

## EFFECTOS DE LA IRRADIACIÓN CON HAZ DE IONES EN PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO CRECIDAS POR MEDIO DE EROSIÓN IÓNICA

*Diana R. Hernández Socorro<sup>1\*</sup>, Luis Flores Morales<sup>2</sup>, Héctor Cruz-Manjarrez Flores<sup>1</sup>, Ovidio Peña Rodríguez<sup>3</sup>, Juan Gabriel Morales<sup>1</sup>, Luis Rodríguez Fernández<sup>1</sup>*

1: Instituto de Física, UNAM, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510 México

2: Facultad de Ciencias, UNAM, Departamento de Física, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510 México.

3: Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria, México, D.F., 04510 México.

\* E-mail: dhssocorro@yahoo.com.ar

Recibido: Nov-2008; Revisado: 16-Oct-2009; Aceptado: 01-Nov-2009

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

### Resumen

Se caracterizaron los efectos generados en las películas delgadas de ZnO al ser irradiadas con iones de silicio a energías de 6, 8 y 10 MeV. Las películas de ZnO con espesores entre 100 y 400 nm fueron crecidas por medio de erosión iónica sobre sustratos de silicio y sílice de alta pureza. Posteriormente algunas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 500°C en aire durante una hora antes de ser irradiadas con los iones de Si. La estequiometría 1:1 del compuesto, analizada mediante Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), se mantuvo constante después de los tratamientos térmicos y todas las irradiaciones realizadas. La difracción de rayos X muestra que el depósito inicial de las películas presenta una dirección preferencial de crecimiento según <002>, la cual es alterada por la irradiación. La absorción óptica de las películas con tratamiento térmico muestra la aparición de un pequeño incremento en los 355 nm; además solamente se observa una reducción en la absorción del 50% en las películas irradiadas con iones de Si de 10 MeV debido a la pérdida de espesor de película durante este tratamiento de irradiación.

**Palabras Claves:** ZnO, Erosión iónica, Películas delgadas, Irradiación

### Abstract

This work presents the characterization of the effects generated in ZnO thin films by irradiating them with silicon ions at energies of 6, 8 and 10 MeV. The ZnO films with thickness between 100 to 400 nm were produced by RF-magnetron sputtering on silicon and high purity silica substrates. After being grown, some films were heated at 500°C in air during one hour and every sample was irradiated by Si ions. From the Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) analysis, the compound 1:1 stoichiometry was maintained for all samples after the thermal treatments and ion irradiations. The X-ray diffraction indicates that the as deposited films have a preferential grown <002> and this direction is altered by the irradiations. The optical absorptions for the annealing films show a small increment at 355 nm wavelength, moreover for the films irradiated with Si at 10 MeV present a diminution of 50% due to thin film thickness lost during irradiation treatment.

**Keywords:** ZnO, Sputtering, Thin films, Irradiation

## 1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc, ZnO, perteneciente al grupo de semiconductores II-VI, presenta, a temperatura ambiente, una energía de banda prohibida directa de 3.4 eV y una alta energía de enlace de excitón de ~60 MeV [1]. Recientemente han suscitado un interés especial las aplicaciones del ZnO en forma de película delgada, PD, aumentando con ello las actividades de investigación vinculadas con este

compuesto [2-4]. Entre estas aplicaciones se puede señalar su empleo en transductores acústicos [5], en varistores [6], como dispositivos piezoeléctricos [7], en sensor de gas (O<sub>3</sub>) [8], como electrodos conductores transparentes [9], en monitores para equipos de cómputo [10], en ventana óptica para celdas solares [11] y en aplicaciones espintrónicas [12]. De igual modo se estudia su introducción en la fabricación de emisores de luz en la región del UV y

el azul [13-16]. Su empleo resulta económico teniendo en cuenta que el ZnO es un compuesto abundante en la naturaleza, no tóxico y que puede ser depositado en forma de PD a temperaturas relativamente bajas.

Existen diferentes técnicas de deposición para el crecimiento de óxidos en forma de PD, siendo las más empleadas, la evaporación [17,18], el depósito químico en fase de vapor [19], el método sol-gel [20,21], el rociado químico con pirólisis [22] y la erosión iónica o pulverización catódica [2,16].

Entre los métodos tradicionales, la erosión iónica es una alternativa útil para la obtención de PD de ZnO. Es un método simple, poco costoso, permite una baja temperatura del sustrato, uniformidad, una buena adherencia de la PD sobre el sustrato; además es compatible con sistemas de producción masivos [23].

