

Obtención de columnas de ZnO. Variables a controlar (I)

J. CEMBRERO¹, M. PERALES¹, M. MOLLAR², B. MARÍ²

¹Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

²Departamento de Física Aplicada. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

En el presente trabajo se describe el proceso de electrodeposición utilizado por los autores para la obtención de columnas de óxido de zinc (ZnO) sobre un sustrato de vidrio recubierto de una capa conductora de óxido de estaño y flúor (FTO). Como electrolito se empleó una solución de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M de $ZnCl_2$ y 0,1 M de KCl en agua desmineralizada y las variables o factores a controlar fueron la densidad de corriente, el tiempo de exposición del sustrato al electrolito y la temperatura del proceso. La variable respuesta fue la altura promedio de las columnas de ZnO medidas con el microscopio de fuerza atómica (AFM). Para investigar la influencia de los principales factores e interacciones que intervienen en el proceso de crecimiento, se ha utilizado un diseño factorial combinando tres parámetros de crecimiento con dos niveles diferentes (alto + y bajo -). Esto supone realizar un total de 8 experiencias de parámetros de crecimiento diferentes. Los resultados muestran que la densidad de corriente y el tiempo de exposición favorecen la formación y el crecimiento de las columnas, mientras que la temperatura considerada alta (85 – 90 °C) influye en sentido negativo.

Palabras clave: Semiconductores ZnO, microscopía de fuerza atómica, diseño factorial a dos niveles.

ZnO columns obtaining. Variables control (I)

In the present paper, the electroplating process to obtain columns of zinc oxide (ZnO) on a glass substrate covered with a conductive oxide layer of tin and fluorine (FTO or SnO_2 ; F), has been described. The electrolyte used is a solution of $ZnCl_2$ (5×10^{-3} M) and 0,1 M of KCl in desmineralized water. The following parameters have been controlled: current density, time of substrate exposure to the electrolyte and the process temperature. The measured parameter was the average height of the columns evaluated by Atomic Force Microscopy (AFM). In order to investigate the influence of the principal factors and its interactions that have taken place in the electroplating process, a factorial design at two levels (high + and low -) has been used. The results show that the current density and time exposure help the formation of column growth, but the elevated temperature (80 – 90°C) has a negative influence.

Key Words: Semiconductors, ZnO, AFM, factorial design at two levels.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente el desarrollo de la nanotecnología está asociado a la disponibilidad de nanoestructuras, o también, al dominio de las técnicas de fabricación de las mismas.

En este entorno han aparecido diferentes modos de abordar la fabricación de nanoestructuras. Se puede trabajar en sentido descendente (de arriba abajo), desprendiendo o añadiendo material a una superficie para darle forma. O por el contrario, se puede partir desde el nivel más elemental (sentido ascendente, de abajo arriba), desde átomos o moléculas que se ordenan espontáneamente cuando las condiciones son apropiadas, hasta estructuras más complejas (1).

Así, entre los nuevos materiales que se pueden obtener con esta tecnología, tienen especial importancia, los films cerámicos obtenidos por procesos de electrodeposición, bien sea electroforética (EFD) o deposición electrolítica (ELD) (2).

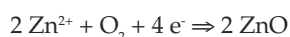
En este último método se utilizan disoluciones de alta conductividad, la velocidad de deposición es del orden de 1

a 1000 nm/min y el espesor del depósito varía de 1 a 10^4 nm, que puede controlarse variando el tiempo de deposición, el voltaje o la densidad de corriente, en cuanto a la uniformidad del depósito ésta se controla por el campo eléctrico. Además, en la deposición electrolítica catódica, los iones metálicos o complejos se hidrolizan por los OH^- generados para formar óxido, hidróxido o peróxido, finalmente los depósitos de hidróxidos y peróxidos se pueden convertir en los óxidos correspondientes por tratamiento térmico.

Dentro de estos materiales se ha observado que las películas muy finas de óxido de zinc, ZnO, un semiconductor de gap elevado, presentan propiedades ópticas muy interesantes, lo que les hace especialmente útiles para determinadas aplicaciones ópticas y optoelectrónicas (3) como emisor de luz y diodos láser abarcando un amplio rango desde el rojo al ultravioleta debido a sus interesantes propiedades, particularmente su amplio band-gap de 3,37 eV a 300 °K.

El óxido de zinc con diferentes morfologías (películas, whiskers y nanocolumnas) puede crecer mediante diversas técnicas de deposición, algunas complicadas como magnetron sputtering (SP) (4), deposición química en fase vapor (CVD) (5), deposición de láser pulsado (PLD) (6), epitaxia de haz molecular (MBE) (7) y otras.

Recientemente, debido al rápido crecimiento en la demanda de nanocristales, tienen particular interés las columnas de ZnO para las aplicaciones anteriormente comentadas, lo que está llevando a la búsqueda de una tecnología de fácil aplicación y ejecución para la obtención de los mismos. Así, M. Izaki y T. Omi (8) han descrito un método para la elaboración de estas películas mediante una técnica de electrodeposición basada en la siguiente reacción:



En el presente trabajo, los autores, han aplicado una técnica de electrodeposición, basada en la ecuación anterior, sobre un sustrato de vidrio conductor para obtener columnas de ZnO.

