



A X-a Conferință Națională multidisciplinară - cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL - fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2010

OBȚINEREA FILMELOR DE Fe_2O_3 PRIN METODA "SPRAY PYROLYSIS"

Medina Natalia BATIN, Violeta POPESCU

THE OBTAINING OF Fe_2O_3 BY SPRAY PYROLYSIS

The paper is a review of literature data related to iron oxide films obtained from inorganic precursors using spray pyrolysis, an easy method which does not involve high costs. The influence of deposition conditions on structural and morphological properties is also presented.

Cuvinte cheie: oxid de fier, filme, spray pyrolysis

1. Introducere

Oxidul de fier Fe_2O_3 este un material care, datorită proprietăților sale catalitice, magnetice și semiconductoare [1] a trezit în ultimii ani un interes deosebit pentru cercetătorii din întreaga lume. Acesta poate fi obținut sub formă de filme sau pulbere, fiind utilizat în diverse aplicații.

Indicele de refracție ridicat, energia benzii interzisă și stabilitatea chimică a oxidului de fier sunt proprietăți importante, care fac din acesta un material bun pentru realizarea senzorilor de gaz [2, 3]. Oxidul de fier are aplicații și în cadrul dispozitivelor cu microunde sau pentru înregistrările mass-media [4]. Mai mult oxidul de fier este utilizat și în aplicații legate de fotoelectroliza apei în prezența luminii solare [5, 7-9] inclusiv pentru obținerea hidrogenului, conversia energiei solare în celule solare fotoelectrochimice, electrod în soluții ne – apoase și în baterii alcaline. De asemenea filmele dielectrice de oxid de

fier au rol și de condensatori electrici pentru dispozitivele microelectronice [6].

2. Metode de obținere a filmelor de oxid de fier

În literatura de specialitate au fost prezentate o serie de metode de obținere a filmelor de oxid de fier, cum ar fi: sol – gel [10, 11], depunerea chimică în vapori (CVD) [12], “spin coating” [5], “spray pyrolysis” [4, 13-16], sonochimice etc. [17- 22].

Dintre metodele de obținere a filmelor de oxid de fier se va descrie în continuare metoda “spray pyrolysis”.

“Spray pyrolysis” este o metodă eficientă și ușoară pentru prepararea filmelor omogene subțiri de oxid de fier, fiind adesea utilizată la depunerea filmelor utilizând diferiți precursori [15]. Astfel, Alaa A. Akl a obținut filme de oxid de fier α -Fe₂O₃ (hematită) prin metoda “spray pyrolysis” utilizând ca și precursor o soluție care conține 5 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O diluată în 250 ml apă bidistilată. Soluția de culoare galbenă a fost pulverizată pe substraturi de sticlă preîncălzite la diferite temperaturi. Durata procesului de pulverizare a fost aproximativ 15 secunde, iar perioada dintre procesele de pulverizare de aproximativ 3 minute, timp suficient pentru a se evita răcirea excesivă a substraturilor de sticlă. Pentru a obține filme subțiri omogene, A. A. Akl a menținut constante valorile unor parametri care pot influența procesul de depunere al filmelor și anume: distanța duză de pulverizare – substrat (35 cm), molaritatea soluției (0,1 M), debitul de pulverizare (10 cm³/min). În figura 1 este prezentată schematic instalația de depunere a filmelor de Fe₂O₃ utilizată de Alaa A. Akl [14].

Filmele de oxid de fier depuse de A. A. Akl prin “spray pyrolysis” pe substraturi de sticlă încălzite la temperatura de 350, 400, 450 și 500 °C au fost de culoare roșie - maronie spre neagră. Timpul de depunere al filmelor de oxid de fier a fost de 5, 10, 15, 20, 30 și 40 de minute [14].

Raid A. Ismail ș.a. [13] a preparat la rândul său filme de oxid de fier prin pulverizarea unei soluții de Fe(NO₃)₃·H₂O de concentrație 0,1 M. Soluția a fost depusă pe substraturi de sticlă curate, încălzite la diferite temperaturi (350, 400 și 450 °C). Debitul de pulverizare al soluției a fost de 3 ml/min, iar distanța duză – substrat de 30 cm [13].

