

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO INTRÍNSECOS E DOPADOS COM ALUMÍNIO E BORO¹

*Claudio André Chagas Martins Dias²
Herval Ramos Paes Júnior³*

Resumo

Filmes finos de óxido de zinco intrínsecos (ZnO) e dopados com Alumínio (ZnO:Al) e Boro (ZnO:B) foram depositados por spray-pirólise sobre substratos de vidro. Foi estudada a influência de parâmetros como a concentração de dopante, temperatura de substrato (T_s) e processamento térmico sob vácuo sobre as propriedades estruturais, óticas e elétricas dos filmes visando sua aplicação como óxido condutor transparente. Foram obtidos valores de resistividade elétrica de $1,21 \times 10^{-2}$ e $6,97 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ para filmes de ZnO:Al (1% at. – $T_s = 550^\circ\text{C}$) e ZnO:B (0,5% at. – $T_s = 500^\circ\text{C}$) tratados termicamente, respectivamente, e uma transmitância ótica de 48%. O cálculo das figuras de mérito correspondentes indicou uma ligeira superioridade do filme ZnO:B. De modo geral, o tratamento térmico provocou uma redução de 3 a 4 ordens de grandeza no valor da resistência de folha dos filmes. A energia de GAP ótico situou-se entre 3,0 e 3,30 eV.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Spray pirólise; Propriedades elétricas e óticas; Óxido condutor transparente.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF INTRINSIC AND DOPED WITH ALUMINUM AND BORON ZINC OXIDE THIN FILMS

Abstract

Intrinsic (ZnO), Al-doped (ZnO:Al) and B-doped (ZnO:B) thin films were deposited by spray-pyrolysis on glass substrates. It was studied the influence of parameters as doping concentration, substrate temperature (T_s) and thermal processing under vacuum on the structural, optical and electrical properties of the films, seeking its application as transparent conductive oxide. Electrical resistivity values of $1,21 \times 10^{-2}$ and $6,97 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ were obtained for ZnO:Al (1 at.% - $T_s = 550^\circ\text{C}$) and ZnO:B (0,5 at.% - $T_s = 500^\circ\text{C}$) heat treated films, respectively, and an optical transmittance of 48%. The value of the figure of merit of these films indicated a light superiority of the ZnO:B film. In general, the heat treatment decreases the sheet resistance of the films from 3 to 4 orders of magnitude. The energy of optical GAP varied from 3,0 to 3,29 eV.

Key words: Zinc oxide; Spray-pyrolysis; Electrical and optical properties; Transparent conductive oxide.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² M. Sc. em Engenharia e Ciência dos Materiais, especialista em Fontes Alternativas de Energia, Professor da rede estadual de ensino (claudioandredias@yahoo.com.br).

³ Engenheiro eletrônico, M. Sc., D. Sc., Professor Associado do Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF (herval@uenf.br). Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), Universidade Estadual do Norte Fluminense - Darcy Ribeiro (UENF), Av. Alberto Lamego, 2000 – Parque Califórnia – Campos dos Goytacazes (RJ), CEP: 28013-602

1 INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxido de zinco (ZnO) são de grande interesse para a indústria de dispositivos optoeletrônicos, como células solares,⁽¹⁾ sensores de gás,⁽²⁾ óxidos condutores transparentes (TCO),⁽³⁾ espelhos refletores de calor⁽⁴⁾ entre outras aplicações. É destacada sua utilização como TCO (Transmitância ótica superiores a 80% e resistividade elétrica na ordem de grandeza em torno de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) devido as elevadas propriedades óticas e elétricas, boa estabilidade química,⁽⁵⁾ energia de GAP ótico em torno de 3,30 eV,⁽⁶⁾ além da alta abundância natural e baixa toxicidade.⁽³⁾ Diversas técnicas são utilizadas para a produção de filmes finos de ZnO, entre elas destacam-se: “RF magnetron sputtering”,⁽⁷⁾ deposição por pulsos de laser,⁽⁸⁾ sol-gel,⁽⁹⁾ spray-pirólise,⁽¹⁰⁾ entre outras.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A técnica de spray-pirólise é uma variante dos processos de deposição química por vapor (CVD). Neste processo a solução precursora é impulsionada por ar comprimido e colide com um substrato aquecido. O método pode ser melhor compreendido observando-se a referência.⁽¹¹⁾ Os filmes finos foram preparados utilizando-se uma solução de 0,1 M de acetato de zinco bi-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em água deionizada e álcool isopropílico numa proporção de 1:3. Para a dopagem foram utilizadas soluções de 0,02M de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e ácido bórico (H_3BO_3).