Con el fin de poder investigar, de forma rápida, la influencia que las variables del proceso (densidad de corriente, tiempo de exposición al electrolito y temperatura de desarrollo del proceso) tienen en la formación y crecimiento de las columnas obtenidas, se diseñó un modelo experimental de tres variables a dos niveles (diseño factorial a dos niveles), de esta manera se ha conseguido optimizar el proceso. Es decir, este método permite con muy pocas experiencias de laboratorio obtener la información suficiente para poder abordar, con garantías de éxito, la fabricación de estas estructuras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

2.1 Procedimiento experimental

Las muestras se obtuvieron por electrodeposición (ELD), sobre un sustrato de vidrio de entre 0,5 y 1 cm², recubierto de una capa conductora de óxido de estaño y flúor (FTO).

Con el fin de poder controlar la densidad de corriente aplicada, el tiempo de exposición y la temperatura se utilizó un potencióstato-galvanostato modelo 263A y su correspondiente celdilla (EG&G División INSTRUMENTS, INC.), introducida en una manta calefactora con termostato.

El electrodo de referencia utilizado fue el de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl/AgCl y contraelectrodo de Pt. Como electrolito se empleó una solución de concentración 5·10⁻³ M de ZnCl₂ y 0,1 M de KCl en agua desmineralizada (9 y 10). Durante todo el proceso de electrodeposición se mantuvo la solución saturada de oxígeno. Los pH inicial y final de la solución fueron 6.5 y 6.3 respectivamente. En la Tabla 1 se indican las variables a controlar.

Tabla 1. VARIABLES Y NIVELES DEL TRABAJO.

Variable	Variable codificada	Nivel bajo(-)	Nivel alto(+)
Densidad de corriente (i)	A	1 mA/cm ²	2,5 mA/cm ²
Tiempo de exposición	B	600 segundos	1800 segundos
Temperatura del proceso	C	65 °C	85 °C

Se realizaron una serie de ensayos previos utilizando los métodos potencióstático y galvanostático. Finalmente se empleó el método galvanostático para el proceso de electrodeposición ya que este método permite fijar la densidad de corriente durante el tiempo de exposición al electrolito (densidad de corriente constante). Asimismo, los potenciales de trabajo varían entre -624 y -956 mV. En la Figura 1 se muestran los valores registrados. Se observó que el tiempo mínimo transcurrido para la estabilización de los mismos fue de 200 segundos.

Con el fin de realizar el menor número posible de experimentos (muestras a preparar) se adoptó como método de trabajo el de un diseño factorial a dos niveles. (11)

En este trabajo, las variables o factores considerados han sido tres y sus niveles dos, por lo que una aproximación de este tipo indica que el número de experimentos a efectuar será de 8 (2x2x2 = 2³). En la Tabla 1 aparecen los valores de los parámetros utilizados en cada experimento.

2.2 Resultados

Mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo JSM 6300 se observó la formación de las columnas de óxido de zinc.

En la Figura 2 se muestra la morfología de las columnas de ZnO obtenidas combinando los valores de los parámetros descritos anteriormente.

En la Figura 3 aparece el espectro de difracción de rayos X de una muestra. Se han identificado los picos correspondientes a las diferentes orientaciones de cristales de ZnO con la estructura hexagonal tipo wurtzita. Los otros picos corresponden al sustrato policristalino de FTO. En otras muestras se han obtenido similares difractogramas.

Mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM), modelo Multi Mode y controlador IIIa de Digital Instruments, se determinó en cada muestra en un área de 15 x 15 μm² la altura de las columnas mediante "cross-section" Figura 4. Se realizaron varias medidas en cada una de las áreas seleccionadas, y se tomó como altura de las columnas el valor medio obtenido en cada área. Los valores se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.- ALTURAS DE LAS COLUMNAS OBTENIDAS.

(EXPERIMENTOS EN ORDEN ESTÁNDAR)

Nº exp	A	B	C	Altura de las columnas (nm) ± desviación típica muestral
1	-	-	-	439 ± 31
2	+	-	-	281 ± 14
3	-	+	-	611 ± 27
4	+	+	-	902 ± 72
5	-	-	+	304 ± 70
6	+	-	+	256 ± 8
7	-	+	+	109 ± 10
8	+	+	+	687 ± 64

En la Figura 5 aparecen las imágenes AFM para las diversas muestras estudiadas

En la Figura 6 se observa el recubrimiento de FTO y la rugosidad media del mismo (73 nm).

