

## Obtención de columnas de ZnO. Variables a controlar (y II)

B. MARÍ<sup>1</sup>; J. CEMBRERO<sup>2</sup>; M. MOLLAR<sup>1</sup>; M. PASCUAL<sup>2</sup>; M. PERALES<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física Aplicada. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España.

En el presente trabajo se analiza el proceso de crecimiento mediante electrodeposición, de columnas de ZnO sobre un sustrato de vidrio recubierto de óxido de estaño y fluor (FTO). Hemos determinado una ley de crecimiento de las columnas, de tipo exponencial, que relaciona la altura de éstas con el tiempo de exposición. Se observa que para tiempos de exposición inferiores a  $10^3$  s, manteniendo constante la temperatura ( $65 \pm 2$  °C) y la densidad de corriente ( $i = 2,5$  mA/cm<sup>2</sup>), las columnas crecen de acuerdo a una ley de tipo exponencial; para tiempos de exposición superiores a  $10^3$  no se cumple necesariamente esta ley. Se analizan los espectros de fotoluminiscencia de las muestras a la temperatura ambiente (300 K) y a baja temperatura (19K). Se observa, también, que los distintos espectros de fotoluminiscencia están relacionados con el crecimiento y ramificado de las columnas.

*Palabras clave:* Electrodeposición, fotoluminiscencia, SEM, AFM.

### ZnO columns obtaining. Variables to control (and II)

The growth process via electrodeposition technique, of zinc oxide (ZnO) columns, on a glass substrate coated with conductor tin oxide and fluorine (FTO), is analysed. An exponential law of columns growth is determined to relate the columns height with exposition time in electrolytic mean. The columns growing is governed by an exponential law for electrolytic exposition times under  $10^3$  s, with constant temperature ( $65 \pm 2$  °C) and current density ( $i = 2,5$  mA/cm<sup>2</sup>); for exposition times larger than  $10^3$  seconds this law is not necessary fulfilled. The specimen photoluminescence spectra at room temperature (300 K) and at low temperature (19 K) are analysed too. We also notice the photoluminescence spectra are related to the columns growing and branching.

*Keywords:* Electrodeposition, photoluminescence, SEM, AFM.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las capas finas de óxido de zinc, ZnO, están despertando un gran interés por sus potenciales aplicaciones ópticas y optoelectrónicas como emisores de luz y diodos láser abarcando un amplio rango desde el rojo al ultravioleta debido a sus interesantes propiedades estructurales y ópticas (1-2). Estas aplicaciones se basan particularmente en la energía del gap directo (3,37 eV a 300 K) y la elevada energía de ligadura del excitón (60 meV). Además de sus propiedades como emisores de luz, recientes publicaciones [2] proponen otras aplicaciones, tales como dispositivos sensores de gases, dispositivos acústicos de onda superficial y de transparencia electrónica, etc.

El óxido de zinc puede ser crecido mediante diversas técnicas de deposición bajo diferentes morfologías (capas finas, clusters, whiskers, nanocolumnas, etc) y mediante técnicas diversas como magnetron sputtering (SP) (3), deposición química en fase vapor (CVD) (4), deposición de láser pulsado (PLD) (5), epitaxia de haces molecular (MBE) (6) y otras.

Las técnicas utilizadas en la obtención de semiconductores han evolucionado desde las primeras conocidas como fusión de sales, aplicadas sobre todo en la purificación de Si y Ge, hasta las modernas indicadas anteriormente, siendo la electrodeposición para obtención de ZnO (7) una de las más aplicada en la actualidad.

Por otra parte, la eficiencia en la emisión de luz del semiconductor ZnO está condicionada al tamaño de las columnas (altura y base) y a los posibles defectos en las mismas. Otro factor a tener en cuenta para un mayor rendimiento de estos semiconductores es la morfología, los efectos de confinamiento de huecos y electrones podrían aumentarse si se disminuye el tamaño de las columnas. Finalmente es interesante señalar las nuevas morfologías obtenidas con ZnO conocidas como nanotetrápodos (8) cuya eficacia está comprobándose.

También es interesante señalar los nuevos trabajos de investigación basados en la integración del ZnO con otros semiconductores cerámicos de ancho "bandgap" como el sistema AlInGaN.

