

TÉCNICA LÁSER SPECKLE DINÁMICO EN CAPAS SEMICONDUCTORAS DE ZnO

Mora Emiliano¹, Bertolini Guillermo^{2,3} Richard Diego¹, Tejerina Matías^{1,3}

¹Centro de Tecnología de Recursos Minerales y cerámica, CETMIC (CONICET, CIC, UNLP)
Cno. Centenario y 506, Gonnet, Buenos Aires, 1897. Correo electrónico:

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicada Dr. Jorge Ronco, CINDECA
(CONICET, UNLP) Calle 47 n°257, La Plata, 1900

³Dpto. Cs Básicas, Facultad de Ingeniería (UNLP) 1 y 47, La Plata, Buenos Aires, Argentina,
1900.

matias.tejerina@ing.unlp.edu.ar

Introducción

Las capas delgadas de ZnO tienen amplia aplicación en optoelectrónica y en tecnología de celdas y sensores [1,2] debido a su alta transparencia óptica en el rango visible y su elevado bandgap ($E_g=3.3$ eV). Adicionalmente, la utilización de dopaje con metales de transición puede mejorar su desempeño para nuevas aplicaciones [3] y, en particular, el níquel por tener un radio iónico similar al zinc, es buen candidato para esta función. El desarrollo de films Ni:ZnO mediante la técnica sol-gel spray pyrolysis (SP) es de gran interés por su bajo costo, fácil escalabilidad y por ser amigable con el medio ambiente. Las técnicas de transmitancia óptica (UV-VIS-NIR) y difracción de rayos X (DRX) suelen utilizarse habitualmente para caracterizar estos films. Sin embargo, no se ha reportado hasta la actualidad estudios de Láser Speckle Dinámico (LSD) sobre films de ZnO. Esta técnica se ha utilizado para estudiar propiedades superficiales en muestras cerámicas y sistemas biológicos [4], por lo que se prevé que se ha útil para aportar información sobre los films.

En este trabajo se presenta una caracterización de films de Ni:ZnO fabricados por SP. Para caracterizar las muestras se utilizó UV-VIS-NIR, DRX y LSD.

Procedimiento experimental

Se prepararon los recubrimientos de ZnO por SP a partir de una solución precursora que contiene dihidrato de acetato de zinc (ZAD) y nitrato de níquel (NN), acetilacetona (AcA) como estabilizador y etanol como solvente. Se emplearon tres soluciones precursoras diferentes denominadas Z00N, Z05N, Z10N. Estos se prepararon disolviendo 4.5 gr de ZAD* [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, PM:219.51, CAS5970-45-6] y diferentes cantidades de NN* [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, PM: 290.79, CAS13478- 00-7] (0gr, 0,5 gr y 1,0 gr) dentro de una mezcla compuesta por 50 ml de etanol y 5 ml de AcA. Luego, la solución se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Para los films se utilizaron como sustratos portaobjetos de vidrio (2x7cm), los cuales fueron previamente lavados con una solución detergente, etanol, acetona y secados a 80 °C. Nuestra solución precursora se atomizó manualmente a través de un aerógrafo convencional, utilizando aire a presión de 3,0 bar (ver Fig. 1). La aplicación sobre el sustrato de vidrio, calentado a 450°C, se realizó en tres pasos para generar zonas de diferente espesor. Primero, se aplicaron 19,0 ml de la solución sobre toda la superficie del sustrato, luego se enmascaró parcialmente el sustrato dejando dos tercios de su superficie libres y los otros 19,0 ml de solución se aplicaron sobre la región descubierta. Luego de esto se enmascararon dos tercios y se repitió el procedimiento, aplicando 13.4 ml de la solución sobre el tercio restante. Como resultado, por ejemplo para Z00N se pulverizó la región

a con 6,3 ml, la b con 15,8 ml y la c con 29,2 ml, por lo que se obtuvieron diferentes espesores sobre un mismo sustrato (en la Fig. 1) se presenta un esquema de las muestras. Y se realizó el mismo procedimiento para Z05N y Z10N. Los recubrimientos resultantes se caracterizaron por DRX (BRUKER D2 Phaser), UV-VIS-NIR (Cary 5000, Agilent Technologies) y LSD mediante un montaje propio.

