

Efecto de la temperatura de recocido en la morfología de estructuras híbridas de ZnO/silicio cristalino y poroso

Effect of annealing temperature on the morphology of hybrid structures of ZnO/silicon crystalline and porous silicon.

Martínez, L.; Hernández, A.G; Olive-Méndez, S.F.; Agarwal, V.; Campos-Alvarez, J.

L. Martínez

lizeth_martinez@uaeh.edu.mx

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

A.G Hernández

angelica_hernandez@uaeh.edu.mx

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

S.F. Olive-Méndez

sion.olive@cimav.edu.mx

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, México

V. Agarwal

vagarwal@uaem.mx

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México

J. Campos-Alvarez

jca@ier.unam.mx

Instituto de Energías Renovables, México

Resumen: En el presente trabajo se reporta el depósito de óxido de zinc (ZnO) sobre sustratos de silicio cristalino (cSi) y silicio poroso (Si-P) a 400°C y 600°C usando la técnica de pulverización catódica. Se realizó un análisis de Difracción de Rayos-X para estudiar el efecto cristalino del ZnO en las muestras. El cambio morfológico de ZnO sobre cSi y Si-P a diferentes temperaturas fue examinado por la técnica microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica (MFA). Los resultados de microscopia electrónica de barrido (MEB) revelaron la formación del patrón de huecos interconectados del silicio poroso. El análisis de los depósitos de ZnO evidenció el incremento de tamaño de las nanoestructuras de ZnO cuando aumenta la temperatura de depósito. El tamaño de las nanoestructuras de ZnO aumentó de 55 nm a 102 nm en ZnO depositado en cSi, mientras que para ZnO depositado en Si-P fue de 121 nm a 138 nm. El incremento de tamaño de las nanoestructuras de ZnO provocó el aumento de rugosidad en las muestras. Los resultados podrían darnos la posibilidad de fabricar sustratos capaces de sensor gases, así mismo mejorar la sensibilidad debido a los sustratos porosos y la temperatura de depósito.

Palabras clave: Óxido de zinc, silicio poroso, sensor de gas.

Abstract: In this work, the deposition of zinc oxide (ZnO) on crystalline silicon (cSi) and porous silicon (Si-P) substrates at 400°C and 600°C using the sputtering technique is reported. X-ray diffraction analyzes were taken on the samples to study the crystalline effect of the samples. The morphological change of ZnO over cSi and Si-P at different temperature was examined with scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopic (AFM). Scanning electron microscopy (SEM) results indicated the formation the interconnected holes patterns of porous silicon. The analysis of the ZnO deposits evidenced the increase of ZnO nanostructures size when the deposit temperature increases. The size of the ZnO nanostructures increased from 55 nm to 102 nm in ZnO deposited in cSi, while for ZnO deposited in Si-P it was 121 nm to 138 nm. The increase in size of the ZnO nanostructures caused the roughness increase in the samples. The results could give us the possibility of manufacturing substrates capable of sensing

Padi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

ISSN-e: 2007-6363

Periodicidad: Semestral

vol. 7, núm. 14, 74-77, 2020

sitioweb@uaeh.edu.mx

Recepción: 07 Mayo 2019

Aprobación: 23 Agosto 2019

Publicación: 05 Enero 2020

URL: <http://portal.amelica.org/ameli/journal/595/5953114012/>



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.

gases, as well as improving the sensitivity due to porous substrates and deposit temperature.

Keywords: Zinc oxide, porous silicon, gas sensor.

1. INTRODUCCIÓN

El silicio cristalino (cSi) es un semiconductor atractivo en la fabricación de circuitos integrados. En forma pura el cSi carece de buenas propiedades ópticas debido al ancho de banda indirecta de 1.12eV (300 K). Una forma de mejorar sus propiedades ópticas es fabricar estructuras de silicio a escala nanométrica (10^{-9} m) para aprovechar los efectos de confinamiento cuántico en la estructura de banda.

