

Fabricación y caracterización de recubrimientos delgados de componentes binarios de óxidos Sn-Zn-O

Alex Jiménez ^a, José Solís ^{a,b} jsolis@ipen.gob.pe

^a Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima, Perú

^b Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Lima, Perú

Resumen

Se fabricaron recubrimientos delgados de óxidos mixtos de ZnO y SnO₂ por la técnica de rociado pirólítico, se utilizó como precursor mezclas de diferentes proporciones estequiométricas de soluciones acuosas de acetato de cinc y cloruro de estaño. Se evaluó la influencia de los parámetros de fabricación; tales como, la concentración del precursor, naturaleza del solvente, naturaleza del gas portador, presión de rociado, temperatura de sustrato y tratamiento térmico en las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos. Los recubrimientos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones, difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. La hidrofobicidad de los recubrimientos aumenta con el contenido de Sn en el material.

Abstract

Thin films of ZnO and SnO₂ mixed oxides have been obtained by spray pyrolysis technique, an aqueous solution of zinc acetate and tin chloride with different proportions was used as the precursor solution. The influence of the physical and chemical properties of the films, fabrication parameters, like precursor concentration, solvent, gas carrier and pressure, substrate temperature and heat treatment, was studied. The thin films were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray fluorescence. The films' hydrophobicity increases with the amount of Sn in the material.

1 Introducción

El óxido de cinc es un semiconductor tipo n, y recientes estudios han reportado el uso de este material como un emisor de luz de onda corta, sensor de gas y como conductor transparente. El ZnO tiene una banda prohibida ancha lo cual posibilita su uso en optoelectrónica y su desarrollo como láser. Posee además una buena transparencia en la región visible por la cual se desarrolla una electrónica transparente, optoelectrónica ultravioleta (UV) y sensores integrados, todo esto de un mismo material. Otra de las aplicaciones que se pueden encontrar es como componente en catálisis para la oxidación de compuestos orgánicos y como sensores de gas [1,2].

El óxido de estaño también es un semiconductor de tipo n, posee propiedades interesantes tales como una alta conductividad eléctrica, una alta transparencia en la región visible y una alta reflectancia en la región infrarroja. Es

particularmente estable a altas temperaturas, a temperatura ambiente tiene una excelente resistencia a los ácidos y bases fuertes, posee buenas propiedades mecánicas al igual que una buena adhesión a muchos sustratos. Debido a estas propiedades se encuentran en dispositivos optoelectrónicos, pantallas de cristal líquido, sensores de gases, y como componente en celdas solares [3,4].

Se han estudiado mezclas de óxidos como los sistemas ZnInO, SnInO, ZnGaO, y GaInO, con buenos resultados [5]. El óxido de cinc y el óxido de estaño tienen propiedades similares, lo cual sugiere que una mezcla de ambos óxidos puede producir un compuesto con mejores o nuevas propiedades [6].

Existen varias técnicas para producir nanopartículas y recubrimientos delgados, como rociado pirólítico, deposición de vapor químico (CVD), sputtering, ablación láser, deposición de arco catódico, sol gel [7], etc. En el presente trabajo se ha logrado la síntesis del sistema Zn-Sn-O, las cuales presentan interesantes propiedades.

2 Experimental

La técnica de rociado pirólítico es sencilla, económica y versátil, se basa en rociar gotas muy pequeñas de una solución que contiene al material con el cual se desea formar la película, sobre un sustrato que está a una determinada temperatura constante (horno). Las gotas se crean utilizando un nebulizador, y para que las gotas lleguen al sustrato, se utiliza una tobera y un gas portador. Un esquema de un equipo utilizado se muestra en la Figura 1.

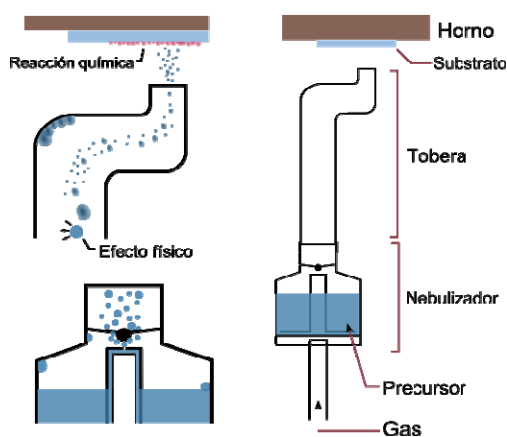


Figura 1. Esquema del equipo de rociado pirólítico.

