

Efecto de la concentración de Fe en las tensiones residuales de las películas delgadas de ZnO crecidas por rociado pirolítico

Fe concentration effect on residual stresses of the ZnO thin films grown by spray pyrolysis

Javier Minchola Sánchez^{1*}; Luis M. Angelats-Silva^{2,3},

¹Facultad de Ciencias-Universidad Nacional de Piura, Javierminchola_san@hotmail.com

²Departamento Académico de Física-Universidad Nacional de Trujillo, langelats@yahoo.com

³Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria-Universidad Privada Antenor Orrego, langelatss@upao.edu.pe

*Autor correspondiente: javierminchola_san@hotmail.com (J. Minchola)

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se evaluó el efecto de la concentración de Fe sobre las tensiones residuales de las películas delgadas de $Zn_{1-x}Fe_xO$ (x : 5, 10, 15 y 20%), crecidas por rociado pirolítico sobre sustratos de vidrio a la temperatura de 480°C. Como precursores se usaron una solución etanólica de acetato de zinc di-hidratado [$Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$]-1,0 M y una solución acuosa de cloruro de hierro hexa-hidratado [$FeCl_3 \cdot 6H_2O$]-1,0 M. La presión y flujo de aire durante el proceso de crecimiento, se fijaron en 2 kPa y 9 L/min, respectivamente. Los patrones de difracción de rayos X revelaron una estructura wurtzita típica del ZnO sin presencia de otras fases en todas las concentraciones de Fe estudiadas, confirmando la sustitución de iones de Fe^{+2} por iones de Zn^{+2} . La incorporación de Fe (5-20%) revelaron bajas tensiones compresivas en el modelo uniaxial y altas tensiones tensiles en el modelo biaxial.

Palabras clave: Rociado pirolítico; Esfuerzos residuales; Películas delgadas de $Zn_{1-x}Fe_xO$; Fe

ABSTRACT

In the present research work, the effect of the Fe concentration on the residual stresses of thin $Zn_{1-x}Fe_xO$ (x : 5, 10, 15 and 20%) films grown by spray pyrolysis on glass substrates at a temperature of 480 °C was evaluated. As precursors, an ethanolic solution of di-hydrated zinc acetate [$Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$]-0,4M and an aqueous solution of hexahydrated iron chloride [$FeCl_3 \cdot 6H_2O$]-0,4M were used. The pressure and air flow were set at 2 kPa and 9 L/min, respectively. The X-ray diffraction patterns revealed a wurtzite structure typical of ZnO without the presence of other phases in all Fe concentrations studied, confirming the substitution of Fe^{+2} ions for Zn^{+2} ions. The incorporation of Fe (5-20%) revealed low compressive stresses in the uniaxial model and high tensile stresses in the biaxial model.

Keywords: Spray Pyrolysis; Residual stresses; $Zn_{1-x}Fe_xO$ thin films; iron

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n de la familia II-VI, con una estabilidad química y térmica a la temperatura ambiente, con una banda de energía de 3,37 eV y una estructura tipo wurtzita con parámetros de red $a = 0,325$ nm y $c = 0,521$ nm (Lide, 1991). Algunos investigadores han estudiado la conducta ferromagnética de las películas delgadas de ZnO dopadas con Fe y su posible efecto en su estructura cristalina, propiedades eléctricas y ópticas (Kim et al., 2004; Wei et al., 2006; Chen et al., 2007; Rambur et al., 2013). Su importancia radica en que las películas delgadas de ZnO dopadas con Fe podrían ser un material multifuncional muy importante y con grandes posibilidades de ser ferromagnéticas (Chattopadhyay, et al, 2011). Sin embargo, uno de los problemas que podrían afectar sus propiedades son las tensiones residuales que casi siempre se presentan durante o el post crecimiento de síntesis, dependiendo muchas veces de la técnica (Salaken et al., 2013). Las tensiones pueden estar presentes en las películas delgadas, independientemente de que se apliquen cargas externas o se debe a una variedad de razones que se introducen mediante la deposición de las películas. La diferencia de expansión térmica entre la película y el sustrato (ó, incompatibilidades entre el parámetro de red de la película y sustrato), incorporación de átomos