Spre deosebire de Alaa A. Akl și Raid A. Ismail, L. Dghoughi și colaboratorii [16] au depus filme de oxid de fier Fe₂O₃ prin “spray pyrolysis” folosind ca și precursor clorura de fier FeCl₃. Soluția utilizată la depunerea filmelor de oxid de fier a fost preparată prin dizolvarea

clorurii de fier anhidră de concentrație 0,05 M în apă deionizată. Soluția preparată a fost pulverizată la diferite debite (1,5 – 6 ml/min) pe substraturi de sticlă încălzite la diferite temperaturi. Timpul de depunere a fost de 5 minute pentru filmele preparate la 450 °C și de 7 minute pentru filmele preparate la temperatura de 500 °C [16].

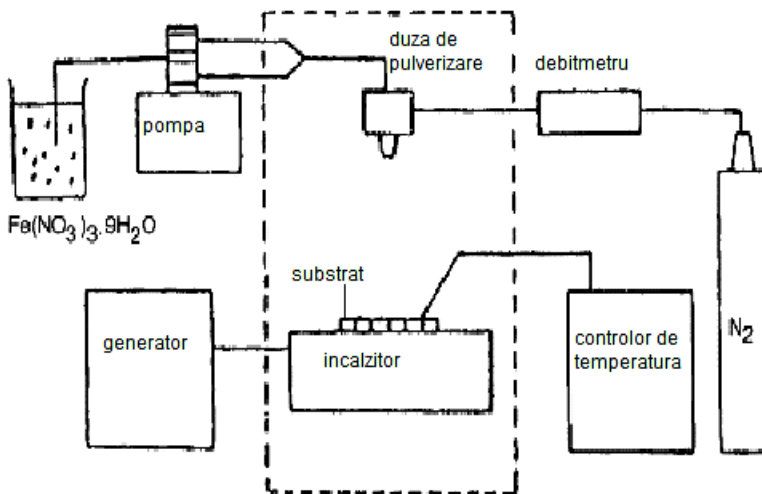


Fig.1 Instalația de “spray pyrolysis” utilizată de A. A. Akl [14]

În cadrul procesului de depunere a filmelor de oxid de fier există o serie de factori care pot influența formarea, proprietățile precum și structura filmelor. Printre acești factori se numără parametri importanți ca: temperatura de depunere, concentrația soluției, timpul de depunere, debitul de pulverizare și distanța duză – substrat.

Unul dintre aspectele urmărite de Alla A. Akl [14] la obținerea filmelor de oxid de fier prin spray pyrolysis, utilizând ca precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, a fost influența temperaturii substratului asupra structurii și proprietăților filmului. În acest scop, Alla. A. Akl a depus mai multe filme de oxid de fier Fe_2O_3 pe substraturi de sticlă încălzite la diferite temperaturi (350, 400, 450, 475 și 500 °C) dar păstrând constant debitul de pulverizare (10 cm³/ml). Ulterior filmele au fost analizate prin difracție de raze X, rezultatele arătând că prin creșterea temperaturii substratului, păstrând constant timpul de depunere, filmul își modifică structura de la amorfă la cristalină.

La temperatura substratului de 350 °C, α – Fe_2O_3 apare în general în formă amorfă, creșterea în continuare a temperaturii îmbunătățind cristalinitatea filmului. La temperatura substratului mai mică de 350 °C filmele sunt transformate într-o fază policristalină a α – Fe_2O_3 , cu structură romboedrică.

În figurile 2 și 3 sunt prezentate spectrele de difracție obținute de Alla A. Akl, în funcție de temperatura substratului, timpul de depunere fiind menținut constant la 15, respectiv 40 de minute.

