

**PELICULAS DELGADAS DE OXIDO DE ZINC SEMICONDUCTOR ELABORADAS POR EL METODO PYROSOL. PREPARACION Y CARACTERIZACION.**

Arturo TIBURCIO SILVER.

Lab. des Matériaux et du Génie Physique.  
ENSPG-INPG, B.P. 46, 38402 St. Martin d'Hères, FRANCE.

Se elaboraron películas delgadas de ZnO y ZnO:In por el método Pyrosol. Se ensayaron diversos compuestos de partida. Se reportan resultados de orientación preferencial, tamaño de grano e incorporación de impurezas. Las mejores características eléctricas fueron: resistividades de  $2 \cdot 10^{-3}$   $\Omega$ -cm, movilidades Hall de  $21 \text{ cm}^2/\text{V-s}$  y concentraciones de portadores del orden de  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La transmisión promedio en el visible -absorción por el sustrato incluida- alcanza el 85%. Se estudió también el desplazamiento del borde de absorción.

**INTRODUCCION.**

Las necesidades cada vez mayores de materiales para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, conversión fotovoltaica y fototérmica, etc., ha motivado el que se estudien diferentes materiales útiles como conductores transparentes<sup>(1)</sup>. Los materiales que usualmente se han empleado para estos fines son los óxidos semiconductores, en virtud de que son materiales de ancho de banda suficientemente grande ( $>3.1 \text{ eV}$ ) y cuyas propiedades de transporte eléctrico pueden manipularse adecuadamente (desviaciones estequiométricas e impurificación intencional). A este respecto, los materiales que se han estudiado con mayor amplitud han sido los óxidos de estaño e indio (1, 2, 3).

Más recientemente, un material que ha despertado un gran interés como conductor transparente es el óxido de zinc. Esto se debe a que el ZnO es un óxido semiconductor de banda ancha ( $E_g \approx 3.3 \text{ eV}$ ) y su conductividad (de tipo N) se puede variar en un rango muy amplio. A raíz de ello se han estudiado las propiedades eléctricas y ópticas de películas de ZnO depositadas por diversas técnicas ["sputtering"<sup>(4, 5)</sup>, evaporación reactiva<sup>(6)</sup>, CVD<sup>(7)</sup> y "spray pyrolysis"<sup>(8, 9)</sup>], obteniéndose películas con transmitancias ópticas de 40%-90% en la región del visible y resistividades en el rango de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$   $\Omega$ -cm. Estos resultados sugieren que, como conductor transparente, el ZnO puede rivalizar con el óxido de indio impurificado con estaño (ITO) y el óxido estánico impurificado con fluor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), los materiales más usuales.

El presente trabajo consiste en la elaboración y caracterización de películas delgadas de ZnO altamente conductoras y transparentes obtenidas por el método Pyrosol. Esta es una técnica relativamente reciente para el depósito de películas delgadas, la cual consiste en la pirólisis de un aerosol generado por pulverización ultrasonora<sup>(10)</sup>. La alta conductividad de las películas de ZnO se logra impurificándolas con indio trivalente.

**DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

Para el depósito de las películas se empleó un sistema de depósito Pyrosol a configuración perpendicular, con baño de estaño como fuente de calor, y su descripción se puede encontrar en [11]. Se ensayaron diversos solutos y solventes<sup>(12)</sup>, y sólo se pudieron obtener películas de buena calidad a partir de una solución de acetato de zinc dihidratado [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] en metanol [ $\text{CH}_3\text{OH}$ ]; la concentración de la solución fue de 0.2M. En estas condiciones sólo fue posible impurificar con indio las películas de ZnO agregando a la solución anterior una solución saturada de acetilacetato de indio en acetilacetona. Las soluciones se rociaron sobre sustratos de vidrio sodocálcico, previamente limpiados según la técnica descrita en [13], y mantenidos a temperaturas de depósito comprendidas entre  $350^\circ$  y  $575^\circ\text{C}$ , que podían oscilar en  $\pm 2^\circ\text{C}$ . El gas empleado fue el aire doblemente purificado a una presión de 0.5 bar, con flujos de 2.1  $\ell/\text{min}$ . para el gas portador y de 6.5  $\ell/\text{min}$ . para el gas vector, con lo

cual el gasto promedio de solución fue de 2 cm<sup>3</sup>/min. aprox.

