

Esfuerzos residuales versus temperatura del sustrato en películas de ZnO crecidas por rociado pirolítico

Ernesto A. Noriega Díaz¹; Luis M. Angelats-Silva^{1,2}; José L. Solis³,

¹Departamento Académico de Física – Universidad Nacional de Trujillo, dean_nor@hotmail.com, langelats@yahoo.com

²Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria (LABINM) - Universidad Privada Antenor Orrego, langelatss@upao.edu.pe

³Facultad de Ciencias – Universidad Nacional de Ingeniería, jsolis@uni.edu.pe

Recibido: 24-07-2015

Aceptado: 22-04-2016

RESUMEN

En el presente trabajo, se estudió la influencia de la temperatura del sustrato sobre los esfuerzos residuales de las películas de óxido de zinc (ZnO) crecidas por rociado pirolítico a las temperaturas entre 300°C y 500°C. Los sustratos utilizados fueron láminas de vidrio porta-objeto y como solución precursora se empleó acetato de zinc di-hidratado [Zn (CH₃CO₂)₂·2H₂O] disuelto en metanol a 0,2 M. La presión y flujo del aire fueron fijadas a 2,2 kPa y 5 L/min, respectivamente. Los patrones de difracción de rayos X, revelaron picos de difracción típicos de la estructura hexagonal wurtzita, con un mejoramiento en la cristalinidad y tendencia a un crecimiento preferencial en la dirección del eje *c* con el incremento de la temperatura del sustrato. El análisis de esfuerzos se realizó a partir de los datos de los Difractogramas de Rayos X. Se observó que los esfuerzos de tipo uniaxial cambiaron de compresivos a tensiles (-1,48 a 1,31 GPa) con el incremento de la temperatura del sustrato, siendo mínimos los cambios en los esfuerzos biaxiales.

Palabras clave: Películas de ZnO. Esfuerzos Residuales. Rociado Pirolítico.

ABSTRACT

In this work, we study the influence of the substrate temperature on residual stresses of the ZnO films grown by spray pyrolysis at temperatures between 300°C and 500°C. The substrates used were glass microscope slide and as precursor a solution was used zinc acetate di-hydrate [Zn (CH₃CO₂)₂·2H₂O] dissolved in methanol at 0,2 M. The air pressure and flow were set to 2,2 kPa to 5 L/min, respectively. Patterns of X-ray diffraction revealed typical diffraction peaks of hexagonal wurtzite structure, with an improvement in crystallinity and tendency to preferential growth in *c*-axis direction with increasing substrate temperature. The stress analysis is performed from the data of X-ray diffractograms. It was observed that the uniaxial residual stresses changed from compressive to tensile (-1,48 to 1,31 GPa) with increasing substrate temperature, with minimal changes in the biaxial stresses.

Keywords: ZnO films. Residual stresses. Spray Pyrolysis.

I. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor compuesto II-VI y posee una banda prohibida de alrededor de 3,37 eV. Su estructura hexagonal wurtzita tiene característica de simetría no central y superficies polares formadas por planos alternantes de iones O²⁻ y Zn²⁺, que hace posible su aplicación en dispositivos transductores piezoeléctricos de presión y de ondas acústicas superficiales (SAW) [Jwo-Huei, 1992, Fang, 2015]. El ZnO en forma de película delgada, presenta propiedades interesantes tales como: buena transmitancia en el visible, alta reflectancia al infrarrojo y buena conductividad eléctrica [Jeong col, 2003]. Diversas técnicas vienen siendo usadas para sintetizar

películas delgadas de ZnO, tales como depósito por láser pulsado (*pulsed-laser deposition*, PLD) [Mass, 2004], crecimiento epitaxial por haces moleculares (*molecular beam epitaxy*, MBE) [Tuan, 2004], pulverización catódica reactiva por magnetron (magnetron sputtering, MS) [Angelats, 2006], Depósito químico de vapor metal-orgánico (*Metal organic chemical deposition*, MOCVD) [Li, 2005], rociado pirolítico y Sol-Gel [Benny-Joseph, 2005; Angelats, 2012]. La técnica de rociado pirolítico viene siendo también aplicada en la síntesis de películas delgadas basadas en óxidos metálicos y películas nanoestructuradas. Entre otras ventajas, no requiere alto vacío y fácil control de los parámetros de síntesis tales como, temperatura del sustrato, presión y flujo del gas atomizador, permite un excelente control de la pureza, estequiometría, uniformidad, espesor y banda prohibida de películas semiconductoras (Mridha, 2007; Prasada, 2009). Sin embargo, independientemente de la técnica de síntesis, es importante minimizar las tensiones residuales en las películas delgadas debido a que podrían influir en las propiedades ópticas y eléctricas, afectando su aplicación en dispositivos opto-electrónicos y sensores piezoeléctricos.

