

SÍNTESIS DE ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES DE ÓXIDO DE ZINC Y ALUMINIO POR COPRECIPITACIÓN QUÍMICA

Silvia Maioco, Claudia Vera, Natan Rajchenberg y Ricardo Aragón*

Laboratorio de Películas Delgadas. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Paseo Colón 850. (1063) Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Argentina y *CINSO-CONICET-CITEDEF-UNSAM. Juan Bautista de La Salle 4397 (B1603ALO) Villa Martelli, Buenos Aires. e-mail: smaioco@fi.uba.ar

INTRODUCCIÓN

El ZnO dopado con Al es un semiconductor con un ancho de banda de 3.37 eV, baja resistividad y gran transparencia en el rango visible, lo que lo hace utilizable como TCO (óxido conductor transparente). Dado que tanto Al como Zn son elementos abundantes y de baja toxicidad, el compuesto tiene potencial como sucedáneo del In_2O_3 dopado con Sn (ITO)¹, usualmente empleado para este fin.

La aplicación más frecuente corresponde a películas delgadas en ventanas ópticas y contactos para dispositivos optoelectrónicos, tales como sensores y celdas solares², depositadas por técnicas de rf magnetron sputtering, dc magnetron sputtering y/o sputtering reactivo, a partir de blancos cerámicos y/o metálicos. Las propiedades de las películas resultantes dependen del material de los blancos³, así como de las condiciones del proceso. Este trabajo examina la preparación de cerámicos por coprecipitación química a partir de sales solubles y el estudio de las propiedades eléctricas del material resultante.

PARTE EXPERIMENTAL

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%, y se agregó NaOH (1M) para precipitar los hidróxidos. La temperatura de la solución se mantuvo a 60°C y el pH = 8. ($\text{Al}(\text{OH})_3$: $K_{\text{ps}_{298\text{K}}} = 1.10 \times 10^{-33}$, Solubilidad mínima a pH=7.7; $\text{Zn}(\text{OH})_2$: $K_{\text{ps}_{298\text{K}}} = 1.74 \times 10^{-17}$, Solubilidad mínima^{4,5} 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.

El material se caracterizó por difracción de rayos X; 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.⁶

Los tratamientos reductores se realizaron a 1000°C, en un horno eléctrico dotado de un reactor cerámico tubular, en atmósfera controlada por mezclas reactivas de CO_2/CO , que regulan una fugacidad de oxígeno de 10^{-16} atm. El revenido de la muestra en el extremo frío del reactor, se llevó a cabo en la atmósfera de trabajo.

El mapeo elemental se obtuvo mediante un microscopio electrónico de barrido SEM G 505 Philips y la difracción de rayos X con un difractómetro Bragg-Brentano Philips PW 3710, con tubo de Cu-K α ($\lambda = 1,54\text{Å}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de difracción de rayos X (Fig. 1) corresponden a la estructura hexagonal de la wurtzita, sin evidencia alguna de fases adicionales.

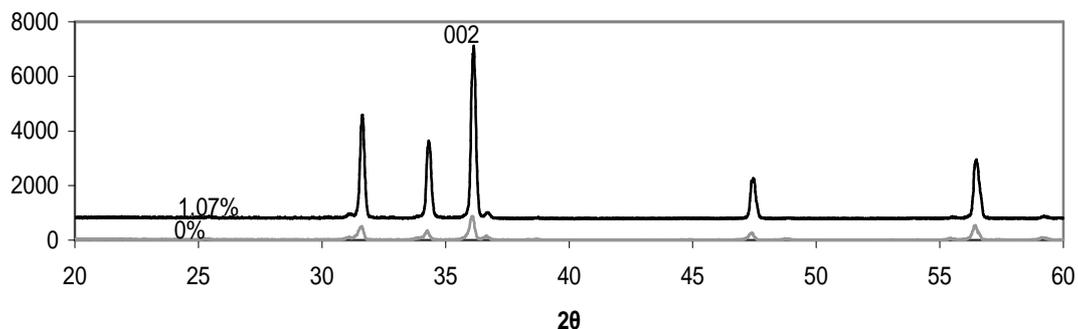


Fig 1.- Patrones de difracción de las muestras $(Zn_{1-x}Al_x)O$, para $x=0$ y $0,0107$

Resultados representativos de las medidas eléctricas (Tabla I) confirman signo negativo en el coeficiente Seebeck, consistente con comportamiento semiconductor tipo n, con electrones como portadores mayoritarios.