Los estudios estructurales se realizaron por difracción de rayos X a pequeño y gran ángulo. Los análisis cuantitativos volumétricos de los contenidos de zinc e indio en las películas se realizaron por espectroscopia de absorción atómica. Los estudios de la composición en profundidad se realizaron por las técnicas de SIMS y ESCA (XPS), empleando una nanosonda iónica MIG 300 de Vacuum Generators Instruments para la primera y un espectrofotómetro SSX-100-06 de Surface Science Laboratories Inc. para la segunda. La determinación de la resistencia de hoja se realizó por la técnica de las cuatro puntas alineadas. La resistividad, la movilidad Hall y la concentración de portadores se obtuvieron empleando la técnica de Van der Pauw. Los espectros de transmisión óptica en los dominios del ultravioleta-visible se obtuvieron con un espectrofotómetro VARIAN SuperScan modelo 3 a doble haz y con memorización de línea de base. Los espectros de transmisión y reflexión en los dominios UV-VIS-PIR (0.3 - 2.5 μm) se obtuvieron con un espectrofotómetro BECKMANN tipo Acta M IV a doble haz y equipado con una esfera integrante. El espesor, así como la evolución del índice de refracción y del coeficiente de absorción en la región del visible se determinaron a partir de los espectros de transmisión, siguiendo el método desarrollado por MANIFACIER et al. (14).

### RESULTADOS Y DISCUSION.

La temperatura del sustrato ( $T_s$ ), así como la impurificación con indio en la solución (%In<sub>sol</sub>) modifican de manera sensible la orientación preferencial de los granos en las películas, como lo muestra la fig.1.

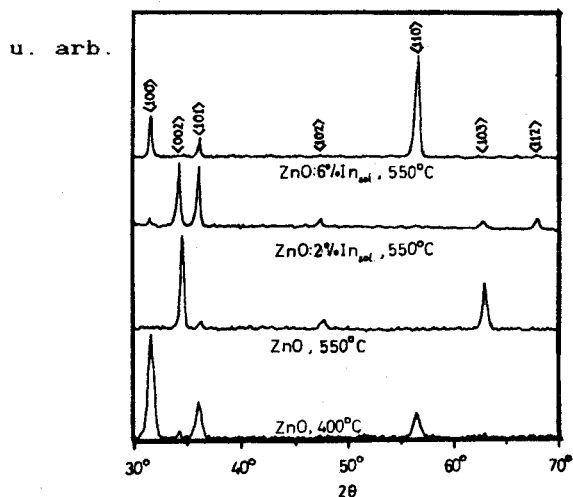


fig. 1.-Influencia de la temperatura de depósito y de la impurificación sobre la orientación preferencial de los granos.

En las capas de ZnO, los granos están fuertemente orientados, con sus planos (002) perpendiculares al sustrato cuando  $T_s < 425^\circ\text{C}$ , y paralelamente al sustrato arriba de éste valor de temperatura. Al impurificar con indio se modifica este comportamiento, siendo los planos (110) de los granos los que muestran una fuerte tendencia a orientarse paralelamente al sustrato al ir aumentando la temperatura de depósito y/o la impurificación.

La evolución del tamaño promedio de los granos en función de  $T_s$  es lineal en películas de ZnO y muestra una tendencia a la saturación a temperaturas elevadas en películas impurificadas.

El contenido de indio en las películas aumenta al aumentar el contenido del mismo en la solución, y se reduce al aumentar  $T_s$  (fig.2).

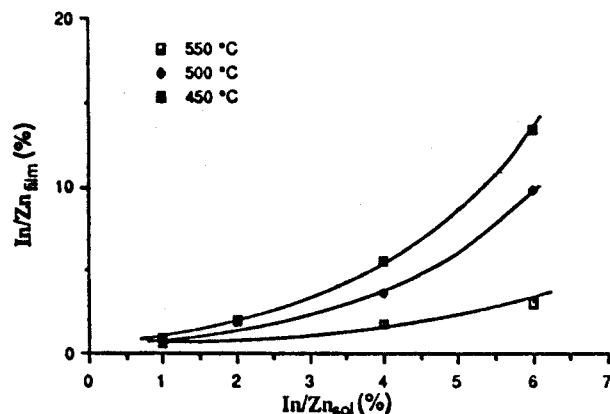


fig. 2.-Variación del contenido de indio en las películas con el contenido de indio en la solución.

