

Propiedades físicas de películas delgadas de ZnO obtenidas por Depósito por Baño Químico

V. Robles Huervo¹, M.L. Albor Aguilera¹, M.A. González Trujillo², Y. Matsumoto Kuwahara³, M.A. González Pérez⁴.

¹Instituto Politécnico Nacional-ESFM, Departamento de Física, U.P.A.L.M., CDMX, 07738, México.

²Instituto Politécnico Nacional-ESCOM, Departamento de Formación Básica, U.P.A.L.M., CDMX, 07738, México.

³Instituto Politécnico Nacional-CINVESTAV-SEES. San Pedro Zacatenco, CDMX, 07360, México.

⁴Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE. Departamento de Ingeniería en Metalurgia. U.P.A.L.M., CDMX, 07738, México

Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55054

E-mail: mlalbora@ipn.mx

Resumen —El óxido de zinc (ZnO) es un óxido conductor transparente que posee un valor de transmitancia en el rango del 80-90% en la región visible y una brecha de energía prohibida de 3.3 eV, crece con estructura hexagonal tipo wurzita o cubica. En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de ZnO por el método de depósito por baño químico (DBQ), depositadas a una temperatura constante y variando tiempos de depósitos de 15, 20 y 30 minutos. Se llevó a cabo la caracterización de las películas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

Palabras Clave – ZnO, depósito por baño químico, tratamiento térmico.

Abstract — Zinc oxide (ZnO) is a transparent conductive oxide that has a transmittance value in the range of 80-90% in the visible region and a band gap of 3.3 eV, it grows with a wurzite or cubic hexagonal structure. In this work, thin films of ZnO were obtained by the chemical bath deposition method (CBD), deposited at a constant temperature and varying deposition times of 15, 20 and 30 minutes. The characterization of the films was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords — ZnO, chemical bath deposition, thermal treatment.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha tenido un gran interés en el estudio de los óxidos conductores transparentes, debido a sus varias aplicaciones en la optoelectrónica y dispositivos fotovoltaicos. En el caso de la tecnología de celdas solares fotovoltaicas de película delgada se han realizados investigaciones en torno al óxido de zinc (ZnO) el cual es un material semiconductor tipo n, de la familia II-VI, con una brecha prohibida de 3.37 eV, presenta una longitud de onda de 364-400 nm y tiene un porcentaje de transmitancia en un rango del 80-90%, presenta una resistividad del orden de $10^5 \Omega\text{cm}$ [1], son estas propiedades lo que lo hacen un material interesante para su aplicación en celdas solares.

Debido a la diferencia de electronegatividades que existen entre el zinc y el oxígeno se produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los

compuestos más iónicos de la familia II-VI. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal tipo wurzita; este material también cristaliza en la fase cubica tipo zinc blenda. En la Fig. 1 se muestra la estructura cristalina del ZnO, a) la fase hexagonal y b) la fase cúbica. [2]

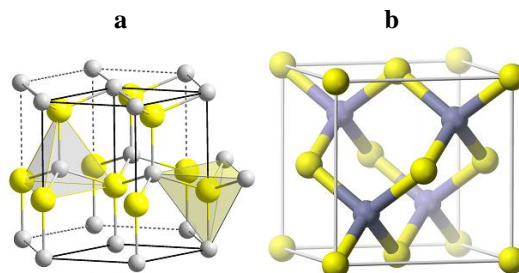


Fig. 1 Estructura cristalina del ZnO a) fase hexagonal tipo wurzita. b) cúbica tipo zinc blenda. (Esferas amarillas corresponden al Zinc y esferas grises al oxígeno). [3,4]

Algunas de las propiedades anteriormente mencionadas convierten al ZnO en un excelente candidato para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, transductores acústicos, varistores, sensores de gas, electrodos transparentes, ventanas ópticas en paneles solares, dispositivos emisores de campo, conductores transparentes, entre otras [5].

Un uso importante es que el ZnO es ampliamente utilizado como capa intermedia en celdas solares CIGS (Cobre Indio Galio Selenio). Algunos experimentos actuales se centran en el efecto del espesor de ZnO en la potencia máxima de salida para las celdas [6].

II. METODOLOGÍA

Se depositaron películas sobre sustratos de vidrio TEC-15 (SnO_2 : F de ahora en adelante FTO), por medio de la técnica de depósito por baño químico (DBQ), se utilizaron como soluciones precursoras $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$.

