

Propiedades ópticas, estructurales, y eléctricas de películas delgadas de ZnO - Co preparadas por el método sol - gel

Optical, structural and electrical properties of ZnO - Co thin films prepared by sol-gel method

Alex Díaz¹ | Anthony Fernández¹ | Malena Campos¹ | Billy Chávez¹ | Sofia Terrones² | Segundo Jáuregui²

RESUMEN

Películas delgadas de ZnO de 90 nm de espesor se doparon con cobalto a través del método sol-gel, siendo depositadas por spinning sobre sustratos de vidrio borosilicato de 1 cm x 1 cm, evaluando el efecto del porcentaje molar (1 a 7 %) de dopante y la temperatura de recocido (400 a 600 °C) sobre las propiedades eléctricas y la relación de estas con la estructura cristalina y las propiedades ópticas. Las mediciones de difracción de rayos X y la intensidad de las bandas de absorción UV-VIS evidencian que con el método utilizado las películas delgadas de ZnO presentan fase wurtzita con estructura hexagonal sin presencia de fases secundarias. La cristalinidad de las nanoestructuras mejora a medida que aumenta la temperatura de recocido independiente del contenido de dopante; en cualquier dirección el aumento del % de cobalto disminuye el tamaño del cristal (en 5 nm); mientras la temperatura de recocido lo hace aumentar de 11 nm a 26 nm. El dopaje a 1 % de Cobalto y 600 °C en la temperatura de recocido aumentan el ancho de banda prohibida E_g en 0.12 eV y desplazan el pico del excitón λ_{exc} 11 nm hacia mayores energías, evidenciando un régimen de confinamiento cuántico débil. Los parámetros de red de los cristales son independientes de las variables en estudio. El 7 % molar de cobalto aumenta el número de portadores de carga de 10^{16} a 10^{18} e-/cm³, mientras la movilidad la disminuye de 26×10^3 a 5×10^3 cm²/V.s y aumenta en 5 órdenes de magnitud en función de la temperatura de recocido.

Palabras clave: Método sol-gel, Portadores de carga, Movilidad, Nanoestructuras.

ABSTRACT

ZnO thin films of 90 nm was doped with cobalt by the Sol-gel method and it was deposited by spinning on borosilicate glass (1 cm x 1cm), the effect of molar percentage (1 to 7 %) and the annealing temperature (400, to 600 °C) on their electric properties and the relation with their morphology, crystal structure and optical properties have been evaluated. X-ray diffraction measurements (u.a) and the UV-VIS absorption bands intensity (u.a) indicated that all ZnO thin films showed hexagonal wurtzite, and no secondary phases were detected. The thin films crystallinity increasing with the annealing temperature, but it's independent of % dopant; the particle size increased (11 to 26 nm) with the annealing temperature and decrease (in 5 nm) with % Cobalt; independent of direction chosed the morphology change of nanorods to nanoparticles with % Cobalt. The increase in 1% of cobalt and the temperature at 600 °C decrease E_g in 0.12 eV and move the λ_{exc} 11 nm to greater energy, showing a poor quantum confinement regimen. The parameters of lattice are independent of % Co and annealing temperature, the 7 % molar cobalt increase the carriers number of 10^{16} to 10^{18} e-/cm³, while the carriers mobility decrease of 26×10^3 to 5×10^3 cm²/V.s and increase in five magnitude orders in function of the annealing temperature.

Keywords: Sol-gel method, Charge carriers, Mobility, Nanostructures

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc es un material compuesto semiconductor de la familia II-VI, tipo n, con transparencia óptica en el rango visible que tiene una energía de la brecha prohibida (E_g) directa de aproximadamente 3,37 eV a 25 °C. Este posee una diferencia de electronegatividades entre los cationes Zn^{2+} y aniones O^{2-} lo cual produce una ionicidad de 0.616 (Aproximación de Philips y Van Vechten: Factor de ionicidad) en su enlace, propiedad que lo hace uno de los compuestos más iónicos de su clase. Esta propiedad electrostática provoca fuerte repulsión entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina sea más estable¹.

