

2023, Volumen 8, Número 2: 115-121

Dossier

“5tas. Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica”

Editores invitados: Diego Richard, María Guillermina Couso, María Florencia Serra & Nicolás M. Rendtorff

Efectos del solvente en la deposición de películas delgadas de ZnO por nebulización pirolítica sol-gel

Luis Morinigo^{1,2}, Pablo Vaveliuk² & Matías R. Tejerina¹

¹Centro de Tecnología y Recursos Minerales y Cerámica (CONICET-CIC-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Argentina. luismorinigo@ctmic.unlp.edu.ar

²Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET- CIC-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Argentina



Efectos del solvente en la deposición de películas delgadas de ZnO por nebulización pirolítica sol-gel

Luis Morinigo^{1,2}, Pablo Vaveliuk² & Matías R. Tejerina¹

¹Centro de Tecnología y Recursos Minerales y Cerámica (CONICET-CIC-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
luismorinigo@cetmic.unlp.edu.ar

²Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET- CIC-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Argentina

RESUMEN. En este trabajo, se analizaron las características de películas de ZnO fabricadas con nebulización pirolítica sol-gel, en términos de la variación de 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. Entre los resultados relevantes se obtuvo que el aumento de la relación agua/etanol está relacionado con un aumento en el espesor de los films. Además, se encontró que el espesor, el área de cobertura y la transparencia de las películas también dependían de la composición del solvente de la solución de partida. Este estudio ayuda a comprender la relación entre un parámetro de crecimiento importante, como lo es la composición de la solución de partida y las características deseadas de las películas de ZnO que son importantes para las aplicaciones tecnológicas.

Palabras clave: *Nebulización Pirolítica; Composición del Solvente; Película Delgada de ZnO; Sol-gel*

ABSTRACT. **Effects of solvent on the deposition of ZnO thin films by sol-gel pyrolytic nebulization.** In this work we analyze the characteristics of the ZnO film made by sol-gel pyrolytic nebulization, in terms of the variation of solvent composition. For this purpose, we present and discuss a characterization using macroscopic images of the films, X-ray diffraction (XRD) and UV-VIS-NIR transmittance spectroscopy. Among the relevant results, increase in the water/ethanol ratio was found to be related to an increase in film thickness. Furthermore, the thickness, coverage area and transparency of the film were also found to be dependent on the solvent composition of the starting solution. This study contributes to the understanding of the relationship between a major growth parameter such as the composition of the starting solution, and the desired characteristics of ZnO films that are relevant for technological applications.

Keywords: *Pyrolytic Nebulization; Solvent Composition; ZnO Film; Sol-gel*

RESUMO. **Efeitos do solventes na deposição de filmes finos de ZnO por pulverização pirolítica sol-gel.** Neste trabalho foram analisadas as características do filme de ZnO fabricadas por nebulização pirolítica sol-gel, em termos da variação da composição do solvente. Para tanto, é mostrada e discutida uma caracterização utilizando imagens macroscópicas dos filmes, difração de raios X (XRD) e espectroscopia de transmitância UV-

VIS-NIR. Dentre os resultados relevantes, obteve-se que o aumento da relação água/etanol está relacionado ao aumento da espessura dos filmes. Além disso, verificou-se que a espessura, a área de cobertura e a transparência do filme também dependiam da composição do solvente da solução inicial. Este estudo ajuda a compreender a relação entre um importante parâmetro de crescimento, como a composição da solução inicial, e as características desejadas dos filmes de ZnO que são importantes para aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: *Pulverização Pirolítica; Composição do Solvente; Filme Fino de ZnO; Sol-gel*

Introducción

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 ($E_g=3,3\text{eV}$) y alta disponibilidad (Theerthagiri *et al.*, 2019). Entre las técnicas capaces de producir estas películas podemos mencionar: deposición de capas atómicas, deposición química de vapor, deposición por láser pulsado y técnicas basadas en sol-gel. Estas últimas están siendo exploradas continuamente porque pueden ser operadas bajo presión atmosférica y sin atmósfera controlada, lo que implica que no se requiere equipamiento costoso (Suarez *et al.*, 2019). En las últimas décadas se realizaron diversas investigaciones para optimizar el proceso sol-gel de nebulización pirolítica para la fabricación de películas de ZnO (Hafdallah *et al.*, 2017). Este método consiste en generar gotas de una solución que contiene el catión Zn^{+2} y depositarlas sobre un sustrato que se mantiene a una temperatura constante de entre 300 y 500°C (Apaolaza *et al.*, 2022). El proceso es rentable, respetuoso con el medio ambiente, fácilmente escalable y capaz de generar materiales semiconductores (Hafdallah, 2017; Apaolaza, 2022; Lehraki, 2012). Las características obtenidas para las películas de ZnO rociadas o 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 *et al.*, 2020). En distintos estudios se determinó que diferentes solventes (MeOH, EtOH y 2-ME) generan diferentes características de la película (Ramos *et al.*, 2008). La optimización de este parámetro de acuerdo con las características deseadas de las películas es un paso relevante del proceso de fabricación.

