

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO¹

*Milena Emerenciano Luz Sabino²
Christiano Pereira Guerra³
José Roberto Tavares Branco⁴
Antônia Sônia Cardoso Diniz⁵*

Resumo

Filmes de óxido de zinco (ZnO) foram depositados sobre vidro, lâminas de silício e aço inoxidável AISI 304, a partir de vapores produzidos por bombardeio com feixe de elétrons e auxílio de plasma de argônio. Foi também realizado pós-processamento de filmes a 550°C em atmosfera oxidante. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia óptica - ultravioleta e visível; microscopia de força atômica, perfilometria e resistividade elétrica. Foram obtidos filmes de ZnO aderentes sobre os substratos usados. No estado como depositado os filmes apresentaram baixa rugosidade, transmitância e resistividade elétricas. Após o tratamento termo-químico ocorreu aumento da rugosidade, da transmitância e diminuição da resistividade. Foram realizados cálculos do índice de refração, transmitância, energia de banda proibida, coeficiente de absorção e espessura dos filmes.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Tratamento termo-químico; Célula solar.

¹60º CONGRESSO ANUAL DA ABM, a ser realizado nos dias 25 a 28 de julho de 2005, em Belo Horizonte – MG

²Milena E. Luz Sabino, Bolsista de Iniciação Científica – CETEC

³Christiano Pereira Guerra, MSc. - Pesquisador Bolsista - CETEC

⁴José Roberto Tavares Branco, Ph. D. - Pesquisador pleno – CETEC.

Antônia Sônia Cardoso Diniz, Ph. D - Gerência de Projetos - CEMIG

1 INTRODUÇÃO

Dentre os filmes finos de óxidos condutores e transparentes, filmes de óxido de zinco atraíram a atenção de pesquisadores e da indústria por se tratar de um semicondutor transparente na faixa de comprimento de onda visível do espectro eletromagnético e por possuir alta condutividade. Além disso, possui uma alta energia de banda proibida ($\sim 3.2\text{eV}$), sendo possível sua utilização em vários dispositivos, como em contatos frontais de células solares de heterojunções. Um vantagem adicional é que o zinco, sendo um material abundante na natureza, apresenta baixo custo de produção, além de não apresentar toxicidade [1]. Muitos métodos são utilizados para crescimentos de filmes finos de ZnO sobre vários substratos, incluindo deposição química de vapor, deposição sol-gel, sputtering magnetron D.C e/ou R.F, spray pirólise, e deposição física de vapor por feixe de elétrons [2].

As propriedades elétricas e ópticas dos filmes são geralmente dependentes das condições de deposição e pós processamento, devido a mudanças significativas das propriedades com a absorção e desorção de oxigênio que ocorre durante este processo [3]. Para caracterização desses filmes finos, várias medidas ópticas e elétricas são utilizadas para determinação de resistividade elétrica, índice de refração, espessura, rugosidade, coeficiente de absorção e energia da banda proibida. Neste presente trabalho, ZnO foi produzido por evaporação reativa a vácuo de Zn e avaliou-se o efeito do tratamento termo-químico dos filmes de ZnO sobre suas propriedades ópticas e elétricas dos mesmos.

2 OBJETIVO

Obter filmes de óxido de zinco transparentes e condutores por evaporação reativa de Zn para contatos frontais de células solares de Heterojunções.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Deposição

Os filmes de ZnO foram depositados sobre vidro, lâminas de silício e aço inoxidável AISI 304, a partir da vaporização de zinco por feixe de elétrons e auxílio de plasma de argônio com três níveis distintos de oxigênio. Os parâmetros de deposição podem ser observados na Tabela 1. Neste sistema de deposição, um feixe de elétrons de alta energia (5 a 30keV), extraído de um ânodo e direcionado por um campo magnético, aquece o zinco, que se evapora e reage com o oxigênio inserido no processo, ocorrendo deposição nas lâminas de ZnO, com assistência de plasma de argônio.

Tabela 1. Parâmetros utilizados na deposição de filmes finos de ZnO por feixe de elétrons e auxílio de plasma de argônio.

