

# Propriedades de filmes finos de ZnO:Al depositados sobre substratos de poliimida à temperatura ambiente para aplicações em dispositivos optoeletrônicos flexíveis

## *(Properties of ZnO:Al thin films deposited on polyimide substrates at room temperature for flexible optoelectronic devices applications)*

L. R. Cruz\*, B. F. M. Lopes, R. A. Medeiro, R. M. C. Lima, C. L. Ferreira

Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Pr. General Tibúrcio, 80, Rio de Janeiro, RJ, Brasil 22290-270

leilacruz@ime.eb.br\*, breno.felipe.lopes@outlook.com, digfisc@gmail.com, renanmeloclima@gmail.com, cferreira@ime.eb.br

### Resumo

Este trabalho apresenta as propriedades de filmes finos de ZnO:Al crescidos por pulverização catódica com rádio frequência sobre substratos de poliimida para serem utilizados como eletrodos flexíveis de dispositivos optoeletrônicos. Para efeitos de comparação, os filmes também foram crescidos sobre lâminas de vidro soda-lime. Os filmes foram depositados com diversas potências de trabalho, sobre substratos mantidos à temperatura ambiente. Os efeitos da potência e da espessura nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais do ZnO:Al foram investigados. Imagens de microscopia de força atômica revelaram que os filmes foram nanocristalinos e de baixa rugosidade. Valores de resistência de folha de  $8 \Omega/\text{sq}$ , correspondente a uma resistividade de  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , e de transmitância de 75% na faixa do visível foram obtidos, os quais podem ser considerados satisfatórios, principalmente quando se considera que a deposição foi realizada à temperatura ambiente.

**Palavras-chave:** ZnO:Al, contatos elétricos transparentes, eletrodos transparentes flexíveis.

### Abstract

*This work investigated the properties of ZnO:Al thin films produced by radio frequency magnetron sputtering onto polyimide substrates for use as flexible electrodes in optoelectronic devices. For comparison purposes, films were also grown on soda lime glass. The films were deposited with different working powers, onto substrates kept at room temperature. The effects of the power and thickness on the optical, electrical and structural properties of the films were investigated. Atomic force microscopy images revealed that the films were nanocrystalline, with low surface roughness. Values of sheet resistance and transmittance in the visible range were  $8 \Omega/\text{sq}$  (corresponding to  $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) and 75%, respectively, which can be considered satisfactory, particularly taking into consideration that deposition was carried out at room temperature.*

**Keywords:** ZnO:Al, transparent electrical contacts, flexible transparent electrodes.

## INTRODUÇÃO

Filmes de óxido de zinco (ZnO) fazem parte de uma classe de óxidos transparentes e condutores (OTC) cujas propriedades são adequadas para aplicações em sensores de gás, transdutores piezoelétricos e dispositivos optoeletrônicos [1]. Por exemplo, os OTCs desempenham um papel importante na quase totalidade das tecnologias fotovoltaicas, onde podem atuar como contato elétrico ou até mesmo como camada ativa do dispositivo [2]. Como eletrodo frontal de dispositivos fotovoltaicos, os OTCs devem necessariamente apresentar baixa resistividade e alta transmitância à luz solar. Além do ZnO, outros OTCs bem explorados na literatura são óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e estanato de cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) [3, 4]. As principais vantagens do ZnO sobre os demais

óxidos é a não toxicidade, abundância na natureza e preço [5]. Além disso, ao contrário do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , o ZnO possui elevada estabilidade química em atmosfera de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), o que é particularmente importante durante a fabricação de dispositivos que utilizam plasma de  $\text{H}_2$  [6].

