

# Obtenció de capes fines conductores i transparents de $SnO_2$

Susanna Gimeno i Joan Martí \*

## Introducció

L'existència d'un material transparent que sigui alhora bon conductor elèctric, suggereix múltiples aplicacions vedades als conductors comuns, que s'associen generalment als metalls (opacs), i als materials transparents usuals, que acostumen a ser òxids aïllants. El diòxid d'estany ( $SnO_2$ ) és un semiconductor de tipus  $N$  que presenta aquesta interessant combinació: alta transparència en la regió visible de l'espectre i alta conductivitat elèctrica. Ambdues propietats juntes en un mateix material el fan objecte d'estudi científic i focus d'atenció d'algunes branques del desenvolupament industrial. Així, incorporen el  $SnO_2$ , circuits optoelectrònics, *displays* de cristall líquid, cèl·lules solars i, en general, dispositius que requereixen elèctrodes transparents.

En el cas de les plaques fotovoltaïques que hi pugui haver damunt la teulada d'una casa, per exemple, és evident que el rendiment serà millor com més superfície apta per captar llum tinguin. Però els parells de càrrega positiva i negativa que l'energia lumínica genera han de ser separats per un camp elèctric aplicat perpendicularment a la placa. Si no es disposa de materials amb les condicions de transparència i conductivitat del  $SnO_2$ , s'haurien d'utilitzar xarxes d'elèctrodes metàl·lics que deixessin passar la llum per les escleres. Amb aquests materials transparents, en canvi, per generar una mateixa quantitat d'energia elèctrica, calen menys cèl·lules solars, i s'abarateixen costos, alhora que s'aconsegueix protegir la superfície de la cèl·lula de les inclemències del temps.

L'objectiu principal de la investigació que ha donat lloc a aquest article és obtenir capes fines conductores i transparents de  $SnO_2$  pel mètode més simple possible. Els mètodes d'obtenció de capes fines de  $SnO_2$  més estesos són: l'evaporació d'estany metàl·lic en l'atmosfera d'oxigen (Schlosser i Wind, 1988), el dipòsit químic en fase de vapor (*CVD*) (Tarey i Vishwakarma, 1985), l'evaporació reactiva d'estany metàl·lic i  $SnO_2$  en pols assistida per plasma (Uen, 1988), la pulverització catòdica (*sputtering*) (Minami, 1988), el fotodipòsit per làser (Kunz, 1989) i la piròlisi per pulverització (Vasu, 1991). Els dos darrers permeten la realització de capes

a gran escala, per la qual cosa són els més usats industrialment. El dipòsit de capes per evaporació en una atmosfera d'oxigen, que descrivim més avall, no presenta aquest avantatge però és un dels mètodes més simples, tot i que s'ha dit en treballs anteriors (Uen, 1988) que les mostres així obtingudes necessiten tractaments posteriors que en millorin les propietats òptiques i elèctriques.

Aquest mètode consisteix a evaporar estany metàl·lic sobre un substrat immers en una atmosfera rica en oxigen, de forma que els àtoms d'estany reaccionen amb els d'oxigen i s'oxiden abans d'arribar a la superfície del substrat, on es dipositen de forma similar a la forma com ho fa el vapor d'aigua sobre una superfície freda. Per evitar la formació de gotes i assegurar un creixement homogeni de la capa, cal que el substrat sigui calent per permetre que els àtoms que arriben a la superfície puguin moure's i redistribuir-se.

En aquest treball presentem un estudi sobre les condicions de preparació de capes fines de  $SnO_2$  per evaporació. La pressió parcial d'oxigen, la temperatura del substrat i el flux d'estany s'han variat per tal d'obtenir, sense tractaments posteriors com ara recuits, capes amb transparència i conductivitat superiors a les obtingudes comercialment per processos de *sputtering*.

## Procediment experimental

Les capes s'han obtingut en una campanya de buit (fig. 1) després d'haver-ne deixat desgasar bé l'interior, escalfant-la fins a aconseguir una pressió de  $10^{-4}$  Pa ( $1\text{ Pa} \approx 10^{-5}\text{ atm}$ ). A continuació s'hi introdueix oxigen fins a una pressió parcial de treball ( $PO_2$ ) ajustada a valors de l'ordre de  $10^{-1}$  Pa mitjançant una microvàlvula. L'estany s'ha evaporat tèrmicament des d'un gresol de tungstè escalfat a la temperatura de sublimació de l'estany metàl·lic fent-hi passar un corrent. El flux s'ha controlat amb un cristall de quars refrigerat per mantenir el ritme de creixement en el rang de  $0,3 \text{ \AA/s}$  a  $1 \text{ \AA/s}$ . Mentre el límit superior garanteix la suficient oxidació de l'estany evaporat durant el seu camí cap al substrat, l'inferior assegura una velocitat de creixement ( $g_r$ ) acceptable. El vidre ha estat el material usat com a substrat, ja que les seves propietats no interfereixen en les mesures elèctriques i òptiques que cal realitzar posteriorment. Així, dos portaobjectes, escalfats independentment amb les respectives làmpades de quars, s'han situat 25 cm per damunt del gresol. La temperatura

