

# Resistividad eléctrica y Efecto Hall en películas delgadas de ZnO depositadas por evaporación reactiva

## Hall effect and electrical resistivity of ZnO thin films deposited by reactive evaporation

Fredy Giovanni Mesa Rodríguez, Ph.D.<sup>1\*</sup>, Carlos Andrés Arredondo Orozco, Ing. PhD (c)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Docente Investigador Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Libre, Bogotá-Colombia. \*fgmesar@unal.edu.co.

<sup>2</sup> Docente Investigador Facultad de Ingeniería Electrónica y Biomédica, Universidad Antonio Nariño, Bogotá-Colombia; Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia. caarredondo@unal.edu.co.

Fecha de recepción del artículo: 14/10/2010; Fecha de aceptación del artículo: 26/01/2011

### Resumen

La investigación del presente trabajo muestra que el parámetro de mayor influencia sobre la figura de mérito de películas delgadas de ZnO depositadas por el método de evaporación reactiva, es el contenido de oxígeno en la cámara de preparación. Se establece que la mejor figura de mérito está definida en términos de resistividad y de transmitancia espectral, con contenido de oxígeno correspondiente a una presión parcial de 0.3 mbar. Las muestras presentan simultáneamente alta transmisión (>80%) y conductividad ( $>10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) adecuadas para ser usadas como contacto eléctrico transparente en celdas solares. El especial énfasis está dedicado a la determinación de la resistividad eléctrica y concentración de portadores de carga a través del método de *van der Pauw*.

### Palabras clave

### Abstract

In this work, results about the concerning of the most influential parameter on the figure of merit of ZnO thin films deposited by the reactive evaporation method are showed. This parameter is the content of oxygen in the preparation chamber.

It was established that the best figure of merit defined in terms resistivity and the transmittance, is achieved for oxygen contents corresponding to a partial pressure of around 0.3 mbar. These samples present simultaneously high transmission (>80%) and high conductivity ( $>10^3 \Omega\text{cm}^{-1}$ ), which make them adequate for being used as transparent electric contact in thin film solar cells. Special emphasis was devoted to the determination of the electrical resistivity and carrier density by *van der Pauw* method.

### Keywords

ZnO, thin films, reactive evaporation, Hall effect, electrical resistivity.

### Introducción

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo n que presenta muy buenas propiedades ópticas, eléctricas y piezoeléctricas; éstas hacen que este material sea utilizado en la fabricación de múltiples dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, mecánicos y fotovoltaicos [1,2]. Pertenece a grupo II-IV con estructura tipo wurzite y puede depositarse en forma de película delgada por diferentes técnicas [3,4], y como resultado, se presentan ópticamente transparentes en el espectro visible y eléctricamente conductoras.

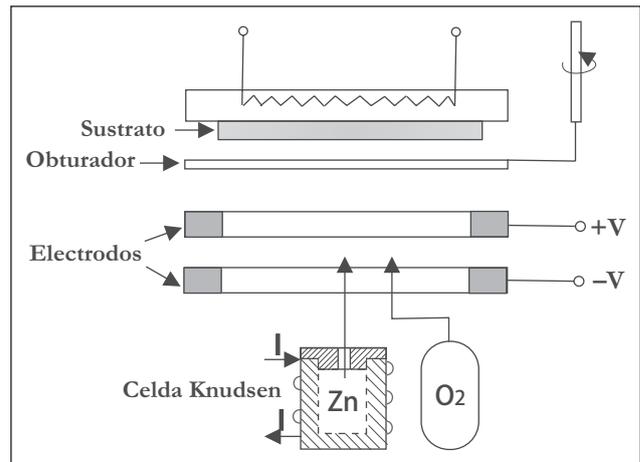
En este trabajo se hace énfasis en la utilización de este material depositado por el método de evaporación reactiva (en atmósfera de oxígeno) como contacto eléctrico transparente de celdas solares, ya que depositado en forma de película delgada presenta alta transmitancia ( $\cong 80\% - 90\%$ ) y altas conductividades eléctricas (mayores de  $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ). El uso del ZnO como contacto transparente conduce a un aumento significativo de la fotocorriente generada en la celda solar y por consiguiente en la eficiencia de conversión del dispositivo. En particular se estudia el efecto de la presión parcial de oxígeno sobre las propiedades eléctricas del ZnO a través de medidas de transmitancia espectral, efecto Hall y de la resistividad eléctrica.

