pulso de precursor deposita una capa uniforme libre de huecos sobre toda la superficie expuesta siguiendo la secuencia O-Hf-O-Ti.

En la Tabla 3-2 se resume el protocolo de crecimiento para cada muestra de películas nanolaminadas. Después de cada pulso hay 7 segundos para asegurar que todos los agentes químicos y subproductos sean eficientemente expulsados de la cámara de reacción.

*Tabla 3-2 Resumen de protocolo de crecimiento para películas nanolaminadas de HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> por ALD.*

	Instruction	#	Value
1	pulse	1 (Agua DI)	0.1 s
2	wait		7 s
3	pulse	0 (TDMAHf)	0.1 s
4	wait		7 s
5	pulse	1 (Agua DI)	0.1 s
6	wait		7 s
7	pulse	2 (TDMAT)	0.1 s
8	wait		7 s
9	goto	15	100

Las temperaturas de crecimiento para las películas nanolaminadas se mencionan en la Tabla 3-3.



Tabla 3-3 Temperaturas utilizadas para el crecimiento de nanolaminados.

#	Calentador	Temp. °C			
6	Línea de evacuación	150			HfTiO-4_083115
7	Válvula de evacuación	150			HfTiO-2_082815
8	Paredes de cámara de reacción	150	200	250	HfTiO-1_082715
9	Centro de cámara de reacción	150	200	250	
10	Válvulas de precursores	150			
11	TDMAHf	80			
13	TDMAT	80			

### 3.1.2.2 Crecimiento APLD (Atomic Partial Layer Deposition)

En el crecimiento APLD se crece la película en condiciones controladas, tales que, el recubrimiento parcial superficial ocurre cuando la mitad del ciclo es completado con un porcentaje de la superficie disponible para el siguiente precursor. Para crecer una película se deben de considerar los siguientes parámetros: la densidad de sitios atómicos disponibles, el coeficiente de pegado, es decir, la probabilidad de que un átomo que llegue a la superficie de crecimiento se quimiabsorba, la energía de Gibbs de la superficie de crecimiento, las condiciones de presión en el entorno de la superficie de la muestra. La cobertura superficial en función del tiempo está determinada como:

$$\Theta t = \frac{\sigma(t)}{\sigma_s} \quad (3.1)$$

donde  $\sigma(t)$  es la densidad atómica superficial de sitios ocupados a un tiempo  $t$ ,  $\sigma_s$  es la densidad atómica superficial de una superficie ideal. El cambio de la densidad atómica superficial de sitios ocupados en un tiempo  $dt$  por átomo de la especie  $i$  se puede expresar como:

$$d\sigma t = J_i S t dt \quad (3.2)$$

$J_i$  es el flujo total de átomos de la especie  $i$  que inciden sobre la superficie de crecimiento y  $S(t)$  es el coeficiente de pegado en función del tiempo de cobertura. Ya que la superficie se satura después de un cierto tiempo, la fracción de cambio del coeficiente de pegado con el tiempo se puede expresar como:

$$\frac{dS}{S} \propto -dt \quad (3.3)$$

empleando una constante de proporcionalidad e integrando ambos lados de la ecuación (3.3) tenemos:

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{S} = -a \int_{t_0=0}^t dt \quad (3.4)$$

$$\ln \left( \frac{S}{S_0} \right) = -at \quad (3.5)$$

y entonces:

$$\frac{S}{S_0} = e^{-at} \quad (3.6)$$

definiendo la constante de proporcionalidad como:

$$a \equiv \frac{1}{\tau} \quad (3.7)$$

obtenemos la ecuación para el coeficiente de pegado en función del tiempo  $t$ :

$$S t = S_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.8)$$

$S_0$  es el coeficiente de pegado al tiempo inicial  $t_0$ ,  $t$  es el tiempo de exposición de la superficie de crecimiento al flujo de átomos y  $\tau$  es el tiempo característico de la saturación superficial.

Sustituyendo (3.8) en (3.2) tenemos que:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = J_i S_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.9)$$

y sustituyendo en (3.1):

$$\Theta t = \frac{J_i S_0}{\sigma_s} \int_{t_0=0}^t e^{-\frac{t}{\tau}} dt \quad (3.10)$$

tenemos:

$$\Theta(t) = \frac{J_i S_0}{\sigma_s} \tau [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}] \quad (3.11)$$

En el caso particular de una superficie de Si (100) en la cual inciden moléculas de TDMAHf o TDMAT a un tiempo  $t \rightarrow \infty$  la cobertura  $\Theta(t)$  será total, es decir, una sola capa de átomos.

Sustituyendo la cobertura total en (3.11) tenemos:

$$1 = \frac{J_i S_0}{\sigma_s} \tau \quad (3.12)$$

y por lo tanto:

$$S_0 = \frac{\sigma_s}{\tau J_i} \quad (3.13)$$

Si definimos  $J_i^*$  como un flujo efectivo de átomos incidentes:

$$J_i^* = J_i S_0 \quad (3.14)$$

obtenemos:

$$J_i^* = \frac{\sigma_s}{\tau} \quad (3.15)$$

De esta expresión encontramos que el flujo efectivo está determinado por el tiempo de exposición y la densidad superficial ideal de átomos  $i$ .

La cobertura  $\Theta(t)$  a un tiempo  $t$  se obtiene de (3.11) y (3.15)

$$\Theta(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.16)$$

donde 1 relaciona la superficie alcanzando la completa cobertura,  $t$  es el tiempo que determina la dosis (número de moléculas entrando a la cámara para reaccionar sobre la superficie) y  $\tau$  es el tiempo característico[41]. La cobertura superficial depende de la dosis del precursor y  $t$  el tiempo de exposición del flujo de los átomos en la superficie de crecimiento. La ecuación 3.16 se usa para determinar un pulso de no-saturación para alcanzar el crecimiento APLD.

Se crecieron cinco películas (PC-X1, PC-X2, PC-X3, PC-X4 y PC-X5) de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  por el método de APLD. La temperatura de la cámara de reacción se mantuvo fija para todos los crecimientos en  $250^\circ\text{C}$  y se varió el tiempo de pulso para el precursor de TDMAHf (detalles en la Tabla 3-4). La figura 3.7 muestra la secuencia de los precursores y el tiempo de pulso de un ciclo usado para crecer películas de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  por la técnica de APLD. Para el primer pulso de 0.1 s, el agua es suministrada dentro de la cámara de reacción para depositar una capa completa de oxígeno. El tiempo para el segundo pulso fue de 0.01 s del precursor de TDMAHf (10 veces más corto que el usado para los nanolaminados por ALD). Este tiempo de pulso produce una cobertura parcial superficial (no-saturación) de átomos de hafnio. El tercer pulso de 0.1 s del precursor de TDMAT (saturación) reaccionará con los sitios que no reaccionaron en el pulso previo, es decir, los sitios libres,

llenando así todos los sitios disponibles en la misma capa con átomos de titanio. En este punto, un ciclo es completado con dos capas atómicas; una capa completa de átomos de oxígeno y una capa de hafnio-titanio. Esta secuencia se repite hasta completar 100 ciclos. Para asegurar que todos los agentes químicos y subproductos sean eficientemente expulsados de la cámara de reacción, se utilizaron 7 segundos de purga en todos los casos. La figura 3.8b muestra esquemáticamente la película obtenida por el método de APLD. Las capas de hafnio-titanio son separadas por una capa de oxígeno.

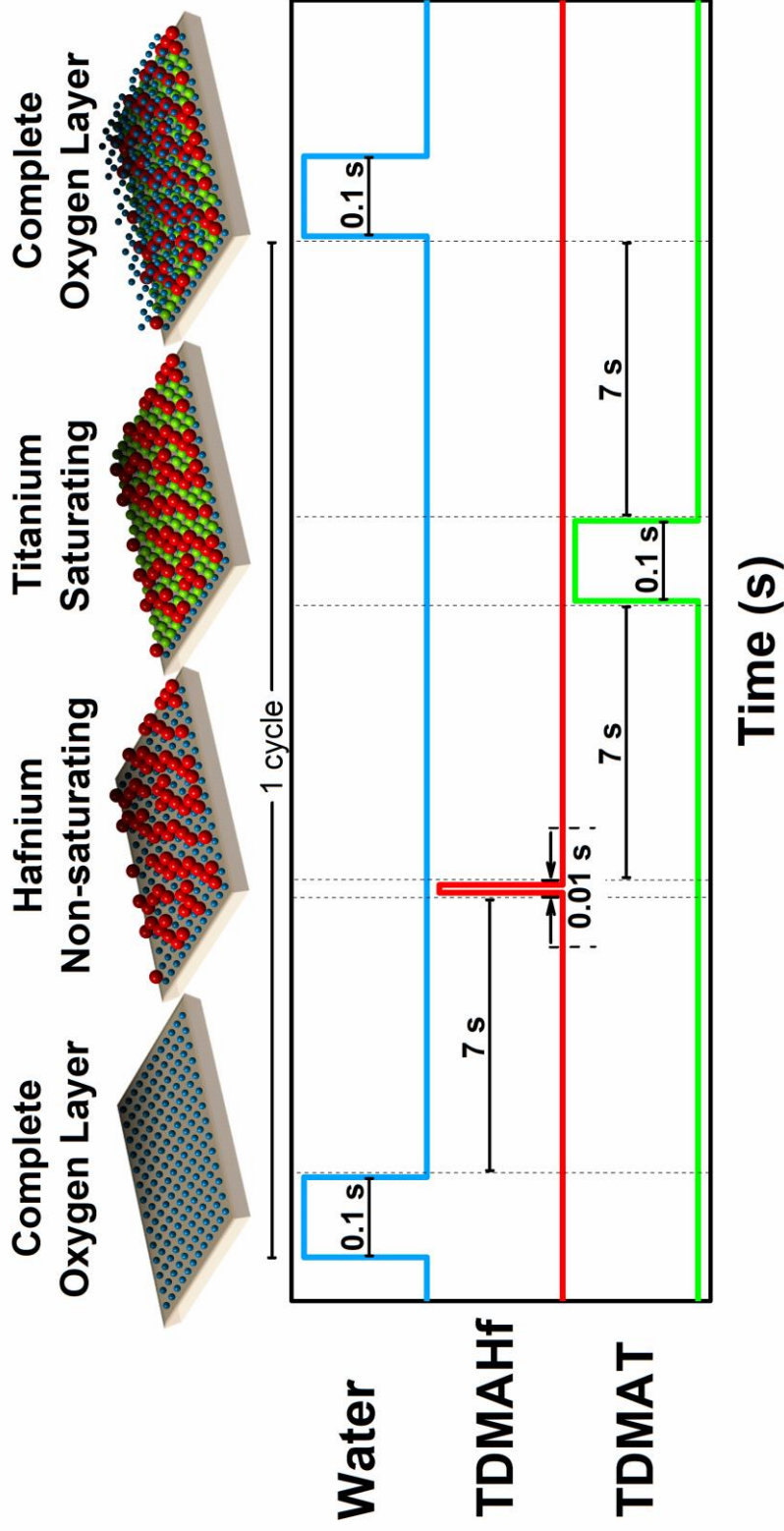


Fig. 3.7 Secuencia de pulsos para el crecimiento propuesto de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  por el método de APLD. Los átomos de hafnio, titanio y oxígeno están representados esquemáticamente por esferas rojas, verdes y azules, respectiva-mente. El primer pulso deposita una capa completa de oxígeno. El segundo pulso de TDMAHf es de no-saturación, por lo tanto, solo cubrirá parcialmente la superficie. El tercer pulso satura la superficie con el precursor de TDMAT para cubrir todos los sitios disponibles que no reaccionaron en el pulso anterior. En este punto, un ciclo es completado. El cuarto pulso deposita una capa completa de oxígeno para repetir la secuencia. Las especies de hafnio y titanio coexisten en la misma capa. Las capas de hafnio-titanio son separadas por una capa completa de oxígeno

En la Tabla 3-4 se resume el protocolo de crecimiento para cada muestra de películas de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  por APLD. Después de cada pulso hay 7 segundos para asegurar que todos los agentes químicos y subproductos sean eficientemente expulsados de la cámara de reacción.

*Tabla 3-4 Resumen de protocolo de crecimiento para películas de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  por APLD.*

	Instruction	#	Value
1	pulse	1 (Agua DI)	0.1 s
2	wait		7 s
3	pulse	0 (TDMAHf)	0.01 s
4	wait		7 s
5	pulse	2 (TDMAT)	0.1 s
6	wait		7 s
7	goto	15	100

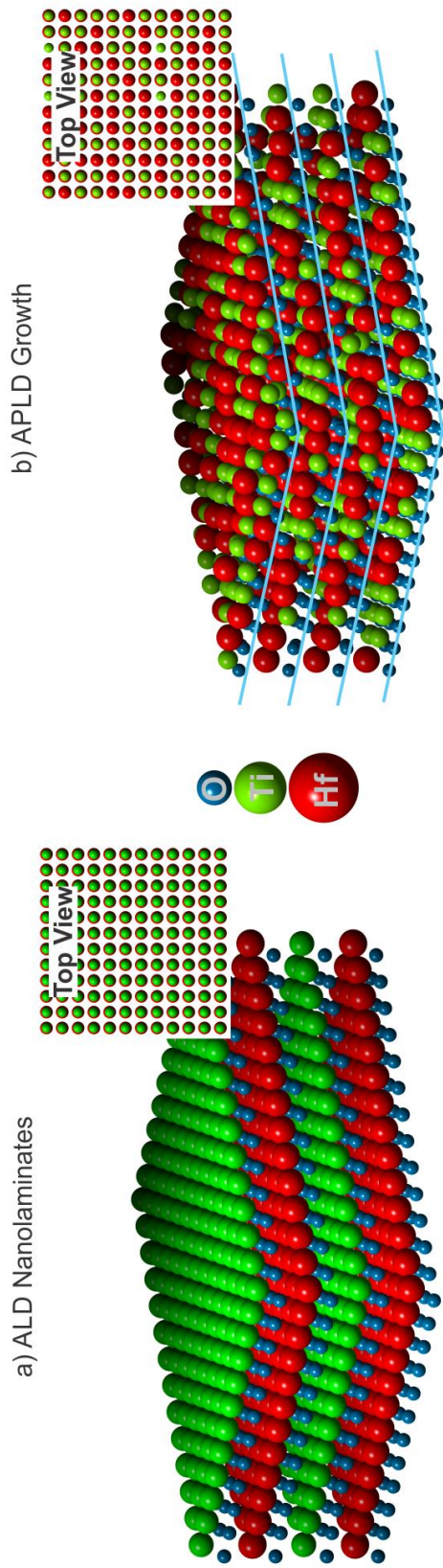
Los detalles de la secuencia de crecimiento y tiempo de pulsos se resumen en la Tabla 3-5.