\*Susanna Gimeno i Joan Martí eren estudiants de cinquè de Física quan redactaren aquest treball. Actualment són llicenciats i ajudants d'investigació en el Departament de Física Aplicada i Electrònica de la UB

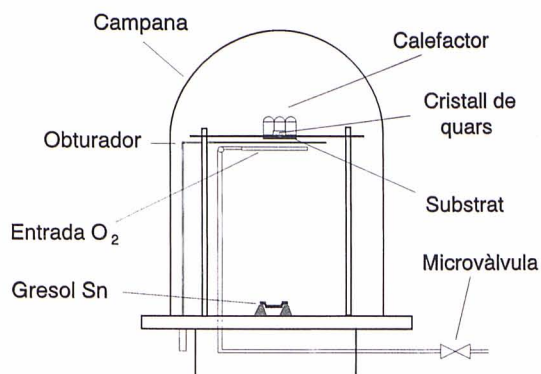


Figura 1: Campana de buit

de substrat ( $T$ ), controlada mitjançant un termoaparell, s'ha ajustat prop dels  $450^{\circ}\text{C}$  abans de l'evaporació, i en el rang de  $350\text{-}500^{\circ}\text{C}$  durant el procés. Les condicions de creixement de les diferents mostres són llistades a la taula 1.

La morfologia de les capes s'ha estudiat amb el microscopi electrònic (*SEM*) i l'estructura cristal·lina s'ha analitzat per difracció de raigs X (*XRD*), que permet identificar les diferents fases cristal·lines presents en una mostra a partir dels màxims de difracció, usant la línia  $\text{Cu-K}\alpha$ . L'espectre de transmissió òptica ( $T_{av}(\lambda)$ ), realitzat en el rang del visible i l'infraroig proper, presenta una zona d'absorció feble en la qual el gruix ( $t$ ) i l'índex de refracció ( $n$ ) de les capes s'han determinat a partir dels valors de longitud d'ona ( $\lambda$ ) corresponents als màxims i mínims d'interferència. La conductivitat s'ha mesurat mitjançant quatre puntes amb geometria Van der Paw, i les mesures de tensió Hall s'han fet usant un microvoltímetre d.c. amb un camp magnètic de  $0,24T$ .

## Resultats

L'estructura de les capes obtingudes depèn molt de la temperatura de creixement i de la pressió parcial d'oxigen. Les fotografies *SEM* mostren una estructura policristalina amb mida de gra d'uns  $60\text{ nm}$  per a un gruix de  $\text{SnO}_2$  de  $225\text{ nm}$ . S'observa experimentalment que la mida de gra decreix amb l'espessor de la mostra fins al punt que aquest fet no és observable per *SEM* en el cas de les més primes.

La figura 2 correspon als espectres *XRD* obtinguts més representatius. A partir de la comparació d'aquests amb els diagrames patró dels diferents òxids d'estany, s'han observat tres tipus d'estructura diferents en les capes:

1. Les dipositades a baixa temperatura ( $< 350^{\circ}\text{C}$ ) són amorfes, ja que no s'observen crestes de difracció al diagrama (fig. 2a). Després d'una recocció en  $\text{O}_2$  durant 30 minuts només apareixen dues crestes corresponents a les direccions (001) i (002) del  $\text{SnO}$

