

# PROPIEDADES OPTICAS, ELECTRICAS Y ESTRUCTURALES DE LAMINAS DE ZnO:Al

M.G. Furlani\*<sup>1</sup> and R.H. Buitrago<sup>1-2</sup>

1 Dpto. de Física, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.  
Santiago del Estero 2829 - (3000) - Santa Fe - Argentina

2 Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) - CONICET  
Guemes 3450 - (3000) - Santa Fe - Argentina  
e-mail:mfurlani@fiqus.unl.edu.ar

Se estudiaron las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de láminas de ZnO:Al (óxido de zinc dopado con aluminio), preparadas por la técnica de erosionado catódico de radio frecuencia, depositadas sobre vidrio y utilizando Ar como gas de reacción.

Los filmes presentan estructura cristalina hexagonal con crecimiento preferencial en el plano c. El tamaño de grano y la textura superficial dependen de la temperatura del sustrato.

Los espectros de difracción de rayos X de las películas delgadas permiten observar un incremento en el tamaño de grano y en la cristalinidad al aumentar la temperatura de deposición, pero la resistividad crece. Se observa lo contrario, es decir la resistividad disminuye, si se incrementa el contenido de Al.

Se estudió el efecto de la estequiometría del compuesto incorporando oxígeno al gas de reacción. Los filmes presentan mayor transmisión óptica pero la resistividad aumenta notablemente, esto prueba que el oxígeno satura las vacancias en el ZnO:Al.

Para evaluar la calidad optoelectrónica del film, se usó una figura de mérito  $\Psi$  definida como una relación entre la transmitancia óptica aproximada en el rango de longitudes de onda de 400-800 nm y la resistividad,  $\Psi = -1/\rho \ln T_T$ .

The electro-optical and structural properties of ZnO:Al thin films prepared by R.F. sputtering have been studied. The films present hexagonal crystalline structure with preferential growth in the c plane. Grain size and surface texture depend on substrate temperature. X rays diffraction of the films show an increase of grain size with the temperature but an increase of the resistivity by square. Stoichiometric effects were checked by adding oxygen to the reaction gas. The optical transmissions were improved but resistivities go up. This fact prove that the oxygen fill the vacancies and displace the aluminum in the net.

To qualify the quality of the films as a window layers in solar cells a merit figure defined as  $\Psi = -1/\rho \ln T_T$ , within the wavelength range of 400-800 nm, was used.

## I. INTRODUCCIÓN

Este trabajo se refiere al estudio de filmes delgados de ZnO:Al, depositados por la técnica de erosionado catódico de radio frecuencia.

Las propiedades únicas de los filmes delgados de éstos óxidos conductores y transparentes los torna útiles para una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos modernos y dispositivos fotovoltaicos en celdas solares y pantallas planas.

El ZnO dopado ha demostrado su estabilidad a la reducción química, en comparación con otros óxidos conductores y transparentes tales como el ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ), el FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) también utilizados como electrodos en celdas solares de film delgado debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas, pero que, sin embargo, expuestos a una atmósfera reductora dichas propiedades se degradan y los átomos de In y Sn se difunden en las

capas de a-Si:H. En tanto que el ZnO dopado en presencia de plasma de hidrógeno, es estable<sup>1</sup>.

Las características del material semiconductor ya sea ZnO no estequiométrico y ZnO dopado con elementos del grupo III, han sido investigados en las dos últimas décadas especialmente para su aplicación como electrodo frontal en celdas solares de a-Si:H y debido a la facilidad con que el ZnO se puede dopar con dichos elementos.

La conducción en el ZnO no estequiométrico se debe a los electrones generados a partir de las vacancias del oxígeno ( $\text{ZnO}_{1-x}$ ) y por los átomos de zinc intersticial ( $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ ). Si bien tiene buenas propiedades ópticas y eléctricas, no es estable a elevadas temperaturas. Después de un tratamiento en vacío en una atmósfera de gas inerte a 400°C, la resistencia de lámina de los filmes se incrementa de uno a tres órdenes de magnitud<sup>2</sup>.