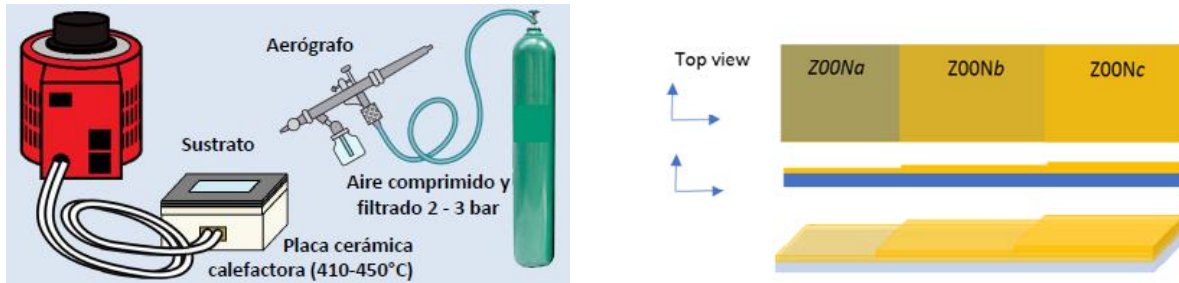


Figura 1. (izq.) Esquema del equipo utilizado para la nebulización pirolítica, (der.) esquema de muestras fabricadas.

Resulta relevante describir el principio de funcionamiento y el equipamiento utilizado para la técnica LSD. Cuando un haz de luz láser ilumina la superficie rugosa de un objeto, se observa un diagrama de interferencia aleatorio denominado “speckle”. Si la superficie del objeto no permanece rígida presentando algún tipo de movimiento local, el diagrama de speckle evoluciona con el tiempo. Este fenómeno, más conocido como “speckle dinámico”, es característico de especies biológicas y sistemas que vibren a escala micrométrica [5,6]. Los diagramas de LSD fueron obtenidos iluminando las muestras con un láser de He-Ne de 10 mW. Una cámara CCD conectada a una PC provista de un digitalizador de imágenes fue utilizada para registrar las imágenes. Las mismas están compuestas por 512 x 512 píxeles y fueron digitalizadas a 256 niveles de gris (8bits). La Fig. 2 muestra el dispositivo experimental.

Para cada estado del fenómeno en estudio, se registran 512 imágenes sucesivas del diagrama de speckle dinámico, capturadas cada 0.08 segundos, y se selecciona una columna de cada una de ellas. Con estas columnas se construye una nueva imagen de 512 x 512 píxeles, que denominamos Historia Temporal de los Diagramas de Speckle (HTDS), cuyas filas representan distintos puntos del objeto y las columnas representan su intensidad luminosa. La actividad de la muestra produce cambios de intensidad (niveles de gris) en la dirección horizontal. Así, cuando el fenómeno muestra baja actividad, la HTDS muestra formas elongadas y cuando es de mayor actividad, la HTDS se parece a un diagrama de speckle ordinario (ver Fig. 2).

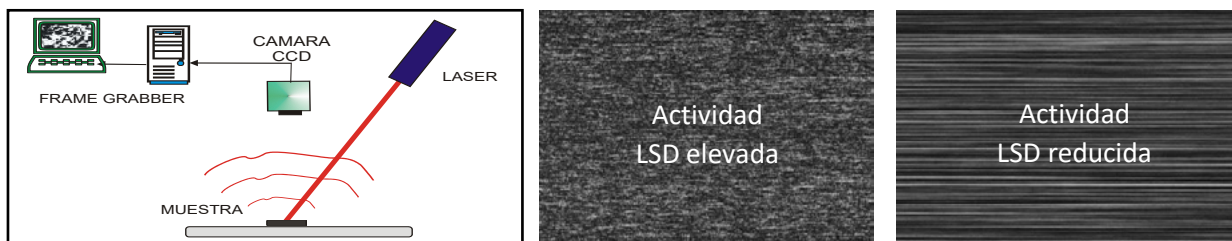


Fig. 2. (izq.) Dispositivo experimental para la medición del Speckle dinámico (der.) Imágenes representativas de HTDS

Resultados y discusión

Los espectros de transmisión de las películas de Ni:ZnO se muestran en la Figura 3. El espectro de transmitancia de las muestras disminuye a medida que aumenta la cantidad de solución aplicado indicando un aumento del espesor y de la porosidad. Este comportamiento se observó con todas las relaciones molares de Ni/Zi pero es más notorio en la muestras del grupo Z00N. Entre las muestras del grupo Z05N y Z10N no se encontraron diferencias relevantes. Empleando el software disponible en la página Filmetrics [7] y utilizando índices de refracción de 1.4 y 1.9 para el sustrato y film, respectivamente, se obtuvieron los espesores presentados en la Tabla I. En esta, se puede ver que el espesor se incrementa a medida que aumenta la cantidad de material nebulizado como es esperado. A partir de emplear el método de Tauc [2] (Fig. 3) se obtuvo un bandgap de $E_g = 3.25(5)$ eV para todas las muestras.

