

Estudio de la morfología de la película delgada de óxido de zinc obtenida por spray-gel. Reporte Preliminar

Robert Paria¹, José Solís^{1,2,*}

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San Borja, Lima, Perú.

² Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.

Resumen

Se obtuvo una solución precursora del ZnO por el método sol-gel, después del envejecimiento de la misma se pulverizó este precursor sobre un sustrato para producir un recubrimiento delgado de ZnO; esta técnica se conoce como spray-gel. Se analizó la morfología de las películas delgadas con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Abstract

We produced a precursor solution of ZnO by the sol-gel method, then it was sprayed onto a substrate to produce a ZnO thin film, this technique is known as spray-gel. The morphology of those films was examined with a scanning electron microscope (SEM).

1. Introducción

El ZnO tiene gran interés en ciencia de los materiales debido a que tiene propiedades interesantes. Las múltiples aplicaciones del ZnO hace que sea un material tecnológicamente importante; por ejemplo es usado como material fosforescente, en varistores, en dispositivos de ondas acústicas superficiales, en sensores de gas, como conductor transparente, como absorbente del UV en cremas bronceadoras y recientemente como una alternativa al TiO₂ en las celdas solares sensibilizadas con colorante [1-5].

La medición y el control de los gases que emanan o se utilizan en muchas actividades industriales y domésticas son muy importantes para el control ambiental. Esto puede realizarse con un sensor de gas debido a que su conductancia varía si la composición del medio que rodea al sensor cambia. Estos sensores son fáciles de usar, de tamaño reducido, de bajo costo, y tienen compatibilidad microelectrónica. La conductividad del óxido de zinc (ZnO) que es un semiconductor tipo n es controlada por los defectos superficiales. Los estados electrónicos localizados en la superficie del óxido pueden ser causados por defectos intrínsecos o por la adsorción de átomos o moléculas del entorno, tales como el oxígeno quimiadsorbido que tiene un rol importante en la detección de gases.

Una variedad de técnicas han sido usadas para la fabricación de películas delgadas de ZnO, tales como "sputtering" [6], rociado pirolítico [7], ablación laser [8], y sol-gel [9]. Las propiedades del ZnO dependen mucho del método y los parámetros de fabricación.

Recientemente se ha combinado las técnicas de rociado pirolítico y sol-gel, dando como resultado una técnica conocida como spray-gel que logra obtener películas delgadas muy porosas [10]. Los materiales porosos son candidatos ideales para ser usados en la construcción de los sensores de gas.

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos delgados de ZnO por el método de spray-gel, y se estudiaron el efecto del envejecimiento de la solución precursora y los parámetros de fabricación en la morfología del recubrimiento delgado.

2. Parte Experimental

Para la obtención de la solución precursora del ZnO se usó el procedimiento que se reporta en la Ref. [11]. La solución precursora se produjo agregando 50 ml de 0.04M de NaOH (EKA) a 450 ml de 0.004M de Zn(CH₃OO)₂ · 2H₂O (Fermont), en ambas soluciones se usó como solvente el isopropanol (Fisher Scientific). Para tener una solución uniforme, esta se agitó constantemente con un agitador magnético (SPIN MASTER) y la solución final se colocó en un baño María por 50 min a T=80°C. La solución obtenida se procedió a pulverizarla usando el equipo de rociado pirolítico sobre un sustrato a diferentes temperaturas y a la misma presión y flujo de aire. Luego las muestras se sometieron a un tratamiento térmico por una hora a 450°C usando un horno NEYTECH 185P.

* Correspondencia autor: jsolis@ipen.gob.pe

Tabla 1: Condiciones a las cuales fueron obtenidos los recubrimientos delgados de ZnO.

Muestra	Presión (PSI)	Temperatura (°C)	Volumen (ml)
M1	40	120	30
M2	40	130	29
M3	40	140	30
M4	40	150	31
M5	40	160	30
M6	40	170	30
M7	40	180	30
M8	40	190	30
M9	40	200	30

3. Resultados y Discusiones

Con el espectrómetro Biochrom modelo Libra S22 se midió la absorbancia del precursor en el primer, tercer y el décimo día, después de haberse preparado la muestra.

