

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZNO DEPOSITADOS POR DIP-COATING E EVAPORAÇÃO POR CANHÃO DE ELÉTRONS

*Alessandra Carla Mendes¹, Ariane Porto Ruiz¹, Máximo Siu Li², Elaine Cristina Paris¹, Luis H. C. Mattoso¹

¹ Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. ² Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

*alecarlausp@yahoo.com.br

Classificação: Sensores e Biossensores.

Resumo

Óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo-n com estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita, considerado um material de baixo custo, não-tóxico e biocompatível. É um material atrativo para aplicações óptico-eletrônicas em decorrência da elevada mobilidade eletrônica e da fotoluminescência na região do ultravioleta e visível. As propriedades físico-químicas do ZnO podem ser ajustadas pelo controle da dimensão e morfologia microestrutural, parâmetros fortemente influenciados pelo método de preparação. Neste contexto, resinas poliméricas e pós de ZnO foram sintetizados através do método dos precursores poliméricos, com o intuito de obter filmes finos pelas técnicas de *dip-coating* e evaporação por canhão de elétrons (PVD). Como etapa inicial da caracterização dos filmes obtidos por deposição química e física, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) mostraram que os filmes depositados por PVD apresentam superfície mais uniforme e com melhor qualidade óptica. No entanto, a rugosidade destes filmes aumentou de 20 para 100 nm após tratamento térmico a 500°C. Com base nas condições iniciais de síntese por *dip-coating* (deposição de 3 camadas, viscosidade de 15 e 25 cP, tempo de emersão do substrato de 1s), não foi possível obter filmes espessos e uniformes, de modo que os parâmetros de deposição deverão ser otimizados futuramente.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Filmes finos; Métodos dos precursores poliméricos; PVD; Dip-coating.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZNO THIN FILMS DEPOSITED BY DIP-COATING AND ELECTRON BEAM EVAPORATION

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a n-type semiconductor crystallizing in hexagonal wurtzite structure and is considered a low cost, non-toxic and biocompatible material. It is an attractive material for opto-electronic applications as a result of the high electron mobility and the photoluminescence response in the ultraviolet and visible region. The physicochemical properties of ZnO can be tailored by controlling dimension and morphology, parameters that are greatly influenced by the preparation method. In this context, polymeric resins and ZnO powders were synthesized by the polymeric precursor method in order to obtain thin films using the dip-coating and electron beam evaporation (PVD) techniques. As an initial characterization of the films deposited by chemical and physical methods, images of electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) showed that the films deposited by PVD have a uniform surface with better optical quality. However, the surface roughness of these films increased from 20 to 100 nm after heat treatment at 500°C. Considering the initial conditions by dip-coating deposition (deposition of three layers, viscosity of 15 and 25 cP, substrate emersion time of 1s), it was not possible to obtain a thick and uniform film, concluding that the deposition parameters should be optimized in the future.

Keywords: Zinc oxide; Thin films; Polymeric precursor method; PVD; Dip-coating.

1 INTRODUÇÃO

Óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo-n com estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita. É um material atrativo para aplicações óptico-eletrônicas devido à sua elevada mobilidade eletrônica e resposta fotoluminescente na região do ultravioleta e visível (HUANG, M. H. 2001). Características como baixo custo, biocompatibilidade, não-toxicidade, elevada transparência, elevada resistência à radiação, baixa temperatura de processamento, estabilidade química e térmica permitem a

aplicação deste semicondutor em uma grande variedade de dispositivos, como sensores químicos e biológicos (CARUSO, F. 2001 E KUMAR, S. 2008), diodos emissores de luz, diodos laser, fotocatalisadores, células solares e sensores de gás.

As propriedades físico-químicas do ZnO podem ser ajustadas pelo controle da dimensão e morfologia microestrutural, parâmetros fortemente influenciados pelo método de preparação (LIN, J. 2007). Dentre os vários métodos químicos, o método dos precursores poliméricos combina a formação de complexos metálicos com a polimerização de orgânicos, permitindo a síntese de composições com propriedades únicas tanto na forma de resinas poliméricas, pós e monolitos. Dentre os métodos físicos de deposição de filmes finos, a técnica de evaporação por canhão de elétrons (*Physical Vapour Deposition*-PVD) permite a evaporação de materiais com diferentes temperaturas de fusão. Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho foi realizar uma primeira etapa de caracterização (morfológica) dos filmes sintetizados por *dip-coating* e PVD, com o intuito de realizar um processo de otimização das condições de deposição.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese das amostras: pós e resinas poliméricas

