

**PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADAS CON TI Y
PREPARADAS POR EL MÉTODO DE SOL-GEL**

S. Tirado Guerra*, J. M. Cázares R., A. Maldonado⁺

*Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, Apdo.
Postal 75-544, México D. F., 07300, México

⁺Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740, D. F.,
07000, México

Resumen

Películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con titanio se depositaron sobre sustratos de silicio usando la técnica de sol-gel. Se estudiaron propiedades estructurales, morfológicas, así como ópticas y eléctricas de películas a diversas concentraciones del impurificante (0.5, 1, 1.5% at.) y para varios grosores. Como material precursor se usó acetato de zinc dihidratado, Ti(IV)-oxiacetilacetato y como solventes 2-metoxietanol y monoetanolamina. Del estudio por R-X los espectros muestran películas policristalinas. En todas las películas se obtiene un crecimiento preferencial para el plano (002) y donde tanto la concentración del impurificante y el grosor de las películas juegan un papel importante. La morfología estudiada muestra que el tamaño de grano decrece al incrementar el grosor de las películas. La concentración 0.5, 1 y 1.5% para el impurificante hace que el tamaño de grano promedio se incremente. Las micrografías laterales de las muestras para la concentración de 1.5% del impurificante, dan grosores de 500 nm (4v), 400 nm (3v), 180 nm (2v) y 130 nm (1v); se observa un crecimiento columnar del grano. Muestras muy resistivas se registraron inclusive para depósitos sobre otros sustratos donde éstas son altamente transparentes; otros estudios se requieren para determinar el rango de valores de propiedades físicas que permiten hacer aplicaciones como sensores de gases, electrodos semitransparentes, entre otras.

Abstract

Titanium-doped zinc oxide thin films have been prepared on silicon substrate using the Sol-Gel technique. The structural, morphology, electrical and optical properties of such thin films were studied as a function of titanium concentration (0.5, 1 and 1.5 %) and the thin films thickness. Zinc acetate dihydrate and titanium (VI)-oxyacetylacetate were used as precursor materials, using 2-methoxyethanol and monoethanolamine as via. The X-ray diffraction spectra show polycrystalline films in all the cases. It can see for all the thin films a preferential growth along the (002) planes where the titanium concentration and also the thin films thickness play an important rule. No structural changes are observed at all. The surface morphology studied shows as the grain size decreases when thin thickness is increases. For titanium concentration of 0.5, 1 and 1.5 % values the grains size increase also. The thin films thickness for titanium concentration of 1.5 % was 500 nm (4v), 400 nm (3v), 180 nm (2v) and 130 nm (1v), values obtained from cross-section micrographs. Highly resistive samples are obtained for substrate soda-lime even showing high transmittance. Better physical properties are required for gas sensors or semitransparent electrodes and other possible applications.

*E-mail: tirado@esfm.ipn.mx

Nuestro grupo ha preparado y estudiado películas de ZnO puras e impurificadas usando rocío químico como técnica en los últimos años, sistemas de ZnO puros y dopados con In, Al, Ga, etc., y los mismos presentan un crecimiento preferencial del eje-c con la estructura orientada a lo largo del plano (002) con aplicaciones prácticas; electrodos conductores semitransparentes en tecnología de celdas solares, paneles de display planos y otros (1-5). Otras aplicaciones en (6,7) y como sensores de gases (8). La alta orientación-c, morfología y estructura (relacionadas) tienen efectos sobre propiedades eléctricas y ópticas, así la orientación-c reduce la resistividad ya que incrementan la movilidad de portadores (9,10). La calidad de películas preparadas por rocío químico compiten con técnicas mucho más caras; técnica segura y de bajo costo; otra técnica química muy usada en películas delgadas es la de sol-sel, que es fácil y muy manejable y permite hacer depósitos en pequeña y área grande para aplicaciones tecnológicas (11). Tanto la impurificación como el tratamiento térmico en películas de ZnO, modifican y mejoran las propiedades eléctricas (12) y morfología (13). Por sol-gel se preparan películas de ZnO con Ti variando concentración de éste y el grosor de las películas, se estudia la estructura, morfología y propiedades electro-ópticas.