La solución precursora utilizada es una mezcla de soluciones acuosas de acetato de cinc y cloruro de estaño en diferentes proporciones estequiométricas.

2.1 Estabilidad de las soluciones precursoras

El estudio de la estabilidad de las soluciones se llevó a cabo preparando por duplicado un set de muestras que contenían 20 % at. de estaño, con diferentes grados de acidez usando desde 2 a 20% de ácido nítrico al 75 %. El primer set se mantuvo a temperatura ambiente, mientras que el segundo se mantuvo a 4 °C. Se observó el comportamiento de las soluciones en función del tiempo, tomando nota del tiempo en que presentaba la formación de precipitados blanquecinos.

Para soluciones con 80% de cinc, las soluciones con 2% de ácido nítrico precipitan instantáneamente, las soluciones con 10% de ácido nítrico precipitan luego de 8 días y soluciones con un 20% de ácido nítrico precipitan al cabo de 24 días. La disminución de la temperatura de almacenamiento

prolonga el tiempo en el cual la solución precipita. Llegándose a encontrar que para soluciones con 10% de ácido nítrico mantenidas a 4° C el tiempo de precipitación es de 3 meses.

Se determinó que las condiciones en las cuales se puede preservar las soluciones precursoras, deben encontrarse en condiciones altamente ácidas (20% de ácido nítrico al 75%) y de preferencia refrigeradas. En condiciones menos ácidas, las soluciones tienden a formar precipitados blanquecinos, que se debe a la formación de un nuevo compuesto de la forma $Zn(OH)_x-Sn(OH)_y$, al parecer un aumento en la concentración de iones NO_3^- estabiliza los iones Zn^{2+} y Sn^{4+} evitando la formación de sus respectivas bases.

2.2 Preparación de películas delgadas

Las soluciones precursoras ácidas contienen un % atómico de Sn de 0 a 100% en intervalos de 10%. Se roció un volumen de 10 mL de cada solución sobre un sustrato de vidrio que se encontraba a 400 °C. La presión de rociado fue de 25 PSI y el gas portador fue aire. Parte de las películas fueron tratadas térmicamente a 500 °C en aire, para luego ser caracterizadas.

Para determinar el efecto que tiene la concentración de la solución precursora se preparó soluciones que contenían mezclas con diferentes concentraciones de estaño desde 0.03 M hasta 0.25 M. Para determinar como influye el solvente en las propiedades finales de las películas se preparó soluciones precursoras usando etanol como co-solvente. También se estudió el efecto de la presión de rociado, obteniendo películas a presiones de 20 PSI a 40 PSI. Finalmente se estudió el efecto del gas portador y la atmósfera del tratamiento térmico, en ambos casos se utilizó aire y argón.

3 Resultados y Discusión

Para determinar la composición química final del recubrimiento, se realizó un análisis por fluorescencia de rayos X, si bien la determinación cuantitativa individual de cinc y estaño en superficies tan delgada como en las muestras preparadas no presentan

resultados sólidos, nos fue posible determinar la relación de cinc y estaño en las muestras.

En la Figura 2 se puede observar que la relación de cinc y estaño se mantiene en las películas, lo cual es un dato interesante ya que en estudios anteriores realizados a películas delgadas producidos por la técnica de rociado pirólitico, afirman que durante el rociado se pierde cantidades relativamente grandes de cinc.

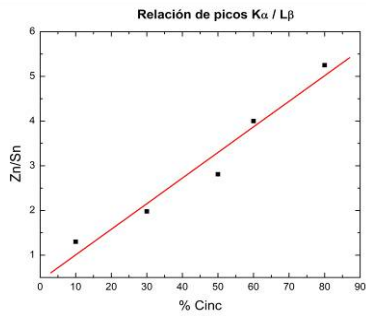


Figura 2. Relación de los picos correspondientes al Zn y Sn de FRX en función de la concentración de Cinc en la solución precursora.