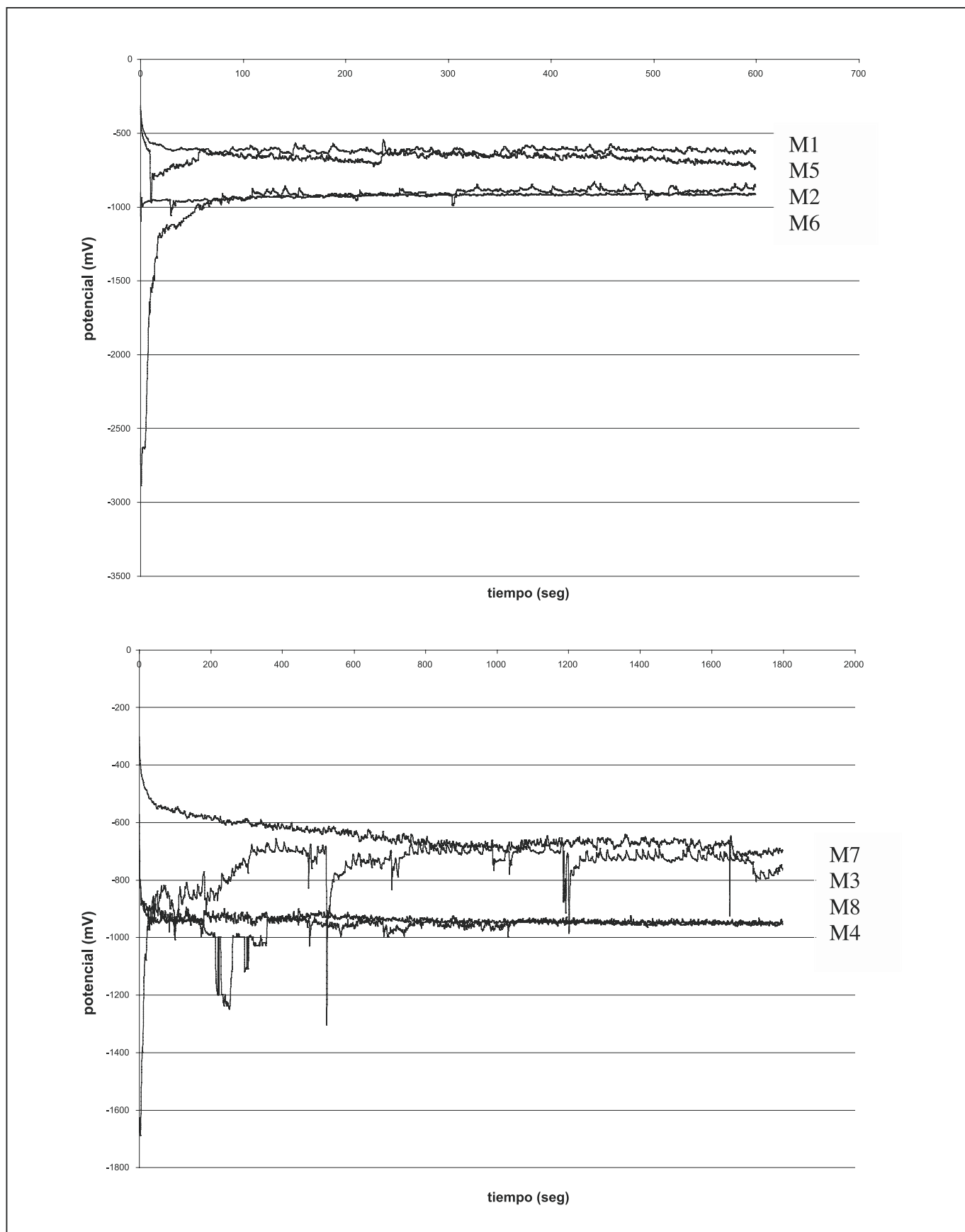


Figura 1.-Representación de los potenciales de trabajo durante el proceso de electrodeposición galvanostático del sustrato. Se observa que el tiempo mínimo de estabilización del potencial es de 200 segundos.