En el presente trabajo se ha aplicado una técnica de electrodeposición catódica (ELD) para la obtención de columnas de óxido de zinc (9) sobre un sustrato de vidrio recubierto de una capa conductora de óxido de estaño y fluor (FTO). Los autores, en estudios previos (10-12), determinaron experimentalmente los parámetros óptimos, densidad de corriente y temperatura, que favorecen el crecimiento de estas columnas. Una vez fijada la densidad de corriente y la temperatura del baño, se realizaron dos series de 20 muestras cada una variando los tiempos de exposición al electrolito con

el fin de determinar una ley de crecimiento de las estructuras. Además, se realizaron espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente y a 19K, para estudiar la evolución de las propiedades ópticas de emisión en función de las estructuras obtenidas.

Finalmente, en otros trabajos en proceso de desarrollando por los autores sobre diversos sustratos, se observa un crecimiento análogo de las columnas, con los mismos parámetros de densidad de corriente y temperatura, en el FTO y el ITO (Indium tin oxide), apreciándose mayores diferencias si los sustratos son GaN o Si.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

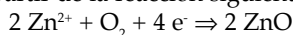
### 2.1 Procedimiento experimental

Las columnas de ZnO se obtuvieron por electrodeposición catódica, sobre un sustrato de vidrio con una superficie de 2 cm<sup>2</sup>, recubierto de una capa conductora de óxido de estaño y flúor (FTO). La parte expuesta al electrolito fue de 1cm<sup>2</sup>, la parte no expuesta se protegió con una laca.

Con el fin de poder controlar la densidad de corriente aplicada, el tiempo de exposición y la temperatura del electrolito se utilizó un potenciostato-galvanostato (EG&G División INSTRUMENTS, INC. modelo 263) y una celdilla pirex con una manta calefactora controlada por un termostato.

El electrodo de referencia utilizado fue Ag/AgCl en una solución de saturada de KCl/AgCl y contraelectrodo de Pt. Como electrolito se empleó una solución de concentración 5·10<sup>-3</sup> M de ZnCl<sub>2</sub> y 0,1 M de KCl en agua desmineralizada (13, 14).

La deposición de las películas de óxido de zinc se produce a partir de la reacción siguiente:



Durante todo el proceso de electrodeposición se mantuvo la solución saturada de oxígeno. El pH inicial y final de la solución fue de 6.5 y 6.3 respectivamente. En todas las

experiencias la densidad de corriente aplicada fue de 2,5 mA/cm<sup>2</sup>, la temperatura se mantuvo igual a 65±2 °C y los tiempos de exposición medidos fueron variando desde 10 hasta 1800 segundos (Tabla 1).

Para el proceso de electrodeposición se empleó el método galvanostático que permite mantener fija la densidad de corriente durante el tiempo de exposición de las muestras. Globalmente considerado el proceso es una polarización catódica.

Asimismo, los potenciales de trabajo observados varían alrededor de -1 voltio, valores descritos por otros investigadores en los trabajos consultados (10), no obstante, y debido a que se necesita un tiempo mínimo para la estabilización del campo eléctrico creado, en las muestras con periodos cortos de exposición (< 200 segundos) se observan fluctuaciones altas entre los potenciales de inicio y final del proceso. En la Figura 1 se muestran algunos valores de potenciales de trabajo frente al tiempo de exposición.

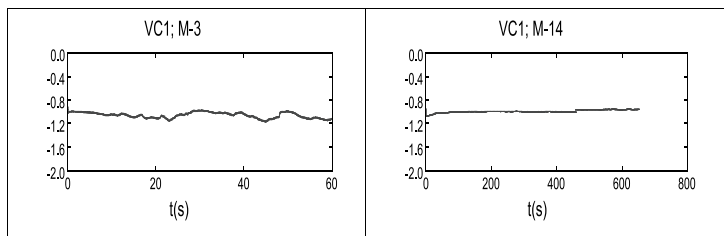


Fig. 1- Potenciales de trabajo de dos de las muestras de la serie durante el proceso de electrodeposición galvanostática.

La evolución en la formación de las columnas de óxido de zinc se observó mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo JSM 6300.

Mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM), modelo Multi Mode y controlador IIIa de Digital Instruments, se determinó en cada muestra y en un área de 15 × 15 μm<sup>2</sup> la altura de las columnas mediante el procedimiento de ‘cross-section’. Se realizaron varias medidas en cada una de las áreas seleccionadas, y se tomó como altura de las columnas el valor medio obtenido en cada área.