Se determinó los efectos de la naturaleza del solvente y la temperatura de sustrato en la morfología de los recubrimientos. La Figura 3 muestra imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de películas obtenidas a diferentes condiciones.

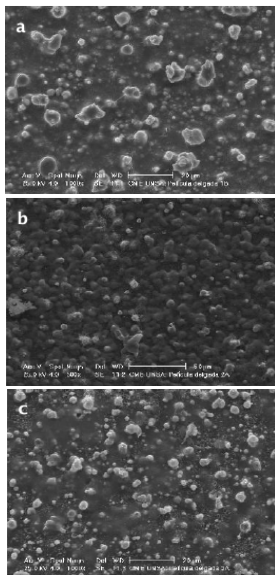


Figura 3. Micrografías SEM de recubrimientos con Zn:Sn = 4:1 usando: (a) una solución acuosa y una temperatura del sustrato de 300 °C, (b) una solución alcohólica al 50%, y (c) una solución acuosa y una temperatura del sustrato de 400 °C.

Se puede observar que el uso de solventes que poseen una mayor presión de vapor produce partículas mucho más compactas y por ende superficies menos rugosas. También es posible observar que se puede obtener un menor tamaño de partícula y una mejor distribución de tamaño al aumentar la temperatura del sustrato.

La Figura 4 muestra el cambio en la morfología de los recubrimientos a medida que se varía las proporciones de Zn-Sn.

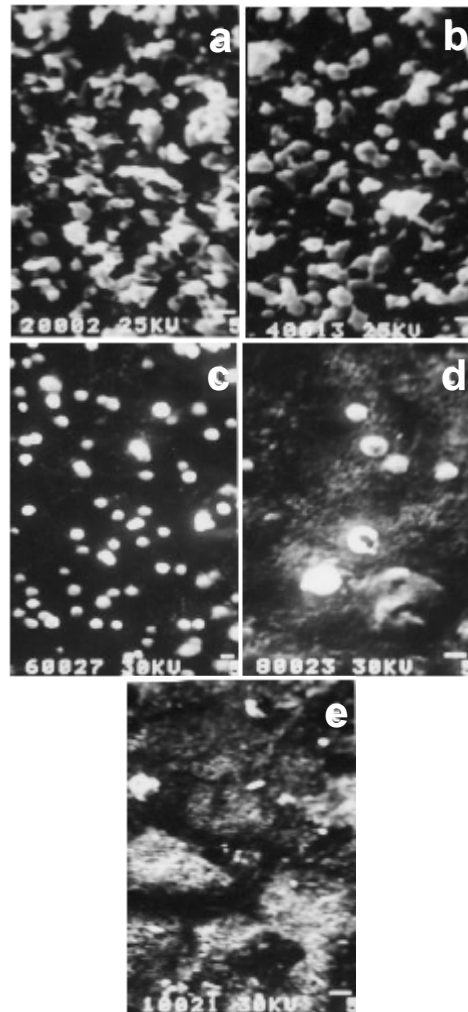


Figura 4. Micrografías SEM de recubrimientos obtenidas con soluciones precursoras con: (a) 20 % Zn y 80 % Sn, (b) 40 % Zn y 60 % Sn, (c) 60 % Zn y 40 % Sn, (d) 80 % Zn y 20 % Sn y (e) 100 % Zn.

Se observa un cambio en la morfología de los recubrimientos pasando de partículas irregulares y sin forma en recubrimientos que contienen 20% de Zn y 80% de Sn, a

partículas esféricas con tamaño regular de aproximadamente 5 μm para recubrimientos con 60% de Zn y 40% de Sn. Finalmente, se obtienen partículas de gran volumen para recubrimientos con un alto contenido de Zn, mayor al 80%. La diversidad de morfologías que se pueden obtener cambiando únicamente las proporciones cinc-estaño además de las otras modificaciones que se puede efectuar realizando un control en la temperatura del sustrato y en la naturaleza del solvente, hacen posible una amplia gama de aplicaciones para estos materiales.