extraños, cavidades microscópicas, variación del espaciado interatómico con el tamaño del cristal, procesos de recristalización, cristalización coalescencia en los límites de los granos y las transformaciones de fase, puede ser también factores que puedan generar tensiones residuales en las películas delgadas. Por otro lado, los esfuerzos residuales de origen térmico debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica, pueden ser compresivos o tensiles (Mass et al., 2003). Los primeros se originan cuando los átomos se encuentran muy juntos, por la presencia de átomos intersticiales o sustitucionales en la red; los esfuerzos tensiles son generados por los átomos que se ubican en el espacio de la red que es grande comparado con su tamaño, quedando los átomos cercanos en tensión. El Fe existe en dos posibles estados de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} con radios iónicos de 0,78Å y 0,64Å cerca del radio iónico del Zn^{2+} (0,74Å), que pueden entrar fácilmente en la red del Zn en forma sustitucional o intersticial sin modificar la estructura del ZnO, generando posibles tensiones residuales compresivas y tensiles. Los esfuerzos residuales afectan la integridad y desempeño de los recubrimientos, es por esta razón que el estudio de estos esfuerzos cobra cada día mayor importancia, haciéndose necesaria su medición y control.

Existen diferentes técnicas para la síntesis de películas delgadas de ZnO sin dopar y dopadas. Entre estas tenemos: deposición por laser pulsado (*pulsed-laser deposition, PLD*) (Mass et al., 2004), crecimiento epitaxial por haces moleculares (*molecular beam epitaxy, MBE*) (Tuan et al., 2004) pulverización catódica reactiva por magnetrón (*magnetron sputtering, MS*) (Angelats, 2006), depósito químico de vapor metal-orgánico (*Metal organic chemical deposition, MOCVDS*) (Li, et al. 2005), sol-gel y rociado pirolítico (*Spray Pyrolysis*) (Benny-Joseph, 2005; Angelats, 2012). Por consiguiente, el método de rociado pirolítico es considerado como una técnica prometedora para la fabricación de películas delgadas de ZnO a bajo costo; sin embargo, escasa literatura se tiene sobre la posible generación de tensiones residuales por esta técnica. Actualmente, este método se está aplicando para la síntesis de películas delgadas basadas en óxidos metálicos y películas nanoestructuradas. Entre otras ventajas, no requiere de alto vacío, un fácil control de los parámetros de síntesis tales como, presión, flujo de gas atomizador, control de temperatura del sustrato, permite un buen control de la pureza, estequiometría, uniformidad, espesor de las películas delgadas semiconductoras (Mridha, 2007).

En el presente trabajo de investigación, se reporta el efecto de la concentración de Fe sobre los esfuerzos residuales de las películas delgadas de ZnO ($Zn_{1-x}Fe_xO$) crecidas sobre sustratos de vidrio por el método de rociado pirolítico. Los esfuerzos residuales se determinaron usando el modelo uniaxial y biaxial para una estructura wurtzita, considerando los parámetros de red obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Objetos de estudio

Sintetizar Películas delgadas de $Zn_{1-x}Fe_xO$ crecidas por el método de rociado pirolítico sobre sustratos de vidrio (*soda lime glass, SLG*) a diferentes concentraciones de Fe ($x= 5, 10, 15$ y 20%)

