

SÍNTESIS DE ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO POR COPRECIPITACIÓN QUÍMICA

TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE SYNTHESIS OF ALUMINIUM DOPED ZINC OXIDES BY CHEMICAL COPRECIPITATION

Silvia Maioco¹, Claudia Vera¹, Natan Rajchenberg¹, Ricardo Aragón^{1,2}

(1) Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Películas Delgadas,
Paseo Colón 850, (1063) Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina

(2) CINSO-CONICET-CITEDEF-UNSAM, Juan Bautista de La Salle 4397,
(B1603ALO) Villa Martelli, Buenos Aires - Argentina
(e-mail: smaioco@fi.uba.ar)

Recibido: 23/09/2013 - Evaluado: 28/10/2013 - Aceptado: 11/11/2013

RESUMEN

Los óxidos de zinc dopados con Al (AZO) son promisorios reemplazantes de los óxidos de indio dopados con Sn (ITO) pero sus películas delgadas muestran un amplio rango de propiedades fuertemente dependientes de las condiciones del proceso de deposición. Se examinan cerámicos de granulometría submicrométrica de óxido de zinc dopado con 1% de aluminio, preparados por coprecipitación en solución acuosa, a partir de $Zn(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$, sinterizados a 1200°C y subsecuentemente templados en atmósfera controlada de 10^{-16} atm de oxígeno, a 1000°C. La resistividad eléctrica disminuye en dos órdenes de magnitud en las primeras dos horas de templado y el coeficiente Seebeck cambia de -140 a -50 $\mu V/K$ gradualmente en 8 h. Se concluye que el aumento de la movilidad domina sobre el de densidad de portadores, inducido por cambios de la estequiometría metal oxígeno.

ABSTRACT

Aluminium doped zinc oxides (AZO) are promising replacements for tin doped indium oxides (ITO) but thin films show a wide range of physical properties strongly dependent on deposition process conditions. Submicrometric 1% aluminum doped zinc oxide ceramics (AZO) are examined, prepared by coprecipitation, from $Zn(NO_3)_2$ and $Al(NO_3)_3$ aqueous solutions, sintered at 1200°C and subsequently annealed in 10^{-16} atm controlled oxygen fugacity atmospheres, at 1000°C. Electrical resistivity diminishes by two orders of magnitude after two hours of annealing and the Seebeck coefficient gradually changes from -140 to -50 $\mu V/K$ within 8 h. It is concluded that increased mobility is dominant over the increased carrier density, induced by changes in metal-oxygen stoichiometry.

Palabras clave: óxidos conductores transparentes; óxido de zinc dopado con Al; vacancias; coeficiente Seebeck
Keywords: transparent conductive oxides; aluminum doped zinc oxide; vacancies; Seebeck coefficient

INTRODUCCIÓN

El ZnO es un semiconductor del grupo II-VI, de banda prohibida directa, tipo n, ampliamente estudiado por sus propiedades ópticas y eléctricas (Beasleaga *et al.*, 2012). Para la mayoría de sus múltiples aplicaciones sería deseable lograr mejor control sobre su conductividad (Exarhos & Xiao-Dong, 2007), que está mediada por vacancias de oxígeno, entre otras variables. Aunque el dopado con elementos del grupo III (In, Al, Sn, Ga, etc.), aumenta la conductividad del ZnO, ésta continúa siendo fuertemente dependiente del método y las condiciones de preparación (Suchea *et al.*, 2007).

El ZnO dopado con Al (AZO) es un semiconductor tipo n con un ancho de banda de 3.37 eV, baja resistividad y gran transparencia en el rango visible, en común con otros óxidos conductores transparentes (TCO). La relativa abundancia y baja toxicidad, tanto de Al como Zn, tornan al compuesto atractivo como sucedáneo del In_2O_3 dopado con Sn (ITO) (Minami, 2008), usualmente empleado para este fin.

Las aplicaciones más frecuentes corresponden a películas delgadas empleadas como electrodos en dispositivos optoelectrónicos, tales como sensores y celdas solares (Köble *et al.*, 2009), usualmente depositadas por técnicas de "rf magnetron sputtering" (Hüpkes *et al.*, 2012), "dc magnetron sputtering" (Minami *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2012), y/o sus variantes reactivas (Chen *et al.*, 2001), a partir de blancos cerámicos y/o metálicos. Las propiedades de las películas resultantes dependen tanto del material de los blancos, como de las condiciones del proceso (Ozgür *et al.*, 2005), en un rango substancial de magnitudes, atribuible a heterogeneidad en las muestras.

