

## Películas de ZnO piezoeléctricas depositadas por Spray Pirolisis US

Salvador Alcántara I.\*, B Susana Soto C, L. Antonio Ortega J.  
*Facultad Ing. Química BUAP*

Ruth L. Cabañas T.  
*Centro de Investigaciones en Semiconductores ICUAP*

S. Jesús Pérez R.  
*CCADT UNAM*

Gregorio Flores C.  
*Facultad de Ciencias de la Electrónica*  
 (Recibido: 27 de diciembre de 2007; Aceptado: 21 de noviembre de 2008)

El depósito de películas de ZnO con Spray Pirolisis es de mucho interés por la cantidad de aplicaciones de este material y por la simplicidad de la técnica mencionada. El uso del humidificador ultrasónico en lugar del spray neumático, permite obtener películas con mayor control y calidad. A las películas de ZnO obtenidas con esta técnica se les encontró efecto piezoeléctrico; en este trabajo se describe la técnica del depósito, la forma en que se compruebo el efecto piezoeléctrico y se presentan algunos de los resultados de estas películas de ZnO obtenidas por Spray Pirolisis Ultrasónico. El propósito de estas películas es para su aplicación en la excitación y detección de micro trampolines (cantilevers) o diafragmas micromaquinados.

*Palabras clave: ZnO, Spray pirolisis ultrasonico, Piezoelectrico, Humidificador ultrasonico*

Deposited ZnO by spray pyrolysis, is very interesting due to the large number of applications and simplicity of the technique. By using the ultrasonic humidifier instead of pneumatic spray, it is possible to produce a films with a better quality and control. On the films ZnO obtained, we found piezoelectric effect; this paper describes this technique and how are founded this effect and some of the results. The purpose of these films are for actuator and detection of micromachining cantilever or diaphragm application.

*Keywords: ZnO, Ultrasonic spray pyrolysis, Piezoelectric, Ultrasonic humidifier*

### 1. Introducción

El óxido de zinc es uno de los óxidos metálicos que ha despertado mucho interés en los últimos años debido a sus interesantes aplicaciones, como sensor de gas, de radiación, luminescencia, conductor transparente para celdas solares, piezoeléctrico, etc. [1,2]. Esto ha dado lugar a la aparición de múltiples técnicas de depósito desarrolladas en función de las propiedades específicas que se esperan del material. Ninguna técnica puede considerarse como la mejor, cada una tiene sus ventajas e inconvenientes, ya sea en su realización práctica o en la calidad de las películas obtenidas. La técnica de depósito de spray-pirolisis ultrasónico permite la obtención simple y a bajo costo de películas delgadas de buenas propiedades físicas con mayor control y calidad. A las películas de ZnO obtenidas con esta técnica se les encontró efecto piezoeléctrico; en este trabajo se describe la técnica del depósito con ultrasonido, la forma en que se comprueba el efecto piezoeléctrico y se presentan algunos de los resultados de estas películas. El propósito de estas películas es para su aplicación en la excitación y detección de micro trampolines (cantilevers) o diafragmas micromaquinados.

Material piezoeléctrico significa que produce un potencial eléctrico entre sus caras opuestas cuando esta

suje a un esfuerzo mecánico, o sufre esfuerzo mecánico cuando se le aplica un voltaje entre ellas, esto lo hace un material extremadamente útil en dispositivos MEMS como sensor o actuador [6]. Los materiales de PZT son los de mejor respuesta piezoeléctrica, sin embargo las películas de ZnO son más fáciles de depositar y compatibles con técnicas de fabricación de dispositivos semiconductores y MEMS.