A. Películas de ZnO sin Tratamiento Térmico

Se comenzó por obtener películas de ZnO con tiempo de depósito de 30 minutos, con el fin de comparar la morfología de estas, sin darle ningún tipo de tratamiento térmico, a esta muestra se le asignó el nombre de ZnO-30-sinTT.

B. Películas de ZnO con Tratamiento Térmico

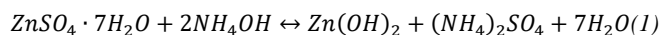
A las películas preparadas posteriormente se les dio un tratamiento Térmico en aire, en una mufla a 400°C durante 30 minutos. La variación entre estas películas fue su tiempo de depósito, siendo de 30, 20 y 15 minutos, estas muestras recibieron los nombres de ZnO-30, ZnO-20, ZnO-15 respectivamente.

En la Tabla 1 se muestra los parámetros utilizados para el depósito de las películas delgadas de ZnO.

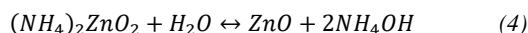
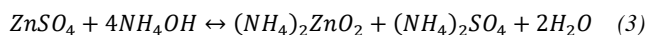
TABLA I.
MUESTRAS DE ZnO OBTENIDAS

Nombre de la muestra	Variaciones	
	Tiempo de depósito (min)	Tratamiento térmico
ZnO-30-sinTT.	30	NO
ZnO-30	30	SI
ZnO-20	20	SI
ZnO-15	15	SI

Las reacciones llevadas a cabo para la síntesis de ZnO, son las indicadas en las ecuaciones (1) y (2):



La reacción total que lleva al zincado de amonio se obtiene de las reacciones anteriores y sería mostrada en la ecuación (3), cuando este reacciona con el agua como se ve en la ecuación (4), ocurre la formación de la película de ZnO sobre el sustrato.



III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Películas ZnO sin tratamiento térmico

Las imágenes SEM mostradas en la Fig. 2 fueron obtenidas a 5.0 kV de aceleración con una distancia de trabajo de 10 mm. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** a) se muestra la imagen de SEM del FTO con magnificación de X10,000. La Fig. 2 b) muestra la imagen SEM de la película delgada de ZnO-30-sinTT con magnificación de X5,000, donde se identifican diferentes

formaciones en la matriz de la película, la formación marcada con el número 1 es de tipo coliflor, la 2 es tipo estrella y el número 3 señala algunos conglomerados circulares. La Fig. 2 c) muestra la película delgada de ZnO-30 sin TT con magnificación de X10,000, cuya morfología se puede ver igualmente en la imagen b) con el número 5, mientras que el número 4 señala otra formación tipo estrella.

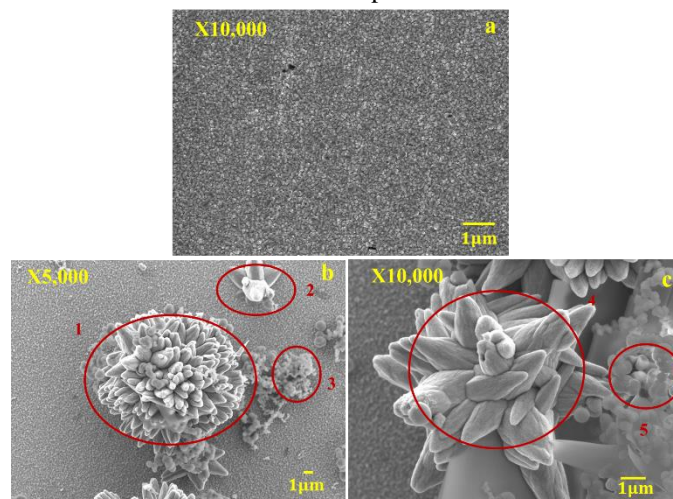


Fig. 2 Imágenes SEM de la película a) FTO X10,000, b) ZnO-30-sinTT X5,000 y c) ZnO-30-sinTT X1,000

B. Películas con tratamiento térmico

Para caracterizar las propiedades morfológicas de las muestras se obtuvieron imágenes SEM medidas a 5.0 kV de aceleración y una distancia de trabajo de 10 mm, y se muestran magnificaciones de X10,000 para todas las muestras.