Este trabajo examina las propiedades de cerámicos AZO de granulometría submicrométrica, comparable a la prevalente en películas delgadas, preparados por coprecipitación química, a partir de precursores homogéneos, para relevar fenomenológicamente posibles fuentes de heterogeneidad y su influencia en las propiedades ópticas y eléctricas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Partiendo de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (marca ANEDRA, grado analítico) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se prepararon soluciones con relaciones atómicas Al / Zn de 0% y 1.07% (Cho *et al.*, 2009), y se agregó NaOH (1M) para saturar rápidamente la solución y promover granulometría fina en los hidróxidos precipitados. La temperatura de la solución se mantuvo a 60°C y el pH = 8 (Cai *et al.*, 2003). Con un $K_{ps_{298K}}$ de 1.10×10^{-33} (Gayer *et al.*, 1958), el $\text{Al}(\text{OH})_3$ alcanza su solubilidad mínima a pH=7.7; mientras que para $\text{Zn}(\text{OH})_2$, con $K_{ps_{298K}} = 1.74 \times 10^{-17}$ (Reichle *et al.*, 1958), ésta corresponde a pH=10.14.

Los precipitados resultantes se lavaron con agua de 18 Mohm hasta prueba negativa de sodio en fotómetro de llama y se secaron en estufa a 120°C, por 8 h en aire, tras lo que fueron calcinados y comprimidos en pastillas de 12 mm de diámetro, mediante una prensa hidráulica (P= 98 MPa). Las pastillas se sinterizaron en un horno programable, durante 48 h, a 1200 °C.

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X; microscopía electrónica de barrido; la resistividad se midió en corriente continua por el método de cuatro puntas y el coeficiente Seebeck por el método de sustracción análoga, en relajación (Eklund & Mabatah, 1977).

El mapeo elemental se obtuvo mediante un microscopio electrónico de barrido SEM G 505 Philips y la difracción de rayos X con un difractor Bragg-Brentano Philips PW 3710, con radiación Cu-K α ($\lambda = 1,5404\text{\AA}$).

Las medidas de reflectancia difusa, entre 220 y 800 nm, se realizaron en un espectrofotómetro UV-visible (Shimadzu ISR-2000) provisto de esfera integradora, empleando BaSO_4 como referencia para 100% de reflectancia.

Los tratamientos reductores se efectuaron a 1000°C, en un horno eléctrico dotado de un reactor cerámico tubular, en atmósfera controlada por mezclas reactivas de CO₂/CO (Deines *et al.*, 1974), que regulan una fugacidad de oxígeno ligeramente por encima del borde de reducción, de 10⁻¹⁶ atm, a esa temperatura (Robie *et al.*, 1984). El revenido de la muestra se llevó a cabo en la atmósfera de trabajo, en el extremo frío del reactor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de difracción de rayos X (Figura 1) corresponden a la estructura hexagonal de la wurtzita, sin evidencia alguna de fases adicionales (Chen *et al.*, 2009) y buena cristalinidad, consistente con picos limitados por la resolución instrumental.

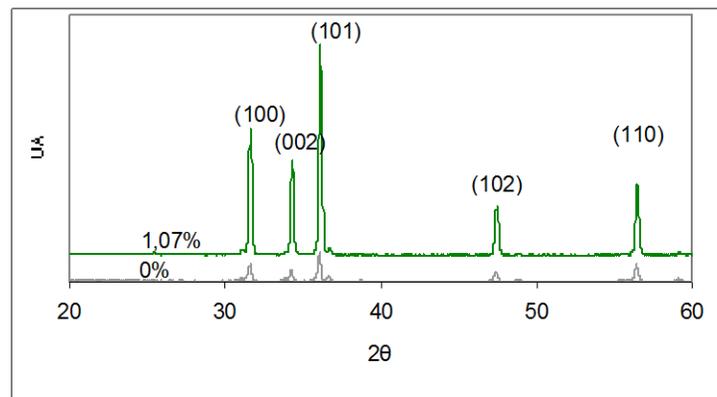


Fig. 1: Patrones de difracción de las muestras (Zn_{1-x}Al_x)O, para x= 0 y x= 0.0107

Medidas representativas de las propiedades eléctricas (Tabla 1) confirman el signo negativo del coeficiente Seebeck, de acuerdo con el comportamiento semiconductor tipo n, con electrones como portadores mayoritarios.

