

Estudios por impedancia eléctrica de nanoestructuras de ZnO

Electrical impedance studies of ZnO nanostructures

David Alfredo Garzón-Ramos¹, Eduardo Cano Plata, Carlos Vargas-Hernandez^{3*}
Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia
 dagarzonr@unal.edu.co
 cvargash@unal.edu.co

Resumen— Se realizaron estudios estructurales y de impedancia eléctrica de nanoestructuras semiconductoras de ZnO, las partículas se encuentran sintetizadas en forma de polvo y películas en sustratos de vidrio. Se describe también el proceso de deposición de las películas a través del método SILAR, proceso que se deriva de la técnica CBD (Chemical Bath Deposition). El análisis XRD muestra tamaños de cristalito de hasta 100 Å, y coeficientes de texturas comprendidos entre 3.5 y 1.5 para las películas, además de encuentra influencia en la calidad de la película en respuesta al precursor de zinc empleado. La técnica de Espectroscopía de Impedancias indica que el polvo de ZnO compactado presenta un comportamiento altamente resistivo, con resistencia del orden $3.2 \times 10^8 \Omega$, llegando sugerir que el material tiende a comportarse como capacitivo puro.

Palabras clave — EIS, nanoestructura, SILAR, XRD, ZnO.

Abstract— Structural and electrical impedance studies were carried out in ZnO semiconductor nanostructures, this particles were synthesized in powder and films on glass substrates. Also, it is described the process of films growth using the method SILAR, which is derived from the CBD (Chemical Bath Deposition) technique. XRD analysis shows crystallite sizes of up to 100 Å, and textures ratios between 3.5 and 1.5 as well as influence on the film quality due to the zinc precursor employed. The spectroscopy impedance technique indicates that ZnO powder compacted presents a highly resistive behavior with $3.2 \times 10^8 \Omega$, this suggest that the material tends to behave as pure capacitive.

Key Word — EIS, nanostructures, SILAR, XRD, ZnO.

I. INTRODUCCIÓN

Las nanoestructuras son partículas de tamaño del orden de cientos de nanómetros (10^{-9} m) que poseen diversas propiedades eléctricas (fotoconductoras fotovoltaicas, rectificadoras), ópticas, magnéticas y estructurales especiales; en donde los materiales sintetizados poseen una relación directa entre dichas propiedades con las características de las estructuras tales como rugosidad, morfología, ordenamiento, tamaño, esfuerzos, composición, entre otros. El ZnO es un material

semiconductor de transición directa empleado en la producción de nanoestructuras gracias a diversas propiedades eléctricas, ópticas y estructurales particulares [1], así como por el gran número de morfologías en diferentes presentaciones en que se ha logrado obtener. Su energía de brecha prohibida es de 3.37 eV lo que se traduce en una potencial aplicación en dispositivos fotónicos nanoestructurados, sensores biológicos y químicos [2-5]. También se han llevado investigaciones que permiten aplicar nanoestructuras de ZnO en celdas solares, películas conductoras transparentes, películas protectoras de ultravioleta, sensores de gas, entre otros [6-8].



Figura 1. Película de ZnO depositada sobre sustrato de vidrio.

En la figura 1 se ilustra una película de ZnO, obtenida mediante baño químico, para lograr mejor contraste se emplea como fondo una superficie de color azul. La películas de ZnO tienen una apariencia visual transparente y su color cambia de acuerdo a la impurificación que se puede lograr mediante a sustitución de átomos en los sitios ocupados por el zinc. Cuando el ZnO es crecido en volumen o bloque el color característico es el amarillo. Una de las ventajas del método de depósito de películas en las variantes de baño químico y SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) [9-11] es la facilidad de obtener películas con grandes superficies y de bajo costo. Debido a las propiedades semiconductoras del ZnO y a su comportamiento óptico; usualmente se emplea como ventana óptica en dispositivos optoelectrónicos y celdas solares [6].