Las características microestructurales del ZnO, incluyendo tamaño, morfología, cristalinidad son dependientes del tratamiento térmico y composición química está ligada a los dopantes, lo que a su vez afecta las propiedades funcionales del ZnO, por lo que el efecto del recocido y el porcentaje de impureza sobre el tamaño de las nanopartículas han generado mucha atención. Así Siguiendo un método de precipitación y calcinación final a temperaturas entre 250 y 910°C, en ², han producido nanopartículas de ZnO de forma esférica y elíptica, encontrando que el tamaño promedio de las partículas aumentó a medida que la temperatura de calcinación aumentó, con una mejora en la cristalinidad y una reducción en la emisión luminiscente visible de las nanopartículas².

Wang, Xie et al.³, prepararon nanopartículas de ZnO a partir de soluciones etanólicas y recocidas entre 150 y 500°C. Los autores observaron que a medida que se incrementó la temperatura, el tamaño de las nanopartículas aumentó mejorando su cristalinidad. Asimismo, mediante espectroscopía de infrarrojo, detectaron la presencia de grupos acetato en la superficie de las nanopartículas que no fueron eliminados por el tratamiento post síntesis³.

Hammad et al.⁴, han estudiado el efecto de la temperatura de recocido (por 2 horas) sobre el tamaño y propiedades ópticas de nanopartículas de ZnO obtenidas a través del método de disolución, encontrando que las nanopartículas variaron su tamaño entre 4 y 90 nm, con un cambio en su morfología de esféricas a hexagonales, así como un cambio en el ancho de su banda prohibida⁴.

Por su parte Zak et al.⁵, observó que las ZnO-NPs que fueron recocidos entre 500 y 700 °C mostraron la estructura de wurtzita. Los resultados de TEM y XRD indicaron que el aumento de la temperatura mejora la cristalinidad. Los resultados confirman que el medio "gel" es un buen estabilizador y agente de polimerización para

preparar ZnO-NPs a gran escala usando el método sol-gel⁷.

A través de un método sol-gel modificado, con recocido final a 600, 650 y 750°C, Zak AK, et al.⁵, han obtenido nanopartículas de ZnO tipo placas. El sólido precursor fue amorfo. El ancho de banda prohibida estimada a partir de los espectros de absorbancia mostró un desplazamiento hacia el rojo a medida que se incrementa la temperatura de recocido. Mediante espectroscopía de infrarrojo, los autores confirmaron la formación del ZnO, así como ausencia de residuos de síntesis a todas las temperaturas de recocido⁶. Recientemente en Jauregui⁷, han sintetizado nanoestructuras de $Zn_{1-x}Co_xO$, mediante los métodos sol-gel a baja temperatura y por precipitación a partir de soluciones etanólicas, respectivamente. El análisis de difracción de rayos-X y espectroscopia de infrarrojo evidencian la formación de ZnO con estructura wurtzita. La dependencia lineal de los parámetros de red con el contenido de cobalto, sugieren efectivo reemplazo de iones de Zn por Co en la red. Las medidas de espectroscopia micro Raman muestran las bandas normales del ZnO wurtzita. El ancho de banda prohibida de las nanoestructuras dopadas es menor que la correspondiente al ZnO puro, observándose también bandas de absorción en el rango visible⁷.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se utilizaron como materiales de partida, Acetato de zinc dihidratado (ZnAc) $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$, $M = 219.5276$ gr/mol; Acetato de cobalto tetrahidratado (CoAc) $[Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$, $M = 249.08236$ gr/mol; El solvente: Etanol absoluto (EtOH) $[CH_3CH_2OH]$, $M = 46.0684$ gr/mol; agua desionizada (AD) $[H_2O]$, $M = 18.01528$ gr/mol; El agente gelante: Dietanolamina (DEA) $[HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH]$, $M = 105.14$ gr/mol y los sustratos de borosilicato.

2.2 Síntesis

La síntesis sol-gel⁸ de ZnO para solución patrón y dopadas fueron preparadas de la siguiente manera: El ZnAc o la mezcla de acetatos fué disuelta en EtOH (0.3 M) y agitado a 60 °C por 10 minutos. Cuando la solución cambio a emulsión se le agregó la DEA en AD, con una relación molar de MEA/ZnAc 1:1 y AD/ ZnAc de 2:1, respectivamente. Después de un periodo de agitación de 5 minutos la solución cambió a transparente. Se hizo la deposición de 5 capas en un spin coater de aproximadamente 2000 rpm, por un periodo de 40 segundos por capa, secando a 90 °C por 10 minutos cada capa depositada. Y el recocido se realizó a las temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C durante 30 minutos.