Un efecto similar de acumulación de Sn en películas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn elaboradas por "spray" sobre sustratos de vidrio de borosilicato ya ha sido reportado por MANIFACIER et al. (15). Se ignora la causa de este fenómeno.

Los elementos constitutivos de las películas se distribuyen de manera remarcablemente uniforme en todo el espesor (fig's. 3a y 3b). Esta es una característica del método Pyrosol.

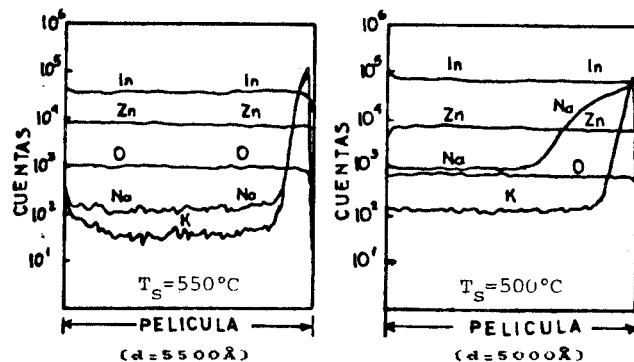


fig. 3a.-Diagramas SIMS de algunas películas de ZnO:6%In<sub>sol</sub>.

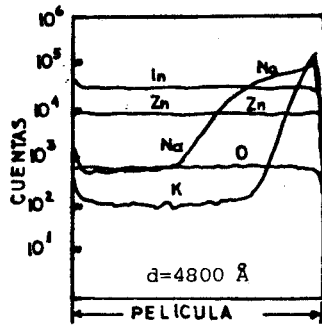


fig. 3b.-Diagrama SIMS de una película de ZnO:2%In elaborada a 525°C.

Sin embargo, se debe hacer notar una acumulación de indio en las capas superficiales de las películas; no obstante ello, los análisis hechos con rayos X rasantes no revelan la presencia de ninguna fase parásita de un compuesto a base de indio en esa región. Así también, se observa una fuerte difusión de elementos alcalinos a partir del sustrato, la cual penetra más profundamente en la película conforme la temperatura de depósito disminuye, y también al reducirse el impurificado con indio; ello podría explicarse por la alta reactividad del sodio en presencia del indio: a menor contenido de indio en la solución, menos será la densidad del mismo en la fase gaseosa, lo cual producirá que el mismo volumen de sodio pueda penetrar más profundamente en la película en busca de indio. El comportamiento de la difusión del sodio en función de la temperatura se explicaría simplemente por una reactividad del sodio frente al indio que fuese térmicamente activada.

#### Propiedades eléctricas.

Como lo muestra la fig.4, la resistividad se minimiza para un solo valor de temperatura de sustrato, aumentando este valor de temperatura crítica conforme el impurificado con indio se incrementa.

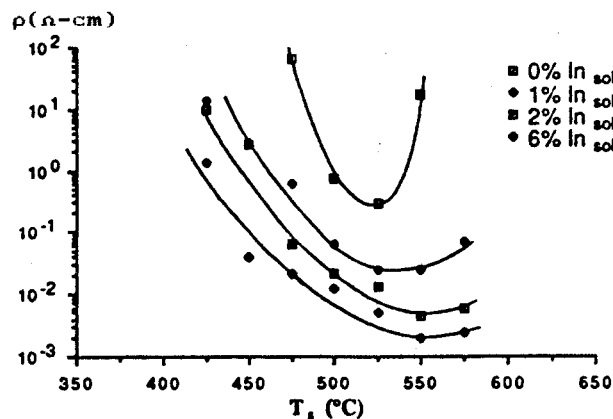


fig. 4.-Comportamiento de la resistividad en función de  $T_s$ .

Si tomamos en consideración los resultados de MANIFACIER et al. (16) en películas de SnO<sub>2</sub>, esto podría deberse a un exceso de zinc (y/o de átomos que los remplacen) en las películas, el cual aumenta con la temperatura de depósito.

El aumento del tamaño del grano con la temperatura del sustrato dá lugar a un aumento consecuente en la movilidad de los portadores (fig.5).