Se han hecho muchos esfuerzos para optimizar el material dopando con elementos del grupo-III como B, Al, Ga e In, preparado por erosionado catódico asistida o no por campo magnético. El átomo de Al, presumiblemente se vuelve eléctricamente activo como dopante del tipo n en el ZnO cuando sustituye a un átomo

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

de zinc en la red cristalina. Se ha remarcado que los donadores extrínsecos debido a los átomos del dopante son más estables que los donadores intrínsecos debido a los defectos nativos<sup>3</sup>.

Es esencial que el óxido conductor y transparente presente una aspecto lechoso, debido a la superficie texturada<sup>4,5</sup>. Se sabe que el efecto de atrapar la radiación electromagnética correspondiente al espectro visible en las celdas solares de a-Si:H con superficies de TCO texturadas está relacionado con el tamaño de grano, los espesores y la morfología.

En este trabajo investigamos los parámetros del proceso de erosionado catódico, tales como temperatura de deposición, contenido de dopante (Al) y composición de los gases de reacción incorporando oxígeno al gas argón, con el objetivo de obtener filmes de ZnO:Al con propiedades adecuadas para su aplicación como electrodo frontal en celdas de conversión fotovoltaica de a-SiH. Para evaluar la calidad optoelectrónica del film, se usó una figura de mérito  $\Psi$  definida como una relación entre la transmitancia óptica aproximada en el rango de longitudes de onda de 400-800 nm y la resistividad,  $\Psi = -1/\rho \ln T_T$ .

## II. EXPERIMENTAL

La deposición de los filmes delgados de ZnO:Al se realizó en una unidad de alto vacío utilizando la técnica de erosionado catódico de RF como fue descrito en un trabajo anterior<sup>6</sup>.

Se depositaron tres series de muestras sobre portaobjetos de vidrio. Las variables que se modificaron fueron la temperatura, la presión parcial de oxígeno y el contenido de dopante y en todos los casos se mantuvieron las demás variables constantes. En la primera serie, denominada Serie I, los filmes se obtuvieron a partir de un blanco de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 97.1/2.9 % en peso. Se varió la temperatura de deposición desde 325 hasta 523 K. En la segunda serie, denominada Serie II, se utilizó como gas de reacción una mezcla de argón y oxígeno, modificando la presión parcial de oxígeno y manteniendo constante la presión total. En la tercera serie, denominada Serie III, se modificó el contenido de dopante agregando un fino polvo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la superficie del blanco y se varió la temperatura de deposición desde 325 hasta 673 K.

Mediante el análisis de SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) en el modo emisor se obtuvo la topografía de la superficie de la muestra. Utilizando la técnica de Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones y un espectrómetro dispersivo en energía EDAX se realizó la detección de los elementos químicos Zn y Al. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL modelo JSM-35C, equipado con un sistema de imágenes digitales SemAfore, y un sistema dispersivo en energía EDAX.

Los espectros que indican los estado de oxidación del Zn y del oxígeno se midieron con un espectrómetro Shimadzu, modelo ESCA-750, con una fuente de rayos X de AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV); con analizador de energía cinética y detector de electrones emitidos.

La transmitancia de los filmes se midió con un espectrofotómetro UV-Visible Pharmacia LKB, Novaspec II, con un rango de longitudes de onda entre 350-900 nanómetros. Los espesores de los filmes se calcularon mediante el método de Swanepoel<sup>7,8</sup>.

Se utilizó un Difractómetro Shimadzu XD D1 de difracción de rayos-X, con tubo de radiación de CuK $\alpha$  para la identificación de la fase cristalina y los cálculos de los parámetros de red, el tamaño del cristal, las tensiones de la red cristalina y la cristalinidad se realizaron usando la opción de su software DP-D1.

La resistividad  $\rho$  de los filmes, se calculó, usando el valor medido de la R (resistencia por cuadro) mediante el método directo entre dos electrodos metálicos. La resistencia se midió inmediatamente después de la deposición.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En un semiconductor relativamente iónico como ZnO, la banda de conducción deriva principalmente de los orbitales del metal (zinc). Así cada átomo de metal incorporado como dopante representaría una perturbación local fuerte a la banda de conducción que causaría la dispersión de los electrones en la misma, reduciendo su movilidad. Por otro lado los dopantes que sustituye al oxígeno, en lugar de cinc, perturbarían principalmente la banda de valencia, dejando la banda de conducción relativamente libre de dispersión, con una movilidad del electrón más alta. Es importante entonces el radio iónico del elemento dopante en relación con las distorsiones de la red del cristal. Los iones del aluminio son de un tamaño ligeramente mayor que los iones del zinc, y se podrían predecir como un dopante del tipo n para el ZnO<sup>9</sup>.

