

PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE PELÍCULAS ZnO: a-SiO_x OBTENIDAS POR LA TÉCNICA CVD ASISTIDO POR FILAMENTO CALIENTE

Roberto López^{1*}, Tomás Díaz¹, Enrique Rosendo¹, Godofredo García¹,
Antonio Coyopol¹, Héctor Juárez¹

1: CIDS-ICUAP Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 14 sur S/N C.U, Puebla, México.

* E-mail: lorr810813@gmail.com

Recibido: 15-Jul-2010; Revisado: 08-Sep-2010; Aceptado: 23-Sep-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

El interés actual por materiales constituidos por más de un componente, se ha incrementado en los últimos años debido a las propiedades que éstos presentan. En este trabajo, se realizó un estudio de las propiedades fotoluminiscentes de composites ZnO:a-SiO_x. Para la obtención del material, se empleó la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) en un rango de temperaturas entre 900-1100 °C. Se incluyó una fuente sólida de cuarzo (SiO₂) en el ambiente de crecimiento, para estudiar su efecto en las propiedades de las películas depositadas. La caracterización estructural por difracción de rayos-X (XRD), y por espectroscopia infrarroja (FTIR), indicaron que las fases de ZnO y a-SiO_x coexisten independientemente de la temperatura de depósito, aunque este parámetro es determinante en la fase que domina la emisión fotoluminiscente.

Palabras Claves: ZnO, HFCVD, PL, a-SiO_x

Abstract

The current interest in materials consisting of more than one component, has increased in recent years due to the properties they present. In this work, we carried out a study of photoluminescent properties of ZnO: a-SiO_x composites. To obtain the material, hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) technique was employed in a temperature range of 900-1100 °C. We include a solid source of quartz (SiO₂) in the growth environment, to study its effect on deposited films properties. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR), indicated that the phases ZnO and a-SiO_x coexist regardless of the deposit temperature, although this parameter is decisive in the dominant photoluminescent emission phase.

Keywords: ZnO, HFCVD, PL, a-SiO_x

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un material de banda prohibida directa, ha sido estudiado ampliamente para aplicaciones optoelectrónicas como led's [1], fotodetectores [2], laser's [3], etc. El ZnO ha sido obtenido sobre diferentes sustratos y por diferentes técnicas como depósito por laser pulsado [4], depósito químico en fase vapor utilizando metal-orgánicos (MOCVD) [5], entre otras. En este trabajo se utilizó la técnica HFCVD para el crecimiento de las películas. Esta técnica muestra diversas ventajas como: una alta razón de depósito, bajo costo, y las películas generalmente presentan buena calidad cristalina. El sistema de crecimiento consiste básicamente en un reactor de depósito químico en fase vapor (CVD), que incorpora una fuente calorífica (filamento), a través del cual, los

precursores son descompuestos térmicamente para después ser transportados hacia la superficie del sustrato, donde reaccionan para formar la película deseada. Además, a través del filamento, el sustrato es llevado a la temperatura de depósito requerida. Para el crecimiento del material, se utilizaron como materiales de partida: comprimidos de ZnO, barras de cuarzo (SiO₂), e hidrógeno molecular como gas reactante.

Es bien conocido el carácter fuera de estequiometría del ZnO, el cual le confiere la condición rico en zinc (Zn) o deficiente en oxígeno (O). Este carácter "natural", modifica las propiedades ideales del ZnO entre las que se encuentran las propiedades fotoluminiscentes. En particular, en el espectro visible, el ZnO presenta una banda de emisión comúnmente centrada en el verde. Esta banda ha

sido ampliamente estudiada para asociar los mecanismos responsables con esta emisión; generalmente, se señala a defectos puntuales intrínsecos. Sin embargo, la controversia con respecto a este tema aun persiste. Aun así, comúnmente se relaciona esta banda con defectos puntuales como vacancias de oxígeno (O), átomos de Zn intersticiales, vacancias de Zn, impurezas de cobre, entre otros.

Dentro de los materiales actuales de estudio, se encuentran los compositos, que son aquellos materiales consistentes de dos o más componentes con diferentes propiedades y que en conjunto, se ha encontrado que presentan cualidades interesantes y que estas propiedades, son dependientes de los parámetros de crecimiento y del método de depósito empleado.