Experimental

Películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con titanio, ZnO:Ti, se depositan en Si por sol-gel y por inmersión repetida. Se disuelve acetato de zinc di-hidratado (Merck) en 2-metoxietanol y monoetanolamina (MEA) a temperatura ambiente. Una solución homogénea y transparente al 0.6M se obtiene a temperatura ambiente por agitación por 1 hr, misma que se emplea como recubrimiento. Se fija la razón molar de $[MEA]/[Zn] = 1$. Las concentraciones de 0.5, 1 y 1.5% at. de Ti (oxiacetilacetato de Ti(IV)) para la razón de $[Ti]/[Zn] = 3\%$ at., la solución de partida en la oscuridad y temperatura ambiente se almacenó por siete días antes de los depósitos.

Sustratos de Si perfectamente lavados y secados con nitrógeno líquido se emplearon. El proceso de depósito consiste en la inmersión del sustrato en la solución y retirado a una velocidad controlada de 1.5 cm min^{-1} . Después de cada inmersión se practica un proceso de secado por 200°C por 15 min en medio ambiente, para eliminar residuos de solventes orgánicos. El proceso se repite hasta lograr el grosor deseado, manipulando las muestras de tal manera que se eviten los choques térmicos. Un tratamiento térmico de 400°C por 1 hr se les aplica a las muestras de diferentes grosores, a 1er (1v), 2do. (2v), 3er. (3v) y 4to. (4v) verdes, correspondiendo a 130, 180, 400 y 500 nm, respectivamente. Concentración y grosor influyen en diversas propiedades de los semiconductores en película delgada crecidas por el método de sol-gel.

Los espectros de difracción de R-X se registraron en un difractómetro Siemens D500 con una radiación de Cu, $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) para el estudio de películas delgadas de ZnO. La morfología superficial de las películas así como la sección transversal de las mismas se obtienen con un microscopio electrónico de barrido FEI, XL FEG/SFEG/SIRION. El análisis químico se hace con el método ZAF periférico al microscopio electrónico. Otras técnicas fueron empleadas para la caracterización eléctrica y óptica.

Resultados y Discusión

Estructura

Los espectros de R-X para las muestras depositadas por sol-gel envejecidas y a temperatura ambiente se muestran en las Figs. 1, 2 y 3. Para todos los espectros registrados de las muestras preparadas se presenta un crecimiento preferencial (002). Por otro lado, los difractogramas registrados corresponden a muestras policristalinas en todos los casos. Tomando para comparación la intensidad de los picos (002) en muestras correspondientes a las concentraciones de Ti de 0.5, 1, 1.5% at., se observa que el correspondiente a muestras con el 1% at. presenta la mayor intensidad. Estudios realizados en películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con In, Al y Sn por Lee (11) y Nunes (6) reportan que los máximos del pico (002) corresponde a concentraciones del impurificante alrededor del 1% at., valor similar al que reportamos en este trabajo. Algo parecido sucede cuando el grosor de las películas se incrementa en el rango de 130 a 500 nm (Figs. 1, 2 y 3). Tanto las propiedades eléctricas como las ópticas mejoran cuando la concentración del impurificante va del 1 al 2 % at. (13, 6, 1). La mayor intensidad de la orientación-c preferencial del plano (002) se registra para 1% at. de Ti en las películas. Se ha empleado la fórmula de Scherrer, $D = 0.9\lambda/B \cos\theta$, para estimar el tamaño de cristalito D.