2.2 Métodos y técnicas

Síntesis de $Zn_{1-x}Fe_xO$

Los sustratos utilizados para la deposición de las películas fueron de vidrio (*Soda Lime Glass*) con dimensiones de 76x26x1mm. Su limpieza se realizó sumergiendo a los sustratos en ácido clorhídrico diluido durante 10 minutos, seguido de un enjuague con abundante agua destilada. El secado se realizó en una estufa a una temperatura de 175 °C durante 20 minutos. Previo a la síntesis, se prepararon soluciones etanólicas de acetato de zinc di-hidratado [$Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$]-1.0 M y cloruro de hierro hexa-hidratado [$FeCl_3 \cdot 6H_2O$]-1.0 M; ambas bajo agitación magnética a 60°C durante 40 y 10 minutos, respectivamente. Las películas de $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,5 - 0,20$) fueron crecidas por rociado pirolítico a la temperatura de (480 ± 5) °C, controlada por una termocupla TJ. La presión, flujo del gas (aire) y distancia boquilla-sustrato fueron fijadas en 2kPa, 9L/min y 2,0 cm, respectivamente. Terminado el proceso, el sistema película sustrato se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

Caracterización estructural

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X con un difractómetro Bruker D8 Advance ECO con cátodo de Cu-K α ($\lambda = 1,54056$ Å) con 2θ entre 20 y 80°. La identificación de los picos de difracción se realizó usando la base de datos PDF-2 del ICCD (*international Center for diffraction Data*). Los parámetros de red a

y c fueron determinados a partir de los patrones de difracción de rayos X. El tamaño promedio del grano (D) se calculó de acuerdo con la fórmula de Scherrer (Patterson, 1939).

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_{hkl}\cos\theta} \quad (2.1)$$

Donde B_{hkl} (radianes) es la anchura a media altura del pico de difracción, λ es la longitud de onda los rayos X utilizados y, θ es la posición del pico de difracción.

Cálculo de esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales fueron calculados usando el modelo uniaxial y biaxial, considerando las siguientes ecuaciones para una red cristalina hexagonal wurtzita (Morkoc Ozgur, 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* (Özгур, 2009); ε_{zz} y ε_{xx} , son las deformaciones para el modelo uniaxial y biaxial, respectivamente; definidas a través de las siguientes ecuaciones (Moram, 2009):

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

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

Siendo c_0 (5,2038 Å) y a_0 (3,249 Å) los parámetros de red teóricos de la red hexagonal wurtzita (Ilican, 2005).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de estructura por difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la Figura 1, revelaron una estructura policristalina con presencia de picos de difracción dominantes (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (200), característicos de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO y sin presencia de otras fases. Por lo que, al parecer, la incorporación de iones de Fe para las concentraciones entre 0,5 y 0,20% no ha modificado su estructura hexagonal del ZnO. Así mismo, este resultado sugiere la sustitución de iones de Fe^{2+} en los sitios de la red del Zn^{2+} dentro de la matriz del ZnO. Las películas dopadas con Fe a concentraciones entre 0,10 y 0,15 mostraron un incremento de la intensidad del pico de difracción (002), lo que sugiere un crecimiento preferencial en la dirección del eje c (Chen, et al., 2007). Mientras que, la película dopada con Fe a un 20%, su cristalinidad disminuye. Cabe mencionar que la mejor cristalinidad mostrada por la película dopada con 15% de átomos de Fe en la matriz del ZnO, se debe probablemente a la creación de nuevos centros de nucleación a partir de átomos dopantes que es favorable para el crecimiento de los cristales de ZnO (Kim, 2004). Por otro lado, la pérdida de cristalinidad mostrada por la película con 20% de átomos de Fe, se debe probablemente a la saturación de nuevos centros de nucleación, o por la diferencia del radio iónico entre Fe^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} , asociada con la distorsión de la red, resultando tensiones residuales y en consecuencia, afectando el crecimiento normal de los cristales de ZnO (Kim, 2004). Similar resultado fue encontrado por P. Rambu y col. (Rambu et al., 2013), al dopar películas delgadas con Fe mediante *spin coating*, reportando que la distribución de iones de Fe en la matriz de ZnO influyeron en la calidad cristalina y la orientación de crecimiento de las películas delgadas de ZnO.

