

Influencia de la granulometría en la síntesis de cerámicos AZO

Claudia Vera, Silvia Maioco, 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-CITEDEF-CONICET. Juan Bautista Lasalle 4397. Villa Martelli. Buenos Aires. Argentina

e-mail: cvera@fi.uba.ar

Abstract

El ZnO dopado con aluminio es un óxido transparente conductor, cuya densidad y movilidad de portadores esta mediada por vacancias de oxígeno. Dada la baja difusividad de oxígeno la influencia de tratamientos térmicos reductores depende fuertemente de la granulometría. Medidas de resistividad y coeficiente Seebeck sugieren que cambios en la movilidad dominan el aumento de la conductividad por templado en atmósferas reductoras.

Keywords: Óxidos conductores transparentes; sensores óptoelectrónicos; AZO, vacancias.

Introducción

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son semiconductores ($E_g > 3$ eV) con resistividad del orden de 10^{-3} Ω cm y transmitancias mayores al 80%, en la banda de luz visible. Encuentran aplicación como electrodos en pantallas de cristal líquido (LCD), así como en múltiples dispositivos optoelectrónicos. Está ampliamente difundido el uso de óxidos de indio dopados con zinc (IZO) o estaño (ITO) [1,2], cuyo costo y escasez ha motivado la búsqueda de sucedáneos. Una alternativa que ha sido objeto de creciente atención en los últimos años, por la baja toxicidad de sus componentes, relativa abundancia, que media bajo costo, así como favorables propiedades es el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) [2]. Los dispositivos optoelectrónicos requieren películas delgadas de TCO, usualmente depositadas por "sputtering", ya sea a partir de blancos cerámicos ó metálicos en atmósfera reactiva. La calidad de las películas en cuanto a sus propiedades eléctricas y ópticas depende sustancialmente de la conductividad del cerámico [3] y las condiciones de proceso. En el presente trabajo se estudian comparativamente las propiedades físicas de cerámicos obtenidos por reacción en fase sólida y por coprecipitación química.

Parte Experimental

Se sintetizó AZO por reacción en fase sólida a partir de una mezcla de los óxidos: ZnO y Al₂O₃ (ambos Marca Merck, grado analítico) en proporción estequiométrica, con 3.2 % atómico de Al en Zn. Los óxidos se

suspendieron en acetona, se molieron en mortero de ágata y se cernieron en tamiz N° 270 (53 μ) ASTM. El material se compactó en forma de pastillas de 12 mm de diámetro, mediante una prensa hidráulica ($P = 98$ MPa) y se sinterizó durante 48 h, a 1400 °C.

Para la preparación de la muestra por coprecipitación, se disolvió la aleación comercial (ZAMAC-3) en ácido nítrico (65 % m/m), que fue subsecuentemente tratada con NH₃ (28% m/m), manteniendo el pH entre 6 y 7, consistentemente con condiciones óptimas de solubilidad mínima [4].

Se emplearon tratamientos reductores a 1000°C, controlando la fugacidad de O₂ mediante un buffer reactivo de mezclas CO/CO₂ en un horno de reactor tubular, con provisión para revenido de la muestra en el extremo frío del reactor, en la misma atmósfera del templado. Los rótulos S6-0h, S6-2h, S6-4h identifican muestras representativas, obtenidas por reacción en fase sólida, con tratamiento reductor de distinta duración, mientras que los códigos Z11-0h, Z11-2h y Z11-4h, designan aquellas obtenidas por coprecipitación.

Para las medidas eléctricas, se cortaron prismas de 1.2 x 0.25 x 0.2 cm, en los que se depositaron electrodos de aluminio de 100 nm de espesor, por "sputtering" de magnetrón en corriente continua, sobre los que se conectaron termocuplas de cobre constantan, para medir resistividad eléctrica por el método Kelvin y coeficiente Seebeck, por sustracción análoga en relajación [5], con gradientes inferiores a 0.25 grados.

La morfología se examinó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Resultados y Discusión

La muestra obtenida por reacción en fase sólida tiene menor resistividad (Tabla 1). Los valores negativos del coeficiente Seebeck confirman el comportamiento de semiconductor tipo n y una magnitud creciente es inversamente proporcional a la densidad de portadores.

Tabla 1.- Resistividad y coeficiente Seebeck para las muestras obtenidas por reacción en fase sólida y por coprecipitación química.

Muestra	Al/Zn (% at.)	Resistividad (Ω cm)	S (μ VK ⁻¹)
S6	3.2	0.43	-73.04
Z11	3.2	78700	Muy resistiva

Como la conducción electrónica en estos semiconductores tipo n es sensible a la concentración de vacancias de oxígeno [6], se implementaron tratamientos reductores de 2 y 4 horas, a 1000°C y $f_{O_2} = 10^{-16}$ atm. Las muestras coprecipitadas mostraron extrema sensibilidad a este proceso que disminuyó su resistividad en cinco órdenes de magnitud en las primeras 2 horas (Fig.1).