Tabla 1: Determinación de las propiedades eléctricas de las pastillas sin tratamiento reductor

Muestras sin tratamiento	% atómico Zn/Al	Resistividad (Ω.cm)	Seebeck (μV/K)
I – a	1.07	19.36	-133.88
I – b	1.07	65.95	-241.33

Puesto que las diferencias en las propiedades eléctricas en el material exceden el error experimental, éstas deben atribuirse a heterogeneidad, ora en la distribución de aluminio o en la estequiometría metal oxígeno, que modifica la concentración de vacancias de oxígeno. La primera instancia puede excluirse por mapeo elemental (Figura 2), que indica una distribución homogénea del dopante en un cerámico de granulometría submicrométrica, por debajo de la resolución experimental SEM.

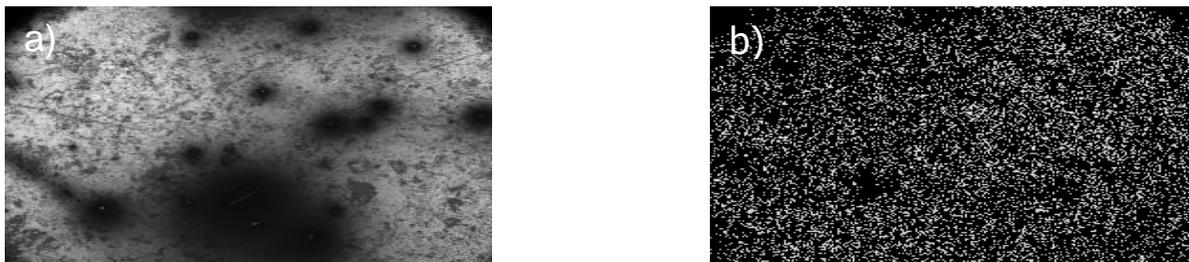


Fig. 2: a) Campo de imagen SEM, b) Mapeo elemental de la distribución de Al

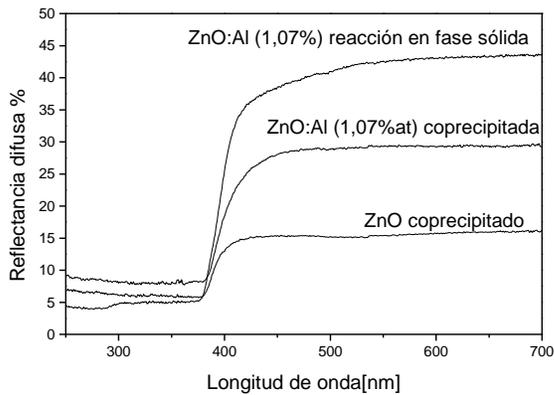


Fig. 3: Espectros de reflectancia difusa

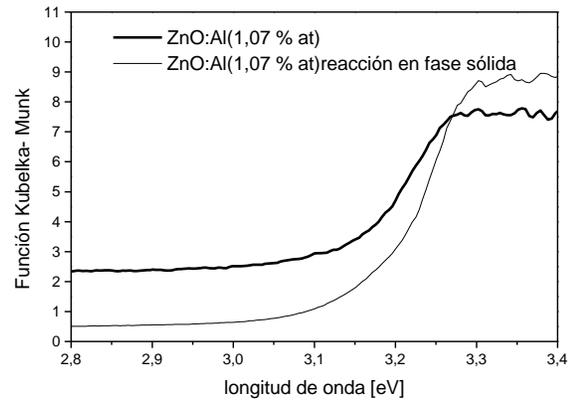


Fig. 4: Determinación de la banda prohibida óptica

Los espectros de reflectancia difusa (Figura 3) revelan un canto de absorción a 370 nm asociado a la promoción de electrones de la banda de valencia a la de conducción.

Con los datos de reflectancia se calculó la función de remisión de Kubelka-Munk (Kubelka & Munk, 1931), representada en función de la luz incidente (Figura 4). El ancho de la banda prohibida (E_g) se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función Kubelka-Munk al eje de abscisas, con resultados de 3,08 eV para la muestra coprecipitada ZnO:Al (1.07 %at Al) comparada con $E_g=3.18$ eV, para una muestra ZnO:Al (1.07% at Al) obtenida por reacción en fase sólida.

La diferencia entre los valores de E_g de las muestras dopadas puede atribuirse a diferencias en el tamaño de grano, que modifican la reflectancia, pero no es suficiente para afectar las propiedades eléctricas substancialmente.

