

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE PELÍCULAS DE ZnO CRECIDAS SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ZnO FILMS DEPOSITED ON GLASS SUPPORTS

LUIS MORENO MONTOYA

Departamento de Ingeniería Industrial. Universidad Nacional de Colombia-Manizales. lmoreno@nevado.manizales.unal.edu.co

PEDRO JOSÉ ARANGO

Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia-Manizales. parango@nevado.manizales.unal.edu.co

Recibido para revisar 26 de Julio de 2005, aceptado 13 de Marzo de 2006, versión final 12 de Mayo de 2006

RESUMEN: Utilizando la técnica PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) por arco pulsado se crecieron películas delgadas de ZnO sobre sustratos de vidrio. Las películas fueron crecidas variando el voltaje de la descarga, la presión del gas y el número de descargas. Las propiedades estructurales tales como: cristalinidad, microestructura y rugosidad superficial fueron investigadas por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido en Ambiente y Microscopía de Fuerza Atómica. Se encontró que el material depositado es efectivamente ZnO, con una estructura cristalina hexagonal, una orientación preferencial en la dirección (002), alta textura cristalográfica, parámetros de red promedio de $a = 3,250495 \text{ \AA}$ y $c = 5,21608 \text{ \AA}$, espesores con valores del orden de los cientos de nanómetros, tamaño de grano promedio del orden de $0,529 \mu\text{m}$ y rugosidad promedio de $98,6 \text{ \AA}$, además, se detectó la presencia de irregularidades, grietas y microgotas en la superficie de las mismas.

PALABRAS CLAVE: Oxido de zinc, Cristalinidad, Microestructura, Rugosidad.

ABSTRACT: Using the PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) technique by pulsed arc, were grown films of ZnO on glasses substrates. The films were grown by varying the voltage of the discharge, the pressure of the gas and the number of discharges. The structural properties, such as crystallinity, microstructure, and surface roughness of ZnO films, were investigated using X Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). It was found that the material deposited is effectively ZnO, with a hexagonal crystalline structure, with a preferential orientation in planes (002), high crystallographic texture, parameters of net average of $a_0 = 3,250495 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5,21608 \text{ \AA}$, thickness of the films finding values in the order of hundred of nanometers, size of grain average of $0,529 \mu\text{m}$, and roughness average of $98,6 \text{ \AA}$. Also it was detected the presence of irregularities, cracks and micro-droplets in the surface of the films.

KEYWORDS: Zinc oxide, Crystallinity, Microstructure, Roughness.

1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de ZnO han mostrado un gran potencial en muchas aplicaciones, incluyendo recubrimientos antireflectivos, electrodos conductores transparentes, sensores de gases, varistores, dispositivos piezoeléctricos y dispositivos fotoeléctricos[1]. El ZnO es uno

de los compuestos semiconductores de los grupos II y VI, es un semiconductor imperfecto o no estequiométrico[2]. Tiene un ancho de banda de 3.2 eV a temperatura ambiente razón por la cual se le considera como semiconductor de gap ancho[3] lo cual ofrece la posibilidad de fabricar dispositivos fotovoltaicos en la zona de longitud de onda corta[4] con mayor eficiencia en la

conversión fotovoltaica. Su estructura es una fase *wurtzite*[5], con parámetros de red promedio de $a = 3,2495 \text{ \AA}$ y $c = 5,2069 \text{ \AA}$. Para un adecuado desempeño, éstas películas deben poseer características mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas específicas, las cuales están fuertemente influenciadas por las cualidades microestructurales y morfológicas tales como cristalinidad, orientación cristalográfica, tamaño del cristalito y esfuerzos. Por lo tanto, la caracterización microestructural de estas películas es muy importante para cualquier diseño[6]. Para crecer películas de ZnO sobre diferentes sustratos han sido utilizadas técnicas tales como: procesos de sputtering[7], evaporación reactiva[8], deposición química en fase gaseosa[9], atomización pirolítica (spray pyrolysis) [10], técnicas asistidas por láser[11], molecular beam epitaxy, sol gel deposition[12], entre otras.