La irradiación con iones es un proceso fuera del equilibrio termodinámico durante el cual, se producen modificaciones en la estructura del material a base de colisiones atómicas. En muchos casos este tratamiento permite la creación de nuevas propiedades del material, que no es posible obtener con métodos convencionales y que es ampliamente utilizada para el procesamiento de semiconductores [24]. Los efectos producidos dependen del tipo de ion, energía, fluencia y flujo de corriente de la irradiación. En cuanto a los estudios de irradiación con iones a energías de MeV de PD de ZnO existen pocos artículos publicados [2, 16], encontrándose el área de investigación con un gran potencial para aplicaciones futuras.

En este estudio, PDs de ZnO crecidas por erosión iónica, fueron irradiadas con iones de silicio, Si, con bajas densidades de corriente a energías de 6, 8 y 10 MeV con el objetivo de determinar modificaciones en las propiedades del material y su dependencia con la energía. Con este propósito fueron aplicadas las siguientes técnicas de caracterización: absorción óptica en la región (UV-VIS-NIR), difracción de rayos X, DRX, y retrodispersión de Rutherford, RBS.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las PDs de ZnO fueron depositadas en sustratos de Si y de sílice de alta pureza, SiO<sub>2</sub>. Todos los sustratos fueron tratados mediante lavado mecánico con jabón suave, luego se realizó una limpieza ultrasónica por 5 minutos en alcohol etílico, un enjuague con acetona y secado con aire caliente.

Las películas fueron depositadas por medio de erosión iónica (RF-Magnetron Sputtering) de argón, Ar, sobre un blanco circular de ZnO con un diámetro de 5 cm y una pureza de 99,99%. En este tipo de procesos la temperatura del plasma de Ar se mantiene entre 400-600 °C, en tanto que la del sustrato no supera los 80 °C [25]. La presión de generación del plasma fue de 10<sup>-3</sup> Torr y la distancia entre el sustrato y el blanco, de 15 cm.

Un conjunto de muestras seleccionadas fueron calentadas en aire a una temperatura de 500°C durante una hora utilizando un horno marca Thermolyne modelo 1400 Furnace.

La irradiación de las PDs de ZnO con iones de Si se llevó a cabo en el acelerador electrostático tandem Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, IFUNAM, construido por la National Electrostatic Corp. modelo 9SDH-2. Este acelerador tiene una línea que cuenta con un sistema barredor de haz donde es posible irradiar, de forma uniforme, blancos localizados en una cámara al vacío. El portamuestras de la cámara cuenta con un sistema de refrigeración que inhibe un aumento considerable de la temperatura de las muestras. En la tabla 1 se muestran las fluencias para las muestras irradiadas a temperatura ambiente con iones de Si a energías de 6, 8 y 10 MeV. La dispersión en energía de los iones que llegan al blanco está por debajo de los 15 keV y el flujo de corriente del haz se mantuvo entre 200 y 350 nA/cm<sup>2</sup>. Por medio de la temperatura alcanzada por el portamuestras y el refrigerante se estima que el calentamiento promedio en toda la muestra fue menor a 60°C.

**Tabla 1.** Fluencias empleadas para cada energía.

Energía (MeV)	Fluencias ( $\times 10^{16}$ ión/cm <sup>2</sup> )
10	1.1 y 1.3
8	0.3 y 1.0
6	2.0

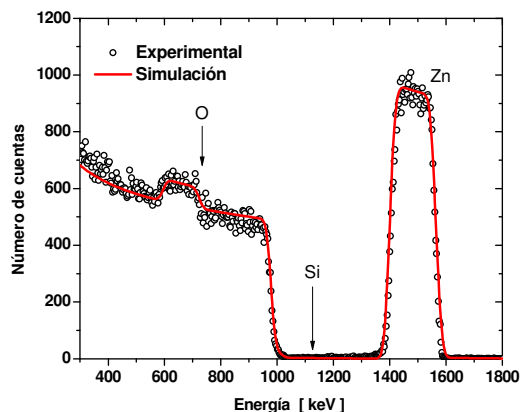
El espesor de las películas y su estequiometría fue determinado por medio de RBS con iones de <sup>4</sup>He<sup>+2</sup> de 2 MeV utilizando el mismo acelerador. Parte de los iones retrodispersados fueron registrados a 165° respecto a la dirección de incidencia del haz con un detector de partículas con una resolución de 30 keV. El análisis de los espectros de retrodispersión se realizó utilizando el programa de cómputo RUMP [26,27].

La estructura cristalina fue analizada por DRX, usando un difractómetro marca Bruker, modelo D8-Advance, con radiación Cu K $\alpha$ , perteneciente al IFUNAM. Utilizando los patrones de DRX obtenidos se calculó el tamaño de grano usando la fórmula de Scherrer [28].