Tabla 3-5 Detalles de los crecimientos de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  por APLD.

Nombre de muestra	Temp. de crecimiento	Secuencia de crecimiento	$t_{\text{pulso}}$ Hf / Ti	No. De Ciclos
PC-X1	250	O-Hf-Ti	0.01 / 0.1	100
PC-X2	250	O-Ti-Hf	0.1 / 0.1	100
PC-X3	250	O-Ti-Hf	0.01 / 0.1	100
PC-X4	250	O-Hf-Ti	0.05 / 0.1	100
PC-X5	250	O-Hf-Ti	0.07 / 0.1	100

La figura 3.8 muestra esquemáticamente las estructuras de los nanolaminados de  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  obtenidos por ALD y las estructuras de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  obtenidas por APLD. Para nanolaminados (figura 3.8a) obtenidos por ALD, las capas de hafnio y titanio son separadas por una capa de oxígeno. En contraste, con la técnica de APLD, las especies de hafnio y titanio coexisten para formar una sola capa atómica. Por lo tanto, zonas con  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y además enlaces Hf-Ti-O ocurren en la misma capa, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.8b.



*Fig. 3.8 Los átomos de hafnio, titanio y oxígeno están representados esquemáticamente por las esferas rojas, verdes y azules respectivamente. Los planos azules re-presentan una capa completa de oxígeno en ambos casos. a)  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  nanolaminados depositados de manera convencional. Las capas completas de hafnio y titanio se encuentran separadas por una capa de oxígeno. Cada pulso de precursor es depositado en capas uniformes sobre toda la superficie expuesta siguiendo la secuencia O-Hf-O-Ti. b) Crecimiento de  $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$  propuesto con el método APLD. Especies de hafnio y titanio coexisten en la misma capa separadas por capas completas de oxígeno. La secuencia del depósito es O-Ti-Hf.*

### 3.2 Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía de Kelvin (AFM-KPFM)

Las mediciones de AFM y KPFM se realizaron usando una punta conductiva de 10 nm de diámetro en un Solver Next SPM de NT-MDT. El modo de KPFM fue usado para determinar el potencial de superficie y su relación con las diferentes especies atómicas en cada región de la muestra. Esta medición es una técnica de dos pasos. El primero corresponde a la topografía superficial por cada línea de exploración. Después, para el segundo paso, la punta se ajusta a una altura dZ específica de 10 nm arriba de la superficie para determinar el potencial de la misma línea de exploración. El tamaño del barrido fue de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  bajo condiciones ambientales normales del laboratorio con humedad relativa menor del 50%. Se utilizó el software Gwyddion 2.46, una herramienta muy útil para el análisis y visualización de datos de SPM, con el cual examinamos las imágenes adquiridas.

### 3.3 Reflectividad de Rayos X (XRR)

El espesor, la densidad y la rugosidad de las muestras fueron estudiadas por XRR utilizando un difractómetro Empyrean de Panalytical. En el lado del haz incidente se encuentra el tubo de rayos X en modo de *line focus* (Cu K-alpha,  $1.5418\ \text{Å}$ ), con un espejo de haces paralelos, un atenuador de Cu 0.1 para suprimir los K-beta y una rejilla de divergencia de  $1/32^\circ$ . Por el lado difractado se encuentra el colimador de placas paralelas junto con la *soller*

*slit* de 0.04 y un detector proporcional de Xe. La potencia del generador se fijó en 45 kV y 40 mA. El software X'Pert Reflectivity se utilizó para modelar y ajustar los datos de la medición. Se modelaron cuatro capas para la aproximación (inserto de la figura 4.3). i) Substrato de silicio, ii) capa de silicatos, iii) película de interés, iv) una capa de carbón y oxígeno como contaminantes adsorbidos en la superficie de la muestra.

### **3.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS)**

El análisis de XPS se llevó a cabo en un espectrómetro ESCALAB 250X1 de Thermo Scientific con un ánodo monocromático de Al K-alpha (1486.7 eV) con resolución de 0.45 eV. Se utilizó un haz de iones para decapar el material por un periodo de tiempo antes de ser apagado mientras la obtención de los espectros de XPS fuera obtenida (*XPS depth profile*). El tamaño de tramado del haz de iones fue de 1.5 mm con una energía de 3 keV y corriente media. Cada ciclo de decapado expone una nueva superficie y el espectro de XPS proporcionaron un medio para el análisis de las diferencias químicas entre los modos convencionales de ALD y APLD. El perfil de profundidad para cada muestra se obtuvo mediante la combinación de una secuencia de bombardeo con el haz de iones de Ar y la medición. La tasa de erosión del haz de iones fue 0,62 nm/s. Se utilizaron dos haces de electrones para prevenir que la muestra se cargara (*electron flood gun*). La energía de enlace en los espectros de XPS se calibraron con el pico del C1s a 284.5 eV

con una muestra de calibración. Todos los espectros de XPS se obtuvieron para alta resolución de las regiones O1s, Ti2p y Hf4f con paso de energía de 0.33 eV a un ángulo de 0° con respecto a la normal de la superficie. Se utilizaron lentes iris automatizadas para reducir el área de análisis. En estos análisis, un spot de 400  $\mu\text{m}$  fue utilizado para el perfil de profundidad. Espectros de exploración se adquirieron en cada nivel para perfil de concentración elemental. Estas mediciones fueron utilizadas para generar el perfil de profundidad. Se llevaron a cabo mediciones de ángulo resuelto (ARXPS) variando el ángulo de -10° a -30°. Para el ajuste de los picos se utilizó la versión de prueba del AAnalyzer[42] con perfiles tipo Voight. La corrección de la línea base se hizo utilizando el método de Shirley-Sherwood.

### 3.5 Elipsometría (Spectroscopic Ellipsometry, SE)

Las mediciones de elipsometría para determinar la función dieléctrica de las muestras se realizaron en un equipo UVISSEL de Horiba (Yobin-Yvon) con un rango espectral de 0.6 a 4.75 eV utilizando una lámpara de Xenón. La medición se realizó con un ángulo de incidencia de 70° y con incrementos de energía de 0.05 eV. Los datos experimentales se interpretaron con el software Delta-Psi2 utilizando un modelo de oscilador clásico para el HfO<sub>2</sub> y un modelo de *new amorphous* para el TiO<sub>2</sub>[39], [43] con una estructura de dos capas: i) substrato (c-Si) y ii) película (HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> o una mezcla de ambos).

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los crecimientos de nanolaminados por ALD y por el método de crecimiento de APLD para aleaciones en la misma capa atómica. Caracterización por AFM-KPFM, XRR, XPS, SE y C-V. En la Tabla 4-1 se resumen las películas crecidas. Solo algunas muestras serán discutidas (\*), el resto presentan resultados similares.

Tabla 4-1 Resumen de muestras crecidas por ALD y APLD.

Nombre de muestra	Temp. de crecimiento (°C)	Secuencia de crecimiento	Dosis (s) Hf / Ti	No. Ciclos	Tipo de crecimiento
*082015_M1_HfO2_100C	275	O-Hf	0.1 / ---	100	Ref ALD
*082015_M2_TiO2_100C	250	O-Ti	--- / 0.1	100	Ref ALD
*HfTiO-1_082715	250	O-Hf-O-Ti	0.1 / 0.1	100	ALD
*PC-X1	250	O-Hf-Ti	0.01 / 0.1	100	APLD

### 4.1 Microscopía de fuerza atómica - microscopía Kelvin (AFM-KPFM)

Las figuras 4.1b-e presentan topografía granular para las muestras de HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, HfTiO-1 de nanolaminados por ALD y PC-X1 obtenida por APLD con una rugosidad RMS de 1.2 nm, 1.5 nm, 1.9 nm y 0.8 nm, respectivamente. Los correspondientes mapas de potencial de superficie, obtenidos por KPFM,

se representan en las figuras 4.1g-j. Las muestras donde la superficie fue cubierta completamente con el mismo material no muestra gran diferencia en el mapeo de potenciales de superficie, que es el caso de las figuras 4.1e-g. Por otro lado, cuando las muestras se crecen con dos diferentes especies en la misma capa (como se muestra en el esquema de la figura 3.7) estas muestran un alto contraste relacionado a las diferencias en el potencial de superficie atribuido a la diferente distribución superficial de metales. La figura 4.1j muestra zonas con  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , y aleaciones tipo  $\text{HfTiO}$ .



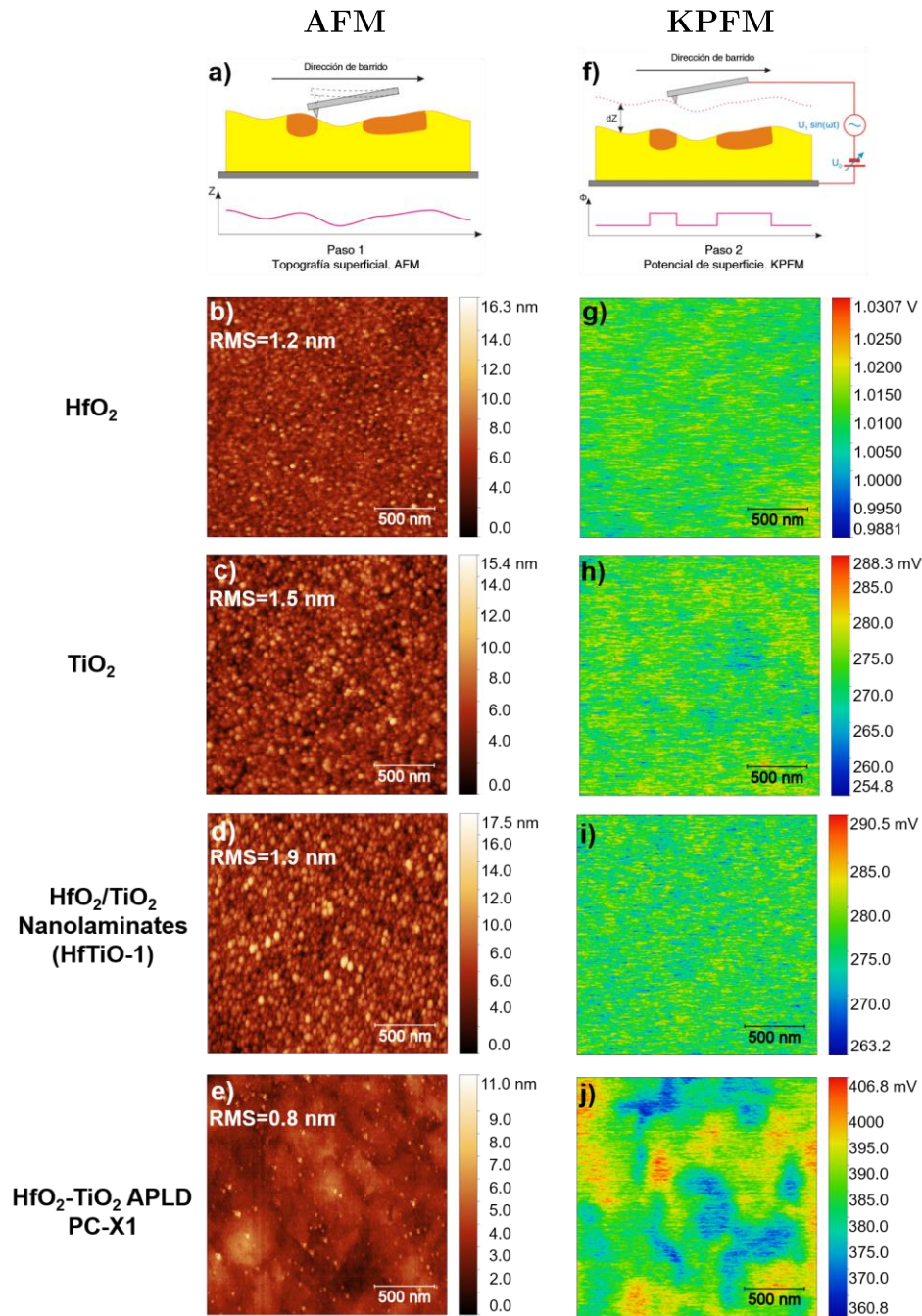


Fig. 4.1 La medición de KPFM es una técnica que se realiza en dos pasos. a) Paso 1 se obtiene la topografía superficial de la muestra con AFM y f) Paso 2 se obtiene el mapeo de potencial de superficie. Topografía superficial con AFM de b)  $\text{HfO}_2$ , c)  $\text{TiO}_2$ , d)  $\text{HfTiO-1}$  nanolaminados por ALD y e) PC-X1 por APLD. Los respectivos mapeos del potencial de superficie obtenidos por KPFM se muestran en (g)-(j). (a) y (f) imágenes adaptadas de ref. [44]. La barra con gradiente de color representa valores relativos para el potencial de superficie de cada imagen.

