

Películas delgadas de ZnO:F depositadas por rocío químico: efecto de la temperatura de sustrato sobre las propiedades físicas

Alejandro Guillén-Santiago, M. de la L. Olvera*, A. Maldonado.
 Depto. de Ingeniería Eléctrica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
 Ave. IPN 2508, Apdo. Postal 14-740, 07000. México, D. F., MÉXICO.

Se depositaron películas delgadas de ZnO:F mediante la técnica de rocío químico. Para obtener el compuesto se partió de acetilacetato de zinc y fluoruro de amonio. El crecimiento se realizó en un rango de temperatura de 450 a 525° C. En este trabajo se reporta el efecto de la variación de la temperatura de sustrato sobre las propiedades físicas de las películas. Las películas obtenidas fueron altamente conductoras y transparentes. El valor mínimo de resistividad obtenido fue del orden de 10^{-2} ohm-cm, para películas depositadas a 475°C. La transmitancia óptica oscila entre 60 y 80%. Los estudios de rayos X muestran un crecimiento con una orientación preferencial (002). Del análisis realizado mediante un microscopio de barrido electrónico, se observa que las películas presentan una evidente superficie texturizada.

Keywords: Óxidos semiconductores; Películas delgadas semiconductoras; Óxidos conductores transparentes

1. Introducción

Las películas semiconductoras de óxidos metálicos son consideradas como buenas películas conductoras y transparentes y son aplicadas en la conversión fotovoltaica, así como en otros dispositivos electrónicos, gracias a sus propiedades eléctricas y ópticas [1]. El óxido de zinc es uno de los óxidos metálicos semiconductores más utilizados en dichos dispositivos. Las películas delgadas de óxido de zinc muestran una baja resistividad y una alta transmitancia en el espectro visible [2-4].

Estas películas pueden ser depositadas por diversas técnicas como pulverización catódica [5], evaporación en vacío [6], depósito químico en fase vapor [7], sol-gel [8] y rocío químico [9]. Esta última es la utilizada en el presente trabajo ya que presenta las ventajas de ser de fácil manejo, de bajo costo y de gran adaptabilidad a procesos industriales, además de proporcionar excelentes resultados en las propiedades de películas delgadas. En la técnica de rocío químico, la solución iónica de los compuestos que contienen a los precursores del óxido de zinc es arrastrada por el gas portador hasta una boquilla, donde es rociada en gotas muy pequeñas sobre el sustrato, el cual está caliente, provocándose la evaporación del solvente y una reacción de las sales. La calidad y tipo de crecimiento de las películas dependerán de la temperatura y tipo de sustrato, de los flujos de la solución y del gas portador.

El empleo de acetilacetato de zinc en la técnica de rocío químico, presenta las ventajas de no introducir impurezas aniónicas, como sucede con los cloruros, lo cual ayuda a mantener la eficiencia y sensibilidad de los dispositivos, además de ser altamente soluble en metanol, agua y ácido acético. La estructura molecular que presenta el acetilacetato de zinc puede representar una ventaja para la obtención de películas con mejores propiedades de transporte.

En el presente trabajo se reporta la influencia de la temperatura de sustrato, T_s , sobre la resistividad eléctrica, la transmitancia óptica, la orientación cristalográfica y la morfología superficial de las películas de óxido de zinc

impurificadas con flúor (ZnO:F) obtenidas por rocío químico, partiendo de acetilacetato de zinc y fluoruro de amonio, como fuentes de zinc y flúor respectivamente.

2. Desarrollo experimental

Las películas de ZnO:F fueron depositadas por la técnica de rocío químico, variando la temperatura de sustrato. La solución de partida fue preparada, disolviendo acetilacetato de zinc en una mezcla de metanol, agua y ácido acético con una proporción en volumen de 550:300:150, respectivamente. Como impurificante, se utilizó fluoruro de amonio disuelto en agua deionizada. La concentración total de la solución de partida utilizada fue de 0.4M. Los sustratos empleados fueron de vidrio sodocálcico, lavados previamente en una mezcla de ácido nítrico y agua deionizada (50:50), la cual fue calentada aproximadamente a 80°C, después se realizaron tres enjuagues en ultrasonido por periodos de 10 minutos cada uno, finalmente se secaron en un flujo de nitrógeno. Estos sustratos se colocaron en un baño de estaño líquido, cuya temperatura se varió de 450°C a 525°C con intervalos de 25°C y se midió con un termopar sumergido en el baño. Otros detalles de esta técnica, han sido reportados en diversos trabajos [10-11]. La caracterización eléctrica de las películas de ZnO:F, se realizó por medio de mediciones de resistividad, utilizando la técnica de cuatro puntas alineadas [12], aplicando los factores geométricos de corrección correspondientes. Se obtuvieron espectros de transmitancia en un rango de longitud de onda de 300 a 1000 nm mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC. La estructura cristalina de las películas se determinó por medio de los patrones de difracción de rayos X, obtenidos empleando la radiación K_{α} (1.534 Å) de Cu. Para conocer el espesor de las películas se fabricó un escalón a las mismas, cuya altura se midió por medio de un Talystep. El valor del espesor varió entre 460 y 650 nm.

