

16. Ciencia e Ingeniería de Materiales

Fabricación y caracterización de propiedades ópticas y opto-electrónicas de películas delgadas de $Zn_{1-x}Mg_xO$

Petersen Perpignal, Nathalie

naty_pp_39@hotmail.com

Orientadores: Bridoux, Germán; Villafuerte, Manuel José

gbridoux@yahoo.com.ar; villafu@gmail.com.

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología

Universidad Nacional de Tucumán

Resumen

En el presente trabajo se ponen de manifiesto las propiedades más relevantes de la estructura de óxido de zinc con un dopaje de magnesio (10 % aproximadamente) en sinterizados y en películas delgadas fabricadas por la técnica de ablación láser [1]. El objetivo del trabajo fue determinar si el dopado de Mg incrementó la banda prohibida o gap respecto al ZnO [2]. Estudios de dispersión de energía de rayos x muestran que la pastilla sinterizada (blanco) no presenta segregación de MgO mientras que en las películas delgadas se observa una incorporación homogénea del Mg en la estructura de $Zn_{1-x}Mg_xO$. Estudios de difracción de rayos x muestran que dichas películas han crecido epitaxialmente conservando la estructura wurzita del ZnO y con el eje c orientado perpendicularmente a la dirección del plano de la película. Estudios de espectrometría de dispersión de rayos x (EDX) confirman la incorporación de magnesio en las películas delgadas ($x=0.05-0.07$). Mediciones de fotoluminiscencia y fotoconductividad permiten estimar un gap de energía de $E_G= 3.6$ eV en dichas películas confirmando el aumento respecto al ZnO (3.3 eV). Estos resultados indican que es posible diseñar y fabricar hetero-estructuras basadas en $ZnO /Zn_xMg_{1-x}O$ sin modificar en forma significativa sus propiedades estructurales y combinando sus diferentes gaps de energía [3].

Palabras claves: Óxido de zinc (ZnO), $Zn_xMg_{1-x}O$, Ablación láser, Fotoluminiscencia, Gap de energía (energía de banda prohibida).

Introducción:

En los últimos 20 años ha habido un renovado interés en el óxido de zinc (ZnO), un semiconductor con un gap de energía ancho (~3.3 eV) y alta energía de excitón (~60 meV). Estas propiedades son de gran atractivo para la implementación de una nueva generación de dispositivos opto-electrónicos (LEDs, foto detectores etc.) basados en películas delgadas de óxidos transparentes [4].

El ZnO es un óxido que procede del mineral zincita, el cual cristaliza fácilmente en estructura hexagonal tipo wurzita debido a la alta diferencia de electronegatividades entre oxígeno y zinc que provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga. Así, cada átomo de cada elemento se encuentra rodeado por un tetraedro del otro, y viceversa formando una combinación de planos alterna (plano de oxígeno- plano de zinc-plano de oxígeno y así sucesivamente) a lo largo del eje vertical *c*. La *energía de banda prohibida* o *gap* es lo que lo hace incoloro, transparente y apropiado para aplicaciones opto-eléctricas de longitud de onda corta; mientras que la *energía excitónica* es la que produce luminiscencia UV a temperatura ambiente. Además, posee niveles de defectos intrínsecos y extrínsecos que emiten luz a lo largo del rango UV y del rango visible exhibiendo emisiones de luz verde, por ejemplo [1].

La funcionalidad del ZnO puede ser modificada al mejorar y/o manipular ligeramente sus propiedades intrínsecas, como el gap para mejorar las aplicaciones opto-eléctricas, lo cual es factible con un porcentaje de dopaje de diversos elementos metálicos tal como el Mg en la forma $Zn_xMg_{1-x}O$ [5]. Aún más, existen estudios que demuestran que este dopaje mejora las propiedades antibacterianas del óxido de zinc por lo que resulta útil también para las ciencias biológicas y médicas [6]. Es necesario destacar que, según diversos estudios, el $Zn_xMg_{1-x}O$ presenta igualmente estructura wurzita. Lo cual es esperable dado que los radios iónicos del Mg y del Zn son similares. Así, la incorporación del Mg no genera fases de segregación [5].