Las propiedades de absorción óptica fueron obtenidas con un espectrofotómetro (UV-VIS-NIR) de doble haz marca Varian modelo Cary 5000. La absorción óptica fue barrida para longitudes de onda entre 190-800 nm. En este caso fueron estudiadas únicamente las películas depositadas sobre sustratos de sílice, pues el sustrato permite observar la transmisión del haz de luz.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las películas de ZnO fueron analizadas por RBS antes y después de las irradiaciones. En la figura 1 se muestra un espectro típico para las muestras sobre sustrato de Si, obtenido mediante la utilización del programa RUMP. Durante la modelación se adicionó una sola capa de ZnO, lo cual nos demuestra la formación de una PD de ZnO estequiométrica, sin difusión de esta hacia el sustrato u otro elemento externo; este resultado está en correspondencia con las bajas temperaturas obtenidas durante el proceso de crecimiento. Los símbolos elementales indican la localización en el espectro de las señales originadas por la retrodispersión en la superficie de la muestra.



**Figura 1.** Espectro de RBS para una película de ZnO sobre sustrato de Si y su simulación en RUMP.

Luego de analizar los espectros se determinó el espesor y la estequiometría en cada caso. Los espesores medidos para cada una de las muestras fueron entre 100 y 400 nm debido a diferentes tasas de depósitos utilizados durante el crecimiento de las

PD; el valor de la densidad utilizado para determinar el espesor de la PD, es el reportado para ZnO en bulto, de 5.6 g/cm $^3$ . La estequiometría fue 1:1 para todas las películas y se mantuvo durante todos los tratamientos. Solamente para las muestras irradiadas a 10 MeV se observó una disminución en el espesor de las películas.

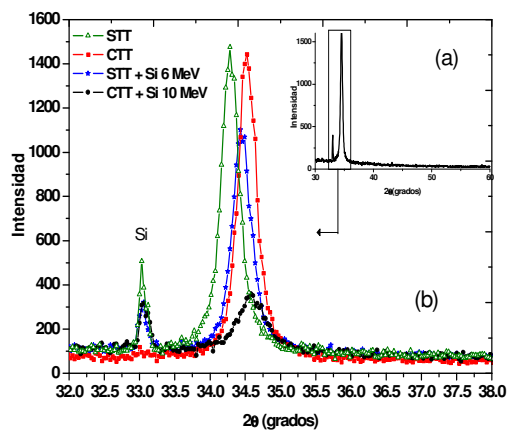
En la figura 2(a) se muestra un patrón de DRX para una PD sin ningún tratamiento en todo el rango  $2\theta$  de 10° a 90°. Semejantes patrones fueron obtenidos para las restantes muestras que recibieron algún tratamiento, observándose picos significativos solamente en la región de  $2\theta$  de 32° a 38°. En la figura 2(b) se muestra esta zona expandida para un conjunto de películas sin tratamiento, calentadas, sin tratamiento e irradiadas con Si a 6 MeV y calentadas e irradiadas a 10 MeV. El pico localizado en  $2\theta = 33.1^\circ$  corresponde a la difracción aportada por el sustrato de Si. Los demás picos observados están asociados con la orientación preferencial de crecimiento perteneciente al plano (002) y coincidente con una estructura hexagonal tipo wurzita que es la fase más estable del ZnO. Para el caso de la muestras sin ningún tratamiento, analizada tal como se creció, se encuentra que el pico del plano (002) se localiza en  $2\theta = 34.32^\circ$ . Este pico corresponde al valor reportado en JCPDS tarjeta No 01-1136 asociado con ZnO en forma mineral natural. Cuando las películas son calentadas después de su crecimiento se observa que este pico se desplaza hasta  $2\theta = 34.49^\circ$ , reportado en JCPDS tarjeta No 03-0888, y mantiene la misma intensidad. Las películas irradiadas sin recibir un tratamiento térmico previo muestran el pico en  $2\theta = 34.42^\circ$ , reportado en JCPDS tarjeta No 36-1451, acompañado por un decrecimiento en su intensidad. En el caso de las películas con tratamientos térmicos y posteriormente irradiadas se observó que el pico aparece en el mismo lugar que el de las muestras que solamente fueron calentadas, pero difieren de estas en una disminución en su intensidad.

Resultados semejantes fueron obtenidos para los demás conjuntos de muestras, donde se aprecia una variación en la ubicación del pico del plano (002) dependieron del tratamiento recibido, esto se asocia con valores diferentes del parámetro de red, lo cual está relacionado con una relajación-contracción provocada en la red del material.