*molvera@mail.cinvestav.mx

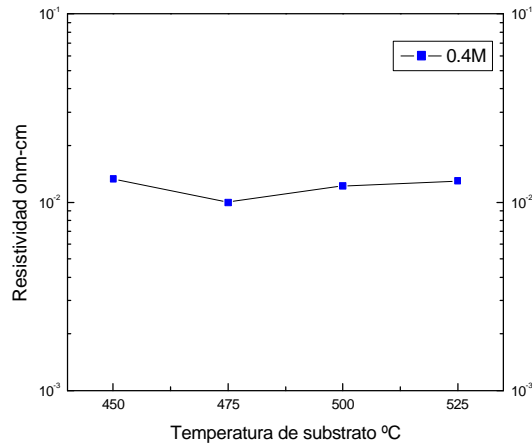


Figura 1. Dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura de sustrato para una película delgada de ZnO:F.

3. Resultados

Propiedades eléctricas

En la figura 1 se muestra la variación de la resistividad con la temperatura de sustrato de las películas delgadas de ZnO:F obtenidas. En esta gráfica se puede observar que la resistividad es prácticamente independiente de la temperatura de sustrato, sin embargo, una ligera disminución de la resistividad se observa a 475°C. El valor mínimo para la resistividad eléctrica, obtenido en este trabajo, es del orden de 10^{-2} ohm-cm. Podemos destacar el hecho de que este valor es un orden de magnitud menor al reportado al emplear acetato de zinc en películas de ZnO:F obtenidas por rocío químico [13]. La cristalinidad y estequiometría se ven favorecidas por el incremento en la temperatura de sustrato y se refleja en un incremento en el valor de la resistividad [14].

Los valores de resistividad obtenidos son menores a los alcanzados en películas de óxido de zinc impurificadas con Indio [15]. Este comportamiento podría explicarse por dos posibles factores; uno es la alta volatilidad del flúor y el otro es la formación de especies químicas en la solución de partida que no es adecuada para la incorporación de flúor en el ZnO.

Propiedades ópticas

Se realizaron mediciones de transmitancia óptica en función de la longitud de onda a las películas de ZnO:F obtenidas, para poder conocer el efecto que tiene la incorporación de flúor sobre sus propiedades ópticas. Se obtuvieron películas transparentes y uniformes en todos los casos.

La figura 2 muestra los espectros de transmitancia sin corrección de sustrato en el rango de 300 a 1000 nm, para las diferentes temperaturas de sustrato empleadas. Los valores de transmitancia encontrados oscilan entre 60 y 80%. También podemos observar por medio de estos espectros, que el borde de absorción está situado en

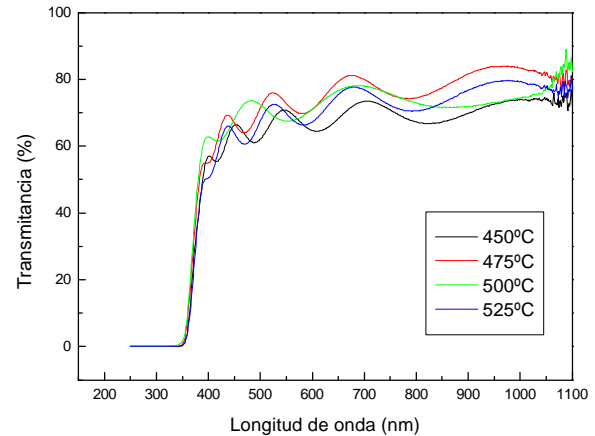


Figura 2. Variación de la transmitancia óptica con la longitud de onda de películas delgadas de ZnO:F, obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato.

longitudes de onda del orden de 350 nm y que la temperatura de sustrato no tiene efecto sobre éste.

Propiedades estructurales

En la figura 3 se presentan los espectros de difracción de rayos X de las películas de ZnO:F al variar la temperatura de sustrato. Se puede observar que las películas son policristalinas en todos los casos y se ajustan bien a una estructura hexagonal de tipo wurtzita [16].

Se presentan los picos de difracción asociados a los planos (110), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) para todas las temperaturas de sustrato, siendo la orientación preferencial la (002). El resto de los picos se mantienen a una intensidad casi constante para todas las temperaturas de depósito.

Propiedades morfológicas

En la figura 4 se presenta una micrografía típica de la superficies de películas de ZnO:F depositadas a una temperatura de 475°C, donde podemos observar una superficie bastante uniforme, formada por granos redondos. También podemos observar de esta micrografía que el proceso de crecimiento asistido por las especies químicas, se inclina hacia la formación de granos pequeños, del orden de 100 nm.