Resinas poliméricas e pós de ZnO foram sintetizados através do método dos precursores poliméricos, utilizando-se acetato de zinco [$Zn(C_2H_3O_2)_2$, Synth] como precursor. Considerando a proporção molar de Zn / ácido cítrico igual a 1:6, o acetato de zinco foi adicionado à solução aquosa de ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$, Vetec) sob agitação constante. Etilenoglicol ($C_2H_6O_2$, J.T. Backer) foi adicionado à solução de citrato de Zn considerando a razão em massa de ácido cítrico / etilenoglicol igual a 3:2. Essa solução foi mantida em agitação constante e aquecida à temperatura de 80-90°C a fim de promover a reação de poliesterificação e evaporação do excesso de solvente para o ajuste da viscosidade da resina. Para a obtenção dos pós de ZnO, parte dessa resina resultante foi calcinada a 300°C por 2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. O pó resultante foi macerado em almofariz de ágata e dividido em três porções, as quais foram tratadas termicamente a 400, 500 e 600°C por 2h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.2 Síntese dos filmes

A partir da resina polimérica, com viscosidade de 15 e 25 cP, filmes foram depositados em substratos de soda-lima previamente limpos utilizando-se a técnica de *dip-coating*. O substrato foi imerso e emerso na resina polimérica com velocidade controlada, considerando um tempo total de 3s. Para cada filme foram depositadas 4 camadas. Entre a deposição de uma camada e outra, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a 300°C por 2h com taxa de aquecimento de 1°C/min, seguido por um tratamento a 500°C por 2h com taxa de aquecimento de 5°C/min. Os filmes foram resfriados lentamente até a temperatura ambiente, com taxa de 25°C/min.

Considerando o método físico de evaporação (PVD), substratos de soda-lima e silício devidamente limpos foram colocados no sistema de evaporação em um suporte a 15 cm do cadinho de tântalo, onde a pastilha do pó a ser evaporada foi depositada. Foram utilizadas pastilhas do pó de ZnO tratado a 600°C. O canhão de elétrons foi acionado com uma tensão de ~3 kV para acelerar o feixe de elétrons sobre a pastilha do material precursor que está no cadinho. A corrente do feixe foi mantida constante e igual a 20 mA durante o processo de evaporação. O tempo de evaporação é um parâmetro importante neste processo de deposição e deve ser também otimizado. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a 500°C por 2h, com taxa de aquecimento de 1°C/min.

2.3 Técnicas de caracterização

Apenas como etapa inicial do processo de caracterização, duas técnicas de microscopia foram consideradas para a avaliação da superfície dos filmes. Um microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo (MEV-FEG), JEOL JSM 6701F, foi usado para investigar a microestrutura, enquanto que um microscópio de força atômica (AFM), Dimension V (Veeco), foi utilizado na avaliação da rugosidade da superfície dos filmes sintetizados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as micrografias obtidas por MEV-FEG para (a) filme depositado por PVD (espessura ~ 300 nm), (b) filme anterior após tratamento térmico a 500°C por 2h sob fluxo de ar sintético e (c) filme depositado por *dip-coating*. Um aumento da resolução mostra que os filmes exibem microestruturas nanométricas. As imagens obtidas por AFM também estão apresentadas na figura.