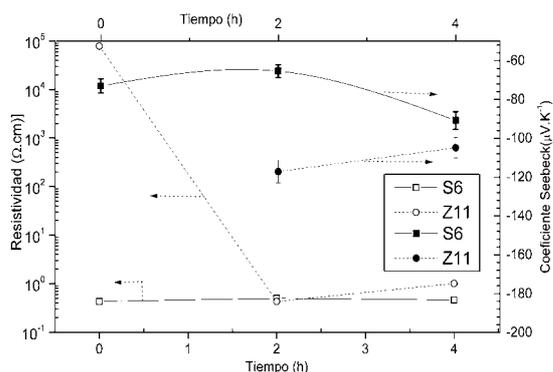


Fig.1.- Resistividad y coeficiente Seebeck de las muestras obtenidas por reacción en fase sólida (S6) y coprecipitación química (Z11), para distintos tiempos de tratamiento reductor.

En marcado contraste, las muestras obtenidas por reacción en fase sólida son prácticamente insensibles al tratamiento reductor, consistentemente con un tamaño de grano promedio del orden de 10 μ m (Fig.2a), mientras que la granulometría de la muestra coprecipitada (Fig.2b) está claramente por debajo de la resolución (\sim 1 μ m).

Ensayos preliminares en muestras sinterizadas a 1200 °C, durante 24 h, resultaron en resistividades del orden del k Ω .cm. Una mayor temperatura y duración del sinterizado no solo contribuye a la homogeneidad de distribución del Al³⁺ dopante, sino que aumenta significativamente el tamaño de grano. La textura obtenida por coprecipitación, con menor

tamaño de grano y elevada porosidad promueve mayor superficie específica y por ende mayor eficacia del tratamiento reductor, consistentemente con la baja difusividad intracristalina del oxígeno en la estructura de la wurtzita [7]. Es evidente que el mayor efecto sobre la resistividad, proporcional al producto de la movilidad y la densidad de portadores, ocurre durante las primeras dos horas de proceso cf. Fig.3, mientras que el aumento de la densidad de portadores, proporcional a la disminución del coeficiente Seebeck, es mucho más gradual, consistentemente con la influencia dominante de un aumento de la movilidad antes que de la densidad de portadores.

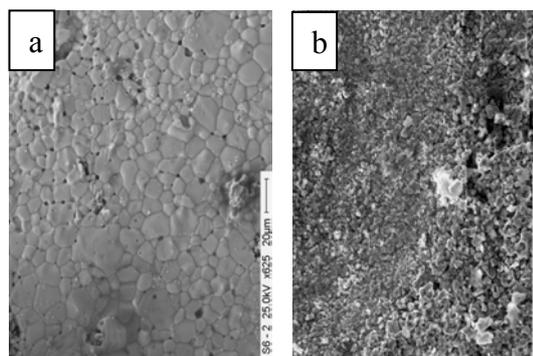


Fig.2.- SEM de muestras obtenidas por a) reacción en fase sólida (S6) y b) coprecipitación química (Z11).

Conclusiones

Para el material coprecipitado la sinterización no es suficiente para disminuir la resistividad en forma significativa. Tratamientos reductores para optimizar la estequiometría metal-oxígeno, pueden emplearse para mejorar las propiedades eléctricas. Dado que las aplicaciones prácticas de los TCO requieren películas delgadas de granulometría nanométrica, el tratamiento reductor puede proveer mejores condiciones de proceso.

Referencias

- [1] E.Fortunato, D.Ginley, H.Hosono, D.C.Paine, MRS Bulletin, Vol. 32, pp. 242-247, March, 2007.
- [2] T.Minami, Semicond.Sci.Technol.,Vol. 20, pp. S35-S44, March, 2005.
- [3] T.Minami, J.Oda, J.Nomoto, T. Miyata, Thin Solid Films, Vol. 519, pp. 385-390, August, 2010.
- [4] K.H.Gayer, L.C.Thompson, O.T.Zajicek, Can.J.Chem., Vol. 36, pp. 1268-1271, April, 1958.
- [5] P. C. Eklundt and A. K. Mabatah ,Rev. Sci. Instrum., Vol. 48, No.7, pp.775-777, July 1977
- [6] G.J.Exarhos, X-D.Shou, Thin Solid Films, Vol.515, pp. 7025-7052, March, 2007.
- [7] A.C. Soares Sabioni, M.J. Ferreira Ramos, W. BarbosaFerraz, Materials Research, Vol. 6, N°2, pp. 173-178, March, 2003.