Si bien es importante escoger el dopante que le dará mayor conductividad y transparencia, y que será aquel que produzca mayor movilidad de los electrones debe tenerse en cuenta que las propiedades físicas de las películas de óxido de cinc dopado no sólo son influenciadas por el dopante sino también por los métodos de deposición y por los parámetros del proceso, los sistemas de erosionado catódico se presentan como más favorables, debido a la facilidad inherente con que las condiciones de la deposición pueden controlarse.

La Figura 1(a)-1(c) muestra los espectros de la difracción de rayos-X (XRD) de los filmes de ZnO:Al a temperaturas del sustrato de 325, 457, 523 K, correspondientes a la Serie I. Cuando no se adiciona calor al sustrato la temperatura propia que alcanza el sistema es de 325 K, el pico (002) de óxido del zinc fue muy débil y ancho, mientras que se observan además las señales correspondientes a los planos (100), (101) y (110). A medida que la temperatura se incrementa, la altura del pico (002) también se incrementa y éste se torna agudo (el ancho medio a la mitad de la altura máxima (FWHM) se torna pequeño) mostrando que la cristalinidad de los filmes se fue incrementando desde un 70 a un 90% como así también el tamaño del grano, en tanto que disminuyó la tensión de la red, este resultado muestra coincidencia con otros autores<sup>10</sup>.

El ZnO:Al tiene una estructura wurtzita que está formada por un ordenamiento de empaquetamiento

hexagonal compacto (ehc) de iones oxígeno en el que cada segundo hueco tetraédrico está ocupado por un ión

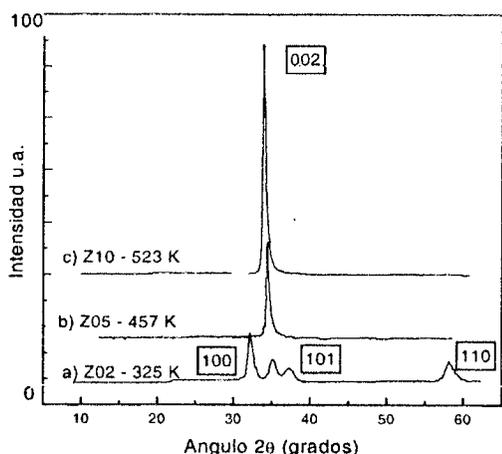


Figura 1: Espectros de DRX del ZnO:Al a distintas temperaturas de deposición

zinc. Cada ión zinc está coordinado tetraédricamente por cuatro iones oxígeno y viceversa.

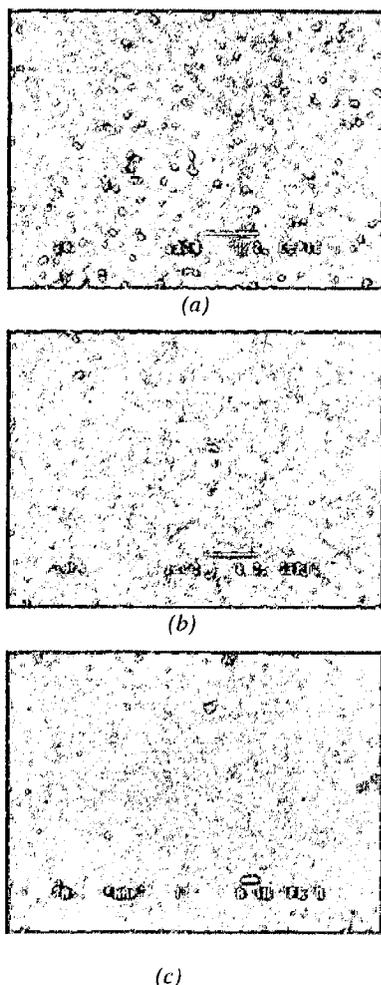


Figura 2: Microfotografía de SEM de ZnO:Al a diferentes temperaturas y en diferentes atmósferas (a) 325K y Ar (b) 423K y Ar y (c) 323K y Ar+O<sub>2</sub>

Los parámetros de red fueron coincidentes con los datos de la Tarjeta 5-0664 del JCPDS. Los valores que se obtuvieron fueron  $a = b = 3,29 \text{ \AA}$  y  $c = 5,26 \text{ \AA}$  en tanto que los valores teóricos correspondientes son  $a = b = 3,249 \text{ \AA}$  y  $c = 5,205 \text{ \AA}$ .