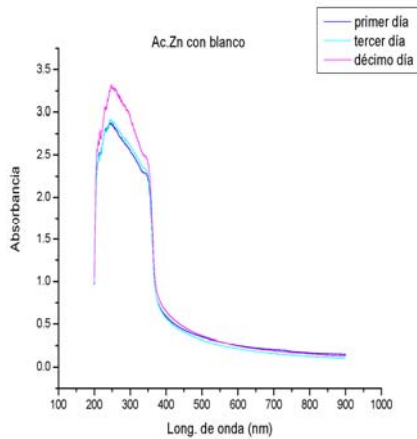


Figura 1: Absorbancia del precursor al primer, tercer y décimo día.

El estudio de la morfología de los recubrimientos delgados de ZnO se hizo con un microscopio electrónico de barrido (MEB).

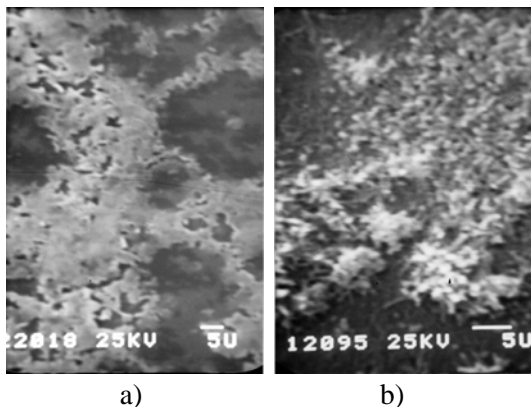


Figura 2: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 120 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).

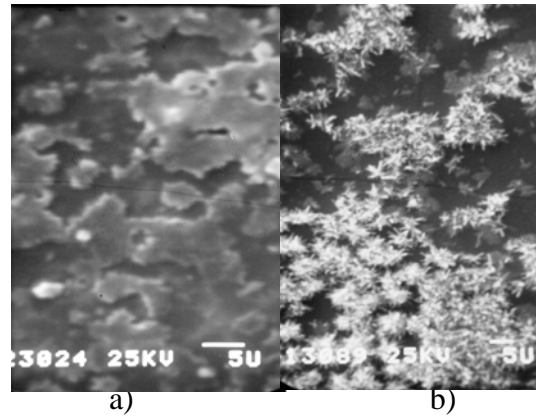


Figura 3: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 130 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).

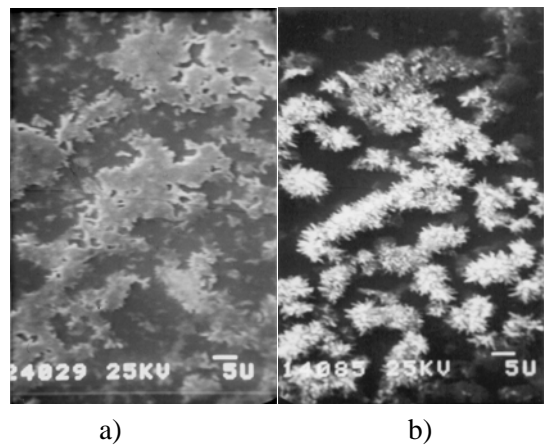


Figura 4: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 140 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).