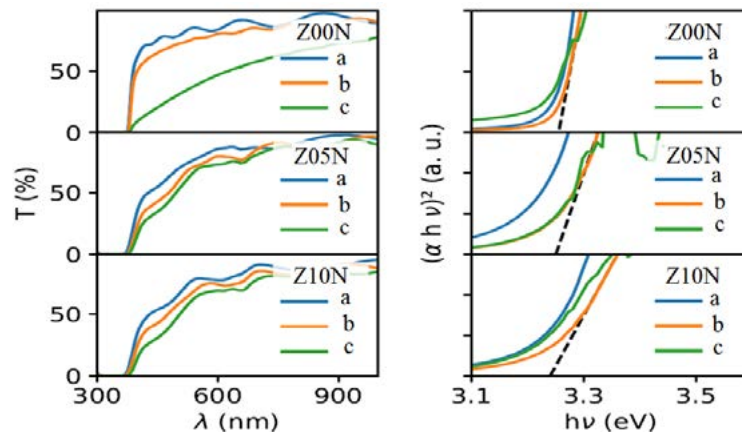


Figura 3. (izq.) Espectros de transmisión de películas de Ni:ZnO, (der.) gráfico de Tauc de las muestras.

	Z00N	Z05N	Z10N
<i>a</i>	0.70(5) μm	0.40(5) μm	0.50(5) μm
<i>b</i>	1.22(5) μm	0.90(5) μm	0.84(5) μm
<i>c</i>	1.88(5) μm	1.10(5) μm	0.99(5) μm

Tabla I. Espesores obtenidos para las distintas muestras

Por otra parte, se midieron los difractogramas de DRX en muestras representativas del conjunto (Fig. 4). En estos patrones se pueden observar los tres picos característicos de la estructura wurtzita de ZnO (JCPDS No. 00-036-1451) y en todas las muestras predomina el pico característico de la orientación cristalina (002) [2]. Este pico tiene un leve corrimiento hacia ángulos mayores conforme aumenta el contenido de Ni, lo que indica que este catión se incorporó a la estructura y deformó levemente la misma. Por otro lado, para las muestras con dopaje de níquel (Z05Nc y Z10Nb) se observan patrones muy similares (línea naranja y verde), mientras que para la muestra sin dopaje se observa un incremento en la intensidad relativa de los picos (100) y (101). Esto se relacionó con un mayor crecimiento del film cuando no tiene contenido de Ni, lo que puede generar una menor orientación preferencial. Esta diferencia de crecimiento se puede ver en la Tabla I, donde la muestra Z00Nc tiene un espesor de alrededor de 1.8 μm , mientras que las muestras Z05Nc y Z10Nc tienen espesores de aproximadamente 1 μm .

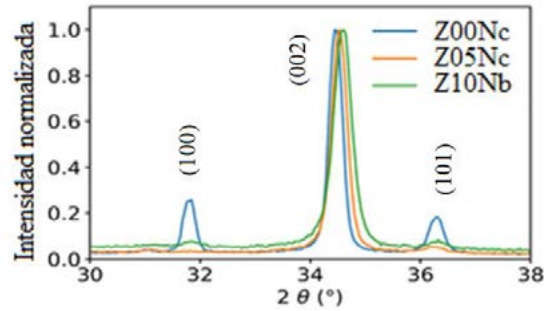


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X para muestras representativas.

En el experimento LSD, cada material fue calentado hasta 80 C y luego se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente (Temperatura ambiente: 19°C, Humedad: 60%).

Los tiempos de estabilización del speckle observados durante el proceso de enfriamiento, se graficaron para cada muestra preparada y agrupadas según espesor correspondiente (Fig. 5), donde la actividad LSD inicial se ha normalizado para las tres muestras. Se evidencia un comportamiento diferente para las muestras durante el proceso de enfriamiento. Las muestras de menor espesor presentan una mayor caída en un tiempo corto y luego se mantienen en una baja actividad del speckle. Por el contrario, aquellos films de mayor espesor mostraron una caída leve inicial seguida de una alta actividad de speckle. Las líneas indicadas como "modelo" ayudan a ver este comportamiento y representan el cambio teórico de temperatura con diferente tasa de enfriamiento.