Esto es, KPFM mide la diferencia de contacto de potencial (CPD - *contact potential difference*) entre la punta conductora y la muestra que se define como  $V_{CPD} = (\phi_{tip} - \phi_{sample})/ -e$  donde  $\phi_{tip}$  y  $\phi_{sample}$  son la función de trabajo de la punta y la muestra y  $e$  es la carga del electrón. Se puede calcular la función de trabajo de la muestra si se conoce la función de trabajo de la punta. La fuerza electrostática ( $F_{es}$ ) entre la punta de AFM y la muestra cuando se aplica un voltaje ( $V_{AC}$ ) y un voltaje DC ( $V_{DC}$ ) está dada por:

$$F_{es} \ z = -\frac{1}{2}\Delta V^2 \frac{dC(z)}{dz} \quad (4.1)$$

donde  $z$  es la dirección normal a la superficie de la muestra,  $\Delta V$  es la diferencia de potencial entre  $V_{CPD}$  y el voltaje aplicado a la punta, y  $dC/dz$  es el gradiente de la capacitancia que se forma entre la punta y la superficie de la muestra. Aplicando un voltaje  $V_{AC} \sin(\omega t) + V_{DC}$  a la punta de AFM, entonces la diferencia de voltaje  $\Delta V$  se da como:

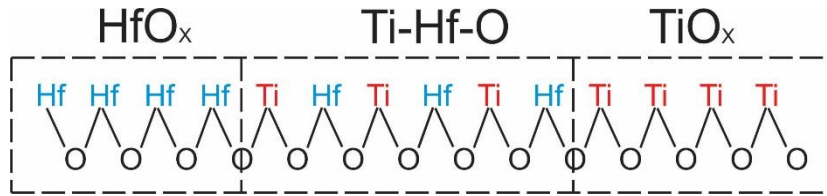
$$\Delta V = V_{tip} \pm V_{CPD} = V_{DC} \pm V_{CPD} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (4.2)$$

sustituyendo en ecuación 4.1 y extrayendo el primer armónico de la fuerza resulta como:

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C}{\partial z} \ z [ V_{DC} \pm V_{CPD} ] + V_{AC} \sin \omega t \quad (4.3)$$

El valor de  $V_{CPD}$  se mide aplicando un voltaje  $V_{DC}$  a la punta del AFM, tal que la señal de retroalimentación se anula y  $F_{\omega}$  es igual a cero. De esta

manera se obtiene el valor de  $V_{DC}$  para cada punto de la muestra, formando un mapeo de la función de trabajo o potencial de superficie de toda la muestra[45]. Un dibujo esquemático de la sección transversal (figura 4.2) representa las posibles zonas de crecimiento en APLD y cada una de ellas con un diferente potencial de superficie. El contraste de materiales es posible con mediciones de KPFM debido a cambios en el potencial de superficie, que es la diferencia entre la función de trabajo de la punta conductiva y la muestra[46]–[48].



*Fig. 4.2 Esquema de la sección transversal de un crecimiento por APLD donde se muestran diferentes zonas con distinto potencial de superficie que permite el contraste en el mapeo de KPFM.*

## 4.2 Reflectividad de Rayos X (XRR)

La figura 4.3 muestra los resultados de las mediciones realizadas con XRR para las muestras de a)  $\text{HfO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2$ , c)  $\text{HfTiO-1}$  correspondientes a nanolaminados por ALD y la muestra d) PC-X1 obtenida por la técnica de APLD. Los resultados de los ajustes a las mediciones de XRR se resumen en la Tabla 4-2. El modelo y el ajuste en XRR nos proporciona información acerca de los espesores, densidad y rugosidad de cada capa de la película.

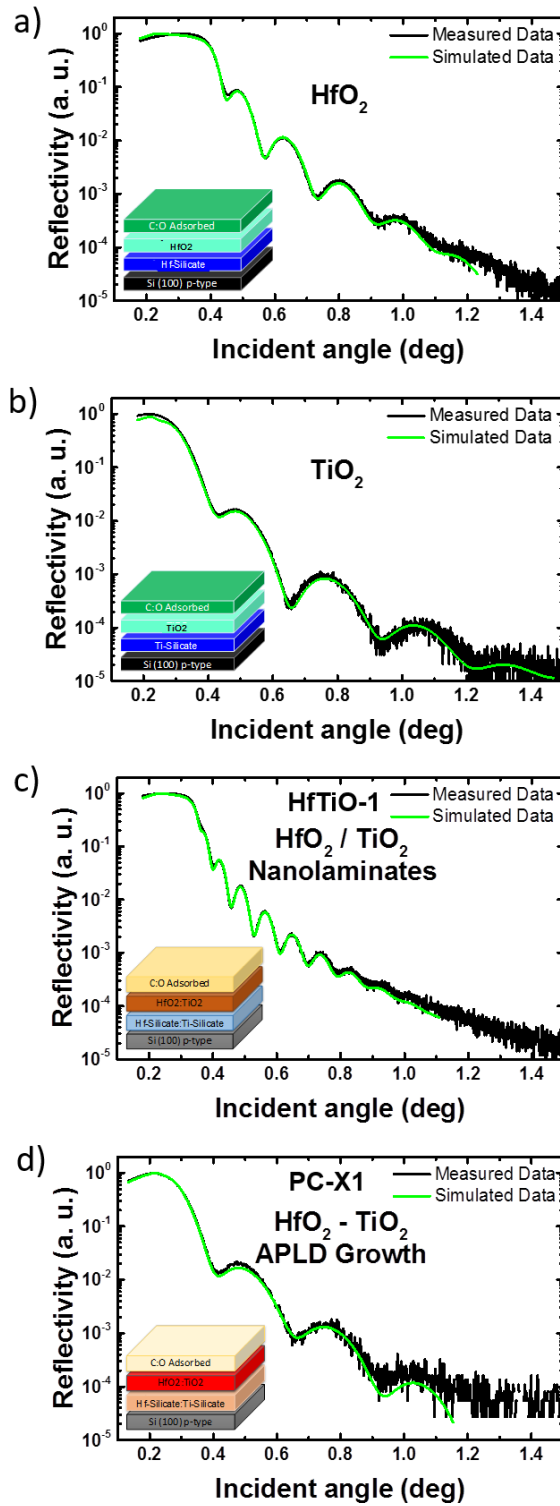


Fig. 4.3 Mediciones XRR de a) HfO<sub>2</sub>, b) TiO<sub>2</sub>, c) HfTiO-1 nanolaminados por ALD y d) PC-X1 obtenida por APLD. La línea negra y la línea verde representa los datos medidos y simulados, respectivamente.

Al inicio del proceso de crecimiento por ALD se forma la interfaz de silicatos (silicatos de hafnio, silicatos de titanio o una mezcla de ambos, según sea el caso) con espesores de 1.91 nm, 1.54 nm y 2.27 nm para las películas HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y HfTiO-1 respectivamente, además 1.58 nm para la muestra PC-X1 crecida en el modo de APLD.

El valor del mejor ajuste ( $\chi^2$ , prueba de Pearson) se muestra en la Tabla 4-2, comparando los resultados del ajuste considerando la capa de silicatos y la ausencia de ésta. Como es de esperarse, la capa de silicatos toma lugar en los inicios del crecimiento por ALD y es necesario considerarse para obtener un mejor ajuste. Estos resultados están en acuerdo con otros informes sobre la formación de silicatos y siliciuros en las etapas iniciales de crecimiento de ALD[49]–[51] debido a los óxidos nativos (SiO<sub>2</sub>) en sustratos de silicio, en nuestro caso Si(100). Las películas de interés (HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> o una combinación de ambos inmediatamente por encima de la interfaz) muestra espesores de 20.28 nm, 14.13 nm y 41.17 nm de HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y HfTiO-1 nanolaminados de ALD y 12.99 nm para la muestra PC-X1 por APLD, respectivamente. Capas superiores (carbono y oxígeno) son adsorbidas por la exposición al medio ambiente una vez que las muestras fueron retiradas de la cámara de reacción.

Las mediciones muestran un fenómeno muy interesante, esto es que la densidad de las películas de HfO<sub>2</sub> (9.64 g/cm<sup>3</sup>) es el doble que de las películas de TiO<sub>2</sub> (4.52 g/cm<sup>3</sup>) y la muestra HfTiO-1 nanolaminados por ALD (6.73 g/cm<sup>3</sup>) se encuentra entre ambos valores. Mientras tanto, el valor

obtenido para la muestra PC-X1 crecida por APLD es menor que éstas ( $4.42 \text{ g/cm}^3$ ). Esto implica que el crecimiento en el modo APLD podría tener vacancias en su estructura derivadas del desorden químico en el bulto, o un cambio en la estequiometría. Esto podría explicarse en términos de la cobertura superficial parcial para cada ciclo de APLD, es decir, por la coexistencia de las dos especies (hafnio y titanio) en la misma capa.

Tabla 4-2 Resultados de ajuste de mediciones de XRR.

Sample	Layer Description	Density (g/cm <sup>3</sup> ) ± 0.5	Thickness (nm) ± 0.5	Roughness (nm) ± 0.025	XRR $\chi^2$		AFM Roughness (nm) ± 0.05
					a	b	
HfO <sub>2</sub>	C:O Adsorbed	2.30	1.95	1.32	4.66	13.00	1.2
	HfO <sub>2</sub>	9.60	20.28	0.78			
	Hf-Silicate	6.75	1.91	1.08			
	Si (100) p-type	2.33	---	1.29			
TiO <sub>2</sub>	C:O Adsorbed	2.31	1.52	1.57	3.70	4.55	1.5
	TiO <sub>2</sub>	4.54	14.13	0.46			
	Ti-Silicate	3.44	1.54	0.67			
	Si (100) p-type	2.33	---	0.80			
HfTiO-1 Nanolaminados	C:O Adsorbed	2.45	1.85	2.09	4.64	6.35	1.9
	HfO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub>	6.37	41.17	0.54			
	Hf-Silicate:Ti-Silcate	4.80	2.27	1.50			
	Si (100) p-type	2.33	---	1.48			
PC-X1 APLD	C:O Adsorbed	2.26	1.24	0.85	5.62	5.34	0.8
	HfO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub>	4.25	12.99	0.77			
	Hf-Silicate:Ti-Silcate	4.04	1.58	0.94			
	Si (100) p-type	2.33	---	0.97			

<sup>a</sup>Considerando la formación de la capa de silicatos al inicio del proceso de crecimiento por ALD.

<sup>b</sup>Sin capa de silicato.

## 4.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS)

### 4.3.1 Película de TiO<sub>2</sub> crecida por ALD

La figura 4.4a muestra el espectro de XPS para la señal Ti2p con cinco niveles de profundidad. Antes de la erosión, se analizó la superficie (marcado como *1. Surface*) y se observa el pico Ti2p en 459.2 eV con un doblete de 5.9 eV. El pico en esta posición fue identificado como Ti<sup>4+</sup> de TiO<sub>2</sub>[52],[53]. La energía de enlace se desvía ligeramente de películas puras reportadas para crecimiento convencional de TiO<sub>2</sub> por ALD, el cual es observado en 458.4 eV[54],[55]. Esto puede ser evidencia de pequeños cambios de estequiometría debido a vacancias de oxígeno. El pico XPS Ti2p3/2 en 457.4 eV se observa con un *splitting* de 6.1 eV. Esta contribución se asocia con Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[53] pero también a Ti<sub>x</sub>O<sub>x</sub> como consecuencia de condiciones no estequiométricas. Después de la erosión con iones de Ar, se analizaron tres niveles de profundidad (marcados como *2, 3 y 4. Bulk*) revelando las características del bulto. Estos tres niveles se ajustaron con dos contribuciones; Ti2p3/2 con un pico en posición de 455.5 eV que corresponde a TiO[56] con un corrimiento de 0.9 eV a valores más bajos de energía de enlace que el TiO<sub>2</sub>. En estos niveles el perfil de XPS no presenta cambios, esto demuestra que se tienen bien controladas las condiciones de crecimiento y solamente se encuentra un ligero cambio en la superficie. Esto puede ser por el contacto de la muestra con el ambiente. La alteración de los espectros de XPS y los estados reducidos aparecen en casi cualquier muestra después del bombardeo con iones de Ar[57],[58]. El espectro de fondo corresponde a la interfaz SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Se utilizó una línea de forma doble Lorentziana para el ajuste, y la posición del



pico 453.9 eV corresponde al  $Ti2p_{3/2}$  asociado al enlaces tipo  $TiSi_2$ [59]. Su formación es evidencia de los óxidos nativos del sustrato y la formación de silicatos o siliciuros en los inicios del crecimiento de ALD[49]–[51].

La figura 4.4b muestra el espectro XPS del O1s en acuerdo a la discusión anterior. Antes de la erosión, y en mayor parte de la película, se detectaron dos contribuciones. Se observó el pico O1s en posición 530.5 eV relacionado con oxígeno enlazado a titanio como  $TiO_2$ [60]. La contribución adicional del pico ensanchado está asociada con  $Ti_2O_3$ [61] en 531.6 eV. Los tres niveles analizados (2, 3 y 4. *Bulk*) revelan las mismas características. El espectro de fondo (5. *Interface*) muestra el límite interfacial. Una señal ancha es asociada con los óxidos nativos[62] en 532.4 eV. Este pico puede ser a la fotoemisión relacionada con fases de  $TiSiO_x$ .