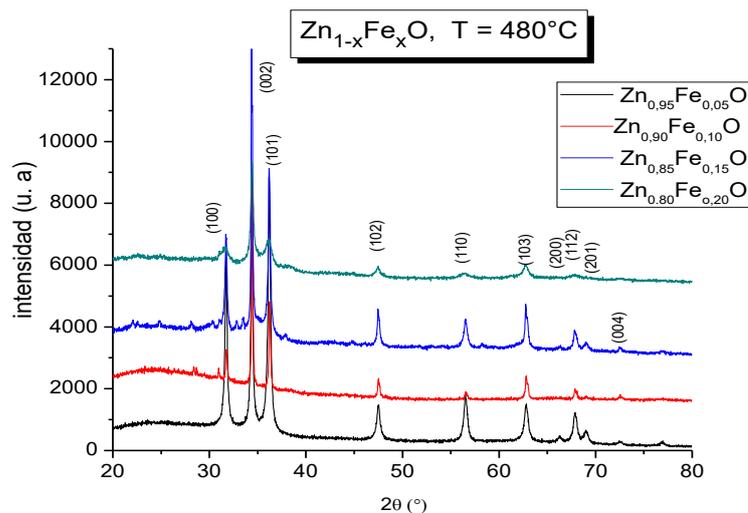


Figura 1. Patrones DRX de las películas de ZnO dopadas con Fe (5, 10, 15, 20%) crecidas sobre vidrio SLG por rociado pirólitico a la temperatura de 480°C.

En la Tabla 1 se muestran los valores correspondientes a los parámetros de red a y c , tamaño de grano, así como los esfuerzos residuales en el modelo uniaxial y biaxial de las películas delgadas de $Zn_{1-x}Fe_xO$ dopadas con Fe a concentraciones de 5, 10, 15 y 20%. Los esfuerzos fueron calculados con las ecuaciones 2.2 y 2.3; y las deformaciones con las ecuaciones 2.4 y 2.5. Se observa que el parámetro c para la concentración de 5% es mayor al del valor teórico en $0,0082 \text{ \AA}$, mientras que para las concentraciones 10, 15 y 20 % esta diferencia es de $0,0022, 0,0042$ y $0,0052 \text{ \AA}$, respectivamente; lo cual hace indicar que estas películas son de mejor cristalinidad con ligera distorsión de la red en la dirección del eje c , con menores tensiones residuales en el modelo uniaxial. Respecto al valor del parámetro a , el valor más cercano al valor teórico a_0 ($3,2494 \text{ \AA}$), corresponde para la concentración de 15% de Fe, lo cual implica una mejor cristalinidad, tal como se evidenció en el patrón de DRX. El tamaño de grano se calculó con la ecuación (2.1). En la Tabla 1 se reportan estos valores. Se observa que el mayor tamaño de grano ocurre para la concentración de 10 y 15% de Fe ; mientras que, para las concentraciones del 5 y 20%, los tamaños de grano son menores, lo cual estaría asociado a la presencia de grandes tensiones que impiden el crecimiento normal de los granos (Salaken, et al., 2013), adicionado a la distorsión de la red debido a la presencia de radios iónicos de Fe^{3+} (Kim, et al. 2004). En aleaciones $Zn_{1-x}Fe_xO$, los iones de Fe necesitan tener una valencia de +2 para poder sustituir adecuadamente los sitios iónicos de Zn^{2+} mientras se mantiene la neutralidad de la carga. Sin embargo, existe una diferencia entre los radios iónicos del Fe^{2+} y Fe^{3+} ($0,078$ y $0,068\text{nm}$) y del Zn^{2+} ($0,074 \text{ nm}$) (Wang, et al. 2009; Chen, et al 2007). Esto es, el radio iónico de Fe^{2+} es mayor que el de Zn^{2+} en un 5,4%, mientras que el de Fe^{3+} es menor que Zn^{2+} en un 8,1%, por lo que, debido a esta diferencia daría origen a mayores tensiones internas en la red. Por ejemplo, Xu y colaboradores, observaron que los iones de Fe^{2+} en la estructura del ZnO dieron origen a un esfuerzo de compresión en la película por ser el radio iónico del Fe^{2+} mayor que el del Zn^{2+} (Xu, 2010; Wang et al., 2009). Por lo que, si los iones Fe dentro del ZnO se encuentran principalmente en forma de Fe^{3+} , el cual es mayor que el Zn^{2+} , conduciría a esfuerzos tensiles en las películas.