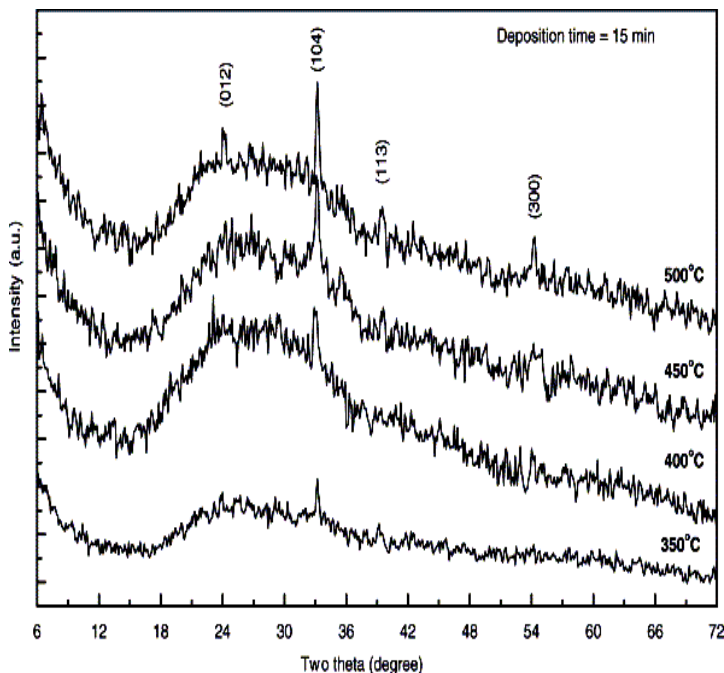


Fig. 2 Difractogramele filmelor de α – Fe_2O_3 depuse la diferite temperaturi (timp de depunere constant de 15 minute) [14]

Analizele XRD au arătat că la un timp de depunere de 20 de minute filmul subțire prezintă o structură de insulă poroasă, iar dimensiunea medie a grăuntelui cristalin este de circa 430 nm, indicând o tendință de aglomerare a acestora.

Când timpul de depunere depășește 20 de minute, microstructura filmului se modifică, prezentând o structură compactă cu densitate mai mare a filmului. Cu toate acestea, variația timpului de depunere nu influențează în mod semnificativ dimensiunea grăuntelui [14].

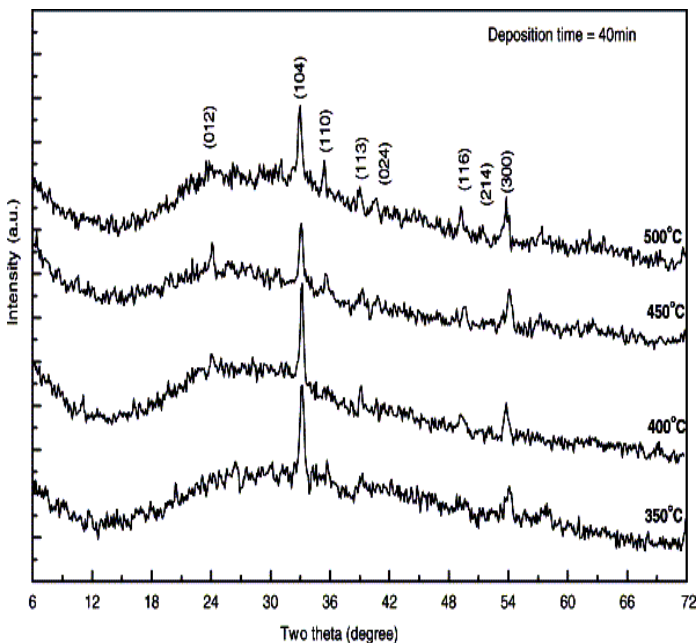


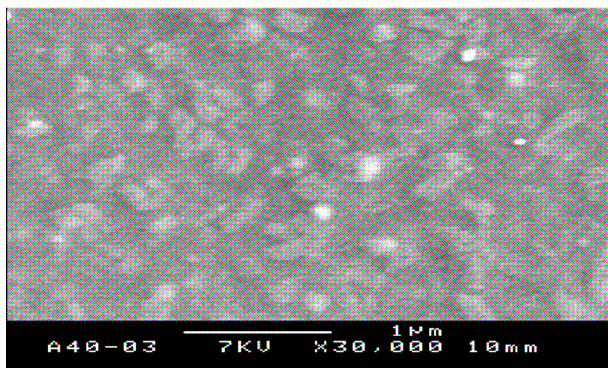
Fig. 3 Difractogramele filmelor de α – Fe_2O_3 depuse la diferite temperaturi (timp de depunere constant de 40 minute) [14]

Spre deosebire de Alla A. Akl, L. Dghoughi ș.a. a folosit la prepararea filmelor de oxid de fier prin spray pyrolysis soluție de FeCl_3 cu o concentrație molară de 0,05 M. Acesta a observat că filmele depuse pe substratul încălzit la 450 °C sunt amorse, în timp ce filmele depuse pe substraturi încălzite la 500 °C sunt policristaline. Suprafața filmelor este netedă, fără a fi observate fisuri sau goluri.

