

## ESTUDIO ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO PREPARADAS POR SS-CVD

**G. Escalante<sup>1\*</sup>, H. Juárez<sup>1</sup>, M. Pacio<sup>1</sup>, G. García<sup>1</sup>, T. Díaz<sup>1</sup>, E. Rosendo<sup>1</sup> y M.A. Rodríguez<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Universidad Autónoma de Puebla, México.

E-mail (\*): gertrova@ece.buap.mx.

### RESUMEN

*El depósito de películas de ZnO se obtuvo mediante la técnica de depósito químico en fase vapor con fuente-sólida (SS-CVD), acetato de zinc (sólido) se utilizó como precursor de Zn y oxígeno como agente oxidante. Las películas de ZnO fueron depositadas en sustratos de vidrio a diferentes temperaturas de depósito a presión atmosférica. Las propiedades estructurales fueron investigadas por difracción de rayos-X (XRD) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados muestran que una baja temperatura y una alta velocidad de depósito facilitan la formación de películas de ZnO. Los resultados de difracción de rayos-X muestran que las películas depositadas son policristalinas. Las películas depositadas en el rango de temperatura de 300 a 350°C fueron de una cristalinidad aceptable con orientación preferencial (002). Además una disminución en la tensión del parámetro de red de las películas de ZnO en función del incremento de la temperatura de depósito.*

**Tópico 5:** Materiales compuestos

**Palabras clave:** Películas de ZnO, SS-CVD, difracción de rayos-X.

### 1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor compuesto II-VI con un ancho de banda directa de 3.3 eV, tiene una estructura hexagonal wurtzita con grupo espacial  $P6_3mc$ , y parámetros de red de  $a = 0.3249\text{nm}$ ,  $c = 0.5206\text{nm}$  [1]. El ZnO es un material versátil para una variedad de aplicaciones tales como dispositivos de ondas acústicas, sensores de gas, detectores de UV, electrodos transparentes, debido a sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas [2-5]. Las películas de ZnO se han preparado utilizando diversos métodos de depósito, tales como, RF sputtering [6], depósito por láser pulsado (PLD) [7], método sol-gel [8], spray pirólisis [9], depósito químico en fase vapor a presión atmosférica (APCVD) [10]. Recientemente, ha habido un creciente interés en el depósito químico en fase vapor con fuente-sólida (SS-CVD, por sus siglas en inglés), debido a su baja temperatura de crecimiento y su alta velocidad de depósito, es una técnica sencilla y se ha utilizado para producir películas de alta calidad [11-13]. El acetilacetato de zinc y el acetato de zinc dihidratado pueden ser utilizados como fuente de zinc, porque son químicamente estables en aire atmosférico [14]. En este trabajo, reportamos el depósito de películas de ZnO por SS-CVD a presión atmosférica, acetato de zinc dihidratado se utilizó como material fuente directamente en su estado sólido.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La figura 1 muestra un diagrama de un sistema SS-CVD [15]. Las películas de ZnO se depositaron en sustratos de vidrio por la técnica SS-CVD a presión atmosférica utilizando acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como material fuente. El depósito tuvo lugar en una cámara de reacción vertical bajo un ambiente de oxígeno ( $\text{O}_2$ ). Durante el proceso de depósito la temperatura del sustrato se varió de 250 a 400 °C en intervalos de 50 °C y la temperatura del material fuente se mantuvo en 210 °C. El acetato de zinc sólido fue evaporado y luego descompuesto para formar ZnO en ambiente de  $\text{O}_2$ . El tiempo de depósito fue de 15 min.

Las propiedades estructurales de las películas fue analizada por difracción de rayos-X (XRD) utilizando un difractómetro Brucker D8 Discover, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.1546\text{nm}$ ). La morfología superficial fue investigada empleando microscopía de fuerza atómica (AFM-Ambios technology).