En este trabajo se estudian las propiedades eléctricas y estructurales de películas y polvos semiconductores nanoestructuradas de ZnO obtenidos por diversas técnicas, entre

ellas aquella derivada de CBD denominada SILAR. Las técnicas empleadas en la caracterización de las nanoestructuras de ZnO fueron la espectroscopía de impedancia eléctrica y la difracción de rayos X.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Debido a la simplicidad, eficiencia y bajo costo se escogió el método de CBD para el crecimiento de las películas en su variante tipo SILAR. La técnica SILAR es un proceso derivado del crecimiento por baño químico convencional, el cual permitió obtener muestras que constituyen el material primario que fue sometido a tratamientos térmicos posteriores con el objetivo de eliminar impurezas y mejorar la cristalinidad. Los precursores empleados fueron ZnSO_4 , y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como fuentes del ion Zn y como agente complejante se usó el NH_4OH .

Obtención de películas de ZnO sobre sustratos de vidrio

Se han empleado sustratos de vidrio de tipo portaobjetos para el crecimiento de las películas de ZnO. Es necesario adecuar dichos sustratos en miras a obtener una mejor adherencia de la película de ZnO. Los vidrios se han sometido a un proceso de lavado con jabón y agua destilada, posteriormente se sumergen en una solución acuosa de ácido sulfúrico con relación de volumen 1/10 a una temperatura de 85°C durante una hora. El ácido además de ayudar en la limpieza del sustrato corroe el vidrio generando lugares de anclaje para las partículas. A continuación, se enjuagan los sustratos con agua destilada y se introducen en una solución 1:1 de acetona-etanol con ultrasonido por 30 minutos.

El ultrasonido remueve partículas de gran tamaño que funcionan como centros de nucleación y que causan el fácil desprendimiento de la película. El almacenamiento de los sustratos tratados debe ser limpio y de fácil manipulación, recomendándose hacerlo en acetona o agua destilada. En ocasiones también se emplean tratamientos previos de la superficie del sustrato con el objetivo de producir centros de anclaje o semillas precursoras que facilitan la adherencia de las películas de ZnO.

Para establecer los parámetros de síntesis sobre el sustrato se siguieron los lineamientos reportados en la literatura [12], en los que se indica un control sobre el tiempo de inmersión de dos segundos en la solución precursora de zinc y de dos segundos también para el lavado en agua en ebullición; repitiéndose este ciclo 100 veces. Las películas obtenidas tienen un lavado final en agua destilada y son expuestas al ambiente durante una hora correspondiente a la etapa de secado.

Debido a las dificultades para realizar el proceso de forma manual, mediante la introducción del sustrato de manera secuencial en cada uno de los recipientes que contiene tanto la fuente de iones de Zn como la fuente de oxígeno, se construyó para tal fin un sistema automatizado con el objetivo de garantizar reproducibilidad y homogeneidad en los ciclos de depósito de iones para formar las capas.

Se diseñó e implementó un sistema electro-mecánico controlado por teclado. El sistema permite controlar los parámetros de crecimiento de películas semiconductoras ZnO sobre sustratos de vidrio. Los parámetros que se pueden controlar vía teclado son tiempo de inmersión, secuencia de inmersión y el número de ciclos. El Sistema SILAR es autónomo, versátil, cuenta con parámetros de control como la temperatura. Se han empleado microcontroladores que se adaptan al sistema electromecánico y motores paso a paso que se ubican en los portamuestras en las soluciones respectivas, la entrada de los parámetros de control es vía teclado y visualizados en un display. El sistema se puede emplear para el crecimiento de otro tipo de estructuras semiconductoras y está limitado para tiempos de depósito por ciclo superiores a 2 segundos.

Las soluciones precursoras empleadas para el procedimiento fueron:

Solución 0,1 M de ZnSO_4 con NH_4OH (29%) en relación 1/10 molar.

Solución 0,1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ con NH_4OH (29%) en relación 1/10 molar.

