

Variación de parámetros de crecimiento en la deposición de films de ZnO por nebulización pirolítica sol-gel

Luis Morinigo^{1,2}, Diego Richard¹, Pablo Vaveliuk² y Matías R Tejerina¹

¹Centro de Tecnología y Recursos Minerales y Cerámica CONICET-CIC-UNLP, Cno. Centenario y 506, Gonnet, Bs As.

²Centro de Investigaciones Ópticas CONICET- CIC-UNLP, Cno. Centenario y 506, Gonnet, Bs As.

luismorinigo@cetmic.unlp.edu.ar

INTRODUCCION

Las películas de óxido de zinc (ZnO) son materiales muy prometedores como óxidos conductores transparentes debido a su excelente estabilidad química y térmica, amplia energía de banda prohibida directa ($E_g = 3,3$ eV) y alta disponibilidad [Theerthagiri, 2019]. Entre las técnicas capaces de producir estas películas podemos mencionar: deposición de capas atómicas, deposición de vapor químico, deposición de láser pulsado y técnicas basadas en sol-gel. Estos últimos están siendo explorados continuamente porque pueden ser operados bajo presión atmosférica y sin atmósfera controlada ni equipos costosos [Suarez, 2019]. En las últimas décadas se realizaron diversas investigaciones para optimizar el proceso de nebulización pirolítica para la fabricación de películas de ZnO [Hafdallah, 2017]. Este método consiste en generar gotas de una solución que contiene el catión Ni^{+2} y depositarlas sobre un sustrato calentado [Apaolaza, 2020]. El proceso es rentable, respetuoso con el medio ambiente, fácilmente escalable y capaz de generar materiales semiconductores [Hafdallah, 2017; N. Lehraki, 2012]. Las características obtenidas para las películas de ZnO rociadas y nebulizadas dependen en gran medida de múltiples variables de crecimiento, tales como la distancia de aplicación, la presión del gas portador y la composición del solvente [Saha, 2020]. La optimización de estos parámetros de acuerdo con las características deseadas de las películas es un paso relevante del proceso de fabricación, y el análisis de estas condiciones generalmente se reporta en términos de algunos de ellos por separado, en lugar de forma integral. En distintos estudios se determinó que diferentes solventes (MeOH, EtOH y 2-ME) generan diferentes características de la película [Ramos, 2008]. Hasta donde sabemos, aún no se ha analizado el efecto de la composición del solvente (relación agua desionizada/etanol), la distancia de aplicación y la presión del gas portador sobre las propiedades de la película producida por la nebulización pirolítica.

En este trabajo, nos dedicamos a un análisis global de las características de la película de ZnO en términos de la variación de los parámetros de fabricación de la nebulización pirolítica, a saber, la distancia de aplicación, la presión del gas portador (aire comprimido en este caso) y la composición del solvente. Para este propósito, se muestra y discute una caracterización usando imágenes macroscópicas de las películas, difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de transmitancia UV-VIS-NIR. Los resultados presentados en este artículo pueden ser útiles para mejorar las condiciones de crecimiento de películas de ZnO con diversas aplicaciones, como células solares, sensores de gas y filtros ópticos, entre otras.

DETALLES EXPERIMENTALES

Los films fueron fabricados con el Sistema esquematizado en la Figura 1. El mismo consiste en un nebulizador comercial "D" con capacidad de 10ml conectado a una línea de aire comprimido, las gotas de la solución nebulizada son transportadas al sustrato a través de un tubo de polipropileno "E". La platina calefactora "G" se encuentra dentro de una cabina de acrílico transparente y el sistema está instalado dentro de una campana extractora de gases. Se usaron como sustratos portaobjetos de 2x7x0.1cm. Antes de cada proceso de crecimiento, los sustratos se lavan con una solución de detergente, agua desionizada, etanol y acetona, después de este lavado se secan con aire comprimido. Luego el sustrato se coloca en la platina calefactora hasta alcanzar la temperatura de crecimiento seleccionada. La solución de partida se genera a partir de la disolución de acetato de zinc dihidratado en etanol y agua desionizada en una concentración de 0.1M, y se agregó una pequeña cantidad de ácido acético (5 gotas) para mejorar la solubilidad de la solución.