Parâmetros de deposição	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Material de evaporação	Zinco puro ((99,99%)	Zinco puro (99,99%)	Zn
Temperatura do substrato (°C)	235	215	225
Distância do alvo de vaporização (cm)	27	27	25
Pressão total (mbar)	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Fluxo de oxigênio(cm^3/min)	148,2	148,2	34,2
Potência do plasma (w)	3200	3680	2800
Tempo de recobrimento (min)	25	25	25

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Após o processo de deposição, os filmes de ZnO sobre lâmina de vidro (Tabela 1 amostra 1) foram submetidos ao processo de caracterização. Inicialmente foi realizada a medida de transmitância do filme na região do visível (400 – 800nm) do espectro eletromagnético. Em seguida, para medir a espessura do mesmo, as amostras foram parcialmente atacadas quimicamente com solução de ácido clorídrico HCl (1:5) e medido o degrau com auxílio de um Perfilômetro, *modelo TaylorHobson – Form Talysurf, series 2*. A resistividade elétrica foi medida pelo de Van Der Pauw, um método que possibilita que as medidas sejam realizadas em amostra de forma arbitrária, cujas espessuras sejam conhecidas. Através da técnica de microscopia de força atômica foi possível mapear a superfície do filme e medir sua rugosidade.

Após esta primeira caracterização, algumas amostras foram submetidas a um tratamento termo-químico realizado em atmosfera de hélio e oxigênio. As amostras são colocadas em dois blocos de grafita que são aquecidos por lâmpadas de quartzo, Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros utilizados no tratamento termo-químico.

Temperatura de processo (°C)	550
Pressão (atm)	0,5
Tempo de tratamento (h)	1

Uma vez realizado o tratamento termo-químico e obtido o padrão de transmissão com franjas (Figura 1b), foi possível aplicar o método de Manificier et al [10], que a partir de um padrão de transmissão com franjas, permite-se determinar a espessura (t) de um

filme fracamente absorvedor, bem como algumas de suas outras propriedades ópticas, tais como índice de refração (n) e coeficiente de absorção (K), Eqs. (3), (1) e (4).

-Para obtenção do índice de refração (n):

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 - n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (1)$$

$$N = (n_0^2 - n_1^2)/2 + 2 n_0 n_1 [(T_{\max} - T_{\min}) / (T_{\max} \cdot T_{\min})] \quad (2)$$

Os índices de refração do vidro e do ar foram tomados como $n_0=1$ e $n_1=1,51$, respectivamente.

A espessura (t) do filme pode ser calculada de dois máximos ou mínimos utilizando a equação (3):

$$t = (M\lambda_1\lambda_2) / \{2[n + (n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)]\} \quad (3)$$

onde M é o número de oscilações entre dois extremos (M=1 entre dois consecutivos máximo ou mínimo); λ_1 , $n(\lambda_1)$ e λ_2 , $n(\lambda_2)$ correspondem aos comprimentos de onda e índices de refração.

-Para obtenção do coeficiente de absorção (K):

$$K = -\ln\left\{\frac{C_1[1 - (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}{C_2[1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}\right\} / t \quad (4)$$

$$\text{sabendo que } C_1 = (n+n_0)(n_1+n) \quad (5)$$

$$\text{e } C_2 = (n-n_0)(n_1-n) \quad (6)$$

A partir da curva de K^2 em função da energia do fóton, para a transição direta, ZnO, obteve-se uma relação linear e a energia da banda proibida foi obtida através da interseção da reta com o eixo da energia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foram obtidos filmes finos de ZnO aderentes, mas pouco transparentes (Figura 1a). Após o tratamento termo-químico, além do aumento da transmitância observado (Tabela 3) houve a formação do padrão de transmissão com franjas (Figura 1b). Provavelmente, o restabelecimento da estequiometria do óxido de partida, através da incorporação de oxigênio, tornou os filmes mais transparentes.

