

16. Ciencia e Ingeniería de Materiales

Crecimiento de nanoestructuras orientadas de ZnO a $T \leq 150$ °C

Santillán, Victoria Elena;

Directora: Simonelli, Gabriela

vesantillan@live.com; gsimonelli@herrera.unt.edu.ar;

Laboratorio de Física del Sólido, Dpto. de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Universidad Nacional de Tucumán

Resumen

En el siguiente trabajo se presenta el método de obtención y la caracterización estructural y óptica de nanoestructuras orientadas de óxido de cinc (ZnO) sobre sustratos transparentes conductores de ITO-PET e ITO-Glass. El proceso de obtención consiste de dos etapas; sembrado y crecimiento. Para los sustratos ITO-PET se propone un sembrado de ZnO por depósito de láser pulsado (PLD) a baja temperatura (100°C y 150°C). Para los sustratos ITO-Glass se siembra descomponiendo térmicamente una capa de acetato de cinc depositada por spin coating. El crecimiento se realizó por un método químico-acuoso a 90°C. Las estructuras obtenidas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se determinaron sus espectros de fotoluminiscencia. Las nanoestructuras crecidas sobre los sustratos ITO-PET mostraron un crecimiento homogéneo sobre todo el sustrato. Sobre ITO-Glass se observaron estructuras con excelente orientación pero distribuidas de manera no uniforme. La fotoluminiscencia en todos los casos presenta los picos característicos del óxido de cinc en el UV y en el visible.

Palabras clave: Óxido de cinc, nanoestructuras, ITO-PET, ITO-Glass, PLD

Introducción

Actualmente, el óxido de cinc (ZnO) es un material muy estudiado ya que posee propiedades ópticas y eléctricas que lo posicionan como uno de los más atractivos en vista de nuevas aplicaciones, como, por ejemplo, en las

áreas de la optoelectrónica, la electroquímica y la electromecánica.

Entre ellas se destacan, celdas solares, nanosensores, y nanogeneradores de tensión (H. Morkoç, 2009) (Wang, 2018).

Como propiedades principales del mismo se destacan su gap de 3.4eV y alta

energía de excitón de 60meV, produciendo que este, a temperatura ambiente, presente un aspecto transparente a la luz visible y opaco a la luz ultravioleta.

Por otro lado, el ZnO puede obtenerse en una gran variedad de nanoestructuras como ser, nanohilos, nanobastones, nanotubos y nanoanillos, entre otras. Para muchas de las aplicaciones mencionadas anteriormente, es deseable que las nanoestructuras sean crecidas sobre sustratos transparentes y conductores. Entre los métodos utilizados para el crecimiento de estructuras de ZnO podemos destacar la evaporación térmica, depósito de vapor líquido metal-orgánico, depósito por láser pulsado (PLD), depósito epitaxial, método hidrotérmico y método químico-acuoso (H. Morkoç, 2009). La obtención de nanoestructuras orientadas de ZnO a temperaturas menores de 300 °C es un desafío ya que los métodos mencionados utilizan $T \sim 1000$ °C (evaporación térmica) o $T \sim 300$ °C en el caso del método químico-acuoso con sembrado previo con semillas de ZnO orientadas obtenidas por descomposición térmica de acetato de cinc (Greene L., 2005)(Greene L, 2006).

En este trabajo se propone un novedoso método de sembrado a $T \leq 150$ °C, compatible con las temperaturas soportadas por sustratos poliméricos transparentes, conductores y flexibles de tereftalato de polietileno (PET) recubiertos con óxido de estaño e indio (ITO). Por otro

lado, se utilizan sustratos de vidrio recubierto con ITO a los que se los siembra por descomposición térmica de acetato de cinc. Se presentan los resultados obtenidos de la fabricación y caracterización estructural y óptica de nanobastones de ZnO, crecidos por un método químico-acuoso, sobre sustratos de ITO-PET e ITO Glass previamente sembrados.

Objetivos

Crear nanoestructuras orientadas de ZnO obtenidas por el método químicoacuoso en sustratos de ITO-PET e ITOGlass.

Proponer y evaluar la eficiencia de un método de sembrado a $T \leq 150$ °C. Caracterizar las estructuras crecidas mediante microscopía electrónica de barrido y su espectro de fotoluminiscencia.