En la presente investigación, se ha evaluado el efecto de la temperatura del sustrato sobre los esfuerzos residuales de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre vidrio por rociado pirolítico. Se determinaron estos esfuerzos usando el modelo uniaxial y biaxial para una estructura wurtzita, los que fueron obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos X.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Objeto de estudio

Se estudió la relación entre los esfuerzos residuales en el modelo uniaxial y biaxial, con la temperatura del sustrato para cuatro películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) crecidas sobre vidrio usando la técnica de rociado pirolítico.

2.2 Métodos y técnicas

Síntesis y caracterización estructural de las películas de ZnO

Previo a la síntesis, se limpiaron los sustratos de vidrio portaobjeto bajo inmersión en ácido clorhídrico diluido, enjuagados luego con agua bi-distilada y secados en estufa a 170 °C durante 1 h. Como solución precursora se empleó acetato de zinc di-hidratado [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (Merck, 99.5%) disuelto en metanol a 0,2 M. Las películas de ZnO fueron crecidas por rociado pirolítico a las temperaturas de 300, 350, 400 y 500°C, las que fueron controladas por una termocupla dentro de un rango de $\pm 5^\circ\text{C}$. La presión del compresor y el flujo del gas atomizador (aire) fueron fijadas a 2,2 kPa y 5 L/min, respectivamente. La boquilla se colocó a una distancia de 2 cm del sustrato, oscilando luego durante 6 veces con una rapidez aproximada de 0,2 mm/s, permaneciendo por 2 minutos entre cada ida y vuelta; tiempo suficiente para recuperar la temperatura y permitir la formación de estructura de la película [Paria R. y Solis J., 2007]. Una vez terminado el proceso, el sistema ZnO/sustrato se dejó enfriar a temperatura ambiente.

En el presente estudio, los patrones de difracción de rayos X de las películas fueron obtenidos con un Difractómetro Rigaku, modelo Miniflex II con cátodo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), dentro del rango 2θ de 30° a 70° con pasos de $0,02^\circ$. Para la identificación de los picos de difracción, estos se compararon con la base de datos JCPDS-ICDD (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies-International Center for Diffraction Data*).

Los parámetros de red experimentales c y a , fueron determinados a partir de los patrones de difracción de rayos X usando el refinamiento de Rietveld con el programa TOPAS Académico. Adicionalmente, se estimaron los tamaños de cristalito (D), que originó la difracción de rayos X de la estructura del ZnO. Estos valores indicados en la tabla 1 fueron calculados con la ecuación de Scherrer (Cullity, 2001):

$$D = \frac{0,9\lambda}{B_{hkl} \cos\theta} \quad (2.1)$$

siendo B_{hkl} , el ensanchamiento del pico medido (en radianes) a una intensidad igual a la mitad de la intensidad máxima del pico de difracción ($FWHM$), θ es el ángulo de difracción de Bragg del pico DRX y $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

Cálculo de esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales fueron calculados considerando los modelos uniaxial y biaxial, por lo que se emplearon las siguientes ecuaciones para una red cristalina hexagonal wurtzita (Morkoc y Özgür, 2009):

$$\sigma_{zz} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{C_{13}} \varepsilon_{zz} \quad (\text{Esfuerzo uniaxial}) \quad (2.2)$$

$$\sigma_{xx} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \varepsilon_{xx} \quad (\text{Esfuerzo biaxial}) \quad (2.3)$$

Donde, $C_{11} = 209,7$ GPa, $C_{12} = 121,1$ GPa, $C_{13} = 105,1$ GPa y $C_{33} = 210,9$ GPa son las constantes elásticas del ZnO - *bulk* [Morkoc y Özgür, 2009].

ε_{zz} y ε_{xx} , son las deformaciones para el modelo uniaxial y biaxial, respectivamente, determinadas a través de las siguientes ecuaciones (Moram, 2009):

$$\varepsilon_{zz} = (c - c_0)/c_0 \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_{xx} = (a - a_0)/a_0 \quad (2.5)$$

Siendo c_0 (5,207 Å) y a_0 (3,249 Å) los parámetros de red teóricos de la red hexagonal wurtzita (Ilican, 2005).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de estructura por difracción de rayos X

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las películas de ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio a las temperaturas entre 300 y 500°C. Todas las películas reportaron picos de difracción típicos de la estructura hexagonal wurtzita con características policristalinas. Se observa que la intensidad del pico (002) aumenta con la temperatura del sustrato, siendo más intenso a 500°C, lo que sugiere una tendencia a un crecimiento preferencial orientado hacia el eje c , es decir, perpendicular a la superficie del sustrato. Este comportamiento, se debe posiblemente a que los átomos de Zn y de O tienen una mejor difusión a mayor temperatura, dando origen a una disminución de la densidad de defectos en la red, lo que produce una mejora en su cristalinidad [Chaari, 2011].