Dentro de esta gama de materiales, se incluyen los compositos de ZnO tales como ZnO: silicio poroso [6], ZnO: Silicio [7]. Diferentes grupos de investigación han obtenido diferentes compositos para estudiar sus propiedades y posibles aplicaciones. Sin embargo, con el fin de obtener películas de estos compuestos de alta calidad y con las propiedades esperadas, es necesario tener un control óptimo de las condiciones de depósito tales como: la temperatura de crecimiento, los precursores, tiempo de proceso, etc. En este trabajo, se realizó la caracterización estructural y óptica de compositos ZnO: óxido de silicio amorfo fuera de estequiometría ($a\text{-SiO}_x$) obtenidos por la técnica HFCVD a diferentes temperaturas. La relación entre la fase dominante y la temperatura del sustrato es investigada por las técnicas de XRD, fotoluminiscencia (FL), y FTIR.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó la técnica HFCVD para crecer compositos ZnO: $a\text{-SiO}_x$. Se usaron sustratos de silicio (100) para el depósito del material. Como fuente sólida de ZnO se utilizaron comprimidos de ZnO (0.27 g). Como precursor de silicio se emplearon barras de cuarzo (2 mm diámetro x 4 mm altura). Las fuentes sólidas de ZnO y SiO₂ fueron colocadas aproximadamente a dos mm del filamento. Se hizo fluir hidrógeno molecular (50 sccm) a través de la zona de alta temperatura (filamento), para producir hidrógeno atómico [8], capaz de descomponer las fuentes sólidas y obtener los precursores volátiles que reaccionen sobre la superficie del sustrato para formar el composito.

Las temperaturas de sustrato utilizadas se encontraron en el rango de 900-1100 °C. Los tiempos de depósito utilizados fueron de cinco minutos para cada una de las muestras. Se empleó un difractor de rayos-X marca Bruker Discovery D8 para la caracterización estructural. El espectro de absorbancia por FTIR fue obtenido con un espectrómetro Bruker 22. Para la caracterización por fotoluminiscencia se empleó un láser con longitud de onda de 405 nm y una potencia 40 mW; el rango de longitud de onda del monocromador fue de 400 a 1100 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de las películas crecidas a 900, 1000, y 1100 °C respectivamente. Se pueden observar varios picos correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO (grupo espacial P6₃mc, ICDD 00-036-1451), además de dos orientaciones de Zn metálico (grupo espacial P6₃/mmc, ICDD 00-004-0831) en las muestras obtenidas a 900, y 1000 °C; no se encontraron otras direcciones cristalinas relacionadas con otra fase en estas películas. La presencia de Zn metálico sugiere una condición no estequiométrica de las películas. También, se puede observar en la película crecida a 1000 °C, que la intensidad relativa de los picos de difracción disminuye con respecto a la muestra crecida a 900 °C; este fenómeno puede estar relacionado con la pérdida de la calidad cristalina del ZnO. La muestra crecida a 1100 °C presenta orientaciones cristalográficas de Zn a 38.99, 43.33 y 54.28 °; solamente se puede observar en esta muestra, un pico de baja intensidad asociado con la estructura de ZnO.

La disminución de la calidad cristalina cuando la temperatura de sustrato se incrementa puede estar relacionada con dos factores: uno son las altas temperaturas de depósito; arriba de 900 °C, los átomos de Zn adsorbidos sobre la superficie pueden tener la energía suficiente para superar la tensión superficial antes de reaccionar, y entonces son difundidos lejos de la zona de crecimiento, originando una baja nucleación de átomos de Zn y O. Consecuentemente, la formación de la estructura ZnO se dificulta dentro de la película y esto provoca que un bajo número de planos cristalinos participen en la difracción ocasionando una baja intensidad del pico. El segundo factor es la presencia de silicio en el ambiente de crecimiento; el enlace entre el átomo de silicio adsorbido y el sustrato es más fuerte con

el incremento de la temperatura, por lo tanto, el tiempo que pasa este átomo sobre la superficie antes de ser desorbido es largo, de esta forma, la probabilidad de que el silicio pueda integrarse con los átomos de oxígeno adsorbidos es alta. Además, este efecto puede dar lugar a que los átomos de Zn nucleen para formar clusters y por consiguiente, se observan picos de difracción asociados con la estructura de Zn. No se encontraron picos de difracción asociados con otra estructura en los difractogramas XRD de las muestras obtenidas, lo que sugiere que el material obtenido puede contener fases de carácter amorfo.