Por último, es bien conocido que en los últimos años se han realizado investigaciones que desarrollan fotodiodos de Schottky sensibles a la polarización de la luz basado en pozos cuánticos no polares de ZnO/ZnOMg crecidos sobre zafiro [3].

A partir de todo lo anterior, resulta útil adentrarnos en el crecimiento de películas de $Zn_xMg_{1-x}O$ y estudiar sus propiedades estructurales y eléctricas para hacer uso de sus potenciales funciones.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es determinar si el dopaje de magnesio al óxido de zinc incrementa el ancho del gap (o banda prohibida) en películas delgadas fabricadas mediante la técnica de ablación láser.

Para poder llevar a cabo ello, se fabricó una pastilla sinterizada de $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$. Mediante la técnica de ablación láser se realizó el crecimiento de una película delgada (*film*) del mismo compuesto y finalmente se le realizaron los estudios y experimentos necesarios para verificar si se cumplió el objetivo. En primer lugar, una caracterización estructural mediante espectrometría de dispersión de rayos x, y en segundo lugar la caracterización óptica y eléctrica mediante fotoluminiscencia (PL) y fotoconductividad.

En todo el trabajo, se pretende sobre todo profundizar el estudio de estas características descriptas anteriormente para proporcionar el conocimiento necesario y poder hacer uso de sus aplicaciones en un futuro.

Materiales y métodos

❖ *Preparación del blanco:*

Las pastillas sinterizadas usadas como blancos para el depósito por láser pulsado (PLD) de $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$, fueron fabricadas en el Laboratorio de Física del Sólido de nuestra universidad. Estas se prepararon por el método convencional de

procesamiento de polvos usando ZnO y MgO en polvo con pureza ~99% [2]. Se realizaron los cálculos necesarios para determinar la masa de cada uno de los precursores, necesarios para obtener $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ en forma de una pastilla de 2.8 cm de diámetro y 5 mm de espesor. Se planifica en base a una densidad final estimada del 90% respecto al valor de tablas y considerando además un 5% extra por posible contenido de humedad de los óxidos. Los valores calculados fueron:

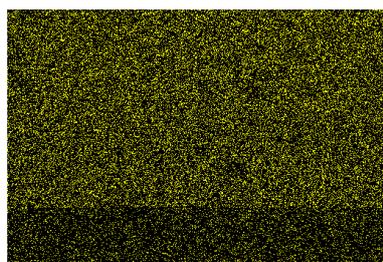
- $ZnO = 14,9175 \text{ g}$
- $MgO = 0,7815 \text{ g}$

Se realizó un tratamiento térmico en mufla, por cada uno separado, de 1 hora hasta $100^{\circ}C$ y luego 3 hs a $100^{\circ}C$. Luego se realizó un primer molido, mezclando ambos polvos y luego un pre-sinterizado a $800^{\circ}C$ por 6 horas. A continuación, se efectuó un segundo molido y posteriormente el prensado de la pastilla que quedó aproximadamente con las dimensiones requeridas. El sinterizado consistió en 2 hs a $1000^{\circ}C$ y 4hs a $1200^{\circ}C$. Finalmente, un tratamiento térmico de 6hs a $1300^{\circ}C$ en busca de que la densidad sea de un 86% mínimamente respecto de la nominal, obteniéndose:

- $\rho = 4,36 \text{ g/cm}^3$
- $\Delta\rho / \rho (\%) = 80,73$

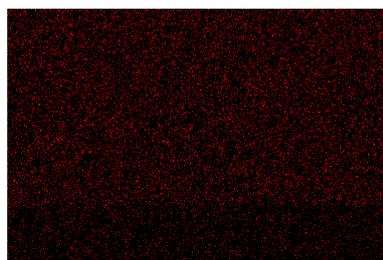
La pureza de la pastilla sinterizada fue verificada mediante EDX o EDS en tres

zonas distintas. Los resultados verificaron que el dopaje de magnesio fue homogéneo, casi sin segregaciones. En la Figura 1 se presentan imágenes de una de las zonas, a modo de muestra de lo anterior expuesto.