Las medidas de fotoluminiscencia se realizaron excitando las muestras con la línea de 325 nm de un láser de He-Cd de 30 mW de potencia y una densidad de excitación de aproximadamente 10 W/cm<sup>2</sup>. La luz emitida fue analizada mediante un monocromador TRIAX550 de 550 mm de focal y usando como detector una CCD de silicio ‘back-thinned’ refrigerada mediante efecto Peltier y optimizada en el rango UV-visible de la marca Hamamatsu. Para el control de la temperatura las muestras se situaron en el dedo frío de un criostato acoplado a un compresor de He de ciclo cerrado.

TABLE II. ALTURA MEDIA DE LAS COLUMNAS, OBTENIDA MEDIANTE AFM, PARA TIEMPOS DE EXPOSICIÓN DESDE 10 A 1800 SEGUNDOS.

Muestra n°	Tiempo de electrodeposición t (seg)	Altura media de las columnas (nm)
M-01	10	325
M-02	20	320
M-03	60	460
M-04	90	545
M-05	120	610
M-06	150	628
M-07	200	882
M-08	230	405
M-09	400	901
M-10	450	740
M-11	500	1777
M-12	550	587
M-13	600	2000
M-14	650	3878
M-15	700	3831
M-16	800	3854
M-17	900	4456
M-18	1000	1382
M-19	1500	2065
M-20	1800	4410

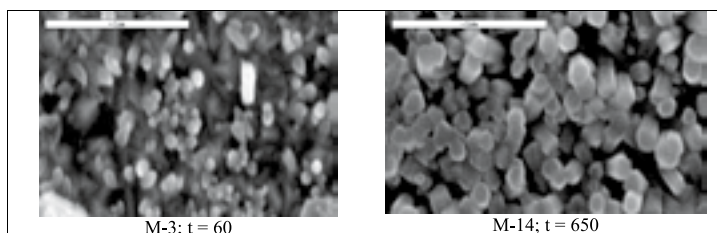


Fig. 2- Imagen de dos muestras representativas obtenidas por SEM (T=65 °C; i=2,5 mA/cm<sup>2</sup>, tiempo en segundos)

Previamente a la obtención de los espectros de fotoluminiscencia y con el fin de activar ésta, las distintas muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 400 °C en aire durante 1 hora.

## 2.2 Resultados

En la Figura 2 se muestra la evolución de la morfología de las columnas de ZnO obtenidas por ELD en función del tiempo de exposición, la temperatura y la densidad de corriente.

A partir de un tiempo de exposición al electrolito superior a 10<sup>3</sup> segundos se observa una ramificación de las columnas. Este aspecto se muestra con más detalle en la Figura 3.

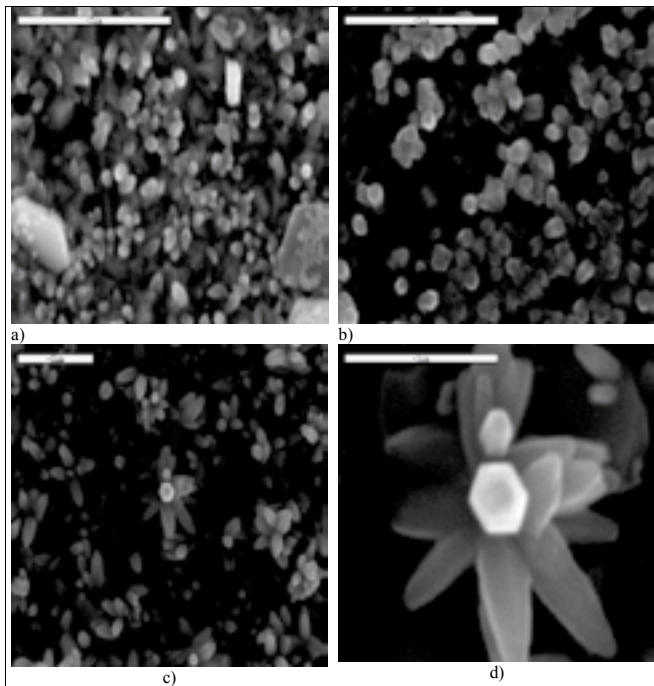


Fig. 3- Imágenes obtenidas mediante SEM: a) Bajo tiempo de exposición (60 segundos) formación y crecimiento de las columnas; b) Mayores tiempos de exposición (800 segundos) desarrollo completo de las columnas; c) y d) Tiempos de exposición altos (> 1000 segundos) ramificación de las columnas.