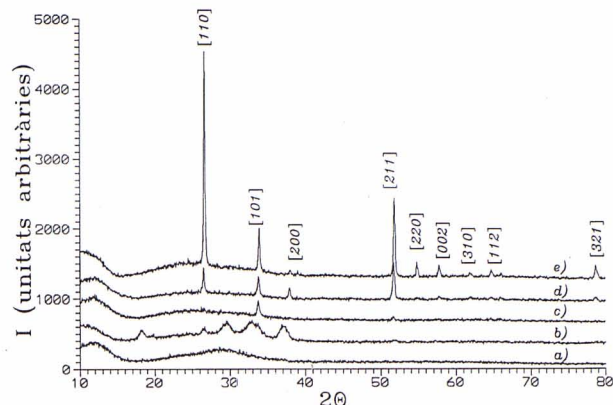


Figura 2: Diagrames de difracció de raigs X per a capes de  $\text{SnO}_2$  dipositades a diferents temperatures i pressions parcials: a)  $\text{SNO18F}$ ; b)  $\text{SNO16}$ ; c)  $\text{SNO27CP}$ ; d)  $\text{SNO27CG}$ ; e)  $\text{SNO28}$

tetragonal. Això pot suggerir la manca de fase  $\text{SnO}_2$  en aquestes mostres.

2. Les capes dipositades a temperatures suficientment altes ( $> 450^{\circ}\text{C}$ ) i a una pressió parcial d'oxigen de  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ Pa}$  presenten algunes crestes dèbils i amples, corresponents a contribucions de, com a mínim, tres fases diferents d'òxids d'estany:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Aquest fet pot ser interpretat com una transició entre  $\text{SnO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) amorf i fases de  $\text{SnO}_2$  policristal·lí (fig. 2b), cosa que suggereix una temperatura de substrat més elevada per tal de permetre una major reordenació dels àtoms durant el creixement de la capa.
3. Les capes dipositades a temperatures suficientment altes ( $> 450^{\circ}\text{C}$ ) i pressions prou elevades ( $> 3 \cdot 10^{-1}\text{ Pa}$ ) són policristal·lines i mostren crestes agudes que corresponen a la fase tetragonal de  $\text{SnO}_2$ . En aquestes mostres s'observa un efecte de gruix: per sota de  $100\text{ nm}$  hi ha orientació preferent en la direcció (101) (fig. 2c), mentre que per a gruixos superiors es posa de manifest una distribució més similar a la que resulta d'analitzar un conjunt de microcristalls de  $\text{SnO}_2$  orientats a l'atzar (diagrama de pols) i que identifiquen, per tant, morfologies policristal·lines (fig. 2d). Només les capes més gruixudes ( $380\text{ nm}$ ) coincideixen totalment amb aquest diagrama de pols, amb la cresta més intensa en la direcció (110) (fig. 2e).

La figura 3 és l'espectre de transmissió òptica de mostres característiques amb diferents estructures cristal·lines. Les capes amorfes presenten un front d'absorció entre  $400$  i  $500\text{ nm}$  (groc) i un índex de refracció de  $2,20$ . Les capes de  $\text{SnO}_2$  policristal·lí mostren un front d'absorció en la regió de l'ultraviolat (invisible), un índex de re-

Mostra	Condicions de creixement				Propietats òptiques			Propietats elèctriques	
	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (Pa)	T(°C)	g <sub>r</sub> (Å/s)	t(nm)	n	T <sub>av</sub>	σ(1/ωm)	n(cm <sup>-3</sup> )	μ(cm <sup>2</sup> /Vs)
SNO18F	2 · 10 <sup>-1</sup>	350	1,3	484	2,20				
SNO16	2,5 · 10 <sup>-1</sup>	450	≈1,30	≈ 230	≈2,02				
SNO13B	2 · 10 <sup>-1</sup>	460	0,63	305	1,89	0,818	7,0 · 10 <sup>2</sup>	4,6 · 10 <sup>18</sup>	9,1
SNO26C1	4 · 10 <sup>-1</sup>	475	0,88	37	≈1,90	0,848	2,2 · 10 <sup>4</sup>	1,3 · 10 <sup>20</sup>	10,8
SNO27CG	4 · 10 <sup>-1</sup>	475	0,96	215	1,92	0,852	4,0 · 10 <sup>4</sup>	1,4 · 10 <sup>20</sup>	17,4
SNO27CP	4 · 10 <sup>-1</sup>	475	0,96	54	1,92	0,806	9,2 · 10 <sup>3</sup>	8,2 · 10 <sup>19</sup>	7,0
SNO29CP	3 · 10 <sup>-1</sup>	475	0,70	100	1,90	0,811	1,57 · 10 <sup>4</sup>	6,7 · 10 <sup>19</sup>	14,6
SNO29CG	3 · 10 <sup>-1</sup>	475	0,70	225	1,90	0,821	4,8 · 10 <sup>4</sup>	1,1 · 10 <sup>20</sup>	27,2
SNO28	4 · 10 <sup>-1</sup>	490	0,90	380	1,88	0,850	4,8 · 10 <sup>4</sup>	1,2 · 10 <sup>20</sup>	23,5

Taula 1: Condicions de creixement i propietats físiques de capes fines de SnO<sub>2</sub> depositades per evaporació reactiva.

fracció aproximada de 1,90, i una transmitància mitjana ( $T_{av}$ ) en la regió visible del 80-85%. A més, s'observa una davallada de la transmitància en la regió de l'infraroig proper (NIR) associada amb l'absorció d'electrons lliures en el si del material.

