



Scientia Et Technica

ISSN: 0122-1701

scientia@utp.edu.co

Universidad Tecnológica de Pereira  
Colombia

Vargas Hernandez, Carlos; Jimenez G., Francy Nelly; Henao Granada, Veronica  
Películas de ZnO depositadas por el método silar y su caracterización por -Raman  
Scientia Et Technica, vol. XIII, núm. 37, diciembre, 2007, pp. 573-575  
Universidad Tecnológica de Pereira  
Pereira, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84903799>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica  
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## PELICULAS DE ZnO DEPOSITADAS POR EL METODO SILAR Y SU CARACTERIZACION POR $\mu$ -RAMAN.

### ZnO Films deposited by SILAR method and their characterization by $\mu$ -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  $\mu$ -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,  $\mu$ Rama, Baño Químico

#### ABSTRACT

*ZnO films were deposited on glass substrates by the SILAR method, the samples showed appropriate crystallinity to be studied by  $\mu$ -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  $\mu$ -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,  $\mu$ Rama, Chemical Bath Deposition, CBD

#### 1. INTRODUCCIÓN

El ZnO es el un material que exhibe múltiples propiedades como semiconductor, piezoeléctrico 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

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 GRANADO

Ing. Física, Est. M. Sc. Física

Universidad Nacional de Colombia

Departamento de Física y Química

Sede Manizales

competencia entre crecimiento heterogéneo homogéneo. El crecimiento heterogéneo permite obtener la película compacta y adherente mientras que el crecimiento homogéneo resulta de la precipitación de ZnO o de hidratos del Zinc. Esto indica que el crecimiento homogéneo causa una precipitación innecesaria que 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 buena calidad, ello hace necesario la utilización del complejo 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 tipo VI. Siendo uno de los compuestos más iónicos de esta familia debido a que los cationes  $Zn^{2+}$  y aniones  $O^{2-}$  presentan una gran diferencia de electronegatividades. La estructura cristalina está compuesta por 4 átomos de oxígeno por cada átomo de zinc. En la figura 1. Se muestra los vecinos más próximos del átomo de Zn formando un tetraedro.

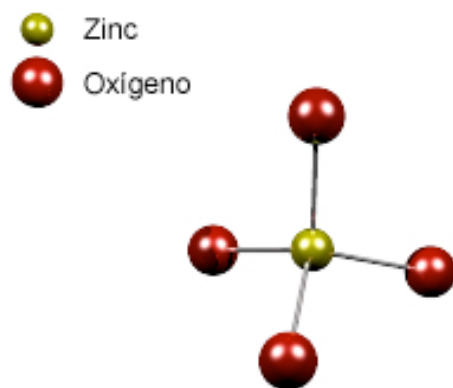


Figura 1. Molécula de ZnO

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 para analizar no necesitan preparación previa y constituye un método de análisis no destructivo. Puede ser utilizado 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 el material independiente de la frecuencia de la luz incidente.

## 3. DETALLES EXPERIMENTALES.

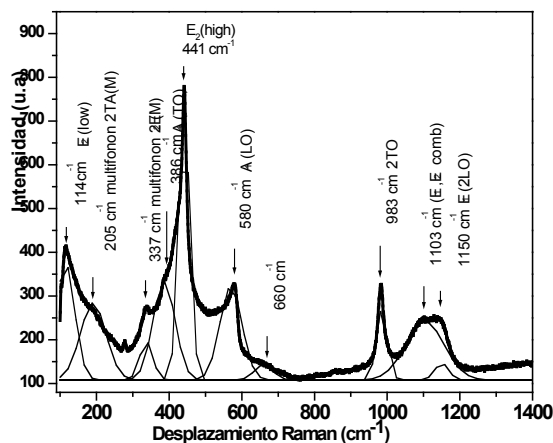
Se depositaron películas de ZnO sobre sustratos de vidrio a los cuales se les hizo el siguiente pretratamiento: Lavado con agua y jabón durante un tiempo de 10 minutos en  $H_2SO_4$  diluido (1:10 Vol.) a punto de ebullición, se realizó posteriormente un enjuague en etanol y después en acetona por 5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

Las películas delgadas de ZnO se depositaron por el procedimiento SILAR tal como se describió en la continuación: se empleó una solución precursora de sulfato de zinc  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0.1M, y como agente complejante Hidróxido de Amonio  $NH_4OH$  (28-29%). 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 (90°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 100x resolución y la fuente de radiación monocromática fue un láser de 473 nm. El objetivo utilizado fue 10x. 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  $441 \text{ cm}^{-1}$  y  $114 \text{ cm}^{-1}$  atribuidos a  $E_2$ (high) y  $E_2$ (low) respectivamente se encuentra desplazado respecto al material en volumen ( $100 \text{ cm}^{-1}$  y  $437 \text{ cm}^{-1}$ ) [10,11], esto es debido a los esfuerzos existentes entre las interfaces granulares.

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

Comparando el espectro Raman con el del material en bloque, se asignan los modos en  $386 \text{ cm}^{-1}$  y  $580 \text{ cm}^{-1}$  a  $A_1$ (TO) y  $A_1$ (LO) respectivamente, otros reportes los ubican en  $383 \text{ cm}^{-1}$  y  $584 \text{ cm}^{-1}$  para una película crecida en fase vapor [13] y  $383 \text{ cm}^{-1}$  y  $575 \text{ cm}^{-1}$  por electrodeposición [14]. El modo en  $580 \text{ cm}^{-1}$  es atribuido a defectos debido a vacancia de oxígeno. El modo en  $1103 \text{ cm}^{-1}$  es asignado a  $A_1$ ,  $E_2$  (combinación acústica) y el  $1150 \text{ cm}^{-1}$  es de simetría  $E_1$  con modo 2LO [15]. El pico que aparece en  $983 \text{ cm}^{-1}$  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 vacancia de oxígeno. No se observa la presencia de  $\text{Zn(OH)}_2$  típico de procesos cuando se utiliza otro tipo de complejante. 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. E. 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, Tributsch, Appl. Surf. Sci. 187 (2002) 101.
- [6] T.P. Niesen, M.R.D. Guire, Solid State Ionics (2002) 61
- [7] M. Rostov, G.J. Sinadinovski, I. Grozdanov, 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 B 1969; 181:1351.
- [11] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Phys. Rev. B (1966) 570.
- [12] U. Pal, J. Garcia Serrano, P. Santiago, Gang X. K.B. Ucer, R.T. Williams. Optical Materials 29 (2005) 65–69.
- [13] L. Liao, D.H. Liu, J.C. Lia, C. Liu, Q. Fu, M.S. Applied Surface Science 240 (2005) 175–179.
- [14] B. Mari, F.J. Manjon, M. Mollar, J. Cembrero, Gomez Applied Surface Science 252 (2006) 2826–2831.
- [15] L. Liao, D.H. Liu, J.C. Lia, C. Liu, Q. Fu, M.S. Applied Surface Science 240 (2005) 175–179.