Os filmes foram depositados em um fluxo de 7ml por minuto em substratos de vidro, previamente limpos, às temperaturas de 450, 500 e 550°C. O tratamento térmico foi realizado em vácuo de bomba mecânica por uma hora a 450°C.

A caracterização estrutural dos filmes foi obtida por um difratômetro de raios-X URD-65 ($\text{Cu } \alpha\text{-} 1,54 \text{ \AA}$) com o objetivo da determinação das orientações preferenciais para ângulos 2θ entre 20 e 70°. A caracterização elétrica se deu através de uma sonda de 4 pontas. A medida da transmitância ótica em relação ao comprimento de onda do feixe foi realizada por um espectrofotômetro de feixe duplo ZEISS VIS/UV SPECORD 500, com comprimento de onda de 190 a 1100 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades Estruturais

Os difratogramas de raios-X para os filmes finos de ZnO intrínsecos revelaram uma estrutura policristalina do tipo wurtzita e com a introdução do dopante ficam evidenciadas modificações em seu arranjo molecular.

Através da Figura 1 pode-se observar que no filme de ZnO intrínseco apresenta maior intensidade a orientação do conjunto de planos (100). Na medida que se aumenta a concentração do dopante Al na rede do ZnO verifica-se a redução do pico (100) em prol da elevação das intensidades (002) e (101), demonstrando a existência de uma competição entre estes até a concentração de 3%at. de Al. Na concentração de 5% at. de Al. as intensidades das

orientações (002) e (101) diminuem e passam a ser semelhantes indicando uma redução no nível de cristalinidade do material com a elevação da concentração do dopante Al.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X para os filmes intrínsecos e dopados com Boro. É verificado que com uma pequena concentração do dopante Boro (0,5% at.) a ocorrência de alteração na orientação preferencial (100) para a (002), onde sua intensidade máxima é encontrada para a concentração de 1% at. A indicação da maior intensidade do conjunto de planos (002) demonstra que a maioria dos grãos possui orientação normal à superfície do substrato. Com o aumento da concentração de Boro a orientação preferencial diminui de intensidade, ficando os três picos com intensidades semelhantes para a concentração de 5% at., como observado nos filmes de ZnO:Al.

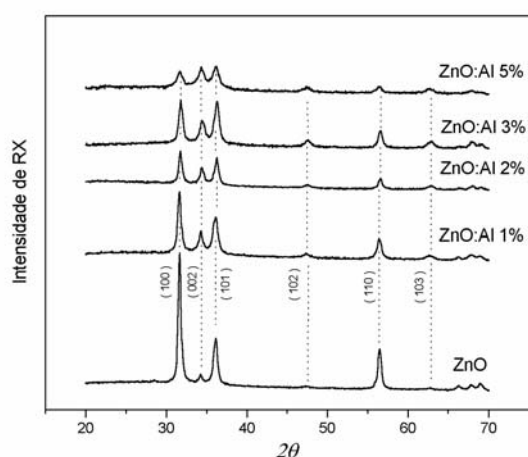


Figura 1. Difratogramas de raios-X de filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio de 0 a 5% depositados a 450°C.

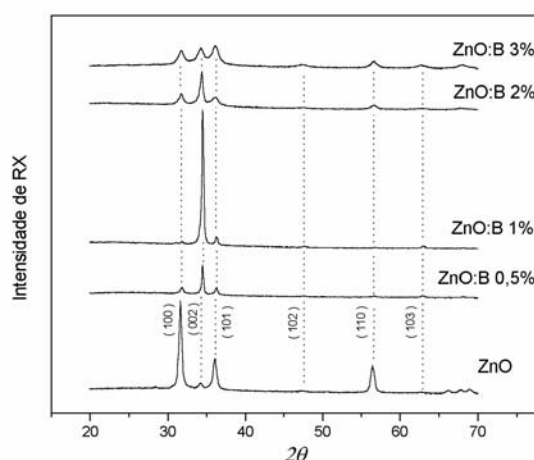


Figura 2. Difratogramas de raios-X de filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Boro de 0 a 3% depositados a 450°C.