En 1990 se reportó que el silicio tratado electroquímicamente con ácido fluorhídrico (HF) incrementa su porosidad (silicio poroso, Si-P) y además presenta luminiscencia (FL) en la región del espectro visible (1.55 eV-3.17eV) (Canham, L.T., 1990). Lo anterior es debido a que la banda de energía del Si-P (2.2eV) es más grande que la del cSi (1.12eV) (Zhiliang Chen *et al.*, 1994). La manipulación de las propiedades de Si-P, tales como índice de refracción y espesor de la capa, ha permitido la creación de heteroestructuras, entre ellos, espejos dieléctricos, filtros, guías de onda, etc. Sin embargo, la fabricación de nanocompuestos a base de Si-P, es también otra alternativa para ampliar sus aplicaciones.

Actualmente, se han reportado nanocompuestos a base de Si-P en aplicaciones de sensado de gases, lo anterior es debido a la alta capacidad de absorción y la gran área superficial que presenta. Entre los óxidos metálicos más importantes en la detección de gases se encuentra el óxido de zinc (ZnO). El ZnO es un material semiconductor tipo n, el cual presenta un incremento en la resistencia eléctrica en presencia de gases oxidantes tales como etanol, isopropanol, tolueno y acetona (H.S. Al-Salam *et al.*, 2015a). Además, el ZnO es un óxido metálico que presenta varias morfologías, tales como, nanoclusters, nanopirámides (L. Martinez *et al.*, 2016), nanoelices (Gao *et al.*, 2005a), nanopastillas (Gao *et al.*, 2005b), nanopilares (Anfield *et al.*, 1999., nanorods (Pessoa *et al.*, 2014), etc. La elección del sustrato y la temperatura para el depósito de ZnO es uno de los factores más importantes que determinan su morfología. Estudios previos han indicado que el sustrato de Si-P favorece el crecimiento y la adhesión de ZnO (T.V.K. Karthik *et al.*, 2018). Así también, el Si-P ha resultado benéfico en mejorar la calidad cristalina de películas de ZnO (Willander M., *et al.*, 2009). Sin embargo, existen pocos reportes acerca de la influencia del poro de Si-P en la formación de cristales de ZnO. Bajo este escenario en el presente trabajo, se depositó ZnO sobre silicio y silicio poroso mediante la técnica pulverización catódica (magnetron sputtering) manteniendo temperaturas de sustrato 400°C y 600°C con la finalidad de estudiar el efecto de temperatura en el ZnO depositado y la influencia del sustrato poroso en la morfología de los depósitos de ZnO.

1. Metodología experimental

Los sustratos de silicio poroso fueron obtenidos utilizando obleas de silicio tipo-p con resistividad 0.002-0.005 Ω cm. Las muestras de 1.5 cm x 1.5 cm fueron sometidas a limpieza con una solución de ácido fluorhídrico (2%) y posteriormente lavadas en etanol y agua desionizada. El proceso de anodización electroquímica en las muestras de silicio fue utilizando un electrolito compuesto de ácido fluorhídrico (HF, 48wt%), etanol (C_2H_5OH , 99.9%) y glicerol en relación volumétrica 3:7:1. La densidad de corriente fue de $J_1 = 31.64$ mA/cm² y $J_2 = 13.3$ mA/cm² durante 7 y 12 segundos. Obtenidos los sustratos de silicio poroso, se procedió a realizar el depósito de las películas de ZnO por la técnica pulverización catódica (magnetron sputtering) utilizando una pastilla (blanco) de ZnO de 1 pulgada y una fuente de poder de radiofrecuencia (rf). Los sustratos de silicio poroso fueron mantenidos a temperaturas de 400°C y 600°C durante 30 minutos

de depósito. La presión de la cámara durante el depósito fue de 3×10^{-3} Torr y una potencia de magnetrón de 60 W con una velocidad de depósito de 2 nm/min.

Cuatro muestras en el proceso fueron obtenidas con las condiciones especificadas en la Tabla 1.

TABLA 1.
Organización de muestras con depósito de ZnO en sustratos de silicio cristalino y silicio poroso.