2.3 Técnicas de caracterización

- *Espectroscopia UV*, permitió en primera instancia reconocer las bandas de absorción en el espectro visible atribuidas a la incorporación exitosa del cobalto a la red de ZnO y descartar la formación de fases secundarias que fueron contrastadas con los resultados de XRD.

- *Difracción de rayos X*, Este ensayo permitió observar el cambio en la estructura cristalina con la temperatura de recocido de las películas semiconductoras dopadas con cobalto respecto de las películas patrón así como la orientación, parámetros de red y tamaño de los cristales de las películas y así determinar su influencia sobre el número de portadores y resistividad eléctrica y su relación con los resultados EUV-Vis.

- *Funcionalidad por efecto hall*. El ensayo consistió en determinar el campo magnético neto producido utilizando la ley de Biot - Savart del electromagnetismo, anulando el componente del campo magnético terrestre, ubicando paralelamente al campo producido por los dos electroimanes. Luego haciendo uso de la técnica de Efecto Hall que usa este campo magnético para desviar hacia uno de los extremos de la película delgada a los portadores de carga creándose el voltaje hall que se usó para determinar el número y la movilidad de portadores de carga; con esos datos y la carga del electrón se puede aproximar la conductividad eléctrica del material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades ópticas

Los espectros de absorción del ZnO puro tienen un borde de absorción de aproximadamente 366 nm (≈ 3.39 eV); que comparándolo con el valor del ZnO bulk de 388 nm (≈ 3.2 eV)⁹ notamos un desplazamiento hacia el lado UV del espectro lo que confirma la formación de nanoestructuras. La figura 1 se observa la diferencia en intensidades de las bandas de absorción del cobalto de las películas delgadas de ZnO con 7% molar de cobalto, las cuales aumentan con la temperatura de recocido, lo que fue confirmado con el análisis de difracción de rayos X, que arrojó aumento en la cristalinidad. En el trabajo realizado por Zak, et al.⁵ encontramos similitud, pues contempla un estudio de la morfología por la técnica TEM para las temperaturas de 500, 600, y 700 °C.

Se observa un aumento en la absorbancia óptica a medida que incrementa la temperatura del tratamiento térmico y el porcentaje de dopante. Estas medidas ópticas nos dan una idea de la posición energética de los niveles localizados presentes en las nanoestructuras de ZnO - % Co; observándose también bandas de absorción en el rango visible, características de transiciones d-d del Co^{2+}

en un campo cristalino tipo NaCl con el trabajo realizado por Jáuregui y Perales⁷.

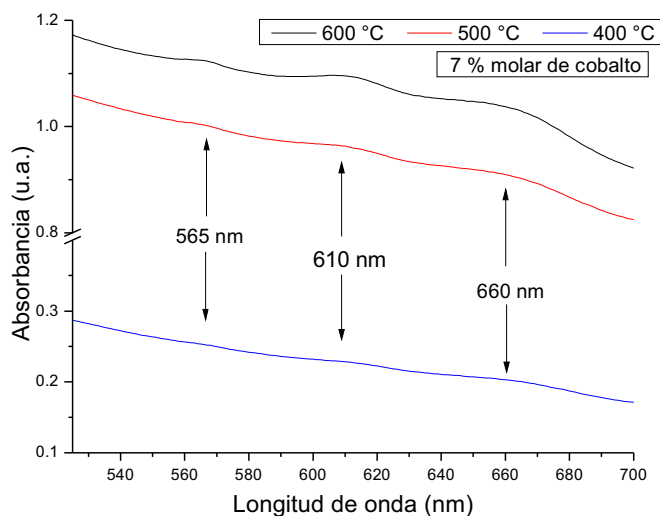


Figura 1. Espectros de absorción del ZnO con 7% molar de cobalto recocido a diferentes temperaturas.

Fuente: Elaboración propia.

Estas transiciones son originadas porque el nivel interno 3d del Co^{2+} no está lleno lo que le otorga la capacidad de incorporar átomos intersticiales como el oxígeno para formar subniveles discretos y otros prohibidos entre BC y BV. Los orbitales 2p del oxígeno forman una banda de valencia llena con los e^- 4s del metal lo que hace que se peguen más al núcleo. En la estructura tipo NaCl de los metales de transición la simetría permite que se superpongan los orbitales d formando 2 bandas la superior (e_g) y la inferior (t_{2g}) las que permanecen localizadas estrechándose con el aumento del número atómico¹⁰.