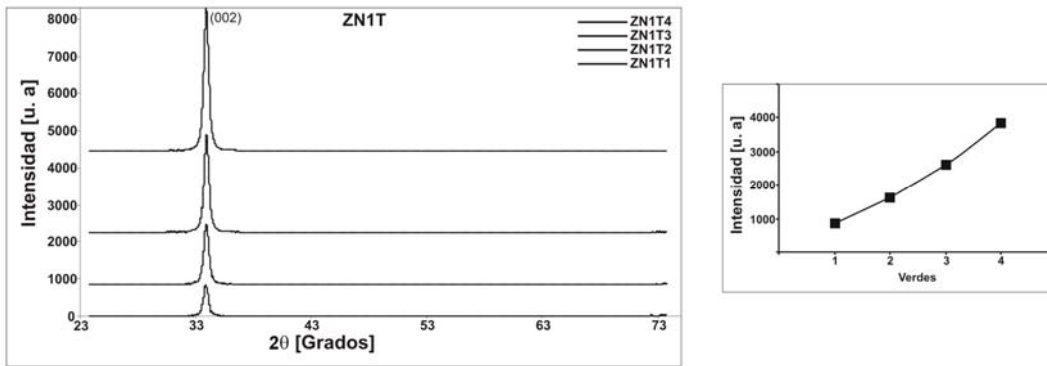


Fig. 1 Muestra los tamaños de grano para las películas delgadas de ZnO:Ti a 1% para todos los verdes de crecimiento.

Verdes	Tamaño de grano (nm)
primer verde	16.60277793
segundo verde	17.97315852
tercer verde	15.70700141
cuarto verde	17.09382341

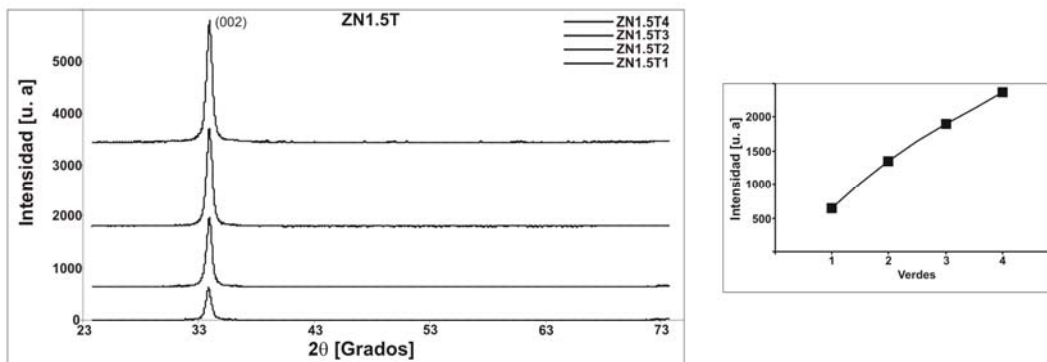


Fig. 2 Muestra los tamaños de grano para las películas delgadas de ZnO:Ti a 1.5% para todos los verdes de crecimiento.

Verdes	Tamaño de grano (nm)
primer verde	16.75561688
segundo verde	15.48636697
tercer verde	14.87490431
cuarto verde	14.99990351

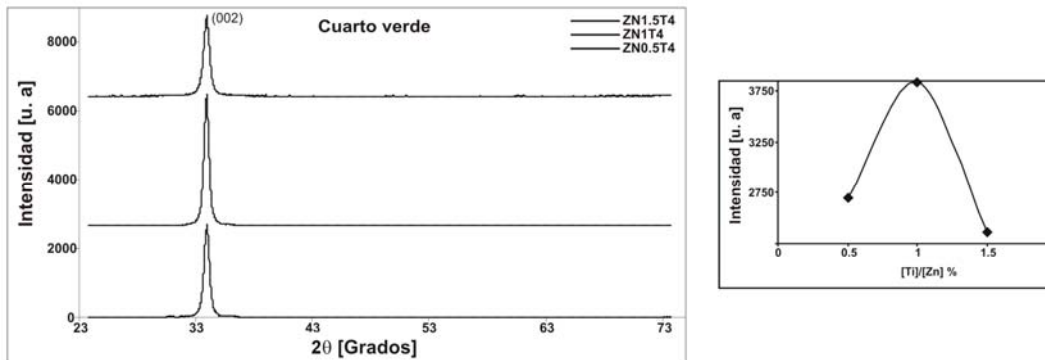


Fig. 3 Muestra los tamaños de grano para las películas delgadas de ZnO:Ti al cuarto verde de crecimiento para las concentraciones de 0.5, 1 y 1.5 % at. en Ti. Errata: el eje horizontal es 2θ

Tabla que muestra los tamaños promedio de grano para películas delgadas de ZnO:Ti

