



Universitat Autònoma de Barcelona

Obtenció de capes primes i nanofils de ZnO mitjançant MOCVD

PROJECTE FINAL DE CARRERA

ENGINYERIA DE MATERIALS

Autor Roger Fité Trepal

**Tutora: Dra Gemma Garcia Alonso
Grup de Nanomaterials i Microsistemes
Departament de física - UAB**

Bellaterra Gener 2010



Universitat Autònoma de Barcelona

La sotasignat, Dra. Gemma Garcia Alonso, professora de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de la UAB

CERTIFICA :

Que el treball al qual correspon aquesta memòria ha estat realitzat sota la seva direcció per en Roger Fité Trepal i que constitueix el seu projecte final de carrera per l'obtenció del grau de Enginyer de Materials.

I per tal que consti firma la present.

Dra. Gemma Garcia Alonso
Professora agregada - UAB

Bellaterra, Febrer 2010,

Índex

	Pàgina
1. Introducció general i objectius	4
1.1. L'òxid de zinc – ZnO	4
1.2. Aplicació de les nanoestructures de ZnO	7
1.3. Objectius	12
2. Estat de l'art	13
3. Metodologia experimental	16
3.1. CVD Fonaments i equipament	16
3.2. Procediment experimental	18
3.3. Tècniques de caracterització	20
4. Resultats i discussió	22
4.1. Influència de T_{dep} i T_{evap}	22
4.2. Introducció de catalitzador sobre el substrat	28
4.3. Proves de reproductibilitat	32
4.4. Capes de ZnO dopades amb Cu	34
5. Conclusions i perspectives	38
6. Bibliografia	39
7. Pressupost	41

1. Introducció general i Objectius

1.1. L'òxid de zinc – ZnO

Entre d'altres, l'òxid de zinc presenta dues propietats que el fan molt interessant per la seva aplicació en “energy harvesting”: la semiconductivitat i la piezoelectricitat.

La investigació en preparació de capes primes d'aquest material va començar als anys 60, quan es varen sintetitzar capes primes per aplicacions en catalitzadors, transductors i sensors. Això mateix, gràcies al seu ampli gap d'energia 3.37eV, és aplicable en optoelectrònica (longituds d'ona curta) i també en cel·les fotovoltaïques.

L'òxid de zinc pot cristal·litzar de tres formes diferents: la wurtzita hexagonal, esfalerita cúbica (cubic zinc blende), i més rarament en cúbica NaCl (cubic rocksalt). La estructura més estable en condicions ambientals i per tant la més comuna és la wurtzita. La forma esfalerita pot estabilitzar-se en el cas de ZnO creixent sobre substrats amb una estructura cúbica. L'estructura cúbica NaCl (cúbica centrada a les cares) només s'observa a pressions relativament altes, al voltant de 10GPa.

El ZnO presenta un alt índex de refracció, i unes bones propietats de tèrmiques, antibacterianes i de protecció contra el raigs UV. La majoria de les aplicacions aprofiten la reactivitat de l'òxid com un precursor d'altres compostos de zinc. Per tant, s'agrega en diferents materials i productes; plàstics, ceràmics, vidres, ciments, cautxús, lubricants, pintures, adhesius, pigments, aliments, piles, compostos fèrrics, retardants del foc, etc..

- Aproximadament un 50 % s'utilitza com additiu en la indústria del cautxú. L'òxid de zinc juntament amb l'àcid esteàric activa el procés de vulcanització obtenint un enduriment més ràpid i controlable i millorant considerablement la conductivitat tèrmica, crucial per dissipar la calor produïda en la deformació dels pneumàtics. El ZnO també protegeix el cautxú dels fongs i els raigs UV.

- L'òxid de zinc és àmpliament utilitzat per la fabricació de formigó. En afegir ZnO, permet millorar el temps de procés i la resistència a l'aigua.
- L'òxid de zinc en una mescla amb un 0,5 % d'òxid de Ferro (Fe_2O_3) s'anomena *calamina* i s'utilitza en solució per aplicacions reconstructores en odontologia. Les partícules fines de l'òxid tenen funcions desodoritzant, antibacterianes i per aquesta raó s'afegeixen a diferents materials, incloent cotó, cautxú, embalatges d'aliments, etc. L'òxid de zinc és força utilitzat en el tractament de la pell, en productes com els polsos per a nens petits i cremes protectores per tractar certes irritacions, crema de calamina, xampús anti-caspa i pomades antisèptiques.
- L'òxid de zinc és afegit a molts productes alimentaris, per exemple, en els cereals com una font de zinc, un nutrient necessari. (Els cereals poden contenir sulfat de zinc amb el mateix propòsit).
- El zinc blanc s'utilitza com a pigment en pintures i en recobriments del paper. El blanc xinès és un grau especial de zinc blanc utilitzat en pigments artístics. Ja que reflexa tant els raigs UVA i UVB de la llum ultraviolada.
- L'òxid de zinc pot ser utilitzat en cremes protectores solars. Com a protector solar aprovat per la FDA, és el que absorbeix l'espectre més ampli de raig UVA i UVB, i és completament fotoestable.
- Els recobriments ZnO:Al s'estan utilitzant en finestres per estalviar d'energia o per protecció solar. El recobriment deixa entrar la part visible de l'espectre però reflexa la radiació infraroja (IR) (estalvi d'energia o protecció solar). Diferents plàstics, com el polietilè naftalat (PEN), poden ser protegits per un revestiment d'òxid de zinc. El recobriment redueix la difusió de l'oxigen en el PEN. L'òxid de zinc també pot ser utilitzat com a recobriment de policarbonats (PC) en aplicacions exteriors. El

recobriments protegeix els PC de la radiació solar i disminueix el grau d'oxidació.

- L'òxid de zinc té un rang de banda ampli (3,3 eV o 375 nm a temperatura ambient). Per tant, les aplicacions més comunes són en díodes de làser i díodes (LEDs). Algunes aplicacions fotoelectròniques del ZnO coincideixen bastant amb les del GaN, que té un rang similar (3,4 eV a temperatura ambient). Si es compara amb el GaN, l'energia de l'enllaç d'excitació és més gran (60 meV, 2,4 vegades l'energia tèrmica a temperatura ambient). El que provoca luminiscència a temperatura ambient. Una altra propietat que el fa favorable per aplicacions electròniques és l'estabilitat a les radiacions i això fa que es pugui aplicar en aplicacions espacials.
- L'òxid de zinc també s'utilitza per aplicacions espintròniques. Si afegim un 10 % d'ions magnètics (Mn, Fe, Co, V, etc.), el ZnO pot adquirir propietats ferromagnètiques a temperatura ambient. S'ha observat ferromagnetisme en el ZnO:Mn a temperatura ambient, però actualment no se sap si es origina per la pròpia matriu o per la precipitació de Mn.
- El ZnO té una alta biocompatibilitat i una ràpida transferència cinètica. Aquestes característiques recomanen la utilització d'aquest material com una membrana per immobilitzar i modificar molècules en biosensors.
- Les capes de ZnO amb concentracions d'Al són utilitzades com elèctrodes transparents. Tant el Zinc com l'Alumini són més econòmics i menys perillosos que l'òxid d'estany (ITO). Una de les aplicacions del ZnO que s'ha començat a comercialitzar, és com part frontal en cèl·lules solars o en pantalles de cristall líquid. Els transistors transparents de pel·lícula fina (TTFT) poden ser produïts amb ZnO. Com a transistors d'efecte camp, fins i tot alguns transistors d'efecte camp utilitzen nanorods de ZnO com a canals de conducció.

Més recentment han aparegut algunes noves aplicacions gràcies a la preparació del ZnO en forma de nanoestructures que han permès combinant propietats a la nano-escala dissenyant noves utilitats del material.

- Els nano-cilindres de ZnO són utilitzats com a sensors de gasos ja que detecten el canvi de corrent elèctric que circula a través dels fils d'òxid de zinc, degut a l'absorció de molècules de gas. La selectivitat de l'hidrogen gas s'aconsegueix polvoritzant Pd a la superfície dels nanotubs o nanocilindres. El sensor detecta concentracions d'hidrogen inferiors a 10 parts per milió a temperatura ambient, mentre no reaccioni amb l'oxigen.
- La possibilitat de preparar el ZnO en forma de nanofilis o nanocilindres o de recobrir nanoestructures d'altres materials, afegida a la duplicitat piezoelectricitat i semiconductivitat han permès utilitzar aquest material en sistemes auto-alimentats que generaren electricitat pel desplaçament mecànic. El 2008 el “*Center for Nanostructure Characterization*” de l'institut de tecnologia de Georgia (USA) va crear un teixit fet de filaments d'òxid de zinc, capaç de generar corrent amb una deformació mecànica. Aquest teixit era capaç de convertir pràcticament el 7% de l'energia mecànica en electricitat. [1]

1.2. Aplicació de les nanoestructures de ZnO

▪ **Piezoelectricitat i semiconductivitat**

La piezoelectricitat és un fenomen presentat per determinats cristalls que al ser sotmesos a tensions mecàniques adquireixen una polarització elèctrica en la seva massa, apareixent una diferència de potencial i càrregues elèctriques en la seva superfície. Aquest fenomen també es presenta al revés, es a dir, al ser sotmesos a un camp elèctric els materials es deformen sota l'acció de forces internes. L'efecte piezoelèctric és normalment reversible: al deixar de sotmetre els cristalls a un voltatge exterior o camp elèctric, recuperen la seva forma. En la següent figura (figura 1) es veu representat el fenomen :

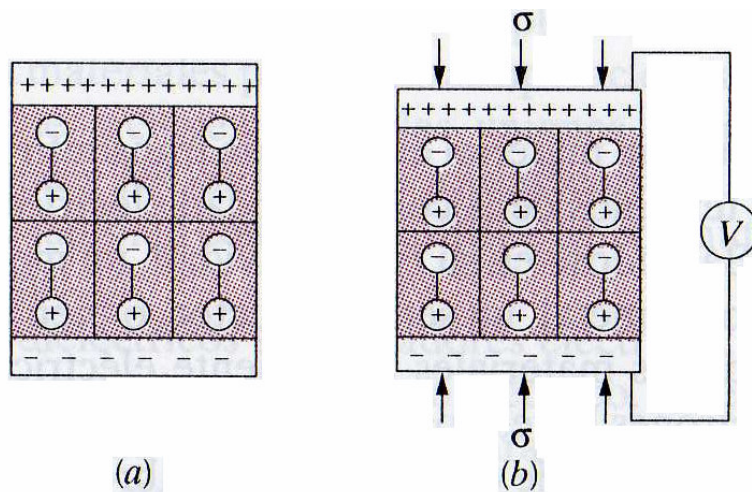


Figura 1. Fenomen piezoelèctric [2]

Els materials piezoelèctrics es poden utilitzar en transductors: dispositius que converteixen l'energia elèctrica en deformacions mecàniques o viceversa. Altres aplicacions que podem trobar materials amb aquesta propietat són: agulles de tocadiscs, micròfons, generadors d'ultrasons, galgues extensiomètriques i detectors de sonar. Per exemple en un capçal d'un tocadiscs, l'agulla va passant pel gravat d'un disc, es van transmeten variacions de pressió a un material piezoelèctric localitzat a la punta de l'agulla. Així doncs, la variació de pressió es transforma en un senyal elèctric que és amplificada abans d'anar a l'altaveu.