Un ejemplo de aplicación muy importante es en dispositivos resonadores microbalanzas, su principio de transducción se basa en el cambio de frecuencia de resonancia que sufre un trampoline al cargar a su extremo libre con una masa adicional. Es posible demostrar que el incremento de masa se puede calcular en función de la diferencia del inverso de los cuadrados de las frecuencias medidas, como se expresa en la ecuación (1).

$$\Delta m = 0.0261 \cdot E(1 - \nu^2) \frac{w \cdot h^3}{l^3} \left( \frac{1}{f_o^{*2}} - \frac{1}{f_o^2} \right) \quad (1)$$

Donde  $E$ ,  $\nu$ , son el modulo de Young y la razón de Poisson del material;  $w$ ,  $h$ , y  $l$  el ancho grueso y largo del trampoline.  $f_o$  y  $f_o^*$  son la frecuencia de resonancia original y la resultante de agregar la masa. Este tipo de dispositivos

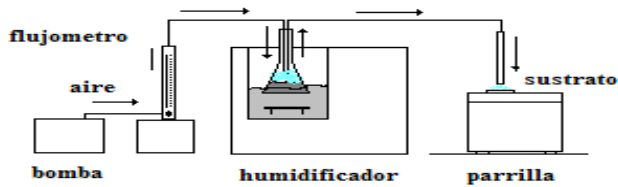


Figura 1. Esquema del sistema de spray pirolisis ultrasónico.

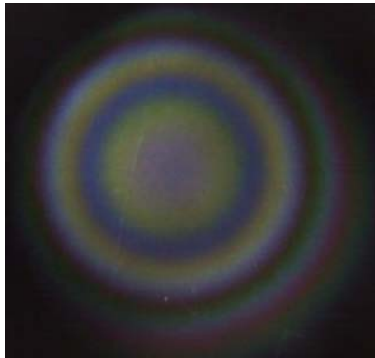


Figura 2. Fotografía de un depósito de ZnO sobre Si, visto por microscopio óptico.

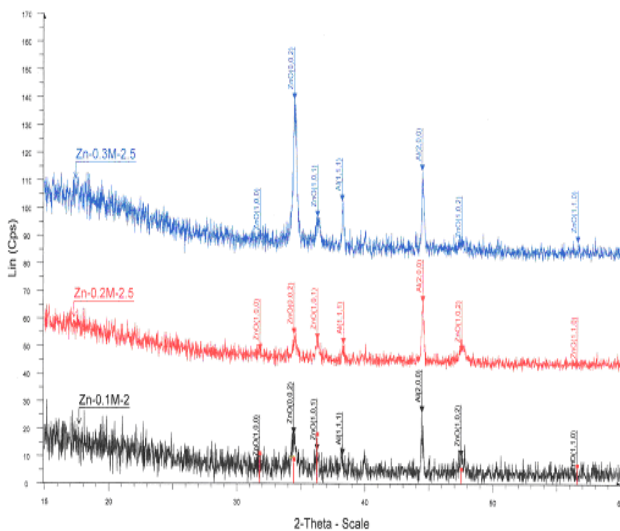


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X de películas de ZnO a diferentes concentraciones (Lab. Rayos X del CIDS).

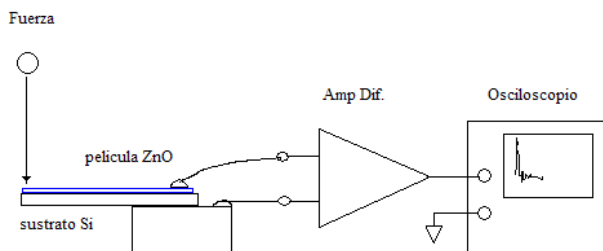


Figura 4. Esquema del método de medición.

se convierten en transductores químicos extremadamente versátiles con una gran aplicación como biosensores. Para la fabricación de estos dispositivos, es esencial un medio de excitación mecánica y otro medio de medición de la

Tabla 1. Rangos de operación del sistema spray-pirolisis.

Parámetro	Rango de operación
Distancia de la boquilla al sustrato	1-1.5 cm
Temperatura del sustrato	425 a 450 °C
Flujo del gas portador	328 a 492 ml/min
Tiempo de depósito	90-180 segundos
Concentración de la solución precursora	0.05 a 0.4 M