Muestra	Descripción	Temperatura (°C)
Z1/cSi	ZnO en silicio	400
Z1/Si-P	ZnO en silicio poroso	400
Z2/cSi	ZnO en silicio	600
Z2/Si-P	ZnO en silicio poroso	600

El análisis por Difracción de Rayos-X fue con ayuda de un difractómetro Bruker AXS D8 con radiación Cu-K α , $\lambda = 0.15406$ nm. La morfología de las muestras obtenidas, fue analizada por la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) con un equipo de la marca y modelo JEOL JSM 7401F y mediante microscopia de fuerza atómica (MFA) Multimode IVA, Veeco. Se tomaron micrografías en superficie de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ y $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ en el modo de semicontacto con una frecuencia de resonancia de 300kHz.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan los espectros de difracción de rayos X del ZnO depositado en sustratos de cSi y Si-P. En el ZnO depositado en sustratos de cSi observa un pico de difracción (Z1/cSi, Z2/cSi), mientras que para el ZnO depositado en Si-P se observan tres picos de difracción (Z1-Si-P, Z2/Si-P). El solo pico de difracción localizado en $2\Theta = 34.26^\circ$, 34.28° de las muestras Z1/cSi y Z2/cSi corresponden a la orientación (002) preferencial al eje-c, el cual es atribuido a una estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO. Los tres picos de difracción localizados en $2\Theta = 31.45^\circ$, 34.46° , 36.43° de la muestra Z1/Si-P y $2\Theta = 31.89^\circ$, 34.51° , 36.25° en la muestra Z2/Si-P, corresponden a los planos (100), (002) y (101) del ZnO. La presencia de los tres picos de difracción indica el crecimiento de ZnO en ángulos aleatorios a la superficie del sustrato (H.S. Al-Salam et al., 2015b). Sin embargo, el pico de difracción que más sobresale es en la orientación (002), indicando el crecimiento preferencial al perpendicular al sustrato (Z1/Si-P, Z2/Si-P).

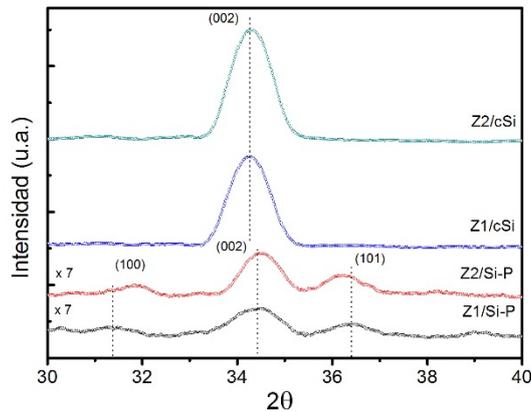


FIGURA 1.
Patrones de difracción de rayos X de ZnO depositado en cSi (Z1/cSi; Z2/cSi) y Si-P (Z1/Si-P; Z2/Si-P) a 400°C y 600°C.

La figura 2 muestra las imágenes de MEB de los sustratos de silicio poroso sin depósito de ZnO (figura 2a, 2b) y de los sustratos (cSi, Si-P) con depósito de ZnO a 400°C (figura 2c, 2d) y a 600°C (figura 2e, 2f). En la figura 2a se observa un patrón de huecos interconectados tipo “esponja” característico del silicio poroso. También, pueden observarse diámetros de poro de entre 20 a 25 nm. La figura 2b muestra un espesor de la película porosa de ~250 nm.