En este trabajo, se analizaron las características de las películas de ZnO en términos de la variación de la composición relativa agua/etanol 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 el método de deposición 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 10 ml 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 colocó dentro de una cabina de acrílico transparente y el sistema se instaló dentro de una campana extractora de gases. Se usaron como sustratos portaobjetos de vidrio de dimensiones 2x7x0.1 cm. Antes de cada proceso de crecimiento, los sustratos se lavaron con una solución de detergente, agua desionizada, etanol y acetona, después de este lavado se secaron 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 de los films se hicieron las siguientes variaciones de composición de solvente: Para la Serie I, la proporción entre etanol y agua desionizada se varió de 0 a 18% de agua. Para la Serie II, la proporción entre etanol y agua desionizada fue variada de 25 a 100% de agua. En la serie II se utilizó una distancia de 8 cm debido a que en pruebas de ajuste de la técnica se observó que para distancias menores se generaba saturación excesiva de material en el sustrato. En la tabla I, se especifican las condiciones utilizadas en 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 de cada film obtenido fue analizada por difracción de rayos X (XRD, difractoro 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 y en una región adyacente.

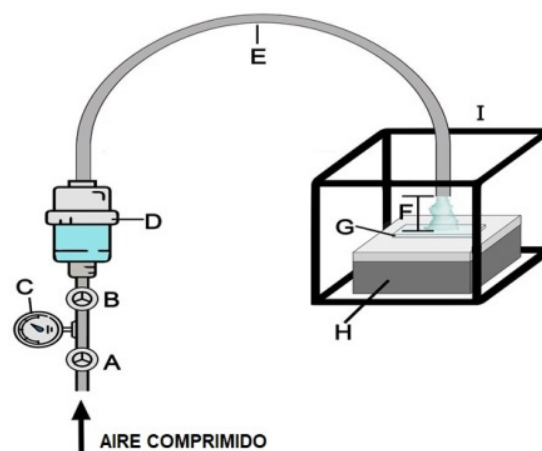


Figura 1. Esquema del Sistema utilizado para el crecimiento de los films, se compone de las siguientes partes: (A) Perilla reguladora de presión. (B) Válvula de aire comprimido. (C) Manómetro. (D) Pipeta nebulizadora. (E) Tubo de transporte de vapor. (F) Distancia de aplicación. (G) Sustrato. (H) Platina Calefactora. (I) Cabina de acrílico.

Tabla 1. Parámetros usados en el proceso de crecimiento de los films.

Serie	Distancia (cm)	Presión (PSI)	Composición del solvente (H ₂ O/C ₂ H ₆ O%)	Tiempo de crecimiento (min)
Serie I	3.5	10	0, 6, 12, 18	5, 7, 10, 10
Serie II	8	10	25, 50, 75, 100	12, 25, 30, 40

Resultados y discusión

Las imágenes macroscópicas de las películas fabricadas con diferentes proporciones de agua/etanol se presentan en la Figura 2(a). En la Serie I, se puede observar que el número de franjas de interferencia aumenta a medida que aumenta la proporción de agua, la aparición de franjas de interferencia es el resultado del fenómeno de interferencia provocado por la variación en el espesor de las películas delgadas. Para los porcentajes 0% y 6% se observan dos anillos concéntricos de colores, y para el 12% y 18% se distinguen cuatro anillos concéntricos de colores. Esta diferencia en la cantidad de anillos permite suponer un mayor espesor para los films con 12% y 18% de relación agua/etanol. En las muestras de la Serie II, se observa un color blanquecino en ellas, haciéndolas más opacas a medida que se incrementa el contenido de agua en la solución de partida, esta opacidad no permite apreciar a simple vista la cantidad de anillos de colores en cada muestra.

En las imágenes recientemente mencionadas (sobre todo en la Serie I), 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 kJ/kg frente a 846 kJ/kg), lo que permite que las gotas generadas por nebulización cubran un área más grande antes de evaporarse.