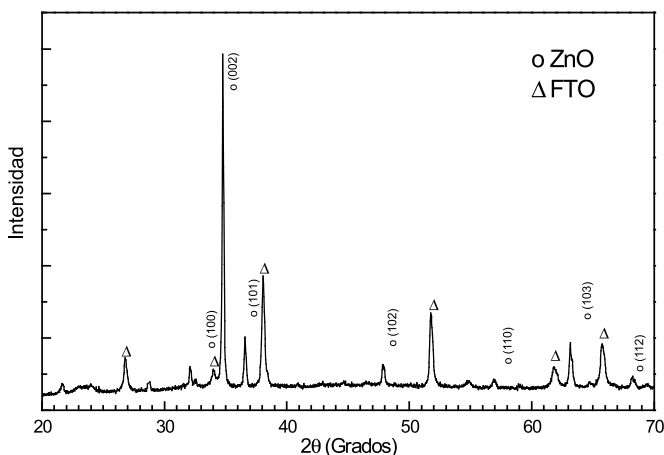


Fig. 4- Espectro XRD de la muestra M-10 ( $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $i = 2,5\text{ mA/cm}^2$  y  $t = 450$  segundos) se observa la orientación preferente en la dirección <002> característica del ZnO.

En la Figura 4 aparece el espectro de difracción de rayos X de una muestra de ZnO. Se han identificado los picos correspondientes a las diferentes orientaciones de cristales de ZnO con la estructura hexagonal tipo wurtzita. Los otros picos corresponden al sustrato policristalino de FTO. En otras muestras se han obtenido difractogramas similares.

Asimismo, la Figura 5 muestra las imágenes obtenidas con AFM por el método de "tapping" de algunas muestras. La muestra M-0 corresponde al sustrato de FTO cuya rugosidad inicial es de 73 nm. Los valores de las alturas medias de las columnas de ZnO aparecen en la Tabla 1.

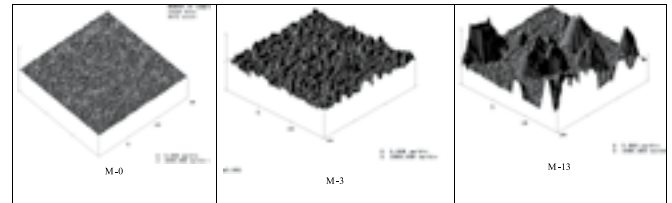


Fig. 5- Imágenes de las distintas muestras obtenidas en AFM por el método de "tapping". La muestra, M-0 corresponde al sustrato sin depósito.

La Figura 6 muestra los espectros de fotoluminiscencia obtenidos a temperatura ambiente para tres muestras crecidas con tiempos de exposición diferentes (M-10:  $t = 450$  seg; M-15:  $t = 770$  seg; M-20:  $t = 1800$  seg). Las muestras fueron recocidas a 400°C durante 1 hora en presencia de aire. La señal de fotoluminiscencia de las muestras tal como fueron preparadas, es decir antes del recocido en aire a 400°C es inapreciable en todas las muestras analizadas. Después del recocido se observa una señal de fotoluminiscencia cuya forma e intensidad depende de las condiciones de preparación de cada muestra. Los espectros de fotoluminiscencia constan básicamente de dos bandas, una banda centrada en la zona del ultravioleta alrededor de 380 nm y cuya intensidad aumenta con el tiempo de exposición al electrolito y otra banda más ancha y situada en el visible. En las muestras con menor tiempo de exposición (M-10 y M-15) esta banda aparece centrada alrededor de 500 nm y su intensidad aumenta con el tiempo de exposición, mientras que en la muestra con mayor tiempo de exposición (M-20) se aprecia la banda de 500 nm y aparece otra banda cuyo máximo se sitúa alrededor de 625 nm.