3.2 Propriedades Elétricas

O efeito do tratamento térmico realizado com bomba mecânica por uma hora em forno à temperatura de 450°C indica uma redução de três a quatro ordens de grandeza sobre a resistência de folha dos filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro.

A Tabela 1 apresenta a comparação da resistência de folha dos melhores filmes nas condições como depositados e tratados termicamente.

Tabela 1. Comparação da resistência de folha dos melhores filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro nas condições como depositados e tratados termicamente.

Filme	Resistência de folha (R_{sh})	
	como depositado ($M\Omega / \square$)	tratados termicamente ($k\Omega / \square$)
ZnO 500°C	1,08	6,43
ZnO:Al 1% 550°C	0,10	0,40
ZnO:Al 2% 550°C	0,30	0,87
ZnO:B 0,5% 500°C	0,20	0,23
ZnO:B 2% 500°C	0,36	0,31

A espessura dos filmes foi estimada em $0,30\mu\text{m}$ de acordo com os parâmetros de deposição adotados nesse trabalho a partir de curvas de transmitância ótica versus comprimento de onda utilizando o método de Demiryont e colaboradores.⁽¹⁴⁾

Os melhores valores da resistividade encontrados foram de $1,21 \times 10^{-2}$ e $6,97 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ para os filmes de ZnO:Al (1% at. – $T_s = 550^\circ\text{C}$) e ZnO:B (0,5% at. – $T_s = 500^\circ\text{C}$) e tratados termicamente.

A relativa melhora nos valores da condutividade dos filmes promovido pelo tratamento térmico pode ser explicada pelo aumento da mobilidade e concentração de portadores e pela desorção de oxigênio nas vizinhanças dos grãos que atuam como armadilhas para os elétrons livres.

3.3 Propriedades Óticas

Observando os melhores valores obtidos para a resistividade elétrica referente aos filmes de ZnO:Al (1% at. – $T_s = 550^\circ\text{C}$) e ZnO:B (0,5% at. – $T_s = 500^\circ\text{C}$) e tratados termicamente, foram obtidos os gráficos de transmitância ótica pelo comprimento de onda ($T(\lambda)$) correspondentes, sendo realizada uma comparação em relação ao efeito do tratamento térmico (Figura 3).

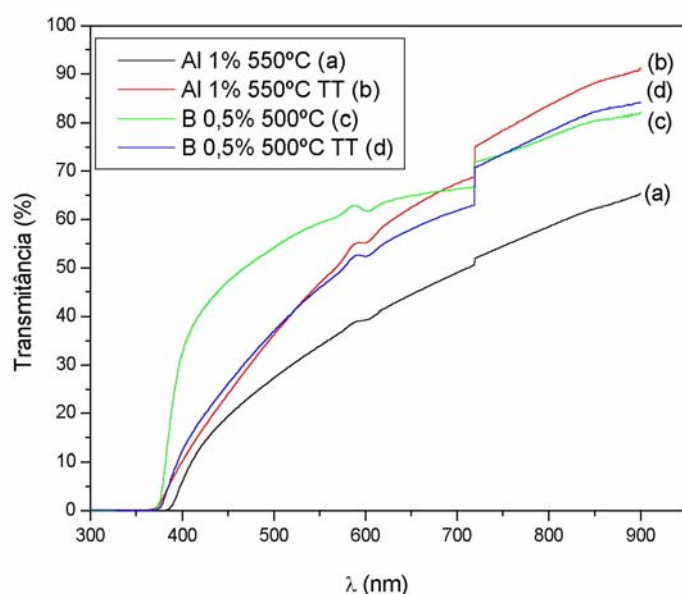


Figura 3. Comparação entre as curvas ($T(\lambda)$) dos filmes de ZnO:Al e ZnO:B como depositados e tratados termicamente (TT).

Analisando os valores da transmitância ótica para um comprimento de onda médio na região do visível, em torno de 550nm, percebe-se que os filmes dopados com Boro e Alumínio apresentaram comportamentos antagônicos, em relação ao efeito do tratamento térmico. Nos filmes de ZnO:B observou-se uma redução na transmitância ótica, enquanto que nos filmes de ZnO:Al uma elevação da mesma. O valor de transmitância ótica para os filmes tratados termicamente situou-se no valor de 48%.