En la Fig.3 a) se muestra la imagen SEM del FTO con una magnificación de X10,000 y otra magnificación mayor de X100,000 con el fin de comparar la morfología con la muestra ZnO-15.

La Fig.3 b) corresponde a la imagen SEM de la película ZnO-30, se observan algunas formaciones de tipo coliflor y algunos conglomerados, así como un recubrimiento sobre el FTO.

Para la película delgada de ZnO-20 se observa en la Fig.3 c) que la película no es uniforme y existen formaciones tipo estrella aisladas en la matriz de la película, por otro lado, los otros tipos de formaciones y conglomerados obtenidos en la película de ZnO-sinTT no se ven presentes.

En la Fig. 3 d) se muestra la imagen SEM para la muestra de ZnO-15, debido a que la película tiene un espesor de tan sólo unas décimas de nanómetro, se también se muestra una magnificación mayor de X100,000; en esta imagen se logra ver cómo los granos de SnO₂:F son apenas cubiertos por la película de ZnO.

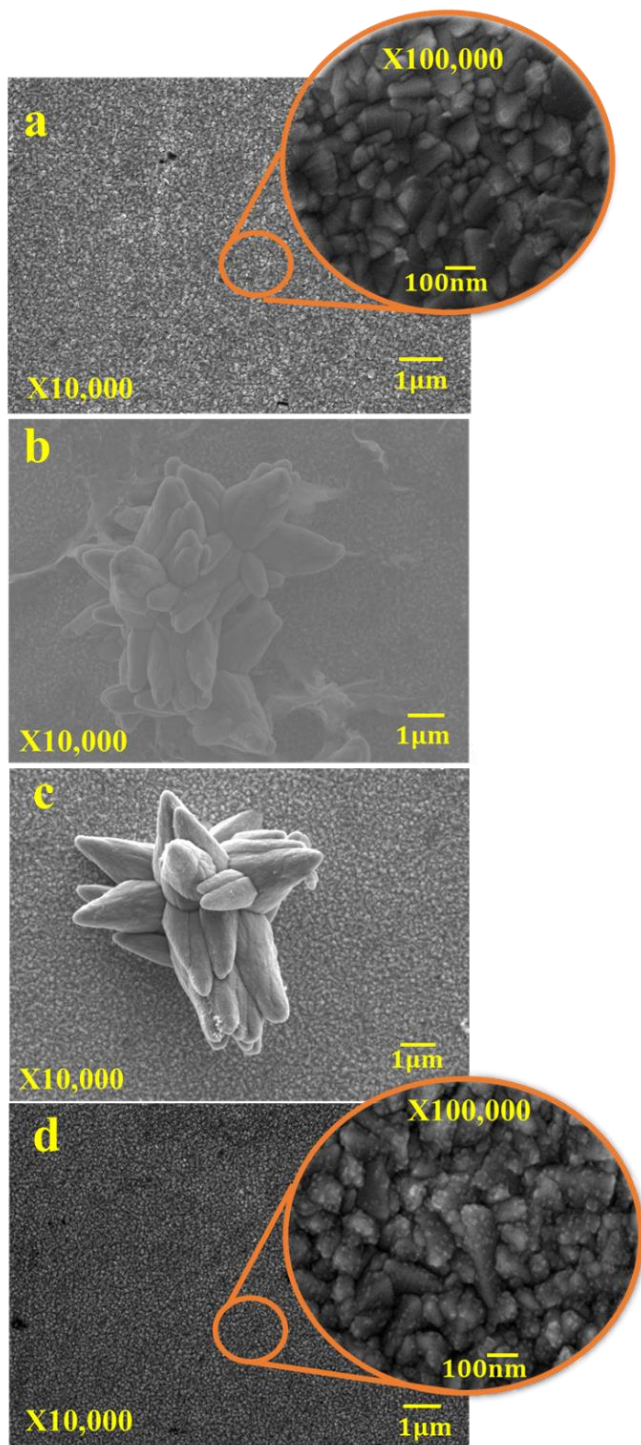


Fig. 3. Imágenes SEM de película delgada a) FTO, b) ZnO-30 c) ZnO-20 d) ZnO-15

Para las muestras ZnO-30, ZnO-20 y ZnO-15 se realizó un análisis elemental EDS, el cual se muestra en la Tabla I.