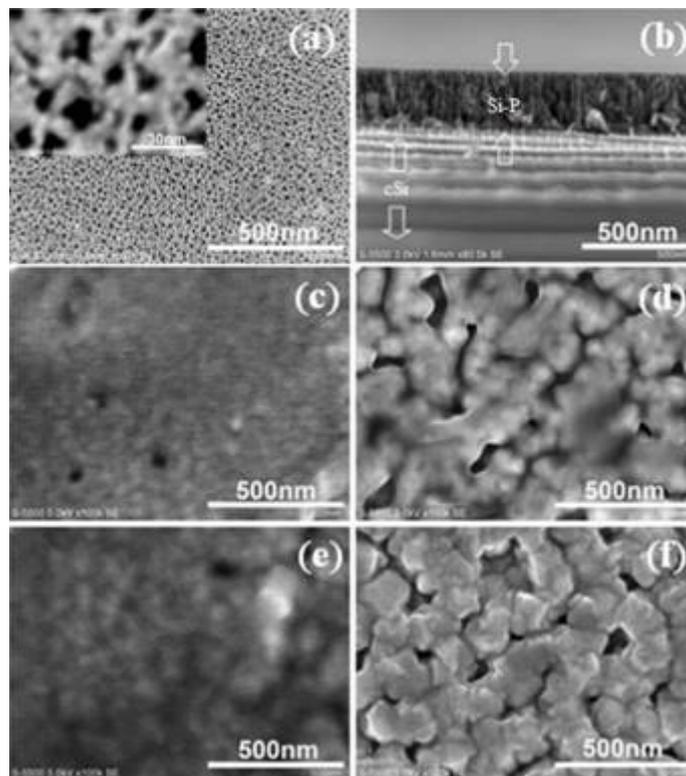


FIGURA 2.
Imágenes obtenidas de MEB mostrando el sustrato de silicio poroso (a,b) y el ZnO depositado en sustratos de silicio cristalino (c:Z1/cSi, e:Z2/cSi) y silicio poroso (d:Z1/Si-P, f:Z2/Si-P) a 400°C y 600°C.

En las imágenes de la figura 2c y 2e se muestran las secciones superficiales del ZnO depositado en sustratos de silicio cristalino a 400°C (Z1/cSi) y 600°C (Z2/cSi), lográndose apreciar un depósito uniforme y denso sobre la superficie de silicio cristalino. Así mismo, se hace notoria la formación de pequeños granos de ZnO de ~55 nm en sustratos de cSi a 400°C y ~102 nm en sustratos de cSi a 600°C.

En la imagen de la figura 2d y 2f se puede observar que los poros del sustrato de Si-P son cubiertos por el ZnO depositado, notándose también la formación de pequeñas nanoestructuras interconectadas con diámetro promedio de ~121 nm en la muestra con depósito de ZnO a 400°C (Z1/Si-P) y ~138 nm en el depósito de ZnO a 600°C (Z2/Si-P).

En la tabla 2 se menciona el tamaño y la altura de las nanoestructuras de ZnO de las muestras, obtenidas del análisis en micrografías de MEB y MFA.

TABLA 2.
Resumen de tamaño y altura de nanoestructuras de ZnO

Muestra	Diámetro		Rugosidad (RMS)
	promedio (nm)	Altura (nm)	
Z1/cSi	55	9.4	2.7
Z2/cSi	102	13.2	6.4
Z1/Si-P	121	37.6	16.4
Z2/Si-P	138	42.9	18.4

*RMS, rugosidad cuadrática media.

En la figura 3 se muestran las micrografías de MFA de los depósitos de ZnO realizados en cSi y Si-P. El incremento de tamaño de grano de ZnO en los sustratos de Si-P en referencia a los realizados en cSi es evidente. Lo anterior podría ser debido a que durante el depósito de ZnO, la matriz porosa del sustrato ofrece puntos de nucleación, los cuales propician la formación de nanoestructuras de ZnO mejor definidas y de mayor tamaño a las crecidas en sustratos de cSi (ver tabla 2) (U.M. Nayef et al., 2014).