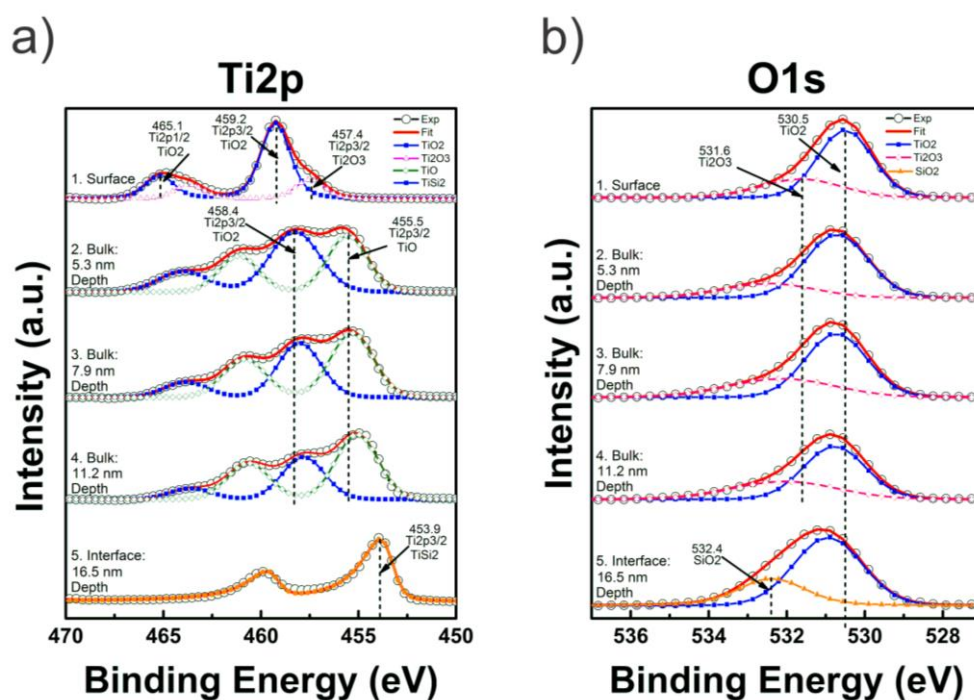


Fig. 4.4 Perfil de profundidad XPS de TiO<sub>2</sub> para a) Ti2p y b) O1s. Se analizaron cinco niveles de profundidad: Superficie (Surface), tres niveles en el bullo (Bulk) y uno cercano a la interfaz SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (Interface).

### 4.3.2 Película de HfO<sub>2</sub> crecida por ALD

Los perfiles XPS de profundidad para Hf4f y O1s se muestran en la figura 4.5. El espectro superior en la figura 4.5a muestra la superficie (1. Surface) en la cual, un doble pico bien definido en las posiciones 19.1 eV y 20.7 eV, corresponden al doblete 4f, Hf4f7/2 y Hf4f5/2, respectivamente, asociados al HfO<sub>2</sub>[63]. Los siguientes tres niveles más profundos se analizaron para determinar las características del bullo (marcados como 2, 3 y 4. Bulk). Estos tres niveles se ajustaron con tres diferentes contribuciones asociadas a HfO<sub>2</sub> y diferentes sub-óxidos de hafnio[64]. Se aprecia un corrimiento de 0.9 eV a bajas energías si se compara con el HfO<sub>2</sub> de la superficie. Esta contribución

está relacionada a una fase muy cercana al  $\text{HfO}_2$  con defectos, tales como vacancias de oxígeno. Emergen dos contribuciones adicionales relacionadas a la deficiencia de oxígeno que conducen a la formación de sub-óxidos de  $\text{HfO}_2$ . En estos niveles el perfil de XPS no presenta cambios, esto demuestra que se tienen bien controladas las condiciones de crecimiento y solamente se encuentra un ligero cambio en la superficie y la interfaz. Cuando la erosión con iones de Ar alcanza la interfaz, aparece una señal en 14.5 eV asociada a enlaces  $\text{HfSiO}_x$ [49],[50] debido a las etapas iniciales del crecimiento por ALD reportado ampliamente.

En la figura 4.5b, el espectro XPS de la superficie antes de la erosión muestra la señal O1s con un pico en 530.9 eV asociado a  $\text{HfO}_2$ [63] y una señal adicional asociada con carbón y oxígeno adsorbido en 532.4 eV debido a la exposición con el ambiente. Las diferentes especies de sub-óxidos de Hf se pueden relacionar al ensanchamiento de la señal O1s. La señal C-O desaparece después de la erosión con Ar y las energías de enlace de la señal O1s permanecen constantes con la erosión, lo que indica que no hay variación química de  $\text{HfO}_2$  a diferente profundidad (marcados como 2, 3 y 4. *Bulk*). Aparentemente, el TDMAHf se disocia favorablemente conduciendo a reacciones completas de ALD y crecimiento bien controlado. Cuando el erosionado alcanza la interfaz  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ , aparece una señal en 534.9 eV asociada a la formación de enlaces Hf-Si-O[65] en las etapas iniciales de ALD.

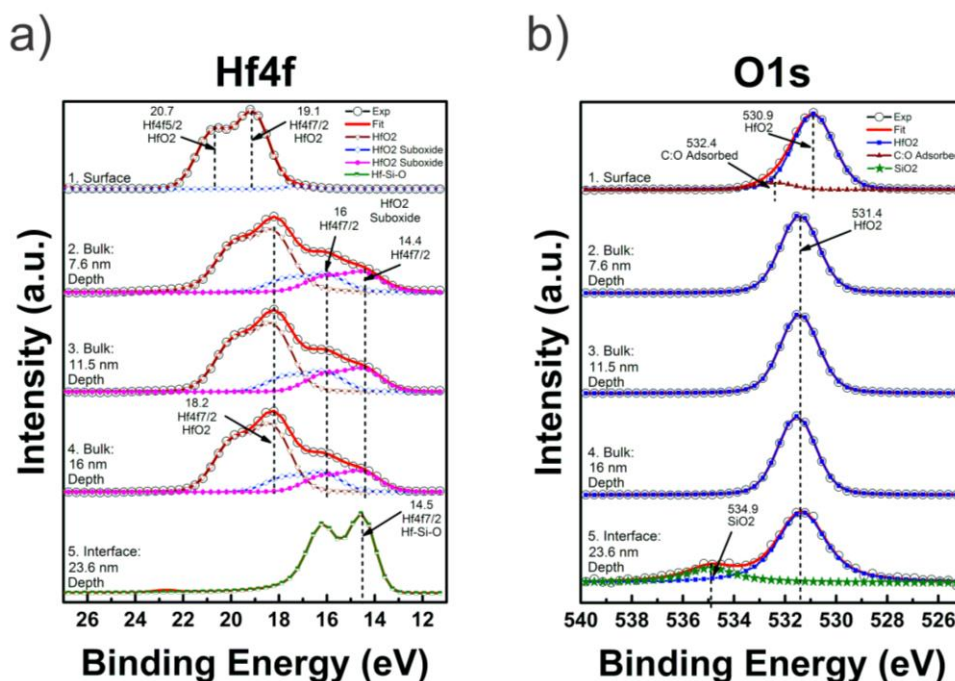


Fig. 4.5 Perfil de profundidad XPS de  $\text{HfO}_2$  para a)  $\text{Hf}4f$  y b)  $\text{O}1s$ . Se analizaron cinco niveles de profundidad: Superficie (Surface), tres niveles en el bulto (Bulk) y uno cercano a la interfaz  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$  (Interface).

#### 4.3.3 Nanolaminados $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$ por ALD (HfTiO-1)

Los perfiles de profundidad de XPS para  $\text{Ti}2p$ ,  $\text{Hf}4f$  y  $\text{O}1s$  de la muestra HfTiO-1 se muestran en la figura 4.6. Antes de la erosión, se ajustaron dos señales para el espectro XPS de la superficie como en la figura 4.6a. Se observa la primera contribución en 458.6 eV y en 464.3 eV que corresponde al doblete de  $\text{Ti}2p$  relacionado con la estequiometría  $\text{TiO}_2$ [66]. Una segunda contribución se encuentra en 457 eV que se relaciona con  $\text{Ti}_y\text{O}_x$ [53] como se discutió previamente para la película pura de  $\text{TiO}_2$ . Los espectros XPS de niveles más profundos en 7.2 nm, 19.7 nm y 31.1 nm de la superficie, presentan cambios sustanciales. Se identificaron dos contribuciones en 453.1 eV y 454.5 eV para  $\text{Ti}$ [67] metálico y  $\text{TiO}$ [68], respectivamente. La naturaleza

química del titanio metálico prevalece en toda la película hasta la interfaz. En la interfaz, a 43.6 nm de la superficie, se forman  $\text{TiSi}_2$ [59] o silicatos de hafnio-titanio debido al efecto de la difusión con el óxido nativo del sustrato de silicio, representado por un pico en la posición de 453.1 eV.

La figura 4.6b muestra los espectros de nivel Hf4f con una señal asociada al enlace Hf-O en 17.5 eV como una superficie bien oxidada con estequiometría  $\text{HfO}_2$ . Los espectros de XPS de los niveles 7.2 nm, 19.7 nm y 31.1 nm son similares a aquellos en la figura 4.5a. Es importante mencionar que el nivel Hf4f presenta un ensanchamiento en los picos si se compara con el espectro de la superficie, como evidencia del desorden químico, efecto del bombardeo de iones de Ar[58]. Dos hombros ensanchados y notables aparecen a más bajas energías de enlace de Hf4f7/2. Estos hombros son probablemente el resultado de deficiencias de oxígeno, así, son atribuidos a sub-óxidos de  $\text{HfO}_2$  dentro de la muestra. Un corrimiento a bajas energías en 13.9 eV como se muestra en el fondo de la figura 4.6b es atribuida a la formación de silicatos de hafnio y siliciuros de hafnio cerca de la interfaz[69], debido a las etapas iniciales del crecimiento por ALD mostrado también en XRR.

La figura 4.6c muestra los espectros del nivel O1s. El pico principal contiene la contribución de dos estados químicos asociados. Esto es, la señal en 530.2 eV está asociada a enlaces metal-oxígeno ( $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ )[60],[63]. Esta señal presenta un corrimiento a bajas energías de enlace de 0.7 eV si se compara con el espectro de la señal O1s de los óxidos puros anteriores como una evidencia directa de la desviación química. Recordemos que, en ésta

muestra, las capas de hafnio y titanio se encuentran separadas por una capa completa de oxígeno, como el esquema de la figura 3.7a. El pico adicional de baja intensidad está asociado a  $Ti_yO_x$ [61] en 531.1 eV el cual presenta un corrimiento a bajas energías de enlace de 0.5 eV comparado con el O1s de la muestra de referencia de  $TiO_2$  como evidencia de la desviación en estequiometría. A 43.6 nm de la superficie, en la interfaz, aparece una señal en 533.5 eV el cual se explica en términos de silicatos interfaciales[65] en las primeras etapas de ALD.

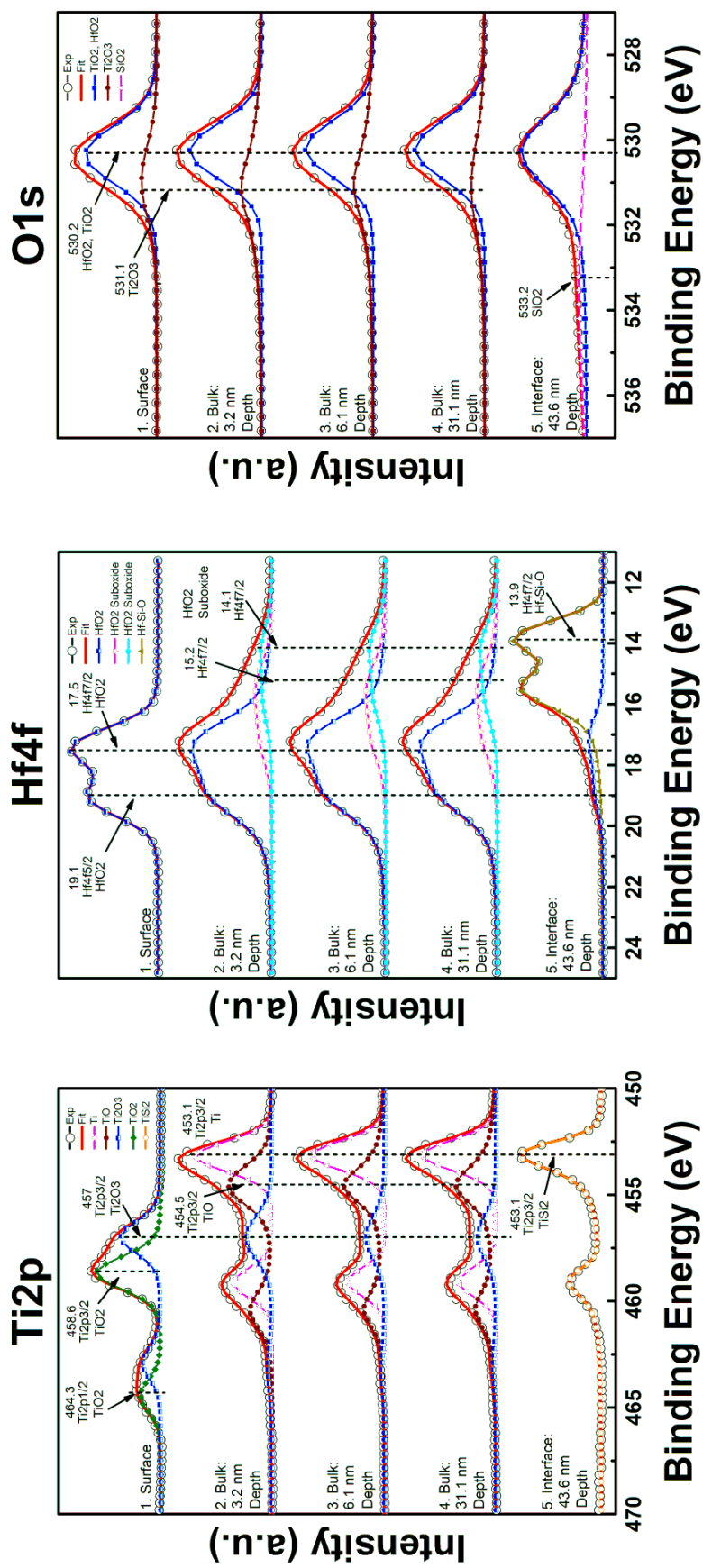


Fig. 4-6 Perfil de profundidad XPS de nanolaminados  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  por ALD ( $\text{HfTiO-1}$ ) para a)  $\text{Ti}2p$ , b)  $\text{Hf}4f$  and c)  $\text{O}1s$ . Se analizaron cinco niveles de profundidad: Superficie (Surface), tres niveles en el bulto (Bulk) y uno cercano a la interfaz  $\text{SiO}_2/(\text{HfO}_2/\text{TiO}_2)$ .