En esta investigación se utilizó la técnica PAPVD por arco pulsado para depositar óxido de zinc sobre sustratos de vidrio variando diferentes parámetros. A continuación se

describe el sistema utilizado para la obtención de las películas y el proceso desarrollado. Posteriormente se presentan los resultados de la caracterización estructural y morfológica, así como la relación de algunas características de las películas en función del número de descargas. Por último se presentan las conclusiones de la investigación.

2. FASE EXPERIMENTAL

Para la producción de las películas delgadas de ZnO sobre sustratos de vidrio se aplicó la técnica de evaporación reactiva por Deposición Física de Vapor asistida por plasma (PAPVD) utilizando un arco pulsado como fuente para generar la evaporación del cátodo. La técnica consiste básicamente en la evaporación de zinc utilizando como fuente una descarga eléctrica en una atmósfera de oxígeno. Durante el proceso se forman iones de oxígeno (O^{-2}) y zinc (Zn^{+2}), quienes reaccionan químicamente para dar lugar a la formación de una película delgada de ZnO sobre el sustrato.

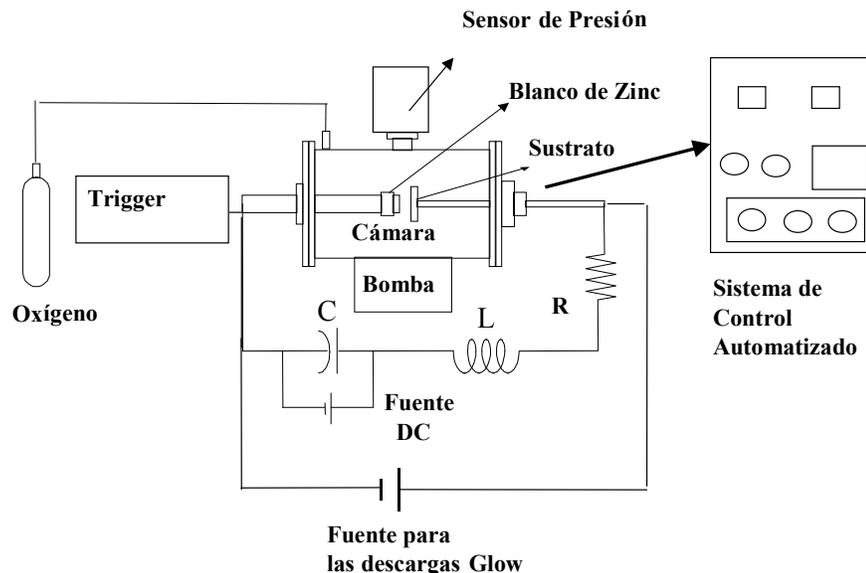


Figura 1 Esquema del sistema utilizado para la deposición de las películas de ZnO.

Figure 1. Experimental Set up for ZnO deposition

El equipo utilizado para la producción de las películas se muestra en la figura 1. Este consta de una cámara de reacción cilíndrica dentro de la cual se ubican dos electrodos enfrentados, el cátodo que está formado por el material de aporte en este caso zinc (99,99%) y el ánodo que está constituido por el sustrato de vidrio. Además, cuenta con un sistema de vacío, un sistema eléctrico constituido por tres fuentes: una fuente para producir descargas *glow* con la que se realiza una limpieza previa del sustrato y del material de aporte, una fuente para producir arcos pulsados y una fuente DC para cargar el banco de condensadores al voltaje deseado que luego será descargado entre los electrodos. Por último se utilizó una fuente trigger de alto voltaje (20 KV), para iniciar la descarga pulsada. El equipo cuenta con un sistema automatizado que permite controlar cada una de las variables del proceso.

3. PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO

Con base en algunos experimentos realizados en el laboratorio y a partir de ensayos preliminares, se definieron las siguientes condiciones iniciales para la producción de las películas de ZnO.

- ◆ Distancia entre blanco y sustrato 5 mm
- ◆ Tiempo de descarga continua o *glow* 10 minutos
- ◆ Corriente para la descarga *glow* 50 mA
- ◆ Presión de descarga *glow* 2,0 mbar.