La posible influencia de la estequiometría metal-oxígeno, se investigó mediante templado en atmósfera de fugacidad de oxígeno controlada (Figura 5), que demostró que, con tratamiento reductor equivalente, se alcanzan valores comparables en las propiedades eléctricas. Durante las primeras dos horas, se observa un abrupto descenso de dos órdenes de magnitud en la resistividad, mientras que la disminución del valor absoluto del coeficiente Seebeck, concurrente con el aumento de la densidad de portadores, es mucho más gradual, por lo que puede concluirse que el efecto dominante del cambio de la estequiometría metal-oxígeno tiene lugar sobre la movilidad de los portadores.

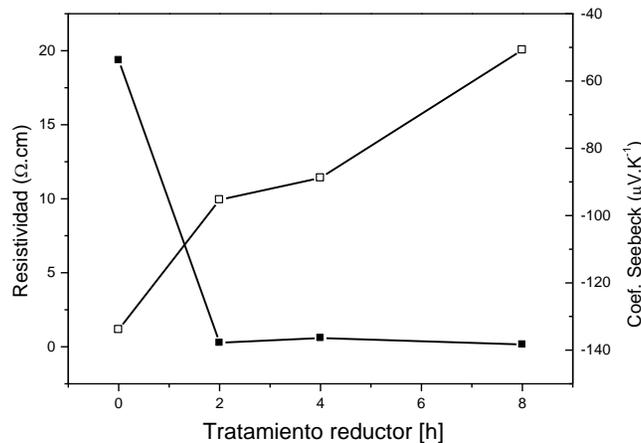


Fig. 5: Resistividad eléctrica (■) y coeficiente Seebeck (□) en función de la duración del tratamiento reductor

CONCLUSIONES

La síntesis de óxidos dopados ofrece dificultades de caracterización, asociadas a la dilución del componente minoritario. En este caso, los métodos convencionales de difracción de rayos X y mapeo elemental EDAX sólo pueden proveer evidencia necesaria pero no suficiente de homogeneidad, limitada por sus umbrales de detección. Aunque la síntesis por coprecipitación y subsecuente sinterizado provee materiales que satisfacen estos criterios, la caracterización de sus propiedades eléctricas revela una dispersión de valores que solo puede eliminarse por tratamientos reductores en atmósfera de fugacidad de oxígeno controlada. Este resultado justifica la dispersión de resultados previamente informados. Cuando el sinterizado se lleva a cabo a potencial químico de oxígeno fijo, sea en aire o gases inertes, una temperatura creciente de proceso tiene influencia reductora, porque acerca las coordenadas de reacción a la frontera de reducción del óxido, aumentando la concentración de vacancias de oxígeno. Por oposición, un revenido lento tiene acción oxidante y requiere igual atención.

El uso de tratamientos post-proceso, tales como templado a fugacidad de oxígeno controlada, está limitado por la muy baja difusividad intracristalina de oxígeno en la estructura de wurtzita (Soares *et al.*, 2003), que requiere tiempos de exposición exponencialmente crecientes con el tamaño de grano, para cambiar significativamente la estequiometría metal-oxígeno. Cabe señalar que la disminución del coeficiente Seebeck (Figura 5) proporcionalmente a la densidad de portadores, desaparece en muestras de granulometría gruesa >10 µm (Vera *et al.*, 2013), porque la duración del tratamiento es insuficiente para modificar una fracción apreciable de la muestra.

En cualquier caso, el mayor efecto del templado a fugacidad de oxígeno controlada sobre la resistividad eléctrica se completa en las primeras dos horas de tratamiento (Figura 5) y los cambios subsecuentes en la densidad de portadores no la alteran substancialmente, por lo que debe concluirse que los cambios de movilidad prevalecen sobre los de densidad de portadores. Esta observación es consistente con medidas de movilidad Hall (Raviendra & Sharma, 1985). Asimismo, la resistividad de cerámicos semiconductores es fuertemente dependiente de la conducción por borde de grano, que ha sido aprovechada en sensores conductimétricos de alta sensibilidad pero pobre selectividad, debido a su dependencia de la ocupación de estados superficiales (Comini, 2005). Dado que los portadores están asociados a vacancias, el potencial químico de oxígeno es una variable esencial para cualquier método de síntesis de AZO, que debe considerarse cuidadosamente, puesto que la baja difusividad intracristalina de oxígeno limita severamente la capacidad de control post-proceso, proporcionalmente a su granulometría.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de UBACyT a su proyecto 20020100100968