Para semiconductores "puros" el band gap aumenta al disminuir el tamaño de la nanopartícula, por lo tanto la transición interbanda (λ_{exc}) se corre a mayores frecuencias o lo que es equivalente hacia mayores energías, esto también ocurre con el aumento del porcentaje de cobalto lo cual es explicado por el efecto Burstein-Moss¹¹, el cual sostiene que al aumentar el número de portadores de átomos de impurezas el nivel de Fermi se une a la banda de conducción, así las transiciones de baja energía están bloqueadas. El principio de exclusión de Pauli prohíbe la excitación de estados ocupados, lo que da la idea de un aumento aparente del E_g APARENTE = E_g REAL + ΔE , coincidiendo con Hammad el cual observó un cambio en E_g hacia el UV, pero difiriendo de Zak pues el atribuye el corrimiento hacia el rojo por aumento de tamaño de la nanopartícula.

En un semiconductor normal el nivel de Fermi (NF) está entre la BC y la banda de valencia (BV), pero cuando

aumenta el porcentaje de elementos donadores el NF cae dentro de la BC (a este estado se le conoce como estado degenerado). Para que haya conducción de corriente (generación del par electrón-hueco) un e⁻ en el borde superior de la BV solo puede ser excitado a la BC por encima del NF (ya que todos los estados debajo del NF están ocupados). hueco) un e⁻ en el borde superior de la BV solo puede ser excitado a la BC por encima del NF (ya que todos los estados debajo del NF están ocupados). procedente de la cabeza de la flor de crisantemo que contiene naturalmente seis compuestos insecticidas llamadas piretrinas (cinerin I, jasmoline I, piretrina I, cinerin II, jasmoline II, piretrina II) (Pascual- Villalobos,1996) se produce una acción sinergista entre los compuestos de ambas plantas, los cuales potencian el efecto Biocida de la muestra M5.

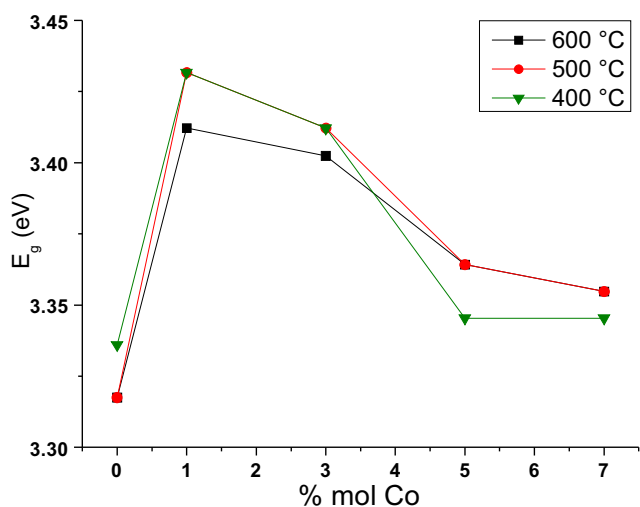


Figura 2. Variación del ancho de banda prohibida (E_g) del ZnO con el contenido de cobalto recocido a diferentes temperaturas.

Fuente: Elaboración propia.

3.2 Estructura cristalina (XRD)

El ancho y forma del pico, brindan información como: cristalinidad, textura, defectos estructurales, direcciones preferenciales de crecimiento y la concentración relativa de impurezas y vacancias pues de ellas depende el comportamiento eléctrico y la disipación de potencia en los dispositivos. Los átomos de Zn ocupan las posiciones (1/3, 2/3, 0) – (2/3, 1/3, 1/2) y el O (1/3, 2/3, u) – (2/3, 1/3, u+1/2), donde u es el parámetro interno de la estructura wurtzítica (ordenamiento hexagonal de iones oxígeno en el que cada segundo intersticio tetraédrico está ocupado por un ion zinc, el número de coordinación es 4:4). La figura 3 muestra los resultados de difracción de las películas delgadas a diferentes temperaturas para muestras de 7 % molar de cobalto, las que mejoran su cristalinidad con la temperatura como era de esperarse, también se muestran los picos coinciden con los de JCPDS 036 – 1451 que se muestran en la parte inferior, coincidiendo con Zak y Jauregui^{5,6,7}.