Un material semiconductor és aquell que en funció de la temperatura ambient en la que es troba és comporta com un material aïllant o presenta una conductivitat elèctrica. Quant un electró salta de la banda de valència o enllaç covalent a la banda de conducció, es converteix en lliure, apareix un estat lliure a la banda de valència o un electró absent en l'enllaç covalent. Aquest electró absent s'anomena forat. Els electrons viatgen per la banda de conducció i els forats per la banda de valència.

▪ Nanogeneradors de ZnO

Aquestes aplicacions es basen en la possibilitat d'obtenir aquest material en forma de nanoestructura orientada i distribuïda de forma ordenada sobre una superfície com són els nanofils (nanowires) o nanocilindres (nanodots) (veure apartat estat de l'art).

En la figura 2 podem observar com s'ha utilitzat una punta conductora d'un microscopi de força atòmica per produir la deformació dels nanofils de ZnO i detectar la generació d'electricitat. [3]

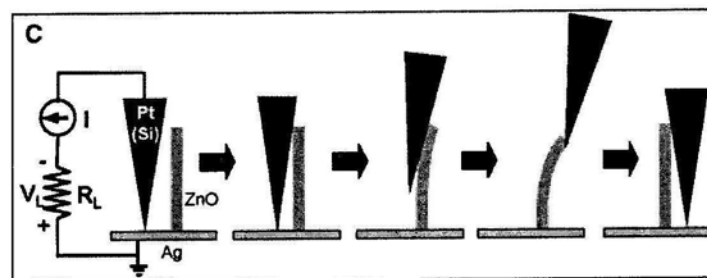


Figura 2. Esquema experimental de la deformació dels nanotubs.

En la figura 3 següent es mostren els nanorods de ZnO crescuts per VLS (Vapor Liquid Solid) que es van estudiar en aquest cas.

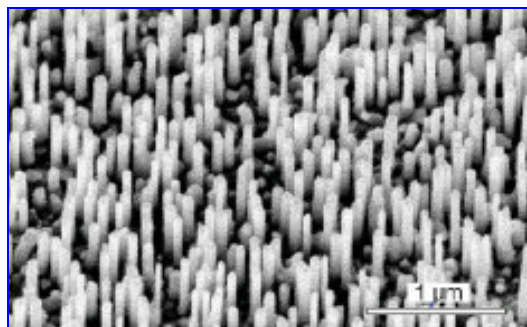


Figura 3. Imatge nanotubs estudiats [3]

En l'esquema de la figura 4 es detallen els fenòmens físics que tenen lloc durant la deformació dels fils i que són els que generen la electricitat. En la primera part de la imatge A, B, C i D es veu l'efecte de la deformació mecànica del fil per una punta d'un microscopi de força atòmica que produeix un camp elèctric positiu i negatiu al llarg del fil. En les imatges E i F es pot veure com inicialment no hi ha pas de corrent degut a que el transport de l'electricitat està governat per l'efecte Schottky. El pas de corrent no te

lloc fins que la punta metàl·lica toca la part del fil carregat negativament, generant un pic en el voltatge entre 6 a 9 mV.

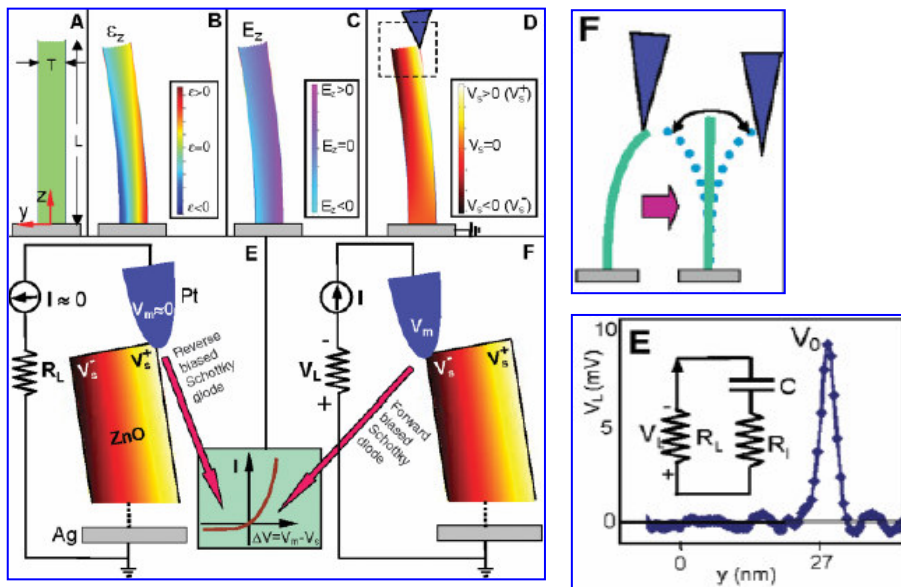


Figura 4. Esquemes del muntatge i gràfics dels fenòmens físics de nanotubs de ZnO.

En aquest estudi [3] es van preparar fils amb una densitat de 20 NM/mm², amb una potència de 0.5pW/nanowire i fent servir una freqüència de ressonància de 10MHz, van generar 10 pW/mm². Energia suficient per auto-alimentar microdispositius (Self-powered micro-devices).

En futures aplicacions es pretén reemplaçar la punta del AFM per altres estructures de recuperació de la electricitat com estructures de nanofils de ZnO, en aquest cas recoberts d'or, que al connectar amb els nanofils de ZnO recuperaran la electricitat generada pel propi moviment mecànic.

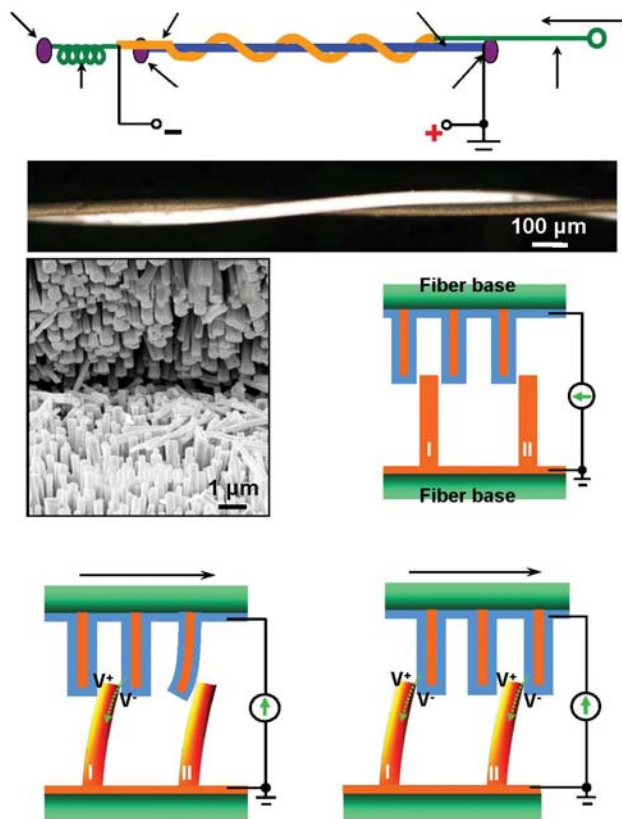


Figura 5. Esquema del muntatge [4]

En la imatge anterior (figura 5) podem observar en primer lloc un esquema del muntatge per estudiar la possibilitat de generar electricitat amb fibres recobertes de ZnO. Les fibres que s'han recobert amb nanofilaments d'òxid de zinc són de Kevlar 129. Una de les fibres (la de color taronja) va ser recoberta pels nanofilaments de ZnO i per or, mentre que l'altre només ho està pel nanofilaments crescuts de ZnO.

▪ Nanoestructures de ZnO

Un altre dels avantatges d'utilitzar el ZnO en aquest tipus d'aplicacions és que possiblement el ZnO sigui un dels materials que presenta més varietat de nanoestructures, des de xarxes ordenades de nanofilaments, nanorods, nanobelts (nanocampanes), nanosprings (nanomotlles), nanorings (nanocercles), etc [review material today].

Les tècniques CVD i MOCVD (del angles “chemical vapour deposition o metalorganic CVD”) i sobretot el VLS (del angles Vapour Liquid Solid) són les més utilitzades per dur a terme el creixement d’aquestes estructures.

Aquests dos processos descrits més endavant formen part dels diferents processos de creixement en fase vapor. En tots dos processos tenim una temperatura d’evaporació i una de dipòsit. En la primera tècnica, CVD, es produeix una reacció química degut a que evaporem un material metal-orgànic (MOCVD) i només fem el dipòsit d’un metall, mentre que en la segona, VLS, necessitem molta més energia per vaporitzar el metall directament i no es produeix cap reacció química.

1.3. Objectius

L’objectiu principal d’aquest treball ha estat: preparar de manera controlada capes primes i nanoestructures de òxid de zinc (ZnO) utilitzant la tècnica de dipòsit químic en fase vapor (CVD).

Aquest treball s’emmarca dins un projecte més ambiciós de preparació i caracterització física de les propietats de nanoestructures de ZnO en aplicacions de recuperació/generació de energia o “Energy Harvesting” en anglès.

En aquest primera etapa els objectius s’han centrat en estudiar les condicions experimentals de creixement per la preparació de ZnO amb la tècnica MOCVD per tal d’obtenir des de capes primes a nanoestructures del materials. Amb l’objectiu final de trobar els condicions òptimes de preparació de nanocilindres orientats perpendicularment al substrat i ordenats en la superfície. En aquesta primera etapa ens hem limitat al estudi de la morfologia i estructura de les capes i fils.

2. Estat de l'art

Existeixen en la literatura nombrosos treballs descrivint la preparació de ZnO en forma de capes primes i nanoestructures. En el cas de les capes primes, la majoria de tècniques de revestiments ja siguin CVD o PVD (physical vapour deposition) han estat utilitzades. Pel contrari, la obtenció nanoestructures de ZnO de forma controlada i ordenada s'obtenen principalment utilitzant la tècnica VLS.

EL VLS es un mecanisme de creixement de estructures unidimensionals com nanofils i nanocilindres a través del creixement en fase vapor.