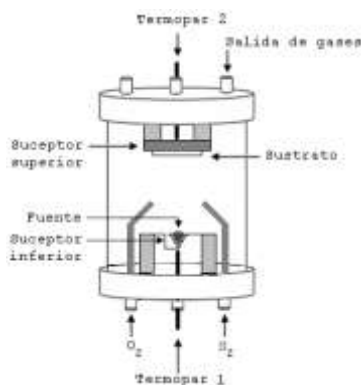


Figura 1. Diagrama de un sistema SS-CVD.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La temperatura de depósito juega un papel importante en la determinación de la estructura de las películas de ZnO. La figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas, se observa picos de difracción en  $31.68^\circ$ ,  $34.34^\circ$ ,  $36.16^\circ$  y  $56.52^\circ$  correspondientes a los planos (100), (002), (101) y (110), respectivamente, estos planos corresponden con el patrón estándar de ZnO (PDF 00-036-1451), de lo cual, significa que las películas depositadas son policristalinas. El ZnO generalmente crece con orientación preferencial (002) debido a la baja energía libre superficial ( $9.9 \text{ eV/nm}^2$ ) en comparación con los planos (110) y (100) ( $12.3$  y  $20.9 \text{ eV/nm}^2$  respectivamente) [16]. Sin embargo, estudios recientes demuestran que si el depósito se realiza a baja temperatura y / o alta velocidad de depósito, es posible que las películas de ZnO crezcan con otra orientación, las cuales pueden ser (100) o (110) [17].

Cuando la temperatura de depósito es de 250 °C el patrón de difracción de rayos-X muestra una mayor intensidad en el plano (100) con respecto al plano (002). A medida que incrementa la temperatura de depósito (300 y 350 °C), se observa una disminución en la intensidad del plano (100) y una contribución significativa en los planos (002) y (101). Las películas de ZnO muestran una mayor orientación en el plano (002) a 350 °C, debido a su menor energía libre superficial [18], es decir, el eje-c de la red cristalina es perpendicular al sustrato. Este resultado se obtuvo por Lu et al., sin embargo la presión atmosférica fue de  $10^2 \text{ Pa}$  [19]. Las orientaciones se degradan cuando las películas se depositan a 400 °C. Se puede asumir que la temperatura es demasiado elevada que contribuye a la re-evaporación de las películas depositadas en lugar de permitir que los átomos se muevan a sitios estables [20].

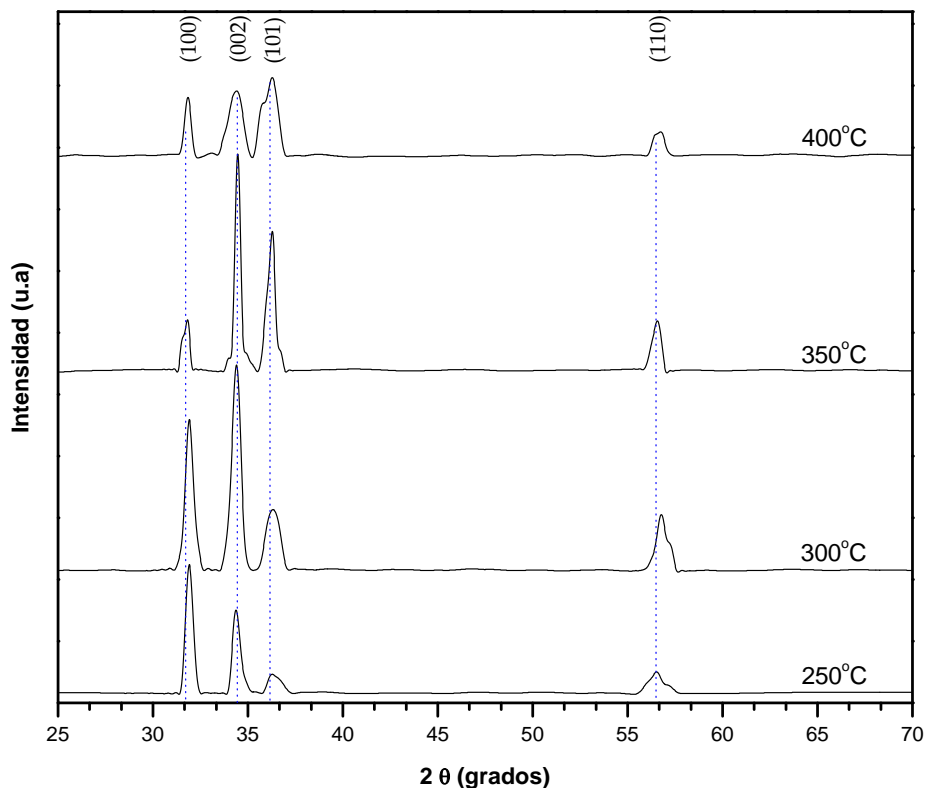


Figura 2. Patrón de difracción de rayos-X de las películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas.