A característica comum aos OTCs é o mecanismo de condução elétrica, o qual é controlado pelo desvio da estequiometria. As vacâncias de oxigênio conferem natureza semicondutora tipo n a estes óxidos, mas diminuem sua transmitância na região visível do espectro. Para aumentar a condutividade, os OTCs são dopados com elementos que aumentam a concentração de elétrons livres. No caso do ZnO, os dopantes utilizados pertencem ao grupo III, tais como alumínio e gálio, os quais substituem o Zn na rede hexagonal. Zn intersticial também contribui para a característica n do material [5-7]. A literatura reporta que

filmes de ZnO dopados com alumínio (ZnO:Al), com espessuras da ordem de 500 nm, podem alcançar resistividade tão baixa quanto  $1,4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  e transmitância no visível tão alta quanto 95%, dependendo do processo e dos parâmetros de deposição [8]. Dentre os processos de deposição de OTCs [3-6], destaca-se a pulverização catódica com rádio frequência, por permitir melhor controle da estequiometria dos filmes a partir de parâmetros de deposição, tais como, pressão, potência de trabalho e temperatura do substrato. Este último parâmetro controla a microestrutura dos filmes (tamanho de grão, densidade de vacâncias e dopantes) e, consequentemente, a concentração de elétrons livres. Outra propriedade fortemente dependente da temperatura do substrato é a rugosidade superficial do filme. Em células fotovoltaicas de filmes finos, a rugosidade superficial do eletrodo deve ser minimizada, pois a espessura das camadas subsequentes da célula é muito pequena.

Um desafio frequente nos campos da eletrônica e optoeletrônica flexíveis é obter OTCs com baixa resistividade e alta transmitância, mas em baixas temperaturas, pois os substratos poliméricos limitam a temperatura de crescimento dos filmes. Vários autores vêm obtendo filmes dopados de ZnO sobre substratos de vidro com resistividade e transmitância adequadas para uso em eletrodos, respectivamente na faixa de  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  e 85-90% [6, 9, 10]. Em geral, a deposição é feita sobre substratos aquecidos ou, então, os filmes são submetidos a posterior tratamento térmico [10]. No entanto, cabe destacar alguns estudos sobre a deposição de ZnO à temperatura ambiente por pulverização catódica [11-14]. Neste caso, o desafio é otimizar os parâmetros de deposição, tal como pressão e potência de trabalho, de forma a substituir a energia térmica que seria fornecida por meio do aquecimento do substrato pela energia proveniente do plasma. Isto foi feito em filmes de ZnO:Ga, com 600 nm de espessura, depositados com altas taxas de deposição (29 nm/min), os quais apresentaram resistividade e transmitância em torno de  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  e 90%, respectivamente [11]. Outros autores optaram por controlar a resistividade de filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente através do percentual de dopante contido no alvo [12]. No entanto, embora a transmitância dos filmes tenha sido elevada (85-90%), a menor resistividade alcançada foi de  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Em relação a este resultado, vale ressaltar que o aumento na concentração de dopantes, por si só, não garante o decréscimo da resistividade, visto que o mecanismo de dopagem envolve a inserção do dopante em sítios ou interstícios específicos da rede cristalina do filme. Este mecanismo, por sua vez, requer que os adátomos recebam energia (neste caso, do plasma) de forma a desenvolver uma microestrutura favorável às propriedades desejadas. O aumento da espessura também foi proposto por alguns autores [13] como uma alternativa para a redução da resistividade de filmes de ZnO:Al depositados à temperatura ambiente, uma vez que filmes mais espessos possuem maior cristalinidade e tamanho de grão. Entretanto, a menor resistividade ( $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) foi alcançada em filmes muito espessos (2000 nm), o que

limitou a transmitância em 60%.

A deposição de OTCs por pulverização catódica à temperatura ambiente sobre substratos poliméricos (poliimida, poliéster e polietileno tereftalato - PET) vem sendo explorada mais recentemente [14-16] e impõe novos desafios relacionados à natureza do substrato, o qual é flexível e permeável a vapores. Por exemplo, valores de resistividade de  $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  e transmitância de 80% foram alcançados quando filmes de ZnO:Al foram depositados sobre PET recoberto com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14]. Além da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizada como barreira à difusão de vapores, os autores realizaram um pré-tratamento com o próprio plasma de argônio na superfície do PET. Outra estratégia que vem sendo utilizada para depositar filmes de OTCs com boas propriedades sobre polímeros à temperatura ambiente é formar uma estrutura substrato/OTC/metal/OTC, tal como PET/ZnO:Al/Ag/ZnO:Al [15]. Resultados excelentes foram obtidos com esta estrutura: resistividade na faixa de  $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  e transmitância entre 75 e 89%. Além de reduzir significativamente a resistividade, a camada dúctil de Ag contribuiu para a estabilidade elétrica da estrutura, quando a mesma foi submetida a testes de flexão [15].