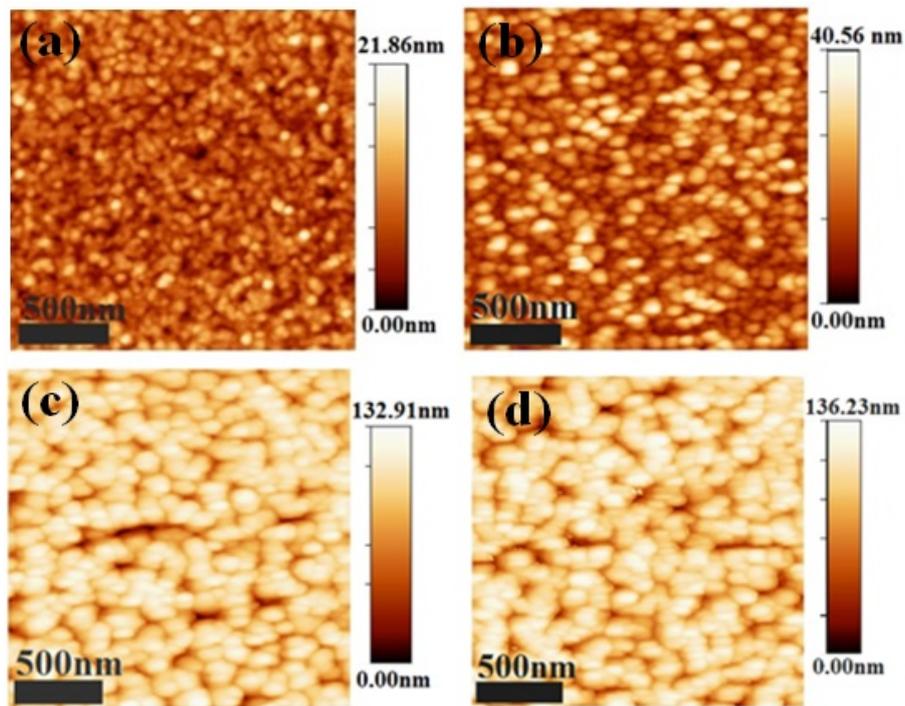


FIGURA 3.

Imagen 2D tomadas en MFA de ZnO depositado en sustratos de silicio:

a) Z1/cSi, b) Z2/cSi y silicio poroso: c) Z1/Si-P, d) Z2/Si-P.

En la figura 4 se muestra la información topográfica de micrografías obtenidas por MFA en un área de $5 \mu\text{m}^2$ en todas las muestras.

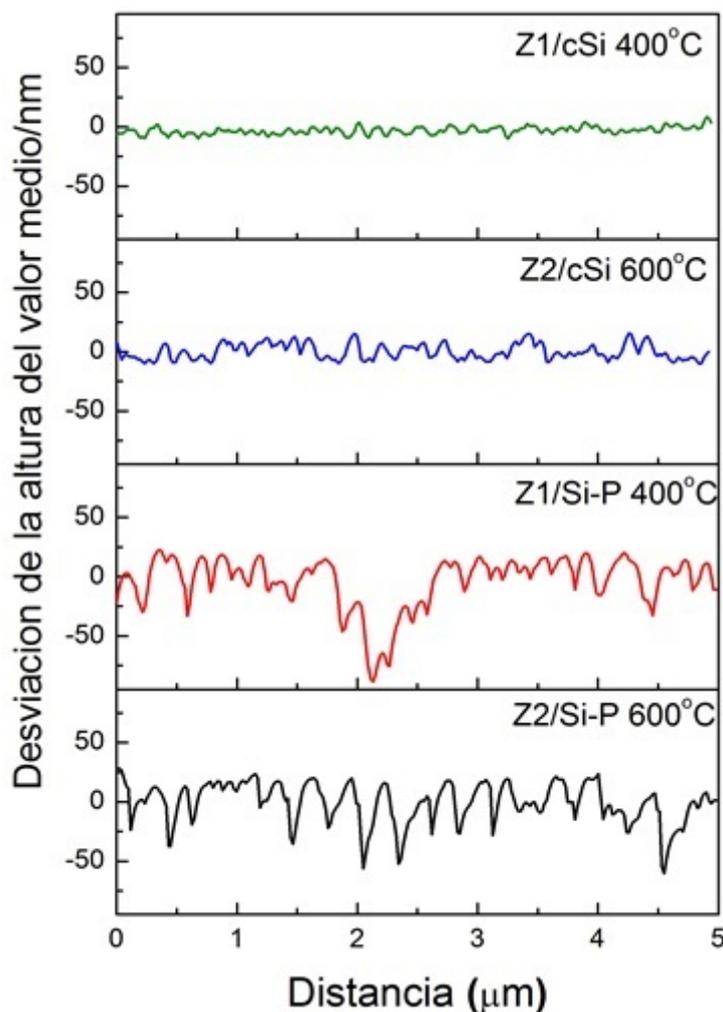


FIGURA 4.

Comparación del análisis de las secciones transversales de superficies de ZnO depositado sobre cSi y Si-P a 400°C y 600°C.

Análisis obtenido de las imágenes de AFM (5 μm x 5 μm).