Se pueden observar también variaciones importantes en las intensidades después de la irradiación esto se debe a una disminución de la orientación preferencial del plano (002) o lo que es lo mismo

desorientación de los planos producto de la irradiación. El decrecimiento en la intensidad del pico de difracción del ZnO fue proporcional a la energía de irradiación. Esto es, a mayor energía menor intensidad.

A partir de los patrones de DRX también se determinó el tamaño de grano promedio, utilizando la fórmula de Scherrer [28], considerando el pico de mayor intensidad para cada caso. Para las películas tal como quedaron depositadas se encuentra un tamaño de grano de 5 nm, mientras para las que fueron calentadas e irradiadas se determina un tamaño de 13 nm. Valores intermedios se observan para las muestras que reciben un solo tratamiento, ya sea que fueron calentadas o irradiadas. Se supone que estos cambios en el tamaño de grano estén asociados con las modificaciones en los parámetros de red observados por DRX.

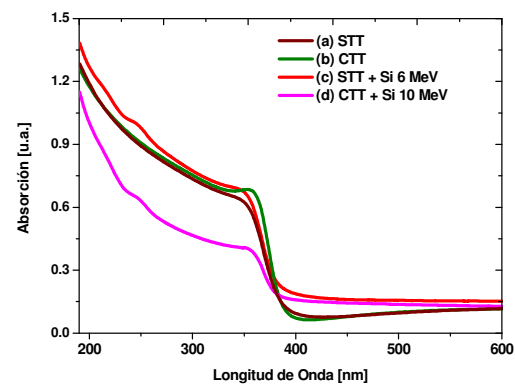


**Figura 2.** (a) Patrón de DRX para la muestra sin ningún tratamiento. (b) Ampliación de la región del pico correspondiente al plano (002) del ZnO para cuatro muestras diferentes: sin tratamiento térmico (STT), con tratamiento térmico (CTT), STT irradiada con Si de 6 MeV y CTT irradiada con Si de 10 MeV. El pico en  $2\theta=33.1^\circ$  corresponde al sustrato de silicio.

En la figura 3 se muestran espectros de absorción óptica para algunas muestras seleccionadas. Como se aprecia en la línea (a), los espectros de absorción óptica para las películas tal y como quedaron depositadas presentan un comportamiento suave, con un decremento en la absorción desde 190 a 340 nm. A partir de esta longitud de onda decrece rápidamente hasta alrededor de los 400 nm, para posteriormente presentar pocas variaciones hasta los 600 nm.

Las muestras que fueron calentadas presentan un patrón semejante pero ahora con la presencia de un

pequeño pico en los 355 nm, como se aprecia en la línea (b). Sin embargo para aquellas muestras que fueron irradiadas a las diferentes energías pero sin haberlas calentado antes no se observa la formación de este pico, línea (c). En el caso de las películas que fueron calentadas e irradiadas se mantiene la presencia del pico a 355 nm, línea (d), aunque para el caso de la irradiación a 10 MeV este pico resulta menos intenso. De esta manera podemos afirmar que este pico se debe solamente a efectos térmicos controlados y se sugiere como un indicativo de la formación de cúmulos nanométricos de Zn dentro de las PD de ZnO [16]. De este modo el calentamiento favorece la coalescencia de los átomos de Zn que no estén en forma de óxido en las películas. La formación de estos picos está justificada por la teoría de Mie donde estos incrementos se deben a la absorción por las resonancias de los plasmones de superficie en partículas metálicas [29].



**Figura 3.** Espectros de absorción para las películas con diferentes tratamientos: sin tratamiento térmico (STT), con tratamiento térmico (CTT), STT irradiada con Si de 6 MeV y CTT irradiada con Si de 10 MeV.

Un resultado significativo es que las películas irradiadas a 10 MeV presentan una disminución considerable en la absorción óptica, en tanto que para las irradiadas a 6 y 8 MeV se mantienen prácticamente con la misma absorción que la película inicial. Esto se asocia con la disminución en el espesor de la película durante el proceso de irradiación.

Para todas las películas sobre sustrato de sílice e irradiadas en los espectros de absorción se observa la aparición de una pequeña joroba alrededor de los 250 nm que corresponde a los defectos puntuales por desplazamiento de átomos de oxígeno (centros  $B_2$ ) producidos en el sustrato de sílice [30].

