



Comparación de la Cristalinidad de Películas de ZnO Obtenidas por dos Procedimientos Silar

F. N. Jiménez-García^{1,2}, L.F. Giraldo¹, L.F. Agudelo¹, J.F. Jurado¹, C. Vargas- Hernández¹,

¹ Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Departamento de Física y Química

² Universidad Autónoma de Manizales

Recibido 23 de Oct. 2007; Aceptado 6 de Mar. 2009; Publicado en línea 30 de Abr. 2009

Resumen

Se presenta una comparación en la estructura cristalina de las películas de ZnO crecidas por baño químico sobre sustratos de vidrio mediante dos procedimientos SILAR diferentes. Se crecieron películas empleando como precursor sulfato de zinc y como agentes complejante amoníaco e hidróxido de amonio, los procedimientos empleados se denominaron SILAR 1 y SILAR 2. La caracterización de las películas se realizó empleando XRD para determinar su cristalinidad y el tipo de fase presente, por espectrofotometría UV-Visible se determinó el gap encontrándose valores alrededor de 3,3 eV, por Microscopia RAMAN se analizaron los modos de vibración que presentan las películas. Se estudio además el comportamiento de las películas frente al proceso de recocido a diferentes temperaturas. Se encontró que las películas crecidas por el método SILAR 2 presentan mejor calidad cristalina que las del SILAR 1, y que ésta mejora con el incremento en la temperatura del recocido, además el gap disminuye al aumentar la temperatura de recocido acercándose a 3,2 eV.

Palabras claves: Silar, ZnO, recocido, energía del gap, XRD

Abstract

This work presents a comparison in the ZnO films crystalline structure grown by chemical bath on glass substrates by two different Silar methods. The films were grown using zinc sulfate as precursor and ammonium and ammonium hydroxide as complex agent. The employed processes were named as Silar 1 and Silar 2. The films characterization was carry out by XRD to determine their phase and crystallinity, by UV-Vis the gap was found around 3,3 eV, the vibration modes were analyzed by Raman microscopy. It was study the films behavior in front of the annealing process. It was found that the films grown by Silar 2 present better crystallinity than the Silar 1. The crystallinity improves with annealing temperature increase.

Key Words: Silar, ZnO, annealing, band gap, XRD

©2009 Revista Colombiana de física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

El óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor ampliamente estudiado por sus propiedades ópticas, su gap está entre 3,1 y 3,4 eV a temperatura ambiente, el valor mas reportado es 3.2 eV [1]. Es empleado en celdas solares, como sensor de gas, en transductor y como electrodo conductor transparente [2]. En cuanto a su obtención es muy versátil ya que puede prepararse como bulbo o en películas delgadas por diferentes métodos como: Sputtering, CVD, MBE, Sol- gel, depo-

sición electroquímica, deposito por baño químico y SILAR [3] (successive ionic layer adsorption and reaction). En el procedimiento SILAR un sustrato es sumergido alternativamente dentro de varios reactantes por específicos períodos de tiempo dependiendo de la naturaleza y cinética de la reacción, el ciclo de inmersión-reacción puede ser repetido por un determinado número de veces. Rostov et al [4] obtuvieron por primera vez películas de ZnO por este procedimiento, emplearon cuatro soluciones diferentes de complejo de Zn^{+2} , encontraron que las películas de mejor

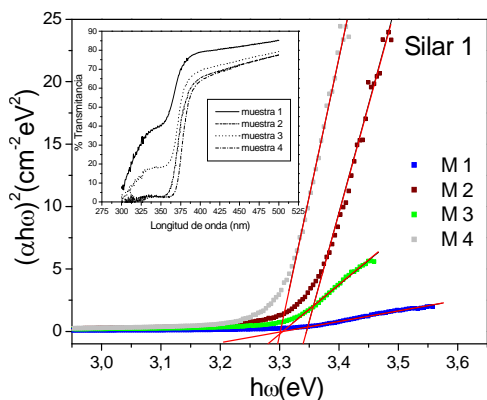


Fig.1. Dependencia de $(\alpha h\omega)^2$ vs $h\omega$ para las películas de ZnO depositadas por silar 2 a diferentes temperaturas de recocido. Dentro: Espectros de transmitancia en la región (300-500 nm) para estas películas. Las líneas continuas corresponden a los ajustes lineales.