La figura 4 muestra los resultados de XRD de las películas delgadas a diferentes % de cobalto a 500 °C, notamos que la intensidad de los picos aumenta con la temperatura, pero es independiente del % de dopante¹². A partir de los difractogramas y la relación de Scherrer queda establecido que sólo la temperatura mejora la calidad cristalina y aumenta el tamaño del cristal mientras el porcentaje de cobalto lo hace disminuir, estos resultados son similares a los que encontraron Wang, et al.³, asimismo Jáuregui y Perales⁷. Los tamaños encontrados determinan que los cristales están en régimen nanométrico (<100 nm), sin direcciones preferenciales de crecimiento. Si comparamos los tamaños hallados con el radio de confinamiento de Bohr para el ZnO notamos un régimen de confinamiento cuántico débil.

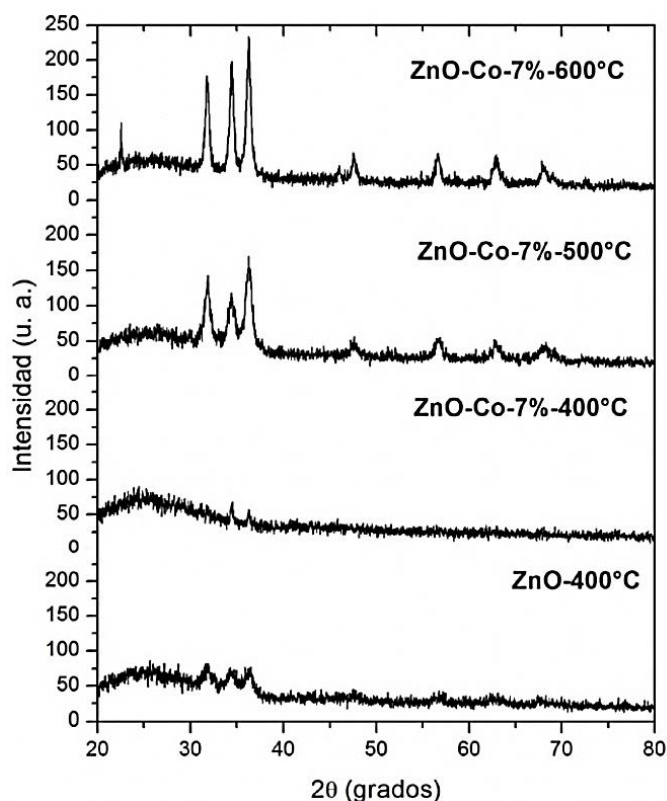


Figura 3. Patrón de difracción a diferentes temperaturas para muestras de 7% de cobalto.

Fuente: Elaboración propia.

Para encontrar los parámetros de red del ZnO se usaron las siguientes relaciones $a_{100} = \lambda / (\sqrt{3} \cdot \text{sen}\theta)$

$$C_{002} = \lambda / (\text{sen}\theta), V = 3 \cdot a^2 \cdot c \cdot \text{sen}60^\circ \text{ y } u = \frac{1}{3} \left(\frac{a^2}{c^2} \right)^{+25}$$

Mientras que para la distancia interplanar $d_{hkl} = \lambda / (2 \cdot \text{sen}\theta)$, los resultados muestran que la temperatura de recocido y el porcentaje molar de cobalto no afectan los parámetros de red pues se encontraron valores similares a la JCPDS 036 – 1451 del ZnO, lo cual difiere de Jáuregui y Perales quienes encontraron dependencia lineal de estos parámetros de red.

3.3 Propiedades eléctricas por Efecto Hall

El estudio de las propiedades eléctricas de un material semiconductor puede proporcionar mucha información sobre su estructura de bandas y la presencia de defectos estructurales o impurezas en él. Las magnitudes relevantes en este tipo de estudios son la conductividad iónica, el número de portadores y la movilidad de éstos.