% at. Ti	Tamaño de grano (nm)
0.5	15.38783205
1	16.4478977
1.5	14.99990351

Morfología

Se sabe que tanto la morfología superficial como el tamaño de grano son parámetros que se relacionan a la calidad de las películas y así a sus propiedades físicas. Series de películas a diferentes grosores y para la concentración 1% at. en Ti se han preparado y micrografías representativas se dan en la Fig. 4. Tamaños promedio de grano de 0.18 μm se registraron, aunque éste presenta una disminución y evoluciona al crecer más la película; en la Fig. 5 se presenta un par de micrografías para el grosor 4v y concentraciones de 0.5 y 1% at. en Ti. El sustituir los iones de Ti en los sitios que normalmente ocuparía el ion Zn en la red, induce tensiones [1] por la diferencia en tamaño de los iones de Ti (Ti^{+3} , 9.0 nm) y del Zn (Zn^{2+} , 7.4 nm). Se hicieron registros de los perfiles de las muestras con el fin de medir los grosores de las mismas, dos micrografías representativas se dan en la Fig. 6. En películas con titanio al 1% at. se registraron grosores de 130 (1v), 180 (2v), 400 (3v) y de 500 nm (4v), respectivamente.

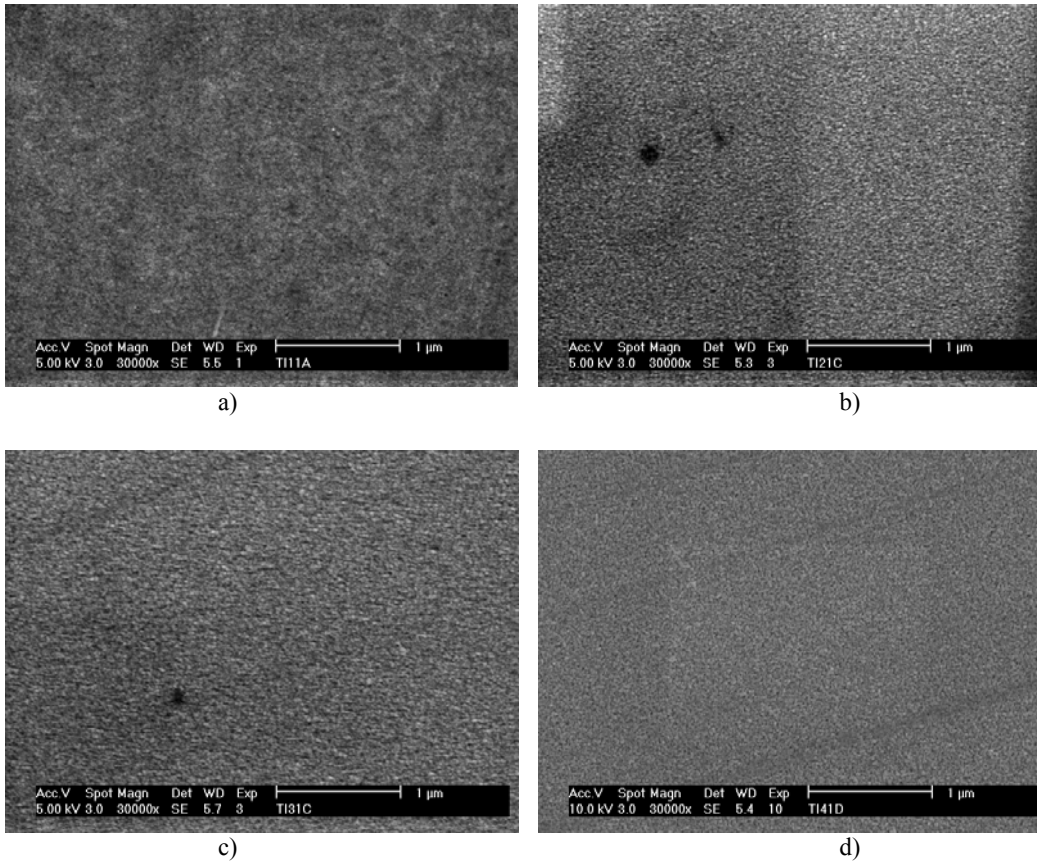


Fig. 4 Micrografías de películas delgadas de ZnO:Ti a 1% at. de Ti. a) primer, b) segundo, c) tercer y d) cuarto verdes.

