

PELICULAS DE ZnO DEPOSITADAS POR EL METODO SILAR Y SU CARACTERIZACION POR μ -RAMAN.

ZnO Films deposited by SILAR method and their characterization by μ -RAMAN

RESUMEN

Se depositaron películas de ZnO sobre sustratos de vidrio por medio de la técnica denominada SILAR. Las muestras depositadas, presentan adecuada cristalinidad para ser estudiadas por la técnica μ -Raman. Mediante esta técnica de caracterización es posible obtener, entre otros parámetros, la energía de vibración del sistema ZnO. La teoría de grupos predice que para un sistema de fase hexagonal tipo wurtzite con estructura perteneciente al grupo de simetría C_{3v} existen los siguientes modos de vibración : $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Del análisis del espectro Raman se muestra la potencialidad de la técnica para obtener información entre otras de vacancias de oxígeno, y de procesos multi-fonónicos que se obtienen para muestras con una buena calidad cristalina.

PALABRAS CLAVES: ZnO, μ Rama, Baño Químico

ABSTRACT

ZnO films were deposited on glass substrates by the SILAR method, the samples showed appropriate crystallinity to be studied by μ -Raman technique. By means of this technique of characterization it is possible to obtain, among other parameters, the energy of vibration of the ZnO system. The theory of groups predicts that for a system with structure of hexagonal phase of wurtzite type, and belonging to the symmetry group C_{3v} there are the following vibration modes: $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. The technique μ -Raman it showed the existence of oxygen vacancies and of processes multi-fonónicos, that are obtained for samples with a good crystalline quality.

KEYWORDS: ZnO, μ Rama, Chemical Bath Deposition, CBD

1. INTRODUCCIÓN

El ZnO es el un material que exhibe múltiples propiedades como semiconductor, piezoelectrico y piro eléctrico y es un semiconductor ampliamente estudiado por sus propiedades ópticas, entre las que se encuentra su energía de brecha prohibida (Gap), esta se encuentra entre 3,1 a 3,4 eV aproximadamente, parámetro determinado a temperatura ambiente, el valor más reportado se encuentra alrededor de 3.2 eV [1]. Es empleado en celdas solares, y principalmente como base de: sensores de gas, transductor, electrodo conductor transparente [2], en este último presenta buenas propiedades comparados con el óxido de estaño indio [3]. Además es muy versátil ya que puede prepararse en volumen o en películas delgadas por diferentes métodos como: Sputtering, CVD, MBE, Sol-gel, oxidación térmica, depósito electroquímico, Depósito por Baño Químico (CBD) y SILAR [4] (successive ionic layer adsorption and reaction).

En los últimos años, han sido desarrollados muchos métodos para sinterizar nano y micro películas de ZnO. Entre las técnicas vía solución se encuentran el CBD y el SILAR, que son las dos más comunes por ser métodos simples, económicos y efectivos. En el proceso de CBD, la formación de la película de óxido es el resultado de la

CARLOS VARGAS HERNANDEZ

Profesor Asociado.
Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Física y Química
Sede Manizales
cvargash@unal.edu.co

FRANCY NELLY JIMENEZ G.

Ing Química. M. Sc Física
Est. Doctorado en Ingeniería
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
Profesora
Universidad Autónoma de
Manizales
francy@autonoma.edu.co

VERONICA HENAO GRANADA

Ing. Física, Est. M. Sc. Física
Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Física y Química
Sede Manizales

competencia entre crecimiento heterogéneo y homogéneo. El crecimiento heterogéneo permite obtener la película compacta y adherente mientras que el homogéneo resulta de la precipitación de ZnO o de los hidratos del Zinc. Esto indica que el crecimiento homogéneo causa una precipitación innecesaria y consume parte de los materiales, que son fuente de formación de la película [5]. Debido a la gran cantidad de parámetros en el método de CBD es difícil controlar el proceso de precipitación para obtener película de alta calidad, ello hace necesario la utilización del complejante adecuado, cuya función es liberar gradualmente los iones y cationes en la superficie del sustrato.

El ZnO con estructura hexagonal perteneciente al grupo de simetría C_{3v} está clasificado como un óxido semiconductor II-VI. Siendo uno de los compuestos más iónicos de esta familia, debido a que los cationes Zn^{2+} y aniones O^{2-} presenta una gran diferencia de electronegatividades La estructura cristalina esta compuesta por 4 átomos de oxígeno por cada átomo de zinc. En la figura 1. Se muestra los vecinos próximos del átomo de Zn formando un tetraedro.