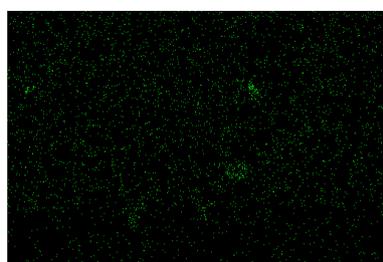
Zn Ka1

(a)



O Ka1

(b)



Mg Ka1_2

(c)

Figura 1: Imágenes de EDX mostrando la presencia de zinc (a), oxígeno (b) y magnesio (c) en una zona de la pastilla sinterizada.

❖ *Crecimiento de películas delgadas por PLD:*

El crecimiento de las películas delgadas del film se realizó mediante depósito por láser pulsado, más conocido como ablación láser o PLD en sustratos de zafiro (0001) a 550°C y a una presión de

oxígeno de 40 mTorr. Un láser Nd: YAG con longitud de onda 266 nm, frecuencia de repetición de 10 Hz y densidad de energía de 2.1 J/cm² fue usado para el depósito. Se realiza una pre-ablación con 2000 pulsos con intención de limpiar la pastilla de impurezas. Finalmente, la película se crece empleando 25000 pulsos (unos ~50 nm de espesor en esas condiciones).

❖ *Difracción de Rayos X*

Las mediciones de difracción de rayos X de las películas delgadas se realizaron en un equipo Philips PW1710 del LANADI-CONICET-UNLP de La Plata utilizando radiación CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm).

❖ *EDX:*

Las mediciones de EDX se realizaron utilizando un microscopio electrónico (SEM) Zeiss- Supra 55 VP del CIME-CONICET de Tucumán.

❖ *Fotoluminiscencia*

Las mediciones de fotoluminiscencia de las películas delgadas se realizaron en condiciones ambientales (~295 K) con un láser He-Cd 15mW de Kimmon Koha Co., usando longitud de onda 325 nm como fuente de excitación. La emisión fue recogida en una geometría de retro-dispersión con un espectrómetro AvaSpec-ULS3648.

❖ Fotoconductividad

Para las mediciones de foto-resistencia se realizaron contactos óhmicos con soldadura de indio. Se utilizó una configuración fuente de tensión-amperímetro con un voltaje de excitación de 5V y una resolución de corriente de 0.5 nA. Las mediciones fueron efectuadas en crióstato estándar equipado con una ventana óptica, una lámpara de 1000 W de Xenón más un monocromador (rango de longitud de onda incidente de 200 nm a 800 nm, ancho de banda de 20 nm y una densidad de flujo estimada de 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Resultados

❖ Difracción de Rayos X:

La difracción de Rayos X permite conocer la estructura del film, y comprobar si el dopaje de magnesio sólo reemplazo algunos átomos de zinc sin modificar su estructura wurzita, que es lo que se espera. Mediciones previas de películas delgadas de ZnO sobre zafiro (0001) muestran que las películas crecen epitaxialmente con la dirección del eje c cristalino perpendicular al plano de la película, siendo los principales picos del ZnO el (002) y el (004) [1] y [7]. En consecuencia, se esperaba encontrar las mismas reflexiones en el óxido de zinc dopado con magnesio. Eso fue lo que ocurrió, como se muestra en la figura 2.