El mecanisme del VLS es basa en introduir un catalitzador a la fase líquida amb el qual es podrà absorbir ràpidament el material en fase vapor i portar-lo fins a la sobresaturació i així aconseguir que hi hagi un creixement axial del material en la interfase líquid/sòlid. La tècnica de VLS (vapor – líquid – sòlid) és el mecanisme ideal per fer créixer estructures en la direcció perpendiculars al pla seguint un patró ordenat o desordenat en funció de la col·locació del catalitzador. El creixement del cristall a través de l'absorció de la fase gas sobre la superfície del sòlid generalment és lent. Un dels aspectes negatius del procés són les altes temperatures d'evaporació (s'ha d'evaporar Zn metàl·lic) i de reacció. Les temperatures que s'han d'assolir són de 950°C per a l'evaporació del zinc i la temperatura del substrat ha de ser de 850°C [5,6]. Les característiques físiques dels nanofils o nanorods crescuts amb aquest sistema dependran de la mida aconseguida (longitud i diàmetre).

El mecanisme del VLS es pot descriure en tres etapes:

- Preparació de la superfície del substrat on farem créixer els nanofils. Generalment dipositant una capa d'or.
- Introducció de la substància que volem fer créixer en forma de vapor (generalment mitjançant evaporació tèrmica del propi material pur), que s'absorbirà en la superfície del líquid i es difon en la gota.
- Sobresaturació i nucleació en la interfase líquid/sòlid que condueix al creixement axial.

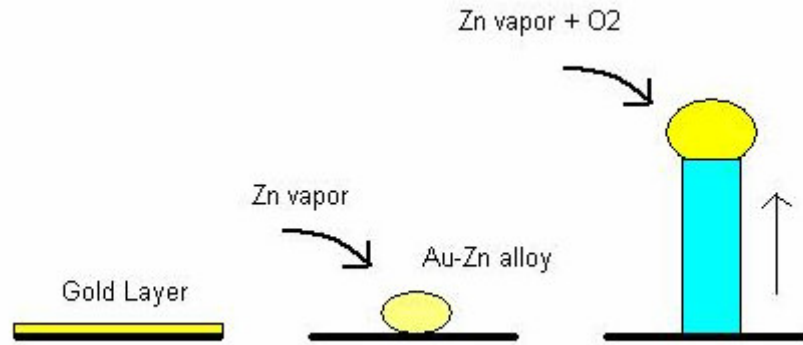


Figura 6. Representació dels passos de la tècnica VLS

En aquest esquema (figura 6) podem observar els passos explicats anteriorment, en el primer dibuix podem veure com el substrat s'ha recobert per una capa d'or. Quan la temperatura augmenta l'or forma una gota, aquesta gota començarà a absorbir el Zn que hi ha en la fase vapor. Finalment quan l'òxid de zinc arriba a la saturació i acaba precipitant a la interfase líquid-sòlid i es forma el nanotub.

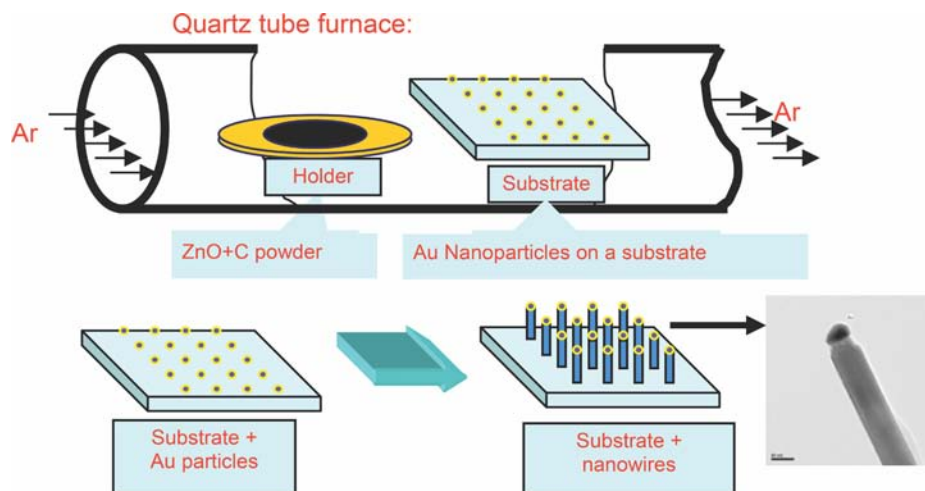


Figura 7. Dibuix de la fabricació de nanotubs de ZnO

Aquest esquema ens mostra la fabricació de nanotubs de ZnO fent servir la tècnica catalítica VLS. Al final es veu una fotografia feta amb un microscopi electrònic on es pot observar que a la punta queda la impuresa de la gota d'or. El gas utilitzat per a transportar el zinc és argó.

El catalitzador utilitzat en molts casos és or, això fa que aquesta tècnica sigui cara i per tant encareixi molt el material aconseguit. Aquesta és una de les raons per buscar altres vies per fer créixer nanofil·ls de ZnO i solucionar el problema del catalitzador que després a més es queda com a impuresa dins les nanoestructures i perjudica les propietats físiques.

La tècnica del CVD o MOCVD, no necessita catalitzador per a dur a terme el creixement d'aquests nanofil·ls i per tant es presenta com la possible alternativa.

Existeixen nombrosos articles a la literatura on es descriu el creixement de capes primes i nanofil·ls de ZnO mitjançant CVD i MOCVD.

El precursor més utilitzat en la bibliografia és el DEZ (diètil zinc, $Zn(C_2H_5)_2$) [7, 8, 9, 10]. Aquest precursor reacciona violentament amb aigua, és fàcilment s'inflama al entrar en contacte amb l'aire, és corrosiu i perillós per al medi ambient. Per tant ha de ser manipulat mitjançant tècniques d'atmosfera inerta.

Per a la realització d'aquest projecte no utilitzarem doncs aquest precursor, sinó el $Zn(acac)_2$. Aquest precursor és un precursor igualment organometàl·lic que presenta una temperatura d'evaporació relativament baixa i és inert i no tòxic. En la taula següent es resumeixen les condicions experimentals emprades a la bibliografia utilitzant aquest precursor, els substrats utilitzats i els resultats obtinguts.

$T_{\text{evaporació}}$	$T_{\text{deposició}}$	Pressió	Gasos i flux	Substrat	Descripció (fil·ls? Capes? Altres estructures? XRD, algun resultat remarcable)	referència
134°C	500°C	Atm	O ₂ i N ₂	Si + Y ₂ O ₃	Obtenció capa fina de ZnO.	11
130-132°C	450-700°C	Atm	O ₂ i N ₂	YSZ	Capa de ZnO amb grans de 50nm.	12
130-140°C	-	200torr	Ar i O ₂	Si	Nanotubs amb diàmetre de 80-100nm	13
-	250-500°C	-	Ar i O ₂	Si	Nanotubs de diàmetre de 40-120nm	14

Taula 1. Resum d'articles que utilitzen com a precursor $Zn(acac)_2$

3. Metodologia experimental

La tècnica per dur a terme el creixement de les capes primes ha estat la deposició química en fase vapor (CVD). Utilitzant com a precursor una substància metalorgànica l'acetil acetonat de zinc ($Zn(C_5H_7O_2)_2$).

Els experiments s'han dut a terme en la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) a l'escola d'Enginyeria (ETSE) utilitzant l'equip MOCVD del laboratori de practiques LTMII.

3.1. CVD Fonaments i equipament

La tècnica CVD consisteix en posar en contacte una fase vapor de precursor que conte el o els elements a dipositar sobre una superfície on tindrà lloc la reacció química. Inicialment, el precursor pot ser líquid, sòlid o fins i tot gasos, en els primers casos s'obté la fase vapor escalfant el producte. La fase vapor es transporta mitjançant gasos fins a la zona de reacció on es troba el substrat. Mitjançant una activació, generalment tèrmica, es produeix la descomposició dels precursors i la reacció de formació de la capa. Les etapes del procés es descriuen en l'esquema de la figura 8.

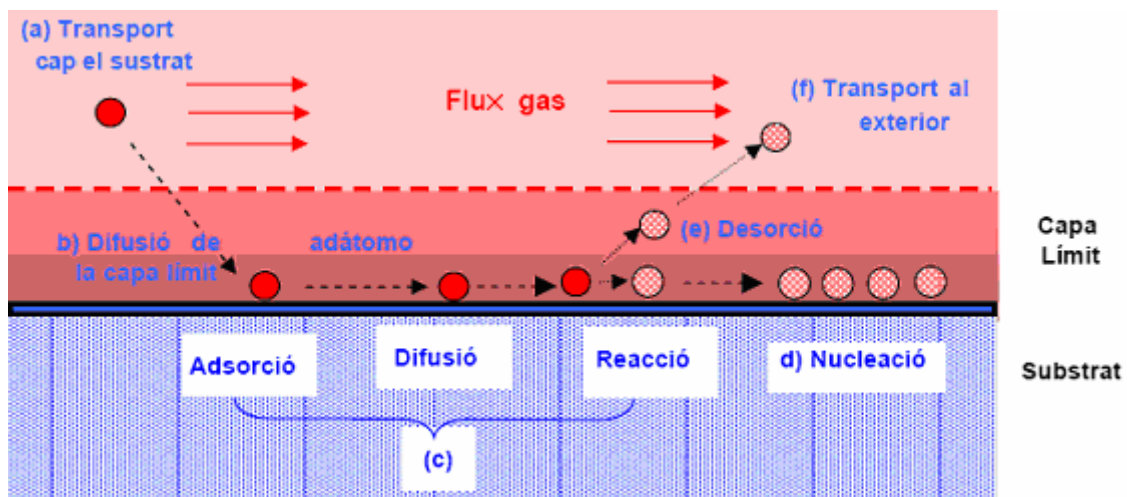


Figura 8. Etapes de un procés de CVD. [15]

En l'esquema podem veure les etapes:

- a) Transport de reactius cap a la capa límit
- b) Difusió dels reactius a través de la capa
- c) Adsorció/difusió sobre la superfície del substrat i reacció química
- d) Nucleació de la pel·lícula sobre el substrat
- e) Alliberació dels subproductes
- f) Transport dels subproductes cap a l'exterior

En funció de la pressió i la temperatura de reacció es poden produir dos tipus de reaccions: i) una reacció homogènia i.e. una reacció química produïda en la fase gasosa que s'acompanya de la formació de partícules. o ii) una reacció heterogènia i.e una reacció a la superfície que forma un revestiment.

En general les baixes pressions afavoreixen les reaccions heterogènies i per tant es treballa amb la tècnica LPCVD del anglès Low Pressure CVD.