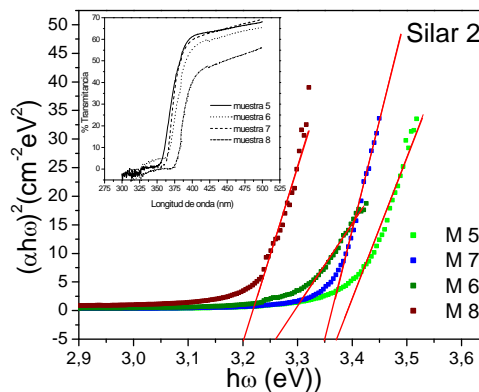


Fig.2. Dependencia de $(\alpha h\omega)^2$ vs $h\omega$ para las películas de ZnO depositadas por silar 2 a diferentes temperaturas de recocido. Dentro: Espectros de transmitancia en la región (300-500 nm) para estas películas. Las líneas continuas corresponden a los ajustes lineales.

Tabla No.1 Datos de temperatura de recocido, Energía del Gap y tamaño de cristlito para cada muestra.

Característica	Silar 1				Silar 2			
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Temperatura de recocido (°C)	no	100	150	200	no	100	150	200
Energía del Gap (eV)	3,19	3,34	3,28	3,29	3,37	3,26	3,35	3,20
Tamaño de Cristalito (nm)	28	30,4	16,2	29,3	27,9	26,04	31,3	23,9

calidad son obtenidas del baño de zincato de amonio. X.D.Gao et al [5] emplean este mismo baño y hacen una variante al introduciendo un lavado ultrasónico con agua a temperatura ambiente y un secado en aire antes del siguiente ciclo, las películas así obtenidas son muy delgadas y requieren de tratamiento térmico para mejorar su cristalinidad. Posteriormente estos mismos autores [6] reportan el mecanismo de formación haciendo un cambio en el orden de los pasos anteriores y en los tiempos de inmersión en cada solución, obtienen películas ZnO con estructura densa y continua con pocos ciclos. P.Mitra et al

[7] utilizan baños tanto de zincato de sodio como de zincato de amonio, secogiendo este último ya que las películas no están contaminadas con sodio. En este trabajo se presenta un estudio comparativo entre dos procedimientos Silar, en los cuales se emplean baños de zincato de amonio, el objetivo es determinar con cual de los procedimientos se obtienen películas de mejor calidad cristalina y óptica.

2. Detalles Experimentales

Se depositaron películas de ZnO sobre sustratos de vidrio a los cuales se les hizo el siguiente pretratamiento: Lavado

con agua y jabón, 30 min en H₂SO₄ diluido (1:10 vol) a punto de ebullición, enjuague en etanol y después en acetona por 5 min, finalmente se dejan en agua destilada hasta su utilización. Se depositaron cuatro muestras por cada procedimiento como se describe a continuación. En el Silar 1 la solución precursora es sulfato de zinc ZnSO₄ 7H₂O, 0.1M, Amoníaco NH₃ (25%) en relación molar 1:10 a temperatura ambiente. El pH tanto inicial como final estuvo 9,5 y 10,5. Los sustratos se sumergen secuencialmente en la solución precursora por 15 s, en agua destilada y desionizada a ebullición (93°C) por 7 s, se secan en corriente de aire por 30 s y se juegan en agua destilada a temperatura ambiente 2 s. Este ciclo de deposición se repite 10 veces. En el Silar 2 la solución precursora es sulfato de zinc ZnSO₄ 7H₂O, 0.1M, Hidróxido de Amonio NH₄OH (28-295%) en relación molar 1:10 a temperatura ambiente. El pH tanto inicial como final estuvo entre 10,9 y 11,1. Los sustratos se sumergen secuencialmente en la solución precursora por 2 s y en agua destilada y desionizada a ebullición (93°C) por 2 s. Este ciclo de deposición se repite 100 veces. Después de los crecimientos, las muestras se lavan con agua destilada y se secan con corriente de aire a temperatura ambiente por 1 hora. Posteriormente se hace un recocido en aire a algunas de las películas por 15 min como se indica en la Tabla 1. En ambos