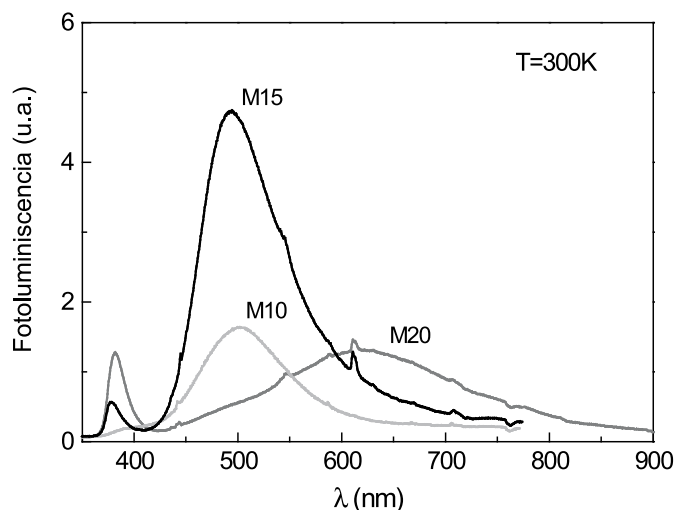


Fig. 6- Espectros de fotoluminiscencia, a 300 K, de las muestras M-10 ( $t_{\text{e. elec.}} = 450$  s); M-15 ( $t_{\text{e. elec.}} = 770$  s) y M-20 ( $t_{\text{e. elec.}} = 1800$  s)

La Figura 7 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las tres muestras anteriores registrados a baja temperatura (19K). Los espectros medidos a baja temperatura están compuestos por las mismas bandas que se observan a 300K, aunque se observa que las bandas se estrechan y que en la banda situada en el ultravioleta se resuelven dos picos en la muestra M-15.

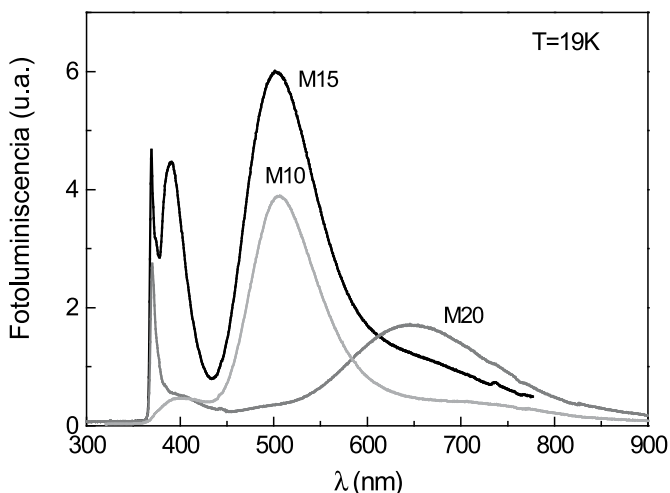


Fig. 7- Espectros de fotoluminiscencia, a 19 K, de las muestras M-10 ( $t_{e. elec.} = 450$  s); M-15 ( $t_{e. elec.} = 770$  s) y M-20 ( $t_{e. elec.} = 1800$  s)

### 3. ANÁLISIS, INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS

Los valores de las alturas medias de las columnas obtenidos, de cada muestra, con relación del tiempo de exposición se analizaron mediante la aplicación Solver de Excel.

Se puede observar que para las 17 primeras muestras, es decir, hasta tiempos de exposición al electrolito menores a  $10^3$  segundos, el crecimiento de las columnas con relación al tiempo sigue una ley de tipo exponencial (Figura 8), cuya ecuación es:

$$Y = 340,08 \cdot e^{0,0029 \cdot X} \quad [1]$$

Siendo el coeficiente de determinación  $R^2 = 0,8197$ . Esto indica que aproximadamente el 82 % de variación de la altura (variable Y) es debido a la variación del tiempo (variable x)

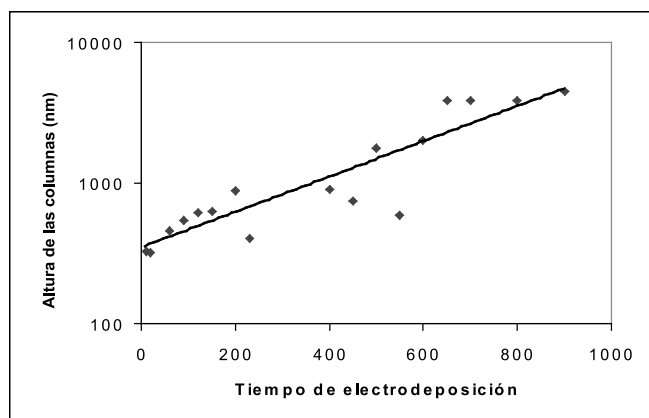


Fig. 8- Relación altura de las columnas tiempo de electrodeposición.

de exposición al electrolito siendo el 18 % restante debido a otros factores no controlados en el proceso. Así mismo, el coeficiente de regresión  $R = 0,90$  es alto pero tiene menor importancia, en este proceso, ya que el número de muestras no es muy elevado. Para tiempos de exposición de las muestras superiores o iguales a  $10^3$  segundos el coeficiente de determinación es de 0,56.