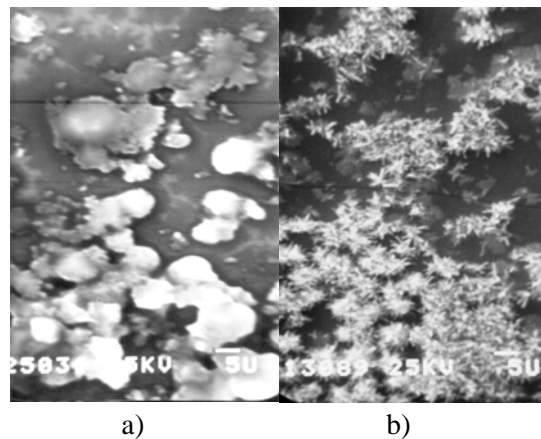
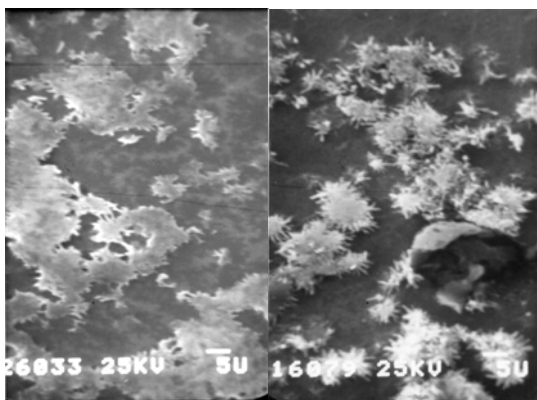
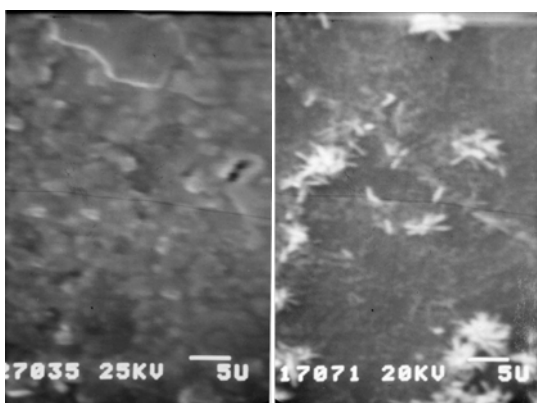


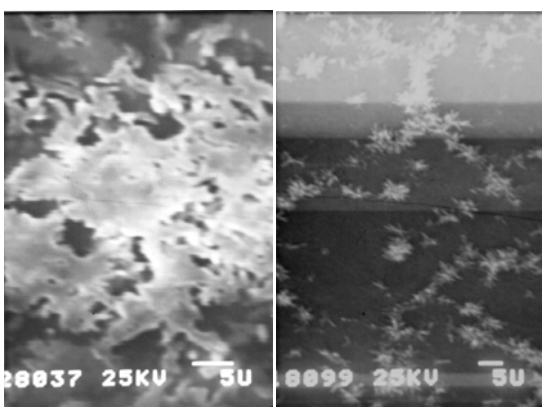
Figura 5: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 150 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).



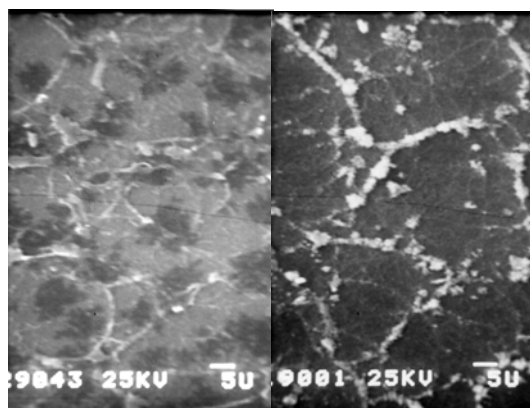
a) b)
Figura 6: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 160 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).



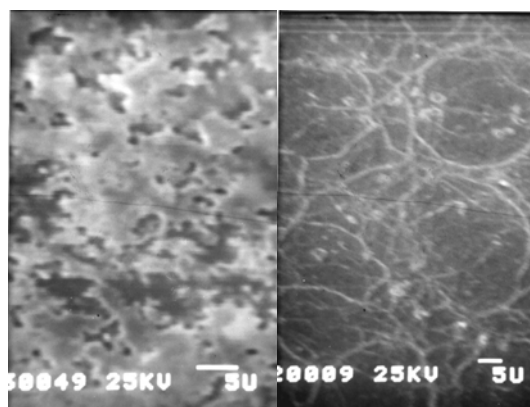
a) b)
Figura 7: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 170 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).



a) b)
Figura 8: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 180 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).



a) b)
Figura 9: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 190 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).



a) b)
Figura 10: Micrografías MEB del recubrimiento delgado de ZnO obtenido a 200 °C a) y luego de un tratamiento térmico a 450 °C b).

De los gráficos de absorbancia versus longitud de onda, se observa que el precursor absorbe más con el transcurrir del tiempo y esto es porque se está formando el gel.