Em geral, alguma etapa do processo de fabricação de qualquer dispositivo optoeletrônico envolverá altas temperaturas. Por isso, é importante investigar como adaptar processos de altas temperaturas, já bem estabelecidos na indústria, aos substratos poliméricos. A alternativa mais usada passa por reduzir tanto a temperatura quanto o tempo de processamento de todas as etapas de fabricação do dispositivo, pois alguns polímeros, tal como a poliimida, suportam temperaturas até 450 °C, mas durante um tempo limitado. Assim, justifica-se um estudo sobre o crescimento de OTCs sem aquecimento. Neste trabalho, eletrodos flexíveis de ZnO:Al (AZO) foram fabricados sobre poliimida, à temperatura ambiente, por pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético. Visto que a temperatura do substrato se manteve baixa e constante, as propriedades ópticas, elétricas e microestruturais dos filmes foram controladas a partir da potência de trabalho.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Filmes de AZO foram depositados à temperatura ambiente pela técnica de pulverização catódica com radiofrequência e magneto, em um equipamento não comercial, desenvolvido no próprio laboratório. Os filmes foram depositados inicialmente sobre lâminas de vidro soda-lime, a fim de se realizar um estudo sistemático da correlação entre microestrutura e propriedades físicas dos filmes, e também para otimizar o processo de crescimento. Os alvos utilizados foram de ZnO:Al (98% ZnO/2% Al, % em massa) da AJA International, com 99,999% de pureza e diâmetro de 3" (76,2 mm). A pressão base do sistema foi de  $2 \times 10^{-6}$  Torr. A pressão de deposição e a distância alvo-substrato foram mantidas em 1 mTorr de argônio e 75 mm, respectivamente. Nesta fase do estudo, a potência de trabalho foi variada na faixa de 45 a 180 W. A temperatura

dos substratos na potência mais elevada (180 W) alcançou o valor de 28 °C. O tempo de deposição variou, para cada potência, de forma a manter a espessura dos filmes constante, em torno de 180 nm. Posteriormente, os filmes foram crescidos sobre uma poliimida não comercial, da série CS, ainda em desenvolvimento pela Dupont (Kapton® 100CS). As propriedades do Kapton® 100CS, fornecidas pelo fabricante, foram: espessura de 25 µm, coeficiente de expansão térmica (50-250 °C) de 5 ppm/°C e temperatura de transição vítrea de 349 °C. A limpeza de ambos os tipos de substrato foi realizada com água deionizada e detergente neutro em banho ultrassônico. Antes das deposições, foram realizadas purgas de argônio, a fim de garantir uma atmosfera residual inerte. Após estabelecidos o plasma e a potência desejada, esperou-se a estabilização da taxa de deposição, a qual foi monitorada por um sensor de quartzo localizado ao lado dos substratos. Durante este tempo, a deposição sobre os substratos foi impedida por meio de um anteparo localizado entre o alvo e o porta-substratos. Este anteparo foi acionado automaticamente no início e no fim da deposição, após alcançada a espessura desejada. Neste sistema, o porta-substratos circular girou em torno de seu eixo central, de forma a proporcionar maior uniformidade de espessura.