Mediante las técnicas de difracción de rayos X y difracción de electrones se analizó las fases cristalinas presentes en los recubrimientos obtenidos. En la Figura 5 se presentan los difractogramas de rayos X de recubrimientos que contienen diferentes proporciones de Zn y Sn, donde se indican los planos cristalinos del ZnO, el SnO₂ y el Zn₂SnO₄, en rojo, magenta y verde, respectivamente.

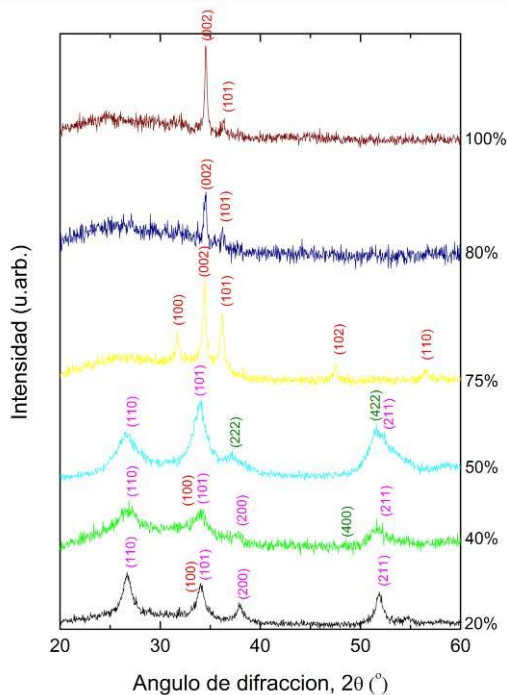


Figura 5. Difractogramas de rayos X de los recubrimientos obtenidas con soluciones precursoras con diferente contenido de Zn indicado en la figura.

Se observa que para concentraciones bajas de cinc (por ende altas en estaño) se producen fases de óxido de estaño este comportamiento se mantiene hasta en las películas que contienen 50% de estaño, cabe resaltar que en

estas últimas la presencia de la fase de óxido e cinc es prácticamente imperceptible, solo llegándose a notar una fase de estannato de cinc. Usando la ecuación de Scherrer se determinó que el tamaño de grano del óxido de estaño es aproximadamente 20 nm.

A medida que aumenta la concentración de cinc se produce únicamente la fase cristalina del óxido cinc, y a medida que aumenta la concentración de cinc en el recubrimiento solamente se observan los planos (002) y (101).

Se pudo determinar que un tratamiento térmico a 500 °C en ambiente inerte o en aire, la naturaleza del solvente, la presión de rociado o la concentración de la solución precursora no afectan las fases cristalinas producidas. En la figura 7 se puede ver una serie de difractogramas de recubrimientos que contienen 75% de cinc, producidos a diferentes condiciones de fabricación. Se observa que no se percibe un cambio apreciable en las fases cristalinas formadas, el mismo comportamiento se observo para películas producidas con 50% de cinc.

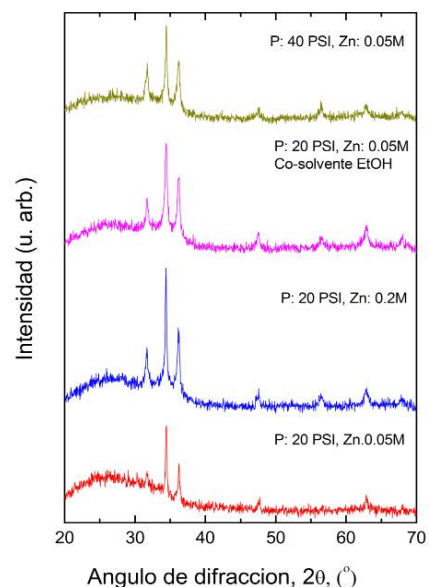


Figura 6. Difractogramas de rayos X de los recubrimientos obtenidas con soluciones precursoras con 75 % de Zn a diferentes condiciones de fabricación indicado en la figura.