Tabla 1. Parámetros de red, tamaño de grano, valores de deformación y esfuerzos para los modelos uniaxial y biaxial a la temperatura de 480°C.

Fe (%)	Parámetros de red		Tamaño de grano D (nm)	Modelo uniaxial		Modelo biaxial	
	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$		Deformación $\epsilon_{zz} \times 10^{-3}$	Esfuerzo $\sigma_{zz}(\text{GPa})$	Deformación ϵ_{xx}	Esfuerzo $\sigma_{xx}(\text{GPa})$
5	5,2120	3,0092	38,83	1,576	-0,715	-0,0739	16,765
10	5,2060	3,0057	51,76	0,423	-0,192	-0,0749	17,009
15	5,2080	3,0109	52,04	0,614	-0,279	-0,0734	16,647
20	5,2090	3,0074	39,39	0,999	-0,453	-0,0745	16,891

En la Figura 2 se muestra los esfuerzos uniaxiales y biaxiales como función de la concentración de Fe de las películas de $Zn_{1-x}Fe_xO$ crecidas a la temperatura de 480°C sobre sustratos de vidrio. Se muestra que los esfuerzos en el modelo uniaxial son compresivos (negativos) y cercanos a cero, siendo menores para las

concentraciones 10 y 15% de Fe, lo cual se debería a que sus parámetros c son más cercanos al valor teórico. En el modelo biaxial todos los esfuerzos son tensiles (positivos), siendo mayor las tensiones para el de 10% de Fe, lo cual estaría asociado a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las películas delgadas y del vidrio, contribuyendo en la generación de esfuerzos biaxiales.

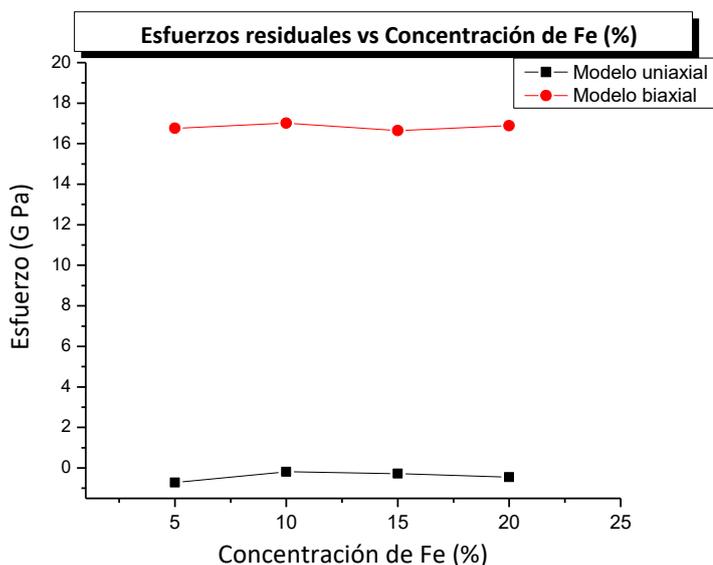


Figura 2. Esfuerzos residuales en función de la concentración de Fe.