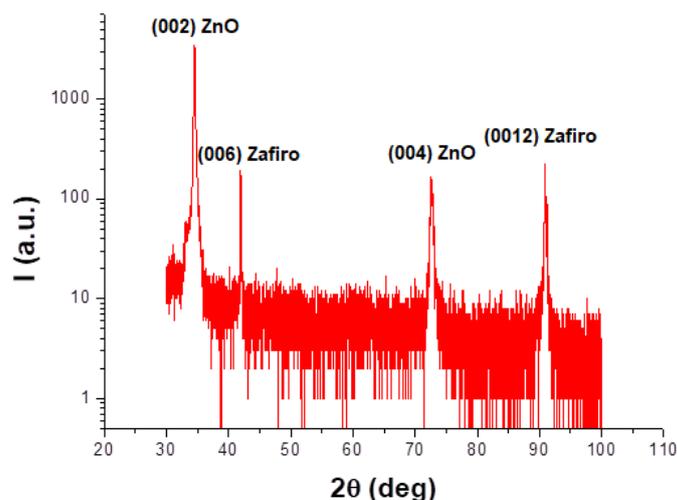


Figura 2: Imagen obtenida de la experiencia de difracción de rayos X a la película de $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$. Se especifican los planos correspondientes a los picos obtenidos.

Como los rayos X poseen una longitud de onda del orden de los Å al igual que las distancias interatómicas habituales en sólidos, son un excelente método para la caracterización estructural [1]. En todo este proceso interactivo entre el sólido cristalino y los rayos X ocurre el fenómeno de difracción, en el cuál se cumple la Ley de Bragg: $2d \sin\theta = n\lambda$, donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de Bragg, n un número entero y λ es la longitud de onda [7]. Realizando un ajuste de curvas (fiteo) con una Gaussiana al pico correspondiente al plano (002) de ZnO como se observa en la figura 3, se obtiene un ángulo de Bragg de $2\theta = 0.299 \text{ rad}$ como se indica en la tabla de la figura 3 y calculando con la ley una distancia inter-planar de $d = 0.2613 \text{ nm}$.

Luego, a partir de obtener θ en la técnica de difracción de rayos X es posible conocer los planos formados por los diferentes átomos que constituyen el sólido cristalino.

I (a.u.)
300
200
100
0

	Deg	Rad
2θ	34.52	0.299
W	0.221	0.0038

Figura 3:

Imagen con fiteo al pico correspondiente al plano (002) ZnO con una Gaussiana y tabla con ángulo de Bragg θ y ancho altura mitad w . Usando la ecuación de Scherrer, es posible estimar el tamaño promedio de los granos en el film, $D: D = \frac{k\lambda}{w \cos \theta}$, donde k es una constante (~ 0.94), w es el ancho altura mitad de uno de los picos expresado en radianes y θ es el ángulo de Bragg [7]. Así, con los valores expresados en la tabla de la figura 3, se obtiene un $D=39.4693 \text{ nm}$.

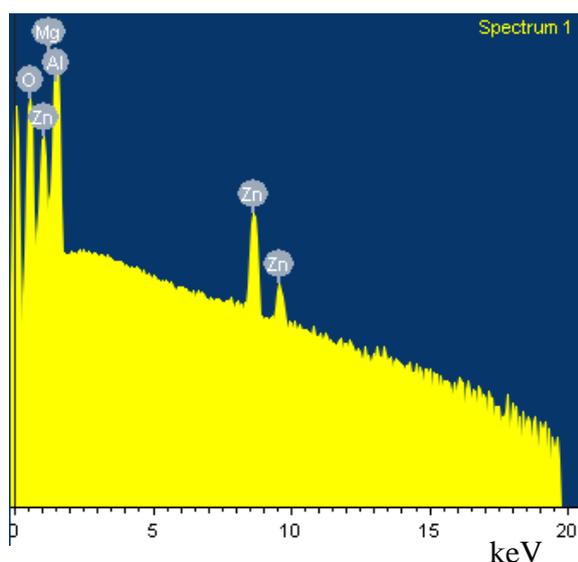
Por último, el alargamiento del parámetro de red c puede ser evaluado calculando el alargamiento inducido mediante la siguiente expresión: $\frac{1}{d^2} = \frac{l^2}{c^2} + \frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2}$,

donde ($h \ k \ l$) son los índices de Miller [7]. Considerando nuevamente el plano (002) para realizar los cálculos, de la anterior fórmula se obtiene $c=0.5226 \text{ nm}$.