Muestras sin tratamiento	% atómico Zn/Al	Resistividad ($\Omega.cm$)	Seebeck ($\mu V/K$)
I – a	1,07	19,36	-133,88
I – b	1,07	65,95	-241,33

Tabla I. Propiedades eléctricas de las muestras representativas.

Dado que las diferencias en las propiedades eléctricas en el material exceden el error experimental, éstas deben atribuirse a inhomogeneidad, ora en la distribución de aluminio o en la estequiometría metal oxígeno, que altera la concentración de vacancias de oxígeno. El mapeo elemental (Figura 2) confirma una distribución homogénea del dopante, mientras que la posible influencia de la segunda variable, se investigó mediante templado en atmósfera controlada (Tabla II), que demostró que se alcanzan valores comparables, con tratamiento reductor equivalente. Durante las primeras dos horas, se observa un 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 la influencia dominante del cambio de la estequiometría metal-oxígeno tiene lugar sobre la movilidad de los portadores.

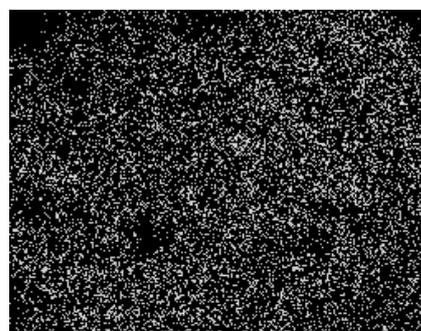
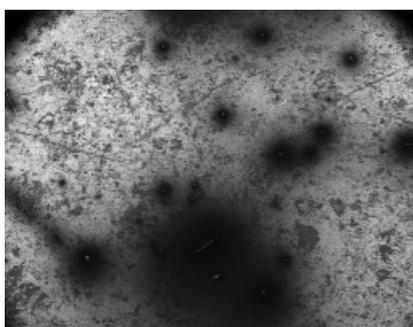


Fig. 2a.- SEM vista de la magnificación de la muestra

Fig. 2b.- Mapeo elemental de la distribución de Al

Muestras (1.07 %at Al)	Resistividad (Ω .cm)	Coeficiente Seebeck (μ V/K)
Sin tratamiento	19.36	-133.88
2horas de tratamiento	0.273	-95.32
4 horas de tratamiento	0.5958	-88.8
8 horas de tratamiento	0.157	-50.76

Tabla II. Propiedades eléctricas de las muestras con tratamiento reductor

CONCLUSIONES

El método de coprecipitación química promueve mayor homogeneidad en la distribución del dopante. El mapeo elemental indica que, pese a la gran diferencia en los Kps de los hidróxidos correspondientes, el precipitado preserva la homogeneidad de la solución precursora. Sin embargo, cabe señalar que la necesidad de eliminar el catión del álcali fuerte induce resolubilización de $Zn(OH)_2$, modificando la estequiometría.

El tamaño de grano nanométrico también requiere atención a las condiciones de fugacidad de oxígeno durante el templado, así como el revenido, porque los bajos coeficientes de difusión de oxígeno, son suficientes para inducir cambios significativos, si el espesor de la capa modificada es comparable al tamaño de grano. Estos resultados son particularmente relevantes para aplicaciones en películas delgadas, cuya granulometría es comparable.

REFERENCIAS

- [1]T, Minami, Thin solid Film 516 (2008)
- [2]J. Hüpkes et al., Thin Solid Films 520 (2012)
- [3] Jun-ichi Oda, T. Minami, Thin Solid Films 518 (2010)
- [4] K.H. Gayer, L. C. Thompson, O. T. Zajicek, Can. J. of Chem. 36 (1958)
- [5] Reichle et al: Zinc Hydroxide, Can. J. Chem. 53 (1975)
- [6] P. C. Eklundt, A. K. Mabatah Rev. Sci. Instrum., 48, No.7 (1977)