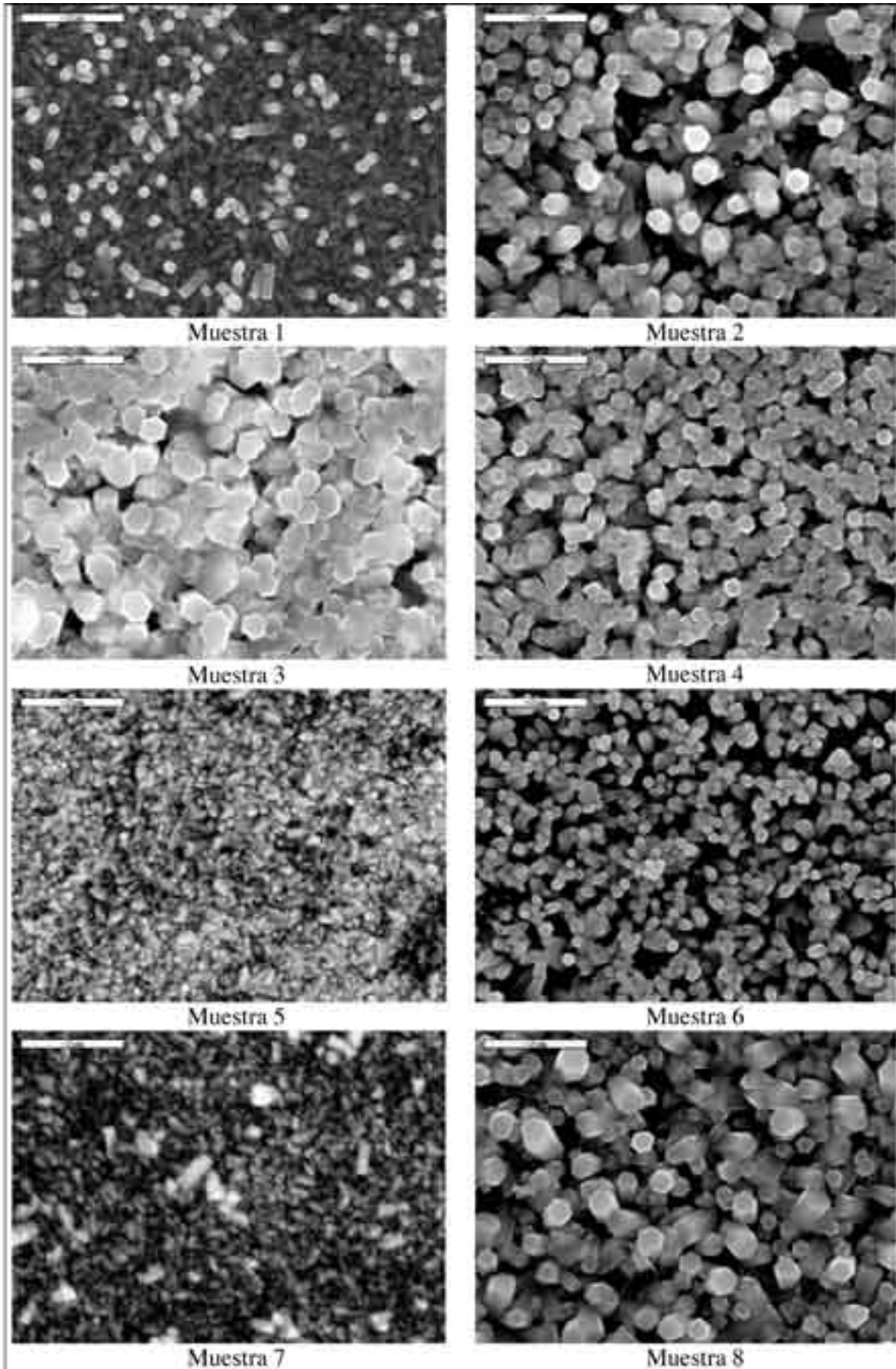


Figura 2.-Micrografías obtenidas por SEM de las columnas de ZnO sobre el sustrato de FTO. Se observa la estructura hexagonal.

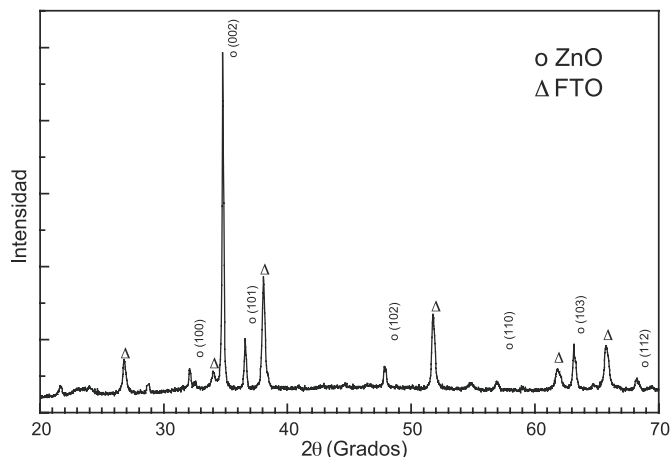


Figura 3.-Espectro XRD de una muestra con columnas de ZnO. Se observa la orientación preferente en la dirección <002> característica del ZnO.

3. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS

Los valores de la variable respuesta, altura de las columnas expresada en nanómetros (nm), se analizaron mediante el algoritmo de Yates para lo cual los experimentos se pusieron en orden estándar (se utilizó el programa para computadoras STATGRAPHICS Plus. Versión 5.0).

El algoritmo de Yates se aplica a las observaciones una vez éstas están puestas en orden estándar. Un diseño factorial está en orden estándar cuando, la primera columna de la matriz del diseño consta de signos menos y más alternados; la segunda, de parejas de signos alternados; la tercera, de cuatro signos menos seguidos de cuatro signos más y así sucesivamente. En general, la columna k-ésima consta de 2^{k-1} signos menos seguidos de 2^{k-1} signos más Tabla 3.

TABLA 3.- MATRIZ DEL DISEÑO Y DATOS OBTENIDOS. (EXPERIMENTOS EN ORDEN ESTÁNDAR)

Nº exp	A	B	C	Altura (nm)	(a)	(b)	(c)	Divisor	Estimación	Identificación
1	-	-	-	439	720	2233	3589	8	448,62	Media
2	+	-	-	281	1513	1356	663	4	166	A
3	-	+	-	611	560	133	1029	4	257,25	B
4	+	+	-	902	796	530	1075	4	268,75	AB
5	-	-	+	304	-158	793	-877	4	-219	C
6	+	-	+	256	291	236	397	4	99,25	AC
7	-	+	+	109	-48	449	-557	4	-139,25	BC
8	+	+	+	687	578	626	177	4	44,25	ABC

Los cálculos de los efectos se realizan, a partir de la matriz del diseño y de los resultados obtenidos, de la siguiente manera.

La columna altura representa el valor medio de la altura de las columnas de cada experimento Los primeros cuatro números de la columna (a) se obtienen sumando los cuatro pares de valores de la columna altura. Así, $439 + 281 = 720$, $611 + 902 = 1513$. etc. Los segundos cuatro números de la columna (a) se obtienen restando el número de arriba del de debajo de cada pareja. Así, $281 - 439 = -158$, $902 - 611 = 291$.

La columna (b) se obtiene, de la misma manera, a partir de los valores de la columna (a), y la (c) de los valores de la columna (b). De esta manera los números de la columna (c) son los valores obtenidos por combinación de los valores de la columna de alturas con los signos apropiados.

Para obtener los efectos basta con dividir por el divisor adecuado, 8 para la primera fila y 4 para las restantes. La primera fila proporciona la media general de todas las observaciones; los demás efectos se identifican por los signos (+) de la matriz del diseño. Así, en la segunda fila aparece un signo (+) únicamente en la columna A, luego el efecto en esa fila es el del factor A. En la séptima fila aparece el signo (+) en las columnas B y C, por lo que el efecto en esa fila es la interacción BC, de forma análoga se identifican los restantes efectos

Se entiende por efecto de un factor el cambio en la respuesta de ir del nivel (-) al (+) de ese factor.