En la Figura 2(b) se presentan patrones de difracción de las muestras de la Serie I, y se las considera representativas de las muestras obtenidas en la Serie II. Estos patrones muestran los picos 100, 002 y 101 de la estructura wurtzita hexagonal del ZnO (JCPDS n° 36-1451). En todos ellos no se observan picos de altura predominante, lo que indica un bajo grado de orientación preferencial de los films.

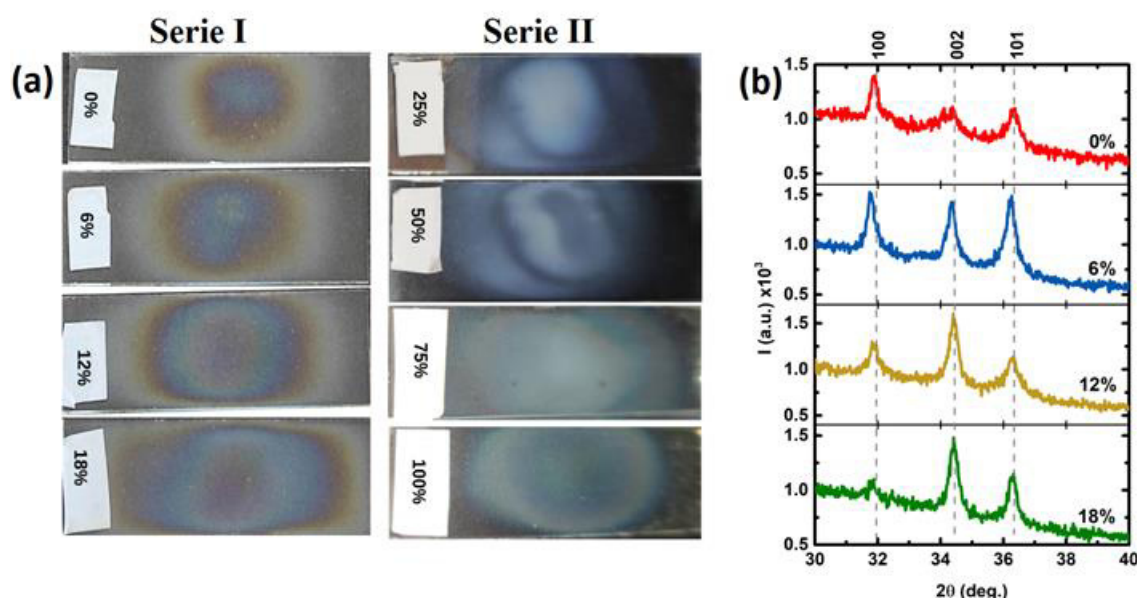


Figura 2. (a) Imágenes macroscópicas de films fabricados con diferente composición de solvente, Serie I, con 0, 6, 12 y 18% de agua en la solución de partida y Serie II, con 25, 50, 75 y 100% de agua en la solución de partida. (b) Patrones XRD de la serie I.

Los espectros de transmitancia de los films se muestran en la Figura 3, los mismos se pueden dividir en tres regiones espectrales según el rango de longitud de onda λ (medido en nm): región UV, por debajo de 400 nm, región VIS entre 400 y 780 nm, y región infrarroja, por encima de 780 nm. En la Figura 3(a) se identifican las zonas en las que se midió la transmitancia para cada film, la Zona A corresponde a la zona central del crecimiento y la Zona B está alejada del centro del film. La transmitancia en la Zona A de la Serie I se muestra en la Figura 3(b). En cada región espectral se observó un comportamiento diferente de la transmitancia en función de la relación agua/etanol en la solución de partida. En la región espectral UV, se observa una “joroba” (Benkhetta *et al.*, 2020) debajo de la longitud de onda de corte (ubicado en λ igual a 370(10) nm). En esta región, las muestras correspondientes a relaciones 0% y 6% tienen valores de transmitancia en torno al 8% y 6%, respectivamente, y para las correspondientes a un porcentaje de agua del 12% y 18% la curva de transmitancia está por debajo del 2%. Este comportamiento se analizará hacia el final de la presente sección. Para la región espectral VIS, la película correspondiente a una relación agua/etanol de 18% presenta valores de transmitancia más bajos que aquellas correspondientes a menor contenido de agua (yendo del 80% al 90% a $\lambda=600$ nm). Para ambos rangos espectrales (UV y VIS), la transmitancia o transparencia disminuye a medida que aumenta la relación agua/etanol. En cuanto a la región NIR, no se observó una tendencia apreciable, en general, para todas las muestras ronda el 80/90%.