3. Conclusiones

En el presente trabajo se presentó una serie de resultados de las películas de ZnO:F depositadas por rocío químico a partir de acetilacetato de zinc y de fluoruro de amonio. Por medio de la caracterización eléctrica de las películas, podemos observar que estos compuestos permiten obtener valores de resistividad bajos, del orden de 10^{-2} ohm-cm, que es menor al reportado al emplear acetato de zinc, en un orden de magnitud. El empleo de estos compuestos en este trabajo representa sin duda una ventaja en los valores de resistividad obtenidos, aunque aún deba investigarse si el

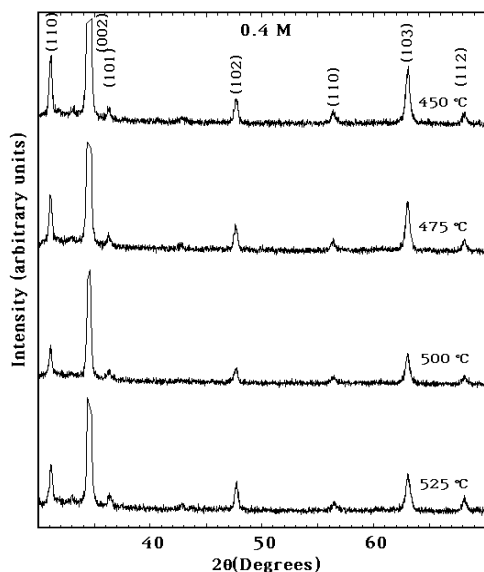


Figura 3. Espectros de difracción de rayos X de películas delgadas de ZnO:F, obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato.

uso de acetilacetato de zinc es mejor que el de acetato de zinc.

Todas las películas que se obtuvieron son transparentes en el rango del visible (400-700 nm), teniendo una transmitancia óptica del orden del 80% para una T_s de 475°C. Se observa que las películas presentan una orientación preferencial de crecimiento de los planos (002) y una estructura tipo wurtzita.

Los valores encontrados nos confirman que la línea de investigación que se sigue en este trabajo nos permitirá optimizar las películas para poder aplicarlas como conductores eléctricos transparentes y en celdas fotovoltaicas.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo técnico de: A. Palafox, M.A Luna-Arias, G. López, y M. Guerrero.

Referencias

[1] O. Kluth, A. Löfl, S. Wieder, C. Beneking, W. Appenzeller, L. Houben, B. Rech, H. Wagner, S. Hoffmann, R. Waser, J. A. Anna Selvan, H. Keppner, Proceedings of the 26th PVSC, Anaheim, CA, 715 (1997).

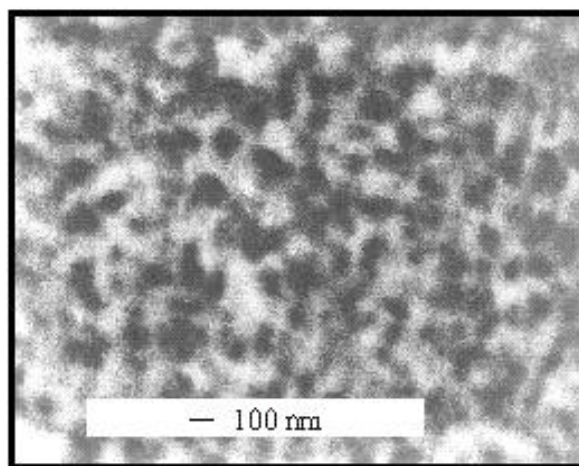


Figura 4. Micrografía de la superficie de una película delgada de ZnO:F depositada a 475°C.

- [2] F. A. Kroger, Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam, 1964. Chaps 7,16.
- [3] G. Heiland, E. Mollow and F. Stockmann. Solid State Phys. **8**, 193 (1959).
- [4] S. Takada, T. Minami and H. Nanto. Thin solid Films **135**, 183 (1986).
- [5] K. B. Sundaram, A. Khan. Thin Solid Films **295**, 87 (1997).
- [6] H. Watanabe. Jpn. J. Appl. Phys. **9** 418 (1970).
- [7] H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, M. Ishii. Thin Solid Films **246**, 65 (1994).
- [8] W. Tang and D. C. Cameron. Thin Solid Films. **238**, 83 (1994).
- [9] S. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra. Thin Solid Films. **125**, 179 (1985).
- [10] C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil. Phys. State. Sol. (a). **151**, 93 (1995).
- [11] M. Krunks, E. Mellikov. Thin Solid Films. **270**, 33 (1995).
- [12] H.F. Wolf. "Semiconductors", Wiley-Interscience, John Wiley and Sons Inc., 1971, Chap. 7
- [13] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E.P. Zironi, J. Rickards. Thin Solid Films, **333**, 196 (1998).
- [14] J. C. Viguie and J. Spitz. J. Electrochem. Soc. **122**, 585 (1975).
- [15] M. de la L. Olvera, A. Maldonado and R. Asomoza. Thin Solid Films. **229**, 196 (1993).
- [16] J. Aranovich, A. Ortiz and R. H. Bube. J. Vac. Sci. Technol. **16**, 994 (1979).