El proceso para efectuar la deposición de las películas de ZnO, fue el siguiente:

1. *Limpieza del blanco y del sustrato.* Consistente en limpiar superficialmente el sustrato con acetona y el blanco de zinc con papel lija y acetona.
2. *Preparación de la cámara de vacío.* Esta se hizo llevando a cabo la siguiente secuencia: colocación del blanco en el portablanco ubicado dentro de la cámara, colocación del sustrato en el portamuestras, introducción del portamuestras dentro de la cámara, cierre de la misma, medición de la distancia de separación entre el blanco y el sustrato (5

mm), generación de alto vacío (hasta $2,5 \times 10^{-4}$ mbar).

3. *Descarga continua o glow.* Esta etapa consistió en realizar una descarga continua en argón durante 10 minutos y a una presión de 2,0 mbar, con el propósito de calentar y limpiar tanto el sustrato como el blanco. Una vez terminado este proceso, se procedió a evacuar el argón, bajando la presión hasta 1×10^{-3} mbar.
4. *Descarga pulsada.* Esta etapa comprendió las siguiente secuencia de actividades: introducción de oxígeno hasta la presión programada, carga del banco de condensadores hasta el voltaje programado, generación de la descarga pulsada mediante el accionamiento del *trigger* y extracción del sustrato con el recubrimiento.

4. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y LA MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS DE ZnO

Para identificar las fases presentes, la estructura cristalina, la textura cristalográfica y las constantes de red de las películas delgadas de ZnO, se realizó un análisis de difracción de rayos X por incidencia rasante, utilizando un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS, modelo D8 Advance, geometría de haces paralelos, monocromador de grafito. Los espectros fueron tomados haciendo barridos de $0,02^\circ$ y mediante incidencia rasante a ángulos de 1° y 3° respecto a la superficie de la muestra, es decir, el haz incidente se colocó fijo y casi paralelo a la película y el detector se movió en un rango entre $25^\circ < 2\theta < 70^\circ$. El equipo utiliza la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Las fases se identificaron comparando el difractograma de las muestras analizadas con fichas preexistentes en el PDF (*Powder Diffraction File*), el espectro patrón utilizado fue PDF 79-2205. Los valores correspondientes a los parámetros de red se obtuvieron utilizando el software Topas-R, mediante el algoritmo *Riefveld*.

Las características morfológicas fueron observadas con el Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM XL-30 TMP) de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, el cual tiene un rango de aumento de

6x a 1200000x, posee análisis EDS y una cámara para muestras de 284 mm de diámetro con una presión de análisis de 1,9 Torr. Utilizando este mismo equipo se midió el espesor aparente de las películas. Para la medición del espesor, las muestras fueron fracturadas e incididas con el haz de electrones mediante un ángulo de 55° con respecto a la horizontal. Por tanto, para obtener el espesor

“real”, se le aplicó un factor de corrección igual a $1/\cos 55^\circ$.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la figura 2 se presentan los difractogramas de las películas en función del número de descargas.

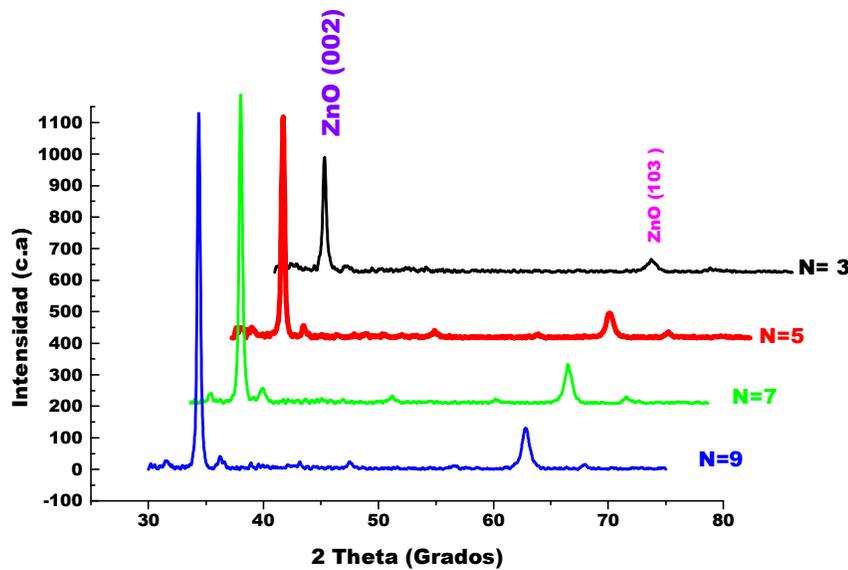


Figura 2. Variación de las intensidades de los picos de difracción con el número de descargas para películas crecidas a una presión de 0,8 mbar y 200 voltios.