Figura 1. Molécula de ZnO

En el método SILAR una película delgada del ion precursor es primero adsorbida en el sustrato y la película sólida es formada vía reacción química entre el ion adsorbido y el ion precursor con carga opuesta. Las características del SILAR incluyen el crecimiento capa por capa y la separación del precursor en solución aniónica y catiónica, lo cual hace el control sobre del proceso de deposición bastante conveniente [6].

Rostov et al [7] obtuvieron por primera vez películas de ZnO por el método SILAR, emplearon cuatro soluciones diferentes de complejo de Zn^{+2} y encontraron que las películas de mejor calidad son obtenidas del baño de zincato de amonio. X.D.Gao et al [8] emplearon este mismo tipo de baño y realizaron una variante al introducir 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 recocido para mejorar su cristalinidad. Posteriormente estos mismos autores [9] reportan el mecanismo de formación haciendo un cambio en el orden de los pasos anteriores y en los tiempos de duración, obteniendo películas de ZnO con estructura densa y continua con un sistema de pocos ciclos.

Las muestras de ZnO fueron sintetizadas por el método SILAR y su respectivo análisis fue realizado por la técnica Raman, donde se muestra la potencialidad de la técnica en la identificación de los modos de vibración.

2. MICROSCOPIA RAMAN

El efecto RAMAN fue descrito por el Físico *Chandrasekhara Venkata Raman* en el año 1928, que le representó en premio Nobel de Física en 1930. Ha constituido el principio de la técnica conocida como la espectroscopia Raman que se ha consolidado en los últimos años debido al gran avance de la tecnología en los sistemas de generación de detección de luz monocromática. La espectroscopia Raman es una técnica de alta resolución de tipo fotónica que brinda información cuantitativa y cualitativa en cuanto a la composición química de los materiales y su entorno estructural. Es

utilizada en materiales tanto orgánicos como inorgánicos y es una poderosa técnica de identificación de materiales. Posee una gran ventaja debido a que los materiales a analizar no necesitan preparación previa y constituye un método de análisis no destructivo. Puede ser utilizada para el análisis de materiales en sus formas: sólida, líquida y gaseosa. La técnica Raman consiste en el estudio de la luz dispersada inelásticamente por un material independiente de la frecuencia de la luz incidente.

3. DETALLES EXPERIMENTALES.

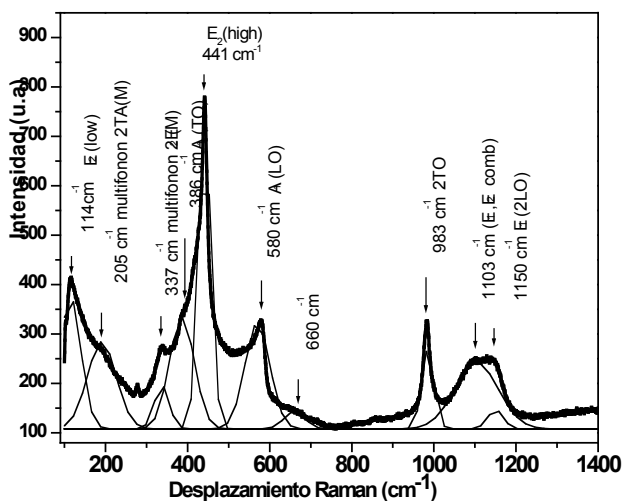
Se depositaron películas de ZnO sobre sustratos de vidrio a los cuales se les hizo el siguiente pretratamiento: Lavado con agua y jabón durante un tiempo de 30 minutos en H_2SO_4 diluido (1:10 Vol.) a punto de ebullición, se realizó posteriormente un enjuague en etanol y después en acetona por 5 minutos, y finalmente se dejan en agua destilada hasta su utilización.

Las películas delgadas de ZnO se depositaron por procedimiento SILAR tal como se describe a continuación: se empleó una solución precursora de sulfato de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.1M, y como agente complejante Hidróxido de Amonio NH_4OH (28-295%), la relación molar óptima es de 1:10 a temperatura ambiente. El pH tanto inicial como final se encontró entre 10,9 y 11,1 y fue controlado con NaOH 0,5 M, este paso es muy importante ya que a pH por debajo de 10,9 y mayores a 11,1 aproximadamente, las películas obtenidas no se adhieren bien al sustrato. Los sustratos se sumergen secuencialmente en la solución precursora por 2s y en agua destilada y desionizada a ebullición (93°C) por 2s. Este ciclo de depósito se repite 100 veces. Después de los crecimientos, a las muestras se les enjuaga con agua destilada y se secan con corriente de aire a temperatura ambiente por 1 hora. Posteriormente se hace un recocido en aire por 15 min a 150°C.