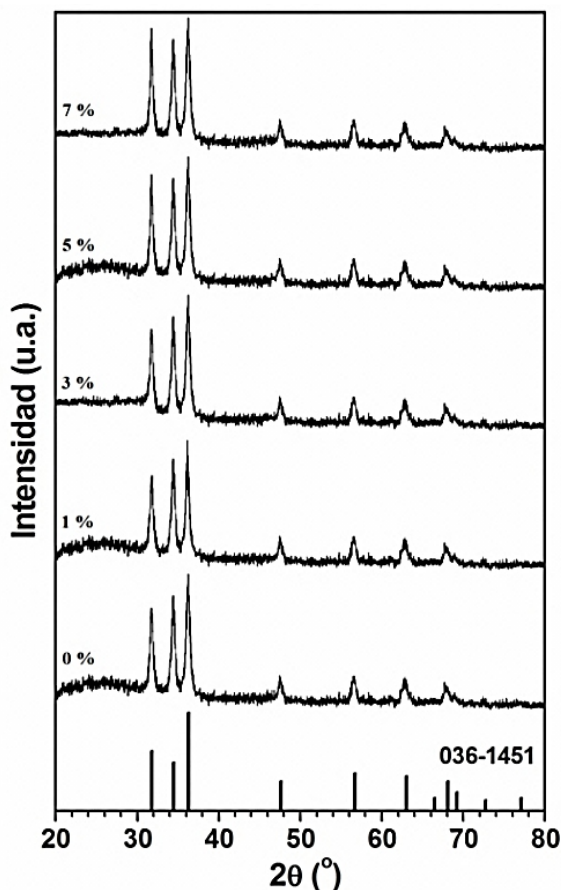


Figura 4. Patrón de difracción a diferentes % de cobalto a 500 °C.

Fuente: Elaboración propia.

El número de portadores para el ZnO - % Co aumenta con el porcentaje de dopante y es independiente de la temperatura en contraste con el ZnO puro; esto ocurre porque en un cristal iónico que contiene iones que pueden asociar un hueco positivo ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+\text{h}} = \text{Co}^{3+}$, lo que se conoce como inducción de valencia) por deficiencia de iones metálicos (como el CoO) el número portadores solo depende de la composición química del cristal.

En la figura 5 se nota el aumento de la movilidad de portadores por influencia de la temperatura de recocido como era de esperarse y una disminución con el aumento del porcentaje de cobalto. Esto ocurre pues al aumentar el % de cobalto aumentamos la densidad de defectos, el carácter extrínseco y no estequiométrico en el ZnO pues la repulsión interelectrónica tiende a mantener los

electrones localizados en átomos individuales o defectos y no en bandas en el cristal, pues desde el ^{25}Mn al final de la serie de transición (^{26}Fe , ^{27}Co y ^{28}Ni) la superposición de los orbitales d es baja y la movilidad se ve limitada por la influencia localizante de las repulsiones interelectrónicas. Considerando σ conductividad iónica por saltos = $n \cdot q \cdot \mu_{\text{iónica}}$ y la $\mu_{\text{iónica}} \approx e \left(\frac{h}{kT} \right)$ podemos estimar la energía de activación E_a para el salto, coincidiendo con la bibliografía ($\approx 0.5 - 0.9$ eV). La conductividad eléctrica aumenta con la temperatura de recocido obteniéndose los mejores resultados a los 600 °C, el contenido de cobalto la hace aumentar hasta aproximadamente 5% de dopante, pasado este porcentaje tiende a disminuir.

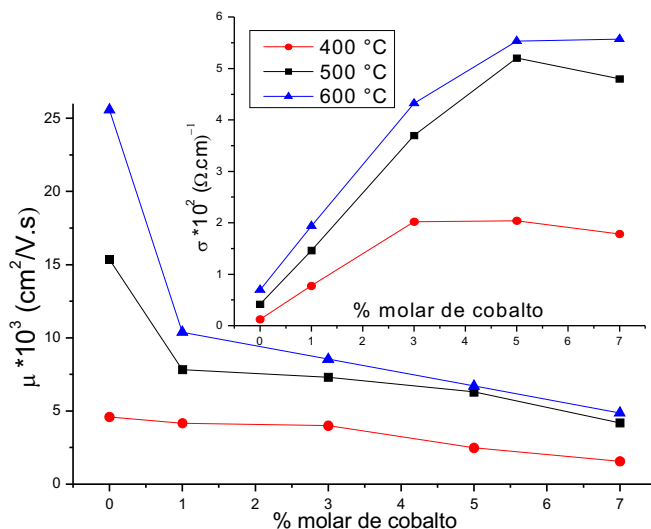


Figura 5. Conductividad eléctrica y movilidad de portadores de carga del ZnO - % Co a diferentes temperaturas.

Fuente: Elaboración propia.