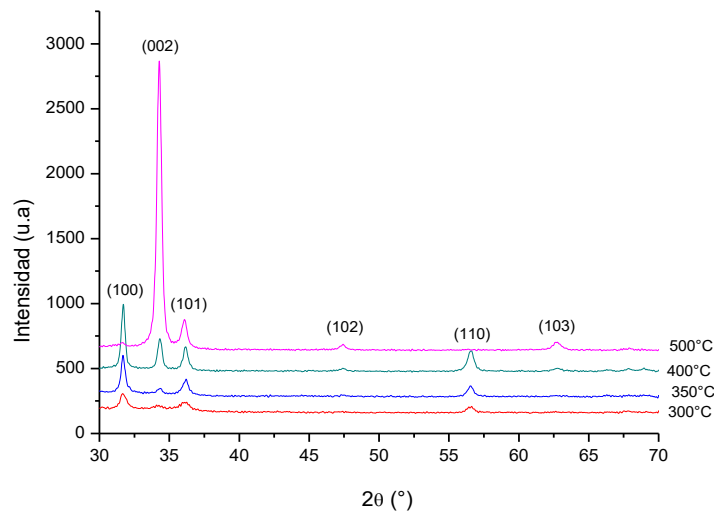


Fig. 1. Patrones (DRX) de las películas de ZnO crecidas a diferentes temperaturas del sustrato.

Parámetros de red y esfuerzos residuales vs Temperatura del sustrato

En la Tabla 1 se muestran los valores correspondientes a los parámetros de red c y a , los que fueron obtenidos mediante refinamiento de Rietveld [Young R., 2002]; así como, los valores de deformación y de esfuerzos en los modelos uniaxial y biaxial para cada temperatura, calculados mediante las ecuaciones 2.2 – 2.5. Se observa que el parámetro de red c disminuye conforme se incrementa la temperatura del sustrato, notándose que a la temperatura de 350 °C el valor de c experimental (5,205 Å) es próximo al teórico (5,207 Å). Por el contrario, todos los parámetros de red a calculados para cada temperatura, son ligeramente menores al valor teórico (3,249 Å). Estos resultados sugieren una mayor distorsión de la red en la dirección del eje c , lo que da origen a posibles tensiones residuales en esta dirección.

Tabla 1. Parámetros de red, tamaño de grano promedio y valores de deformación y esfuerzos para los modelos uniaxial y biaxial.

| Temperatura del sustrato (°C) | Parámetros de red | | Tamaño de grano, D (nm) | Modelo Uniaxial | | Modelo Biaxial | |
|-------------------------------|-------------------|---------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | c (Å) | a (Å) | | Deformación ϵ_{zz} | Esfuerzo, σ_{zz} (GPa) | Deformación ϵ_{xx} | Esfuerzo, σ_{xx} (GPa) |
| 300 | 5,224 | 3,243 | 15,3 | $3,26 \times 10^{-3}$ | -1,48 | $-1,85 \times 10^{-3}$ | 0,42 |
| 350 | 5,205 | 3,243 | 26,0 | $-3,84 \times 10^{-4}$ | 0,17 | $-1,85 \times 10^{-3}$ | 0,42 |
| 400 | 5,196 | 3,240 | 40,7 | $-2,11 \times 10^{-3}$ | 0,96 | $-2,77 \times 10^{-3}$ | 0,63 |
| 500 | 5,192 | 3,244 | 27,7 | $-2,88 \times 10^{-3}$ | 1,31 | $-1,54 \times 10^{-3}$ | 0,35 |

En la Figura 2 se ilustra la variación de los esfuerzos uniaxiales y biaxiales como función de la temperatura. Se muestra que los esfuerzos uniaxiales cambian de compresivos (negativos) a tensiles (positivos) conforme se incrementa la temperatura del sustrato. En cambio, los esfuerzos biaxiales son ligeramente tensiles con una tendencia a ser mínimos a la temperatura de 500°C, lo cual es coherente debido que el valor del parámetro de red a a esta temperatura, se aproxima al valor teórico, como puede observarse en la Tabla 1. Los esfuerzos uniaxiales de tipo compresivos que resultaron en las películas de ZnO crecidas a temperaturas menores de 400 °C, son generados posiblemente por la presencia de iones de zinc (Zn^{+2}) dentro de los intersticios de la celda y átomos de oxígeno (O^{-2}) como vacantes (Guoqiang, 2010); además, la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del ZnO ($4,0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) y del vidrio ($9,0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) podrían haber contribuido también a la generación de esfuerzos tanto uniaxiales como biaxiales (Jwo-Huei Jou, 1992; Cebulla R., 1998).