Els paràmetres més importants en aquest tipus de tècnica són la temperatura d'evaporació, la temperatura de deposició, la pressió de treball, el flux de gas. Els avantatges bàsics de tècnica MOCVD (o per ser més exactes LPMOCVD) en front de la tècnica convencional LPCVD, és que els precursors organometal·lics presenten una alta volatilitat reduint la temperatura d'evaporació i son generalment més estables, més purs, menys tòxics i perillosos, i per tant redueixen el cost final del equip (eliminació de sistemes d'emmagatzematge en atmosfera controlada, gestió de residus ,etc).

En la figura 9, es mostra una imatge del sistema utilitzat. L'equip es pot dividir en 3 grans parts:

- la zona d'evaporació (obtenció de la fase gasosa)
- la zona de reacció
- i la zona de control de gasos i de pressió.

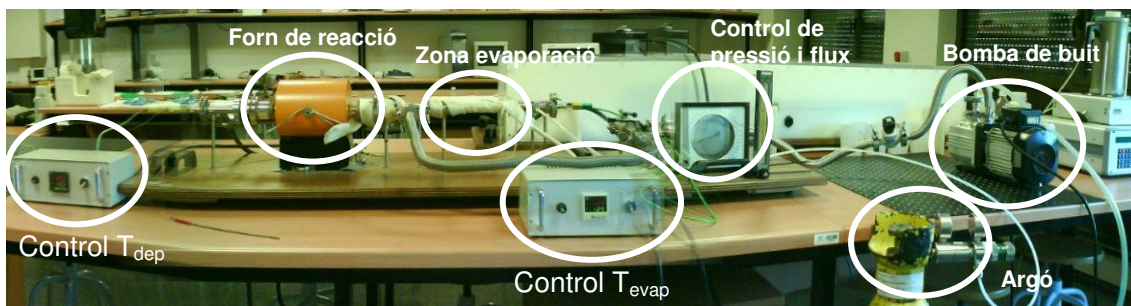


Figura 9. Imatge del equip utilitzat.

L'evaporació del precursor, en el nostre cas sòlid es realitza mitjançant escalfament extern del precursor situat dins un tub de pyrex, amb una cinta escalfadora controlada amb un regulador PID. La fase vapor arriba al reactor, tub de quarts, on es situa el substrat i que s'escalfa mitjançant un forn tubular de resistències, també controlat per PID.

Contràriament als equips industrial o de recerca avançada, en aquest cas la zona d'evaporació no està aïllada de la zona de dipòsit. Per aquesta raó s'ha introduït un by-pass (tub de buit) que permet evacuar la fase vapor durant el procés d'escalfament i refredament del precursor sense que aquesta arribi a la zona de reacció. Això permet controlar exactament el temps de dipòsit i com la pressió de vapor de la fase vapor durant el procés de creixement.

3. 2. Procediment experimental

Per descriure el procediment experimental utilitzat es mostra un esquema precís del equip.

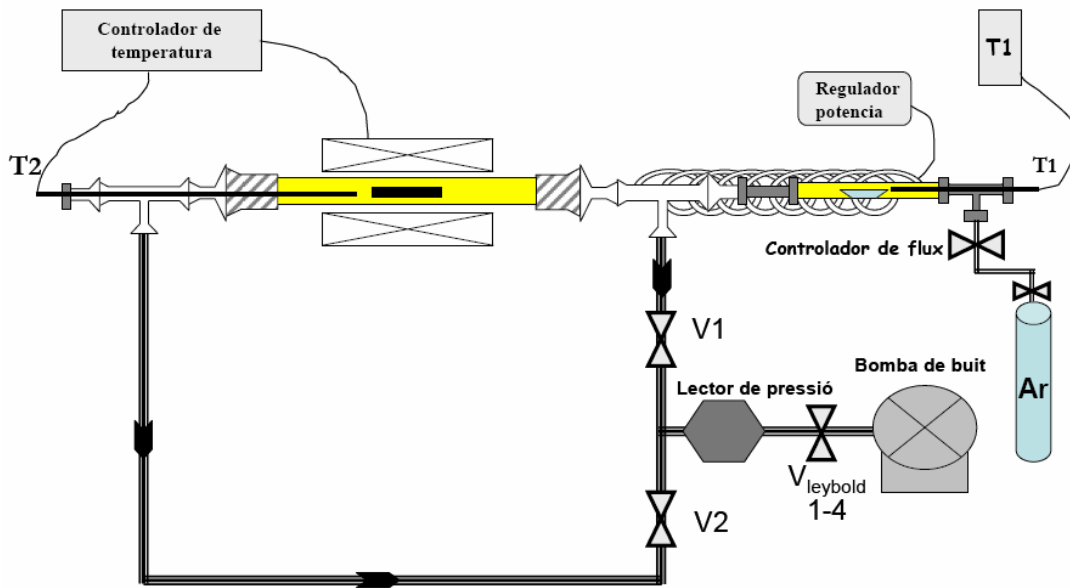


Figura 10. Esquema del muntatge emprat.

Com es pot apreciar en la figura 10 la temperatura d'evaporació s'anomena T1 i la temperatura de la zona de deposició T2. El gas de transport (Argó) travessa la zona d'evaporació i transporta la fase vapor a través de la zona de reacció si la vàlvula V2 està oberta o a través del by-pass si la vàlvula V1 està oberta. Les temperatures eren regulades per controladors PID. La bomba de buit ens permet baixar la pressió i tenir un flux controlat que ens permet transportar el precursor de la zona d'evaporació a la zona de deposició.

Variant l'obertura de la vàlvula de buit i la del controlador de flux podem regular la pressió entorn a les desenes de mbar.

La metodologia d'un procés de dipòsit ha estat a següent:

- Pesant la quantitat de precursor dins la naveta
- Col·locar la naveta a la zona d'evaporació i el termoparell.
- Posar el substrat a sobre del porta mostres suport de vidre i col·locar el conjunt al mig del forn (zona de deposició).
- Introduir el T2.
- Tancar totes les peces assegurant la estanqueïtat.
- Enrotllar la cinta escalfadora al voltant de la zona d'evaporació.

- Tenint V1 oberta i V2 tancada posem en funcionament la bomba de buit i obrim la vàlvula de control de buit .
- Després d'uns minuts obrim la bombona d'argó i mitjançant el control de flux deixem entrar gas en el reactor fins aconseguir una pressió de 10 mbar.
- Posem en marxa els controladors PID i els donem les temperatures desitjades. Els rangs de temperatura aniran de 125°C a 135°C per a T1 i de 300°C fins a 550°C per a T2.
- Un cop les dues temperatures estan estabilitzades podem començar el procés de diposita. Obrim V2 i tanquem V1 i per tant fe arribar la fase vapor a la zona de reacció.
- Esperar a que passi el temps de deposició de 1 h a 2 h, depenent de l'assaig.
- Transcorregut el temps desitjat, obrim V1 i tanquem V2, baixem les temperatures de referència dels controladors a 0°C i tanquem el buit.
- Esperar que la pressió del sistema arribi a pressió atmosfèrica.
- Deixar refredar i quant el sistema estigui a temperatura ambient treure el substrat i pesem de nou la naveta per determinar el ritme d'evaporació.

3.3 Tècniques de caracterització.

La morfologia i estructura de les mostres obtingudes s'han caracteritzat mitjançant SEM/EDS i XRD.

El microscopi que s'ha utilitzat per a analitzar les superfícies de les mostres ha estat un SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

La varietat més emprada és el microscopi electrònic d'escombratge (o de scanning, o de rastreig *SEM*) el funcionament del qual consisteix en el següent: un feix intens d'electrons és focalitzat sobre la superfície a estudiar, la qual, en conseqüència, emet electrons secundaris, que són detectats per algun tipus de detector, generalment un comptador d'escintil·lacions, que genera un senyal; aquest senyal, convenientment amplificat, alimenta l'elèctrode de control d'un tub de raigs catòdics i modula la intensitat del feix d'electrons emesos pel càtode i, consegüentment, la lluminositat del punt de la pantalla sobre el qual aquell incideix. Les bobines que comanden la deflexió horitzontal i vertical del feix que incideix sobre la pantalla visualitzadora (escombratge),

funcionen sincrònicament amb les que comanden l'escombratge del feix d'electrons que ho fa sobre la mostra d'observació, de manera que, sobre la pantalla, hom veu reproduïda, punt a punt, la imatge de la mostra. La resolució és considerable; per exemple, si els electrons emprats són d'uns 30 KeV, la resolució assolida és d'uns 5 nm. Aquest tipus de microscopi és força emprat en metal·lografia, geologia i biologia.

El microscopi que hem utilitzat per a la realització de les fotografies de les mostres fetes ha estat un microscopi de rastreig *Hitachi S-570*. En el nostre cas hem utilitzat en les sessions un voltatge de 15-20KeV.



Dades tècniques:

Resolució: 3,5mm

Augments: 20-200.000X

Voltatge d'acceleració: 0,5-30Kv

Portamostres: 200mm diam. Max.

Difracció de raig X (XRD)

La difracció de raigs X és una tècnica no destructiva que revela informació detallada sobre la composició química i l'estructura cristal·logràfica de materials naturals i manufacturats.

La tècnica consisteix en fer passar un feix de raig X a través de la mostra que es vol estudiar. El feix s'escindeix en diverses direccions a causa de la simetria de l'agrupació dels àtoms i, per difracció, dona lloc a un patró d'intensitats que es pot interpretar segons la ubicació dels àtoms en el cristall, aplicant la llei de Bragg. Degut a la precisió d'aquesta tècnica i l'experiència acumulada durant un llarg període de temps aquesta tècnica és una de les més usades per a l'estudi d'estructures cristal·lines d'una mostra. La difracció de raigs X s'ha dut a terme en l'equip Siemens del ICMAB amb ànode de Cu de longitud d'ona $\delta = 1.54 \text{ \AA}$.

4. Resultats i discussió

Per tal de controlar el creixement de ZnO, estructura, composició, morfologia, s'ha estudiat la influència dels diferents paràmetres experimentals especialment la temperatura d'evaporació i la temperatura de dipòsit.

4.1. Influència de T_{dep} i T_{evap}

Les condicions de preparació es mostren en la taula 2. En aquestes dues primeres sèries de mostres es va fixar la temperatura d'evaporació del precursor a 125 y 135°C i la pressió (10mbar) i es va anar variant la temperatura de dipòsit des de 250 fins a 500°C.