TABLA I.
ANÁLISIS ELEMENTAL DE LAS PELÍCULAS DE ZnO

Nombre de la muestra	% Atómico	
	O	Zn
ZnO-30	47	53
ZnO-20	91	9
ZnO-15	98	2

En cuanto a los análisis EDS realizados sobre las películas ZnO-30, ZnO-20 y ZnO-15 se puede observar la presencia de Zn en la primera, así como en la segunda, sin embargo, en la muestra ZnO-15 no se observó un porcentaje de Zn considerable, ya que se encuentra por debajo del porcentaje de error del equipo, esto puede atribuirse al espesor de la película el cual es de unos pocos nanómetros.

En la Fig.4 se observa el difractograma de rayos X para la muestra de ZnO-30, se realizó difracción de rayos X por haz rasante a un ángulo de 0.5° , el patrón de difracción fue medido de 20° - 80° en la posición 2θ , utilizando una longitud de onda $\lambda_{Cu} = 1.540598 \text{ \AA}$ usando la línea $k\alpha_1$.

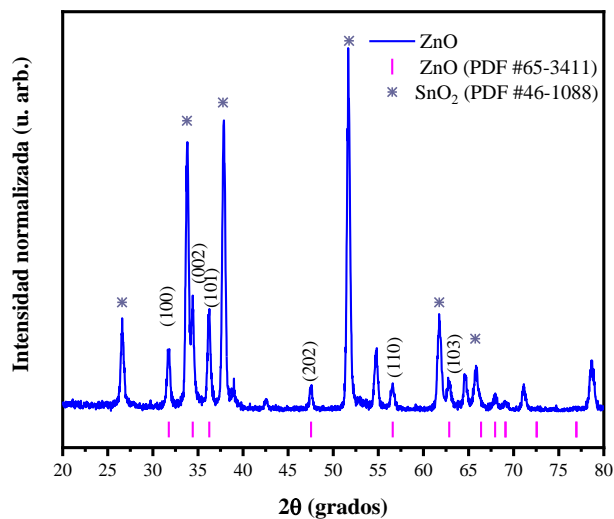


Fig. 4 Difractograma de rayos X para la película ZnO-30

Los picos fueron asociados a la fase hexagonal del ZnO, con una orientación en los planos (100), (002), (101), (202), (110) y (103) tomando como referencia la carta cristalográfica PDF#65-3411; también son evidentes los picos asociados a la fase tetragonal del SnO₂, (PDF #46-1088) correspondiente al FTO. Los espectros de difracción para las muestras ZnO-20 y ZnO-15 no se muestran debido a que las películas son muy delgadas, menores a 80 nm.

IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de ZnO en su fase hexagonal tipo wurtzita, con espesores alrededor de 10 nm a 80 nm. El tratamiento térmico en aire a la película ZnO-30 a 400°C durante 30 minutos disminuye la formación de conglomerados en la película, por otro lado, se observó que con 15 minutos de depósito para las películas de ZnO se empiezan a cubrir los granos del FTO.

Finalmente, de los resultados obtenidos, se observa que se puede manipular el espesor de las películas de ZnO con el tiempo de depósito y en el caso particular de 15 minutos se tiene una película ultradelgada de orden nanométrico.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a CONACYT y los proyectos SIP-20221619 y SIP-20221737.

REFERENCIAS

- [1] Mia, Md. Nasrul, et al. "Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method". *Results in Physics*. 2017.
- [2] J J. A. Pérez Taborda, J. Luis Gallego, L. Stiven Toman y H. Riazcos Landazuri, "Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO)", *Scientia et Technica Año XIV, No 39.*, pp. 416-421, 2008.
- [3] Solid State. "Crystal structure of ZnS (wurtzite) with coordination polyhedral". 2008. Recuperado de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png.
- [4] Benjah-bmm27. "Yellow balls are zinc and violet balls are sulphur in pure sphalerite crystal lattice unit cells" 2007. Recuperado de: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sphalerite-unit-cell-depth-fade-3D-balls.png>.
- [5] E. Barrón Montes. "Sistesis Y Caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc" Tesis de licenciatura. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas-IPN. CDMX, 2014. Recuperado de: <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/17358/1/25-1-16738.pdf>
- [6] F. Bittau, et al. "Analysis and optimisation of the glass/TCO/MZO stack for thin film CdTe solar cells" 2017. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024818303817?via%3Dihub>