El tratamiento térmico se realizó con rampas de calentamiento tipo escalón; con ascensos de 30 minutos hasta alcanzar 150 °C, una rampa constante de 15 minutos a dicha temperatura y descenso sin aplicación de potencia hasta obtener la temperatura ambiente. Para este procedimiento se empleó un horno controlado en atmósfera de aire.

III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las películas de ZnO depositadas presentan diferencias en su espesor, indicando la cantidad de partículas que se acomodan sobre el sustrato de vidrio; característica proporcional a la cantidad de luz reflejada en la superficie de la muestra. El espesor de las películas se determinó mediante un perfilómetro, además que la comparación de las muestras obtenidas a través de inspección visual, permiten identificar aquellas de mayor espesor. La gran cantidad de partículas adheridas en dichas películas aumenta la absorción de ciertas longitudes de onda, logrando que los procesos de reflexión se atenúen.

Se asocia también la incidencia de hidróxidos residuales e impurezas en la coloración de las películas; siendo esta normalmente blanca aunque en algunos casos llega a alcanzar ligeras tonalidades de azul. Este tipo de hidróxidos en especial el $\text{Zn}(\text{OH})_2$, se forma en las etapas primeras del crecimiento de la película y generalmente se inicia mediante los centros de

nucleación generados por las vacancias de oxígeno que se producen en el proceso de limpieza de los substratos de vidrio.

En la Figura 1 se muestra una película típica de ZnO de color blanco-azul tenue. Después del recocido los picos asociados a $Zn(OH)_2$ desaparecen como era de esperarse ya que por encima de 125°C dichos hidróxidos sufren cambios por la liberación de agua y se transforman en ZnO .

En la figura 2 se muestra la micrografía obtenida mediante microscopia electronica de barrido. La morfología de las partículas de ZnO se observaron mediante un sistema XL30 ESEM TMP FEI Company-Philips a temperatura ambiente.

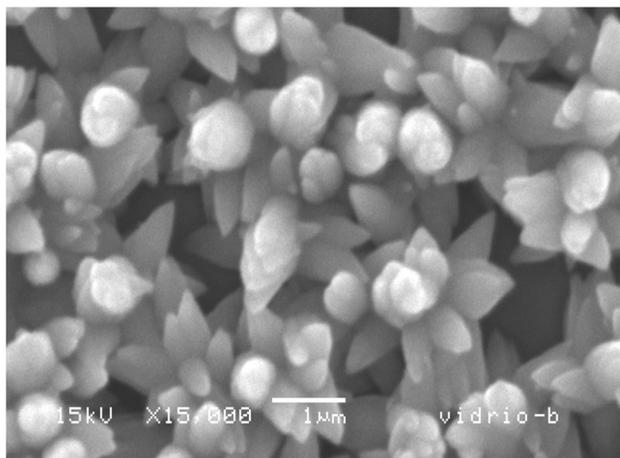


Figura 2. Micrográficas SEM de nanoestructuras de ZnO

Resultados de difracción de rayos X

La estructura cristalina de las partículas de ZnO fue caracterizada por XRD mediante un Rigaku Miniflex II (radiación de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.540562$) con un barrido de 20° a 80° para un ángulo de 2θ a temperatura ambiente.

El difractograma de XRD de la figura 3 muestra los picos asociados con planos cristalinos tales como (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (201), la indexación se llevó a cabo mediante una estructura tipo wurtzita hexagonal de acuerdo con la carta JCPDF No. 00 036 1451.

Los difractogramas indican que en el proceso de crecimiento por la técnica SILAR, los nanocristales en las películas están orientados a largo del eje c con dirección [0 0 2] y poseen un crecimiento con morfología denominada tipo granos de arroz.