Para el crecimiento se hicieron las siguientes variaciones

de parámetros: Para la serie I, la distancia de aplicación, marcada como "F" en la Fig. 1, varía de 2 cm a 8 cm; para la serie II, se varió la presión de 5 psi a 15 psi; para la serie III la proporción entre etanol y agua desionizada se varió de 0% a 25%. Para todos los films se utilizaron 5 ml de solución de partida y 375°C de temperatura. En la tabla I, se especifican las condiciones utilizadas para cada serie. En esta, el tiempo de duración de fabricación de los films a las condiciones correspondientes están especificadas como tiempo de crecimiento y la presión de aire fue medida con un manómetro "C" con la válvula "B" cerrada (Fig. 1).

La estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos X (XRD, difractor Bruker D2 Phaser instrument) y las propiedades ópticas de los films fueron estudiadas mediante transmitancia en el espectro electromagnético UV-VIS-NIR (espectrómetro Agilent 8453 HP) en la región central de las muestras.

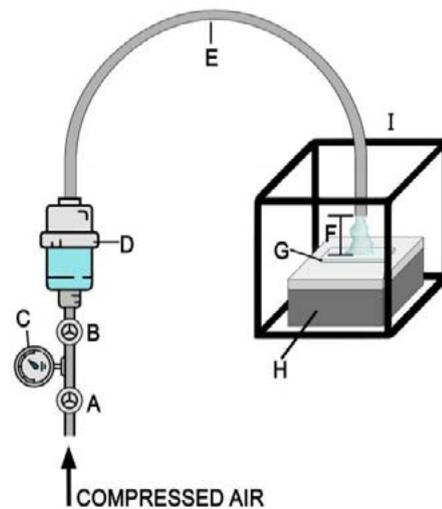


Figura 1. Esquema del Sistema utilizado para el crecimiento de los films, se compone de las siguientes partes: (A) Perilla reguladora de presión. (B) Válvula de aire comprimido. (C) Manómetro. (D) Pipeta nebulizadora. (E) Tubo de polipropileno. (F) Distancia

Serie	Distancia (cm)	Presion (PSI)	Composición del solvente (H ₂ O/C ₂ H ₆ O%)	Tiempo de crecimiento (min)
Serie I	2, 3.5, 5, 6.5, 8	5	25	40
Serie II	3.5	5, 10, 15	25	40, 10, 7
Serie III	3.5	10	0, 6, 12, 18, 25	5, 7, 10, 10, 10

Tabla I. Parámetros usados en el proceso de crecimiento de los films.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A- SERIE I: EFECTO DE LA DISTANCIA DE APLICACIÓN

La caracterización de las películas fabricadas a diferentes distancias de aplicación se resume en la Figura 2. A partir de imágenes macroscópicas de las muestras (Fig. 2a), se puede observar que cuando esta distancia disminuye de 8 a 3,5 cm, la película cubre un área más amplia, y la cantidad de franjas de interferencia aumenta, pasando de una región de color blanco apenas perceptible de aproximadamente 2 cm² a una región formada por cinco franjas de diferentes colores que cubren unos 4x2 cm².

Los patrones medidos por XRD se presentan en la Fig. 2(b). Suponiendo una estructura hexagonal típica de wurtzita para el ZnO, se esperan tres picos principales en el rango 2θ de 30 a 40°: pico 001 a 31,75°, pico 002 a 34,35° y pico 101 a 36,25° [Znaidi, 2010]. En los patrones medidos sólo se observó el pico 002 para muestras de 2, 3,5 y 5 cm, y su intensidad disminuye a medida que aumenta la distancia de aplicación.

Los espectros de transmitancia para esta serie se muestran en la Figura 2(d) y se pueden dividir en tres regiones espectrales: región UV, por debajo de 400 nm, región VIS entre 400 y 780 nm, y región NIR, por encima de 780 nm. En cada región se observó un comportamiento diferente de la transmitancia en función de la distancia de aplicación. En la región UV, a mayores distancias de aplicación se generan películas con mayor transmitancia. Para la región VIS (absorción moderada), no se observó una correlación clara con la distancia de aplicación. Para la región NIR, todos los valores de transmitancia se mantienen entre 70 y 90 % y no se observa una diferencia considerable en sus valores medios de transmitancia. Sin embargo, se pueden identificar diferentes ondulaciones por encima de λ=500 nm y, a partir de ellas, se puede determinar el espesor utilizando los espectros experimentales, que se compararon con simulaciones de T(λ) obtenidas mediante la expresión que sigue [Dorranian, 2012]:

$$T(\lambda, s, n, t) = A / (B - C \cos(\varphi) + D) \quad (1)$$

donde $A = 16ns^2$, $B = (n+1)^3(n+s^2)$, $C = 2(n^2-1)(n^2-s^2)$, $D = (n-1)^3(n-s^2)$, $\varphi = 4\pi nd/\lambda$, y los parámetros se definen como: λ es la longitud de onda, s es el índice de refracción del sustrato (supuesto constante e igual a 1,45), n es el índice de refracción de la película (supuesto constante e igual a 1,8 [Apoalaza, 2020]) y d es el espesor de la película.