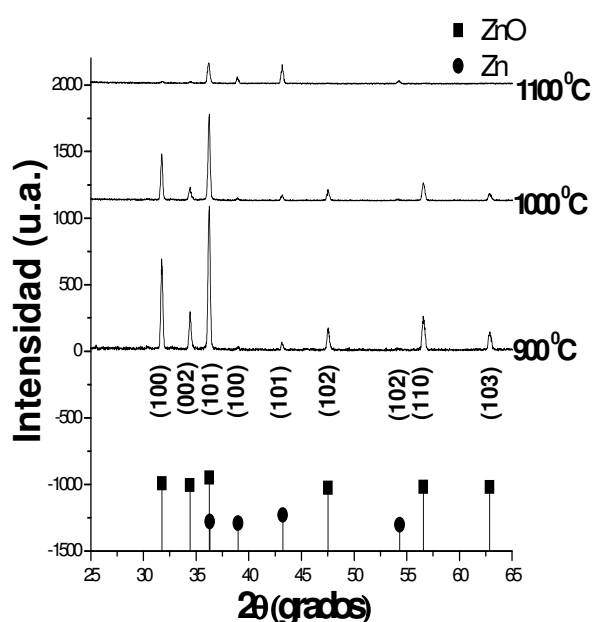


Figura 1. Espectro XRD de las películas depositadas a 900, 1000, y 1100 °C.

En la Figura 2 se observa el espectro de FL de las películas crecidas a diferentes temperaturas de depósito. La muestra obtenida a 900 °C, exhibe una banda en el espectro visible con un máximo alrededor de los 550 nm. Esta emisión conocida como “banda verde”, es atribuida a transiciones radiativas que se producen desde estados energéticos situados dentro de la banda prohibida del ZnO, que a su vez, son originados por defectos intrínsecos dentro de la estructura tales como vacancias de oxígeno y/o átomos de zinc intersticiales [9].

El espectro de la muestra crecida a 1000 °C, presenta una disminución en la intensidad de la banda y además, se observa un corrimiento del

máximo hacia longitudes de onda mayores. Por otro lado, en el espectro de la muestra depositada a 1100 °C, aparece una banda de emisión notablemente amplia cubriendo longitudes de onda desde el verde hasta el cercano infrarrojo. También se observa en este espectro que el máximo de la emisión se presenta alrededor de los 750 nm. Esta emisión es relacionada con el fenómeno de confinamiento cuántico originado por nanocristales de silicio inmersos dentro de la matriz del óxido de silicio no estequiométrico (SiO_x) [10].

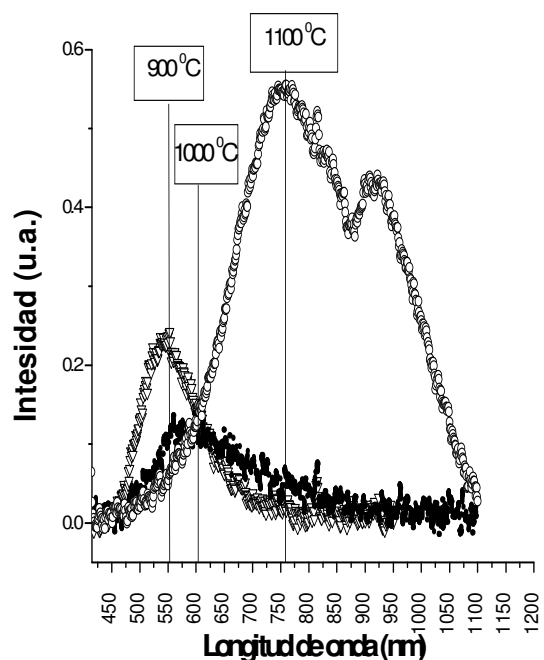


Figura 2. Espectro de fotoluminiscencia de las películas crecidas a 900, 1000, y 1100 °C.