4. CONCLUSIONES

Los patrones de difracción de rayos X de las películas de $Zn_{1-x}Fe_xO$ revelaron una estructura wurtzita típica del ZnO sin presencia de otras fases en todas las concentraciones de Fe estudiadas (5 – 20%), confirmando la sustitución de iones de Fe^{+2} por iones de Zn^{+2} . Así mismo, la incorporación de Fe (5-20%) revelaron bajas tensiones compresivas en el modelo uniaxial en las películas de $Zn_{1-x}Fe_xO$ y altas tensiones tensiles en el modelo biaxial; las bajas tensiones compresivas se deberían posiblemente, a que sus parámetros de red c son ligeramente mayores al valor teórico del ZnO; mientras que, las altas tensiones tensiles estarían asociadas a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre la película y del vidrio.

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.; Aguilar, W. 2012. Caracterización estructural y propiedades ópticas de películas delgadas de ZnO sintetizadas sobre sustratos de vidrio; REIMAT. 1(1), 19 – 22.
- Benny-Joseph Manoj, P. K.; Vaidyan, V.; K. 2005; Studies on preparation and characterization of indium doped zinc oxide films by chemical spray deposition; Bull. Mater. Sci.. 28 (5), 487–493.
- Chen, Z. C.; Zhuge, L. J.; Wu, X. M.; et al. 2007. Initial study on the structure and optical properties of $Zn_{1-x}Fe_xO$ films. Thin Solid Films, 515:5462
- Chattopadhyay, S.; Nath, T. K.; Behan, A. J.; Neal J. R.; 2011. Enhancement of room temperature ferromagnetism of Fe-doped ZnO epitaxial thin films with Al co-doping, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323-1033–1039.
- Ilican, S.; Caglar, M.; Caglar, Y. 2005. Effect of Deposition Parameters on the Structural Properties of CdZnS
- Kim, K. L.; Park, Y.; R. 2004. Optical investigation of $Zn_{1-x}Fe_xO$ films grown on Al_2O_3 (001) by radio-frequency sputtering. J ApplPhys, 96(8): 4150
- Lide, D. R.; 1991. Handbook of Chemistry and Physics, 71 st ed. CRC, Boca Raton FL.
- Li, X.; Asher, S. E.; Keyes, B. M.; Moutinho, H. R.; Luther, J.; Coutts, T. J.; 2005 .p-Type ZnO Thin Films Grown by MOCVD, NREL/CP-520-37378.

- Mass, J.; Bhattacharya, P.; 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, N°. 1.
- Mass, J.; Bhattacharya, P.; Katiyar, R. S.; 2003. Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering B103*- 9 -15.
- Moram, M.; A. 2009. X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics*. University of Cambridge. 72 - 036502 (40).
- Morkoc, H.; Özgür, Ü. 2009. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH. 488.
- Mridha, S.; Basak, D. 2007. Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films; *Materials research bulletin*. vol. 42, 875-882.
- Patterson, A.; L. 1939. *Physical Review* 56, 978
- Rambu, A. P.; V.; Nica, M.; Dobromir. 2013. Influence of Fe-doping on the optical and electrical properties of ZnO films, *Microstruct.* 59, 87–96.
- Salaken S. M.; E. Farsana, J.; Podder, 2013. Effect of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Semiconductors*; vol. 34, No. 7.
- Tuan, A. C.; Bryan, J. D.; Pakhomov, A. B.; Shutthanandan, V.; Thevuthasan, S. 2004. Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on a-Al₂O₃ single-crystal substrates; *Physical Review B* 70, 054424.
- Wang, C.; Chen, Z.-; He, Y. 2009. Structure morphology and properties of Fe doping ZnO films prepared by facing-target magnetron sputtering system. *Appl Surf Sci*, 255(15):5881
- Wei, X. X.; C.; Song, K. W.; Geng, F.; Zeng, B.; He, F.; Pan, J. 2006. *Phys Condens. Matter* 18 – 7471
- Xu, L.; Li, X.; 2010. Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel *J. Cryst Growth*. 312: 851.