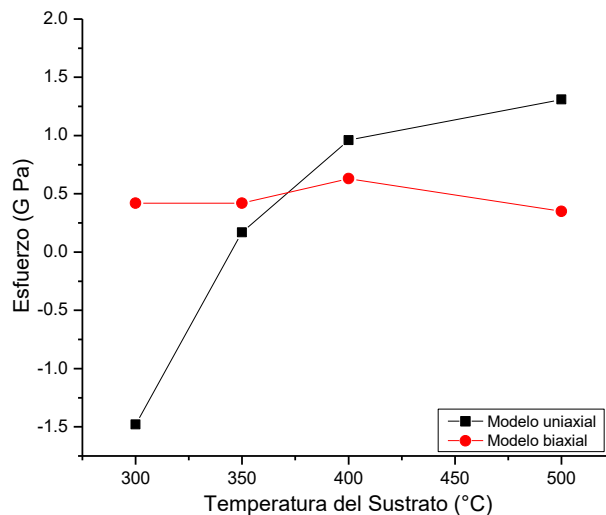


Fig. 2. Variaciones de los esfuerzos residuales con la temperatura del sustrato.

Para un mayor análisis, la Figura 3 ilustra la dependencia del tamaño de grano con la temperatura del sustrato y los esfuerzos residuales en el modelo uniaxial. Se observa que conforme se incrementa

la temperatura del sustrato, la disminución de los esfuerzos compresivos y el incremento de esfuerzos tensiles, está acompañado del aumento del tamaño de grano, generados posiblemente por el mecanismo de coalescencia de los granos formados a mayor temperatura del sustrato [Detor Andrew J. y col., 2009]. Sin embargo, Prasada y col. encontraron que en películas delgadas de ZnO crecidas por rociado pirolítico, los esfuerzos residuales de tensión disminuyeron conforme aumentó el tamaño del cristalito (Prasada, 2010; Vimalkumar, 2010).

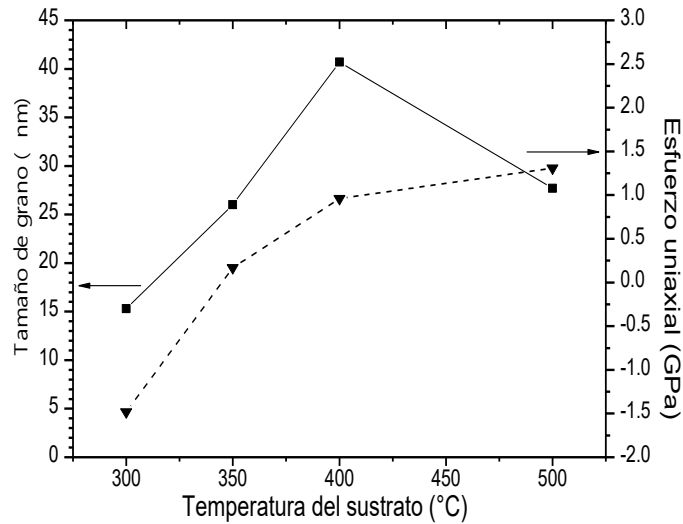


Fig. 3. Tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato y su relación con los esfuerzos uniaxiales.

IV. CONCLUSIONES

Según los patrones de difracción de rayos X, todas las películas de ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio a las temperaturas comprendidas en el rango de 300 a 500 °C, revelaron picos de difracción típicos de la estructura hexagonal wurtzita, con un mejoramiento en la cristalinidad y tendencia a un crecimiento preferencial en la dirección del eje *c* con la temperatura del sustrato, debido posiblemente a una mayor difusión de átomos de Zn y O.

Respecto al análisis de los esfuerzos en las películas de ZnO, se infiere que los esfuerzos de tipo uniaxiales cambiaron de compresivos a tensiles (-1,48 a 1,31 GPa) conforme incrementó la temperatura del sustrato, con mínimas variaciones de los esfuerzos biaxiales, asociados con el aumento del tamaño y generados posiblemente por la presencia de iones de zinc (Zn^{+2}) intersticiales y vacancias de iones de oxígeno (O^{-2}).

