

## **Caracterización por DRX y espectrofotometría UV-VIS de películas de ZnO depositadas por pld**

### **Characterization by XRD and UV-VIS spectrophotometry of ZnO film deposited by pld<sup>1</sup>**

**Henry Riascos Landázuri**

PhD. En Física

Magíster en Física del Plasma

Físico

Grupo De Investigación Plasma Laser y Aplicaciones

Docente Universidad Tecnológica de Pereira

[hriascos@utp.edu.co](mailto:hriascos@utp.edu.co)

**Francy Nelly Jiménez García**

PhD. en Física

Magíster en Física

Pregrado en Química

Docente Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales

Grupo de investigación U. Nacional de Colombia, Departamento Física y Química

[jufra25@hotmail.com](mailto:jufra25@hotmail.com)

**Jaime Andrés Pérez Taborda**

Ingeniero Físico

Docente Universidad Tecnológica De Pereira

Grupo de Investigación Plasma, Laser y Aplicaciones

[jaimeandres@ingenieros.com](mailto:jaimeandres@ingenieros.com)

Recibido marzo 10 de 2009 – Aceptado Mayo 21 de 2010

---

<sup>1</sup> Producto derivado del Proyecto de Investigación “Fabricación De Películas Delgadas Nanoestructuradas De Nitruro De Aluminio Depositadas Por Ablación Laser, Para Aplicaciones En Sensores De Ondas Acústicas (SAW)” proyecto financiado por la Universidad Tecnológica de Pereira.

## **SÍNTESIS**

*Se obtuvieron películas de ZnO mediante la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) con diferentes temperaturas y presiones del gas de trabajo. Se utilizaron como blanco pastillas sintetizadas a partir de polvo de ZnO, comercialmente disponible. Las películas se crecieron sobre sustratos de vidrio previamente tratados mediante limpieza química. Las muestras se caracterizaron mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD) y Espectrofotometría UV-Visible en función de la temperatura del sustrato y la presión del gas. El ZnO posee una estructura tipo hexagonal wurzite, con orientación preferencial en la dirección [002]. Las películas de mejor calidad cristalina se obtuvieron a una temperatura del sustrato de 300°C y a presión de 26,7 Pa; a temperatura ambiente se obtienen películas que si bien presentan la fase hexagonal de ZnO, ésta es de baja cristalinidad; presiones bajas no generan fases de ZnO.*

**Descriptores:** *ZnO, PLD, XRD, Espectrofotometría UV-Vis*

## **ABSTRACT**

*ZnO films were deposited by pulsed laser ablation employing different temperatures and gas pressures. It was used as a target a tablet made from available commercial ZnO powder. The films were grown on glass substrates treated by chemical Cleanliness. The samples were*

*characterized by X ray diffraction and Uv-Vis spectrophotometry as a function of substrate temperature and gas pressure. The ZnO exhibits hexagonal wurtzite structure with preferential orientation along c-axis direction. It was found that the best quality films were obtained at substrate temperature of 300°C and at gas pressure of 26,7 Pa. At room temperature films exhibit ZnO hexagonal phase with low crystallinity. At low pressures thin films do not generate ZnO phases.*

**Descriptors:** *ZnO, PLD, XRD, UV-Vis. Spectrophotometer*

## **1. INTRODUCCIÓN**

El óxido de Zinc es un compuesto semiconductor de la familia II-VI que tiene una energía de la brecha prohibida ( $E_g$ ) directa de aproximadamente 3,37 eV a temperatura ambiente [1]. Es ampliamente utilizado en aplicaciones optoelectrónicas como diodos emisores de luz o diodos láser [2], así como en celdas solares [3], sensores de gas o de humedad [4], electrodos transparentes [5], entre otras. Se han empleado diversas técnicas para crecer películas delgadas de ZnO como MOCVD, MBE, sol-gel, CBD y PLD. Esta última ha sido ampliamente empleada para la formación de películas de alta calidad gracias a que el plasma fabricado por la ablación láser es muy

energético y su movilidad puede controlarse cambiando los parámetros del proceso como temperatura del sustrato y la presión del gas. [6-8]

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos al crecer películas de ZnO fabricadas por PLD a diferentes temperaturas del sustrato y a diferentes presiones del gas.