Figure 2. Influence of the number of discharges on the intensity of diffraction peaks at 0,8 mbar and 200 volts.

Los resultados indican que únicamente se presenta una fase, que ésta es ZnO y que su estructura cristalina es hexagonal tipo wurtzita. Se observa que las intensidades de las líneas aumentan en función del número de descargas, esto se debe a que se ha depositado mayor cantidad de material y por ende se tiene una mayor cantidad de planos para producir difracción. El pico de mayor intensidad es el que corresponde al plano (002), mientras que el pico de menor intensidad corresponde al plano (103).

El grado de orientación preferencial del plano (002) del ZnO, se representa por el coeficiente de textura cristalográfica (T_c), el cual se define

como:

$$T_c = \frac{I(002)}{I(002) + I(103)}$$

donde I es la intensidad del respectivo plano de difracción[13]. En la figura 3 se muestra el coeficiente de textura del plano (002) para el ZnO como una función del número de descargas. La alta textura cristalográfica en la dirección del plano (002) indica que las películas tienen una orientación preferencial en dirección del eje c , perpendicular a la superficie del sustrato[14].

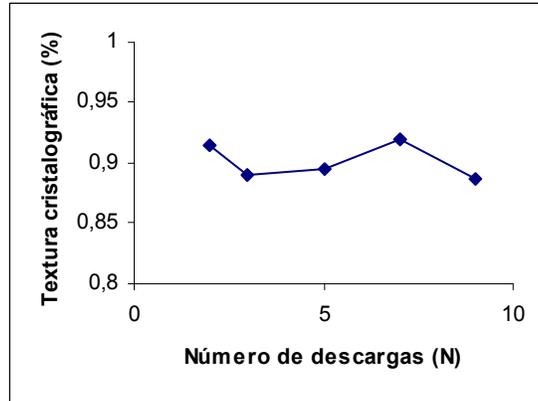


Figura 3. Variación del coeficiente de textura en función del número de descargas de películas de ZnO.

Figure 3. Texture coefficient as a function at the number of discharges for ZnO films.

En la tabla 1, aparecen los parámetros de red *a* y *c* correspondientes a los picos identificados

como (002) para las películas crecidas variando el número de descargas.

Muestra número	Presión (mb)	Voltaje (V)	Nº de descargas	Parámetro de red <i>a</i> (Å)	Parámetro de red <i>c</i> (Å)
37	0,8	200	3	3,25179	5,22505
32	0,8	200	5	3,25151	5,21558
33	0,8	200	7	3,24727	5,21383
31	0,8	200	9	3,25141	5,20986

Tabla 1. Parámetros de red *a* y *c* en función del número de descargas.

Table 1. Lattice parameters *a* and *c* as a function of the number of discharges.

En las figuras 4 y 5 se muestra la variación de los parámetros de red *a* y *c* con respecto a los parámetros de red del ZnO reportados por las

fuentes, en función del número de descargas respectivamente.