El aumento en la intensidad de los planos  $[hkl]$  se ha expresado en términos del coeficiente de la textura  $T_{c(hkl)}$  [21]. La información cuantitativa sobre la orientación de los cristalitas puede obtenerse a partir del coeficiente textura,  $T_c$ , que se define como:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{1 / N \left[ \sum_N I_{(hkl)} / I_{0(hkl)} \right]} \quad (1)$$

donde,  $T_{c(hkl)}$  es el coeficiente de textura,  $I_{(hkl)}$  son las intensidades de difracción de rayos-X obtenidas a partir de las películas,  $I_{0(hkl)}$  son las intensidades registradas en el padrón de referencia y  $N$  es el número de picos de difracción estimados. La figura 3 presenta los datos estimados para los planos (100) y (002). La influencia de la temperatura de depósito en la estructura de la película puede ser claramente identificada. La película de ZnO depositada a 250 °C tiene un valor de 1.81 para el coeficiente de textura  $T_{c(100)}$ , mientras el coeficiente de textura  $T_{c(002)}$ , alcanza un valor máximo de 2.25 para la película de ZnO depositada a 350°C, lo anterior coincide con Jianguo Lu et al. quien menciona que a menor temperatura mayor coeficiente de textura para el plano (100) a diferencia de las películas con orientación (002) cuyo coeficiente de textura aumenta con respecto a la temperatura de depósito [22].

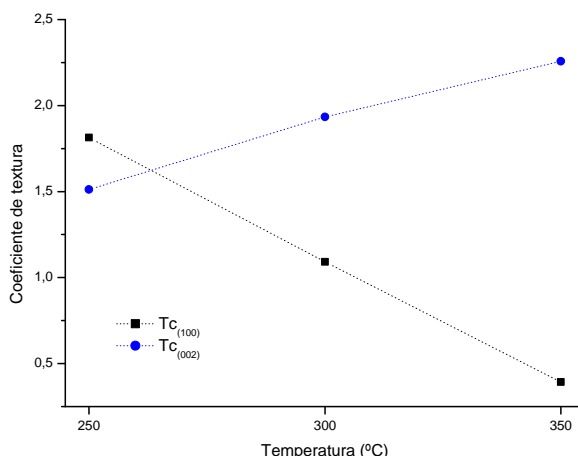


Figura 3. Coeficiente de textura de los planos (100) y (002) de las películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas.

Para un material con estructura cristalina hexagonal como es el ZnO, se puede obtener los parámetros de red  $a$  y  $c$  [23], mediante los índices de Miller ( $hkl$ ) y la posición de los picos de difracción de los planos (100) y (002), lo cuál es posible determinar el stress en las películas de ZnO depositadas. Los valores teóricos de los parámetros de red  $a$  y  $c$  son 0.3249nm y 0.5206nm, respectivamente. La tabla 1 muestra los valores experimentales de los parámetros de red  $a$  y  $c$ . Existe una diferencia entre el valor teórico y el experimental, esto se debe al desplazamiento de los planos de difracción. Los valores experimentales de los parámetros de red, que están por debajo de su valor teórico indican un stress compresivo, mientras que los valores que están por encima muestran stress expansivo [24]. El estrés en las películas de ZnO depositadas puede atribuirse a que la temperatura de depósito es tan baja que los átomos intersticiales no tienen suficiente energía para ajustarse a los sitios de la red [22].

Tabla 1. Valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$  en función de la temperatura de depósito.

T (°C)	$a$ (nm)	$c$ (nm)
250	0.3258	0.5235
300	0.3248	0.5226
350	0.3249	0.5210

La morfología superficial de las películas de ZnO fue evaluada por AFM. La figura 4 muestra la imagen de AFM de la película de ZnO depositada a 350 °C. La imagen muestra que la película crece a lo largo de la dirección del eje- $c$ . Los granos de la película de ZnO depositada tienen un diámetro promedio de 130 nm. Para un área de barrido de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , la rugosidad de la película es alrededor de 21.5 nm.