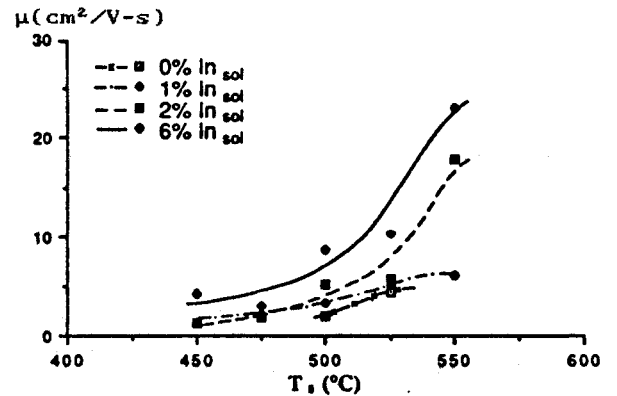


fig. 5.-Evolución de la movilidad de los portadores con la temperatura del sustrato.

La impurificación con indio tiene una marcada influencia sobre la resistividad y sobre la movilidad de los portadores, las cuales al principio cambian rápidamente con el impurificado, y luego muestran una tendencia a la saturación (fig.6).

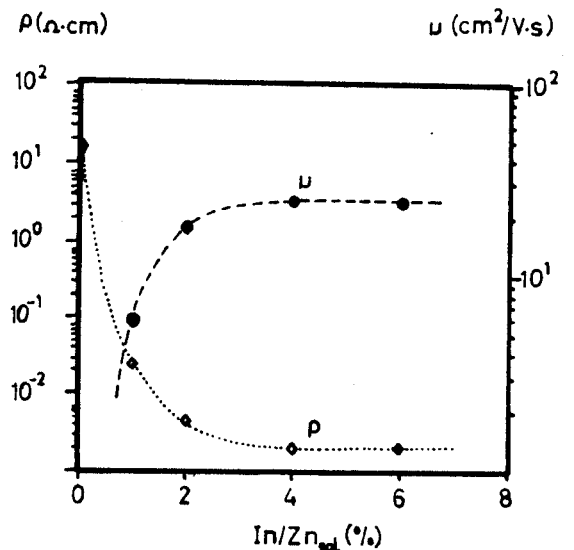


fig. 6.-Resistividad y movilidad de los portadores en función de la impurificación.

La concentración de electrones sigue un comportamiento similar (fig.7).

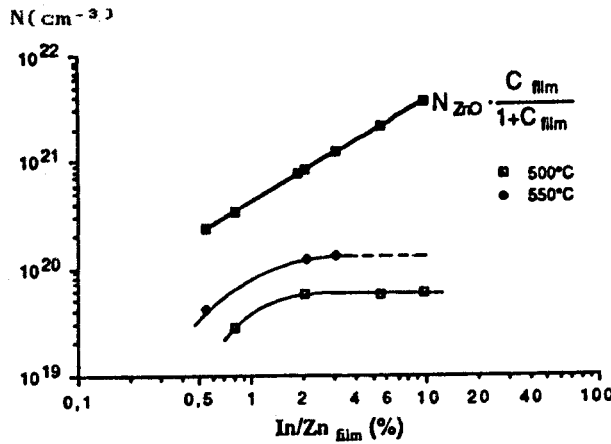


fig. 7.-Evolución de la concentración de portadores con la impurificación.

No obstante, se observa que ella no es (en el mejor de los casos) mayor a una pequeña fracción (del orden de una décima aprox.) de la concentración de indio en las películas (representada ésta por la línea recta de la fig.7). Ello se podría explicar en parte por el hecho de que las concentraciones de portadores medidas por efecto Hall en materiales policristalinos no son las concentraciones reales de portadores, sino sólo la concentración efectiva que participa en la conducción a través de la película<sup>(17,18)</sup>; así, las concentraciones reales de portadores en las películas son seguramente superiores a las que se han obtenido, mas los efectos de dispersión en las fronteras de grano hacen que los valores obtenidos por efecto Hall sean inferiores. Por otra parte, es probable que parte del exceso de indio se segregue hacia las fronteras de grano, formando ahí compuestos mixtos de indio con carácter más bien amorfo y/o cuyo tamaño de grano sea muy reducido.

#### Propiedades ópticas.

La fig.8 muestra los espectros de transmisión y reflexión de algunas películas representativas (transmisión sin supresión de la absorción debida al sustrato, reflexión total de la película solamente -sin efectos debidos al sustrato-). La acumulación de indio en las películas conforme disminuye \$T\_{\text{c}}\$ provoca una reducción de su transmisión promedio en el visible (compárense los espectros "c" y "d" de la fig.8, por ejemplo); esta reducción en la transmisión promedio en el visible se manifiesta en nuestras películas como una coloración amarillo-café, más oscura a medida que el contenido de indio en la película aumenta.