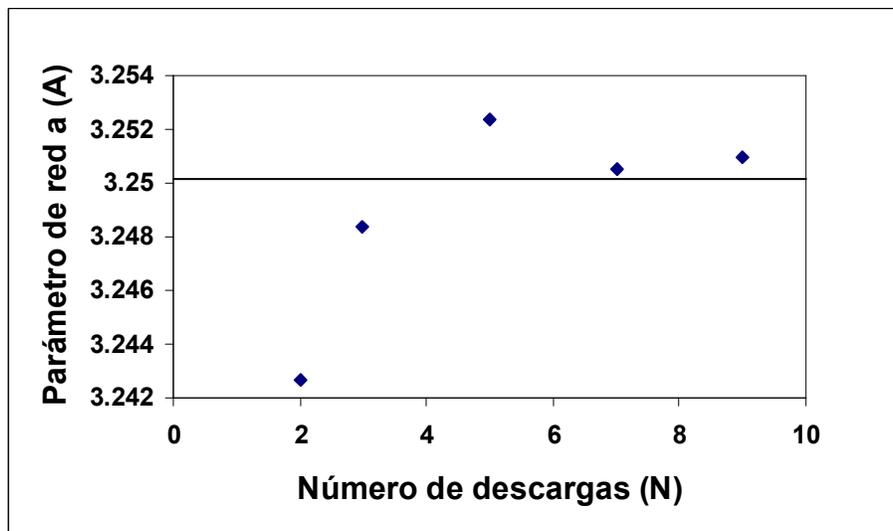


Figura 4. Variación del parámetro de red *a* con respecto al número de descargas.

Figure 4. Lattice parameter *a* as a function of the number of discharges.

La medida del desplazamiento del pico de difracción o del cambio de los parámetros de red, permite determinar el estrés residual, como es reportado por algunos investigadores[15,16]. Estos cambios de los parámetros de red

posiblemente estén asociados con el número de descargas debido a que un aumento en el número de ellas puede causar un calentamiento en el sustrato que hace que los defectos cristalinos se redistribuyan buscando sitios de mínima energía.

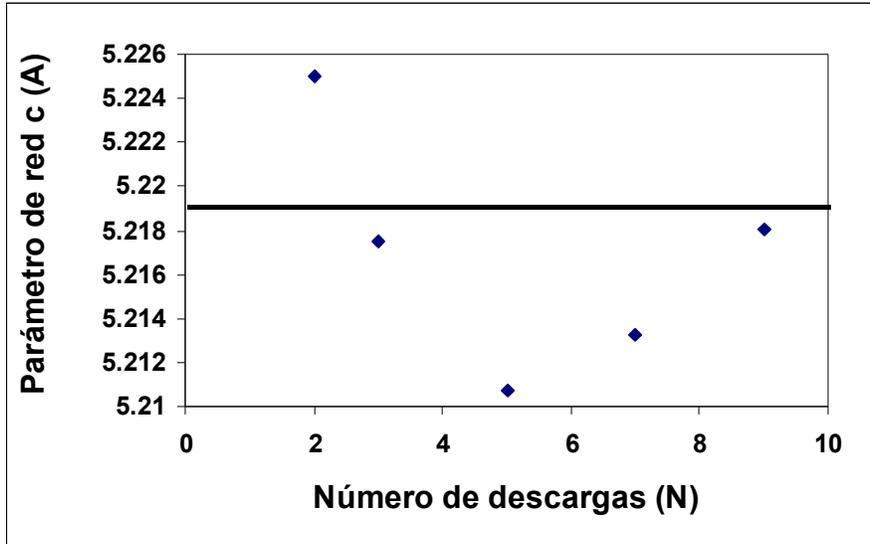


Figura 5. Variación del parámetro de red c con respecto al número de descargas.

Figure 5. Lattice parameter c as a function of the number of discharges.

Los puntos que están por debajo del valor reportado indican la presencia de estrés compresivo, mientras que los que están por encima indican estrés tensil. En la mayoría de los casos cuando se presenta un alargamiento de c , se presenta una disminución de a . Es de anotar que generalmente para el caso de materiales producidos por procesos PAPVD, se presenta en ellos un alto contenido de estrés debido a la forma “violenta” como son crecidas las películas, ya que las especies que llegan a la

superficie del sustrato para depositarse allí, lo hacen con relativamente altas y diferentes energías cinéticas.

Las figuras 6 *a* y *b*, son imágenes superficiales tomadas en el ESEM. Se observa que las películas muestran defectos superficiales como pequeños cráteres, crestas y microgotas. Los defectos se deben posiblemente a contaminación e inestabilidad del proceso utilizado.