Por otra parte, de acuerdo con la Figura 6, las muestras con tiempos de exposición superiores a 720 segundos (M-15 y M-20) exhiben fotoluminiscencia en el ultravioleta a temperatura ambiente. Esta emisión está relacionada con el excitón ligado y el hecho de que sea observable a 300K significa que las muestras presentan buena calidad cristalina (15). La falta de emisión UV en la muestra con menor tiempo de exposición (M-10) puede ser debida a la tensión que ejerce el sustrato FTO sobre las columnas de ZnO como consecuencia de la escasa cantidad de materia depositada. Cuando aumenta el tiempo de exposición y la cantidad de materia, el efecto inducido por la transición del sustrato a las columnas de ZnO queda atenuado en las primeras capas a la vez que se mejora la calidad cristalina en la parte más alejada del sustrato, hasta el punto de que se observa la fotoluminiscencia excitónica típica del ZnO cristalino.

La banda ancha situada entorno a 500 nm y denominada 'green band' (16-18) aparece en todas las muestras caracterizadas. Esta banda corresponde a transiciones radiativas entre la banda de conducción y niveles de energía situados en la banda prohibida del material que a su vez están originados por defectos puntuales de la red cristalina. La 'green band' suele asociarse a vacantes de oxígeno (16) pero todavía existe controversia sobre su origen (16-18).

Otro aspecto que interesa resaltar es que la presencia de la 'green band' aparece claramente en las muestras con menor tiempo de exposición (M-10 y M-15), mientras que para tiempos de exposición mayores (M-20) la banda centrada en 500 nm se atenúa y aparece otra banda centrada en el rojo o 'red band' (625 nm). Este efecto sugiere la presencia de otro nivel de energía en la banda prohibida asociado a un defecto diferente al que origina la 'green band'.

Es razonable suponer que la presencia de la 'red band' en las muestras con mayor tiempo de exposición al electrolito (M-20) se debe a la mayor cantidad de material depositado que favorece la formación de columnas ramificadas (tipo dendritas) lo que posibilita, en éstas, una probabilidad mayor de formación de defectos. A partir del análisis de espectros de fotoluminiscencia en muestras de ZnO obtenidas por sputtering con diferentes presiones parciales de oxígeno algunos autores asignan el origen de la 'red band' a una transición radiativa de un electrón desde la banda de conducción a un nivel asociado a un oxígeno intersticial (19).

Los espectros de fotoluminiscencia registrados a baja temperatura que aparecen en la Figura 7 se pueden interpretar de manera similar a los espectros registrados a 300K. La diferencia está en que a baja temperatura las bandas de emisión son más estrechas que a 300K y esto permite que la banda ultravioleta se resuelva en dos picos, uno que corresponde al excitón ligado y centrado en 369 nm y otro que se sitúa entorno a 390 nm que corresponde a la replica fonónica LO (12). Como ocurre con la fotoluminiscencia registrada a 300K la emisión asociada al pico excitónico solo se observa en las columnas con tiempos de exposición superiores a 720 segundos.

De acuerdo con el trabajo teórico de la referencia (20), la banda centrada en 390 nm se debe a una transición entre la

banda de conducción y un nivel aceptor. Esta banda es muy intensa en la muestra M-15 y se aprecia ligeramente en las otras dos.

#### 4. CONCLUSIONES

La formación y crecimiento de columnas de ZnO, por electrodeposición de una solución  $5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{ZnCl}_2$  y 0,1 M de KCl, sobre un sustrato de FTO, densidad de corriente  $i = 2,5$  mA/cm<sup>2</sup> y temperatura del electrolito  $65 \pm 2$  °C, está directamente condicionada por el tiempo de electrodeposición.