Con respecto al dopaje de Ni, se pueden observar, por ejemplo, que las muestras Z00Na, Z05Na y Z10Na tienen aproximadamente un mismo espesor, y las mismas no presentan variaciones considerables en la actividad LSD.

Estos resultados sugieren una correlación de la actividad de LSD con el proceso de enfriamiento dependiente de los espesores y/o las propiedades texturales de las muestras e independiente de la composición.

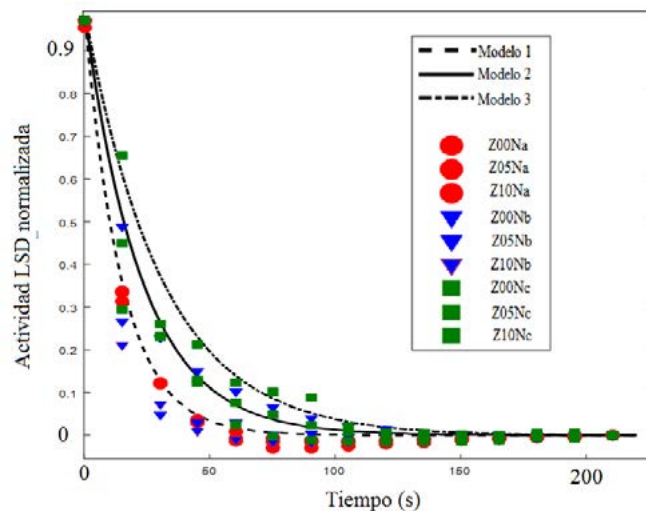


Figura 5. Tiempos de estabilización LSD de las muestras.

Conclusiones

Se lograron fabricar films de Ni:ZnO por spray pyrolysis. Mediante técnicas de caracterización habituales, pudieron observarse las características ópticas y estructurales de las capas. Se encontraron patrones de difracción de rayos X que fueron asociados a la estructura wurtzita del ZnO. Se determinaron espesores entre 0.7 y 1.8 μm y energías de bandgap iguales a 3.35(5) eV para las muestras. A su vez, la técnica de speckle dinámico láser fue empleada en el estudio de estas capas. Aquellas de mayor espesor presentaron un enfriamiento más lento que fue detectado por la técnica de speckle y comparado con un modelo de enfriamiento. En un futuro se estudiará esta técnica para una eventual correlación con los parámetros morfológicos o texturales de las capas.

Referencias

- [1] I. Benaicha, J. Mhalla, A. Raidou, A. Qachaou, M. Fahoume, Effect of Ni doping on optical, structural, and morphological properties of ZnO thin films synthesized by MSILAR: Experimental and DFT study. *Materialia* 15 (2021) 101015.
- [2] G. Suarez, F.C. Alvira, R. Parra, M.R. Tejerina. Characterization of thin coatings based on ZnO for photonic applications, *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications* 15 (2019) 535.
- [3] S. Rajeh, A. Mhamdi, K. Khirouni, M.Amlouk, S.Guermazi. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of nanocrystalline NZO thin films. *Optics & Laser Technology* 69 (2015) 113.
- [4] F. J. Salguero, G. Bertolini, C. I. Cabello, E. Grumel, M. Trivi, and G. Barbera Dynamic Speckle Laser Technique for the Characterization of Electrotechnical-porcelain, *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings, Prague, Czech Republic, July 6–9, 2015*.
- [5] A. Oulamara, G. Tribillon, J. Duvernoy, Biological Activity Measurement on Botanical Specimen Surfaces Using a Temporal Decorrelation Effect of Laser Speckle. *Journal of Modern Optics* 36 (1989)165.
- [6] R. Arizaga, M. Trivi, H. Rabal, Speckle time evolution characterization by the co-occurrence matrix analysis. *Optics & Laser Technology*, 31 (1999) 163.
- [7] Enlace a la página web: [https://www.filmetrics.com/reflectance-calculator?wmin=200&wmax=1000&wstep=1&angle=0&pol=s&units=nm&mat\[\]=Air&d\[\]=0&mat\[\]=SiO2&d\[\]=250&mat\[\]=Si&d\[\]=0&sptype=r](https://www.filmetrics.com/reflectance-calculator?wmin=200&wmax=1000&wstep=1&angle=0&pol=s&units=nm&mat[]=Air&d[]=0&mat[]=SiO2&d[]=250&mat[]=Si&d[]=0&sptype=r)