## Experimental

Las películas delgadas de ZnO fueron depositadas a temperatura ambiente en sustrato de vidrio tipo soda-lime a través de una reacción química entre el Zinc ionizado y el oxígeno:  $\text{Zn}^+ - 1e + \text{O} + 1e \rightarrow \text{ZnO}$ . Inicialmente, en la cámara de deposición la presión es de alrededor  $1 \times 10^{-3}$  mbar y secuencialmente, se introduce el oxígeno en la cámara hasta presurizarla, en donde es utilizado un control electrónico, permitiendo crecer películas delgadas de ZnO manteniendo el vacío. El zinc es suministrado por evaporación, utilizando una celda Knudsen, tal como lo ilustra la Figura 1, la ionización de especies reactantes es obtenida a través de una descarga eléctrica.

Primero, nosotros encontramos condiciones de preparación para el crecimiento de películas de ZnO presentando simultáneamente alta conductividad y alta transmitancia en la región del espectro visible. En la Tabla 1 se encuentran los parámetros de películas de ZnO transparentes y conductoras.

Las medidas de transmitancia se realizaron usando el Perkin Elmer Spectrophotometer. La concentración de carga y la movilidad Hall son calculadas a través de medidas de coeficiente Hall y conductividad eléctrica usando un equipo basado en *Keithley Hall Effect Card* model 7065.



**Figura 1.** Equipo para depositar películas delgadas de ZnO por evaporación reactiva.

**Tabla 1.** Lista de parámetros usados en la preparación de películas delgadas de ZnO por evaporación reactiva.

Parámetros de deposición	Valores de parámetros
Corriente de iones (mA)	2
Temperatura de evaporación del Zn °C)	540-560
Presión de O <sub>2</sub> (mbar)	0.15-0.35
Separación Electrodo (cm)	3
Espesor de las películas (nm)	570-838

## Resultados y discusión

Las películas delgadas de ZnO preparadas durante el presente trabajo se usan como contacto eléctrico transparente en celdas solares, por lo tanto se requiere que éstas sean altamente transparentes y conductoras. Generalmente el aumento en conductividad va acompañado de una disminución en la transmitancia de las películas delgadas de ZnO, por consiguiente se acostumbra a usar una figura de mérito  $\Phi$  para definir la calidad de las películas de ZnO, la cual está dada por el cociente de la transmitancia y la resistividad eléctrica ( $\Phi = \text{Transmitancia} / \text{Resistividad}$ ) [5]. La mayoría de los parámetros de deposición afectan la figura de mérito; sin embargo, el parámetro que más

fuertemente la afecta es la cantidad de oxígeno usado durante la descarga eléctrica, el cual está determinado por la presión parcial de oxígeno dentro de la cámara de deposición del ZnO.

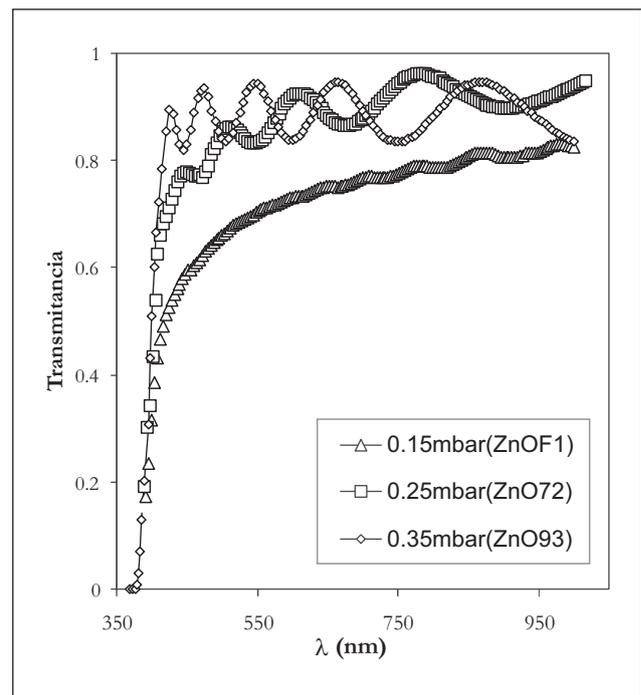
La Figura 2, muestra el efecto de la presión parcial de oxígeno sobre la transmitancia de las películas depositadas usando los parámetros indicados en la Tabla 1.