En la Figura 2(a)-2(c) se muestran las microfotografías de SEM de las películas delgadas de ZnO:Al depositadas a distintas temperaturas (Serie I) y a diferentes presiones parciales de oxígeno en la mezcla de gases (Serie II).

Tomando como referencia la microfotografía obtenida a la temperatura ambiente de 325K, se puede observar que la temperatura afecta fuertemente la morfología de la superficie que se verifica con el incremento del tamaño de grano. En tanto que el oxígeno incorporado a la mezcla de reacción favorece la formación de granos de tamaño muy uniformes. Se observa que las muestras correspondientes a la Serie I, presentan una textura importante con un haz del 13,5% evidenciado en el aspecto lechoso de los filmes, que desaparece cuando la temperatura de deposición alcanza los 423K.

Conjuntamente con este comportamiento en cuanto a la estructura y a la morfología y en comparación con las propiedades optoelectrónicas a partir de una temperatura de deposición del sustrato de 423 K la resistividad como así también la transparencia de los filmes comienza a aumentar.

Cuando se incorporó al blanco, Al en forma de fino polvo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentando la concentración de Al en el film depositado, y al modificar la temperatura de deposición desde 325 hasta 573K, las muestras fueron transparentes en todos los casos sin presentar aspecto lechoso.

En la Figura 3, se muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura: la Serie I corresponde a las muestras obtenidas a partir de un blanco de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 97.1/2.9 % en peso. La Serie III corresponde a muestras depositadas con el blanco anterior más Al en forma de fino polvo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de modo de aumentar la concentración del dopante. En la Serie III se modifican los valores de la resistividad con la temperatura en el sentido positivo para su uso como ventana frontal.

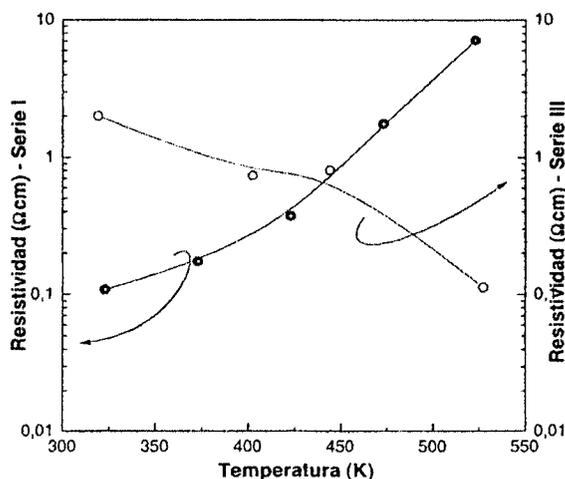


Figura 3: Resistividad Serie I y Serie III vs. Temperatura

Para investigar la relación atómica Zn/O, se analizó por XPS la superficie de tres muestras, una (Z02) correspondiente a la Serie I, utilizando Ar como gas de reacción y las otras dos (Z15 y Z16) utilizando como mezcla de reacción Ar con un 0,6% y 12% de O<sub>2</sub> respectivamente.

La Figura 4 muestra los espectros de las energías de enlace correspondientes a los estados Zn 2p<sub>1/2</sub>, Zn 2p<sub>3/2</sub> y O1s en el ZnO:Al, para la muestra Z15. Los espectros de las otras muestras son iguales, esto indica que es muy poca la cantidad de oxígeno necesaria para saturar las vacancias en el ZnO:Al, estando por debajo del 0,5% que es el límite de detección del equipo ESCA.