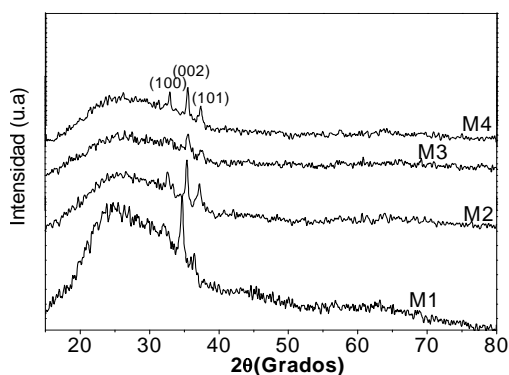


Fig.3. Difractogramas de Rayos x para las películas obtenidas por Silar 1

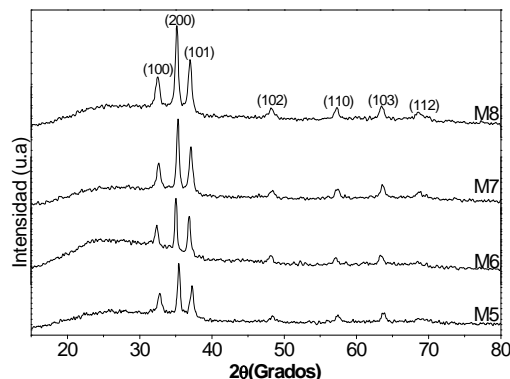


Fig.4. Difractogramas de Rayos x para las películas obtenidas Silar 2

procedimientos se controla el pH de la solución precursora con NaOH, este paso es muy importante ya que a pH por debajo de 9,5 en el Silar 1 y de 10,9 en el Silar 2 las películas obtenidas no se adhieren bien al sustrato.

3. Resultados y Discusión

Los espectros de transmitancia obtenidos para cada una de las muestras crecidas mediante ambos procedimientos se presentan dentro de las fig. 1 y 2 respectivamente: Dichos espectros fueron tomados en el rango de (300-500 nm) a cada muestra después del recocido. Al calcular el coeficiente de absorción α y graficar α^2 vs $h\nu$ (energía del fotón), como se muestra en las figuras 1 y 2, por extrapolación de la dependencia lineal de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ hasta la intersección con el eje de energía, se obtiene la energía del gap óptico. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 1.

La estructura cristalográfica de las películas ha sido estudiada por difracción de rayos X. En las fig. 3 y 4 se presentan los difractogramas obtenidos para las muestras por cada procedimiento respectivamente. Los espectros XRD de las películas de ZnO depositadas por el procedimiento SILAR 2 muestran picos de difracción (100), (002), (101), (102) y (110), (103) y (112), esto indican que los cristales de ZnO crecidos son de estructura hexagonal [8]. Se observa que el pico de difracción correspondiente a (002) es el que aparece con máxima intensidad en $34,39^\circ$ indicando que c es la orientación preferencial de los cristales, es decir que los granos esta creciendo principalmente con el eje c vertical al sustrato (morfología de columnas hexagonales). Se observa una mayor intensidad de los picos al aumentar la temperatura del recocido. En el procedimiento Silar 1 solo se observan los picos (100), (002) y (101), la orientación preferencial es también (002). El pico ancho sobre el cual están superpuestos los demás es característico de materiales amorfos y se debe probablemente al sustrato de vidrio empleado. La relación de intensidades de los picos va aumentando con el recocido indicando que a este proceso mejora la cristalinidad de las películas, comparado con el Silar 2 la intensidad es menor y además solo se observan los tres primeros picos,

las demás orientaciones no se detectan en estas muestras. No se observan picos de difracción del $Zn(OH)_2$ evidenciando que la mayor parte de $Zn(OH)_2$ ha sido convertido a ZnO. El tamaño principal de los cristalitas puede estimarse de la fórmula de Scherrer's. El promedio del tamaño de los cristalitas para cada muestra se resume en la tabla 1.

En los espectros RAMAN para el Silar 1 se observan bandas en $440, 575, 980$ y 1100 cm^{-1} , todas son características del ZnO, no se observan cambios al aumentar la temperatura de recocido, de hecho están más definidas en la muestra sin recocido. Para el Silar 2 se presentan estas mismas bandas y con el aumento de la temperatura del recocido los picos se definen mejor, además se observan otras bandas en 330 y 380 cm^{-1} asociados a procesos multifonónicos [9].

Conclusiones

Las películas obtenidas presentan una estructura hexagonal con orientación preferencial (002). El análisis de XRD muestra que las películas obtenidas por el Silar 2 presentan mejor calidad cristalina que las del Silar 1. El tratamiento térmico realizado a las películas mejora la cristalinidad en cada procedimiento. El comportamiento del gap alrededor de 100°C es un posible indicativo de que la interfaz vidrio- $Zn(OH)_2$ esta siendo modificada.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con el apoyo del DIMA de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, los laboratorios de Química UNAL Manizales y COLCIENCIAS.

Referencias

- [1] J.I. Pankove, *Official Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York (1970)
- [2] D.C. Look, *Mat. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383
- [3] Y.F. Nicolau, *Appl. Surf. Sci.* 22/23 (1985) 1061
- [4] M. Rostov, G.J. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski, *Thin Solid Film* 149 (1987) 65
- [5] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu. *Applied Surface Science* 229 (2004) 275–281.

- [6] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu. *Journal of Solid State Chemistry*. 177 (2004) 3830-3834
- [7] P. Mitra, J. Khan. *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 279-284.
- [8] Joint Committee on Powder Diffraction standards, B. Post, S. Weissmann, H.F. McMurdie (eds.), *Inorganic Vol.*, Card No. 36-1451, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1990.
- [9] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* 142 (1966)