Se observa que la presión parcial de oxígeno afecta significativamente la transmitancia, especialmente en las regiones azul y verde del espectro visible. Las películas de ZnO preparadas a grandes presiones de oxígeno presentan alta transmitancia en la región espectral correspondiente a la azul, indicando que en este tipo de muestras la absorción de los fotones es asociada a transiciones fundamentales y existencias de bandas de absorción dentro del gap.

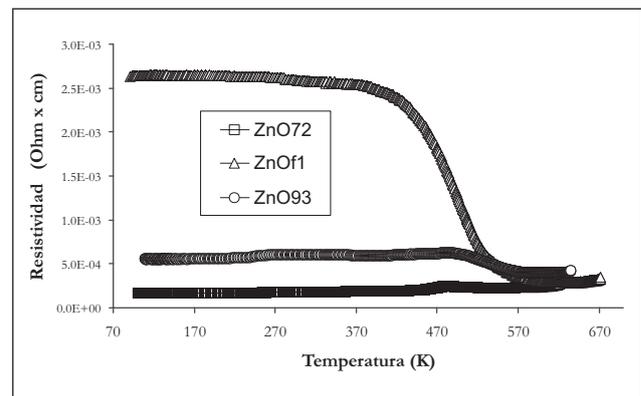
En la Figura 3, se observa el efecto de la presión parcial de oxígeno sobre la resistividad.

Los resultados de  $\rho$  vs  $T$  de las muestras ZnO-F1 y ZnO-93 son atípicos para un material semiconductor degenerado como el ZnO ya que lo normal es que la resistividad no disminuya al aumentar la temperatura debido a que todas las impurezas están ionizadas a cualquier temperatura. Por consiguiente, la disminución de la resistividad que presentan las muestras F1 y 93 al aumentar la temperatura por encima de 400K podría ser atribuida a un aumento de la concentración de portadores causado por excitación térmica de portadores atrapados en estados dentro de las fronteras de grano durante la preparación de las muestras hacia la banda de conducción.

A altas temperaturas todas las tres muestras presentan resistividades similares indicando que la resistividad de películas delgadas de ZnO depositadas por evaporación reactiva está afectada básicamente por la concentración de portadores libres causadas por vacancias de oxígeno y por la densidad de portadores atrapados en estados de frontera de grano [6].



**Figura 2.** Efecto de la presión parcial de oxígeno sobre la transmitancia espectral.



**Figura 3.** Variación de la resistividad en dependencia de la temperatura de películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes presiones parciales de O<sub>2</sub>

Por otra parte, las medidas de efecto Hall son importantes para la caracterización de materiales semiconductores, por eso a partir de medidas de voltaje Hall se obtiene la densidad de portadores de carga, la movilidad y el tipo de conductividad eléctrica [7,8]. Cuando es aplicado un campo

magnético, se mide el voltaje Hall usando la configuración mostrada en la Figura 4.

A partir de las 8 mediciones de voltaje Hall, el coeficiente Hall se calculó de la siguiente manera:

$$(1) R_{HC} = \frac{d(V_{4-2+} - V_{2-4+} + V_{2-4-} - V_{4-2-})}{BI}$$

$$(2) R_{HD} = \frac{d(V_{3-1+} - V_{1-3+} + V_{1-3-} - V_{3-1-})}{BI}$$

Donde  $R_{HC}$  y  $R_{HD}$  son los coeficientes Hall,  $V$  representa los voltajes medidos,  $I$  la corriente que

pasa a través de la muestra y  $B$  el campo magnético. El coeficiente Hall promedio es calculado por  $(R_{HC} + R_{HD})/2$ .