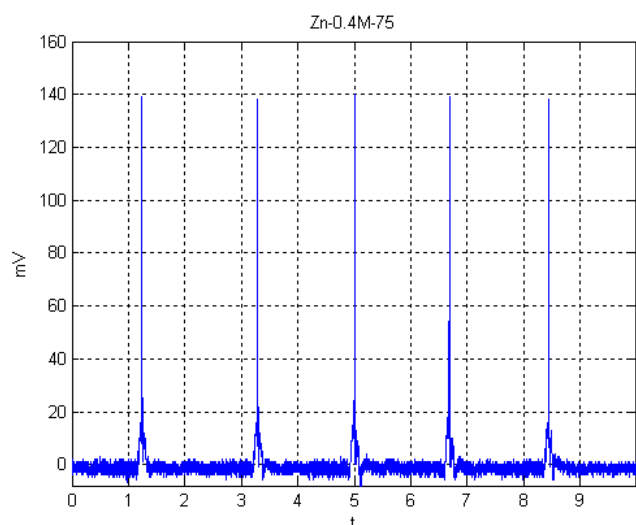
oscilación mecánica; para ambos casos, el efecto de piezoelectricidad es el más indicado.

El Spray Pirolisis Neumático consiste en la atomización neumática de un aerosol de un líquido precursor sobre una superficie caliente, donde se convierte en óxido [3]; una variante de esta es el Spray Pirolisis Ultrasónico, este se consigue con un transductor piezoeléctrico con el que se excita mecánicamente la solución precursora, se genera una nube de diminutas burbujas de vacío (cavitación), la cual es transportada, por medio de un flujo de aire controlado al sustrato caliente (figura 1) [4,5]. La característica más importante del spray ultrasónico que lo distingue del spray neumático, es el mucho menor tamaño de la gota y la suave y lenta velocidad con la que se deposita el precursor sobre el sustrato. Con esta técnica se han podido obtener películas de ZnO y de SnO<sub>2</sub>.

Aunque el material ZnO exhibe excelentes propiedades ópticas, eléctricas, químicas y posee un amplio rango de aplicaciones en sensores de gas, electrodos transparentes, celdas solares, etc., en este trabajo el interés radica en su efecto piezoeléctrico [6]. Existen varios trabajos sobre la obtención de ZnO piezoeléctrico, casi todos obtenidos por sputtering [7-11]; obtener piezoelectricidad en ZnO con esta técnica lo consideramos de gran importancia por su facilidad y bajo costo.

## 2. Detalles Experimentales

Para la obtención de películas de óxido de zinc se ha utilizado acetato de zinc dehidratado [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O] como precursor y metanol como solvente. Se han depositado películas sobre sustratos de vidrio (cubre objetos LAUKA, 22x22x0.17mm ) y silicio tipo N. La temperatura del sustrato se midió con termómetro digital marca Omega, con el termopar tipo K en contacto con la parrilla de cerámica, colocado lo mas cerca posible del sustrato. La limpieza de los sustratos se realizó con solución 1:3 de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, después con ácido fluorhídrico al 10% y finalmente, con agua destilada en una cubeta de limpieza ultrasónica. En este sistema de depósito se distinguen cinco parámetros determinantes en la calidad de las películas obtenidas:



**Figura 5.** Respuesta en mV del efecto piezoeléctrico a cinco impulsos mecánicos de la película de ZnO depositada sobre silicio.

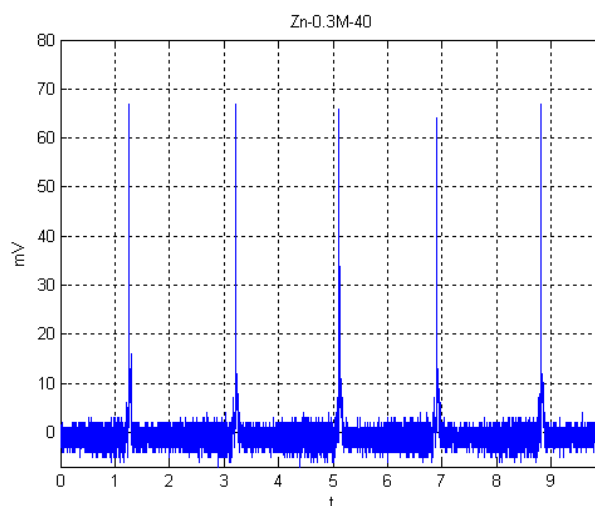
distancia de la boquilla al sustrato, temperatura del sustrato, flujo del gas portador, tiempo de depósito y concentración de la solución precursora. En la tabla 1 se presentan los rangos de operación del sistema de spray-pirólisis para la obtención de películas de óxido de zinc, en los cuales se obtienen películas de características aceptables. Las condiciones de depósito se pueden manipular para producir películas de diferente uniformidad, transparencia, espesor y resistencia.