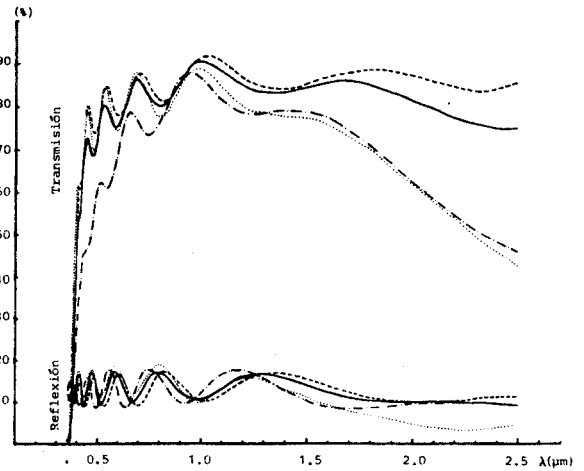


fig. 8.- Espectros de transmisión y reflexión en algunas películas.

- (---) \$T\_{\text{c}}=450^{\circ}\text{C}\$, \$\text{In/Zn}=2\%\$, \$N=1.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}\$
- (—) \$T\_{\text{c}}=475^{\circ}\text{C}\$, \$\text{In/Zn}=2\%\$, \$N=5.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}\$
- (- - -) \$T\_{\text{c}}=475^{\circ}\text{C}\$, \$\text{In/Zn}=6\%\$, \$N=7.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}\$
- (.....) \$T\_{\text{c}}=550^{\circ}\text{C}\$, \$\text{In/Zn}=6\%\$, \$N=1.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}\$

De esta figura es evidente que la selectividad de las películas no es muy buena, lo cual era de esperarse, teniendo en cuenta las concentraciones de electrones más altas que se obtuvieron. Si se calcula la longitud de onda de corte del plasma \$\lambda\_{\text{p}}=2\pi c\sqrt{(\epsilon\_0 \epsilon\_{\text{L}} m^\*)}/(e^2 N)\$, donde \$N\$ es la concentración de portadores, se obtiene, en el mejor de los casos (\$N=1.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}\$),

$$\lambda_{\text{p}} = \begin{cases} 4.67 \mu\text{m} & \text{si } m^*=0.3m_0^{(19)} \\ \delta & \\ 5.26 \mu\text{m} & \text{si } m^*=0.38m_0^{(4)} \end{cases}$$

El espectro correspondiente a éste caso (ver fig.8) parece indicar que el valor de \$m^\*=0.3m\_0^{(19)}\$ es el más probable para las películas obtenidas.

Por otra parte, el índice de refracción de películas elaboradas a temperaturas elevadas evoluciona alrededor de \$n=2.0\$ en el dominio del visible, y es poco dependiente de la impurificación. Por el contrario, en películas elaboradas a bajas temperaturas la impurificación reduce significativamente el índice de refracción, como se puede observar en la TABLA I.

TABLA I.

| %In <sub>0.01</sub> | n (\$T_{\text{c}}=550^{\circ}\text{C}\$) | n (\$T_{\text{c}}=425^{\circ}\text{C}\$) |
|---------------------|--|--|
| 0                   | 2.06 - 1.98                              | 1.90 - 1.85                              |
| 2                   | 2.10 - 1.95                              | 1.92 - 1.84                              |
| 6                   | 2.10 - 1.95                              | 1.79 - 1.80                              |

["n" en el rango \$\lambda = 400-700\text{nm}\$.]

La fig.9 evidencia claramente un corrimiento en el borde fundamental de absorción conforme aumenta el impurificado.

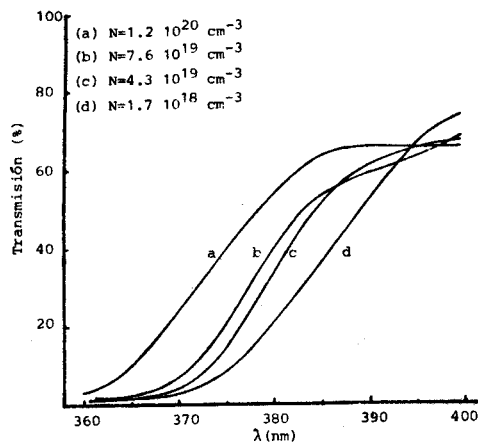


fig. 9.-Corrimiento del borde fundamental de absorción en las películas de ZnO:In elaboradas por el método Pyrosol.