La figura 4.7 muestra el resultado de mediciones ARXPS (análisis no destructivo) para determinar el efecto del bombardeo de iones de Ar en las muestras de nanolaminados por ALD. Las muestras erosionadas claramente muestran el efecto del bombardeo (figura 8) en ensanchamiento y reducción del material (formación de sub-óxidos). No es evidente alguna contribución de Hf-Ti-O en 532.5 eV en las muestras con erosión y tampoco en las mediciones en ARXPS y confirma que no existe formación de enlaces Hf-Ti-O debido al bombardeo. Los espectros de ARXPS no muestran ensanchamiento en la señal y tampoco reducción del material debido al bombardeo.

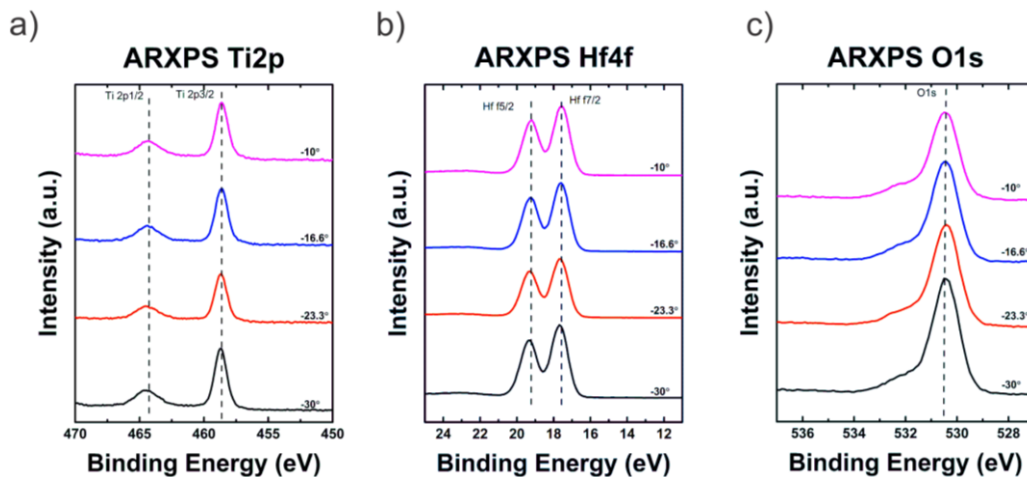


Fig. 4.7 Mediciones de ARXPS para los nanolaminados de  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  por ALD ( $\text{HfTiO-1}$ ) para a)  $\text{Ti}2p$ , b)  $\text{Hf}4f$  y c)  $\text{O}1s$ . El ángulo de medición se varió de  $-10^\circ$  a  $-30^\circ$ .



#### 4.3.4 Películas de HfO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> por APLD (PC-X1)

Los espectros XPS para Ti2p, Hf4f y O1s se muestran en la figura 4.8 a diferentes niveles de profundidad para la muestra PC-X1 crecida por el método de crecimiento APLD. En la figura 4.8a, se muestra el nivel Ti2p. Previo a la erosión, se analiza la superficie donde se encuentran dos señales con sus respectivos dobletes. La señal de Ti2p<sub>3/2</sub> con posición en 459.2 eV y su doblete Ti2p<sub>1/2</sub> en 464.9 eV corresponde a Ti<sup>4+</sup> de TiO<sub>2</sub>[52],[53]. Esta señal presenta un corrimiento de 0.5 eV hacia altas energías de enlace con respecto a la muestra de nanolaminados (HfTiO-1) del crecimiento convencional de ALD. Otra contribución en 457.5 eV corresponde a Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[53] como se muestra indicado, o de una fase Ti<sub>y</sub>O<sub>x</sub> con un corrimiento de 0.5 eV con respecto a la muestra de nanolaminados por ALD (HfTiO-1).

En el modo APLD, la secuencia de crecimiento es O-Hf-Ti-O (figura 3.6). Se propone que las especies de hafnio y titanio coexistan en la misma capa, a su vez, éstas capas están separadas por una capa completa de oxígeno como en la figura 3.7b. Después de la erosión, se analizaron tres niveles en el bulto (marcados como 2, 3 y 4. *Bulk*) para revelar sus características y diferencias claras cuando se comparan con los nanolaminados obtenidos por el método convencional de ALD (muestra HfTiO-1). Contrario a la discusión previa, se observaron diferencias químicas que sobresalen a través del bulto en cada especie atómica. El perfil de XPS del nivel 1 (figura 4.8a) muestra dos contribuciones, una para el TiO<sub>2</sub>[52] y otra asociada a una fase TiO<sub>x</sub>[53]. Después del ajuste, la posición de los picos fue asignada como se indica en el perfil XPS. Los perfiles XPS en los niveles 2 y 3 muestran que el TiO<sub>2</sub>

tiene una menor contribución. En niveles más profundo, la contribución del titanio metálico comienza a dominar. No se descartan contribuciones de fases ternarias como  $\text{HfTiO}_x$ . Cerca de la interfaz en el nivel 4, se observan cuatro contribuciones en 453.9 eV, 454.9 eV, 456.7 eV y 458.5 eV que corresponden a  $\text{Ti}2p_{3/2}$  asociados a  $\text{TiSi}_2$ [59],  $\text{TiO}$ [68],  $\text{TiO}_x$ [70] y  $\text{TiO}_2$ [66], respectivamente. El espectro de fondo, en el nivel 5, corresponde a la formación de silicatos y siliciuros de titanio y hafnio[49]–[51]. La no uniformidad en los perfiles de XPS a diferentes niveles de profundidad revelan desviaciones estequiométricas que promueven la síntesis de nuevas fases basadas en hafnio y titanio usando el método de APLD.

En la figura 4.8b para el nivel 1 en la región del espectro  $\text{Hf}4f$  sin erosión, muestra la superficie con dos contribuciones; un pico en 22.8 eV que corresponde al  $\text{O}2s$  asociado al espectro de  $\text{TiO}_2$  y se encuentra con un corrimiento de 0.3 eV hacia mayor energía con respecto de la muestra de referencia  $\text{TiO}_2$  por lo cual no se descartan enlaces  $\text{Hf-Ti-O}$  (figura 4.10) que no es observada en los nanolaminados por ALD ( $\text{HfTiO-1}$ , figura 4.6b y 4.7b). El pico adicional secundario en 18.3 eV está relacionado a  $\text{HfO}_2$ [65]. La única diferencia entre los espectros es el ambiente químico, esto es, la existencia de átomos de hafnio. Después de la erosión, se conserva esta condición química hasta los niveles 2 y 3 en donde el pico ensanchado revela el desorden químico explicado en términos de enlaces  $\text{Hf-Ti-O}$ . En el nivel 4, aparecen cuatro señales como resultado de diferentes especies de Hf.  $\text{Hf}4f_{7/2}$  y  $\text{Hf}4f_{5/2}$  con picos en posiciones en 18.3 eV y 20.1 eV, respectivamente, se definen

como  $\text{HfO}_2$ [65]. Sub-óxidos de hafnio se observan en 17.2 eV y además aparece la contribución en 25.5 eV debido a la proximidad con la interfaz de silicio[71]. En el nivel 5, el pico en 14.6 eV está relacionado a la fotoemisión del  $\text{Hf}4f_{7/2}$  asociado con  $\text{HfSiO}_x$ [69].

La figura 4.8c muestra la señal  $\text{O}1s$  de XPS con dos contribuciones. De la superficie a través de la película hasta el nivel 5, la contribución principal corresponde a dos estados químicos que son  $\text{HfO}_2$ [63] y  $\text{TiO}_2$ [60] en 530.7 eV. El cual se corre a mayor energía de enlace hasta 531.4 eV cuando la muestra se erosiona cerca de la interfaz con el substrato de silicio. Este efecto no es claramente observado en las mediciones de ARXPS en la figura 4.9. La señal en 532.5 eV se asocia con enlaces  $\text{Hf-Ti-O}$ [72]. Estos resultados demuestran que se pueden conseguir aleaciones por APLD en el que dos especies pueden coexistir en la misma capa atómica. El pico en 533.2 eV se encuentra cerca de la interfaz del substrato los óxidos nativos  $\text{SiO}_2$ [73] el cual es responsable de los silicatos y siliciuros en las primeras etapas del crecimiento por ALD.

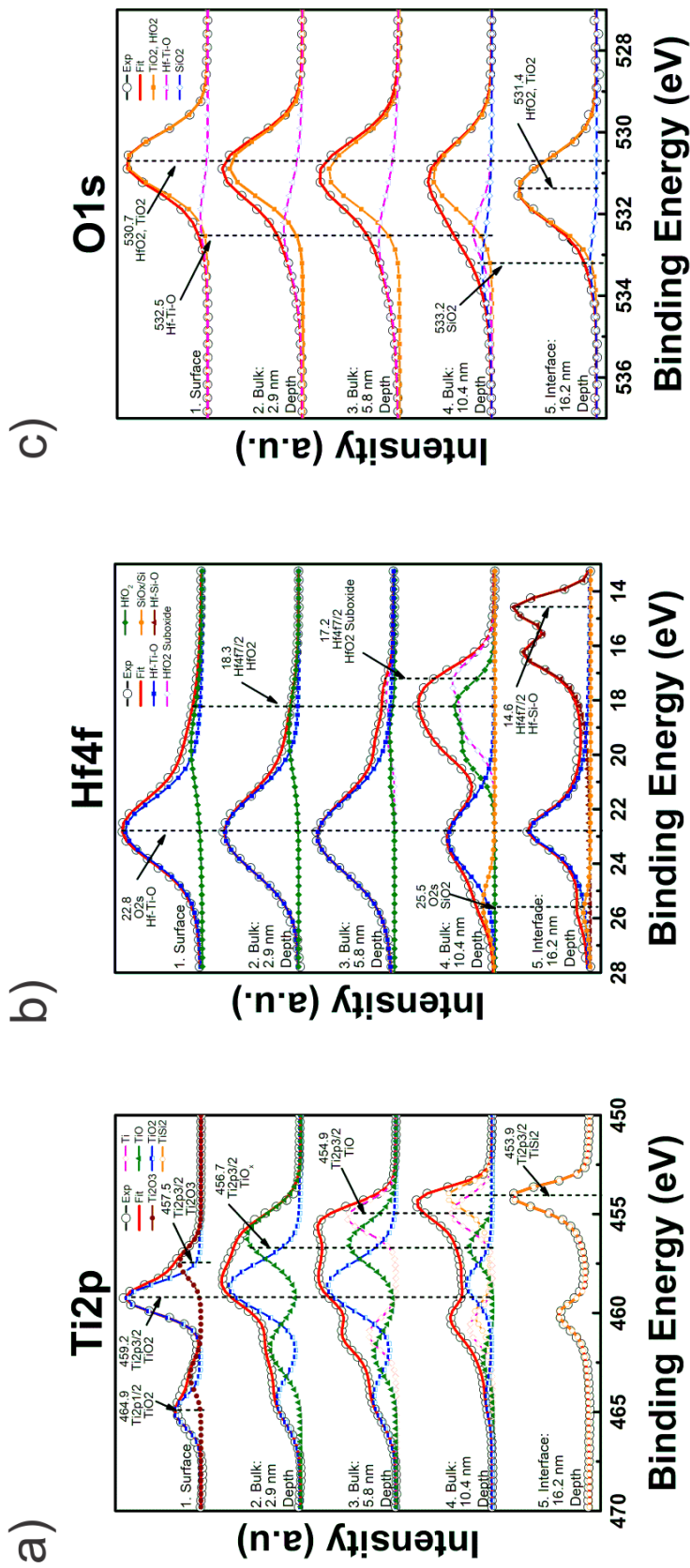


Fig. 4.8 Perfil de profundidad XPS de PC-X1 crecimiento por APLD para a) Ti2p, b) Hf4f and c) O1s. Se analizaron cinco niveles de profundidad: Superficie (Surface), tres niveles en el bulto (Bulk) y uno cercano a la interfaz SiO<sub>2</sub>/(HfO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>).