La solución precursora usada es la solución envejecida hasta el décimo día y las muestras se fabricaron a las mismas condiciones de presión, flujo, concentración del precursor, sólo se modificó la temperatura del sustrato. En las figuras 2.a, 3.a, 4.a, 5.a y 6.a se observan que las películas delgadas presentan zonas donde existe aglomerados compactos y lisos; en las figuras 2.b, 3.b, 4.b, 5.b y 6.b se observa que los aglomerados se cristalizan formando hilos y son menos homogéneo que las películas delgadas sin tratamiento térmico y esto nos demuestra que los cristales están creciendo, y por otro lado también se observa que a medida que se aumenta la temperatura también aumenta zonas des pobladas.

Las muestras obtenidas a mayor temperatura, se observa que cuando la temperatura de fabricación es mayor se comienza a ver la formación de poros (ver Fig. 9 y 10). En la figura 10.b se observan poros de aproximadamente 20 μm de diámetro, y en los bordes se observa aglomerados alargados y superpuestos.

Por otro lado se observa que las películas delgadas tienen mayor adherencia cuando se hace el tratamiento térmico.

El proceso de pulverización es un factor crítico en la fabricación del recubrimiento delgado porque las gotas más finas deben llegar al sustrato, y la reacción y evaporación del solvente está relacionada con el tamaño de la gota y de su momentum. La temperatura del sustrato es otro factor crítico en la deposición de películas delgadas por spray-gel, porque esto afecta el proceso sobre el sustrato tal como: secado de la gota, descomposición o fusión, la cristalización y el crecimiento del grano.

Existe un modelo llamado “gota de café” que explica muy bien este fenómeno. La gota de café después de que se haya evaporado el agua, forma un aglomerado circular y dependiendo de la temperatura del sustrato; este modelo se puede aplicar para explicar la formación del recubrimiento delgado

4. Conclusiones

Es posible producir recubrimientos delgados de óxido de zinc con una morfología porosa, y el diámetro de estos poros está en el orden de micrómetros.

De los resultados de la medida de absorbancia, se concluye que se debe dejar mayor tiempo de envejecimiento del precursor, para obtener un precursor más gelatinoso.

Spray-gel, es una técnica versátil para la producción de películas delgadas porosas, además se pueden producir materiales variados en su composición, medida y morfología con tan solo variando la pulverización, evaporación, proceso de sinterización, etc.

5. Agradecimientos

Al Lic. Clemente Luyo de la Facultad de Ciencias de la UNI por las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos delgados.

6. Bibliografía

- [1] Ambia MG, Islam MN, Obaidul, Hakim M. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *J. Mater. Sci.* 1992; 27: 5169.
- [2] Roth AP, Williams DF. Properties of zinc oxide films prepared by the oxidation of diethyl zinc. *J. Appl. Phys.* 1981; 52: 6685.
- [3] Major S, Kumar S, Bhatnagar M, Chopra KL. Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides. *Appl. Phys. Lett.* 1986; 49: 394.
- [4] Jin ZC, Hamberg I, Granqvist CG. Optical properties of sputter-deposited ZnO: Al thin films. *J. Appl. Phys.* 1988; 64: 5117.
- [5] Boyle DS, Govender K, O'Brien P. Novel wet-chemical routes to nano- and microstructured semiconductor layers for improved efficiency photovoltaic devices. *Thin Solid Films.* 2003; 483: 431-432.
- [6] Sernelius BE, Berggren KF, Jin ZC, Hamberg I, Granqvist CG. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10244.
- [7] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 1998; 84: 2287.
- [8] Wu XL, Siu GG, Fu CL, Ong HC. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Appl. Phys. Lett.* 2001; 78: 2285.
- [9] Fujihara S, Suzuki A, Kimura T. Ga-doping effects on electrical and luminescent properties of ZnO:(La,Eu)O red phosphor thin films. *J. Appl. Phys.* 2003; 94: 2411.
- [10] Damian MA, Rodriguez Y, Solis JL, Estrada W. Characterization and Gas Sensing Properties of Mixed Tungsten Oxide and Copper Tungstate Films Obtained by Spray-Sol-Gel. *Thin Solid Films.* 2003; 444: 104.
- [11] Van Dijken A, Meulenkamp EA, Vanmaekelbergh D, Meijerink A. Influence of Adsorbed Oxygen on the Emission Properties of Nanocrystalline ZnO Particles. *J. Phys. Chem. B.* 2000; 104: 4355.