## **2. DETALLES EXPERIMENTALES**

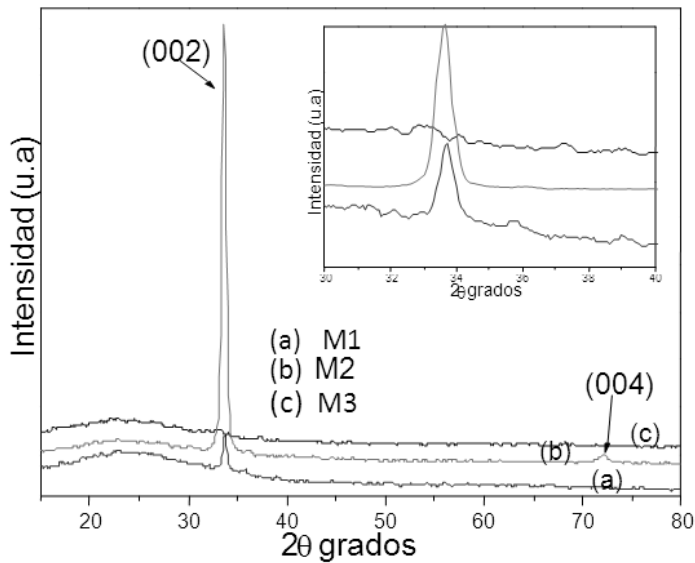
Las películas fueron crecidas por el método de deposición por láser pulsado (PLD) usando un láser Nd: YAG, con una longitud de onda de 1064 nm, una tasa de repetición de pulso de 10 Hz y una fluencia del láser que incide directamente sobre el blanco de 28,8 J/cm<sup>2</sup>. Se emplearon sustratos de vidrio porta objetos tratados por 10 min en acetona en una cubeta ultrasónica. La distancia blanco-sustrato utilizado fue de 55 mm. El blanco empleado para crecer las películas fue preparado compactando polvo de ZnO (99,9%pureza) a una presión de 24.000 lb por 1,5 h y tratado térmicamente a 800°C por 4 horas. Así se obtuvo una pastilla de aproximadamente 3 cm de diámetro y 3 mm de espesor. Durante el crecimiento el blanco fue rotado a 2,2 rpm para evitar calentamientos localizados. Se empleó como gas de fondo oxígeno (el tiempo de depósito para todas las muestras fue de 10 minutos). Se fabricaron tres muestras con temperaturas de sustrato de 20, 300 y 300°C para presiones respectivas de 26,7, 26,7 y 4 Pa, las

cuales se denotarán en adelante como M1, M2 y M3 respectivamente. Las muestras se analizaron mediante difracción de rayos x (XRD) empleando un Rigaku Miniflex II en el rango de 15-80 grados con una radiación CuK ( $\lambda = 1.540562$ ) a temperatura ambiente. La absorción óptica fue obtenida con un espectrofotómetro Perkin - Elmer UV-Vis de doble haz a temperatura ambiente en el rango de 300 - 500 nm.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La estructura cristalográfica de las películas ha sido estudiada por difracción de rayos X. En la figura 1 se muestran los espectros de difracción de rayos X para las tres muestras crecidas, se observa para la M1, crecida a temperatura ambiente un pico que corresponde al plano cristalográfico (002) en la estructura hexagonal, su intensidad no es muy grande lo cual indica que es preferible realizar los crecimientos a temperaturas por encima del ambiente. Para la M2, crecida a 300°C y a una presión de 26,7 Pa se observa un pico muy bien definido y con una intensidad relativa a la de la M1 aproximadamente 13 veces mayor, se presenta además otro pico que corresponde al plano (004).

Lo anterior corrobora que los depósitos realizados a mayores temperaturas generan películas de mejor calidad cristalina. [9-11]



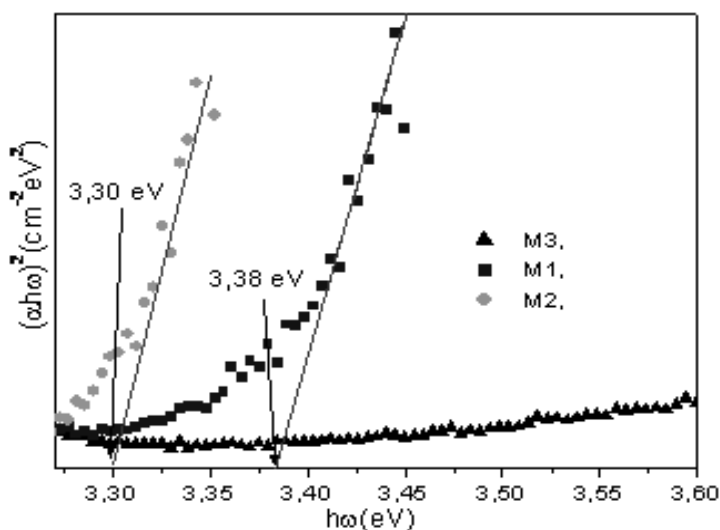
**Figura.1** Difractogramas de Rayos X **a)** M1: 20°C, 26,66 Pa **b)** M2: 300°C, 26,66 Pa **c)** 300°C, 4 Pa.