A espessura dos filmes foi medida em um perfilômetro da Veeco, Dektak 150. Para a caracterização elétrica utilizou-se um sistema de medidas de efeito Hall, da Bio-Rad, HI 5500, que utilizou o método Van der Pauw com quatro pontas dispostas nos vértices de um quadrado. O sistema permutou a passagem de corrente e a medição de tensão entre as quatro pontas, fornecendo um valor médio das propriedades elétricas medidas. Desde que a amostra seja homogênea e a sua forma seja a de um quadrado perfeito, o valor medido das propriedades é essencialmente o mesmo para as quatro permutas. A forma quadrada das amostras foi garantida depositando-se os filmes através de uma máscara mecânica fabricada por corte a laser. Não foram observadas variações nos valores medidos entre as quatro pontas, o que indicou que as amostras foram homogêneas. Os espectros de transmitância foram obtidos em um espectrofotômetro da Varian, Cary 5000, e as imagens de microscopia de força atômica (MFA) foram obtidas em um microscópio da Park Systems, XE7.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Otimização do processo de deposição dos filmes finos de AZO*

A Fig. 1 mostra o espectro de transmitância dos conjuntos AZO/vidro obtidos com diferentes potências. A transmitância do substrato é apresentada para referência. Observou-se que a transmitância média do conjunto AZO/vidro ( $T_{AZO/vidro}$ ) na região do visível, em média 85%, não apresentou variações significativas em função da potência de trabalho. Já na região de absorção fundamental, observaram-se variações na aresta de absorção em função da potência. A

banda proibida dos filmes foi obtida desta região, utilizando-se a Equação A, para o caso de transições diretas, onde:  $\alpha$  é o coeficiente de absorção, calculado através da Equação B,  $c$  é uma constante,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da radiação e  $E_g$  é a energia da banda proibida [17]. Na Equação B,  $d$  é a espessura (180 nm) e  $T$  é a transmitância do filme (a parcela da absorção referente ao vidro já está excluída deste valor). Da Equação A, observa-se que a banda proibida pode ser obtida a partir de um gráfico  $(\alpha)^2$  versus  $(h\nu)$ , tal como mostrado na Fig. 2.

$$\alpha = c(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (A)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (B)$$

A banda proibida dos filmes de AZO variou entre 3,64 e 3,80 eV, valores também reportados na literatura [10], e mostrou ser dependente da potência de deposição, conforme mostra a Tabela I. Para entender este comportamento, é importante observar as características elétricas dos filmes, apresentadas na Tabela I e na Fig. 3, em função da potência de trabalho ( $P$ ) e da taxa de deposição ( $\Gamma$ ), tais como: mobilidade ( $\mu$ ) e concentração ( $N$ ) de portadores livres (majoritariamente elétrons, conforme atestado pelas medidas Hall) e resistência de folha ( $R_s$ ).

Inicialmente, vale destacar que a taxa de deposição aumentou linearmente com a potência de trabalho (Fig. 4). Este comportamento era esperado, uma vez que os demais parâmetros do processo que poderiam ter afetado a taxa, tais como temperatura de substrato e pressão, foram os mesmos em todas as deposições. O intervalo utilizado para a taxa de deposição foi inferior aos relatados na literatura (120 nm/min [10]; 30 nm/min [11]). Variações na banda proibida normalmente estão associadas a variações na composição dos filmes, as quais, no caso do AZO, podem ser correlacionadas às variações na concentração

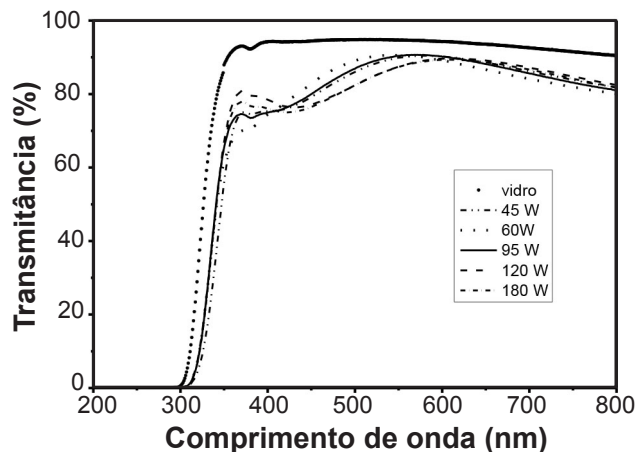


Figura 1: Transmitância dos conjuntos AZO/vidro obtidos com diferentes potências de trabalho.