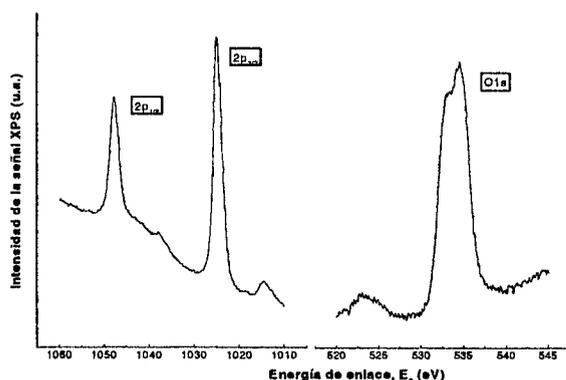


Figura 4: Espectro de XPS correspondiente a la muestra Z15. Presenta las posiciones de las energías de enlace correspondientes a los estados Zn 2p<sub>1/2</sub>, Zn 2p<sub>3/2</sub> y O1s en el ZnO.

Como se puede observar en la Figura 5, la figura de mérito presenta su mejor valor con las condiciones de deposición de 325K y una presión total de 25 mTorr, siendo el valor de la resistividad igual a 0,052 Ωcm y el de la transmitancia óptica 75% que se corresponde con un valor de haz de alrededor del 13,5 %.

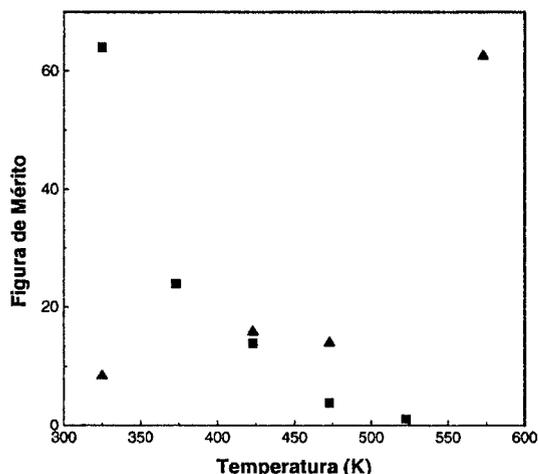


Figura 5: Figura de Mérito en función de la temperatura de deposición del sustrato. (Serie I ■; Serie III ▲)

#### IV. CONCLUSIONES

De lo expuesto vemos que la textura y su haz correspondiente son controlables con la temperatura para una dada composición del blanco. La incorporación de pequeñas cantidades de oxígeno en el gas de reacción, satura las vacancias en la red del ZnO:Al convirtiéndolo en un aislante. Estructuralmente por ESCA no se observan cambios. Esta conclusión puede explicar porque no se ha obtenido hasta el momento baja resistividad, dado que se trabaja en un sistema de vacío de 10<sup>-6</sup> Torr, por lo que el degase de paredes proveería una cantidad de oxígeno suficiente para saturar un porcentaje de vacancias. Esto sugiere o el uso de mayor vacío o la incorporación de pequeñas cantidades de hidrógeno en el gas de reacción.

La otra alternativa que se experimentó fue el aumento de la concentración del dopante (Al), y se puede concluir que es efectivo a altas temperaturas, a las cuales tiene la energía suficiente para desplazar al oxígeno de la red, lo que conduce a explicar la mejora de la conductividad por la disminución de oxígeno en el compuesto ZnO:Al.

#### Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con la financiación brindada por la Universidad Nacional del Litoral a través del Proyecto CAI+D 014/96 y el CONICET a través del Proyecto PID 4808/97.

#### Referencias

- 1- Park, K.Ch., Thin Solid Films, 305 201-209, (1997).
- 2- Minami, T., Sato, H., Nanto, H. and Takata, S., Jpn. J. Appl. Phys., 24 L781-L784, (1985).
- 3- Martínez, M.A., Herrero, J. Gutiérrez, M.T., Solar Energy Materials and Solar Cells, 45 75-86, (1997).
- 4- Sato, H., Minami, T. and Takata, S., Thin Solid Films, 220 327-332, (1992).
- 5- Minami, T., Sonohara, H., Takata, S. and Fukuda, I., J. Vac. Sci. Technol. A13(3), (1995).
- 6- Furlani, M.G. y Buitrago, R.H. Anales AFA. Vol.12. 236-239, (2000).
- 7 - Swanepoel, R., J. Phys. E., 16 1214, (1983).
- 8 - Meng, L.J. and Dos Santos M.P., Thin Solid Films, 250 26-32, (1994).
- 9- Hu, J., Gordon, R.G. Solar Cells, 30, 437-450, (1991).
- 10- Deepak Kumar, N., Appl. Phys. Lett. 65(11)13731375, (1994).