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGELATS, L. 2006. **Study of structural, electrical, optical and magnetic properties of ZnO based films**. Thesis of Master on Science. University of Puerto Rico. Mayaguez Campus.
- ANGELATS L., BOCANEGRA V. y AGUILAR W. 2012; **Caracterización estructural y propiedades ópticas de películas delgadas de ZnO sintetizadas sobre sustratos de vidrio**; REIMAT Vol. 1 N° 1, 19 – 22.

- BACHARI, E. M., et al. 1999. **Structural and Optical Properties of Sputtered ZnO Films**. Thin Solid Films, Vol. 348, No. 1-2, 165-172.
- BENNY-JOSEPH, MANOJ P. K. y VAIDYAN V. K. 2005; **Studies on preparation and characterization of indium doped zinc oxide films by chemical spray deposition**; Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 5, 487-493.
- CEBULLA R., WENDT R y ELLMER K. 1998; **Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties**. J. Appl. Phys. Vol.83, NO. 2, 1087-1095.
- CHAARI, M., MATOUSSI, A., FAKHFAKH, Z. 2011. **Structural and Dielectric Properties of Sintering Zinc Oxide Bulk Ceramic**. Materials Science and Application. Vol.2, 765-760
- CULLITY, B. D. 2001. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- DETOR ANDREW J., HODGE ANDREA M., CHASON ERIC, WANG YINMIN, XU HONGWEI, CONYERS MARK, NIKROO ABBAS y HAMZA ALEX. 2009; **Stress and microstructure evolution in thick sputtered films**; Acta Materialia Vol. 57, 2055-2065.
- FANG, Z.B., YAN, Z.J., TAN, Y.S., LIU, X.Q., WANG, Y.Y. 2005. **Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films**. Applied Surface Science Vol. 241, 303-308.
- GUOQIANG, Q. 2010. **Lattice and internal relaxation of ZnO thin film under in-plane strain**. Thin solid films. Vol.519, 378-384.
- ILICAN S., CAGLAR M., CAGLAR Y; 2005. **Effect of Deposition Parameters on The Structural Properties of CdZnS Films Produced by Spray Pyrolysis Method**, Fen Bilimleri Dergisi Cilt 26-2.
- JEONG S. H., LEE J.W.; 2003. **Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties**, Thin Solid Films Vol. 435, 78-82.
- JWO-HUEI JOU and MIN-YUNG HAN. 1992. **Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films**. J. Appl. Phys. Vol. 71, No. 9, 4333-4336.
- LI X., ASHER S.E., KEYES B.M., MOUTINHO H.R., LUTHER J. y COUTTS T.J. 2005; **p-Type ZnO Thin Films Grown by MOCVD**, NREL/CP-520-37378.
- MASS J. BHATTACHARYA P. y KATIYAR R. S. 2004; **Caracterización y crecimiento de películas delgadas de ZnO crecidas por deposición de laser pulsado a una alta temperatura de sustrato**, Revista Colombiana de Física, vol. 36, NO. 1.
- MORAM, M. A. 2009. **X-ray diffraction of III-nitrides**. Reports on Progress in Physics. University of Cambridge. 72 - 036502 (40).
- MORKOC, H. y ÖZGUR, Ü. 2009. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. WILEY-VCH. 488.
- MRIDHA, S. y BASAK, D. 2007; **Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films**; Materials research bulletin. Vol. 42, 875-882.
- PARIA, R. y SOLIS, J. 2007. **Estudio de la morfología de la película delgada de óxido de zinc obtenida por spray-gel. Reporte Preliminar**. Informe Científico Tecnológico 2007, Inst. Peruano de Energía Nuclear, 68-71.

- PRASADA RAO, T., SANTHOSH KUMAR M. C., ANBUMOZHI, S. & ASHOK, M. 2009. **Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis.** Journal Alloys and Compounds. Vol. 485, 413-417.
- PRASADA RAO, T., SANTHOSH KUMAR M. C. 2010. **Physical Properties of ZnO Thin films Deposited at Various Substrate Temperatures Using Spray Pyrolysis.** Physic B: Condensed Matter, Vol. 405, No 9, 2226-2231.
- TUAN, A. C., BRYAN, J. D., PAKHOMOV, A. B., SHUTTHANANDAN, V., THEVUTHASAN, S. 2004; **Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on α -Al₂O₃ single-crystal substrates;** Physical Review B 70, 054424.
- VIMALKUMAR, T.V., et al. 2010. **On Tuning the Orientation of Grains of Spray Pyrolysed ZnO Thin Films.** Applied Surface Science, Vol. 256, No. 20, 6025-6028.
- YOUNG R. A. 2002, The Rietveld Method, Oxford University Press.