Como o ZnO é caracterizado por transições diretas entre a banda de valência e a de condução, a energia do “GAP” ótico (Figura 4) foi determinada pela extrapolação da reta, oriunda da eq. 1, até a intersecção com o eixo x ($E_g = h\nu$), referente a energia do fóton ($h\nu$). onde: α - coeficiente de absorção, h - constante de Planck, ν -frequência da luz, C - função do índice de refração do material, massa efetiva do elétron e a velocidade da luz no vácuo e E_g - energia do GAP ótico.

$$[\alpha(h\nu)]^2 = C(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 1})$$

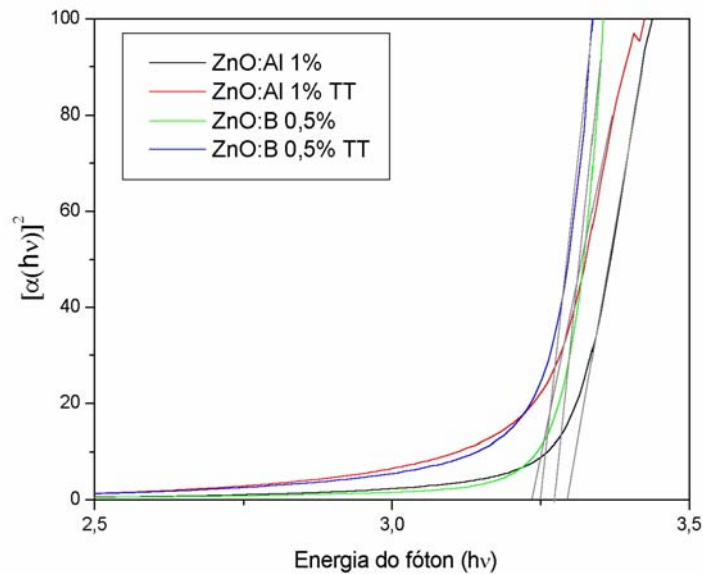


Figura 4. Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes finos de ZnO:Al 1%at. e ZnO:B 0,5% at. como depositados (CD) e tratados termicamente (TT).

A Tabela 2 a seguir apresenta os valores da energia do “GAP” ótico para os filmes de ZnO:Al 1% at. e ZnO:B 0,5% at. como depositados (CD) e tratados termicamente (TT).

Tabela 2. Comparação entre os valores de energia do “GAP” ótico dos filmes de ZnO:Al (1% at. – $T_s = 550^\circ\text{C}$) e ZnO:B (0,5% at. – $T_s = 500^\circ\text{C}$) como depositados e tratados termicamente.

Filmes	CD (eV)	TT(eV)
ZnO:Al 1% at. 550°C	3,29	3,24
ZnO:B 0,5% at. 500°C	3,28	3,25

Em relação a série de filmes produzidos e caracterizados no trabalho não foram observadas grandes variações nos valores da energia de “GAP” ótico, situando-se entre 3,00 e 3,30 eV, não ficando evidenciado a influência do efeito Burstein-Moss.

3.4 Figura de Mérito

Para análise da figura de mérito foi utilizada a equação a seguir:

$$F_{tc} = \frac{1}{-R_{sh} \cdot \ln T} \quad (\text{Eq. 2})$$

A Tabela 3 apresenta os valores calculados para a figura de mérito dos filmes tratados termicamente.

Tabela 3. Valores de figura de mérito para os filmes de ZnO:Al 1% at. e ZnO:B 0,5% at. tratados termicamente.

Filmes	R_{sh} (Ω / \square)	T(%)	F_{tc} (Ω^{-1})
ZnO:Al 1% 550°C	400	48	$2,78 \times 10^{-3}$
ZnO:B 0,5% 500°C	230	48	$5,92 \times 10^{-3}$

Cabe destacar que o filme de ZnO:B 0,5% at. depositado a 500°C obteve resultado, em relação à figura de mérito, superior ao filme de ZnO:Al 1% at. depositado a 550°C. Deve-se destacar que o filme dopado com boro obteve ainda resultado superior aos relatados na literatura, $3 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ (3) e $5,23 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ (4) sendo este último filme também depositado por spray-pirólise .