Existe interacción entre dos factores si el efecto de uno de ellos se modifica al cambiar los niveles considerados del otro factor.

Los efectos calculados a partir de la tabla de signos se muestran en la Tabla 4. Nótese que, por concisión, se denotan las interacciones como AB en lugar de A x B. En el caso de interacciones de 3 factores se ha comprobado que son poco significativas en este trabajo por lo que no se tienen en cuenta.

La interpretación de los datos del desarrollo del proceso indica que el valor medio de la altura de las columnas, para los ocho casos estudiados, es de 448 nm.

TABLA 4. ALTURA MEDIA (NM) Y EFECTOS ESTIMADOS EN EL DISEÑO FACTORIAL 2^3

Efectos	Efectos estimados ± Desviación típica
Media	448 ± 22
Factor A	166 ± 44
Factor B	257 ± 44
Factor C	-219 ± 44
AB	269 ± 44
AC	99 ± 44
BC	-139 ± 44

También se observa que son significativos los efectos de algunos factores e interacciones de dos factores.

Así, el factor A (densidad de corriente) influye en el sentido de aumentar la variable respuesta (tamaño de las columnas) en 166 unidades al pasar del nivel bajo (-) al nivel alto (+) en el proceso para todas las condiciones de los otros factores.

De manera análoga el factor B (tiempo de exposición) es el más significativo y aumenta la variable respuesta en 257 unidades y el factor C (temperatura del electrolito) disminuye la variable respuesta en - 219 unidades al pasar del nivel bajo (-) al nivel alto (+) en el proceso para todas las condiciones de los otros factores.

El calculo de las interacciones se ha realizado a partir de la matriz del diseño y de los resultados obtenidos utilizando el algoritmo de Yates, como se indica en el apartado anterior.

El significado, por ejemplo, de la I_{AB} es el siguiente: Al tomar el factor B (de - a +) con el factor A al nivel bajo (-) su efecto, en el proceso, es Δ_2 ; por el contrario, si se toma este mismo factor B con el nivel alto (+) de A su efecto es Δ_1 , es decir;

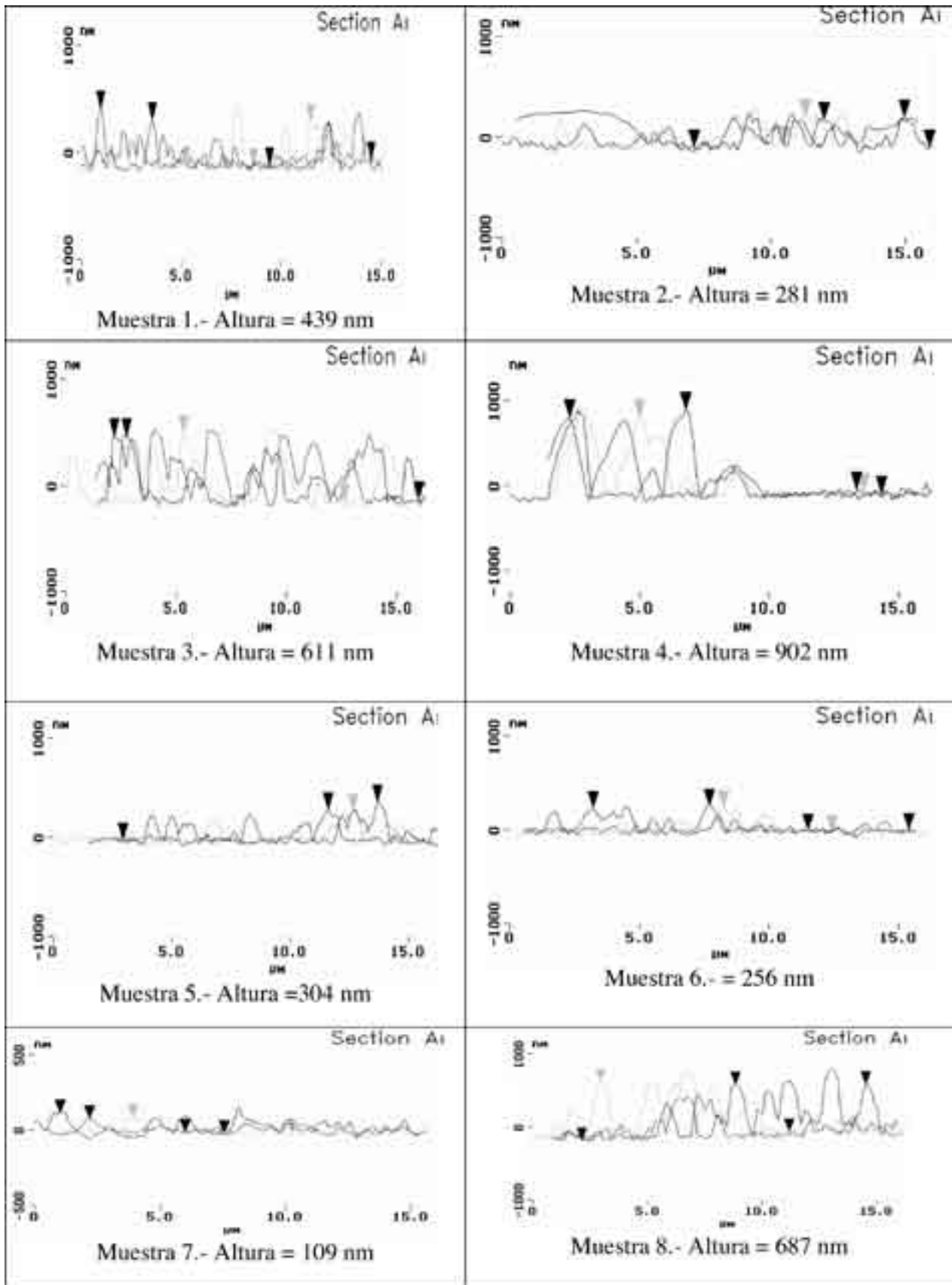


Figura 4.-Altura de las columnas obtenidas por corte transversal de las muestras mediante AFM. Se determinó la altura con relación al sustrato.