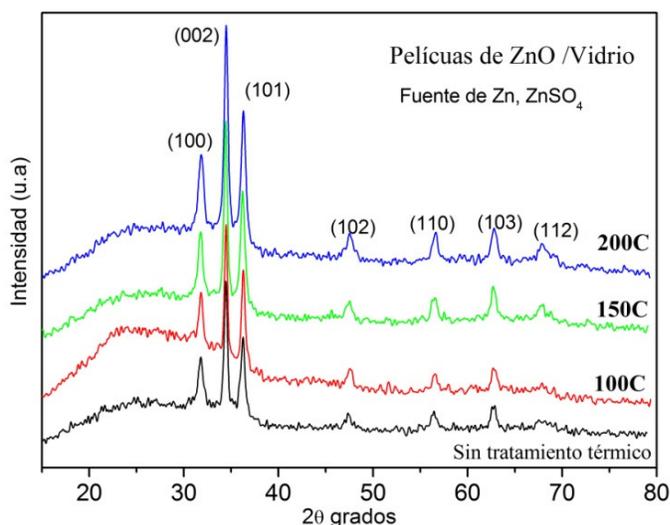


Figura 3. Película de ZnO depositada sobre sustrato de vidrio, la fuente de Zn es ZnSO_4 .

Muchos autores han reportado explicaciones sobre la orientación preferencial para las películas de ZnO, algunas explicaciones sugieren que puede deberse a una minimización del estrés interno y la energía superficial [13, 14], o también, por la facilidad de crecimiento debido a la mayor densidad atómica encontrada a lo largo del plano (002).

La información suministrada por los difractogramas de XRD, indican que los tratamientos térmicos a temperaturas alrededor de 150°C promueven la formación de una película de mejor calidad cristalina. También muestran que existe cierta influencia en la calidad de la película con el precursor o fuente de iones Zn^{2+} utilizado.

Las películas de ZnO sobre sustratos de vidrio que han ofrecido las mejores características estructurales, son aquellas cuya fuente de iones de Zn^{2+} es el precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, pero se ha encontrado que uno de los inconvenientes que se presenta, es la incorporación de nitrógeno [15], aunque esto puede representar una gran ventaja cuando se desea obtener películas de ZnO impurificadas con nitrógeno con potenciales aplicaciones optoelectrónicas. El nitrógeno es proveniente de los precursores primarios y pueden constituir una impurificación de tipo no controlada, pero que modifica el comportamiento eléctrico del semiconductor ZnO convirtiéndolo en un material tipo p.

De los difractogramas, además de parámetros como la constante de red y los índices de Miller, se puede obtener información adicional a partir del ancho y la forma del pico de difracción. La forma y el ancho de los picos de difracción nos brindan información acerca de la cristalinidad, la textura, los defectos estructurales, la dirección preferencial de crecimiento y la concentración relativa de impurezas y vacancias. Las impurezas y vacancias juegan un papel importante en el comportamiento eléctrico del material y en la disipación de potencia de los dispositivos que se pueden construir.

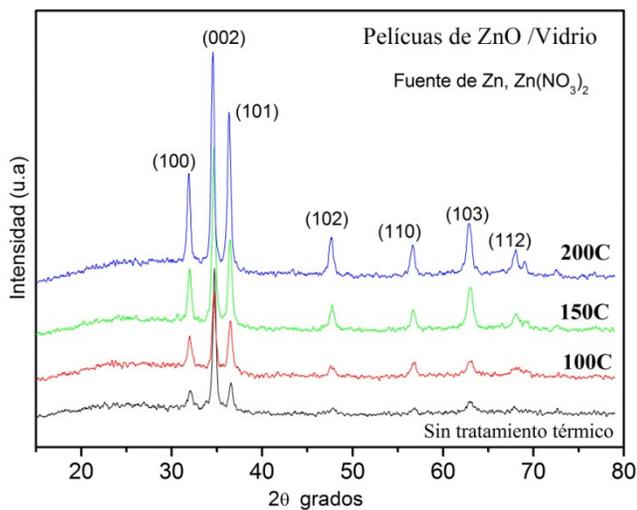


Figura 4. Película de ZnO depositada sobre sustrato de vidrio, la fuente de Zn es $ZnSO_4$.