Materiales y Métodos

Los sustratos utilizados son de ITO-PET (Adafruit) e ITO-Glass transparentes a la luz visible. Cabe destacar que, el ITO-PET es flexible con punto de fusión bajo (~ 250 °C) y una temperatura de transición vítrea de ~ 170 °C. Por otro lado, el ITOGlass es rígido, frágil y soporta temperaturas mayores.

Sembrado

El sembrado de los sustratos es necesario para que las estructuras crezcan de manera perpendicularmente a los mismos (Greene L, 2005).

Dado que el ITO-PET no soporta las temperaturas adecuadas para el sembrado

por descomposición térmica de acetato de cinc ($T \sim 300^\circ\text{C}$), se utilizó el método de PLD para el sembrado, para obtener un film de ZnO de espesor aproximado de 10 nm. El sembrado fue realizado bajo dos condiciones distintas, una a temperatura de 100°C y 40 mTorr de presión de oxígeno, y otra a 150°C bajo la misma presión. Se utilizó el láser Nd: YAG con longitud de onda 266 nm, frecuencia de repetición de 10 Hz y densidad de energía de 93 mJ/cm^2 para la primera condición y 98 mJ/cm^2 en la segunda. En ambos casos se hizo una pre-ablación de 7000 pulsos y para el sembrado, se ablacionó una pastilla de ZnO a 6000 pulsos. No se requirió limpieza previa de los sustratos ya que éstos vienen protegidos con films poliméricos en ambas caras.

En el caso de los sustratos de ITO- Glass, previo al sembrado, los mismos fueron limpiados mediante ultrasonido con acetona, alcohol etílico de alta pureza y agua tridestilada, sucesivamente, durante 6 minutos. El método utilizado fue el de spin coating, el cual consiste en depositar una gota de solución de acetato de cinc dihidratado (Aldrich) en solución 5 mM de alcohol etílico (99.5%) sobre cada sustrato, mientras éste giraba a una velocidad constante de 1500 rpm, lavándolo con alcohol y dejando secar por 3 minutos, repitiendo esto 4 veces. Posteriormente, se sometieron a 330°C durante 30 minutos en una mufla para la formación de las semillas de ZnO.

Crecimiento

Para el crecimiento sobre ambos sustratos se utilizó método químico-acuoso. Se preparó una solución de nitrato de zinc hexahidratado (98% Sigma-Aldrich) y hexametilentetramina (HMTA, 99.0% Sigma-Aldrich), ambos en concentraciones 25 mM en agua bidestilada. El crecimiento se realizó durante 2 o 4 horas a 90°C , con agitaciones cada 30 minutos y un cambio de solución a las 2 horas. Las muestras se adhirieron a las paredes laterales de un vaso de precipitado. Fueron lavadas con agua bidestilada durante el cambio de solución y en la finalización del crecimiento. En la tabla 1 se resumen las condiciones de sembrado y crecimiento de cada una de las 6 muestras preparadas.

Muestra	Sustrato	Tipo de sembrado	Tiempo de crecimiento [hs]
P1002	ITO-PET	PLD $T=100^\circ\text{C}$	2
P1004	ITO-PET	PLD $T=100^\circ\text{C}$	4
P1502	ITO-PET	PLD $T=150^\circ\text{C}$	2
P1504	ITO-PET	PLD $T=150^\circ\text{C}$	4
V2	ITO-Glass	Spin coating	2
V4	ITO-Glass	Spin coating	4

Tabla 1: Nombre, tipo de sustrato, condiciones de sembrado y crecimiento de cada muestra.

Para la caracterización se microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio SUPRA 55 VP-25-83 (CIME, Tucumán) y se determinaron los espectros de fotoluminiscencia, con un láser He-Cd Kimmon Serie IK y un detector Avantes UL53648 (LAFISO, FACET-UNT).

Resultados y Discusión

Sobre todos los sustratos se logró un buen crecimiento de nanoestructuras. Mediante microscopía electrónica de barrido se

observó que el crecimiento sobre los sustratos de ITO-PET fue muy parejo sobre toda la muestra, indicando que la película de ZnO depositada por PLD cubrió todo el sustrato de manera homogénea. En el caso de los sustratos de vidrio, se encontraron zonas de pobre crecimiento o de estructuras desorientadas, probablemente por falta de homogeneidad en el sembrado.