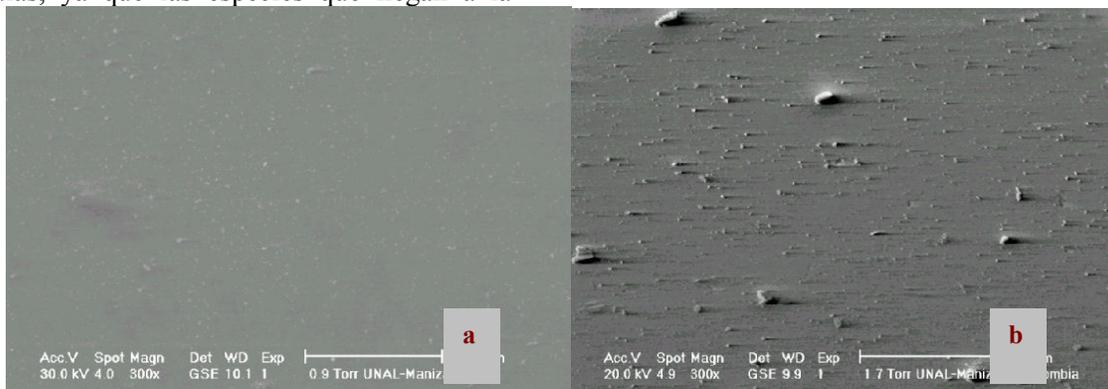


Figura 6. Micrografías de películas de ZnO crecidas a presión de 0,8 mbar y 200 voltios. a) 3 descargas y 100x , 30 kV. b) 5 descargas, 100x y 20 kV.

Figure 6. SEM pictures of ZnO films grown at 0,8 mbar and 200 volts. a) 3 discharges, 100x, 30 kV b) 5 discharges, 100x, 20 kV.

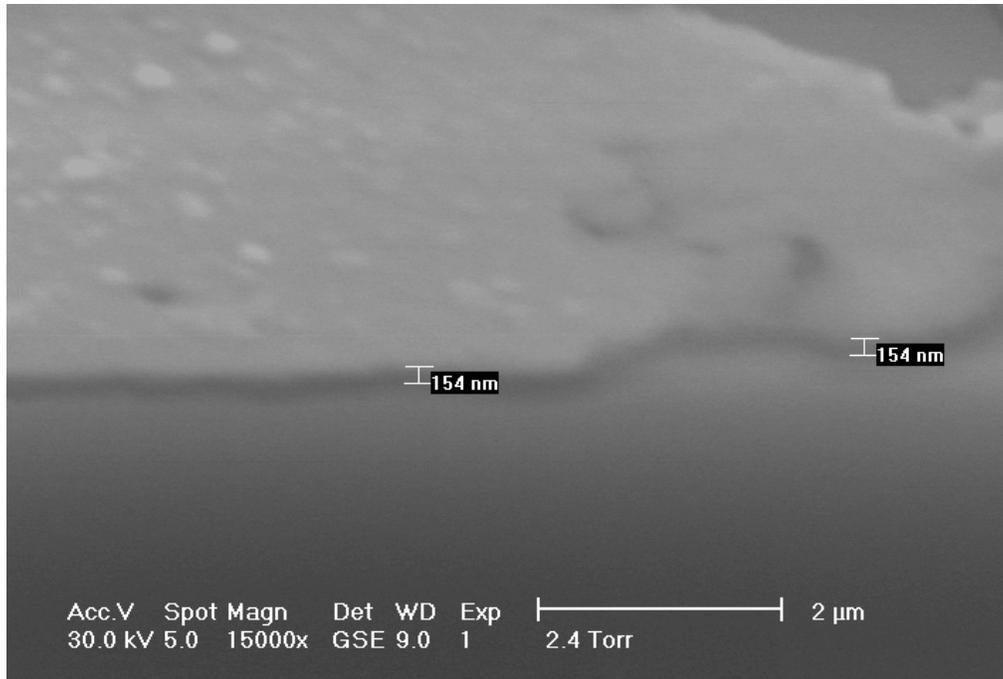


Figura 7. Espesor aparente de una película de ZnO (1,2 mbar, 260 V y 2 descargas). 15000X, 30 kV y 1.3 Torr.
Figure 7. ZnO films thickness at 1,2 mbar, 260 volts and 2 discharges. 15000x, 30 kV, 1,3 Torr.

La figura 7 muestra el espesor aparente de una de las películas de ZnO medida por medio del ESEM.