Los siguientes mecanismos pueden explicar la dependencia de la temperatura de crecimiento sobre la emisión fotoluminescente. A temperaturas alrededor de 900 °C, se obtiene principalmente ZnO policristalino como lo mostró el difractograma XRD, esto origina que la emisión sea principalmente influenciada por los centros de recombinación del ZnO; consecuentemente, la banda verde domina el espectro de emisión. Cuando la temperatura se incrementa alrededor de 1000 °C, el número de centros de recombinación en el ZnO decrece debido a la inestabilidad de la reacción para este material, originando que los átomos de silicio puedan enlazarse más fácilmente con los átomos de oxígeno para formar a-SiO_x. Esto da como resultado que existan menos cristales en el material y por lo

tanto menos centros de recombinación de ZnO. El efecto es una baja intensidad de la banda verde. Además, se puede observar en el espectro de la muestra crecida a 1000 °C que el ancho del espectro se incrementa hasta alrededor de 800 nm, lo cual sugiere la presencia de otro mecanismo de emisión y que puede estar relacionado con el efecto producido por los centros radiativos originados por el fenómeno de confinamiento cuántico en los nanocristales de silicio [11].

En la muestra depositada a 1100 °C se observa una banda de emisión intensa y amplia desde el verde hasta el infrarrojo; esta emisión puede ser originada por dos mecanismos; uno debido a los centros radiativos del ZnO, y el otro como ya se comentó anteriormente, por la influencia de los nanocristales de silicio en la matriz del a-SiO_x. Sin embargo el efecto de los nanocristales puede predominar en la emisión debido a la posición del máximo y a la intensidad de la banda.

El espectro absorción en el infrarrojo de las muestras crecidas en los extremos del rango de temperatura estudiado (900 y 1100 °C) se presenta en la Figura 3. Se observan diferentes bandas de absorción para la muestra crecida a 900 °C, estos picos son asignados al modo stretching de ZnO (420 cm⁻¹) [12], rocking Si-O-Si (454 cm⁻¹), y los modos stretching de Si-Si (481, 518 cm⁻¹) [13]. El resultado sugiere que el enlace Zn-O es relativamente fuerte a temperaturas de depósito alrededor de 900 °C, lo que puede ser debido a que los átomos de Zn adsorbidos sobre la superficie tienen una interacción relativamente alta (punto de ebullición 910 °C), por lo tanto, estos átomos pueden reaccionar con el átomo de oxígeno para producir la estructura de ZnO. Este proceso puede evitar que muchos átomos de silicio reaccionen con los átomos de oxígeno, conduciendo a que solo una pequeña fracción de estos puedan formar la estructura a-SiO_x. Por consiguiente, solo se observan en este espectro picos de baja intensidad de Si-O-Si y Si-Si. Por otro lado, el espectro FTIR de la muestra crecida a 1100 °C muestra los picos característicos stretching (1082 cm⁻¹), bending (815 cm⁻¹), y rocking (459 cm⁻¹) de óxido de silicio. Aunque el pico de absorción de Zn-O sigue apareciendo, se puede sugerir que a esta temperatura, una cantidad importante de átomos de Zn han dejado la superficie de reacción y eso origina que la intensidad del pico Zn-O disminuya por el bajo número de enlaces presentes. Desde el punto de vista del espectro de absorbancia por

FTIR, se puede sugerir que las fases de ZnO y a-SiO_x coexisten en la película independientemente de la temperatura de depósito dentro del rango estudiado.

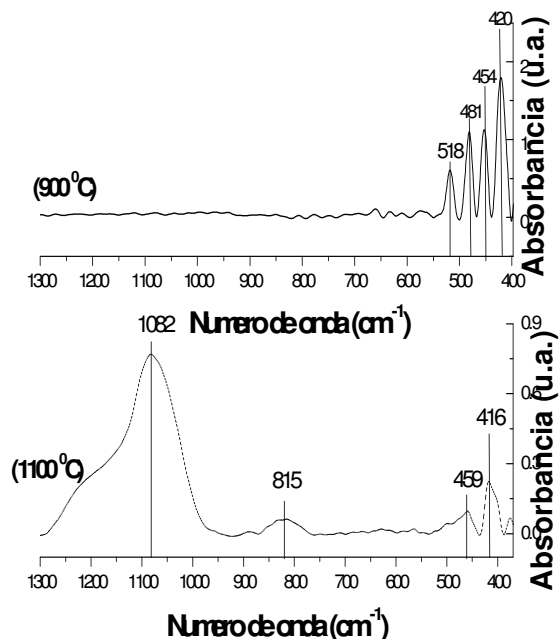


Figura 3. Espectro FTIR de las películas crecidas a 900, y 1100 °C.