En la figura 1 se muestran las micrografías SEM correspondientes a las muestras P1004, P1504 y V4, todas crecidas durante 4 horas. Sobre ambos tipos de sustrato el crecimiento de las nanoestructuras se produjo de manera vertical con orientación preferencial en el eje c de la estructura wurtzita del ZnO y muestran la forma hexagonal característica ésta.

Sin embargo, las estructuras con mejor orientación son las crecidas sobre el

Muestra	Valor medio [nm]	Desviación estándar [nm]
P1002	44.1109	6.1798
P1004	56.4973	14.8984
P1502	43.6177	15.0651
P1504	60.8141	19.2967
V2	87.7425	12.245
V4	72.1226	11.3419

Tabla 2: Valor medio y desviación estándar de los diámetros de las muestras.

sustrato de vidrio, muestra V4, seguida por P1504 y por último, la correspondiente al sembrado de menor temperatura, P1004. Esto se debe a la capa de ZnO depositada por PLD a bajas temperaturas, resulta poco

cristalina (Shan-shan Lu, 2016), por lo que a mayor temperatura de sembrado se logra un mejor film y un crecimiento de las estructuras más vertical.

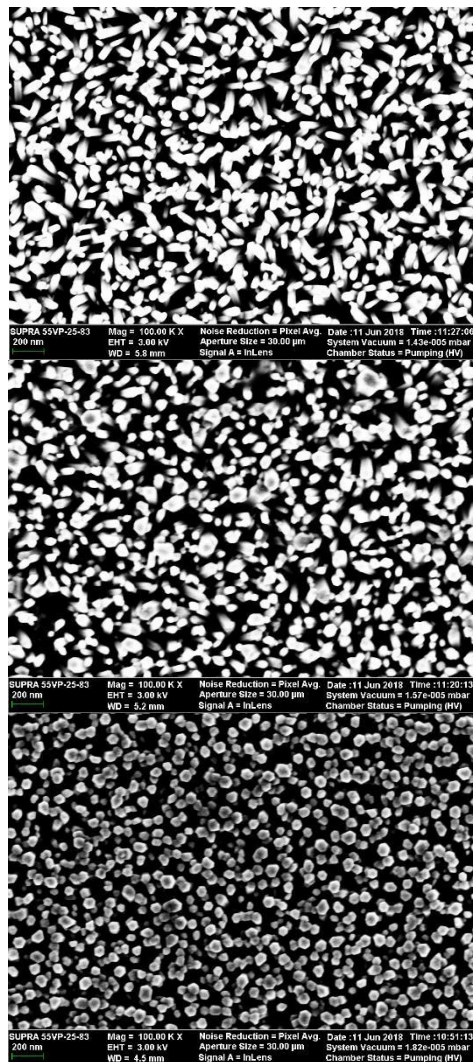


Figura 1: Imágenes SEM de las nanoestructuras crecidas en el ITO-PET sembradas a 100°C (arriba), sembrada a 150°C (medio) y en ITO-Glass, durante 4 horas (abajo).

Dado que los sustratos utilizados no soportan temperaturas superiores a 180 °C, no puede modificarse tal parámetro. Resultados similares se obtuvieron para las muestras crecidas durante 2 horas. Se midieron los diámetros de las estructuras de todas las muestras y se realizó un estudio estadístico para calcular el valor medio y su dispersión. En la tabla

2 se hace una comparación de estos valores y en la figura 2 se muestran las distribuciones de los diámetros correspondientes a las muestras de la figura 1.

Respecto de los las muestras sobre ITO-PET, los diámetros en P1002 y P1502 son similares, lo mismo que para las muestras crecidas 4 horas. Sin embargo, existe una mayor dispersión de éstos en las estructuras sembradas a 150°C, con un valor medio que no se encuentra en el centro de la distribución, siendo ésta notablemente asimétrica. Las estructuras crecidas en ITO-Glass tienen medidas mayores y baja dispersión. Llama la atención que el valor medio de las crecidas durante 4 horas es menor que de 2 horas, esto puede deberse a la zona donde se tomó la micrografía, ya que el crecimiento no fue homogéneo. En la figura 3 se muestran micrografías SEM de cortes correspondientes a las muestras P1502 y P1504, y en la figura 4 los cortes de las muestras V2 y V4.