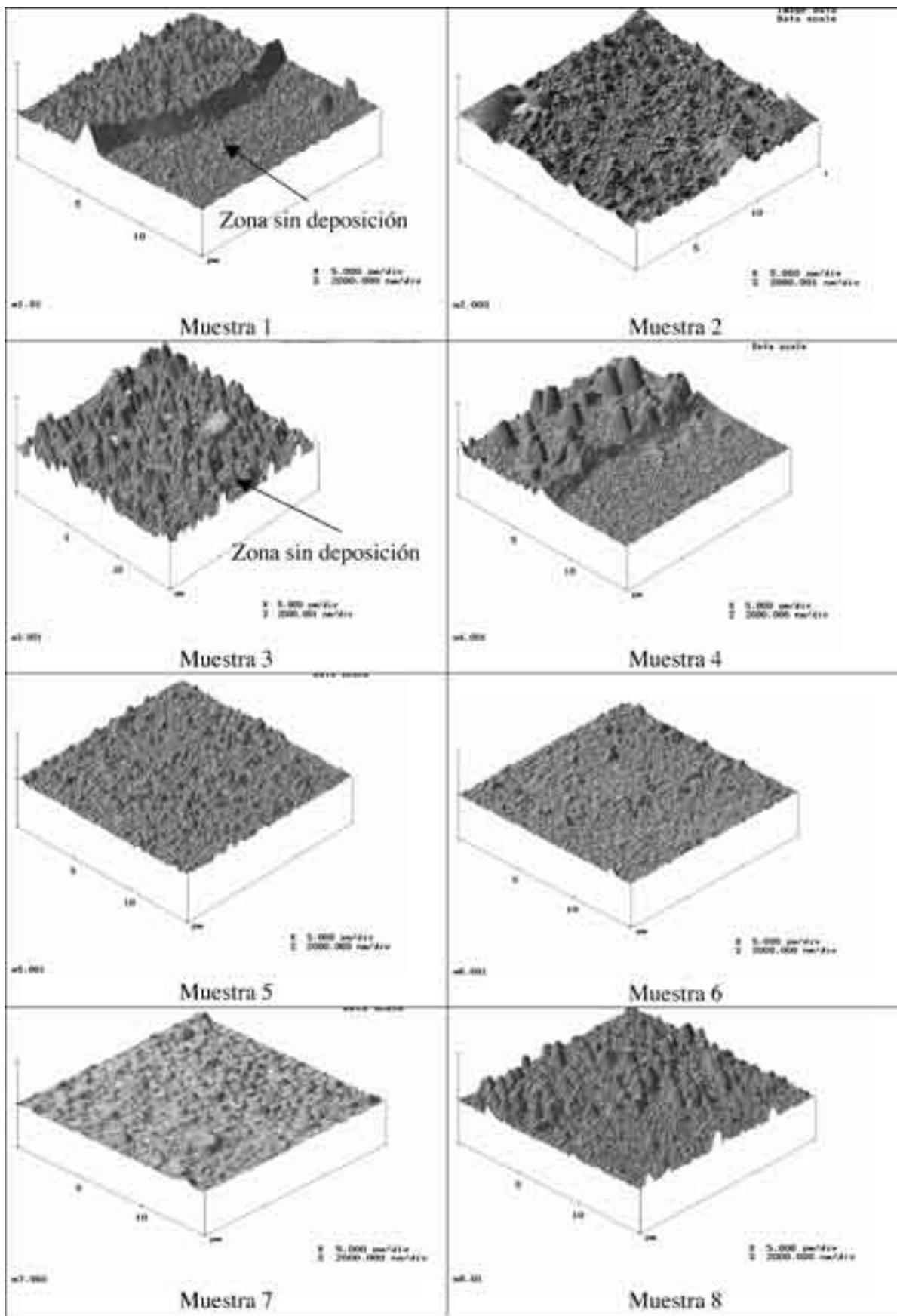


Figura 5.-Imágenes de las distintas muestras obtenidas mediante AFM. Se observa la distinta altura de las mismas al combinar los parámetros de crecimiento.