Los resultados de XRD y FTIR mostraron que las películas crecidas por la técnica HFCVD en el rango de temperaturas seleccionado son estructuras ZnO:a-SiO_x independientemente de la temperatura de depósito. Sin embargo, las propiedades fotoluminescentes del compuesto son dependientes de este parámetro. Por ejemplo, los resultados mostraron que a relativa baja temperatura (900 °C), la banda verde asociada a defectos intrínsecos en la estructura de ZnO, domina los mecanismos de emisión en el espectro visible. Cuando la temperatura de sustrato se incrementa a 1000 °C, apareció una banda amplia con máximo alrededor de 600 nm. Este corrimiento y la anchura de la banda pueden ser debidos a que los mecanismos radiativos del ZnO como los de a-SiO_x influyen en el espectro de emisión. Finalmente, a temperaturas de 1100 °C, se observó una banda desde 500 hasta 1100 nm aproximadamente, dominada principalmente por los mecanismos de emisión de la estructura a-SiO_x. Además, desde el punto de vista del difractograma XRD y espectro FTIR, se puede establecer un límite de temperatura para el crecimiento de composites de ZnO; esto se dedujo debido a que cuando la temperatura de depósito

alcanzo valores alrededor y por arriba de los 1000 °C, la calidad cristalina y los enlaces Zn-O disminuyeron de manera notable debido probablemente, a la inestabilidad de las reacciones del Zn sobre la superficie de reacción. Este fenómeno probablemente ocasiono una ruptura y falta de formación de la estructura de ZnO que condujo a la pérdida parcial de sus propiedades fotoluminiscentes.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron compositos ZnO: a-SiO_x por la técnica HFCVD. Las propiedades fotoluminiscentes fueron estudiadas en el rango de temperatura seleccionado. Del estudio realizado, la temperatura de crecimiento tiene un efecto importante en las características de las películas. A 900 °C, el ZnO domina prácticamente la composición y la emisión en el espectro visible. A temperaturas alrededor y por arriba de 1000 °C, las características comienzan a ser dominadas por la fase a-SiO_x. Se observó también, una banda ancha en el espectro visible cuando el substrato alcanza un valor de temperatura de depósito de 1000 °C y por arriba de éste, indicando que la emisión fotoluminescente es influenciada por dos mecanismos diferentes y que son asociados a cada una de las fases presentes de la película.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Soki T, Hatanaka Y, Look D. *Appl. Phys. Lett.* 2000; **76**: 3257-3258.
- [2] Liang S, Sheng H, Liu Y, Huo Z, Lu Y, Shen HJ. *Cryst. Growth* 2000; **225**: 110-113.
- [3] Chu S, Olmedo M, Yang Z, Kong J, Liu J. *Appl. Phys. Lett.* 2008; **93**: 181106-181108.
- [4] Shan FK, Kim BI, Liu GX, Liu ZF, Sohn JY, Lee WJ, Shin BC, Yu YS. *J. Appl. Phys.* 2004; **95**: 4772-4776.
- [5] Wu CC, Wu DS, Lin PR, Chen TN, Horng RH. *Nanoscale Res. Lett.* 2009; **4**: 377-384.
- [6] Bo Z, Qing-Shang L, Hong Xia Q, Ning Z. *Chinese Phys. Lett.* 2006; **23**: 1299-1301.
- [7] Pal U, García-Serrano J. *Rev. Mex. Fís.* 2001; **47**: 26-29.
- [8] Harris SJ, Weiner AM. *J. Appl. Phys.* 1993; **74**: 1022-1026.
- [9] Kang HS, Kang JS, Pang SS, Shim ES, Lee SY. *Mat. Sci. Eng. B* 2003; **102**: 313-316.
- [10] Lacona F, Franzó G, Spinella C. *J. Appl. Phys.* 2000; **87**: 1295-1303.
- [11] Coyopol A, García G, Díaz T, Rosendo E, Juárez H. *Superficies y Vacío* 2010; **23**:147-152.
- [12] He H, Zhuge F, Ye Z, Zhu L, Zhao B, Huang J. *J. Phys. D:Appl. Phys* 2006; **39**: 2339-2342.
- [13] Pai PG, Chao SS, Takagi Y, Lucovsky G. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1986; **4**: 689-694.