#### 4. CONCLUSIONES

La estequiometría 1:1 de las PDs de ZnO, crecidas por medio de erosión iónica, se mantienen invariables bajo los procesos de irradiación con iones de Si a energías desde 6 a 10 MeV. Mientras que solamente para el caso de la energía de 10 MeV hay una pérdida en el espesor de las películas, que está relacionado con la reducción de un 50% en la absorción óptica en estas películas. Los calentamientos a 500°C generan la aparición de un pequeño pico de absorción para longitudes de onda de 355 nm asociado a la formación de cúmulos nanométricos de Zn dentro de la PD de ZnO. Tanto las irradiaciones como los tratamientos térmicos modifican el tamaño de grano de las películas y sus parámetros de red, pero mantienen siempre la estructura de wurzita. Sin embargo, se establece una dependencia con la energía del haz de iones y la desorientación preferencial del plano (002) de los cristales.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración de F.J. Jaimes y K. López por la operación del acelerador Pelletron del IFUNAM para la irradiación de las muestras. A M. Aguilar por su colaboración en la obtención de los difractogramas de rayos X. Este proyecto se llevó a cabo con fondos del proyecto PAPIIT IN112707.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jagadish C, Pearton S. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 2006, p. 1-3.
- [2] Fukuoka O, Matsunami N, Tazawa M, Shimura T, Sataka M, Sugai H, Okayasu S. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; **250**: 295.
- [3] Mass J, Bhattacharya P, Katiyar RS. *Revista Colombiana de Física* 2004; **36**: 44.
- [4] Yen T, Strome D, Kim SJ, Cartwright AN, Anderson WA. *Journal of Electronic Materials* 2008; **37**: 764.
- [5] Washington PL, Ong HC, Dai JY, Chang RPH. *Applied Physics Letters* 1998; **72**: 3261.
- [6] Gupta TK. *Journal American Ceramic Society* 1990; **73**: 1817.
- [7] Kadota M, Kasanami T, Minakata M. *Japanese Journal Applied Physics* 1993; **32**: 2341.
- [8] Martins R, Fortunato E, Nunes P, Ferreira I, Marques A, Bender M, Katsarakis N, Cimilla V, Kiriakidis G. *Journal Applied Physics* 2004; **96**: 1398.
- [9] Fortunato EMC, Barquinha PMC, Pimentel ACMBG. *Advanced Materials* 2005; **17**: 590.
- [10] Pimentel A, Fortunato E, Goncalves A. *Thin Solid Films* 2005; **487**: 212.
- [11] Fortunato E, Raniero L, Silva L. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2008; **92**: 1605.
- [12] Chaabouni F, Abaab M, Rezig B. *Materials Science and Engineering B* 2004; **109**: 236.
- [13] Siva VV, Singh F, Kumar A, Avasthi DK. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; **244**: 91.
- [14] Norton DP, Budai JD, Boatner LA, Lee JS, Khim ZG, Park YD, Overberg ME, Pearton SJ, Wilson RG. *Applied Physics Letters* 2003; **83**: 5488.
- [15] Zhang XD, Liu CL, Wang Z, Lu YY, Yin LJ. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2007; **254**: 83.
- [16] Muntele I, Thevenard P, Muntele C, Chhay B, Zimmerman RL, Sarkisov S, Ila D. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; **242**: 512.
- [17] Ronning C, Gao PX, Ding Y, Wang ZL, Schwen D. *Applied Physics Letters* 2004; **84**: 783.
- [18] Krishna R, Baranwal V, Katharria YS, Kabiraj D, Tripathi A, Singh F., Khan SA, Pandey AC, Kanjilal D. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2006; **244**: 78.
- [19] Ashrafi ABMA, Binh NT, Zhang BP, Segawa Y. *Journal Applied Physics* 2004; **95**: 7738.
- [20] Xing-Gang H, Feng-Huan H, Bin F, Xue-Nan G, Xian-Ying W, An-Dong L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2006; **243**: 99.
- [21] Starbova K, Yordanova V, Nihtianova D, Hintz W, Tomas J, Starbov N. *Applied Surface Science* 2008; **254**: 4044.
- [22] Nunes P, Fortunato E, Lopes A, et al. *International Journal of Inorganic Materials* 2001; **3**: 1129.
- [23] Hong R, Qi H, Huang J, He H, Fan Z, Shao J. *Thin Solid Films* 2005; **473**: 58.
- [24] Nastai M, Mayer JW, Hirvone JK. *Ion-solid*

*interactions: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 1996.

- [25] Bunshah RF. *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. Noyes Publications, Los Angeles, California, USA, 1994.
- [26] Página web del sitio oficial del software RUMP: <http://www.genplot.com/>.
- [27] Doolittle LR. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 1986; **15**: 227.
- [28] Cullity BD. *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1956.
- [29] Kreibig U, Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [30] Griscom DL. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1985; **73**: 51.