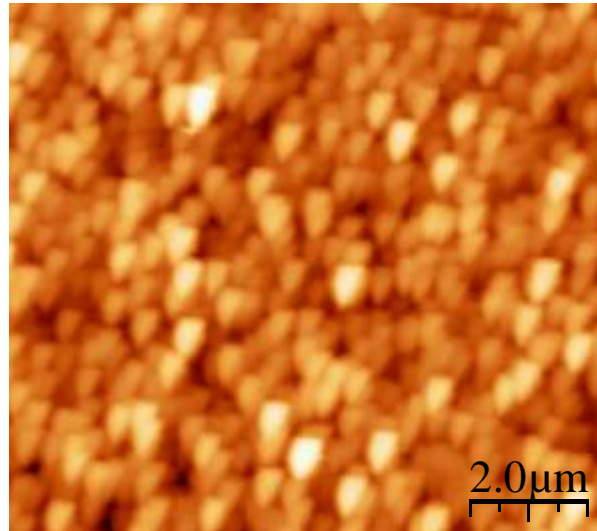


Figura 4. Imagen de AFM de la película de ZnO depositada a 350 °C.

#### 4. CONCLUSIONES

En resumen, se depositaron películas de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica SS-CVD a presión atmosférica utilizando acetato de zinc como material fuente. La película de ZnO depositada a 350 °C presenta una mayor orientación en el plano (002) y una superficie homogénea, el valor del coeficiente de textura para el plano (002) es 2.25. Los valores de los parámetros de red muestran que las películas depositadas presentan un stress insignificante.

#### REFERENCIAS

- [1] S.L. King, J.G.E. Gardeniers and I.W. Boyd. *Applied Surface Science* 96-98 (1996) 811-818.
- [2] X. Chen, D. Liu, J. Chen and G. Wang. *Smart Materials and Structures* 18 (2009) 115021.
- [3] M. Suche, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis and G. Kiriakidis. *Thin Solid Films* 515 (2006) 551-554.
- [4] Q.A. Xu, J.W. Zhang, K.R. Ju, X.D. Yang and X. Hou. *Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 44-47.
- [5] W. Beyer, J. Hüpkens, H. Stiebig. *Thin Solid Films* 516 (2007) 147-154.
- [6] Y.M. Lu, W.S. Hwang, W.Y. Liu and J.S. Yang. *Materials Chemistry and Physics* 72 (2001) 269-272.
- [7] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda and T. Kawai. *Physica B* 302-303 (2001) 140-148.
- [8] M. Ohyama, H. Kozuka and T. Yoko. *Thin Solid Films* 306 (1997) 78-85.
- [9] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe and V.G. Bhide. *Journal of Materials Science* 27 (1992) 4705-4708.
- [10] K. Haga, F. Katahira, H. Watanabe. *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 145-147.
- [11] A.J. Petrella, H. Deng, N.K. Roberts, R.N. Lamb. *Chemistry of Materials* 14/10 (2002) 4339-4342.
- [12] H. Deng, J. J. Russell, R. N. Lamb, B. Jiang, Y. Li and X. Y. Zhou. *Thin Solid Films* 458 (2004) 43-46.
- [13] J. Lu, Z. Ye, Y. Zhang, J. Huang, and B. Zhao. *Chinese Journal of Semiconductors* 24 (2003) 1-5.
- [14] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata and H. Sato. *Journal of Applied Physics* 33 (1994) L713-L746.
- [15] G. Escalante. *Diseño de un sistema SS-CVD, CIDS-ICUAP, BUAP, México* 2010.
- [16] H.T. Nguyen, A.J. Hartmann y R.N. Lamb. *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4264.
- [17] W.W. Lam y I. Shih. *Materials Letters* 38 (1999) 6.
- [18] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xua and T. Ito, *Journal of Crystal Growth* 130 (1993) 269-279.

- [19] J. Lu, Z. Ye, J. Huang, L. Wang y B. Zhao. *Applied Surface Science* 207 (2003) 295-299.
- [20] J.G. Lu, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima and S. Fujita. *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 1-10.
- [21] C.S. Garret, T.B. Massalski, *Structure of Metals*, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [22] J.G. Lu, Z.Z. Ye, H.H. Chen, J.Y. Huang and B.H. Zhao. *International Journal of Modern Physics B*, 16 28&29 (2002) 4250-4254.
- [23] W.L. Bond. *Crystal Technology*. John Wiley & Sons. New York, 1976.
- [24] A.J. Perry, V. Valvoda and D. Rafaja, *Thin Solid films* 214 (1992) 169-174.