4 CONCLUSÕES

Pode-se concluir através desse trabalho que o tratamento térmico melhora significativamente as propriedades elétricas dos filmes de ZnO:Al e ZnO:B. Os valores encontrados de resistividade elétrica encontram-se próximos dos limites estabelecidos para um bom óxido condutor transparente. A figura de mérito demonstrou uma ligeira superioridade do filme dopado com Boro (0,5% at.) sobre o filme dopado com Alumínio (1% at.) depositado a 550°C, para aplicação como TCO. A energia de "GAP" ótico situou-se entre 3,0 e 3,3 eV para a série de filmes com concentrações de Alumínio e Boro, não se identificando a influência do efeito Burstein-Moss. A análise estrutural demonstrou a existência de uma competição entre as orientações (002) e (101) para ambos os filmes dopados com Alumínio e Boro, respectivamente. Foi identificado que os filmes diminuem a cristalinidade com a introdução de concentrações mais elevadas de dopantes.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, UENF, FENORTE e FAPERJ com bolsas e CNPq através de projetos de pesquisa editais FVA (400.633/2004-3) e CT-Energia-edital 018 (504.694/2004-9). Ao LCFIS/CCT/UENF pelos difratogramas de raios-X.

REFERÊNCIAS

- 1 CHOPRA, K. L., MAJOR, S., PANDYA, D. K. Transparent Conductors: A Status Review. *Thin Solid Films*, v. 102, p. 1-46, 1983.
- 2 BENDER, M., GAGAOUDAKIS, E., DOULOOUFAKIS, E., NATSAKU, E., CIMALLA, V., KIRIAKIDIS, G., FORTUNATO, E., NUNES, P., MARQUES, A. e MARTINS, R. Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. *Thin Solid Films*, v. 418, p. 45-50, 2002.
- 3 LEE, J. H., KO, K. H. e PARK, B. O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. *Journal of Crystal Growth*, v. 247, p. 119-125, 2003.
- 4 KÖSTLIN, H. e FRANK, G. Optimization of transparent heat mirrors based on a thin silver film between antireflection films. *Thin Solid Films*, v. 89, p. 287-293, 1982.
- 5 NUNES, P., FORTUNATO, E., TONELLO, P., VILARINHO, P. e MARTINS, R. Influence of annealing conditions on properties of ZnO thin films. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, p. 1125-1128, 2001.
- 6 TOKUMOTO, M. S., SMITH, A., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., CRAIEVICH, A. F. e ELKAIM, E. Structural, electrical and optical properties of undoped and indium doped ZnO thin films prepared by pyrosol process at different temperatures. *Thin Solid Films*, v. 416, p. 284-293, 2002.
- 7 CHOI, B. G., KIM, I. H., LEE, K. S., LEE, T. S. e CHEONG, B. Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by rf magnetron sputter. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 2161-2165, 2005.
- 8 SHAN, F. K., YU, Y. S. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 1869-1872, 2004.
- 9 MAJUMDER, S. B., JAIN, M., DOBAL, P. S. e KATYVAR, R. S. Investigation on solution derived aluminum doped zinc oxide thin films. *Materials Science and Engineering B*, v. 103, p. 16-25, 2003.
- 10 LOKHANDE, B. J., PATIL, P. S., UPLANE, M. D. Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray-pyrolysis technique. *Physica B*, v. 302-303, p. 59-63, 2001.
- 11 ASHOUR, A., KAID, M. A., EL-SAYED, N. Z., IBRAHIM, A. A. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, em impressão, 2006.
- 12 PAES JR., H., PINHO, L. M. C., LOSCH, W. Filmes finos de Óxido de Zinco produzidos por spray pirólise. In: ANAIS DO IV CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROELETRÔNICA, Porto Alegre-RS, 1989, p. 393-402.
- 13 RISCADO, Marcos S. Caracterização elétrica de contatos ZnO/p-Si produzidos pela técnica de spray pirólise. Monografia, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, - Campos dos Goytacazes- RJ, 2002.
- 14 DEMIRYONT, H., SITES, J. R., GEIB, K. Effects of oxygen content on the optical properties of tantalum oxide films deposited by ion-beam sputtering. *Applied Optics*, v. 24, p. 490-495 (1985).