Sèrie 1			
T_{evap} (°C)	T_{dep} (°C)	temps(min)	Pressió (mbar)
125	250	120	10
125	300	120	10
125	350	120	10
125	400	60	10
125	450	60	10
125	500	60	10
125	550	60	10

Tabla 2. Resum de les condicions experimentals de la sèrie 1

Sèrie 2			
T_{evap} (°C)	T_{dep} (°C)	temps (min)	Pressió (mbar)
135	250	120	10
135	300	120	10
135	350	120	10
135	375	120	10
135	400	60	10
135	450	60	10
135	500	60	10

Tabla 3. Resum de les condicions experimentals de la sèrie 2

Com es pot veure a les taules 1 i 2 a part de variar les temperatures de deposició per a cada una de les dues sèries també s'ha variat la durada de l'experiment, això es deu a que a menor temperatura de dipòsit més lenta és la deposició i per tant més temps

és el que s'ha de donar al procés per obtenir una capa de guix observable en secció amb el microscopi SEM. La morfologia de les mostres obtingudes per a cada una de les dues sèries es mostra en les micrografies de les figures 11 i 12.

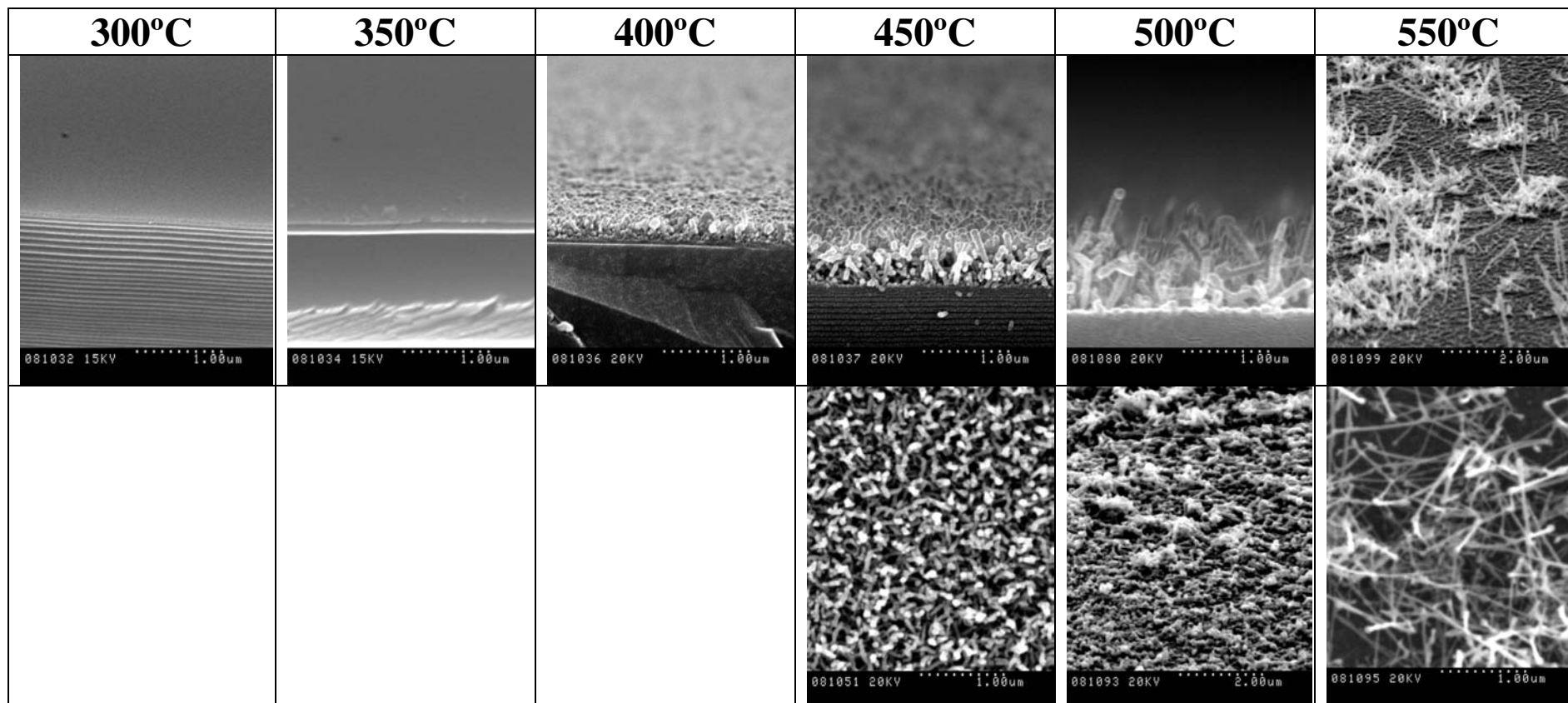


Figura 11. Fotografies fetes al SEM per a la sèrie 1. Tevap 125°C

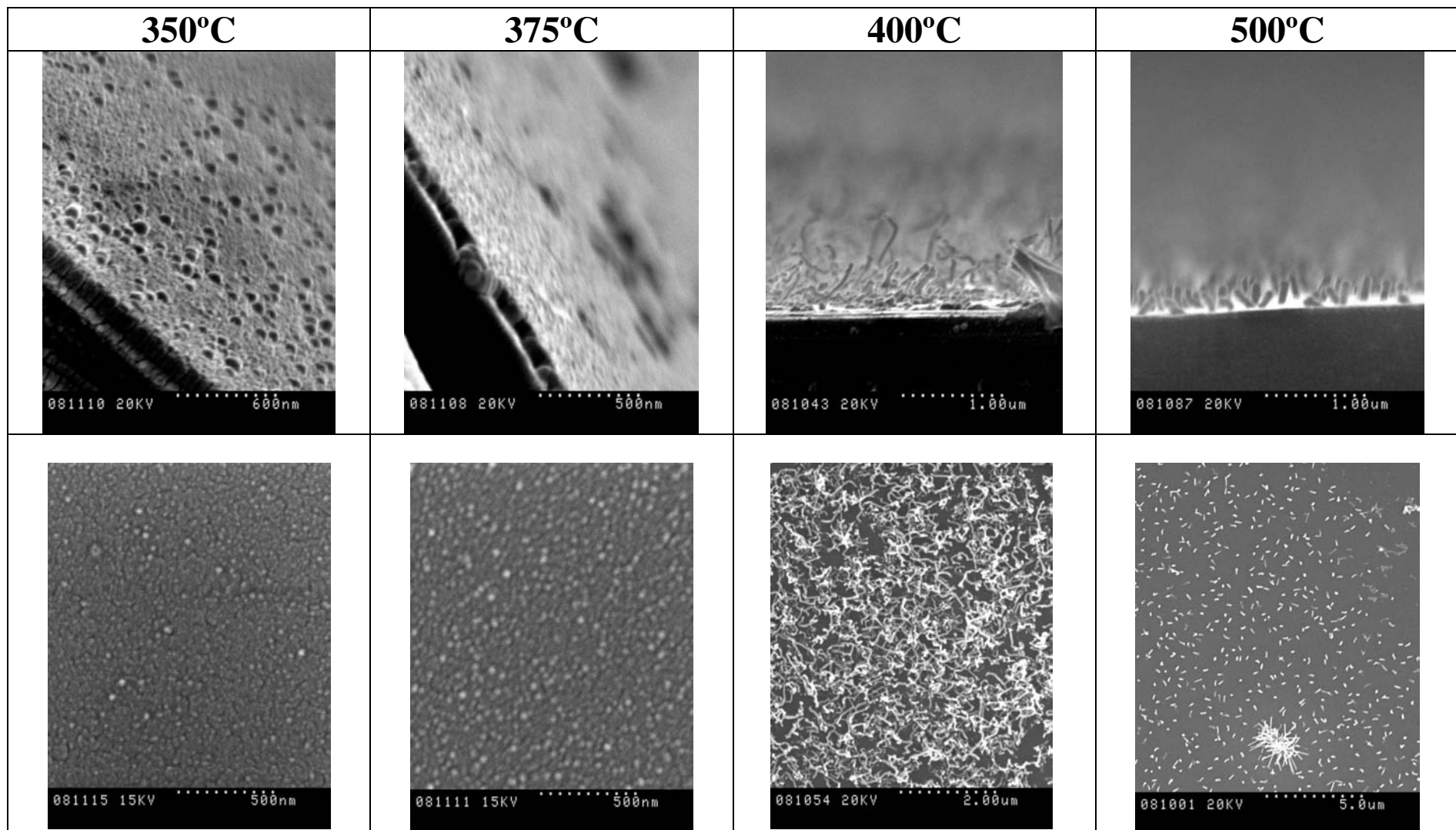


Figura 12. Fotografies fetes al SEM per a la sèrie 2. Tevap 135°C

Per ambdues series, s'ha observat un comportament similar en funció de la temperatura de dipòsit. A baixes temperatures (300-400°C) s'obté una capa prima continua més o menys densa en funció de T_{evap} . Per ambdues series les mostres dipositades a aquestes temperatures presentaven un ritme de creixement entorn als 50-60nm/h. Per les dues temperatures d'evaporació en augmentar la temperatura de dipòsit es comença a formar un creixement columnar i direccional que acaba per formar nanorods orientats més o menys perpendicularment al pla, així com nanofilis desorientats pe les temperatures més altes. Les temperatures a les qual apareixen les diferents tipologies de estructures: capes, grans columnars orientats, nanorods i nanofilis varien en funció de la temperatura d'evaporació i es llisten en la taula 4.

Posar una taula de resum d'aquest tipus

Condicions experimentals		Morfologia	
Tevap (°C)	Tdep (°C)	Capa	Rods/fils
125	300	Continua llisa. Gruix 70-100 nm Ritme de creixement 42,5nm/h	-
	350	Contínua llisa. Gruix 120-150 nm Ritme de creixement 67,5nm/h	-
	400	-	Canvi de morfologia inici de nanotubs, densitat alta. Guix 300nm
	450	-	Tubs amb certa orientació perpendicular a la superfície, molt dens. Llargada 500-600nm Diàmetre 50-75nm
	500	-	Creixement de tubs perpendiculars a la superfície, densitat alta. Llargada 800-900nm Diàmetre 100-125nm
	550	-	Aparició de fils molt llargs i prims. Densitat baixa. Llargada fins a 2µm Diàmetre 50nm
135	350	Contínua amb irregularitats a la superfície. Griux 150nm Ritme creixement 75nm/h	-
	375	Contínua amb irregularitats superficials. Gruix 175nm Ritme de creixement 87,5nm/h	-
	400	-	Fils poc orientats. Diàmetre 30nm Llargada 500nm
	500	-	Nanotubs curts. Diàmetre 50nm Llargada 300nm

Taula 4. Resum dels resultats obtinguts amb la sèrie 1 i 2.

Com s'observa clarament en les imatges, per las sèrie 1 (figura 11) les mostres dipositades entre 400°C i 550°C són molt poc denses amb uns nanotubs orientats perpendicularment al pla que a 550°C es converteixen en fils estrets i llargs amb una densitat mes baixa al llarg de la superfície de la mostra.