REFERENCIAS

1. Besleaga, C., Stan, G.E., Galca, A.C., Ion, L. & Antohe, S. (2012). Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate. *Applied surface science*, 258, 8819-8824.
2. Cai, K.F., Muller, E., Drasar, C. & Mrotzek, A. (2003). Preparation and thermoelectric properties of Al- doped ZnO ceramics. *Materials Science & Engineering B*, 104 (1-2), 45-48.
3. Chen, H., Xu, X.J., Hng, H.H. & Ma, J. (2009). Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma power processing and hot press sintering. *Ceramics International*, 35 (8), 3067-3072.
4. Chen, M., Pei, Z.L., Sun, C., Wen, L.S. & Wang, X. (2001). Formation of Al-doped ZnO films by dc magnetron reactive sputtering. *Materials Letters*, 48, 194-198.
5. Cho, Y.Ch., Cha, S.-Y., Shin, J.M., Park, J.H., Park, S.E., & Cho, Ch.R. (2009). The conversion of wettability in transparent conducting Al- doped ZnO thin film. *Solid state communications*, 149 (15-16), 609-611.

6. Comini, E. (2005). Metal oxide nano-crystals for gas sensing. *Analytica Chimica Acta*, 568, 4-28.
7. Deines, P., Nafziger, R., Ulmer, G. & Woermann, E. (1974). Temperature oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure. *Bulletin of Earth and mineral sciences*, 88, 1-129.
8. Eklund, P.C. & Mabatah, A.K. (1977). Thermoelectric power measurements using analog subtraction. *Rev. Sci. Instrum.*, 48(7), 775 – 777.
9. Exarhos, G. & Xiao-Dong Z. (2007). Discovery – based sensing of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*, 515, 7025- 7052.
10. Hüpkes, J., Zhu, H., Owen, J.I., Jost, G. & Bunte, E. (2012). Instabilities in reactive sputtering of ZnO:Al and reliable texture-etching solution for light trapping in silicon thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 520, 1913-1917.
11. Gayer, K.H., Thompson, L.C.O. & Zajicek, T. (1958). The solubility of Aluminum hydroxide in acid and basic media at 25°C. *Can. J. of Chem.* 36, 1268-1271.
12. Kölbl, Ch., Greiner, D., Klaer, J., Klenk, R., Meeder, A. & Ruske, F. (2009). DC reactive sputtering of aluminium doped zinc oxide films for solar modules controlled by target voltage. *Thin Solid Films*, 518, 1204-1207.
13. Kubelka, P. & Munk, F. (1931). Ein beiträg zur optik der farbanstriche. *Z. Tech. Physik*, 12, 593-601.
14. Minami, T. (2008). Substitution of transparent conducting oxide thin film for indium tin oxide transparent electrode applications. *Thin Solid Films*, 516, 1314-1321.
15. Minami, T., Oda, J.I, Nomoto, J.I. & Miyata, T. (2010). Effect of target properties on transparent conducting impurity-doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 519, 385-390.
16. Ozgür, Ü, Liu, A.C, Teke, A., Reshchikov, M.A, Dogan, S. Avrutin, B., *et al.* (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 98, 041301-041301-103
17. Raviendra, D. & Sharma, J.K. (1985). Electroless deposition of cadmium stannate, zinc oxide, and aluminum-doped zinc oxide films. *J. Appl. Phys.*, 58(2), 838-844.
18. Reichle, R.A, McCurdy, K.G. & Hepler, L.G. (1975). Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5-75 °C. *Can. J. Chem.*, 53, 3841-3845.
19. Robie, R.A., Hemingway, B.S. & Fisher, J.R. (1984). Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascal) Pressure and at Higher Temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin 1452*, 3rd Printing, U.S.G.S. Washington D.C., 248
20. Soares Sabioni, A.C., Ferreira Ramos, M.J. & Barbosa Ferraz, W. (2003). Oxygen diffusion in pure and doped ZnO. *Materials Research*, 6(2), 173-178.
21. Suche, M., Christoulakis, S., Katsarakis, N., Kitsopoulos, T. & Kiriakidis, G. (2007). Comparative study of zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515, 6562-6566.

22. Vera, C., Maioco, S., Rajchenberg, N. & Aragón, R. (2013). Influence of grain size on AZO ceramic synthesis. IOP Conference Proceeding, Ibersensors. Journal of Physics: Conference Series. Vol 421. Ibersensors 2012. 16 - 19 octubre, San Juan de Puerto Rico - Puerto Rico.
23. Yang, W., Rosnagel, S.M. & Joo, J. (2012). The effects of impurity and temperature for transparent conducting oxide properties of Al:ZnO deposited by dc magnetron sputtering. *Vacuum*, 86, 1452- 1457.