Se llegó a encontrar que los recubrimientos que contenían un porcentaje de cinc entre 50% y 75% mostraban cierto carácter hidrofóbico, el cual disminuye al aumentar la

cantidad de cinc, los ángulos de contacto fueron 78.98°, 100.64° y 149.09° para las películas con 75%, 66% y 50% de contenido de cinc respectivamente. La Figura 7 muestra imágenes de gotas de agua suspendidas sobre las películas delgadas. La hidrofobicidad es una propiedad que se encuentra en otros materiales y tiene una aplicabilidad en superficies autolimpiantes y superficies que no son afectadas por la humedad (superficies que no se empañan), la ventaja que tendría el óxido Zn-Sn-O sobre estos materiales es su transparencia y buena resistencia a las condiciones ambientales.

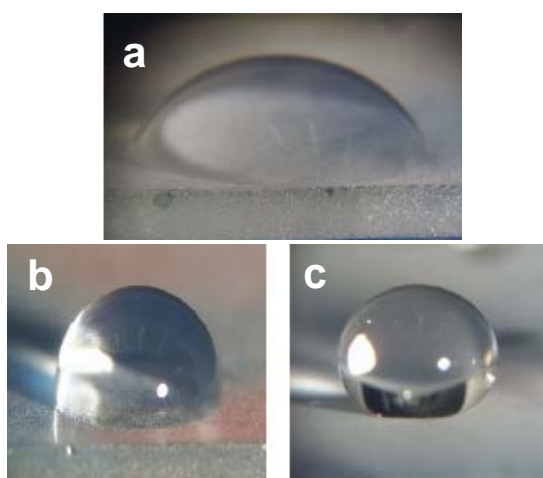


Figura 7. Fotografía de una gota de agua sobre películas con contenido de cinc de a) 75%, b) 66% y c) 50%.

4 Conclusiones

Se logró preparar películas con diferentes concentraciones estequiométricas de cinc y estaño. Se determinó que la temperatura de substrato, naturaleza del solvente, concentración de la solución precursora al igual que las proporciones de cinc y estaño afectan directamente en la morfología final de las películas. De igual manera, se determinaron las fases producidas a diferentes proporciones de cinc y estaño, las cuales eran muy estables a las condiciones de deposición y tratamientos pos-deposición. Además se estudió el carácter hidrofóbico de algunas películas y se determinó las condiciones óptimas de las soluciones precursoras. Para concluir se logró relacionar los parámetros de deposición con las propiedades finales de las películas delgadas, sean estas propiedades físicas o químicas.

5 Agradecimientos

Al laboratorio de Difracción de Rayos X de la UNMSM y en especial al profesor Jim, a los Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido de la Universidad San Agustín de Arequipa y de la UNI en especial al Lic. Clemente Luyo, al Msc. Alcides López por su apoyo con las micrográficas de electrones, a la Ing. Paula Olivera del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos del IPEN, y al equipo técnico del IPEN; entre ellos, al Ing. Mario Mendoza.

6 Referencias

- [1] Pearton SJ, Norton DP, Ip K. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Material Science*. 2005; 50: 293–340.
- [2] Krunks M, Mellikov E. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*. 1995; 270: 33–36.
- [3] Göpel W, Schierbaum KD. SnO₂ sensors: current status and future prospects. *Sens. Actuators B*. 1995; 26–27: 1–12.
- [4] Epifani M, Francioso L, Siciliano P, Helwig A. SnO₂ thin films from metalorganic precursors: Synthesis, characterization, microelectronic processing and gas-sensing properties. *Sensors and Actuators B*. 2007; 124: 217–226.
- [5] De Lacy Costello BPJ, Ewen RJ. Highly Sensitive mixed oxide sensors for detection of ethanol. *Sensors and Actuators B*. 2002; 87: 207–210.
- [6] Bandara J, Tennakone K. Composite Tin and Zinc oxide nanocrystalline particles for enhanced charge separation in sensitized degradation of dyes. *Chemosphere*. 2002; 49: 439–445.
- [7] Muromachi T, Tsujino T, Kamitani K, Maeda K. Application of functional coatings by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Sci Techn*. 2006; 40: 267–272.