En la Figura 3(c) se muestran los espectros de transmitancia para la Zona A de la Serie II, en estos se observa para la región UV una absorción máxima en todas las muestras debajo de la longitud de onda de corte. Para la región VIS, las muestras presentan una importante disminución de la transmitancia a medida que aumenta el contenido de agua en la solución de partida, el rango de transmitancia es amplio, yendo del 40% al 90% a 700 nm.

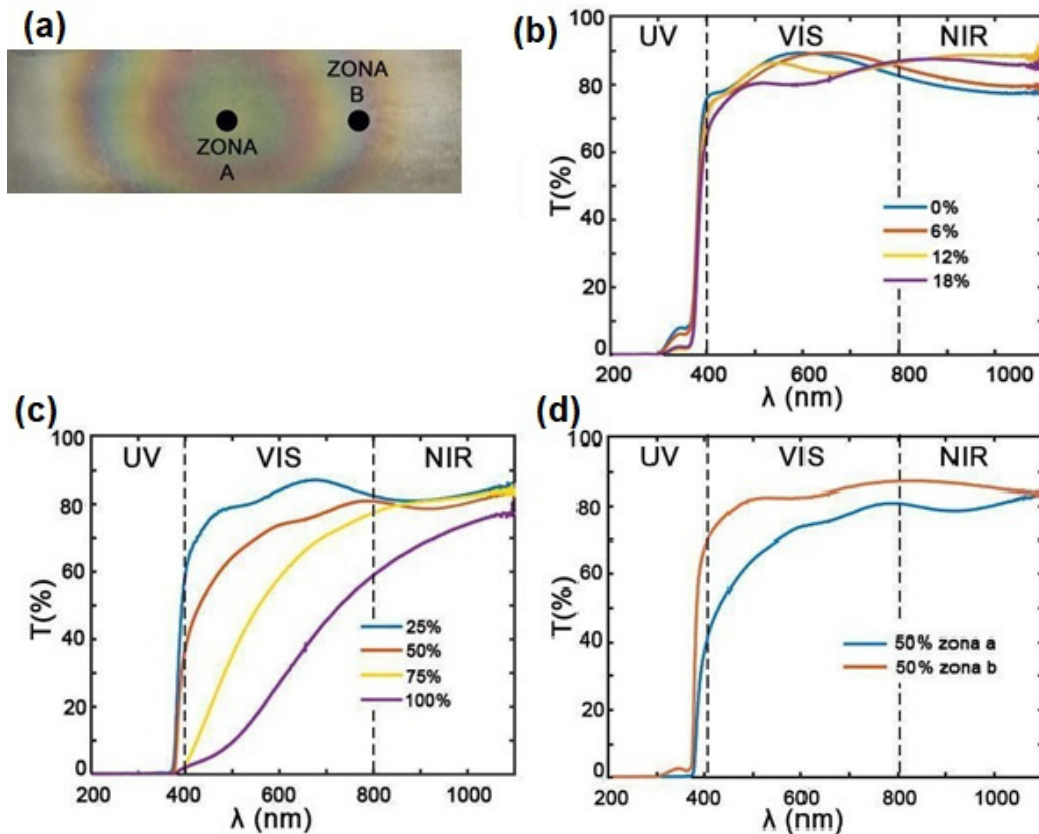


Figura 3. (a) Zonas de medición de transmitancia (b) Espectros de transmitancia de la serie I, (c) Espectros de transmitancia de la serie II. (d) Espectros de transmitancia de Zona A y de Zona B para muestra representativa.

En la mayoría de las muestras se pueden identificar diferentes patrones de interferencia, y a partir de ellos, se puede determinar el espesor. Para ello, los espectros experimentales se compararon con simulaciones de $T_{sw}(\lambda)$ obtenidas mediante la expresión del método de Swanepoel (Dorranian *et al.*, 2012), que no tiene en cuenta la absorción del film (k_f) ni la del sustrato (k_g), y que se puede escribir como:

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

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 y d es el espesor de la película. El valor de índice de refracción utilizado para las simulaciones se tomó igual a 1.8 (Apaolaza, 2022; Ashour, 2006). Si bien para este tipo de materiales se puede encontrar una variación para el índice de refracción de entre 1.7 y 1.9, durante el desarrollo de este trabajo y en otros previos (Bolino, 2023) se comprobó que para el modelo utilizado, esta dispersión no modifica el rango de valores de espesor obtenidos para cada muestra. Como el producto $n \cdot d$ determina las oscilaciones espectrales de transmitancia debidas al proceso de interferencia dentro de la película, se establecieron diferentes valores de d hasta el patrón de interferencia de $T(\lambda)$ coincidió con la medición experimental. Así, los espesores estimados son 160(10), 160(10), 280(10), 280(10), 280(10) y 480(10) nm para las películas correspondientes al 0%, 6%, 12%, 18%, 25% y 50% de contenido de agua del solvente, respectivamente. El espesor aumenta a medida que aumenta el porcentaje de agua de la solución de partida, esto es consistente con el incremento en las franjas de interferencia mencionado al comienzo de la sección, y además con el aumento de reacciones de hidrólisis y condensación que se hacen más notables con el aumento de la concentración de H₂O. 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.

En la figura 3(d) se observan los espectros de transmitancia de la Zona A y de la zona B de una muestra representativa, en este caso se eligió la muestra fabricada con la relación agua/etanol del 50%. En el rango espectral UV se observa que la transmitancia, para la zona B, está cerca del 5% mientras que en la de la Zona A la transmitancia es del 0%. En el rango VIS, se observa que la transmitancia es considerablemente mayor en la zona A. En esta región espectral la diferencia de transmitancia entre las zonas A y B se reduce al aumentar la longitud de onda, alcanzando ambas un valor aproximado del 80%. En cuanto a la región NIR, se mantiene el comportamiento observado en el rango visible, pero con una menor variación de la transmitancia para la medida en la Zona B. Lo observado es coincidente con un menor espesor para zonas adyacentes del film, alejadas de la zona central. Los espesores estimados a partir de las ondulaciones y la Ecuación 1, son de 260(10) nm para la Zona A y de 480(10) nm para la Zona B.

Para finalizar, se realizó un análisis de la "joroba" observada debajo de la longitud de corte, especialmente perceptible en las películas más delgadas, y que en trabajos previos se atribuyó a la porosidad de las películas (Benkhetta *et al.*, 2020). En este caso, se propuso la hipótesis de que esta "joroba" puede ser producida por una película sólida delgada y con absorción. Para evaluar esto, calculamos la transmitancia empírica $T_e(\lambda)$, que considera un sólido con absorción interna de la película y la del sustrato de vidrio sódico-cálcico, mediante la expresión presentada en la Ecuación 2.

$$T_e = e^{\left(\frac{-4\pi k_g(\lambda)t_g}{\lambda}\right)} e^{\left(\frac{-4\pi k_f(\lambda)t_f}{\lambda}\right)} \quad (2)$$

donde, $k_g(\lambda)$ y $k_f(\lambda)$ son las absorciones del vidrio y del film de ZnO, respectivamente, y fueron extraídos de la literatura (Rubin, 1985; Stelling *et al.*, 2017), t_g y t_f son el espesor del vidrio y el espesor de la película respectivamente, para t_g se utilizó un valor de 1mm. En la Figura 4(a) se presentan las transmitancias medidas experimentalmente y en la Figura 4(b) se presentan las transmitancias calculadas $T_t(\lambda)$ para diferentes espesores. Aunque la transmitancia calculada sea considerablemente mayor a la transmitancia medida experimentalmente para un determinado valor de espesor (esto se puede atribuir a que no se consideraron pérdidas por reflexión), en ambos casos, a medida que se incrementa el espesor, la transmitancia se reduce observando formas similares. Esto indica una buena concordancia entre el comportamiento experimental y teórico de la transmitancia al variar el espesor.