Observando o padrão de transmissão com franjas, traçou-se curvas envoltórias aos máximos e mínimos de transmissão, T_{\max} e T_{\min} respectivamente (Figura 2). Foram considerados pontos correspondentes aos máximos e mínimos reais. Utilizando as equações (1), (3) e (4) descritas anteriormente, foi possível determinar o índice de refração, como também a espessura do filme e o coeficiente de absorção (Tabela 4).

Tabela 3. Transmitância máxima alcançada do filme fino de ZnO sobre lâmina de vidro (400-900nm)

Como depositado (%)	56
Tratado termicamente (%)	73

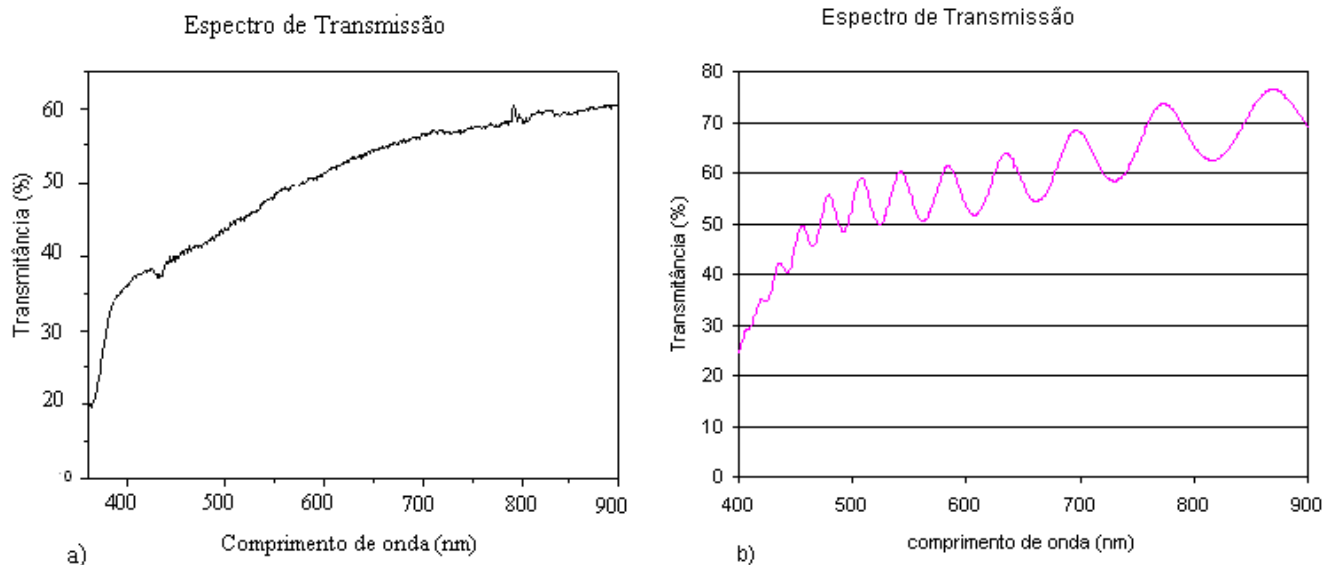


Figura 1. Representação do espectro de transmissão do filme de ZnO sobre lâmina de vidro. a) filme como depositado; b) filme após o tratamento termo-químico.

Tabela 4. Resultados referentes a aplicação do método indireto de Manifacier *et al* [10].

Índice de refração (n)	2,02
Espessura do filme (t) nm	1460
Coefficiente de absorção (K) cm ⁻¹	0,0003