La fórmula de Scherrer, explica el ensanchamiento del pico en términos de la divergencia del haz incidente y que satisface la condición de Bragg para planos de difracción no adyacentes. Se debe corregir el error debido al ancho instrumental β_0 para obtener el tamaño del cristalito (t), donde β es el ancho del pico a la altura media, θ es la posición del pico y λ la longitud de onda de la radiación utilizada. Cuando existen esfuerzos ε presentes entre los cristalitos, la expresión funcional que relaciona estas variables es:

$$\beta_t^2 = \left(\frac{0,9\lambda}{t \cos\theta} \right)^2 + 4\varepsilon \tan\theta + \beta_0^2 \quad (1)$$

La rugosidad que se produce en la superficie de la película puede ser determinada mediante el coeficiente de textura (T_c) de acuerdo con:

$$T_c(hkl) = \frac{I_{(hkl)} / I_{(hkl)}^0}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_{(hkl)} / I_{(hkl)}^0} \quad (2)$$

$I_{(hkl)}$ es la intensidad relativa medida del plano (hkl) , $I_{(hkl)}^0$ es la intensidad estándar tomada de los datos JCPDS de los diferentes planos y N es el número de planos presentes en el espectro.

Para las películas obtenidas en este trabajo, se han logrado tamaños promedio de cristalitos del orden de 100 \AA , y coeficientes de texturas comprendidos entre 3.5 y 1.5. Cuando las películas se emplean como sensores de humedad es recomendable que los coeficiente de texturas sean altos, de tal forma que el área superficial permita una mayor adsorción de moléculas de agua. Una mayor área superficial permite una interacción fuerte con las moléculas

de agua, de tal forma que el comportamiento eléctrico asociado a la resistencia superficial del semiconductor se ve alterada por el número de moléculas adsorbidas y ancladas a las nanoestructuras de ZnO.

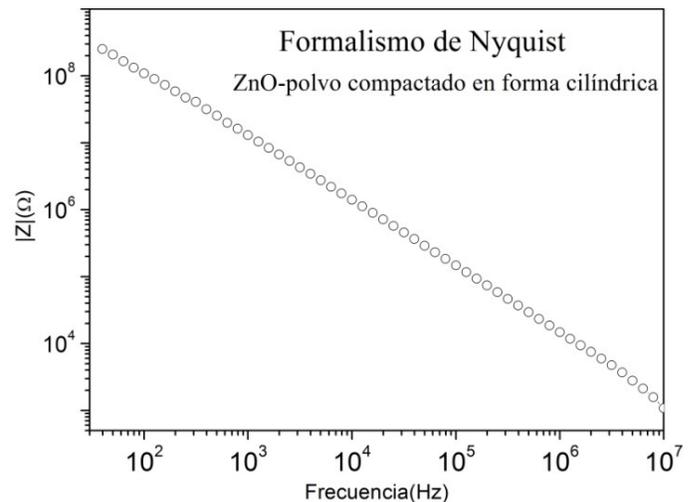


Figura 5. Película de ZnO depositada sobre sustrato de vidrio, formalismo de Nyquist para un ZnO-polvo compactado en forma cilíndrica.

Resultados de espectroscopía de impedancia eléctrica

El estudio que involucra respuestas de los materiales a estímulos presentados por un campo eléctrico aplicado E es de mucha importancia. Estas respuestas necesariamente implican tiempos de relajación que se asocian con el tiempo que el material toma para lograr su estado de equilibrio, en respuesta a dicho estímulo. Esta respuesta puede representarse con el vector de desplazamiento eléctrico D . Usualmente, en un experimento en el dominio de la frecuencia, lo que se mide es la corriente a través del material de estudio, el voltaje y la diferencia de fase entre de estos, entonces:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{I(\omega)}{i\omega\varepsilon_0 \frac{A}{d} V(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0 Z(\omega)} \quad (3)$$

De donde $Z(\omega)$ es la impedancia del material y es una función compleja. Experimentalmente, lo que se mide es la impedancia en función de la frecuencia a una temperatura dada y se determina la constante dieléctrica del material, y es común denominar esta técnica como espectroscopía de impedancia EI.