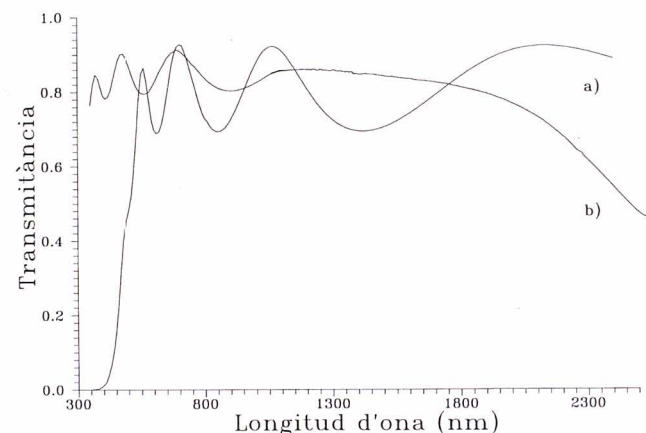


Figura 3: Espectre de transmissió: a) mostra amorfa i no conductora (SNO18F); b) mostra policristalina i molt conductora (SNO28)

Les propietats elèctriques de les capes depositades també depenen fortament de la pressió parcial d'oxigen i de la temperatura de substrat. Les capes amorfes no condueixen, mentre que les depositades a 475-490°C i a  $3,4 \cdot 10^{-1}$  Pa (taula 1) presenten una alta conductivitat elèctrica ( $\sigma$ ) de l'ordre de  $10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . A partir de les mesures Hall s'ha vist que aquests valors corresponen a concentracions de portadors de  $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , i mobilitats de  $\mu \approx 10-30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Aquests resultats són comparables als més bons obtinguts per altres tècniques (Schlosser, 1988 i Vasu, 1991). Per capes depositades sota les mateixes condicions, les més primes presenten valors de  $n$  i  $\mu$  més baixos a causa d'un mecanisme de frontera de gra (grans més petits donen lloc a un nombre més elevat de fronteres que frenen el moviment dels electrons).

En síntesi, s'han dipositat capes de SnO<sub>2</sub> d'alta conductivitat i transparència per evaporació reactiva d'estany metàl·lic en una atmosfera d'oxigen. Les condicions de preparació s'han optimitzat a fi d'obtenir capes de SnO<sub>2</sub> policristal·lí amb predomini de la fase tetragonal. S'observen mides de gra d'uns 60 nm per a una mostra de 225 nm de gruix. Els espectres de difracció de raigs X mostren les crestes més intenses en les direccions (110), (101) i (211) amb orientacions preferents depenent del gruix. Per a la capa més bona, la transmitància mitjana en la regió visible és del 85%, i la conductivitat elèctrica és  $4,8 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Aquests resultats són comparables, o millors que aquests, als publicats fins ara sobre capes de SnO<sub>2</sub> depositades per altres tècniques.

## Agraïments

Agraïm al Dr. Arturo Lousa, professor titular del Departament de Física Aplicada i Electrònica de la UB, la proposta de treball i la dedicada direcció que n'ha fet. Agraïm també al mateix Departament la col·laboració que ens ha prestat.

## Bibliografia

- SCHLOSSER, V. i WIND, G., *Proceedings of the Eighth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, Florence, p.998 (1988).  
TAREY, R.D. i RAJU, T.A., *Thin Solid Films*, **128**, 181 (1985).  
VISHWAKARMA, S.R., UPADHYAY, J.P. i PRASAD, H.C., *Thin Solid Films*, **176**, 99 (1989).  
UEN, T.M., HUANG, K.F., CHEN, M.S. i GOU, Y.S., *Thin Solid Films*, **158**, 69 (1988).  
MINAMI, T., NANTO, H. i TAKATA, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 287 (1988).  
KUNZ, R.R., ROTHSCHILD, M. i EHRLICH, D. J., *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1631 (1989).  
VASU, V. i SUBRAHMANYAM, A., *Thin Solid Films*, **202**, 283 (1991).