### 3. Resultados

El depósito de las películas se realizó sobre un sustrato de silicio tipo N, orientación (100) de resistividad de 6  $\Omega$ -cm. Los depósitos obtenidos muestran anillos concéntricos de colores, lo cual indica diferentes espesores hacia las orillas, esto es debido al tubo de vidrio de sección transversal circular que se usa como aplicador, ver figuras 1 y 2.

De las películas obtenidas se puede observar que son policristalinas y se ajustan bien a una estructura hexagonal de tipo wurtzita siendo la orientación preferencial la (002). En la figura 3 se muestra el espectro de difracción de rayos X de las películas de obtenidas a diferentes concentraciones, desde 0.1M hasta 0.3M. Se observa una preferencia de la estructura policristalina por una orientación (002) conforme se incrementa la concentración de 0.1M a 0.3M.

Para la comprobación del efecto piezoeléctrico, las muestras fueron pegadas con pasta conductora, en un extremo a un bloque de metal, y el otro se deja libre. El bloque de metal se utilizó como un electrodo y un alambre pegado con pasta conductora sobre la película como el otro electrodo. La lectura de voltaje se tomó directamente de los electrodos de la muestra, con un preamplificador diferencial de instrumentación ADA400A, conectado a un osciloscopio digital TDS3032, ambos marca Tektronix, ver figura 4. Se aplica un golpe único, por medio de la caída de



**Figura 6.** Gráfica de la respuesta a impulsos mecánicos abruptos al extremo de la placa de silicio con depósito de ZnO al 0.3M de concentración y 40 segundos de depósito.

un balón sobre el extremo libre; este golpe se sincroniza con la retención de la señal eléctrica en el osciloscopio, la cual es propia de la respuesta natural amortiguada de un trampolín piezoeléctrico. Se toma la amplitud de la respuesta como indicativo de la diferencia de potencial creada. Existe la certeza de que se trata de efecto piezoeléctrico porque el silicio solo no presenta este efecto.

#### 3.1. Resultados del efecto piezoeléctrico

La concentración molar (M) y el flujo se indica en cada gráfica. La distancia del la boquilla al sustrato (1cm), aun que es pequeña comparada con el spray neumático, es importante por el efecto que tiene la campana de extracción de aire, necesaria para remover el residuo de la reacción, sobre la columna del flujo después de la boquilla, debido a la suavidad con la que se depositan los reactantes.

Las mediciones se realizaron en dos series de muestras, en una serie se mantuvo el tiempo de depósito (2:30 minutos), y se varió el flujo para diferentes concentraciones molares de la solución; en la otra serie se mantuvo el flujo y se varió el tiempo de depósito para diferentes concentraciones molares de la solución. La tabla 2 y 3 muestran las respuestas en mV, de estas dos series de muestras. En la primera serie se llevaron a cabo muestras con cuatro concentraciones diferentes: 0.1 M, 0.2M, 0.3M y 0.4 M; y de cada concentración se varió el flujo desde 55 unidades (0.3LPM) hasta 85 unidades (0.47LPM), con un intervalos de 10 unidades (0.055 LPM).

**Tabla 2.** Respuesta en milivoltios con 2:30 minutos de tiempo de depósito.

Flujo (LPM)	0.1 M	0.2 M	0.3 M	0.4 M
0.30	40	55	45	120
0.36	60	85	65	140
0.41	60	90	60	140
0.47	45	55	45	75

**Tabla 3.** Respuesta en milivoltios con 0.357 LPM de flujo de depósito.

Tiempo (s)	0.1 M	0.2 M	0.3 M	0.4 M
40	40	55	65	50
80	32	45	50	40
120	17	22	25	22
160	34	45	52	60
200		30	42	65

En la figura 5 se muestra la gráfica de V-t obtenida de la mejor respuesta a cinco impulsos aplicados en las condiciones indicadas arriba.