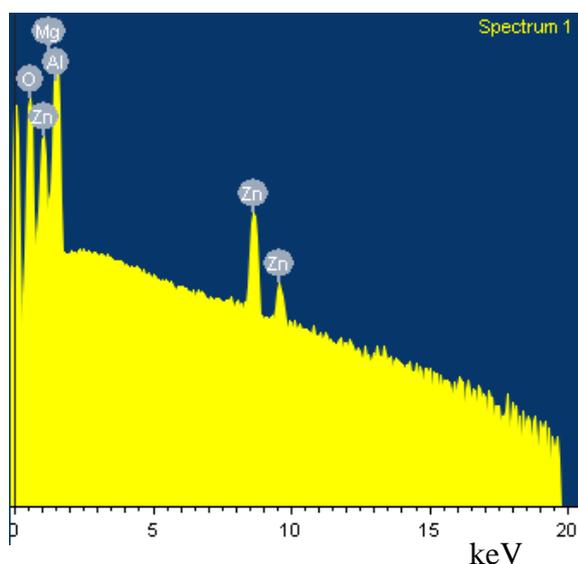
Los resultados de esta experiencia muestran que el dopaje de Mg reemplazó a los átomos de Zn sin modificar su estructura wurzita (hexagonal) siendo el parámetro c muy similar al de films de ZnO ($\sim c=0.54 \text{ nm}$). Además, el crecimiento fue epitaxial en el eje c y no se encuentra MgO segregado ni fases espureas.

❖ EDX:

La dispersión de energía por rayos X (EDX o EDS) es una técnica en la cual un haz de electrones acelerados (a 30 KV en nuestro caso) incide en la muestra y se analiza la energía de los rayos X emitidos. El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía de rayos X, el cual se convierte en voltaje. La señal se amplifica a través de un transmisor, se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un rayo X y los separa en un espectro según su energía a la cual corresponderán cada uno de los elementos. Podemos visualizar los resultados en la figura 4.



(a)



(b)

Figura 4: Imágenes de los espectros en dos zonas (a) y (b) obtenida de la medición por EDX. Se observan picos de todos los compuestos, incluido uno muy pequeño del Mg que se adjunta en otra imagen para su correcta visualización.

Dado que en la anterior figura no se observa claramente el pico de magnesio y el objetivo es determinar su fracción en la película delgada, se muestra una ampliación de la misma en la zona del

magnesio (ver en la figura 5). En el espectro de la figura 4 aparecen los siguientes elementos químicos: Zn, Mg, O y Al. La presencia de Aluminio se debe a la contribución al espectro del sustrato de zafiro. Esto es lo esperado y verifica que no hay impurezas significativas. Para conocer la fracción de magnesio presente en la película delgada de ZnMgO, realizamos el cociente entre porcentajes atómicos de Mg y Zn, datos obtenidos del informe de EDX.

	ZONA A	ZONA B
Mg (% at)	0.21	0.15
Zn (% at)	2.94	3.19
RELACIÓN Mg/Zn	0.07	0.05

Por lo tanto, es posible afirmar que la fracción de magnesio en la película delgada está en el intervalo $x_{Mg} = (0.5-0.7)$

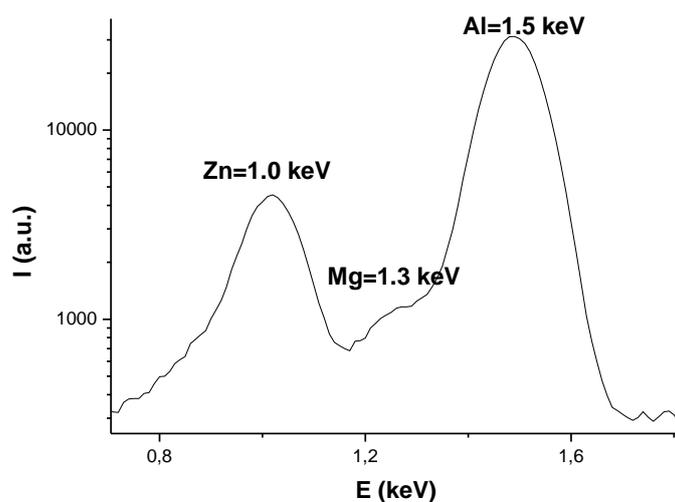


Figura 5: Ampliación del espectro de EDX para observar el pico correspondiente al Mg.

