

CAPAS DELGADAS DE $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$

S.B. Schujman *, V. Saura **

*División Dispositivos Semiconductores, Departamento de Investigación Aplicada,
Centro Atómico Bariloche, CC 439, 8400 San Carlos de Bariloche*

Numerosos estudios han sido realizados en capas delgadas de SnO_2/Sb preparadas por el método de pulverización pirolítica, debido a las ventajas que presentan en cuanto a su utilización como ventana en dispositivos optoelectrónicos. En general dichos trabajos concuerdan en que, para dopajes con Sb del orden del 20% M, las capas resultan ser amorfas con una alta resistividad eléctrica. Dado que en nuestras muestras ésto no se observa, realizamos un estudio sistemático de propiedades estructurales y de composición química para dopajes desde 10% hasta un 100% M de antimonio.

INTRODUCCION

El óxido de estaño es un material que, depositado en capas delgadas, es transparente y buen conductor de la electricidad, condiciones estas que lo hacen adecuado para su utilización como contacto en dispositivos optoelectrónicos.

Una forma de mejorar las propiedades eléctricas de este material es agregarle pequeñas cantidades de antimonio.

Se han realizado numerosos estudios acerca de la naturaleza de la conductividad del óxido de estaño dopado con antimonio, proponiéndose como modelo que responda a un mecanismo de "valencia controlada"; ésto es, el antimonio podría entrar en la matriz del dióxido de estaño (casiterita) como un ión trivalente, la energía térmica excitaría electrones de estos iones a la banda de conducción, quedando antimonio pentavalente en la red⁽¹⁾.

De acuerdo con este modelo, a mayor concentración de antimonio, menor sería la resistividad eléctrica; sin embargo se ha observado que para concentraciones de antimonio que oscilan alrededor de un 1% (hay dispersión alrededor de este valor según las condiciones de preparación de las muestras y según los autores^(1,2,3)) la resistividad alcanza un mínimo, aumentando bruscamente para concentraciones del orden del 20% M de antimonio, atribuyéndose dicho aumento a que las muestras se vuelven amorfas.

Para analizar este efecto de amorfización estudiamos propiedades estructurales y de composición del

sistema $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ desde un porcentaje de antimonio de 10% M hasta 100% mediante difracción de rayos X y técnicas de microanálisis en un microscopio electrónico de barrido.

PREPARACIONES DE MUESTRAS

El método utilizado en la preparación de las muestras es el llamado "spray-pyrolisis", consistente en la descomposición pirolítica de una solución nebulizada sobre un sustrato caliente.

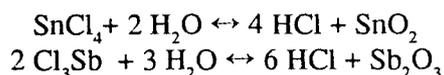
Las soluciones fueron compuestas de la siguiente manera:

Para un óxido de estaño: (5.277 ± 0.001) g de $\text{Cl}_4\text{Sn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 ml de etanol absoluto, diluido el conjunto en agua destilada hasta obtener 100 ml de solución.

Para óxido de antimonio: (3.263 ± 0.001) g de Cl_3Sb , 2.9 ml de HCl, 70 ml de etanol absoluto y diluido el conjunto en agua destilada hasta obtener 250 ml de solución.

El sustrato utilizado fue vidrio de soda (limpiado por ultrasonido en un baño de acetona y tricloroetileno) que, en todos los casos se mantuvo a una temperatura de $(460 \pm 5)^\circ\text{C}$ durante el tiempo que duró la nebulización. Como gas propelente utilizamos aire.

Las reacciones químicas que se producen cuando la solución choca contra el sustrato caliente son:



Producimos una serie de diez muestras aumentando la concentración de antimonio de diez en diez,

* Becaria CONICET

** Investigador CNEA

a partir de un 10% hasta llegar a una capa de 100% de óxido de antimonio.

RESULTADOS

Las muestras resultaron ser, a simple vista, homogéneas, con buena adherencia al vidrio, transparentes, notándose un leve tinte azulado en las que tienen un mayor contenido de estaño.

Medimos la resistencia de las muestras a cuatro puntas (Fig.1).

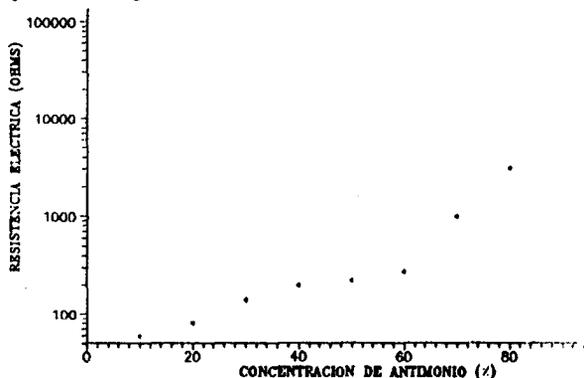


Fig. 1: Resistencia vs. concentración de Sb.