En el cas de la sèrie 2, (figura 12) a partir de 400°C ja s'observen fils llargs però no rectes que es converteixen en cilindres més curts a 550°C.

En tots casos la tècnica EDS va mostrar que les mostres estaven formades per ZnO (figura 14).

Utilitzant la difracció de raigs X es va obtenir la estructura de les capes. Com es mostra en la figura X es van obtenir les reflexions del ZnO hexagonal. En el cas de les mostres amb morfologia de fils no del tot orientats com és el cas de la sèrie 2 a 400°C o la sèrie 1 a 500°C, s'observa una estructura policristal·lina ja que s'observen les reflexions 100, 002, 101, 102, 110 i 103. En el cas de mostres més orientades com la sèrie 1 a 550°C s'observa clarament una orientació preferencial ja que bàsicament es detecta la reflexió 002.

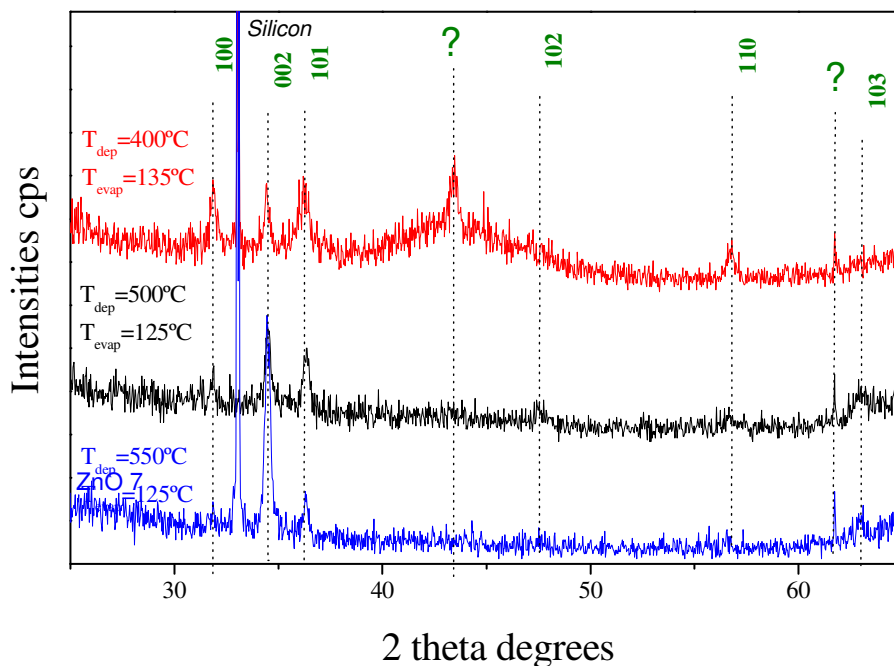


Figura 13. Difracció de raig X per a tres mostres de les sèries 1 i 2, T_{dip} 125 i 135°C respectivament

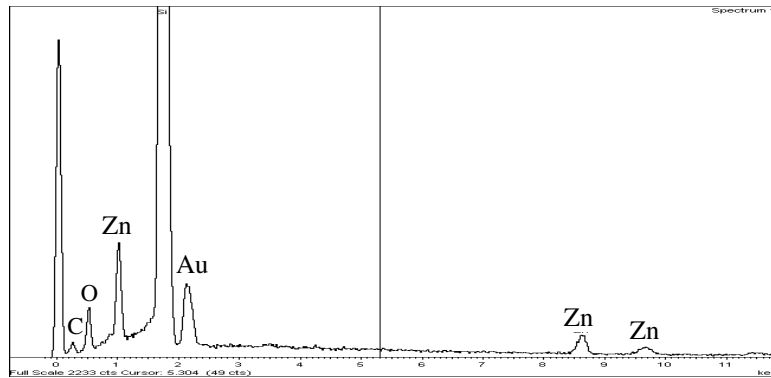


Figura 14. Resultat de l'EDS per a una mostra de la sèrie 1.

Tot i haver aconseguit obtenir nanofils de ZnO, no es compleix l'objectiu que consistia en ordenar i controlar la densitat de fils sobre el substrat.

4.2. Introducció de catalitzador sobre el substrat.

Com ja s'ha comentat en la introducció amb la tècnica VLS es necessari utilitzar un catalitzador generalment or. En aquets cas, tractant-se de la tècnica MOCVD no es requereix cap catalitzador i el creixement dels fils es produeix per un mecanisme encara desconegut però que depèn de les condicions experimentals i del substrat emprat.

En el cas present utilitzaren diferents substrats per intentar modificar la morfologia de creixement.

En aquest sèrie utilitzarem dos tipus de substrat: un substrat de silici amb una capa d'òxid de silici de 100nm recobert amb una fina capa d'or (10nm) i un substrat de silici recobert de la mateixa capa d'or.

Cal remarcar que tot i que en aquests cas es treballa amb una capa continua d'or, si s'observés que la presència de l'or facilita el creixement de fils ordenats, es podria fer un tractament tèrmic previ del substrat per tal d'obtenir la formació de "dots" d'ors sobre la superfície obtenint una certa distribució o "patterning" sobre la superfície i aconseguir així un creixement localitzat i/o diferenciat en forma de mosaic superficial.

A la taula 5 podem observar els paràmetres que caracteritzen aquesta sèrie:

Mostra	T evap(°C)	T dip(°C)	Pressió (mbar)	t (min)	Substrat
30	125	400	10	120	SiO ₂ /Au i Si/Au
31	125	350	10	120	SiO ₂ /Au i Si/Au
32	125	550	10	120	SiO ₂ /Au i Si/Au
33	125	500	10	120	SiO ₂ /Au i Si/Au
34	125	375	10	120	SiO ₂ /Au i Si/Au
35	125	450	10	120	SiO ₂ /Au i Si/Au

Taula 5. Condicions experimentals per a les mostres amb capa d'or al substrat

Com es pot observar a la taula 5 el temps de cada experiment ha estat de dues hores, així ens assegurem de donar prou temps per tal de que es puguin formar capes o fils si s'escau.

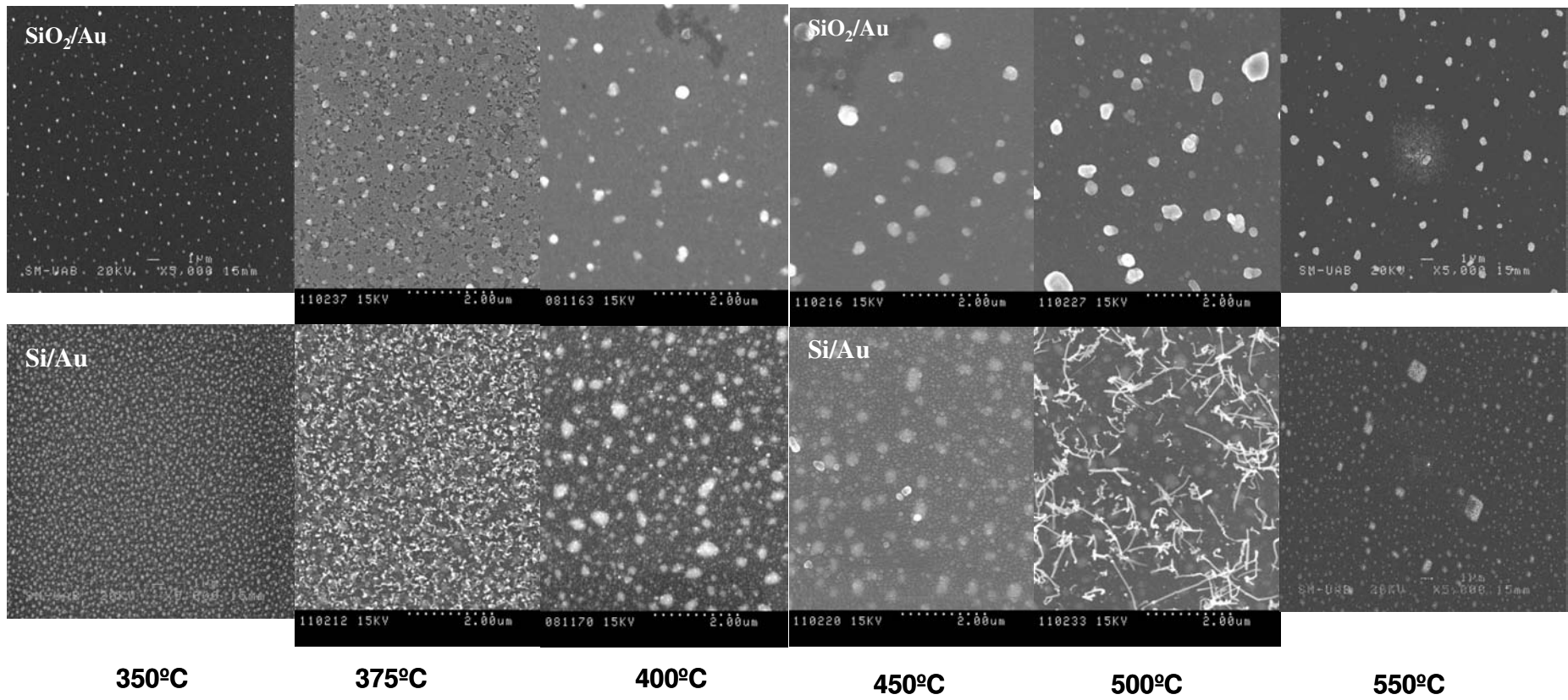


Figura 15. Fotografies de la sèrie amb capa d'or al substrat per a diferents temperatures de dipòsit.

Com s'observa en les figura 16, s'opten en tots els casos un creixement en forma de capa prima i només en el cas de les capes dipositades sobre Si/Au a 550°C s'observen un fil molt prim i llarg (2 micres) altament dispersats amb molt baixa densitat.

Per temperatures inferiors sobre ambdós substrat s'observa unes capes amb morfologia irregular formades d'una matriu continua i uns precipitats blancs, la densitat dels quals disminueix al mateix temps que n'augmenta la mida, al incrementar la temperatura.

En el cas de les capes dipositades sobre SiO₂/Au la densitat de precipitats és generalment més baixa. En el cas de les mostres sobre Si/Au la micrografia de la mostra dipositada a 550°C semblaria indicar que els precipitats blancs es transformen en fil, ja que per sota s'observa una matriu fosca continua.

En tots els casos el EDS va mostra només presència de Zn, O, i Au, i la difracció només va mostrar la presència de Au com es mostra en la figura 16.