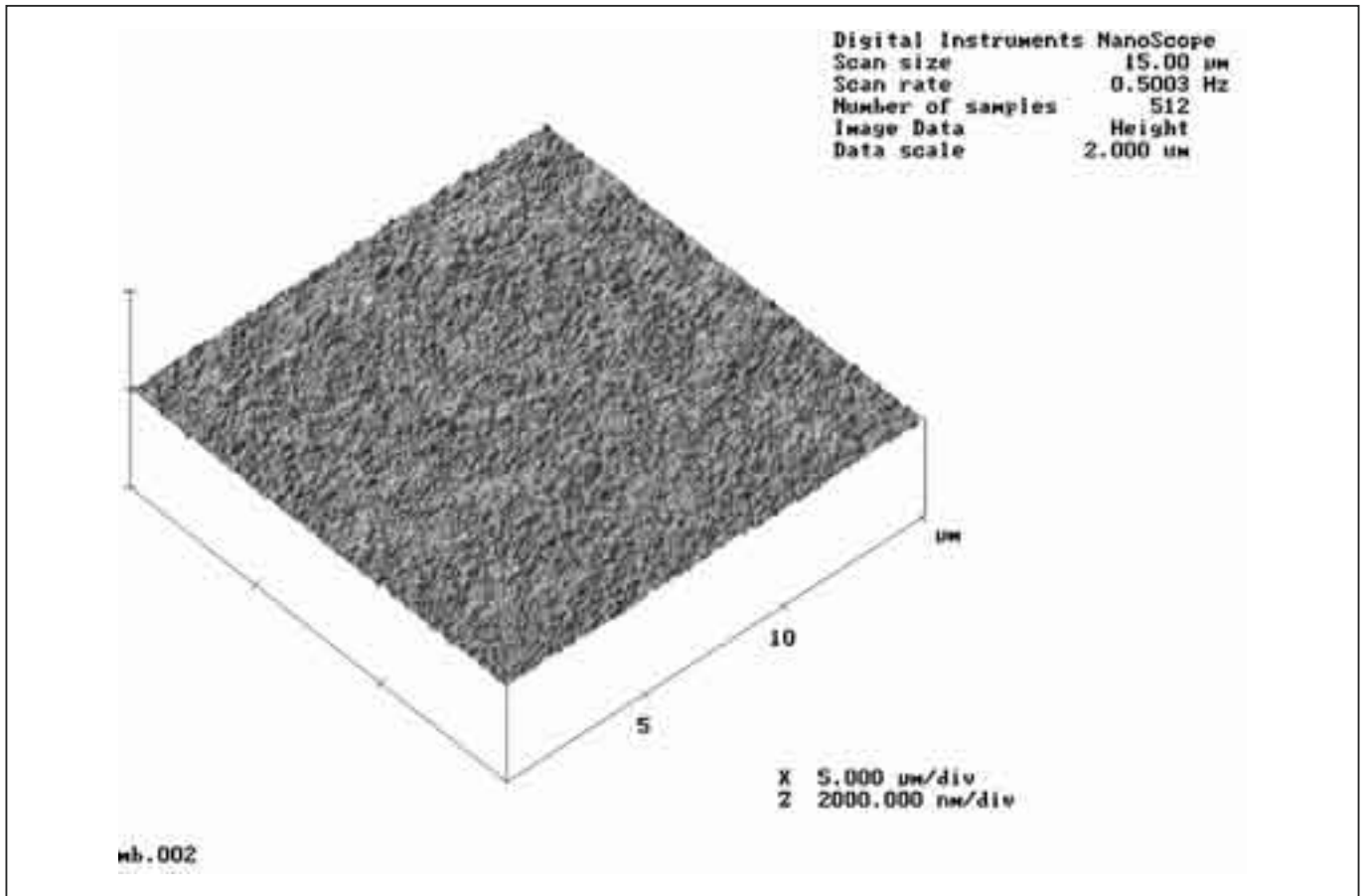


Figura 6.-Imagen del sustrato (FTO) obtenida mediante AFM. La rugosidad media es de 73 nm.

crece el efecto resultante ($\Delta_2 < \Delta_1$). Por acuerdo, a la mitad de la diferencia entre Δ_1 y Δ_2 se llama interacción entre A y B. Su cálculo, también, se puede hacer a partir de la Figura 7.

$$I_{AB} = \frac{(794 - 268) - (360 - 372)}{2} = 269$$

En este trabajo la interacción AB indica que el valor de la variable respuesta (altura media de las columnas = 448 nm) se incrementa en 269 unidades (nm) al tomar el factor A (densidad de corriente) en su nivel alto y el factor B (tiempo de exposición), también, en el nivel alto. Independientemente de los demás casos.

De manera análoga se interpretan las interacciones AC y BC, aunque estas son menos significativas como vemos en el análisis de la varianza. Tabla 5.

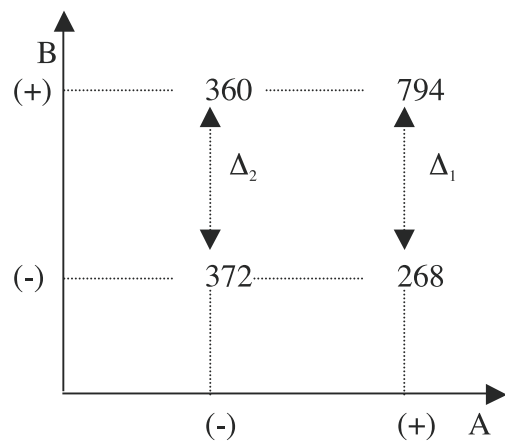


Figura 7.- Representación de la interacción A (densidad de corriente) x B (tiempo de exposición del sustrato al electrolito).

TABLA 5. ANÁLISIS DE LA VARIANZA

Source	Sum of Squares	Df	Mean square	F-Ratio	P-Value
A: Factor A	54946,1	1	54946,1	14,03	0,16
B: Factor B	132355,0	1	132355,0	33,80	0,10
C: Factor C	96141,1	1	96141,1	24,55	0,12
AB	144453,0	1	144453,0	36,89	0,10
AC	19701,1	1	19701,1	5,03	0,26
BC	38781,1	1	38781,1	9,90	0,19
Total error	3916,13	1	3916,13		
Total (corr.)	490294,0	7			

Los diseños factoriales requieren pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar de que no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio de los factores, determinan tendencias o influencia de los factores. Es decir, se determina la influencia de cada factor, independientemente, en el resultado global medio.