La influencia de la temperatura obedece el principio de Le Chatelier: "Cuando en un sistema en equilibrio se modifica la temperatura, presión o concentración, se afecta la velocidad de la reacción y el punto de equilibrio se desplaza en la dirección que tienda a contrarrestar el efecto primario del cambio, el proceso para formar o difundir un defecto es endotérmico" es decir que consume energía, entonces si elevamos la temperatura se favorecerá la aparición de los productos en este caso la formación de defectos o la dispersión de defectos, aumentando la conductividad iónica. En conclusión en el ZnO (metal excess) la corriente es transmitida por exceso de electrones para compensar los iones intersticiales Zn^{2+} y el transporte iónico es transmitido por los iones intersticiales (movimiento hacia tetraedros vacíos)¹³.

Para el caso del ZnO - % Co, el CoO (metal deficiente, una vacancia Co^{2+} está asociada a dos iones Co^{3+} hueco-electrón) la conducción de corriente ocurre por la difusión de los huecos electrónicos que cambian de núcleo y el transporte iónico ocurre por la difusión de

vacancias. Las propiedades eléctricas muestran una correlación cualitativa con las medidas de absorción óptica ya que el ZnO con menor número de portadores presenta menor absorción. Las medidas de absorción óptica nos han dado información sobre la posición energética de los niveles localizados presentes en el ZnO y las medidas eléctricas nos han proporcionado la cuantificación de la población de dichos niveles. Para determinar la concentración de cada uno de los posibles tipos de dadores serían necesarias pruebas en función de la temperatura, pues ayudarían a determinar el mecanismo de dispersión de defectos principal¹⁴.

4. CONCLUSIONES

Se determinó que el % molar de cobalto y la temperatura de recocido del ZnO afectan las propiedades eléctricas. La intensidad de las bandas de absorción en el rango visible, relacionadas con las transiciones intraiónicas en el cobalto demuestran que el método de síntesis usado y la temperatura de recocido han permitido la incorporación exitosa del cobalto en la red wurtzítica del ZnO sin presencia detectable de fases secundarias y abren la posibilidad de aplicarlas en procesos fotoactivados.

El incremento del % cobalto y la temperatura de recocido disminuyen el ancho de banda prohibida y desplazan el pico del excitón hacia mayores energías, evidenciando un régimen de confinamiento cuántico débil. Los picos de difracción demuestran que la temperatura aumenta la cristalinidad independientemente del contenido de cobalto. Independientemente de la dirección escogida (002, 100 o 101) el aumento del % molar de cobalto disminuye el tamaño del cristal mientras la temperatura de recocido lo hace aumentar.

Los parámetros de red de los cristales son independientes del porcentaje de impureza y la temperatura de recocido. El número de portadores de carga solo se ve afectado por el porcentaje molar de cobalto, mientras la movilidad se ve afectado por de la temperatura de recocido y el porcentaje de dopante con un efecto contrario entre ambas.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Leyva A. Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Óxidos de Metales de Transición; Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología, Argentina, 2007.
- [2] Zhou J, Zhao F, Wang Y, Zhang Y, Yang L. Size – controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties. *Journal of Luminescence*. 2007; 122 – 123: 195 – 197.
- [3] Wang X, Li Q, Liu Z, Zhang J, Wang R. Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 84: 4941 – 4943.
- [4] Hammad T, Salem JK, Harrison R. The influence of annealing temperature on the structure, morphologies and optical properties of ZnO nanoparticles. *Superlattices and Microstructure*. 2010; 47(2): 335 – 340.
- [5] Zak AK, Majid A, Darroudi M. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media, *Material Letters* 2011; 65(1): 70-73.
- [6] Zak AK, Abrishamib ME, Majid A, Yousefic R, Hosseinib SM. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceramics international*. 2011; 37(1): 393 – 398.
- [7] Jauregui RS, Perales O. Nanoestructuras de ZnO dopado con cobalto. Laboratorio de Física de Materiales - Sección de Nanociencia y Nanotecnología, Universidad Nacional de Trujillo; 2014.
- [8] Corriu R, Anh NT. *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*, John Wiley & Sons; 2009.
- [9] Rodríguez J, Fernández M. *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*. New Jersey: John Wiley & Sons; 2007.
- [10] Lesley S, Moore E. *Química del estado sólido, una introducción*, Londres: Addison Wesley Iberoamericana; 1992.
- [11] Zhing J. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. University of California: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd; 2009.
- [12] Cao G. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and applications*. London: Imperial College Press; 2004.
- [13] Zhen G, Li T. *Fundamentals and applications of nanomaterials*. Norwood: Artech House; 2009.
- [14] González Velasco J. *Fotoelectroquímica de semiconductores: su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*, Barcelona; 2010.