Para las mediciones de impedancia eléctrica, las muestras de ZnO en polvo fueron compactadas en forma de pastillas, que posteriormente se utilizaron en las respectivas mediciones. El espectro de impedancia en función de la frecuencia a una temperatura dada, fue obtenido con un Solatron 1260 en el rango de frecuencia 10 a 32 MHz, a un potencial de 500 mV, en una configuración de dos electrodos de acero inoxidable.

El compuesto de ZnO en polvo, fue compactado (56 kpsi) de forma cilíndrica, (0.406 cm de radio, 0.5 mm de alto) por cinco minutos. Para proveer un buen contacto eléctrico entre la muestra y los electrodos, se diseñó un sistema mecánico de ajuste, mediante una serie de resortes acoplados a los electrodos. La temperatura se controló con un horno diseñado en nuestro laboratorio con precisión de 0.5°C.

Para cada registro, la muestra se mantiene en una isoterma por un tiempo de diez minutos, en un ambiente de nitrógeno de alta pureza. La respuesta en el formalismo Z' vs. Z'' se muestra en la Figura 6, donde se observa que el material en estas condiciones es altamente resistivo, con resistencia del orden $3.2 \times 10^8 \Omega$. Además se puede decir que el material tiene un tendencia a comportarse como capacitivo puro, lo cual se puede inferir a partir del formalismo $|Z|$ vs. Frecuencia (Figura 7).

En correspondencia con la geometría, se puede determinar que la conductividad (parte real) del ZnO en polvo compactado es del orden de $0.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, mientras que la conductividad (parte imaginaria) es del mismo orden que la parte real y presenta un región dispersiva para frecuencias mayores que 10^5 Hz , tal como se muestra en la Figura 7.

Debido a este tipo de comportamiento eléctrico, el semiconductor ZnO, también es ampliamente utilizado como base del diseño de descargadores de alta tensión, y en la implementación se tiene en cuenta para su construcción la formación de pastillas cilíndricas de cierto espesor y número adecuado, dependiendo de la tensión eléctrica que pueden soportar.

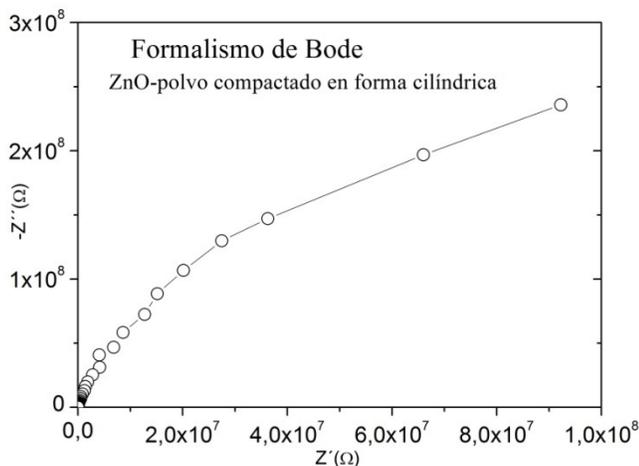


Figura 6. Película de ZnO depositada sobre sustrato de vidrio, formalismo de Bode para un ZnO-polvo compactado en forma cilíndrica.