En la figura 8 se muestra la dependencia del espesor en función del número de descargas. Puede observarse, que hay una tendencia hacia el incremento del espesor de la película a medida que se incrementa el número de descargas hasta un valor máximo correspondiente a siete descargas. La explicación que se puede dar a esta tendencia, está relacionada con el mecanismo de crecimiento de las películas. Durante la etapa inicial del proceso de deposición se da una

nucleación que ocurre en muchos sitios de la superficie del sustrato, se desarrollan pequeños *cluster* o islas de material los cuales van creciendo hasta que se va formando una película continua. El tamaño de estas islas se incrementa con el aporte de más material, pero a su vez, la distancia entre ellas decrece[17]. Esto genera que las películas a nivel de la topografía superficial no sean homogéneas. De otra parte, la posible explicación de la disminución del espesor después de siete descargas podría estar asociada a fenómenos de *re-sputtering* que se suelen presentar en esta técnica[18].

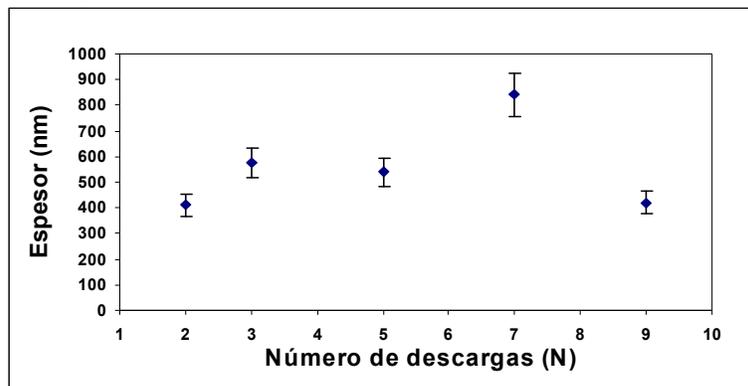


Figura 8. Variación del espesor en función del número de descargas.
Figure 8. Films thickness as a function of number of discharges.

Las figura 9 a y b muestran la topografía de una de las películas crecida, tomada en AFM, tanto en dos dimensiones como en tres dimensiones barriendo un área de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$. En la misma película se hicieron cuatro mediciones del tamaño de grano en sitios diferentes,

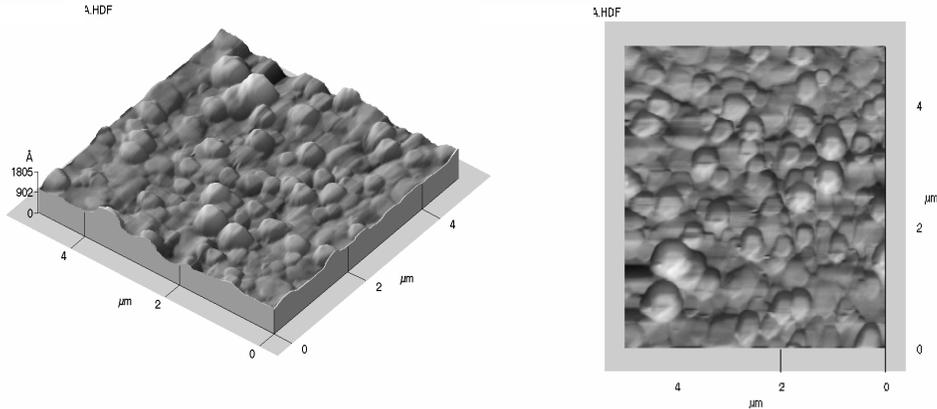


Figura 9. Imágenes de una película de ZnO crecida a 1,5 mbar, 200 voltios y con dos descargas. **a)** Imagen AFM en 3D **b)** Imagen AFM en 2D.

Figure 9. 3D a) and 2D b) AFM images of ZnO films grown at 1,5 mbar, 200 volts and 2 discharges.

6. CONCLUSIONES

Fue posible crecer películas de óxido de zinc sobre sustratos de vidrio empleando la técnica PAPVD por arco pulsado, lo cual se demostró mediante la identificación de esta fase por medio de difracción de rayos X.