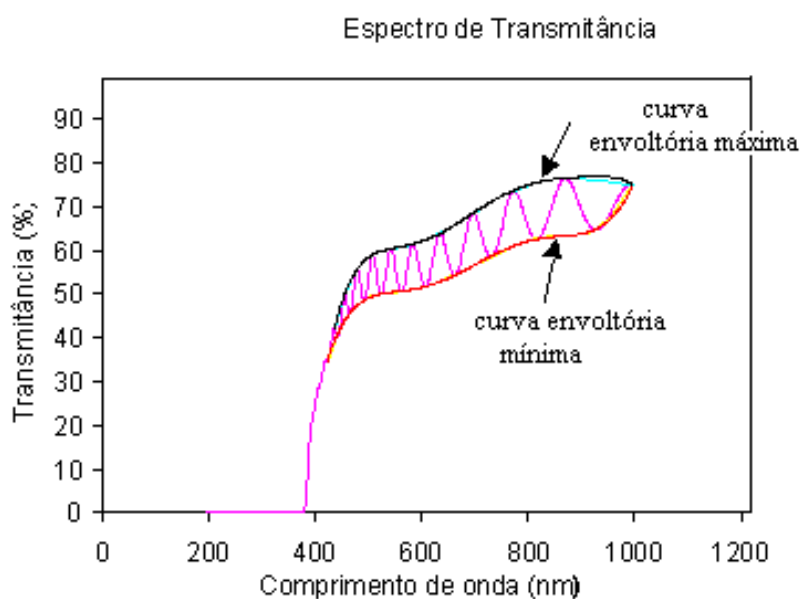


Figura 2. Representação das curvas envoltórias realizadas sobre o espectro de transmissão da Figura 2.

A medida da espessura do filme como depositado e pós processado foi obtida pela técnica Perfilometria (Tabela 5). Para comparar com o valor medido pela técnica, a espessura do filme tratado termicamente foi calculada pelo método indireto (Tabela 4), comprovando a similaridade dos resultados. Pode-se observar a topografia do filme e um aumento de sua rugosidade (Tabela 5) com o efeito do tratamento em atmosfera oxidante, através de um microscópio de força atômica. Como pode ser observado na Figura 3, houve um crescimento de grão após o tratamento termo-químico. Acredita-se que o aquecimento em atmosfera rica em oxigênio modificou a estequiometria do filme, havendo uma oxidação do zinco, promovendo uma maior organização de sua rede.

Tabela 5. Medidas obtidas do filme fino de ZnO sobre lâmina de vidro.

Parâmetros	Como depositado	Tratado termicamente
Espessura (nm)	1000	1500
Rugosidade (nm)	10,8	14,94
Resistividade elétrica (ohms.cm)	10,42	0,75

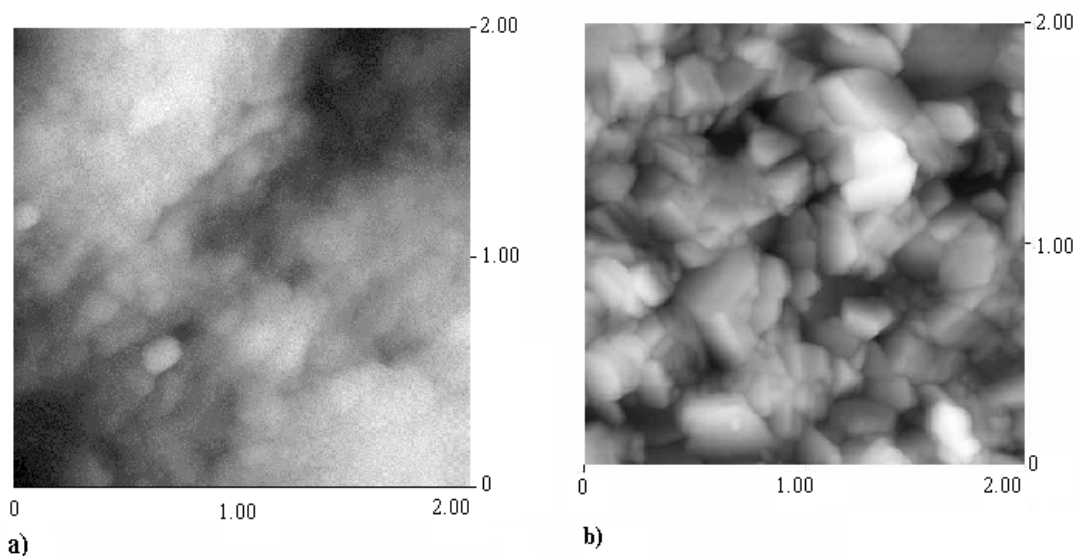


Figura 3. Representação da análise de microscopia de força atômica do filme de ZnO. a) como depositado; b) após o tratamento termoquímico.