Los resultados obtenidos para la concentración de portadores de carga son observados en la Tabla 2.

Se observa que las altas conductividades eléctricas de las películas de ZnO son causadas fundamentalmente por una alta concentración de portadores libres generados mediante vacancias de oxígeno, ya que este tipo de material no es dopado extrínsecamente. En general, un aumento de la presión de oxígeno da lugar a un aumento de la

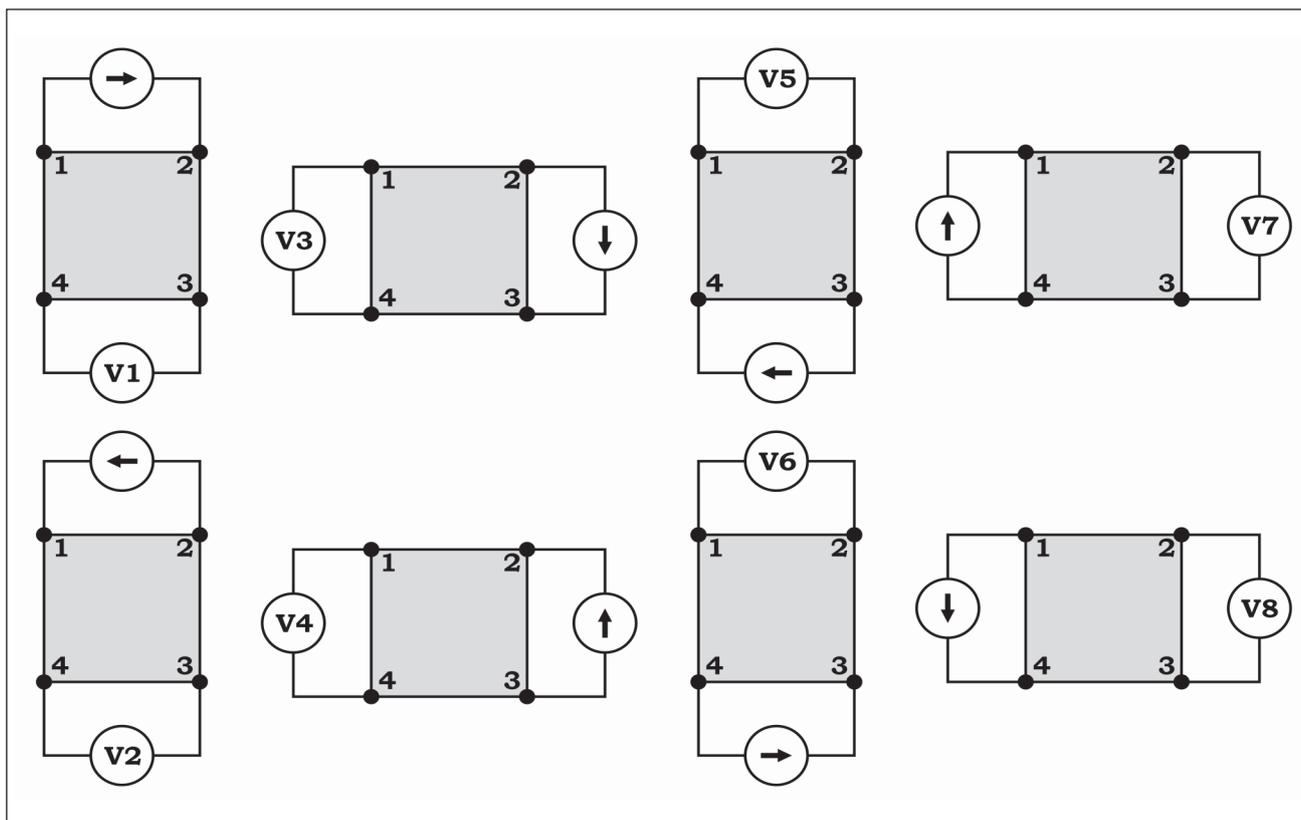


Figura 4. Esquema de las ocho configuraciones de medición del voltaje Hall por el método de van der Pauw.