Un análisis más potente se realiza con el Análisis de la Varianza (ANOVA) Tabla 5 que estudia el efecto de uno o más factores sobre la media de la variable respuesta. En el presente trabajo se utilizó el programa STATGRAPHICS Plus. Versión 5.0 para su cálculo.

La interpretación de los resultados indica que para un nivel de significación del 90 % ($P \leq 0,10$) el factor B y la interacción AB son significativos, es decir, influyen en la variable respuesta aumentado ésta en el valor calculado (Tabla 4). Los otros factores e interacciones no son significativos a este nivel.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La formación de las columnas, en nuestras experiencias, siempre requiere valores de $i \geq 0,9$ mA/cm², en ensayos previos con valores menores de densidad de corriente no se ha observado la formación de columnas. Si bien esto, a su vez, está condicionado por la temperatura y el tiempo de exposición que determinan la densidad de columnas en las áreas consideradas, así como su altura.

Así, se observa que las muestras 5 y 7 (Figura 2) presentan muy baja densidad de cristales formados y de pequeño tamaño. Además, en estas dos muestras el valor de la densidad de corriente se tomó en el nivel bajo y la temperatura al nivel alto, lo que según el modelo anteriormente comentado determina la menor tendencia a la formación de columnas. Asimismo, se puede observar en la Figura 1 que los potenciales de trabajo fueron de -744 y -701 mV, respectivamente.

Por otra parte, las columnas de mayor tamaño se observan en las muestras 4 y 8 (Figura 5) a las que corresponde un valor de densidad de corriente al nivel alto y un tiempo de exposición también alto. Además se observa que la temperatura al nivel alto no favorece el crecimiento de los cristales. También se observa en la Figura 1 que los potenciales de trabajo de estas muestras son los más bajos de todos, -956 y -945 mV, respectivamente. Estando estos valores muy próximos al valor descrito (-1 V) en otros trabajos (12) consultados por los autores.

También se observa en la Figura 2 que las columnas más finas aparecen en las muestras 2 y 6, donde el tiempo de exposición al electrolito se tomó al nivel bajo. Finalmente es en las muestras 1 y 3 donde se observa una mayor interacción de los efectos de las variables.

5. CONCLUSIONES

– La formación y crecimiento de columnas de ZnO sobre un sustrato de FTO se favorece con tiempos largos de exposición (≈ 30 minutos) de éste al electrolito.

– La densidad de corriente alta ($\approx 2,5$ mA/cm²) también favorece la formación y el crecimiento de las columnas. No obstante este factor tiene menor influencia que el tiempo de exposición.

– La temperatura alta ($\approx 80-90$ °C) influye negativamente en la formación y crecimiento de las columnas. Siendo su efec-

to, en valor absoluto, superior al de la densidad de corriente alta y menor al del tiempo de exposición al electrolito.

– El tiempo de exposición y la densidad de corriente, considerados en conjunto, favorecen mucho la formación de columnas. Su efecto, en conjunto, es del orden del de el tiempo considerado sólo y mucho mayor que el de la densidad de corriente, también, considerada sola.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2002-04539-C02-02), la Oficina de Ciencia y Tecnología de la Generalitat Valenciana (GV01-211) y la Universidad Politécnica de Valencia (Programa de Incentivo a la Investigación para Proyectos Interdisciplinarios (proy. 200206618).

Los autores agradecen a los técnicos del Servicio de Microscopía de la UPV la ayuda prestada en el trabajo con los microscopios electrónico y de fuerza atómica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gary Stix. «Nanotecnología, la nueva ingeniería». Investigación y Ciencia (Edición española de Scientific American). Prensa Científica S. A. Barcelona (España) 2001.
2. I. Zhitomirsky. «Ceramic Films Using Cathodic Electrodeposition». JOM-the electronic supplement to JOM (2002).
3. Sung-Sik Chang, Cheol Ho Park and Sang Woo Park «Improved photoluminescence properties of oxidized anodically etched Zn». Materials Chemistry and Physics 79 (2003).
4. T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna «Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures» Cryst. Res. Technol. 35 (10) (2000) 1193–1202.
5. B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov, A.K. Omaev «Thermally stable, highly conductive, and transparent ZnO layers prepared in situ by chemical vapor deposition» Mater. Sci. Eng. B 65 (1999) 159–163.
6. X.W. Sun, H.S. Kwok «Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition» J. Appl. Phys. 86 (1) (1999) 408–411.
7. X. Sun, Z. Deng, Y. Li «Self-organized growth of ZnO single crystal columns array» Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 366–370.
8. M. Izaki, T. Omi «Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction» Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2439–2440.
9. Th. Pauporté and D. Linncot «Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide films on gallium nitride» Applied Physics Letters. American Institute of Physics. V-75 (nº 24) (1999).
10. I. Zhitomirsky «Ceramic Films Using Cathodic Electrodeposition» JOM-the electronic supplement to JOM (2002).
11. G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter «Estadística para Investigadores: Introducción al Diseño de Experimentos, Análisis de Datos y Construcción de Modelos», pp 317-362 en Editorial Reverté, S.A. Barcelona (España) 1999.
12. R. Könenkamp, K. Boedecker, M.C. Lux-Steiner «Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns» Applied Physics Letters. V-77 (nº 16) 2000.

Recibido: 24.06.03

Aceptado: 29.08.03