La figura 4.9 muestra las mediciones de ARXPS para la muestra PC-X1 crecida por APLD. La figura 4.9a muestra la señal Ti2p donde no se observa daño por el bombardeo con iones de Ar como en la figura 4.8a. Sin embargo, es posible observar la contribución de TiO<sub>2</sub> en ambos espectros. En la figura 4.9b la contribución de Hf-Ti-O se observa solamente para el crecimiento por APLD y no es observada para los nanolaminados por ALD (HfTiO-1) lo que indica que esta aleación se forma cuando los átomos de hafnio y titanio coexisten en la misma capa. En la figura 4.9c muestra la contribución de la aleación Hf-Ti-O en 532.5 eV la cual solamente se observa cuando se crece por APLD y no ALD. Además, V. Atuchin et al.[74] reportaron una señal O1s en 530.6 eV asociada al compuesto HfTiO<sub>4</sub>, en nuestro crecimiento por APLD, la principal contribución en O1s se encuentra en 530.7 eV, este corrimiento se localiza entre la señal O1s asociada al HfO<sub>2</sub> y al TiO<sub>2</sub> de las muestras de referencia.

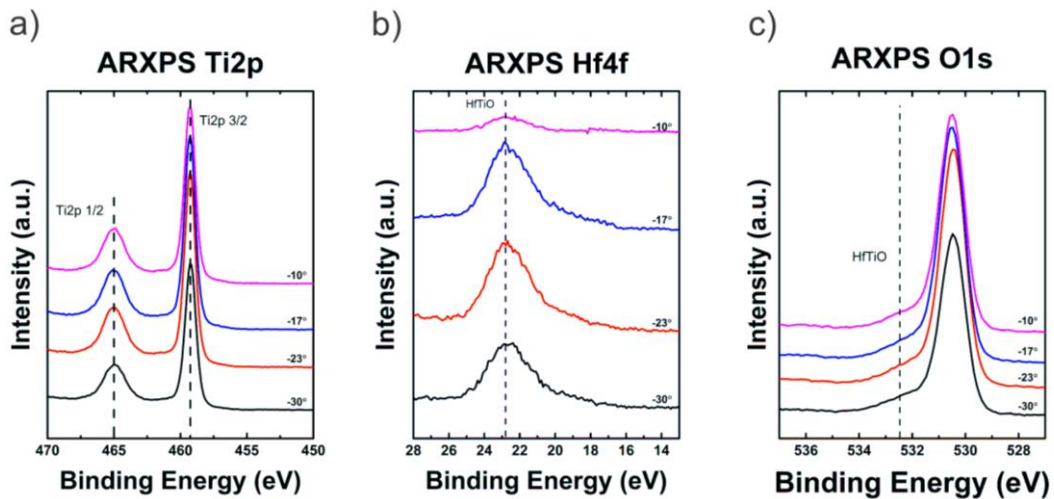


Fig. 4.9 Mediciones de ARXPS para la muestra de HfO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> por APLD (PC-1) para a) Ti2p, b) Hf4f y c) O1s. El ángulo de medición se varió de -10° a -30°.

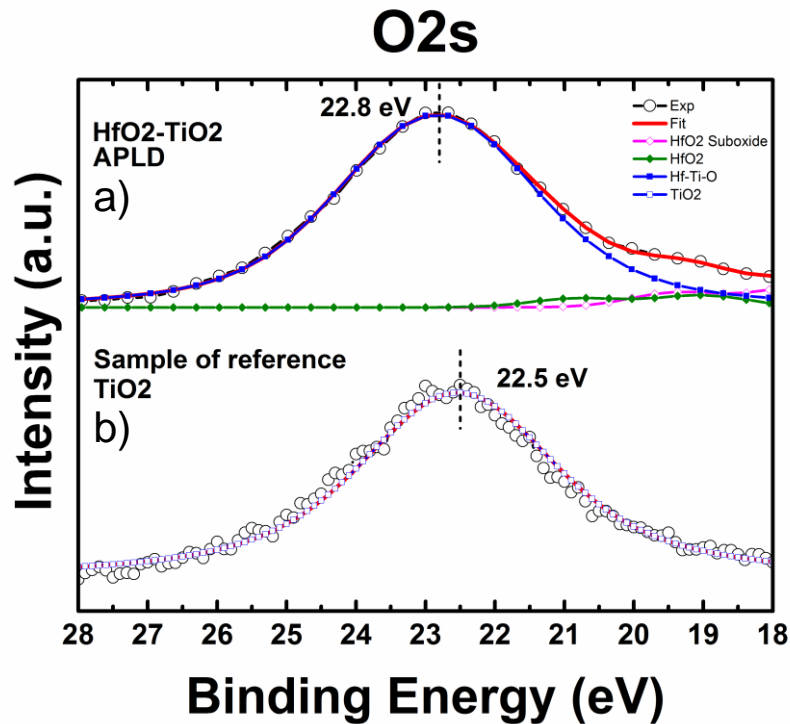


Fig. 4.10 Perfil de profundidad XPS para el crecimiento por a) APLD y la muestra de referencia b) TiO<sub>2</sub>.

#### 4.4 Elipsometría

En esta sección se presenta un análisis de los resultados de las mediciones de elipsometría. Como se ha mencionado, el objetivo principal es poder desarrollar una técnica de crecimiento en la cual podamos tener aleaciones en la misma capa atómica (APLD). Es evidente que la constante dieléctrica estática aumenta cuando se crecen en modo APLD, es decir, cuando existe hafnio y titanio en la misma capa atómica, y esto no ocurre cuando se crecen los nanolaminados por ALD (HfTiO-1).

En la figura 4.11 se muestran las mediciones de elipsometría para las muestras de a)  $\text{HfO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2$ , c)  $\text{HfTiO-1}$  nanolaminados por ALD y la muestra d) PC-X1 obtenida por la técnica de APLD. La parte real  $\epsilon_r$  y la parte imaginaria  $\epsilon_i$  de la función dieléctrica se obtienen a partir de la medición de  $\Psi$  y  $\Delta$  en todo el rango espectral.

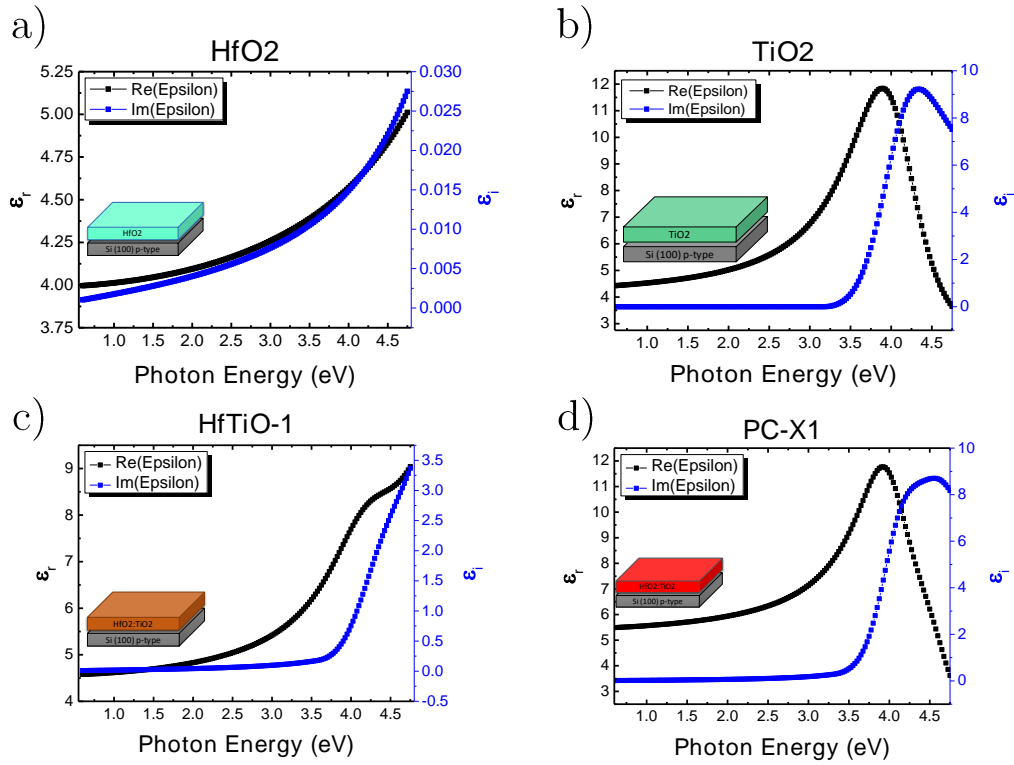


Fig. 4.11 Función dieléctrica. A)  $\text{HfO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2$ , c) nanolaminados  $\text{HfTiO-1}$  y d) crecimiento por APLD

Para la función dieléctrica del  $\text{HfO}_2$  se utilizó el modelo del oscilador clásico que se presenta en la siguiente ecuación:

$$\epsilon = \underbrace{\epsilon_\infty}_{\text{Alta frecuencia}} + \underbrace{\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega}}_{\text{Oscilador simple}} + \underbrace{\frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_D\omega}}_{\text{Modelo de Drude}} + \underbrace{\sum_{j=1}^2 \frac{f_j \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\tau_j\omega}}_{\text{Oscilador doble}} \quad (4.4)$$

Donde:

$\varepsilon_\infty$  = constante dieléctrica en altas frecuencias

$\varepsilon_s$  = constante dieléctrica estática

$\omega_t$  = energía de transición del proceso de absorción (eV)

$\Gamma_0$  = parámetro de amortiguamiento (eV)

$\omega$  = es la energía del haz (eV)

donde solamente tomamos en cuenta los dos primeros términos, la constante dieléctrica en altas frecuencias y el oscilador simple que describe un electrón unido al núcleo del átomo por un *resorte* con una fuerza de restauración. El modelo de Drude se usa principalmente en metales y el oscilador doble se aplica en los casos donde los materiales tienen varias bandas de absorción como en los polímeros orgánicos[39], [43].

Para el caso de TiO<sub>2</sub> se utiliza el modelo de *new amorphous* derivada por Horiba Jobin Yvon[43] el cual se basa en la parametrización introducida por Forouhi & Bloomer[75], [76] que puede considerarse como un oscilador simple por encima de una cierta energía de *band gap* y por debajo del cual no hay absorción y cuyas ecuaciones para el índice de refracción (4.5) y el coeficiente de extinción (4.6) son las siguientes:

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j) + \Gamma_j^2} \quad (4.5)$$



$$k \omega = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j) + \Gamma_j^2} & \omega > \omega_g \\ 0 & \omega < \omega_g \end{cases} \quad (4.6)$$

donde:

$$B = \frac{f_j}{\Gamma_j} [\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2] \quad (4.7)$$

$$C = 2f_j \cdot \Gamma_j(\omega_j - \omega_g) \quad (4.8)$$

donde:

$n_\infty$  = índice de refracción (baja energía)

$\omega_g$  = energía de band gap

$f_j$  = la fuerza del oscilador

$\omega_j$  = energía de máxima absorción

$\Gamma_j$  = factor de ensanchamiento

A partir del índice de refracción y del coeficiente de extinción se puede calcular la parte real (4.9) e imaginaria (4.10) de la función dieléctrica como sigue:

$$\varepsilon_r = n^2 + k^2 \quad (4.9)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (4.10)$$

donde  $n$  y  $k$  están en función de la longitud de onda de excitación.

Los resultados del ajuste se muestran a continuación en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3 Compilación de los resultados de los ajustes usando el oscilador clásico y el Tau-Lorentz para el  $\text{HfO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$ , respectivamente.

Muestra	Oscilador clásico				New Amorphous					t	t
	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_s$	$\omega_t$ (eV)	$\Gamma_0$ (eV)	$n_\infty$	$\omega_g$ (eV)	$f_j$ (eV)	$\omega_j$ (eV)	$\Gamma_j$ (eV)	(nm) SE $\pm 0.15$	(nm) XRR $\pm 0.5$
$\text{HfO}_2$	2.77	3.98	7.01	0.07	1.98	5.61				27.82	24.14
$\text{TiO}_2$		4.42			1.96	3.16	0.56	4.05	0.65	22.29	17.19
HfTiO-1	1.83	4.57	5.47	0.35	2.58	3.58	0.59	4.15	0.62	49.00	45.29
PC-X1	2.57	5.28	4.64	0.63	2.26	3.31	0.39	4.02	0.46	16.38	15.81

$\epsilon_\infty$  = constante dieléctrica en altas frecuencias

$\epsilon_s$  = constante dieléctrica estática

$\omega_t$  = energía de transición del proceso de absorción (eV)

$\Gamma_0$  = constante de amortiguamiento (eV)

$\omega$  = es la energía del haz (eV)

$n_\infty$  = índice de refracción de longitud de onda larga (baja energía)

$\omega_g$  = energía de *band gap*

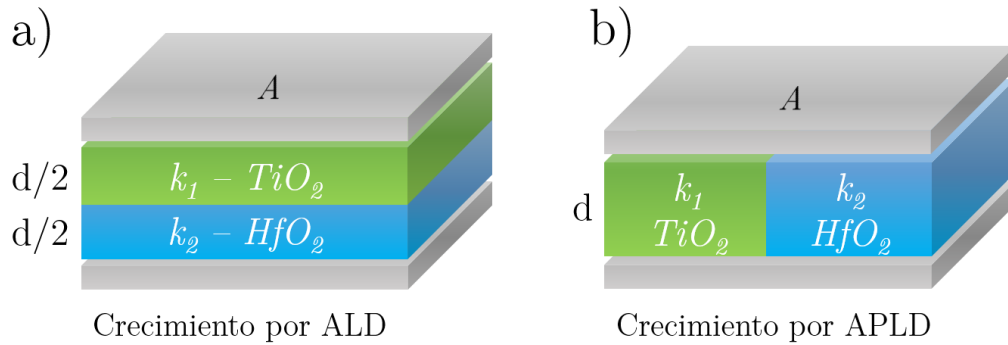
$f_j$  = la fuerza del oscilador (amplitud)