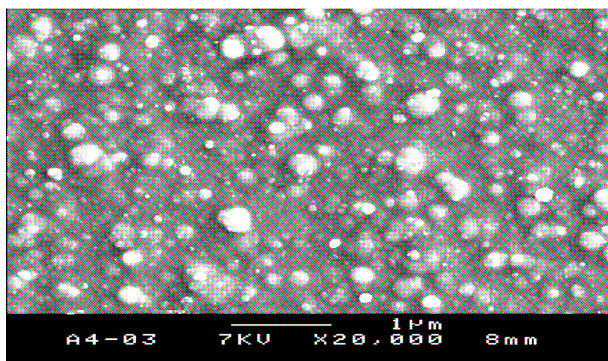
În figura 4 sunt prezentate imagini de microscopie electronică pentru filme de oxid de fier obținute de L. Dghoughi ș.a.[16] prin „spray pyrolysis”, dintr-o soluție de FeCl_3 cu concentrația molară de 0,05 M

preparată în apă deionizată. Debitul de pulverizare al soluției a fost de 5 ml/min.

În cazul filmelor obținute la 500 °C (figura 4 b) au fost observate cristalite de formă sferică distribuite în matricea amorfă. Dimensiunea medie a grăuntelui a fost estimată la 150 nm.



(a)



(b)

Fig. 4 Imaginile SEM pentru filmele de oxid de fier – faza α , α - Fe_2O_3 elaborate de L. Dghoughi ș.a. [16] la temperatura de $T_s = 450$ °C în figura (a), respectiv $T_s = 500$ °C pentru figura (b)

3. Concluzii

■ Filmele de oxid de fier Fe_2O_3 se pot obține prin spray pyrolysis, utilizând ca precursori soluții de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sau FeCl_3 .

■ S-a demonstrat că modificarea temperaturii substratului determină modificări în structura filmelor de oxid de fier.

■ Creșterea temperaturii substratului duce la îmbunătățirea cristalinității filmului.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Aronniemi, M., Lahtinen, J., Hautojörvi, P., *Characterization of iron oxide thin films*, Surf. Interface Anal. 36/2004, pag. 1004 – 1006.
- [2] Aronniemi, M., Saino, J., Lahtinen, J., *Characterization and gas – sensing behavior of an iron oxide thin film prepared by atomic layer deposition*, Thin Solid Films, nr.516 /2008, pag.6110 – 6115.
- [3] Rezlescu, E., Doroftei, C., Rezlescu, N., Popa, P.D., *Preparation, structure and gas – sensing properties of $\gamma - Fe_2O_3$ and $\gamma - Fe_2O_3 - TiO_2$ thick films*, Phys. Stat. Sol. (a) 205, nr. 8, 2008 pag. 1790 – 1793.
- [4] Akl, A. A., *Optical properties of crystalline and non – crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, nr. 233/2004, pag. 307 - 319.
- [5] Souza F.L., Lopes K.P., Nascente P.A.P., Leite E.R., *Nanostructured hematite thin films produced by spin – coating deposition solution: Application in water splitting*, Solar Energy Materials&Solar Cells, nr. 93/2009, pag. 362 – 368.
- [6] Kulkarni, S.S., Lokhande, C.D., *Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films*, Materials Chemistry and Physics 82/2003, pag. 151 - 156.
- [7] Boudjemaa, A., Boumaza, S., Trari, M., Bourab R., Bouguelia, A., *Physical and photo – electrochemical characterization of $\alpha - Fe_2O_3$. Application for hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34/2009, pag. 4168 - 4274.
- [8] Sina, S.J., Tahir, A.A., Vaidhyanathan, B., Wijayantha, K.G.U., *Fabrication on nanostructured $\alpha - Fe_2O_3$ electrodes using ferrocene for solar hydrogen generation*, Materials Letters, nr.63/2009, pag. 523 – 526.
- [9] Satsangi, V.R., Kumari, S., Singh, A.P., Shrivastav, R., Dass, S., *Nanostructured hematite for photoelectrochemical generation of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33/2008, pag. 312 - 318.
- [10] Pratima, C., Amapoorni, S., Trikha, S.K., *Humidity sensing properties of nanocrystalline hematite thin solid films prepared by sol – gel processing*, Thin Solid Films, Vol. 346/1999, pag. 266 - 268.
- [11] Celik, E., Yildiz, A.Y., Akl, A.N.F., Tanoglu, M., Toparli, M., Ozdemir, I., *Preparation and characterization of $Fe_2O_2 - TiO_2$ thin film son glass substrate for photocatalytic applications*, Materials Science and Engineering: B, Vol. 129/2006, pag. 193 - 196.
- [12] Sivakov, V., Petersen, C., Haoshen, C.D., Mucklich, F., Mathur S., *Laser induced local and periodic phase transformations in iron oxide thin films*