Tabla 2. Efecto de la presión parcial de oxígeno sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnO.

Muestra	PO <sub>2</sub> (mbar)	$\rho$ ( $\Omega \times \text{cm}$ )	$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	fig. merito $\phi = (T/r)$
ZnOF1	0.15	$2.7 \times 10^{-3}$	$1.51 \times 10^{19}$	259.2
ZnO72	0.25	$3.4 \times 10^{-4}$	$1.60 \times 10^{20}$	2441.1
ZnO93	0.35	$6.4 \times 10^{-4}$	$3.40 \times 10^{19}$	1468.7

transmitancia en el azul. A presiones del orden de 0.35 mbar se logran transmitancias muy altas en el azul (94%); sin embargo, la mejor figura de mérito se obtiene a presiones del orden de 0.25 mbar porque a estas presiones se obtienen los mínimos valores de conductividad. Los valores de movilidad de las películas de ZnO son relativamente bajos por el carácter degenerado de este tipo de muestras, el transporte de portadores es fuertemente limitado como consecuencia de la interacción de estos con impurezas ionizadas.

## Conclusiones

Se encontraron las condiciones de deposición para preparar películas delgadas de ZnO altamente transparentes y conductoras por el método de evaporación reactiva. Los estudios revelan que: el contenido de oxígeno en la reacción, es un parámetro de crecimiento de películas delgadas de ZnO que presentan alta transmitancia y alta conductividad en la región visible. Estos resultados hacen que estas películas sean usadas como contacto eléctrico transparente en dispositivos fotovoltaicos.

El mejor funcionamiento de estas películas, determinado por la figura de mérito, se encontraron para películas de ZnO preparadas con parámetros: presión de O<sub>2</sub> alrededor de 0.3 mbar, temperatura de evaporación de Zn en 550 °C, corriente de iones en 2 mA. Se presentan películas delgadas con transmitancia del 85% y resistividades del orden de  $6.4 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ . Películas depositadas a bajas presiones de O<sub>2</sub> de 0.2 mbar presentan una disminución de la transmitancia en la región espectral del azul y el verde.

## Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en la Universidad Nacional de Colombia en colaboración con el

grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar, y nuestro especial agradecimiento al profesor Gerardo Gordillo. También agradecemos el apoyo brindado por la Universidad Libre (sede Bogotá) y la Universidad Antonio Nariño (sede Bogotá).

## Referencias bibliográficas

1. Srikan, V. and Clarke, D. Optical absorption edge of thin films: The effect of substrate, *Journal of Applied Physics*, 81(1997) 9.
2. Calderón, C.; Ortega, A. and Gordillo, G. Desarrollo de sensores de CO<sub>2</sub> basados en películas delgadas de ZnO, *Revista Colombiana de Física*, Vol. 28 N°2 (1996) 107-110.
3. Mandelis, A. and Cristofides, C. *Physics, Chemistry and technology of solid state gas devices*, Chemical analysis, Vol. 125 (A Wiley-interscience publication 1993).
4. Contreras, M. et al. Progress toward 20% efficiency in Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films solar cells, to be published in the journal *progress in photovoltaic*, 1999.
5. Mesa, F.; Gordillo, G. and Calderón, C. Study of optical properties ZnO thin films deposited by reactive evaporation, *Phy. Stat. Sol.*, (c) 1, N° S1, S1-S4 (2004)
6. Mesa, F.; Quiñones, C. y Gordillo, G. Diseño y construcción de un sistema de caracterización eléctrica en celdas solares, *Rev. Col. de Física* Vol. 36 (2003).
7. Instruction Manual "Modell 7065 Hall Effect Card" Keithley Instruments, 1986.
8. American Society for Testing and Materials. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 10.05. 1991.