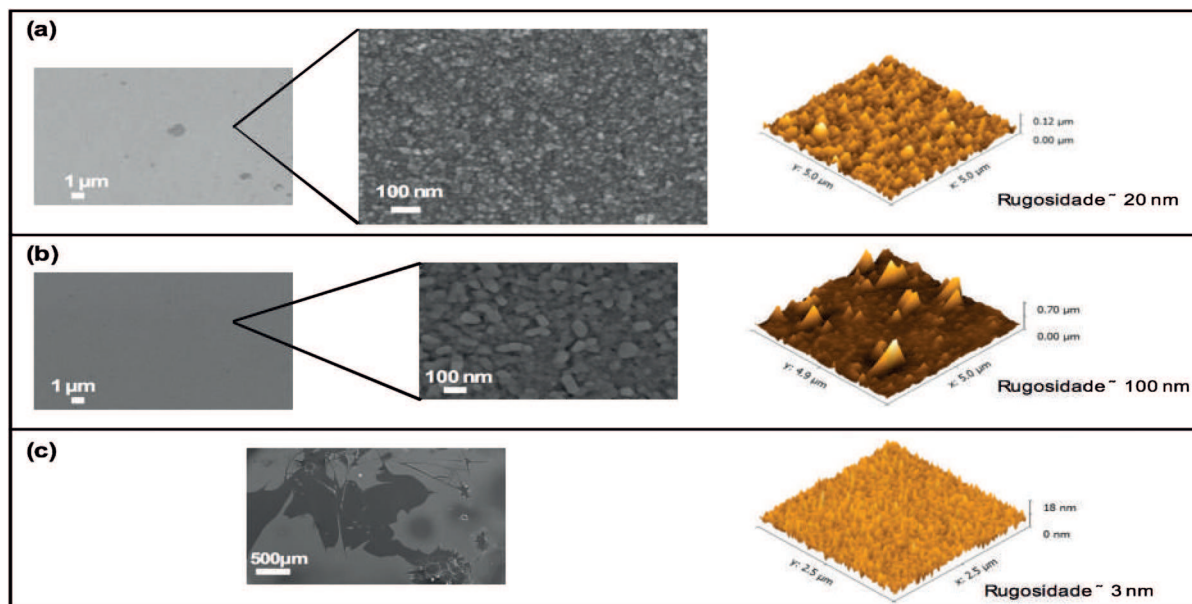


Figura 1. Micrografias obtidas por MEV-FEG e imagens de AFM para (a) filme depositado por PVD (espessura ~ 300 nm), (b) filme anterior após tratamento térmico a 500°C por 2h e (c) filme depositado por *dip-coating* (espessura ~ 70 nm).

Correlacionando as imagens da Figura 1, é possível concluir que, embora a uniformidade da superfície e a qualidade óptica dos filmes depositados por PVD sejam melhores, a rugosidade destes filmes é maior em comparação ao filme depositado por *dip-coating*, provavelmente devido à maior espessura. A rugosidade é ainda maior após o tratamento térmico destes filmes, resultado do aumento da agregação das partículas e consequente aumento do tamanho de grão. É importante ressaltar que o tratamento térmico é necessário para a recuperação da estequiometria do ZnO. Filmes com espessura superior a $2 \mu\text{m}$ trincaram após a realização deste tratamento térmico. Fatores como a espessura, aderência do filme ou até mesmo o coeficiente de dilatação do substrato podem influenciar este tipo de comportamento.

No caso dos filmes depositados por *dip-coating*, é importante ressaltar a importância da espessura, a qual é bem menor em comparação aos filmes depositados por PVD, de modo que maior número de camadas deve ser depositado. Partindo das condições consideradas inicialmente (descritas no sub-item 2.2), não foi possível obter filmes uniformes, uma vez que os filmes não aderiram bem à superfície dos substratos. Sendo assim, não só a espessura, mas também os demais parâmetros de síntese, como a viscosidade da resina, velocidade de imersão do substrato, tipo e limpeza do substrato deverão ser variados sistematicamente com o intuito de obter filmes com boa qualidade óptica. Novos testes de deposição também serão feitos paralelamente.

4 CONCLUSÃO

Resinas poliméricas e pós de ZnO foram sintetizados através do método dos precursores poliméricos e utilizados na deposição de filmes por PVD e *dip-coating*. Por PVD, foi possível obter filmes uniformes e com boa qualidade óptica, ao contrário da deposição por *dip-coating*. Para ambas as técnicas, os parâmetros de deposição deverão ser otimizados com o intuito de obter filmes uniformes, com boa qualidade óptica e com resposta fotoluminescente satisfatória para que possam ser futuramente aplicados como bio e/ou imunossensores ópticos. Nesta etapa, as propriedades ópticas, estruturais e morfológicas destes filmes serão caracterizadas e correlacionadas.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer à EMBRAPA, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro a este projeto de pós-doutorado.

REFERÊNCIAS

HUANG, M. H.; MAO, S.; FEICK, H.; YAN, H.; WU, Y.; KIND, H.; WEBER, E.; RUSSO, R.; YANG, P. Room temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, v. 292, n. 5523, p. 1897-1899, 2001.

CARUSO, F. Nonengineering of particle surface. *Advanced Materials*, v. 13, n. 1, p. 11-22, 2001.

KUMAR, S.; CHEN, S. Nanostructured zinc oxide particles in chemically modified electrodes for biosensors applications, v. 41, n. 2, p.141-158, 2008.

LIN, J.; YU, M.; LIN, C.; LIU, X. Multiform oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: Synthesis and characteristics. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 16, p. 5835-5845, 2007.