Através do método de quatro pontas, a resistividade do filme foi medida antes e após o tratamento em atmosfera oxidante. Houve uma diminuição significativa da resistividade elétrica (Tabela 5), devido o crescimento de grão e oxidação do filme [15]. O intervalo de energia da banda proibida, band gap, foi obtido após o tratamento através do espectro de transmissão (Figura 4) e pode-se observar que o valor encontrado corresponde ao valor descrito na literatura, de aproximadamente 3.2eV.

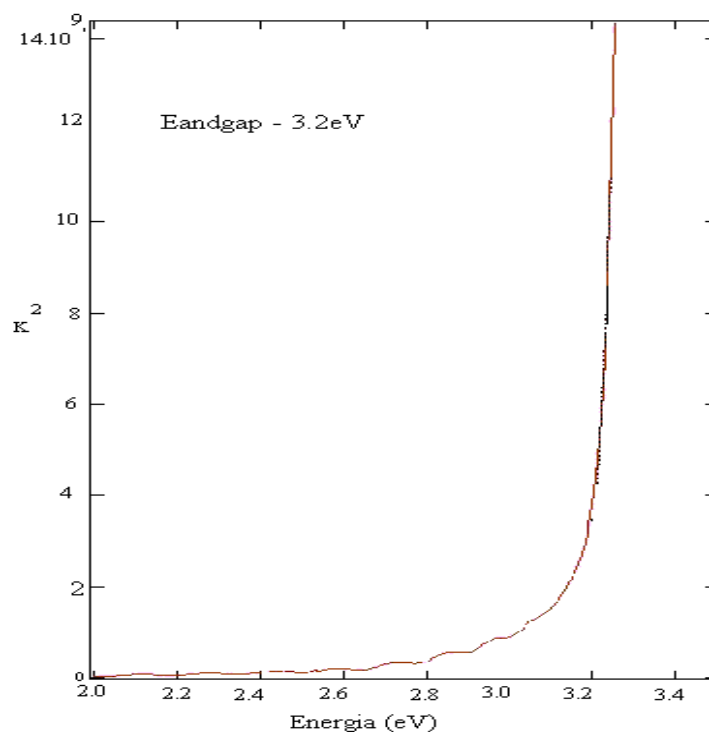


Figura 4. Representação do intervalo de banda proibida do filme de ZnO depositado sobre lâmina de vidro após o tratamento termo-químico.

5 CONCLUSÃO

Foram obtidos filmes de ZnO aderentes sobre os substratos de vidro, aço e silício cristalino. No estado como depositado os filmes em lâminas de vidro apresentaram baixa rugosidade, transmitância e alta resistividade elétrica. Após o tratamento termo-químico ocorreu aumento da transmitância e diminuição da resistividade. A oxidação do filme de ZnO contribuiu para que o filme apresentasse uma composição mais próxima da estequiométrica, se tornando mais transparente. Foram realizados cálculos do índice de refração, transmitância, energia de banda proibida, coeficiente de absorção e espessura dos filmes. Pode-se observar que o método utilizado para calcular as constantes ópticas é um método simples e de boa precisão para obtenção indireta das constantes e da espessura do filme. Estes resultados demonstram que uma boa qualidade dos filmes de ZnO podem ser obtidas utilizando a técnica de evaporação reativa a vácuo de zinco com o aquecimento realizado por um feixe de elétrons de baixa corrente e alta tensão.

Agradecimentos

Aos colegas Vivienne Falcão, MSc. – IME; Eduardo Muniz, D. C. – CETEC, Digeorgia Silva, MSc. – UFMG; Geraldo Mathias, D.C. - UFMG; Dr. Ramesh Dhere. – NREL pela contribuição nos conhecimentos e experimentos.