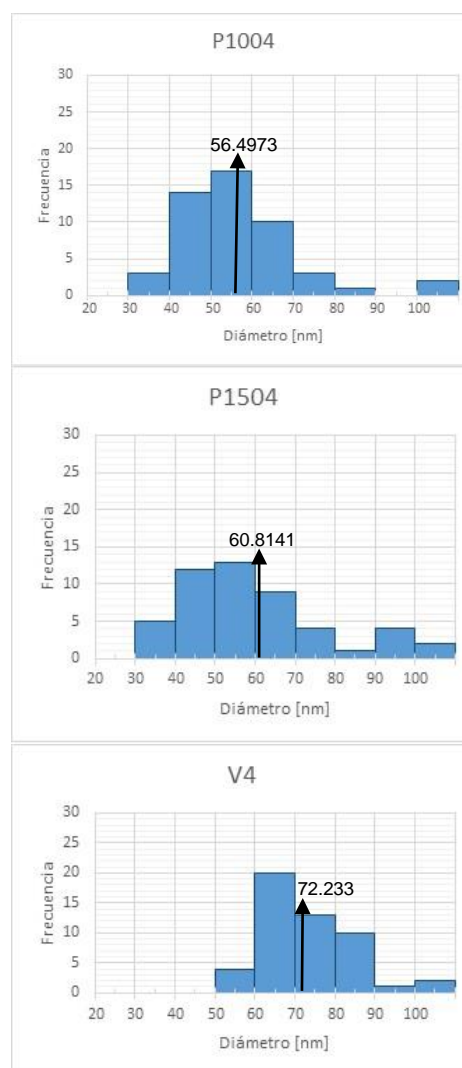


Figura 2: Histogramas de la distribución de los diámetros de las muestras P1004, P1504 y V4.

Las longitudes aproximadas de las nanoestructuras de P1502 son de 170nm y las de P1504 son de 380 nm, duplicando su tamaño. En cuanto a la longitud de las estructuras sobre V2 y V4, son de mayores que en ITO-PET (aproximadamente 400 y 470 nm, respectivamente). También, en todos los casos, puede verse la capa de ITO sobre los sustratos y no llegan a distinguirse las semillas de ZnO

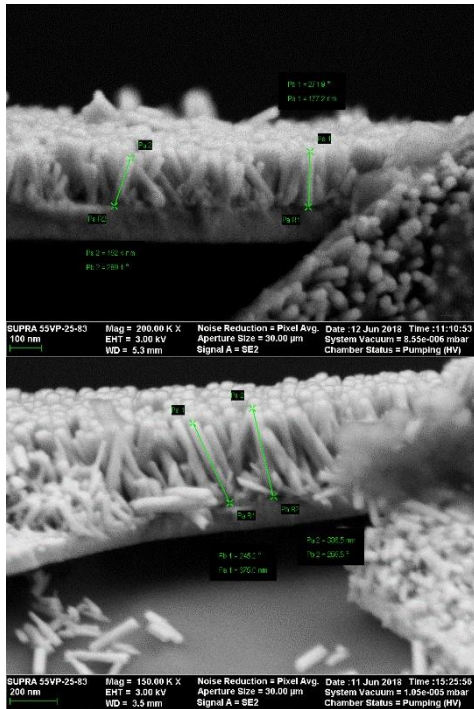


Figura 3: Vista lateral de las nanoestructuras crecidas de las muestras P1502 (arriba), P1504 (abajo)

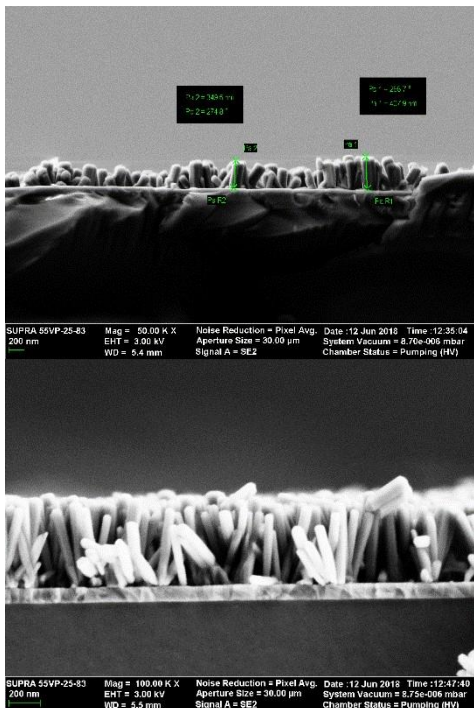


Figura 4: Vista lateral de las nanoestructuras crecida sobre las muestras V2 (arriba) y V4 (abajo)