Para el análisis de Raman, se utilizó un Microscopio Raman Confocal LabRamHR Horiba Jobin Yvon de alta resolución y la fuente de radiación monocromática fue un láser de 473 nm. El objetivo utilizado fue 10x y se empleó un filtro de densidad neutra OD 1.0, con la intención de evitar calentamiento local y evitar posibles transformaciones de fase estructural.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el espectro Raman obtenido a temperatura ambiente y la respectiva deconvolución de los picos mediante curvas lorentzianas, para una de las películas después de un proceso de recocido durante 15 minutos a 150°C.



Grafica 1. Espectro Raman para la película de ZnO después del proceso de recocido.

Las películas de ZnO fueron obtenidas en la fase hexagonal y su estructura pertenece al grupo de simetría C_{3v} en el cual existen los siguientes modos de vibración determinados por teoría de grupos, que son: $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Los modos A_1 , E_1 y E_2 (E_2 (low), E_2 (high)) son modos activos Raman. Los modos A_1 y E_1 simétricos son modos Raman e Infrarrojo activos, E_2 es únicamente Raman activo y B_1 es un modo prohibido tanto para Raman como para Infrarrojo. Las características polares de los modos de vibración A_1 y E_1 llevan a componentes longitudinal y transversal designadas como: A_1 (TO), A_1 (LO), E_1 (TO), y E_1 (LO).

Los modos en 441 cm^{-1} y 114 cm^{-1} atribuidos a E_2 (high) y E_2 (low) respectivamente se encuentra desplazado respecto al material en volumen (100 cm^{-1} y 437 cm^{-1}) [10,11], esto es debido a los esfuerzos existentes entre las interfaces granulares.

Los modos en 205 cm^{-1} y 337 cm^{-1} corresponden a procesos multifonónicos y no difieren mucho de otros reportes como 208 cm^{-1} y 334 cm^{-1} [10,11] y 205 cm^{-1} y 332 cm^{-1} [12].

Comparando el espectro Raman con el del material en bloque, se asignan los modos en 386 cm^{-1} y 580 cm^{-1} a A_1 (TO) y A_1 (LO) respectivamente, otros reportes los ubican en 383 cm^{-1} y 584 cm^{-1} para una película crecida en fase vapor [13] y 383 cm^{-1} y 575 cm^{-1} por electrodeposición [14]. El modo en 580 cm^{-1} es atribuido a defectos debido a vacancia de oxígeno. El modo en 1103 cm^{-1} es asignado a A_1 , E_2 (combinación acústica) y el 1150 cm^{-1} es de simetría E_1 con modo 2LO [15]. El pico que aparece en 983 cm^{-1} ha sido asignado a 2TO aunque hay reportes que indican que es una banda más ancha [10].

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las películas de ZnO depositadas sobre vidrio mediante la técnica SILAR y a las condiciones reportadas, presentan estructura hexagonal wurtzite con vacancias de oxígeno. No se observa la presencia de $Zn(OH)_2$ típica en procesos cuando se utiliza otro tipo de complejantes. A pesar de mostrarse que existen vacancias de oxígeno se observa una calidad cristalina aceptable.

6. BIBLIOGRAFÍA

[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] C. Eberspacher, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube. *Thin Solid Films* 136 (1986) 1.

[4] Y.F. Nicolau, *Appl. Surf. Sci.* 22/23 (1985) 1061

[5] C.D. Lokhande, H.M. Pathan. M. Giersig, H. Tributsch, *Appl. Surf. Sci.* 187 (2002) 101.

[6] T.P. Niesen, M.R.D. Guire, *Solid State Ionics* 151 (2002) 61

[7] M. Rostov, G.J. Sinadinovski. I. Grozdanov, M. Mitreski, *Thin Solid Film* 149 (1987) 65

[8] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu. *Applied Surface Science* 229 (2004) 275–281.

[9] X.D. Gao, X. M. Li, W.D. Yu. *Journal of Solid State Chemistry.* 177 (2004) 3830-3834

[10] Arguello CA, Rousseau D.L, Porto SPS. *Phys Rev.* 1969; 181:1351.

[11] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.* 142 (1966) 570.

[12] U. Pal, J. Garcia Serrano, P. Santiago, Gang Xiong, K.B. Ucer, R.T. Williams. *Optical Materials* 29 (2006) 65–69.

[13] L. Liao, D.H. Liu, J.C. Lia, C. Liu, Q. Fu, M.S. Ye. *Applied Surface Science* 240 (2005) 175–179.

[14] B. Mari, F.J. Manjon, M. Mollar, J. Cembrero, R. Gomez *Applied Surface Science* 252 (2006) 2826–2831.

[15] L. Liao, D.H. Liu, J.C. Lia, C. Liu, Q. Fu, M.S. Ye. *Applied Surface Science* 240 (2005) 175–179.