Equipe do Laboratório de Tribologia - CETEC
Equipe do Laboratório PVD - CETEC
Equipe do Laboratório de Força Atômica - CETEC
CEMIG - Companhia Energética de Minas Gerais, pelo apoio financeiro.
CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.
FAPEMIG - Fundação de amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - GAO, W., LI, Z. W., HARIKISUN, R., CHANG, S. -S., Zinc oxide films formed by oxidation of zinc under low partial pressure of oxygen. **Materials Letters**, 57 (2003) 1435-1440.
- [2] - LI, Z., GAO W., ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering. **Materials Letters**, 58 (2004) 1363-1370.
- [3] - NUNES, P., FORTUNATO, E., MARTINS R., Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films. **Thin Solid Films**, 383 (2001) 277-280.
- [4]- DHERE, R.G., GESSERT, T.A., SCHILLING, L.L., NELSON, A.J., JONES, K.M., AHARONI, H., and COUTTS, T.J., Electro-optical properties of thin indium tin oxide films: limitations on performance. **Solar Cells**, 21 (1987) 281-290.
- [5] - CZTERNASTEK, H., ZnO thin films prepared by high pressure magnetron sputtering. **Opto-Electron. Ver.**, 12(1), 49-52 (2004).
- [6] - PURICA, M., BUDIANU, E., RUSU, E., DANILA, M., GAVRILA, R., Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). **Thin Solid Films**, 403 -404 (2002) 485-488.
- [7] - SONG, D., ABERLE, A.G., XIA J. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application. **Applied Surface Science**, 195 (2002) 291-296.
- [9] - WU, H.Z., QIU, D.J., CAI, Y.J., XU, X.L., CHEN, N.B., Optical studies of ZnO quantum dots grown on Si(001). **Journal of Crystal Growth**, 245 (2002) 50-55.
- [10]- MANIFACIER, J.C., GASLOT. and FILLARD, J.P., A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, vol.9, may 1976.
- [11]- AL ASMAR, R., FERBLANTIER, G., MAILLY, F., GALL-BORRUT, P., FOUCARAN, A., Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films. **Thin Solid Films**, june 2004.
- [12] - TONOOKA, K., BANDO H., AIURA, Y., Photovoltaic effect observed in transparent p-n heterojunctions based on oxide semiconductors. **Thin Solid Films**, 445 (2003) 327-331.
- [13]- COUTTS, T.J., GESSERT, T.A., DHERE, R.G., NELSON A.J., and AHARONI, H., Ion beam sputtered ITO as a window layer material for photovoltaic applications. **Rev. Brasil. Apl. Vac.**, vol 6, 1986.
- [14]- ZHANG, L. Z., TANG, G., Preparation, characterization and optical properties of nanostructured ZnO thin films. **Optical Materials**, 2004.
- [15]- LU, K., Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. **Materials Science and Engineering**, R16, No. 4, april 1996.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF ZINC OXIDE¹

*Milena Emerenciano Luz Sabino²
Christiano Pereira Guerra³
José Roberto Tavares Branco⁴
Sônia Cardoso Diniz⁵*

Abstract

Thin films of zinc oxide (ZnO) have been deposited on glass, Si (001), and stainless steel AISI 304 substrates, through reactive e- beam evaporation with assistance argon plasma. The films were annealed at 550 °C in a oxidizing atmosphere and characterized by optical spectroscopy - ultraviolet and visible; atomic force microscopy, profilometry and electrical resistivity. The films were adherent and in the as deposited condition they presented low roughness, transmittance and high electrical resistivity. After the thermochemical treatment there was an increase of the transmittance and a decrease of the resistivity. With an increase in roughness calculations of the refraction index, transmittance, bandgap energy, absorption coefficient and thickness of the films were accomplished.

Key-words: Zinc oxide; Thermal treatment; solar cells.

¹ **60° CONGRESSO ANUAL DA ABM**, will be at 25 to July 28, 2005, in Belo Horizonte - MG

² *Milena E. Luz Sabino, Bolsista de Iniciação Científica - CETEC*

³ *Christiano Pereira Guerra, MSc.- Pesquisador Bolsista - CETEC*

⁴ *José Roberto Tavares Branco, Ph. D. - Pesquisador pleno - CETEC.*

⁵ *Antônia Sônia Cardoso Diniz, Ph. D – Gerência de Projetos - CEMIG*