Se especifican además los picos correspondientes al Zn y al Al (presente por el zafiro) según la literatura.

❖ Fotoluminiscencia (PL)

La foto-luminiscencia consiste en la emisión de luz de un material al excitarlo con radiación de alguna longitud de onda. El espectro de PL del ZnO está compuesto por dos bandas de emisión: una en la región ultravioleta (UV) que es atribuida a los estados excitónicos y la región del visible (verde) debida a defectos estructurales e impurezas (vacancias de oxígeno principalmente) [1]. A modo comparativo se presenta el espectro de un monocristal de ZnO, ver Figura 6.

Al realizar el dopaje de magnesio al óxido de zinc se observa un corrimiento del pico UV hacia mayores energías, ver Figura 7.

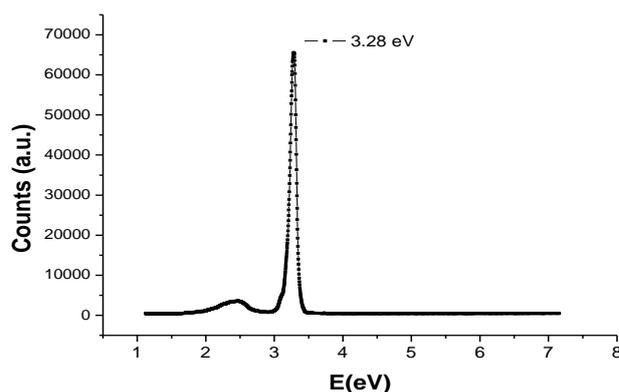


Figura 6: Espectro de PL en el cristal de ZnO. Se puede observar el pico de energía de 3.28 eV.

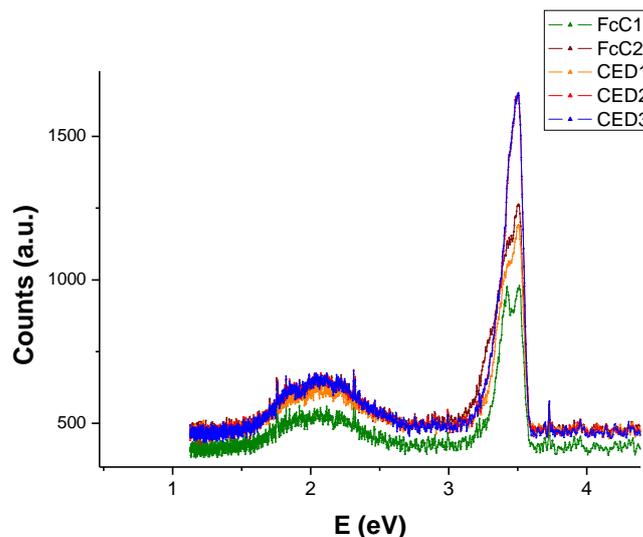


Figura 7: Espectro realizados a las películas de ZnMgO. Las notaciones son las siguientes: medición 1 (FcC1), medición 2 (FcC2), medición 3 (CED1), medición 4 (CED2), medición 5 (CED3).

Considerando los valores de los picos de energía de las mediciones de la Figura 7, se intenta estimar un posible aumento del gap (banda de energía prohibida) del ZnMgO respecto del ZnO. Como se observa en la Tabla 1.

El valor de la energía promedio es de 3,504 eV, es decir que habría una diferencia de 0,22 eV respecto del cristal de ZnO. Para verificar la certeza de estos valores se realizaron estudios más específicos.

Se fiteo con dos Lorentzianas la curva correspondiente al UV (elegimos la medición 5, que es la de mayor número de cuentas), ver figura 8. Y se estimó la energía del gap teniendo en cuenta la

contribución de los fonones (~ 0.072 eV) y excitones (~ 0.064 eV).