Hicimos difracción de rayos X en las muestras para estudiar la estructura de las mismas y calcular constantes de red y tamaños de grano.

La estructura del óxido de estaño es tetragonal, la del óxido de antimonio es cúbica de caras centradas.

Las constantes de red de la casiterita se mantienen prácticamente invariantes independientemente de la cantidad de antimonio en las muestras hasta un 80%. Para concentraciones mayores de antimonio ya no se ven los picos del estaño. Los valores obtenidos son: $a = (5.39 \pm 0.01) \text{ \AA}$ y $c = (3.64 \pm 0.01) \text{ \AA}$. No pudimos calcular la constante de red del óxido de antimonio porque no obtuvimos picos suficientes.

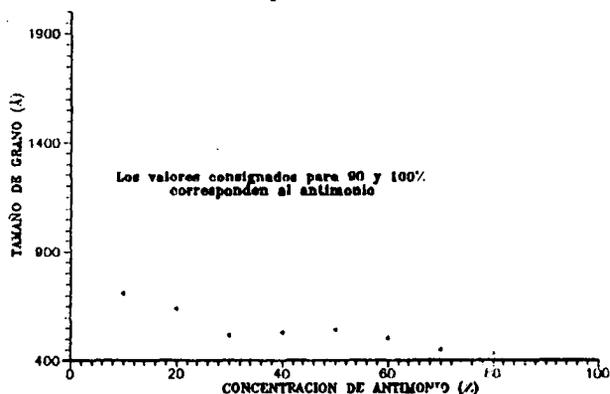


Fig.2: Tamaño de grano vs. concentración de Sb. Los valores consignados al 90 y 100% corresponden al Sb.

En la figura 2 se muestra la variación del tamaño de grano en dirección (110) para el óxido de estaño en función de la concentración de antimonio. Los valores del gráfico correspondientes a 90% y 100% de antimonio son tamaños de grano del óxido de antimonio en dirección (400).

Analizamos las muestras en un microscopio electrónico de barrido. Mediante microanálisis detectamos que las partículas blancas tienen un mayor contenido de antimonio (Figuras 3 y 4).



Fig. 3: Muestra con 10% de Sb; magnificación: $1.56 \cdot 10^2$

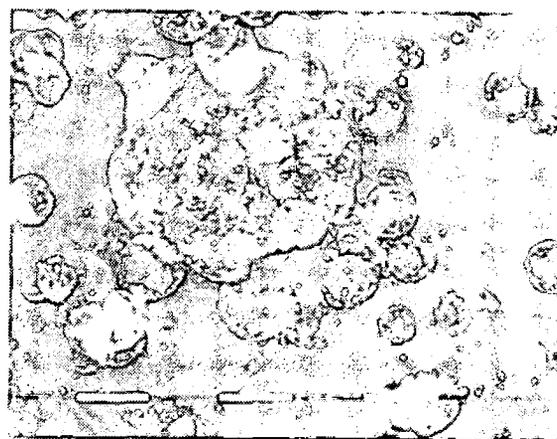


Fig. 4: Muestra con 70% de Sb; magnificación: $1.56 \cdot 10^2$

ANALISIS DE RESULTADOS

Las muestras se mantienen cristalinas en todo el rango de concentraciones de antimonio.

El hecho que la estructura de la casiterita no se vea afectada puede deberse a que el antimonio va entrando en la matriz del dióxido de estaño en forma sustitucional y luego se segrega; ésto último se ve en los difractogramas correspondientes a 80% y 90% de antimonio en los que se observan picos correspondientes a cada sistema.

La disminución en el tamaño de grano de la casiterita es atribuible a una disminución progresiva en el espesor de las muestras, debida a que la solución de cloruro de antimonio tiene una mayor dilución que la de cloruro de estaño (para igual cantidad de solución en el nebulizador tenemos menos material depositado).

Esta disminución de espesor, y el hecho de que el óxido de antimonio no es buen conductor de la electricidad, constituyen la causa del aumento de la resistencia eléctrica de las muestras.

CONCLUSIONES

Estudiamos el comportamiento de capas delgadas de SnO_2 : Sb analizando su composición y características estructurales. Las muestras fueron preparadas por el método de pulverización pirolítica, variando la concentración de antimonio desde un 10% M hasta llegar a obtener Sb_2O_3 .

Observamos que para todo el rango de composición las muestras son cristalinas. Suponemos que el antimonio sustituye al estaño en la red de la casiterita hasta llegar a una concentración dada (superior al 60% M de antimonio) a partir de la cual comienza a segregarse el Sb_2O_3 .

REFERENCIAS

- 1.- Vincent; Journal of Electrochemical Society; 119 (4) 1972, 515-521.
- 2.- Carrol y Slack; Journal of Electrochemical Society; 123 (12) 1976, 1889-1893.
- 3.- Shanti et al.; Journal of Applied Physics; 53 (3) 1982, 1615-1621.