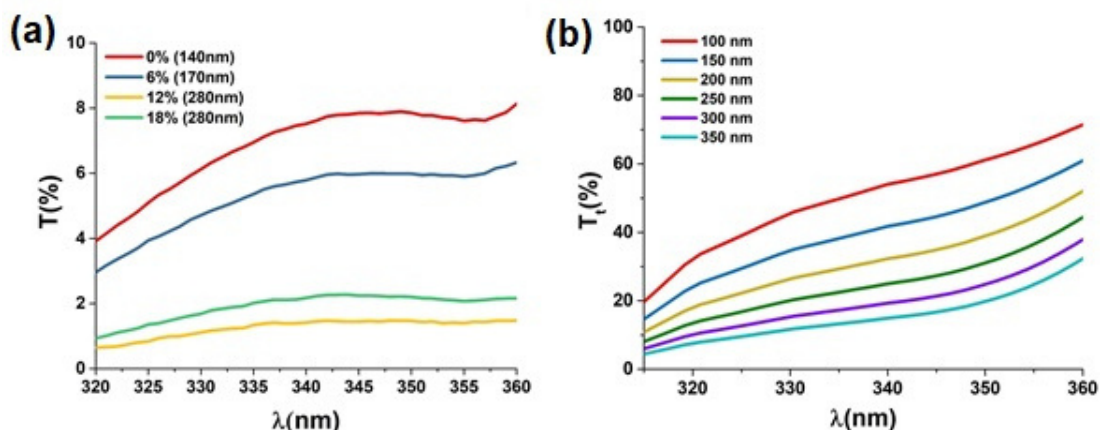


Figura 4. (a) Espectros experimentales. (b) Espectros calculados para diferentes espesores.

Por lo tanto, la "joroba" que aparece en la región UV puede estar relacionada con la baja absorción de una película delgada y sólida. Lo que puede ser una alternativa útil cuando se requiere determinar espesores en films delgados (menores que 150 nm) en contraste con otras técnicas más complejas (Bolino, 2023; Saha 2020).

Conclusiones

En este trabajo, se produjeron películas de ZnO con alta repetibilidad, con 5 y 10 ml de solución con una molaridad de 0.1. Se analizó la estructura cristalina y propiedades ópticas variando la composición del solvente de la solución de partida.

A partir de las técnicas de caracterización se observó que el incremento en el contenido de agua desionizada tiene relación con el espesor de los films, a mayor relación agua/etanol se obtuvieron films de mayor espesor, y se observó un incremento significativo de la opacidad en las muestras con contenido de agua superior al 50%.

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 un parámetro crítico de crecimiento, como lo es la composición de la solución de partida para lograr películas de ZnO optimizadas de acuerdo con las características deseadas.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología por financiar este trabajo de investigación bajo los proyectos PICT 1994-2014 y PICT 2019-1997.

Referencias

- Apaolaza, A., Richard D. & Tejerina, M.R. (2022) "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*, 14(4), pp. 362-371.
- Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z. & Ibrahim, A.A. (2006) "Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique" *Science Direct*, 252, pp. 7844-7848.
- Benkhetta, Y., Attaf, A., Saidi, H., Messemeche, R., Bendjedidi, H., Kherkhachi, I.B. & Rahil, A. (2020) "Controlling of c-axis position of ZnO nanocrystalline films deposited at various substrate temperatures by ultrasonic spray method", *Surfaces and Interfaces*, 21 (100698).
- Bolino, M., Richard, D. & Tejerina, M.R. (2023) "Nickel-doped zinc oxide thin films made by spray pyrolysis: experimental characterization and theoretical analyses", *Cerámica*, 69 (390), pp. 107-114.
- Dorranian, D., Dejam, L. & Mosayebian, G. (2012) "Optical characterization of Cu₃N thin film with Swanepoel method", *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6 (13).
- Hafdallah, A., Azzedine, A., Belhani, H. & Attaf, N. (2017) "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*, 5(6), pp. 87-90.
- Lehraki, N., Aida, M.S., Abed, S., Attaf, N., Attaf, A. & Poulain, M. (2012) "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties", *Current Applied Physics*, 12(5), pp. 1283-1287.
- Ramos, C., Alarcón, J., Quintana, M., Rodríguez, J. & Estrada, W. (2008) "Formation and characterization of ZnO nanocolumns in aqueous solution", *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 48, pp. 282-290.
- Rubin, M. (1985) "Optical properties of soda lime silica glasses", *Solar Energy Materials*, 12(4), pp. 275-288.
- Saha, J. K., Bukke, R.N., Mude, N.N. & Jang, J. (2020) "Significant improvement of spray pyrolyzed ZnO thin film by precursor optimization for high mobility thin film transistors", *Scientific Reports*, 10(8999).
- Stelling, C., Singh, C.R., Karg, M., König, T.A., Thelakkat, M. & Retsch, M. (2017) "Plasmonic nanomeshes: their ambivalent role as transparent electrodes in organic solar cells", *Scientific Reports*, 7(42530).
- Suarez, G., Alvira, F.C., Parra, R. & Tejerina, M.R. (2019) "Characterization of thin coatings based on ZnO for photonic applications", *OAM-RC*, 13(9-10), pp. 535-538.
- Theerthagiri, J., Salla, S. & Senthil, R.A. (2019) "A review on ZnO nanostructured materials: Energy, environmental and biological applications", *Nanotechnology*, 30(39), p. 2.