ZnOMg	Color en el gráfico	Long. onda UV (nm)	Cuentas pico UV	Cuentas pico Verde	Energía (eV)
CRISTAL ZnO		377,71	65535	3565	3,28
Medición 1		353,09	979	579	3,51
Medición 2		353,76	1264	668	3,50
Medición 3		353,76	1191	637	3,50
Medición 4		354,1	1649	686	3,50
Medición 5		353,76	1651	682	3,50

Tabla 1.

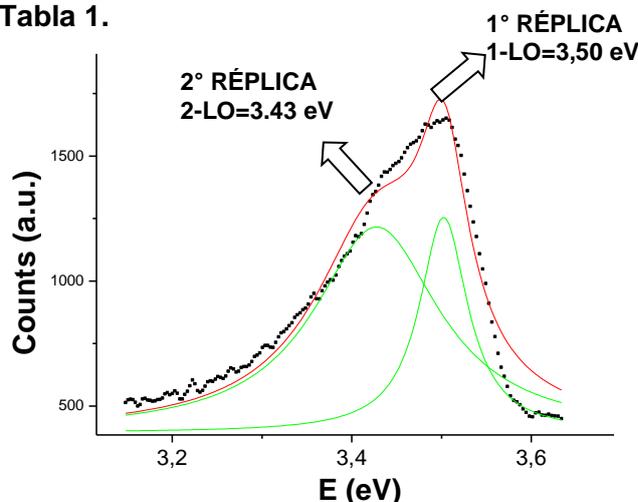


Figura 8: Ampliación del espectro de PL en el rango del UV. La curva roja corresponde a un espectro con dos funciones Lorentzianas (curvas que se muestran en color verde). Cada una de las dos lorentzianas corresponde a una replica fonónica.

Así el gap o energía de la banda prohibida se calcula como $E_g = \text{Energía de 1}^\circ \text{ Réplica} + \text{Fonón de ZnO} + \text{Excitón de ZnO} = 3.6$ eV. La diferencia con el gap de energía del ZnO ($E_g = 3.36$ eV) es de 0.24 eV, muy similar a la diferencia obtenida previamente al comparar los picos UV del monocristal de ZnO y la película de ZnMgO.

❖ Espectros de Fotoconductividad (PC)

En la Figura 9 se presentan los resultados de los espectros de fotoconductividad realizados en la película delgada de ZnMgO y en otra película delgada de ZnO crecida en las mismas condiciones. Es de esperar que al valor de energía de los gaps correspondientes la fotoconductividad comience a aumentar debido a que a dicha energía de incidencia se promueven electrones a la banda de conducción aumentando de esta manera la conductividad. Para semiconductores de gap directo, el valor de energía del gap puede obtenerse a partir de la siguiente expresión: $PC^2 = \beta \cdot (E - E_g)$, donde asumimos que la absorbancia es proporcional a PC. Los resultados se muestran en la Figura 10.

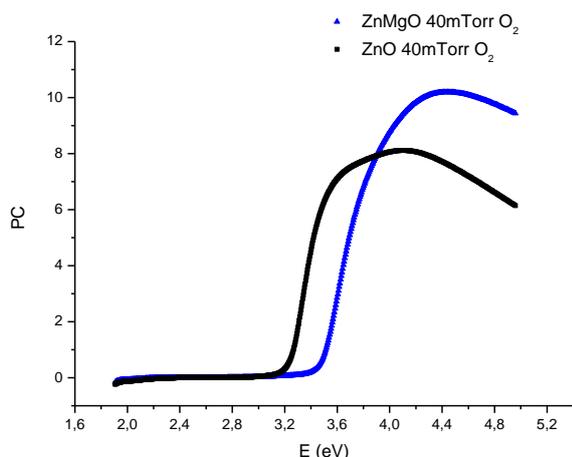


Figura 9: Imagen con resultados de fotoconductividad en película delgada de ZnO y de ZnMgO.