Para tiempos de exposición del sustrato inferiores a  $10^3$  s, manteniendo constante la temperatura ( $65 \pm 2$  °C) y la densidad de corriente ( $i = 2,5$  mA/cm<sup>2</sup>), se forman columnas cuya ley de crecimiento es de tipo exponencial (ecuación 1).

Para tiempos de exposición del sustrato superiores a  $10^3$  s manteniendo constante la temperatura ( $65 \pm 2$  °C) y la densidad de corriente ( $i = 2,5$  mA/cm<sup>2</sup>), las columnas crecen y se ramifican, no existiendo una ley de crecimiento con alto valor de  $R^2$ , para este caso.

Las muestras depositadas con  $t > 720$  segundos exhiben fotoluminiscencia excitónica a temperatura ambiente. Para tiempos muy largos, mayores de  $10^3$ , los espectros de fotoluminiscencia cambian, aparece una banda en torno a 600 nm y desaparece la banda verde (500 nm). Este cambio en los espectros de fotoluminiscencia se interpreta a partir de la aparición de nuevos defectos que parecen estar relacionados con la ramificación observada en las columnas (dendritas).

Se debe tener en cuenta, también, que la formación de defectos en las muestras de mayor tiempo de depósito puede ser debida a la inestabilidad química del ZnO en la disolución acuosa.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2002-04539-C02-02). Los autores agradecen a los técnicos del Servicio de Microscopía de la UPV la ayuda prestada en el trabajo con los microscopios electrónico y de fuerza atómica.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, ZnO as a novel photonic material for the UV region, *Materials Science and Engineering B75*, 190-198 (2000).
2. S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science* 50, 293 (2005).
3. T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures, *Cryst. Res. Technol.* 35, 1193-1202 (2000).
4. B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov, A.K. Omaev, Thermally stable, highly conductive, and transparent ZnO layers prepared in situ by chemical vapor deposition, *Mater. Sci. Eng. B* 65, 159-163 (1999).
5. X.W. Sun, H.S. Kwok, Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 86, 408-411 (1999).
6. X. Sun, Z. Deng, Y. Li, Self-organized growth of ZnO single crystal columns array, *Mater. Chem. Phys.* 80, 366-370 (2003).
7. Daniel Lincot, Electrodeposition of semiconductors, *Thin Solid Films* 487, 40-48 (2005).
8. F.Z. Wang, Z.Z. Ye, D.W. Ma, L.P. Zhu, F. Zhuge, Novel morphologies of ZnO nanotetrapods, *Materials Letters* 59, 560-563 (2005).
9. M. Izaki, T. Omi, Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2439-2440 (1996).
10. J. Cembrero, M. Perales, M. Mollar y B. Marí, Obtención de columnas de ZnO. Variables a controlar (I), *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 42, 6, 379-387 (2003).
11. J. Cembrero, A. Elmanouni, B. Hartiti, M. Mollar y B. Marí, Nanocolumnar ZnO films for photovoltaic applications, *Thin Solid Films* 451-452, 198-202 (2004).
12. B. Marí, M. Mollar, A. Mechkour, B. Hartiti, M. Perales y J. Cembrero, Optical properties of nanocolumnar ZnO crystals, *Microelectronics Journal* 35, 79-82 (2004).
13. T. Pauporté and D. Lincot, Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide films on gallium nitride, *Applied Physics Letters. American Institute of Physics.* 75, 24, 3817-3819 (1999).
14. I. Zhitomirsky, *Ceramic Films Using Cathodic Electrodeposition*, JOM-e the electronic supplement to JOM (2002).
15. W.I. Park, Y.H. Jun, S.W. Jung, G. Yi, Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 82, 964 (2003).
16. F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romano, D.H. Hofmann, B.K. Meyer, Oxygen vacancies, *Physica B* 340-342, 201 (2003).
17. J. Lim, K. Shim, H.W. Kim and C. Lee, Effect of annealing on the photoluminescence characteristics of ZnO thin films grown on the sapphire substrate by atomic layer epitaxy, *Mat.Sci. Eng. B* 107, 301 (2004).
18. J. Wang, G. Du, Y. Zhang, B. Zhao, X. Yang and D. Liu, Luminescence properties of ZnO annealed in grown ambient and oxygen, *J. Cryst. Growth* 263, 269 (2004).
19. X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2285 (2001).
20. M. Sun, Ph.D. Thesis, University of Science and Technology of China, July, 2000.

Recibido: 17.06.05

Aceptado: 06.03.06