La otra serie de muestras se realizaron con el flujo de depósito a 65 unidades (0.357 LPM) constante. La concentración molar (M) se indica en la gráfica. La grafica muestra la respuesta en mV contra el tiempo en segundos. Se probaron muestras con concentraciones diferentes: 0.1 M, 0.2M, 0.3M y 0.4 M; y de cada concentración se varió el tiempo de depósito desde 40 hasta 200 segundos, con un intervalo de 40 segundos. En la figura 6 se muestra la gráfica de V-t obtenida de la mejor respuesta de esta serie.

#### 4. Conclusiones

El mayor voltaje (140mV), se obtuvo en un flujo de 0.36 LPM a concentración de 0.4M en 2:30 minutos de depósito. Se obtuvo respuesta en voltaje a impulsos mecánicos (piezoelectricidad), y en todas las graficas la respuesta muestra el comportamiento típico de la oscilación transitoria del trampolín después de haber sido excitado al impulso; la fuerza aplicada siempre fue la misma, cinco veces a cada muestra. En todos los casos las muestras no se sometieron a tratamiento térmico después del depósito, aún así se presenta el efecto piezoeléctrico. Esto da idea de la calidad de las películas policristalinas de ZnO obtenidas; sin embargo falta aún ajustar las condiciones para obtener mayor resistividad, además de caracterizar muestras sometidas a tratamiento térmico en presencia de oxígeno. En comparación con películas piezoeléctricas obtenidas por sputtering, las obtenidas en este trabajo presentan mucho menor sensibilidad a la deformación, sin embargo el potencial logrado es manejable y la técnica de obtención es mucho más sencilla y fácil de ajustar los parámetros para tratar de optimizar la sensibilidad.

#### Referencias

- [1]J.M. Bian, X. M. Li, L. D. Chen, Q. Yao, "Properties of undoped n-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis" Chem. Phys. Lett. 393, 256 (2004).
- [2]C. Messaoudi1, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, ZnO layers prepared by spray pyrolysis Eur. Phys. J. AP 1, 181-184
- [3]J.B. Mooney, S.B. Radding "Spray Pyrolysis Processing, Ann. Rev. Mater. Sci. 1982 12:81-101.
- [4]Youngjin Lee, Hagbong Kim1 and Yongrae Roh2, Deposition of ZnO Thin Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001) 2423-2428.
- [5]Severino Muñoz-Aguirre, Takamichi Nakamoto and Toyosaka Moriizumi, "Study of Deposition of Gas Sensing Films on Quartz Crystal Microbalance Using an Ultrasonic Atomizer", Physical Electronics Department, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.
- [6]Jacob Fraden, Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications, Ed AP Springer, 3a Edition, 2003.
- [7]Raegan Lynn Johnson, "Characterization of piezoelectric ZnO thin films and the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers", A thesis submitted to the graduate faculty in partial full filment of the requirements for the degree of MASTER OF SCIENCE, Major: Electrical Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa, 2005, pag 6-7.
- [8]Van de Pol, F C M Thin Film ZnO Properties and Applications, American Ceramic Society Bulletin. Vol. 69, no. 12, pp. 1959-1965. 1990
- [9]Preparation of piezoelectric ZnO films by target facing type of sputtering method Hashimoto, K.-Y. Ogawa, S. Nonoguchi, A. Omori, T. Yamaguchi, M. Dept. of Electron. & Mech. Eng., Chiba Univ.; Ultrasonics Symposium, 1998. Proceedings., 1998 IEEE.
- [10] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, and G. J. Burger, "Preferred orientation and piezoelectricity in sputtered ZnO films" Journal of Applied Physics -- June 15, 1998 -- Volume 83, Issue 12, pp. 7844-7854
- [11] Takashi Yamamoto, Tadashi Shiosaki, and Akira Kawabata, Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering, Journal of Applied Physics, June 1980, Volume 51, Issue 6, pp. 3113-3120.