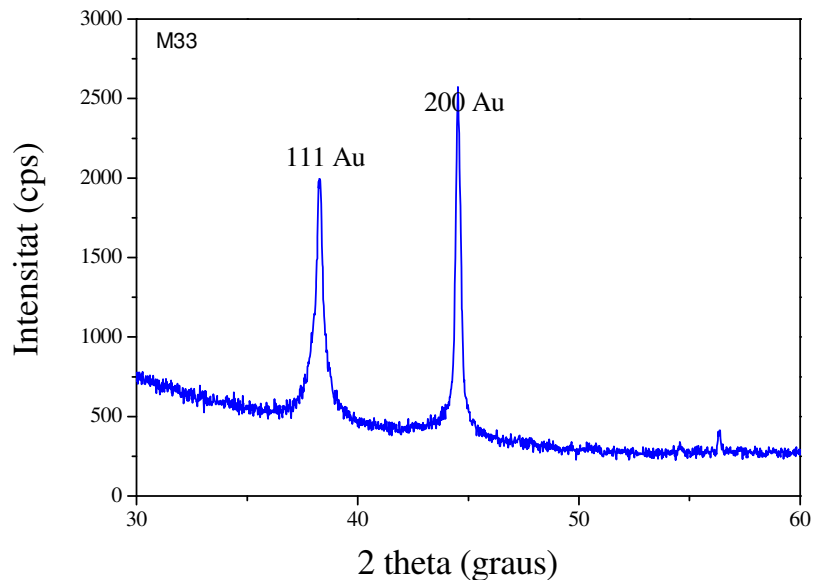


Figura 16. Resultat de l'anàlisi EDS per a la mostra 33, Tdip 500°C i Tevp 125°C

4.3. Proves de reproductibilitat

En no aconseguir créixer nanofilis sobre els substrats recobert d'or es va decidir retornar a les condicions inicials. La idea inicial era analitzar la influència del temps de dipòsit de cara a obtenir nanofilis més allargats i així poder també fer una anàlisi al TEM per observar localment la microestructura i demostrar si es tractava d'un monocristall o no.

Desgraciadament com es mostra en la figura 17, tot i retornar a les condicions inicials no es va poder reproduir el mateix tipus de morfologia. En la figura 17, es mostren la morfologia de les capes obtingudes a $T_{\text{evap}}=125^{\circ}\text{C}$ variant la temperatura de dipòsit de 450 a 550°C , temperatures a les quals es varen obtenir filis orientats verticalment com es mostra en la figura 11 del capítol 4.1.

En aquest cas, segona temptativa, per unes condicions similar es varen obtenir nanofilis per els 3 temperatures de preparació de varies micres de llargada i uns 50nm d'amplada. Desgraciadament la densitat va ser molt baixa, i com es mostra en les imatges de baix augments només apareixen unes illes de filis disperses sobre la superfície de les mostres.

En aquest moment es va pensar que potser les capes crescudes en la primera temptativa tenien alguna impuresa degut a la utilització prèvia del equip. En el cas present aquest equip s'utilitza per dipositar capes de coure i per tant creiem que hi podia haver alguna petita quantitat de coure que s'introduís en la fase vapor i alterés les morfologies de creixement. En vista de les mesures de composició EDS que es van realitzar sobre la majoria de mostres i que no mostraven presència de Cu, creiem que si existeix, aquesta contaminació ha d'ésser molt baixa.

En tot cas, vist que el ZnO dopat amb Cu presenta propietats interessant vàrem decidir provocar el dopatge de Cu afegint un precursor $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en la fase vapor.

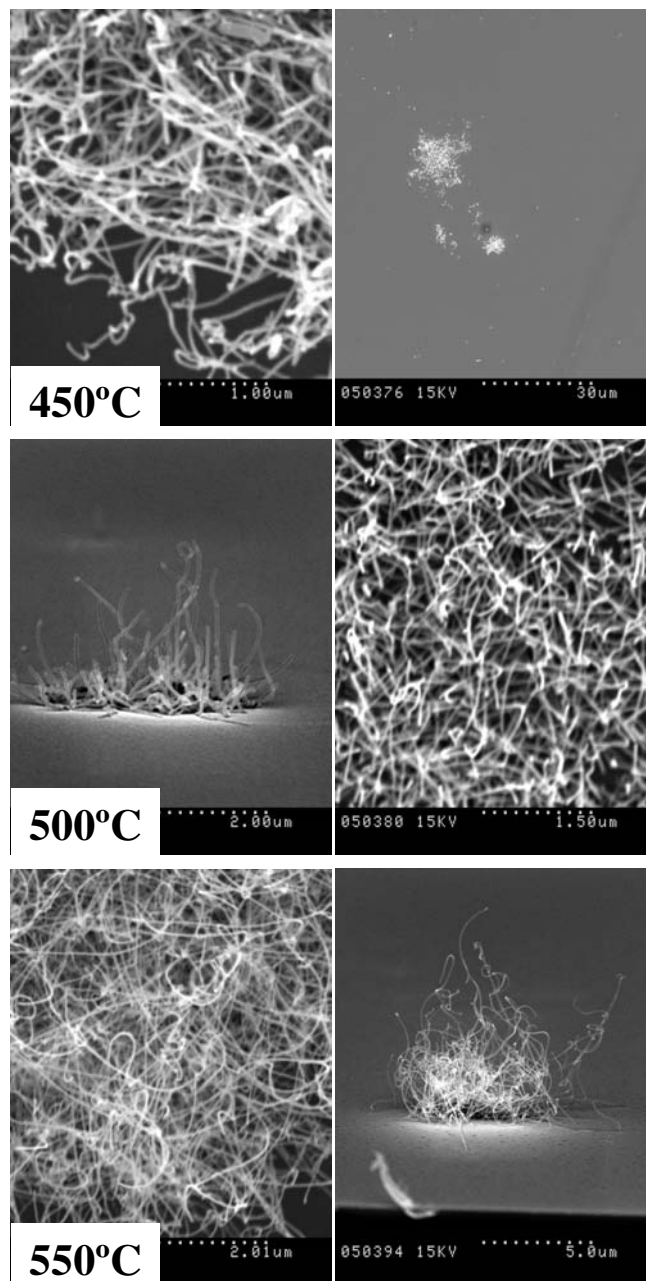


Figura 17. Intent de reproductibilitat de les mostres inicials (sèrie 1) amb Tdip 125°C

4.4. Capes de ZnO dopades amb Cu

En aquest cas, l'objectiu era aconseguir el dopatge del ZnO amb coure i obtenir tant capes primes continues com nanofilis ordenats que presentessin propietats òptiques diferents per exemple fotoluminiscència en el blau. [16]

Per aconseguir capes d'òxid de zinc dopades amb coure així hem barrejat el precursor de zinc que hem utilitzat en els altres experiments amb un precursor de coure: $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (coure acetylacetonate II). Les proporcions inicials han estat 15% de precursor de coure i 85% de precursor de zinc, s'ha conservat la temperatura d'evaporació de 125°C i s'ha variat la temperatura de dipòsit entre 400 i 550°C com es mostra en la taula 6.

Mostra	Tevap (°C)	Tdip (°C)	Pressió (mbar)	t (min)
41	125	550	10	60
42	125	400	10	60
43	125	450	10	60
44	125	500	10	60

Taula 6. Resum de les condicions experimentals per a la sèries de barreja de precursors.

En la figura 18 es mostra es imatges de la morfologia superficial i de secció de les capes obtingudes. Com s'observa en les micrografies en augmentar la temperatura de dipòsit passem de tenir una capa continua poc densa a 400°C a una dispersió de cristalls sobre la superfície del substrat a 550°C. La imatge de la secció de la capa preparada a 400°C mostra un creixement desordenat d'uns 200nm poc dens i molt granular sense presència de fils o columnes allargades i ordenades verticalment. En augmentar la temperatura aquest desordre augmenta i els cristalls augmenten de mida formant a 500°C quasi un continu de cristalls entre 100 i 200nm de diàmetre que constitueix un revestiment molt porós. A 550°C, la densitat d'aquest cristalls disminueix i ja no es pot parlar de capa o revestiment sinó de formació de cristalls de ZnO.

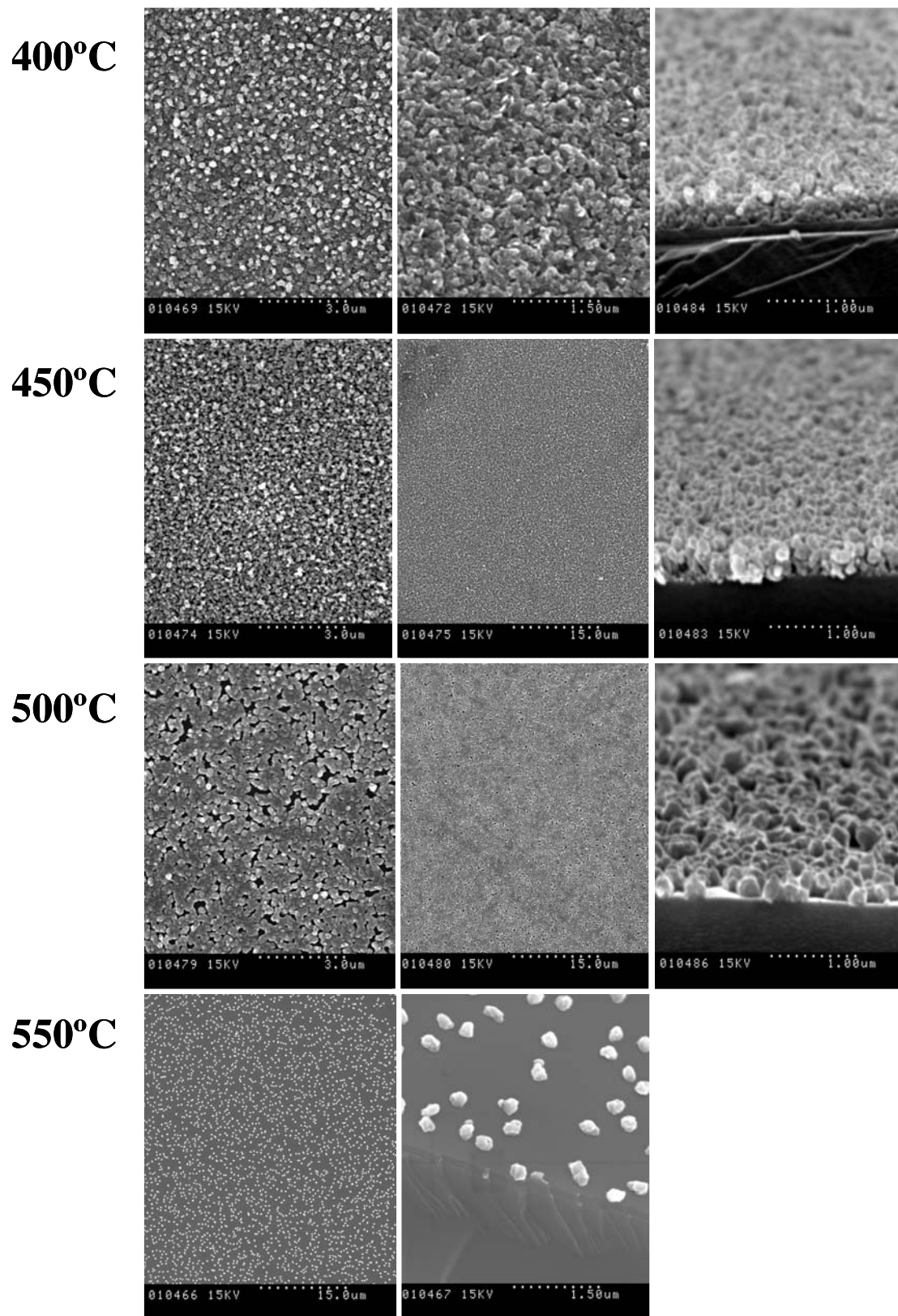


Figura 18. Fotografies de la morfologia superficial i de perfil per les mostres amb barreja de precursors.