Para la M2, crecida a 300°C y 4 Pa, el espectro no muestra ningún pico apreciable como se observa en la gráfica dentro de la figura.1, evidenciando una película amorfa, lo cual se atribuye a la baja presión del gas empleado para obtener esta muestra, esto permite concluir que es preferible hacer los crecimientos con presiones más elevadas. En cuanto a la caracterización óptica se tomaron espectros de transmitancia en el rango de (300-500 nm) a cada muestra.

El ZnO es un semiconductor de transición directa, la energía de la brecha prohibida ( $E_g$ ) puede obtenerse aplicando el modelo propuesto por Tauc, Davis and Mott [12, 13] según la ecuación:

$$\alpha h\omega = A(h\omega - E_g)^{1/2}$$

Donde A es una constante,  $\alpha$  el coeficiente de absorción y  $h\omega$  la energía de excitación. Al calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$  y graficar  $\alpha^2$  vs  $h\omega$  (energía del fotón), como se muestra en la figura 2, por extrapolación de la dependencia lineal de  $(\alpha h\omega)^2$  vs  $h\omega$  hasta la intersección con el eje de energía, se obtiene la  $E_g$ . Se observa un valor de  $E_g$  mayor para la muestra crecida a temperatura ambiente respecto a la obtenida a 300°C manteniendo la presión constante, este corrimiento se debe a algunos niveles de energía generados por defectos intrínsecos [8]. En cuanto a la muestra obtenida a 4 Pa no hay fases de ZnO como lo muestra XRD, por tanto no es posible determinar un valor de  $E_g$ .



**Figura.2** Dependencia de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para las películas de ZnO depositadas por PLD a **a)** M1: 20°C, 26,7 Pa **b)** M2: 300°C, 26,7 Pa **c)** 300°C, 4 Pa.

#### 4. CONCLUSIONES

Se depositaron películas de ZnO sobre sustratos de vidrio con orientación preferencial (002) mediante la técnica de PLD. Las películas crecidas a una temperatura del sustrato de 300°C y a una presión del gas de 26,7 Pa presentaron una mejor calidad cristalina con orientación preferente (0002). La energía de la banda prohibida disminuye con el aumento de la temperatura del sustrato, debido a la existencia de defectos intrínsecos en la superficie del sustrato, tales como rugosidad que presenta el sustrato.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y.F. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K.J.Hiraga, Z.Q.Zhy, T.F. Yao, Appl. Phys. 84 (7) 3912 (1998).
- [2] S.C.Pillai, J. M. Nelly, d.E. McCormack, R.Ramesh, J. Mater. Chem 14 2575 (2004).
- [3] K. Keis, E. Mognusson, H. Lindstorm, S.E.Lindquist, A.Hagfeldt, Sol. Energy 73 51 (2002).
- [4] Pizzini, N. Butta, D. Narducci, M. Palladino, J. Electrochem. Soc. 136 1945 (1989).
- [5] D.C.Look, Mat. Sci. Eng. B 80 383 (2001).
- [6] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors Plenum, London, (1974).



[7] Wei XQ, Man BY, Wang YT, Zhuang HZ. *Int J Mod Phys B* 2007;21(10):1775.

[8] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, S. Lafane, S. Malek, Fast imaging of laser-induced plasma emission from a ZnO target, *Spectrochim. Acta Part B* 64 (2009) 968–973.

[9] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 407.

[10] D.H. Zhang, Q.P. Wang, Z.Y. Xue, *Appl. Surf. Sci.* 207 (2003)

[11] Yang Zhang, Bixia Lin, Zhuxi Fu, Cihui Liu, Wei Han, *Opt. Mater.* 28 (2006) 1192–1196.

[12] E. A. David and N. F. Mott, *Philos. Mag.* 22, 903, (1970).

[13] Lei Zhao, Jianshe Lian, Yuhua Liu, Qing Jiang. *Applied Surface Science* 252, 8451-8455 (2006).