$\omega_j$  = energía de máxima absorción

$\Gamma_j$  = factor de ensanchamiento

La constante dieléctrica estática  $\epsilon_s = 3.98 \pm 0.1$  de la muestra de control de  $\text{HfO}_2$  está en buen acuerdo a la obtenida por Yong Jai Cho *et al.* en [77]  $\epsilon_s \approx 4.1$ . Por otra parte la constante dieléctrica estática  $\epsilon_s = 4.42 \pm 0.2$  para la muestra de control de  $\text{TiO}_2$  se encuentra muy cercana al valor de  $\epsilon_s = 4.84$  a  $7.29$ , esta depende en gran medida de la composición de la fase teniendo las películas amorfas el valor más bajo y la fase anatasa y rutilo los valores más altos[78], y de acuerdo a estos datos, nuestras películas son amorfas. Ahora bien, con el crecimiento convencional de ALD para la estructura de nanolaminados (HfTiO-1) se encuentra un aumento en la constante dieléctrica estática  $\epsilon_s = 4.57 \pm 0.6$ . Por su parte, cuando la película

del mismo material  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en el modo de APLD, la constante dieléctrica estática consigue un aumento  $\epsilon_s = 5.28 \pm 0.2$ , esto es un aumento del 32.66 % con respecto al valor obtenido con la muestra de control de  $\text{HfO}_2$  y un 19.45 % más que la muestra de  $\text{TiO}_2$ . Este cambio en la constante dieléctrica estática podría deberse al cambio de estequiometría y por el arreglo atómico en cada capa. En la figura 4.12 se muestra esquemáticamente el arreglo de un capacitor de placas paralelas con dieléctricos en serie (figura 4.12a) para el crecimiento convencional en ALD de la muestra  $\text{HfTiO-1}$ , y el arreglo de un capacitor de placas paralelas con dieléctricos en paralelo (figura 4.12b) para el crecimiento APLD de la muestra PC-X1.



*Fig. 4.12 Esquema de capacitor de placas paralelas. a) Dieléctricos en serie para el crecimiento convencional por ALD y b) dieléctricos en paralelo para el crecimiento por APLD.*

En el caso más simple para los dieléctricos en serie tenemos que:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (4.11)$$

donde:

$$C_1 = k_1 \varepsilon_0 \frac{A}{d/2} \quad (4.12a)$$

$$C_2 = k_2 \varepsilon_0 \frac{A}{d/2} \quad (4.12b)$$

Donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes dieléctricas de dos distintos materiales,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m),  $A$  es el área del capacitor de placas paralelas y  $d$  es el espesor del dieléctrico.

Entonces:

$$C = \frac{2k_1 k_2 \varepsilon_0 A}{k_1 + k_2 d} \quad (4.13)$$

Esto significa que la capacitancia total en un arreglo de capacitores en serie resultará en una disminución de la capacitancia y por lo tanto de una baja constante dieléctrica, lo cual es el caso de los nanolaminados por ALD en la muestra HfTiO-1 con una constante dieléctrica estática de  $\varepsilon_s = 4.57 \pm 0.1$ .

Por otro lado, cuando nos encontramos con el caso de dieléctricos en paralelo como en la figura 4.12b, tenemos que la capacitancia total es:

$$C = C_1 + C_2 \quad (4.13)$$

donde:

$$C_1 = k_1 \varepsilon_0 \frac{A/2}{d} \quad (4.14a)$$

$$C_2 = k_2 \varepsilon_0 \frac{A/2}{d} \quad (4.14b)$$

y por lo tanto:

$$C = \frac{1}{2} k_1 + k_2 \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (4.15)$$

Esto significa que la capacitancia total en un arreglo de capacitores en paralelo resultará en un aumento de la capacitancia y por lo tanto de una alta constante dieléctrica, como es el caso de la muestra PC-X1 crecida por APLD con una constante dieléctrica estática de  $\varepsilon_s = 5.28 \pm 0.2$ .

De la figura 4.11 vemos que no son dieléctricos perfectos, estos presentan pérdidas pues la parte imaginaria de la función dieléctrica tendría que ser cero en todo el rango espectral. El HfO<sub>2</sub> es la película que tiene menos pérdidas y en nuestra medición no alcanzamos a ver el *band gap*. Este se ha reportado con un *band gap* de  $\omega_g = 5.1 - 6.3$  eV, aunque la estructura cristalina de las muestras es raramente indicado[79]. Por el contrario, el TiO<sub>2</sub> presenta mayores pérdidas con un *band gap* de  $\omega_g = 3.16$  eV que difiere un poco con lo reportado con otros autores (3.2 - 3.4 eV)[80]. Para las muestras de HfTiO-1 y PC-X1 tenemos un corrimiento respecto a la posición de referencia del TiO<sub>2</sub> de  $\omega_g = 3.58$  eV y  $\omega_g = 3.31$  eV, respectivamente. La combinación de HfO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en HfTiO-1 y PC-X1 presenta mayores pérdidas que el HfO<sub>2</sub>, esto posiblemente por la carga libre del TiO<sub>2</sub>. En la figura 4.13 y 4.14 se muestran el cambio de *band gap* y constante dieléctrica estática en relación al modo de crecimiento, respectivamente. Con el método de crecimiento por ALPD podemos sintonizar el *band gap* en un rango amplio de

valores, así también podemos tener una mejora en la constante dieléctrica estática lo que abre la puerta al estudio de diferentes aleaciones en monocapa de dos, tres o incluso más elementos en la misma capa de átomos.

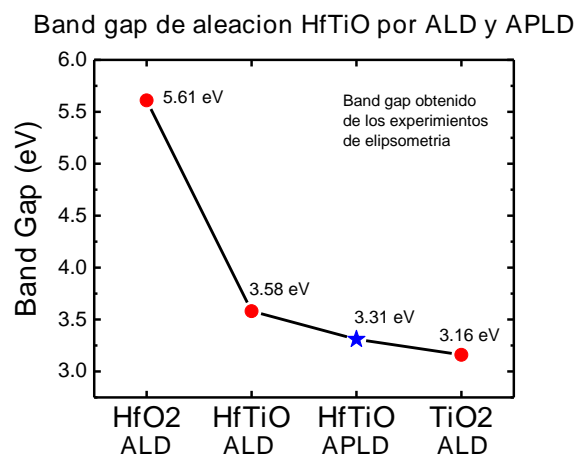


Fig. 4.13 Band gap de HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, nanolaminados por ALD y aleaciones por APLD.

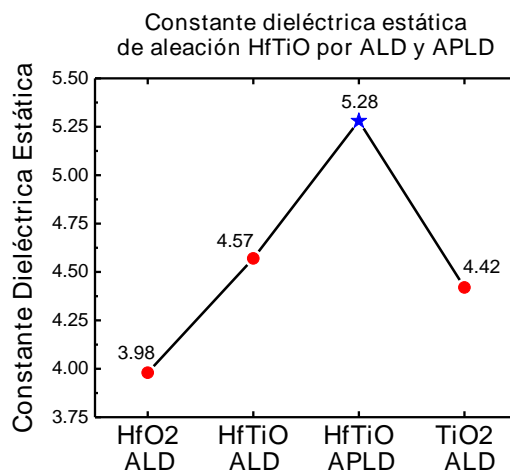


Fig. 4.14 Constante dieléctrica estática de HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, nanolaminados por ALD y aleaciones por APLD.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

## 5 Conclusiones

Se desarrolló un nuevo método de crecimiento llamado depósito parcial de capas atómicas (APLD, *Atomic Partial Layer Deposition*), basado en pulsos cortos de precursores para depositar dos o más especies sobre la misma superficie, es decir, cobertura parcial superficial. Esto ocurre cuando la dosis del precursor es el adecuado para no cubrir todos los sitios disponibles en la superficie. Se demuestra que el método funciona con los resultados de la medición de KPFM (*Kelvin Probe Force Microscopy*) donde el contraste en la superficie indica un diferente potencial debido a las dos especies en la misma superficie. Además, las mediciones de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) revelan que se encuentran señales bien definidas para  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  y también una contribución adicional asignada a  $\text{Hf-Ti-O}$ .

Se compararon crecimiento de nanolaminados por ALD ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfTiO-1}$ ) con películas crecidas por la técnica desarrollada APLD (PC-X1) que se basa en la cobertura superficial parcial. El crecimiento por APLD muestra ser una buena opción para crear aleaciones en monocapa con un método bien controlado capa por capa. En las películas nanolaminadas por ALD, aún cuando se crecieron capas alternadas de O-Hf-O-Ti, se observan señales bien definidas en espectros XPS asociadas con el Hf4f y el Ti2p correspondientes al  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  respectivamente, y la uniformidad es preservada para un crecimiento homogéneo.



Los resultados de espectroscopía XPS muestran que en el modo de crecimiento APLD, el  $\text{HfO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  coexisten en la misma capa como una aleación Hf-Ti-O. Esto se muestra claro cuando se comparan los espectros XPS en la misma región, una diferencia en la forma de línea surge del modo de crecimiento. Comparando los nanolaminados de ALD y las muestras crecidas por el modo APLD con las muestras de control  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , observamos una clara diferencia en el número de líneas usadas para el proceso de ajuste y además surge un corrimiento en los espectros debido al efecto de las especies mezcladas. Además, las mediciones de KPFM presentan diferencias en contraste del potencial de superficie en la muestra de APLD PC-X1 con respecto a las otras muestras, debido a la coexistencia de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y aleaciones Hf-Ti-O en la misma superficie. Los resultados previos se confirman con las mediciones de ARXPS de diferentes muestras.

Las mediciones de XRR indican baja densidad de las muestras crecidas por APLD (PC-X1) con respecto a los nanolaminados crecidos por ALD (HfTiO-1) y las muestras de control  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Esto puede ser debido a los cambios en estequiometría y el desorden químico. Los análisis de AFM de  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y nanolaminados HfTiO-1 muestran una clara diferencia granular en la topografía superficial con respecto a las muestras de APLD (PC-X1).

Con elipsometría encontramos que se puede sintonizar el *band gap* por el método de APLD donde además se observó un claro aumento en la constante dieléctrica estática. Esto demuestra que la técnica de APLD abre

una puerta para crear aleaciones en monocapa de dos, tres o más especies en la misma capa de átomos, lo que impulsaría el desarrollo e investigación de nuevos materiales con propiedades distintas a las aleaciones ya existentes hasta el día de hoy, y que no han sido posibles con las técnicas de crecimiento actuales.

# CAPÍTULO 6

## BIBLIOGRAFÍA

## 6 Bibliografía

- [1] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, 1st ed. Academic Press Inc, 1963.
- [2] W. Pfeiler, *Alloy Physics, A Comprehensive Reference*, 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2008.
- [3] T. O. Wehling, A. M. Black-Schaffer, and A. V. Balatsky, “Dirac materials,” *Adv. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 1–77, 2014.
- [4] D. M. Dobkin and M. K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition*, 1st ed. Springer Science+Business Media, B.V., 2003.
- [5] M. B. Small and R. Ghez, “Growth and dissolution kinetics of III-V heterostructures formed by LPE,” *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 8, p. 5322, 1979.
- [6] K. Wasa, I. Kanno, and H. Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials and MEMS*, 2nd ed. Elsevier Inc, 2012.
- [7] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*, 2nd ed. Springer, 2012.
- [8] P. Capper and M. G. Mauk, *Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*, 1st ed. Wiley, 2007.
- [9] E. López-Luna, P. Díaz-Arencibia, and I. Hernández-Calderón, “Tuning of the alloy composition of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  quantum wells by submonolayer pulsed beam epitaxy (SPBE),” *Phys. Status Solidi*, vol. 1, no. 4, pp. 819–822, 2004.
- [10] M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass*

*Production*, First. Elsevier Science Publishing Co Inc, 2012.

- [11] J. W. Elam and S. M. George, "Growth of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloy Films Using Atomic Layer Deposition Techniques," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 19, pp. 1020–1028, 2003.
- [12] J. W. Elam, D. Routkevitch, and S. M. George, "Properties of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloy Films Grown Using Atomic Layer Deposition Techniques," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 6, pp. G339–G347, 2003.
- [13] S. T. Christensen and J. W. Elam, "Atomic Layer Deposition of Ir - Pt Alloy Films," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 2517–2525, 2010.
- [14] J. Lu, K.-B. Low, Y. Lei, J. a Libera, A. Nicholls, P. C. Stair, and J. W. Elam, "Toward atomically-precise synthesis of supported bimetallic nanoparticles using atomic layer deposition.," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 3264, 2014.
- [15] H. Shimizu, K. Sakoda, and Y. Shimogaki, "CVD and ALD of Cobalt-tungsten alloy film as a novel Copper diffusion barrier," in *2011 IEEE International Interconnect Technology Conference*, 2011, pp. 1–3.
- [16] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications," *Mater. Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, 2014.
- [17] M. Ritala and M. Leskelä, "Atomic layer epitaxy - a valuable tool for nanotechnology?," *Nanotechnology*, vol. 10, no. 1, pp. 19–24, 1999.
- [18] S.M. George, "Atomic Layer Deposition: An Overview," *Chem. Rev.*,

- vol. 110, p. 111, 2010.
- [19] T. Suntola, "Atomic layer epitaxy," *Mater. Sci. Reports*, vol. 4, no. 5, pp. 261–312, 1989.
- [20] O. Sneh, R. B. Clark-Phelps, A. R. Londergan, J. Winkler, and T. E. Seidel, "Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing," *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1–2, pp. 248–261, 2002.
- [21] C. S. Hwang, "Atomic Layer Deposition for Semiconductors," 1st ed., C. S. Hwang, Ed. New York: Springer Publishing Company, Incorporated ©2013, 2014, p. 15.
- [22] L. ICKnowledge, "Technology Backgrounder: Atomic Layer Deposition," *ICKnowledge.com*, 2004. [Online]. Available: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Technology+Backgrounder++Atomic+Layer+Deposition#0>.
- [23] P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*, First. New York: Oxford University Press Inc., New York, 2010.
- [24] Galloway Group, "Atomic Force Microscopy: A Guide to Understanding and Using the AFM." Galloway Group, pp. 1–18, 2004.
- [25] F. Moreno-Herrero and J. Gomez-Herrero, "AFM: Basic Concepts," in *Atomic Force Microscopy in Liquid: Biological Applications*, First Edit., A. M. Baro and R. G. Reifenberger, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2012, pp. 3–5.
- [26] M. Misran, "Atomic Force Microscopy," 2004. [Online]. Available: <http://www.geocities.ws/misnimisran/AFM07lec.pdf>.