Se determinaron los espectros de fotoluminiscencia de todas las muestras. En la figura 5 se presentan los

correspondientes a P1004 y P1504, y en la figura 6, a V2 y V4. En ambas se observan los picos característicos del ZnO, uno en el UV correspondiente a la recombinación de excitones y otro en el visible correspondiente a la emisión de defectos. Para ambos tipos de sustratos, un mayor tiempo de crecimiento disminuye el pico de defectos. Por otro lado, las muestras sobre ITO-PET tienen una notable baja emisión por defectos comparadas con las de ITO-Glass.

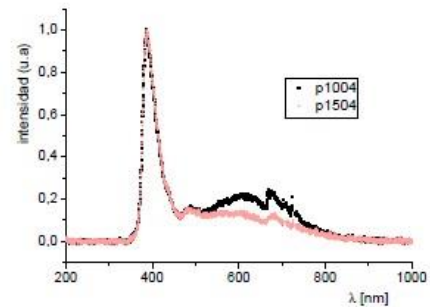


Figura 5: Espectro de fotoluminiscencia de las muestras P1004 y P1504.

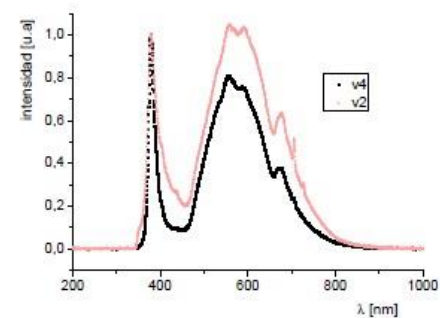


Figura 6: Espectro de fotoluminiscencia de las muestras V2 y V4.

Conclusiones

Se logró sembrar los sustratos de ITO-PET mediante PLD a $T \leq 150^\circ\text{C}$. Esto permitió un crecimiento homogéneo de nanoestructuras sobre estos sustratos, superando la homogeneidad de los

sustratos ITO-Glass sembrados por descomposición térmica de acetato de cinc. Sin embargo, sobre los sustratos de ITO-PET hubo una mayor dispersión de los diámetros de las nanoestructuras y una menor verticalidad de las mismas, siendo las de mayor desorientación las crecidas sobre los sustratos sembrados a la menor temperatura.

Las longitudes de las estructuras fueron las esperadas, y se cumple para los sustratos ITO-PET que las crecidas durante 4 horas son el doble de largo que las de 2 horas.

Los espectros de fotoluminiscencia muestran los picos típicos del ZnO, con una menor prevalencia del pico debido a defectos en el caso de las muestras de ITO-PET comparadas con las de ITO-Glass.

Bibliografía

Greene, L. (2005). General route to vertical ZnO nanowires arrays using textured ZnO seeds. *Nano Lett.* 5 (7), 1231-1236.

Greene, L. (2006). Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires. *Inor. Chem.* 45, 7535-7543.

H. Morkoç, U. Ö. (2009). *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA.

Shan-shan Lu, Y. H.-y.-k.-l. (2016). Effects of PLD deposited ZnO seed layer on the structure and morphology of ZnO nanowires prepared by CBD method. *Advances in Engineering Research, volume 112*, 423-427.

Wang, Q. (2018). Two-dimensional ZnO nanosheets grown on flexible ITO-PET substrate for self-powered energy-harvesting nanodevices. *Appl. Phys Lett.* 112, 063906.

Agradecimientos

Se agradece al Dr. G. Bridoux (LAFISOCONICET) y a M. Villafuerte (LAFISOCONICET) por su valiosa colaboración en el sembrado con PLD.

Financiamiento

El presente trabajo fue parcialmente financiado por el Proy. PIUNT 2018 "Óxidos semiconductores nanoestructurados: síntesis y cálculos de primeros principios".