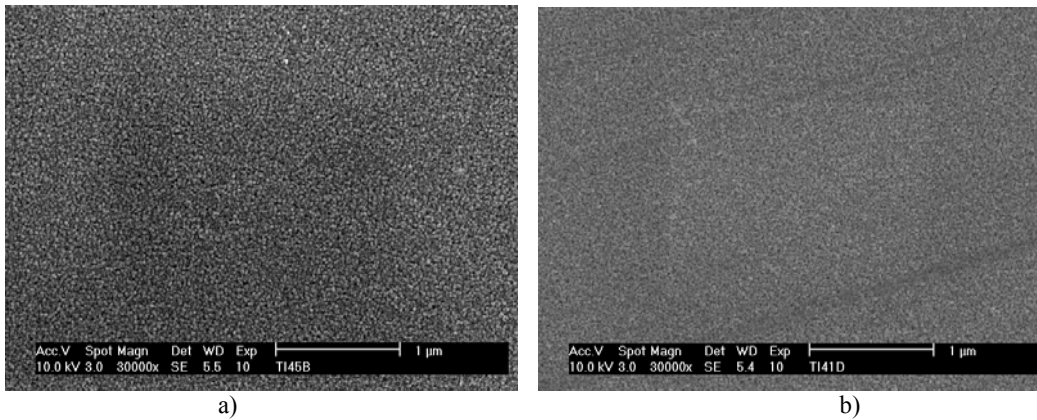


Fig. 5 Micrografías de películas delgadas de ZnO:Ti crecidas al cuarto verde para a) 0.5 y b) 1% at. de Ti

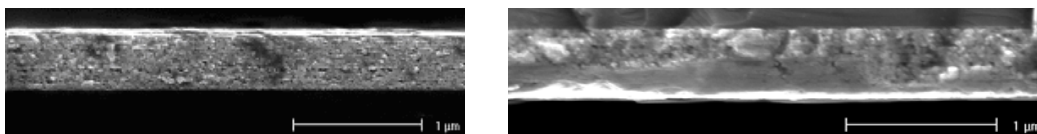


Fig. 6 Micrografías de perfiles para 1v y 4v en grosor y 1% at. de titanio.

El análisis por dispersión de rayos X para 1% at. de Ti y 4v en grosor de la película se presentan en la Fig. 7. Para películas más delgadas la señal del Si del sustrato se hace presente y va disminuyendo al incrementar el grosor. Es para el cuarto verde que la relación entre O y Zn se aproxima a las condiciones de la preparación inicial de la solución de partida.

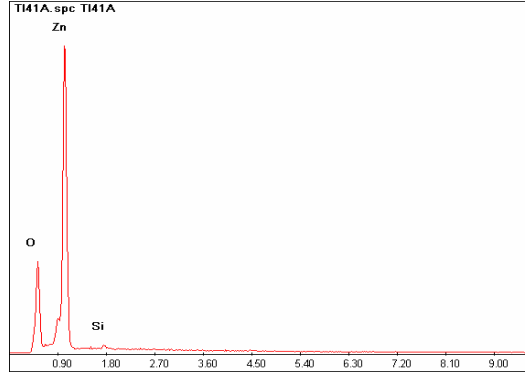


Fig. 7 Espectro de energías de rayos X de películas de ZnO:Ti al 1% at. para Ti al cuarto verde de crecimiento.