- [27] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, First Edit. Mineola, N. Y.: Reading, Mass., Addison-Wesley Pub. Co. [1969], 1969.
- [28] C. Suryanarayana and M. Grant Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. New York: Plenum Press, ©1998., 1998.
- [29] NDT Resource Center, “X-RAY GENERATORS.” [Online]. Available: <https://www.nde-ed.org/EducationResources/HighSchool/Radiography/xraygenerators.htm>. [Accessed: 19-Sep-2016].
- [30] M. Yasaka, “X-ray thin-film measurement techniques,” *V. X-ray reflectivity Meas. Rigaku J.*, vol. 26, no. 2, pp. 1–9, 2010.
- [31] J. Daillant and A. Gibaud, *X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*. Springer Publishing Company, Incorporated, 1999.
- [32] “X-ray-reflectometry (XRR).” [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=557903b25f7f71fc7c8b4568&assetKey=AS%253A273794281738240%25401442289052593>. [Accessed: 20-Sep-2016].
- [33] S. Hofmann, “*Auger- and X-Rays Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*.” Springer Publishing Company, Incorporated ©2013, 2013.
- [34] Thermo Scientific XPS, “What is X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)?,” 2013. [Online]. Available: <http://xpssimplified.com/whatisxps.php>. [Accessed: 20-Sep-2016].
- [35] J. A. Woollam, “What is Ellipsometry?,” 2016. [Online]. Available: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/what-is->

- ellipsometry. [Accessed: 11-Oct-2016].
- [36] H. Scientific, “Spectroscopic Ellipsometry with Very High Accuracy and Repeatability Based on Phase Modulation Technology from Horiba Scientific,” 2007. [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3755>. [Accessed: 11-Oct-2016].
- [37] R. Benferhat, “Part 2: Basic Principles of Spectroscopic Ellipsometry and Photo-Elastic Modulator,” 2016. [Online]. Available: [http://www.horiba.com/uploads/media/RE05-03\\_2-016-600.pdf](http://www.horiba.com/uploads/media/RE05-03_2-016-600.pdf). [Accessed: 11-Nov-2016].
- [38] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*. New York: William Andrew Publishing, 2005.
- [39] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. 2007.
- [40] Cambridge NanoTech Inc., “Savannah 100 & 200 Atomic Layer Deposition.” Cambridge NanoTech Inc., Cambridge, MA, USA, p. 42, 2007.
- [41] E. López Luna, “Pozos cuánticos de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se con composición sintonizable por epitaxia de submonocapas atómicas por haces pulsados.” CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL I.P.N., 2004.
- [42] “AANALYZER is a software for XPS peak fitting, a free version of the program is available online at <http://www.qro.cinvestav.mx/~aanalyzer>.” .
- [43] HORIBA, “Spectroscopic Ellipsometry. User Guide.” HORIBA Jobin



- Yvon, p. 294, 2008.
- [44] NT-MDT, “Scanning Probe Microscope.” NT-MDT, Moscow, Russia, p. 246, 2011.
- [45] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, “Kelvin probe force microscopy and its application,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, 2011.
- [46] S. V. Kalinin and G. Alexei, *Scanning Probe Microscopy of Functional Materials: Nanoscale Imaging and Spectroscopy*, First Edit. Springer Science+Business Media, LLC 2010, 2010.
- [47] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe, “Kelvin probe force microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 25, pp. 2921–2923, 1991.
- [48] M. Nonnenmacher, M. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe, “Surface investigations with a Kelvin probe force microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 42–44, pp. 268–273, 1992.
- [49] M. H. Cho, Y. S. Roh, C. N. Whang, K. Jeong, S. W. Nahm, D. H. Ko, J. H. Lee, N. I. Lee, and K. Fujihara, “Thermal stability and structural characteristics of HfO<sub>2</sub> films on Si (100) grown by atomic-layer deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 3, pp. 472–474, 2002.
- [50] P. G. Mani-Gonzalez, M. O. Vazquez-Lepe, and A. Herrera-Gomez, “Aperture-time of oxygen-precursor for minimum silicon incorporation into the interface-layer in atomic layer deposition-grown HfO<sub>2</sub>/Si nanofilms,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 33, no. August 2015, p. 10602, 2015.

- [51] N. Pinna and M. Knez, *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, 1st ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2011.
- [52] N. C. Saha and H. G. Tompkins, "Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 7, pp. 3072–3079, 1992.
- [53] C.-M. Chan, S. Trigwell, and T. Duerig, "Oxidation of an NiTi alloy," *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, no. 6, pp. 349–354, 1990.
- [54] I. Iatsunskyi, M. Kempínski, G. Nowaczyk, M. Jancelewicz, M. Pavlenko, K. Załeski, and S. Jurga, "Structural and XPS studies of PSi/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by ALD and Ag-assisted chemical etching," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 347, pp. 777–783, 2015.
- [55] R. Methaapanon and S. F. Bent, "Comparative Study of Titanium Dioxide Atomic Layer Deposition on Silicon Dioxide and Hydrogen-Terminated Silicon," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 23, pp. 10498–10504, 2010.
- [56] H. F. Franzen, M. X. Umana, J. R. McCreary, and R. J. Thorn, "XPS spectra of some transition metal and alkaline earth monochalcogenides," *J. Solid State Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 363–368, 1976.
- [57] S. Hashimoto and A. Tanaka, "Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment," *Surf. Interface Anal.*, vol. 34, no. 1, pp. 262–265, Aug. 2002.
- [58] M. Engelhard, J. Herman, R. Wallace, and D. Baer, "As-Received, Ozone Cleaned and Ar<sup>+</sup> Sputtered Surfaces of Hafnium Oxide

- Grown by Atomic Layer Deposition and Studied by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 18, no. 1, p. 46, 2011.
- [59] A. A. Galuska, J. C. Uht, and N. Marquez, “Reactive and nonreactive ion mixing of Ti films on carbon substrates,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 6, no. 1, p. 110, 1988.
- [60] G. M. Ingo, S. Dirè, and F. Babonneau, “XPS studies of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 70, pp. 230–234, 1993.
- [61] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev, and V. A. Gubanov, “XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN<sub>x</sub> films in vacuum,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 58, no. 3, pp. 169–176, 1992.
- [62] D. Brassard, D. K. Sarkar, M. A. El Khakani, and L. Quellet, “Tuning the electrical resistivity of pulsed laser deposited TiSiO<sub>x</sub> thin films from highly insulating to conductive behaviors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 13, pp. 2304–2306, 2004.
- [63] a. R. Chourasia, J. L. Hickman, R. L. Miller, G. a. Nixon, and M. a. Seabolt, “X-Ray Photoemission Study of the Oxidation of Hafnium,” *Int. J. Spectrosc.*, vol. 2009, pp. 1–6, 2009.
- [64] C. Morant, L. Galán, and J. M. Sanz, “An XPS study of the initial stages of oxidation of hafnium,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 16, no. 1–12, pp. 304–308, Jul. 1990.
- [65] J. Liu, W. N. Lennard, L. V. Goncharova, D. Landheer, X. Wu, S. A. Rushworth, and A. C. Jones, “Atomic Layer Deposition of Hafnium Silicate Thin Films Using Tetrakis(diethylamido)hafnium

- and Tris(2-methyl-2-butoxy)silanol,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 8, p. G89, 2009.
- [66] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010.
- [67] D. Simon, C. Perrin, and J. Bardolle, “ESCA study of Nb and Ti oxides. Applications to the determination of the nature of the superficial films formed during the oxidation of Nb-Ti and Nb-Ti alloys,” *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, vol. 1, no. 2, pp. 175–186, 1976.
- [68] D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier, and R. Dormoy, “XPS study of thin films of titanium oxysulfides,” *Surf. Sci.*, vol. 254, no. 1–3, pp. 81–89, 1991.
- [69] J.-C. Lee, K.-S. Kim, S.-W. Jeong, and Y.-H. Roh, “Characteristics of Hafnium Silicate Films Deposited on Si by Atomic Layer Deposition Process,” *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 127–130, 2011.
- [70] A. R. González-Elipe, G. Munuera, J. P. Espinos, and J. M. Sanz, “Compositional changes induced by 3.5 keV Ar<sup>+</sup> ion bombardment in Ni-Ti oxide systems,” *Surf. Sci. Lett.*, vol. 220, no. 2–3, pp. 368–380, 1989.
- [71] M. Delfino, S. Salimian, D. Hodul, A. Ellingboe, and W. Tsai, “Plasma cleaned Si analyzed in situ by x-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, and actinometry,” *J.*

- Appl. Phys.*, vol. 71, no. 2, pp. 1001–1009, 1992.
- [72] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, P. Thangadurai, W. D. Kaplan, R. Brener, and C. Saguy, “The use of nanolaminates to obtain structurally stable high- $k$  films with superior electrical properties: HfNO-HfTiO,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 11, 2008.
- [73] J. A. Taylor, G. M. Lancaster, and J. W. Rabalais, “Chemical reactions of  $N_2^+$  ion beams with group IV elements and their oxides,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 13, no. 3, pp. 435–444, 1978.
- [74] V. V. Atuchin, V. G. Kesler, N. V. Pervukhina, and Z. Zhang, “Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 152, pp. 18–24, 2006.
- [75] A. R. Forouhi and I. Bloomer, “Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 10, pp. 7018–7026, 1986.
- [76] A. R. Forouhi and I. Bloomer, “Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 3, pp. 1865–1874, 1988.
- [77] Y. J. Cho, N. V. Nguyen, C. A. Richter, J. R. Ehrstein, B. H. Lee, and J. C. Lee, “Spectroscopic ellipsometry characterization of high- $k$  dielectric HfO<sub>2</sub> thin films and the high-temperature annealing effects on their optical properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 7, pp. 1249–1251, 2002.
- [78] L. Yang, *Resistive Switching in TiO<sub>2</sub> Thin Films*, 1st ed. Jülich:

Research Center, Zentralbibliothek, 2011.

- [79] M. C. Cheynet, S. Pokrant, F. D. Tichelaar, and J.-L. Rouvière, “Crystal structure and band gap determination of HfO<sub>2</sub> thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 5, p. 54101, 2007.
- [80] H. H. Pham and L.-W. Wang, “Oxygen vacancy and hole conduction in amorphous TiO<sub>2</sub>,” *R. Soc. Chem.*, vol. 17, no. 17, pp. 541–550, 2015.





*Universidad Autónoma de San Luis Potosí*

**Facultad de Ciencias**

*Posgrado en Ciencias Aplicadas*



# Growth of $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$ Nanolaminates by Atomic Layer Deposition and $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ by Atomic Partial Layer Deposition

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF:

Doctor of Philosophy  
in  
Applied Science

BY:

M.C. Heber Hernández Arriaga

Advisors: Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla  
Dr. Edgar López Luna

San Luis Potosí, S. L. P. México

February 2017



## ABSTRACT

A novel growth technique, called atomic partial layer deposition (APLD), has been proposed to expand the applications of, and the research in, atomic layer deposition (ALD). This technique allows the possibility for the fabrication of well-controlled alloys on the single atomic layer scale. To demonstrate the capabilities of this technique, samples of  $\text{HfO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  were prepared as conventional ALD nanolaminates through the repeated exposure of the separated metal-precursor and reactant. Subsequently,  $\text{HfO}_2$ - $\text{TiO}_2$  (PC-X1) APLD growth mode samples were obtained by varying the precursor doses and exposure times to obtain a fractional coverage in the monolayer of Hf and Ti. The thickness and structure of the samples were studied by X-ray reflectivity (XRR). Spectroscopic Ellipsometry (SE) was used to study dielectric function. The surface topography was studied using atomic force microscopy (AFM) along with Kelvin probe force microscopy (KPFM) for surface potential mapping. Clear differences on the surface, compared with the conventional  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  (HfTiO-1) ALD nanolaminates, were observed, which confirmed the  $\text{HfO}_2$ - $\text{TiO}_2$  APLD growth. The films were analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) depth profile scans and angle resolved XPS (ARXPS), where well-defined  $\text{HfO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  contributions were found for both the conventional and APLD mode samples, and an additional contribution, assigned to a ternary phase Hf-Ti-O, in the APLD grown films was observed. This result confirms that Hf and Ti form an alloy in a monolayer by APLD mode growth.