Siguiendo el método propuesto por ROTH et al. (20), se calcularon los corrimientos del borde fundamental de absorción en nuestras películas, y los resultados se han incluido en la fig.10, la cual es una reproducción del gráfico que aparece en la ref. [20]. Se observa que nuestros resultados concuerdan bien con los ya reportados anteriormente.

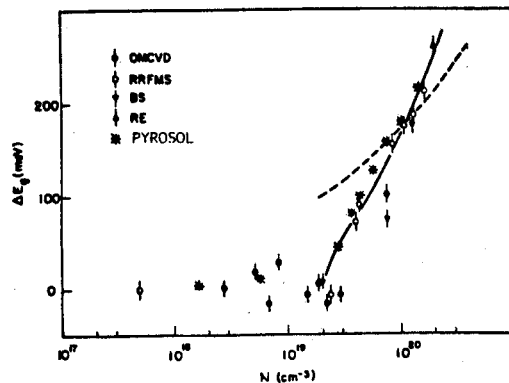


fig. 10.-Estrechamiento aparente del gap óptico en películas de ZnO.

#### REFERENCIAS.

- 1.- J. L. VOSSEN.  
Phys. Thin Films, V.9 (1977), p.1.
- 2.- G. HAACKE.  
Ann. Rev. Mater. Sci., V.7 (1977), p.73.
- 3.- J. C. MANIFACIER.  
Thin Solid Films, V.90 (1982), p.297.

- 4.- J. B. WEBB, D. F. WILLIAMS, M. BUCHANAN.  
Appl. Phys. Lett., V. 39 (1981), p.640.
- 5.- O. CAPORALETTI.  
Solar Energy Mater., V.7 (1982), p.65.
- 6.- D. E. BRODIE, R. SINGH, J. H. MORGAN, J. D. LESLIE, L. J. MOORE, A. E. DIXON.  
Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., San Diego, CA, Jan 7-10, 1980, IEEE, New York, p.468.
- 7.- A. P. ROTH, D. F. WILLIAMS.  
J. Appl. Phys., V.52 (1981), p.6685.
- 8.- J. ARANOVICH, A. ORTIZ, R. H. BUBE.  
J. Vac. Sci. Technol., V.16 (1979), p.994.
- 9.- S. MAJOR, A. BANERJEE, K. L. CHOPRA.  
Thin Solid Films, V.108 (1983), p.333.
- 10.- J. SPITZ, J. C. VIGUIE.  
Patente francesa 70.38371 (1970).
- 11.- A. TIBURCIO-SILVER.  
Estas memorias.
- 12.- A. TIBURCIO-SILVER.  
Tesis Doctoral, ENSPG-INPG, FRANCIA, 1989.
- 13.- J. MIMILA-ARROYO, J. A. REYNOSO, E. SAUCEDO, J. C. BOURGOIN.  
J. Cryst. Growth, V.68 (1984), p.671.
- 14.- J. C. MANIFACIER, J. GASLOT, J. P. FILLARD.  
J. Phys. E, V.9 (1976), p.1102.
- 15.- J. C. MANIFACIER, L. SZEPESSY, J. F. BRESSE, M. PEROTIN, R. STUCK.  
Mat. Res. Bull., V.19 (1979), p.109.
- 16.- J. C. MANIFACIER, M. DE MURCIA, J. P. FILLARD, E. VICARIO.  
Thin Solid Films, V.41 (1977), p.127.
- 17.- J. Y. W. SETO.  
J. Appl. Phys., V.46 (1975), p.5247.
- 18.- J. W. ORTON, B. J. GOLDSMITH, J. A. CHAPMAN, M. J. POWELL.  
J. Appl. Phys., V.53 (1982), p.1602.
- 19.- E. ZIEGLER, A. HEINRICH, H. OPPERMAN.  
Phys. Status Solidi (a), V.66 (1981), p.635.
- 20.- A. P. ROTH, J. B. WEBB, D. F. WILLIAMS.  
Phys. Rev. B, V.25 (1982), p.7836.