- obtained by chemical vapour deposition, Applied Surface Science, Vol. 247/2005, pag. 513 – 517.
- [13] Raid, A.I., Yassen, N., Ouda, M., *Spray Pyrolysis Deposition of $\alpha - Fe_2O_3$* , Thin Film, e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 6/2008. pag. 96 – 98.
- [14] Akl, A.A., *Microstructure and electrical properties of iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, nr. 221/2004, pag. 319 – 329.
- [15] Ouertani, B., Ouerfelli, J., Saadoun, M., Ezzaouia, H., Bessaïs, B., *Characterization of iron oxide thin films prepared from spray pyrolysis of iron trichloride – based aqueous solution*, Thin Solid Films, nr. 516/2008, pag. 8584 – 8586.
- [16] Dghouhi, L., Elidrissi, B., Bernède, C., Addou, M., Alaoui, M., Regragui, M., Erguig, H., *Physico – chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis*, Applied Surface Science, nr. 253/2006, pag. 1823 – 1829.
- [17] Srivastava, D.N., Perkas, N., Zaban, A., Gedanken, A., *Sonochemistry as a tool for preparation of porous metal oxides*, Pure Appl. Chem., nr. 9/2002, pag. 1509 – 1517.
- [18] Lee, E.T., Jang, G.E. Chang, K.K., Dae – Ho Yaon, *Fabrication and gas sensing properties of $\alpha - Fe_2O_3$ prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD)*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 74/2001, pag. 221 – 227.
- [19] Lie, M., Fjellvag, H., Kjekshus, A., *Growth of $\alpha - Fe_2O_3$ thin films by atomic layer deposition*, Thin Solid Films, Vol. 488/2005, pag. 74 – 81.
- [20] Gao, Y., Chambers, S.A., *Heteroepitaxial growth of $\alpha - Fe_2O_3$; $\gamma - Fe_2O_3$ and Fe_3O_4 thin films by oxygen - plasma assisted molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth, Vol. 174/1997, pag. 446 – 454.
- [21] Mörl, K., Röpke, U., Knappe, B., Lehmann, J., Perthel, R., Schroder H., *Optical properties of sputtered Fe_2O_3 films*, Thin Solid Films, Vol. 60/1979, pag. 49 – 53.
- [22] Glasscock, J.A., Barnes, P.R.F., Plumb, I.C., Bendavid, A., Martin P.J., *Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition*, Thin Solid Films, Vol. 516/2008, pag. 1716 – 1724.
- [23] Bejan, M., *În lumea unităților de măsură*, ediția a doua revăzută și adăugită, Editura Academiei Române și Editura AGIR, București, 2005.

Drd. Ing. Medina Natalia BATIN
Universitatea Tehnică din Cluj Napoca
e-mail: medina.batin@yahoo.com

Prof. Dr. Ing. Violeta POPESCU
Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, membru AGIR
Email: violeta.popescu@chem.utcluj.ro