Las películas depositadas sobre sustratos de vidrio presentan una alta textura cristalográfica en la dirección del plano (002), con una orientación preferencial en dirección del eje *c*, lo cual indica un crecimiento perpendicular a la superficie del sustrato.

Los parámetros de red de las películas crecidas en función del número de descargas muestran una desviación tanto por encima como por debajo respecto a los valores de los parámetros de red de material reportados por las fuentes. Esto indica la presencia de estrés compresivo y de estrés tensil en las películas.

La superficie de las películas no es homogénea, ésta es rugosa con tamaño de grano variable y a su vez presenta defectos tales como pequeños cráteres, crestas y microgotas.

obteniéndose un promedio de $0,529 \pm 0,0480 \mu\text{m}$ y también se encontró el valor de la R_{rms} (*root-mean-squared roughness*), medido directamente es de 138 \AA y su rugosidad promedio es de $98,6 \text{ \AA}$.

El espesor de las películas se incrementa en función del número de descargas hasta un valor máximo debido al mecanismo de crecimiento que consiste primero en una nucleación que ocurre en muchos sitios de la superficie del sustrato seguido por el desarrollo de pequeños *cluster* o islas de material los cuales van creciendo hasta que se va formando una película continua. Luego una disminución asociada a fenómenos de *re-sputtering* que se suelen presentar en esta técnica.

REFERENCIAS

- [1] LI, W., MAO, D.S., ZHANG, F.M., WANG, X., LIU, X.H., ZOU, S.C., ZHU, Y.K., LI, Q. AND XU, J.F, ZnO:Zn phosphor thin prepared by ion beam sputtering, Journal Vacuum Science and Technology. A 18(5), 2295-2230, 2000.
- [2] ASKELAND, D.R., Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Internacional Thomson Editores, Mexico, 1998.
- [3] TENA, R., El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y

caracterización de propiedades físicas. En: www.tdx.cecsa.es. Consultado en 10-05-2006.

[4] I. AKASAKI, J. Crystal Growth. 237-239, 2002.

[5] KIM, T.S., YOUN, C.J. AND JEONG, T.S, Splitting of the valence band for polycrystalline ZnO, Journal of the Korean Physical Society, vol. 38, 42-46, 2001.

[6] SUTTA, P. AND JACKULIAK, Q, X – Ray diffraction line profile analysis of strongly textured thin films, Materials Structure, vol. 5, 10-4, 1998.

[7] ENNAOUI, A., WEBER, M., SCHEER, R. AND LEWERENEZ, H. J, Solar Energy Materials & Solar Cells 54, 277, 1998.

[8] MAJOR, S., KUMAR, S., BHATNAGAR, M. AND CHOPRA, K.L, Journal Applied Physics. Lett. 49, 394, 1986.

[9] MINANI, T., OOHASHI, K., TAKATA, S., MOURI, T, AND OGAWA, N, Thin Solid Film, 1937194, 721, 1990.

[10] MORGAN, J.H, AND BRODIE, D.E, Canadian Journal Physics, 60, 1387, 1982.

[11] HU, J, AND GORDON, R.G, Solar Cells, 30, 437, 1991.

[12] TANG, W, AND CAMERON, D.C, Thin Solid Films, 238, 83, 1994.

[13] DOUGLAS, E EOLFE, JOGENDER SINGH, KRISHNAN, N. Surface and Coatings Technology, 160, 206-218, 2002.

[14] SANG-HYUN PARK, BYENG-CHUL SEO AND GIWAN YOON. Two-step deposition process of piezoelectric ZnO film and its application for film bulk acoustic resonators, Journal Vacuum Science and Technology .Vol 18 (5), 2432-2436, 2002.

[15] VALVODA, V., KUZEL, R, CERNY, R, et al. Thin Solid films 193/194, 401-408., 1990.

[16] PERRY, A.J., VALVODA, V., RAFAJA, D, THIN Solid Films 214, 167-174, 1992.

[17] BHAGWAT, S., HOWSON, R.P. Use of magnetron sputtering technique for the control the properties of indium tin oxide thin films, Surface & Coatings Tecnology (111), 1998.

[18] VOSSEN, J. L, KERN, W, Thin film processes. Vol2. Academic Press. San Diego.CA.1978.