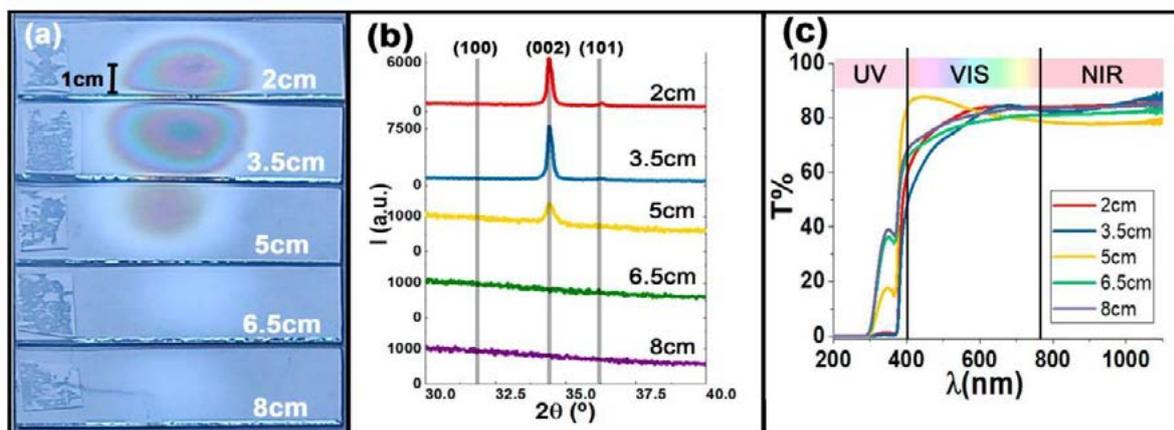


Figura 2. (a) Imágenes macroscópicas de films fabricados a diferentes distancias de aplicación (b) Patrones de difracción DRX y (c) Espectros de Transmitancia.

Así, los espesores para la Serie actual fueron los siguientes: 340(10) nm para ambas películas correspondientes a 2 y 3,5 cm de distancia de aplicación, 140(10) nm para la película correspondiente a una distancia de 5 cm y un valor menor indeterminado de 100 nm para los correspondientes a 6,5 y 8 cm.

C- SERIE II: EFECTO DE LA PRESIÓN DE AIRE DE ARRASTRE

A partir de las imágenes macroscópicas que se muestran en la Figura 3(a), se pueden observar dos aspectos principales cuando se aumentó la presión del aire de arrastre, primero una reducción del número de franjas de interferencia y en segundo lugar una expansión del área de material depositado. Teniendo en cuenta los patrones XRD (Fig. 3(b)) observamos que en el crecimiento de la película a una presión de aire de 5 psi, el pico de 002 se incrementa considerablemente en comparación con las películas fabricadas a 10 y 15 psi. Este cambio en el patrón XRD indica un menor grado de orientación preferencial al aumentar la presión del aire.

En los espectros de transmisión de esta Serie (Fig. 3(c)) dentro del rango espectral UV y VIS, la transmitancia aumenta a medida que aumenta la presión; este hecho es consistente con una disminución en el espesor de la película. Para el rango NIR, el valor medio de transmitancia se observó sin cambios significativos para las muestras; teniendo una transmitancia alrededor del 80%. Los espesores estimados son: 490(10), 260(10) y 220(10) nm para las películas correspondientes a 5, 10 y 15 psi, respectivamente.

Los resultados obtenidos para esta serie indican una fuerte relación entre la presión del aire de arrastre y el espesor. A medida que aumenta la presión aplicada, se generan películas significativamente más delgadas y se produce un área de cobertura más grande.