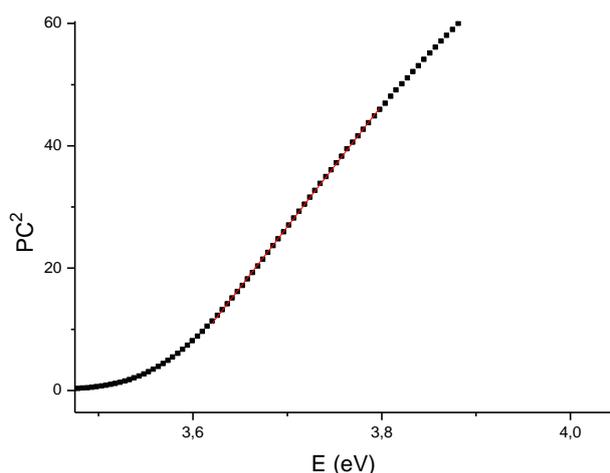


Figura 10: Imagen con los resultados obtenidos mediante la fórmula $PC^2 = \beta(E - E_g)$, donde $\beta E_g = 707.283$ y $\beta = 198.392$ (1/eV). Luego, $E_g = \beta E_g / \beta = 3.565$ eV, mientras que para la película de ZnO se obtiene un valor de $E_g = 3.30$ eV.

Conclusión

A lo largo del proyecto se ha buscado observar experimentalmente en qué

medida el dopaje de magnesio modificaría las propiedades del óxido de zinc en películas delgadas crecidas mediante ablación láser.

En cuanto a las características estructurales, los informes de EDX y difracción de rayos X, muestran que la incorporación del magnesio al mismo es homogénea y en la fracción requerida, sin zonas notables de segregación y generando un crecimiento epitaxial del ZnMgO respecto del eje longitudinal c.

En cuanto a las características ópticas se observa que tanto los análisis de fotoconductividad como de fotoluminiscencia presentan el mismo ancho de gap aproximadamente (~3.6 eV), el cuál es mayor respecto de películas delgadas de ZnO permitiendo múltiples aplicaciones como la fabricación de hetero estructuras basadas en ZnO/ZnMgO.

Bibliografía:

- [1] Pérez Taborda, J. A., Gallego, J., Acevedo Román, W.S. & Riascos, H. (Septiembre, 2008). *Películas nanoestructuradas de óxido de zinc*. Scientia et Technica Año XIV, No 39.
- [2] Liriano, J., Pankaj, M., Satyaprakash Sahoo & Katiyar, R.S. (2014). *Bandgap Engineering of ZnO by Alloying with MgO*. San Juan 00931, Puerto Rico.

- [3] Tampo, H., Shibata, H., Matsubara, K., Yamada, A. & Fons, P. *Two-dimensional electron gas in Zn polar ZnMgO/ZnO heterostructures grown by radical source molecular beam epitax. Appl. Phys. Lett. 89, 132113 (2006); doi: 10.1063/1.2357588.*
- [4] Morcok, H. & Ozzgur, U. (2009) *Zinc Oxide*. Wiley-VHC, Weinheim.
- [5] Yuste, M. (2013) *Dopaje y nanoestructuración de láminas delgadas de ZnO mediante sputtering magnetrón reactivo* (tesis de doctorado). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- [6] Madahi, P., Shahtahmasebi, N., Kompany, A., Mashreghi, M., Bagheri-Mohaghegh, M. & Hosseini, A. *Deposition and characterization of ZnO:Mg thin films: the study of antibacterial properties. Physica Scripta 84 (2011) 035801 (5pp), doi:10.1088/0031-8949/84/03/035801.*
- [7] Bridoux, G., Villafuerte, M., Ferreyra, J. M., Guimpel, J., Nieva, G., Figueroa, C. A., Straube, B. & Heluani, S. P. *Franz-Keldysh effect in epitaxial ZnO thin films. Appl. Phys. Lett. 112, 092101 (2018); doi: 10.1063/1.5010942.*