En esta tabla se muestra el análisis cuantitativo del espectro de energías de rayos X de películas de ZnO:Ti a 1% at. de Ti al cuarto verde de crecimiento.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	16.45	44.22	0.1045	1.1943	0.5311	1.0015
ZnL	82.66	54.4	0.7297	0.952	0.9273	1
SiK	0.9	1.38	0.0067	1.133	0.6534	1
Total	100	100				
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B		
O K	98.09	1.76	1.03	55.73		
ZnL	414.38	6.2	0.5	66.84		
SiK	5	6.75	8.6	0.74		
ZnK	52.08	4.26	1.49	12.23		

Propiedades ópticas y eléctricas

Los espectros de UV-vis se registraron en el rango de longitudes de onda de 300 to 1000 nm, específicamente se registraron los espectros de reflectancia para películas depositadas en sustrato de Si. Este sustrato es opaco y así resultaron todos los espectros (mismos que no se muestran), y ello sin importar el grosor de las películas. La transmitancia no se registró y no es fácil evaluarla de la reflectancia, por lo que no se reportan las propiedades ópticas de ZnO:Ti. Sin embargo, por otros estudios de sistemas similares y depositados sobre sustratos de vidrio soda-lime, se muestra que tales tipos de semiconductores son efectivamente transparentes en el visible, con una transmitancia del orden de 90% en el rango de la longitud de onda de 550 a 1000 nm. El 90% en la transmitancia sobre sustrato de vidrio permitiría hacer aplicaciones como electrodos semitransparentes, pero no sobre el sustrato de Si. Las propiedades eléctricas se registraron para las concentraciones de 0.5, 1 y 1.5% de Ti y las películas son altamente resistivas, sin importar el tipo de sustrato, sin embargo, se requieren más estudios, por ejemplo de tratamientos térmicos para determinar si tales sistemas son aptos de emplearse como sensores de gases con los parámetros que se usaron en la preparación.

Conclusiones

Se prepararon y estudiaron semiconductores de ZnO:Ti por sol-gel depositadas sobre Si. Las películas para las concentraciones de 0.5, 1 y 1.5% at. presentaron un crecimiento preferencial del plano (002), esto es el eje-c, la intensidad en los difractogramas depende tanto de la concentración como del grosor de las películas; una morfología uniforme y tamaño de grano regular que varía con los parámetros experimentales y que arroja películas altamente resistivas tanto en sustratos de silicio como en vidrio, aunque son muy transparentes en vidrio. Del análisis por EDAX se encuentra la relación estequiométrica de partida sólo en películas gruesas al cuarto verde. Estudios complementarios se requieren para encontrar una clara aplicación de estas películas estudiadas parcialmente.

Agradecimientos

A Emma L. Luna, M. A. Luna-Arias and G. A. López-Fabián y Joaquín Ibarra.

Referencias

1. V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, Surface and Coatings Technology 180-181 (2004) 659-662.
2. S. Fujihara, C. Sasaki, T. Kimura, Appl. Surf. Sci. 180 (2001) 341.
3. M. Ohyama, J. Am. Ceram. 81 (1998) 1622.
4. D. Bao, H. Gu, A. Luang, Thin Solid Films 312 (1998) 37.
5. J.F. Chang, W.C. Lin, M.H. Hon, Appl. Surf. Sci. 183 (2001).
6. E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, D. Costa, H. Aguas, I. Ferreira, et al., Adv. Eng. Matter. 4 (2002) 610.
7. V. Gupta, A. Manshing, J. Appl. Phys. 80 (2) (1996) 1063.
8. M. Bertolotti, M.V. Laschena, M. Rossi, A. Ferrari, L.S. Qian, F. Quaranta, A. Valentín, J. Matter. Res. 5 (9) (1990) 1929.
9. K.S. Weibenrieder, J. Muller, Thin Films 300 (1997) 30.
10. T. Schuler, M.A. Aegerter, Thin Solid Films 351 (1999) 125.
11. Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park, Thin Solid Films 426 (2003) 94-99.
12. Y. Natsume, H. Sakata, Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 170.
13. J.-H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park, J. Cryst. Growth 247 (2003) 119.
14. V. Fathollahi, M. Mohammadpour Amini, Materials Letters 50 (2001) 235.
15. Y. Ohya, H. Saiki, Y. Takahashi, Journal of Materials Science 29 (1994) 4099.
16. E.J. Luna-Arredondo, A. Maldonado, R. Asomoza, D.R. Acosta, M.A. Meléndez-Lira, M. de la L. Olvera, Thin Solid Films 490 (2005) 132-136.