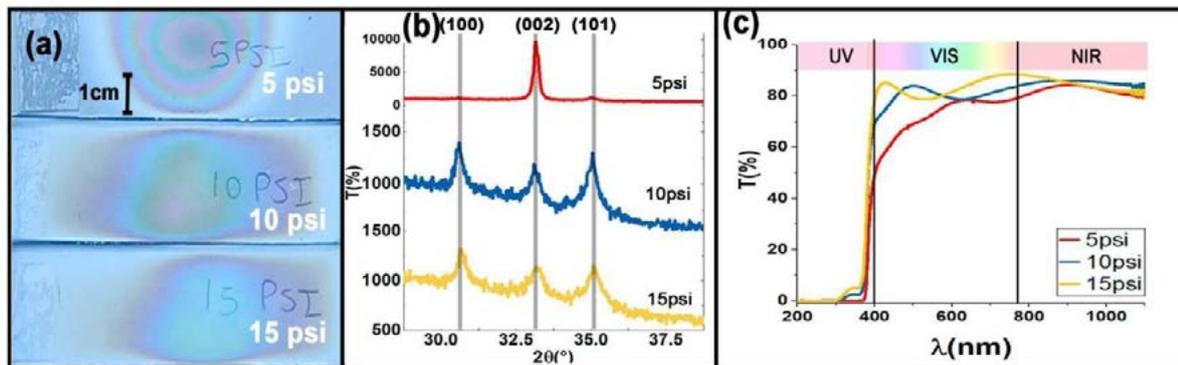


Figura 3. (a) Imágenes macroscópicas de films fabricados a diferentes presiones de aire (b) Patrones de difracción de rayos X (DRX) (c) Espectros de Transmitancia UV-Vis-NIR.

D - SERIES III: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN

En las imágenes macroscópicas de las películas fabricadas con los porcentajes de agua desionizada/etanol analizados (Figura 4(a)), se puede observar que el número de franjas de interferencia aumenta a medida que aumenta la proporción de agua. Esta observación está de acuerdo con un incremento en el espesor al aumentar el contenido de agua. También a partir de estas imágenes, se puede observar que el área de cobertura de las películas aumenta considerablemente a medida que aumenta el porcentaje de agua. Esto se puede atribuir al mayor calor latente del agua en comparación con el etanol (2260·103 J/kg frente a 846·103 J/kg), lo que permite que las gotas generadas por nebulización cubran un área más grande antes de evaporarse.

Los patrones XRD de las diferentes muestras (Figura 4(b)) no revelaron significativamente una orientación cristalográfica diferente entre las muestras de esta serie. La mayoría mostró picos 100, 002 y 101 de altura similar, lo que indica un bajo grado de orientación preferencial. Los espectros de transmitancia de esta Serie (Figura 4(c)) muestran que en las regiones espectrales UV y VIS, la transmitancia de las películas disminuye a medida que aumenta el contenido de agua de la solución de partida. Esto es consistente con un aumento en el espesor y con una morfología más porosa.

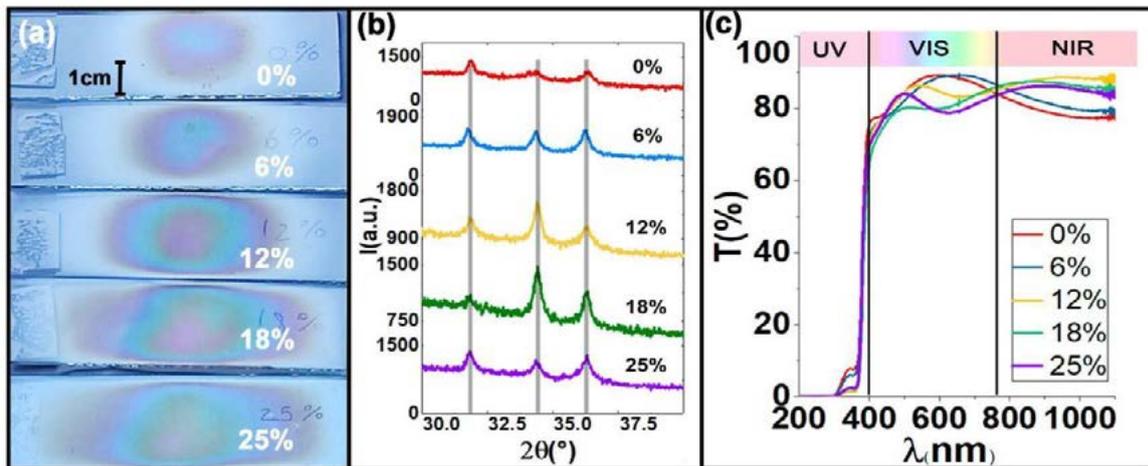


Figura 4. (a) Imágenes macroscópicas de films fabricados con diferentes composiciones de solventes (b) Patrones de difracción DRX y (c) Espectros de transmitancia UV-Vis-NIR.