Los perfiles de altura confirman la diferencia en el tamaño y altura de los granos de ZnO obtenidos en las diferentes muestras (tabla 2). Se observa que las nanoestructuras de ZnO depositadas en cSi son de menor altura que el ZnO depositado en Si-P. Claramente, se demuestra la influencia de la temperatura y del tipo de sustrato en el crecimiento de ZnO. La rugosidad del ZnO depositado presenta valores de RMS (rugosidad cuadrática media) de 2.7 nm (Z1/cSi) y 6.4 nm (Z2/cSi) para sustratos de cSi mientras que para Si-P es 16.4 nm (Z1/Si-P) y 18.4 nm (Z2/Si-P) a 400°C y 600°C, respectivamente. Lo anterior nos confirma la compatibilidad de ZnO con la tecnología de silicio actual utilizado en la electrónica moderna y la posibilidad de incrementar el área superficial activa para encaminarla a aplicaciones de sensado de gases.

3. CONCLUSIONES

El depósito de ZnO en silicio y silicio poroso mediante la técnica pulverización catódica se realizó exitosamente. El tamaño de grano del ZnO depositado depende de la temperatura de depósito y el tipo de sustrato. El efecto de temperatura en la técnica de depósito resultó con un incremento de rugosidades y de

tamaño de nanoestructuras de ZnO depositado. El área superficial incrementa de acuerdo con la temperatura de depósito, lo cual podría ser prometedor para mejorar las propiedades de sensado de gases.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido desarrollado con ayuda de los fondos brindados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con el apoyo de beca doctoral 351681. Los autores agradecen a José Trinidad Holguín Momaca del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMA-UNAM) y al Centro de Investigación de Dispositivos Semiconductores (CIDS-BUAP) por las facilidades en programación de los equipos.

REFERENCIAS

- Anfield, J Illian F B., 1999. New Kinetic Model for the Nanocrystalline Anatase-to-Rutile Transformation Revealing Rate Dependence on Number of Particles. *American Mineralogist*, 84, 528–35 .
- Canham, L. T., 1990. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. *Applied Physics Letters*, 57, 1046–1048.
- Gao, Pu Xian, Yong Ding, Wenjie Mai, William L Hughes, Changshi Lao, Zhong Lin Wang., 2005. Conversion of Zinc Oxide Nanobelts into Superlattice-Structured Nanohelices. *Science*, 309, 1700–1704.
- Gao, Pu Xian, and Zhong Lin Wang., 2005. High-Yield Synthesis of Single-Crystal Nanosprings of ZnO. *Small* , 1, 945–49.
- H.S. Al-Salman, M.J. Abdullahc., 2015. Preparation of ZnO nanostructures by RF-magnetron sputtering on thermally oxidized porous silicon substrate for VOC sensing application, *Measurement*, 59, 372-378.
- Igor A. Levisky., 2015. Porous Silicon Structures as Optical Gas Sensors, *Sensors*, 15, 19968-19991.
- K. A. Eswar, J. Rouhi, H.F. Husairi, M. Rusop and S. Abdullah. 2014. Annealing Heat Treatment of ZnO Nanoparticles Grown on Porous Si Substrate Using Spin- Coating Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1-6.
- L.Martinez, J.T. Holguin-Momaca, T.V.K. Karthik, S.F. Olive-Mendez. 2016. Sputtering temperature dependent growth kinetics and CO₂ sensing properties of ZnO deposited over porous silicon. *Superlattice and Microstructures*, 98, 8-17.
- Pessoa, R. S., M.A. Fraga, L.V. Santos, N.K.A.M. Galvao, H.S. Maciel and M. Massi., 2014. Plasma-Assisted Techniques for Growing Hard Nanostructured Coatings: An Overview. *Anti-Abrasive Nanocoatings: Current and Future Application*, 456–79.
- T.V.K. Karthik, L. Martinez, V. Agarwal., 2018. Porous silicon ZnO/SnO₂ structures for CO₂ detection, *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 853-863.
- U.M. Nayef, M.W. Muayad, H.A. Khalaf, 2014. Effect of ZnO Layers on Porous Silicon Properties. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 2278-2284.
- Willander, M, O Nur, Q X Zhao, and L L Yang., 2009. Zinc Oxide Nanorod Based Photonic Devices: Recent Progress in Growth, Light Emitting Diodes and Lasers. *Nanotechnology*, 20, 332001.
- Zhiliang Chen, Tzung-Yin Lee and Gijs Bosman., 1994. Electrical band gap of porous silicon. *Applied Physics Letters*, 64, 3446.