L'anàlisi EDS va mostrar que la mostra estava formada de Zn ,O i Cu com era d'esperar amb una proporció en Cu molt més baixa (<5%) que els 15% en pes de precursor. Considerant que la temperatura de dipòsit del Cu és inferior o igual al 350°C és normal que es perdi precursor de Cu en fase vapor (per dipòsit sobre els parets) abans d'arribar al substrat.

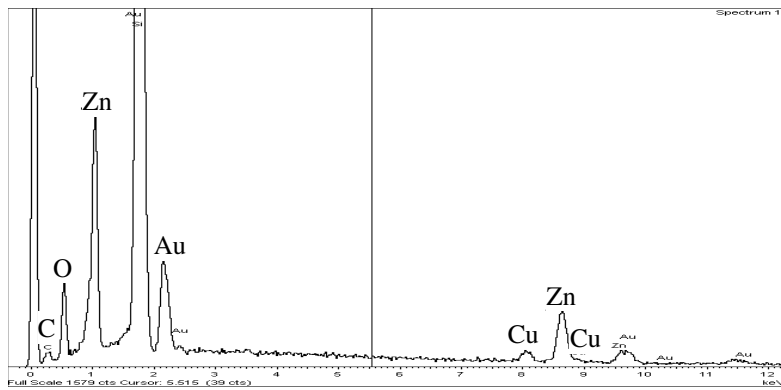


Figura 19. Resultat EDS per la mostra amb barreja de precursors i Tdip 400°C

La XRD de la mostra dipositada a 400°C i que correspon a la capa més densa va mostrar les reflexions corresponents a la estructura wurzita del ZnO així com la presència de CuO. Com era d'esperar per la morfologia observada la difracció mostra un orientació de cristalls totalment al atzar confirmant la manca de creixement preferencial en la direcció vertical. Cal remarcar que tot i la presència de CuO en els difractograms no es descarta que part del Cu estigui dins la estructura del ZnO. En tot cas com que els desplaçaments dels pics de ZnO respecte a la seva posició és molt feble no podem assegurar-ho.

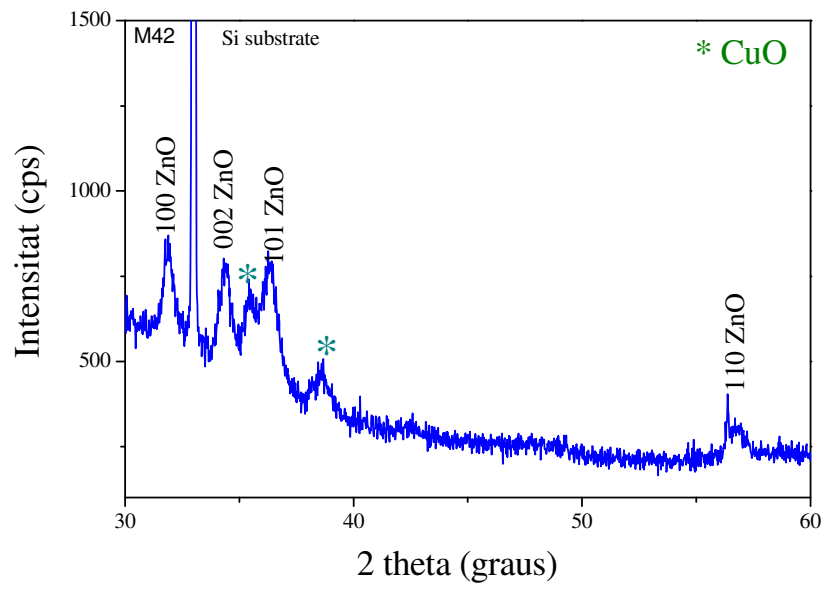


Figura 20. Difracció de raig X per a la mostra 42.

5.- Conclusions i perspectives

Les conclusions a les que s'ha pogut arribar amb la realització d'aquest projecte han estat:

- Hem trobat les condicions experimentals per poder fer créixer capes primes i fils d'òxid de zinc mitjançant la tècnica de MOCVD.
- Em pogut controlar la morfologia dels fils, diàmetre i llargada variant els paràmetres experimentals (temperatura evaporació, temperatura dipòsit, pressió, temps de l'experiment).
- En les condicions emprades l' utilització de capes promotores com capes d'or no ha mostrat cap efecte beneficiós sobre el creixement de nanofils d'òxid de zinc.
- Hem dipositat capes primes de ZnO dopades amb Cu, tot i que s'han de complementar les anàlisis per caracteritzar l'efecte del dopant en les propietats físiques del material.

Algunes limitacions que hem pogut observar i per tant serien motiu de millora en un futur es detallen a continuació:

- El controlador de flux de l'equip del laboratori no permet la introducció d'un altre gas com l'oxigen en la fase vapor ni de la modificació del flux total. Aquestes limitacions només ens han permès estudiar l'efecte d'alguns paràmetres com: T_{evap} , T_{dep} , substrat. I per tant l'estudi s'hauria de completar un cop modificat l'equip experimental.
- Les tècniques de caracterització utilitzades han estat bàsicament tècniques de caracterització estructural i morfològica que teníem a l'abast. Ens ha faltat doncs alguna tècnica de caracterització de les propietats físiques com la fotoluminiscència (tècnica que permet determinar propietats elèctriques o òptiques de les estructures aconseguides o l'efecte dopant del core).

6.- Bibliografia

- [1] Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Physics: Condensed Matter (2004) R829
- [2] William D. Callister, Jr. Ciencia e Ingeniería de los materiales. Ed. Reverté, S.A. (2005)
- [3] Zhong Lin Wang and Jinhui Song. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. SCIENCE (14 April 2006) Vol. 312 pàg. 242
- [4] Yong Qin, Xudong Wang & Zhong Lin Wang. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging. NATURE (14 February 2008) Vol. 451 pàg. 809
- [5] Xudong Wang, Christopher J. Summers, and Zhong Lin Wang. Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays. Nano Letters (2004) Vol. 4, No. 3 pàg 423
- [6] Xudong Wang, Jinhui Song, Peng Li, Jae Hyun Ryou, Russell D. Dupuis, Christopher J. Summers, and Zhong L. Wang. Growth of uniformly Aligned ZnO Nanowire Heterojunction Arrays On GaN, AlN, and Al_{0.5}Ga_{0.5}N Substrates. JACS Articles (2005) Vol. 127 pàg 7920
- [7] Woong Lee, Min-Chang Jeong and Jae-Min Myoung. Fabrication and application potential of ZnO nanowires grown on GaAs(002) substrates by metal-organic chemical vapour deposition. Institute of Physics Publishing (8 July 2003) Vol. Nanotechnology 15 pàg. 254
- [8] K.T. Roro, J.K. Dangbegnon, S. Sivaraya, A.W.R. Leitch, and J.R. Botha. Influence of metal organic chemical vapour deposition growth parameters on the luminescent properties of ZnO thin films deposited on glass substrates. Journal of Applied Physics (13 March 2008) Vol. 053516 pàg. 103

- [9] X. Li, S.E. Asher, B.M. Keyes, H.R. Moutinho, J. Luther, and T.J. Coutts. P-Type ZnO Thin Films Grown by MOCVD. (February 2005) Conference paper.
- [10] W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, and Guy-Chul Yi. Metalorganic vapour-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. Applied Physics Letters (3 June 2002) Vol. 80 Num. 22 pàg. 4232
- [11] Chih-Wei Lin, Tsan-Yao Cheng, Li Chang, Jenh-Yih Juang. Growth of zinc oxide thin films on Y2O3/Si substrates by chemical vapor deposition. Journal of Crystal Growth (2005). Vol. 275 pàg. e2481
- [12] Yen-Cheng Chao, Chih-Wei Lin, Dong-Jie Ke, Yue-Han Wu, Hou-Guang Chen, Li Chang, Yen-Teng Ho, Mei-Hui Liang. Growth of epitaxial ZnO thin film on yttria-stabilized zirconia single-crystal substrate. Journal of Crystal Growth (2007). Vol. 298 pàg. 461
- [13] Jih-Jen Wu and Sai-Chang Liu. Low-Temperature Growth of well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition. Advanced Materials (2002). Vol. 14 pàg. 215
- [14] Kwang-Sik Kim, Hyoun Woo Kim. Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition. Physica B (2003) Vol. 328 pàg. 368
- [15] Gemma Garcia. Capas delgadas y Recubrimientos. Apunts UAB Eng. de Materials (2007)
- [16] Xingping Peng, Jinzhang Xu, Hang Zang, Boyu Wang, Xhiguang Wang. Structural and PL properties of Cu-doped ZnO film. Journal of luminescence (2008) Vol. 128 pàg. 297.

7.- Pressupost

S'ha fet un càlcul del què ha costat aquest projecte. Es poden fer dues lectures el que ha costat cada mostra o el què ha costat en total.

PROCÉS CVD	Unitats	Preu unitat (€)	Preu Projecte(€)	Preu per mostra (€)
Precursor	0,5	104,00	52,00	1,13
Substrat	46	2,20	101,20	2,20
Forn 1000W	72	0,12	8,30	0,18
Evaporació 500W	72	0,12	4,15	0,09
Gas (Argó)	1	150,00	150,00	3,26
CARACTERITZACIÓ				
SEM/EDAX	20	20,00	400,00	8,70
XRD	5	25,00	125,00	2,72
PERSONAL				
Hores tècnic laboratori	138	20,00	2760,00	60,00
Hores caracterització	20	20,00	400,00	8,70
Hores tutoria	12	30,00	360,00	7,83
PREU TOTAL			4360,65 €	94,80 €