Los espesores estimados son 160(10), 160(10), 280(10), 280(10) y 280(10) nm para las películas correspondientes al 0, 6, 12, 18 y 25 % de contenido de agua del solvente, respectivamente. El espesor aumenta a medida que aumenta el porcentaje de agua de la solución de partida. Por un lado, esto se puede producir por una mayor solubilidad del acetato de zinc en agua (43 g/100 mL), en comparación con su solubilidad en etanol (3,3 g/100 mL), y este hecho genera una nebulización más eficiente y, en consecuencia, una mayor cantidad de material depositado sobre el sustrato. Por otro lado, el tiempo de duración del proceso de crecimiento se incrementa de 5 a 10 min a medida que aumenta el porcentaje de agua de la solución, y mayores tiempos de duración también favorecen un aumento del crecimiento de la película.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se produjeron películas de ZnO con alta repetibilidad y utilizando solo 5 ml de solución con una molaridad de 0.1. Se analizó en detalle la dependencia de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas con los siguientes parámetros experimentales: distancia de aplicación, presión del aire de arrastre y composición del solvente. A partir de las técnicas de caracterización se determinó una relación entre la distancia de aplicación y la cantidad de material depositado. También, se encontró que el aumento de la presión aplicada genera películas más delgadas, con diferente orientación cristalográfica y mayores superficies de cobertura. Asimismo se observó que el incremento en el contenido de agua desionizada de la solución mejoró la disolución de la sal de partida pero aumentó su opacidad. Finalmente, la inspección macroscópica de las películas permitió determinar cualitativamente el espesor de los films, lo que fue corroborado con las otras

técnicas más complejas. Como conclusión final, en este trabajo se describió cómo variar y combinar los parámetros críticos de crecimiento para lograr películas de ZnO optimizadas de acuerdo con las características deseadas para aplicaciones tecnológicas.

REFERENCIAS

- [1] J. Theerthagiri *et al.*, "A review on ZnO nanostructured materials: Energy, environmental and biological applications," *Nanotechnology*, vol. 30, no. 39. Institute of Physics Publishing, Jul. 11, 2019. doi: 10.1088/1361-6528/ab268a.
- [2] G. Suarez, F. C. Alvira, R. Parra, and M. R. Tejerina, "Characterization of thin coatings based on ZnO for photonic applications," *Optoelectronics And Advanced Materials – Rapid Communications*, vol. 13, no. 9-10, pp.535-538, September-October 2019. <https://oam-rc.inoe.ro/articles?q=Suarez>.
- [5] A. Hafdallah, "Effect of the Nozzle-Substrate Distance on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique," *American Journal of Nano Research and Applications*, vol. 5, no. 6, p. 87, 2017, doi: 10.11648/j.nano.20170506.12.
- [6] A. Apaolaza, D. Richard, and M. R. Tejerina, "Experimental and ab initio study of the structural and optical properties of ZnO coatings: Performance of the DFT+U approach," *Processing and Application of Ceramics*, vol. 14, no. 4, pp. 362–371, 2020, doi: 10.2298/PAC2004362A.
- [7] N. Lehraki, M. S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, and M. Poulain, "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties," *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 5, pp. 1283–1287, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.cap.2012.03.012.
- [8] J. K. Saha, R. N. Bukke, N. N. Mude, and J. Jang, "Significant improvement of spray pyrolyzed ZnO thin film by precursor optimization for high mobility thin film transistors," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-65938-6.
- [10] C. Ramos, J. Alarcón, M. Quintana, J. Rodríguez and W. Estrada, "FORMATION AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANOCOLUMNS IN AQUEOUS SOLUTION" *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 48 no. 4, pp. 282-90, 2008. <http://revistas.sqperu.org.pe/index.php/revistasqperu/issue/archive>.
- [11] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review," in *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, Oct. 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 18–30. doi: 10.1016/j.mseb.2010.07.001.
- [12] D. Dorrnian, L. Dejam, and G. Mosayebian, "Optical characterization of Cu 3 N thin film with Swanepoel method," 2012.[Online].Available: <http://www.jtaphys.com/content/6/1/13>.