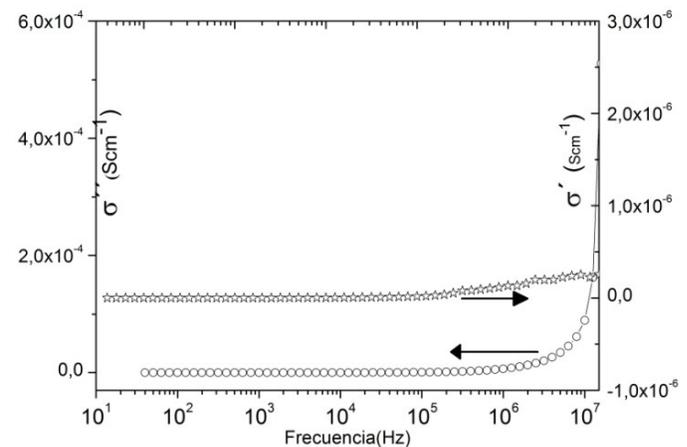


Figura 7. Película de ZnO depositada sobre sustrato de vidrio, variación de la parte real e imaginaria de la conductividad en función de la frecuencia para ZnO polvo compactado en forma cilíndrica.

IV. CONCLUSIONES

Mediante la síntesis por baño químico se han obtenido películas de ZnO sobre sustratos de vidrio tipo portaobjetos. La morfología superficial muestra estructuras denominada en la literatura como de tipo arroz, que facilitan el aumento del área superficial permitiendo una superficie con amplias aplicaciones en sensores de humedad. La estructura cristalina de las películas fueron estructura tipo wurtzita hexagonal con crecimiento preferencial en la dirección c. El comportamiento eléctrico obtenido mediante la espectroscopia de impedancia eléctrica indica que las nanoestructuras de ZnO obtenidas bajo las condiciones mencionadas en el artículo muestra que el material en estas condiciones es altamente resistivo, con resistencia del orden $3.2 \times 10^8 \Omega$, además; se puede decir que el material tiene un tendencia a comportarse como capacitivo puro, lo cual se puede inferir a partir del formalismo $|Z|$ vs. Frecuencia.

REFERENCIAS

- [1] A. E. Suliman, Y. Tang, L. Xu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 1658.
- [2] A. M. Peiró, P. Ravirajan, K. Govender, D.S. Boyle, P. O'Brien, D. D. C. Bradley, J. Nelson, J. R. Durrant, J. Mater. Chem. 16 (2006) 2088.
- [3] M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech, and M. Kaliteevski, Phys. Rev. B **65**, 161205(R) (2002).
- [4] K. Liu, M. Sakurai and M. Aono, Sensors 2010, 10(9), 8604-8634.
- [5] C. Klingshirn, ZnO: Material, Physics and Applications, ChemPhysChem 2007, 8, 782 – 803.

- [6] A. M. Peiró, C. Domingo, J. Peral, X. Domènech, E. Vigil, M. A. Hernández-Fenollosa, M. Mollar, B. Mari, J. A. Ayllón, *Thin Solid Films* 483 (2005) 79.
- [7] S. Baek, J. Song, S. Lim, *Physica B* 399 (2007) 101.
- [8] L. Wu, Y. Wu, X. Pan, F. Kon, *Opt. Mater.* 28 (2006).
- [9] C. Vargas-Hernandez, F. N. Jimenez-Garcia, J. F. Jurado, V. Henao Granada, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1349–1350.
- [10] C. Vargas-Hernandez, F. N. Jimenez-Garcia, J. F. Jurado, V. Henao Granada, XRD, m-Raman and optical absorption investigations of ZnO deposited by SILAR method, *Microelectronics Journal* 39 (2008) 1347–1348
- [11] F. N. Jiménez-García, D. G. Espinosa-Arbeláez, C. Vargas-Hernández, A. del Real, M. E. Rodríguez-García. *Thin Solid Films* 519 (2011) 7638–7643
- [6] P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti. *Materials Letters* 35 (1998) 33-38.
- [7] D. Baom H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films* 312 (1998) 37.
- [8] S. Amirhaghi, V. Craciun, D. Craciun, J. Elder, I.W.Boyd, *Microelectron, Eng.* 25 (1994) 321
- [15] F. N. Jimenez Garcia (2009), Crecimiento por baño químico y caracterización de películas semiconductoras semimagnéticas de ZnMnO con potenciales aplicaciones en la implementación de sensores de humedad. Tesis Doctoral en Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.