[Figure 1: Transmittance of the AZO/glass stacks obtained with different working power.]

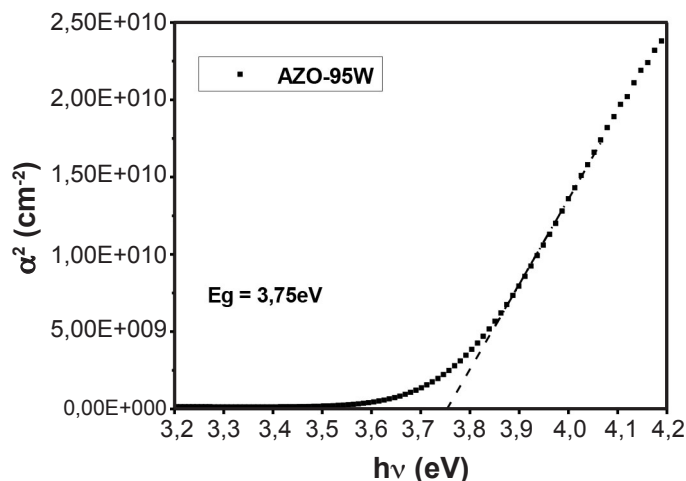


Figura 2: Ilustração do método de obtenção da banda proibida: filmes de AZO depositados sobre vidro com 95 W.

[Figure 2: Illustration of the method for bandgap determination: AZO thin films deposited on glass with 95 W.]

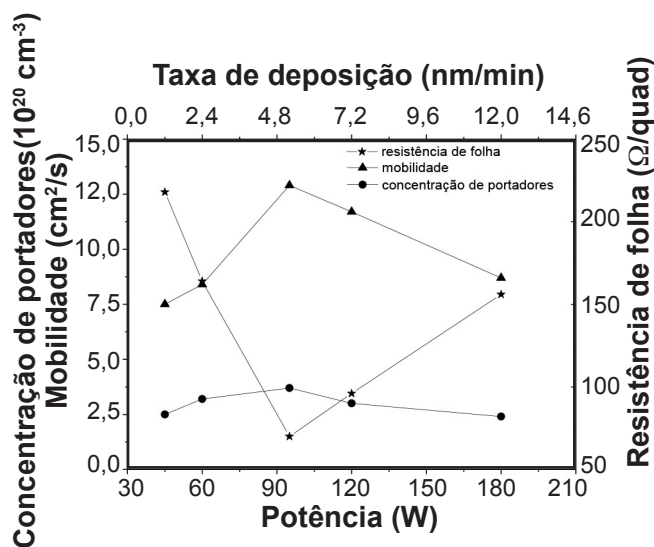


Figura 3: Características elétricas de filmes de AZO crescidos sobre vidro à temperatura ambiente.

[Figure 3: Electrical characteristics of AZO films grown on glass at room temperature.]

de elétrons livres. Quando a concentração de elétrons é muito elevada, como ocorre nos OTCs ou em outros semicondutores degenerados, a banda proibida aumenta

com a concentração de elétrons, fenômeno conhecido na literatura como efeito Burstein-Moss [18]. Nestes semicondutores, os primeiros estados de energia dentro da banda de condução estão ocupados, fazendo com que a banda proibida aparente seja maior do que a real (distância entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução). Este comportamento é claramente observado na Tabela I, ou seja, a banda proibida dos filmes de AZO seguiu o mesmo comportamento da concentração de elétrons: inicialmente aumentou com a potência de trabalho e, posteriormente, decresceu. O alargamento da banda com o aumento da concentração de elétrons também foi observado por outros autores em filmes de ZnO:Al mais espessos. Porém, o aumento na concentração de elétrons foi obtido via tratamento térmico pós-deposição em ar e vácuo, entre 150 e 450 °C [10]. Nestas condições, o máximo valor da concentração de elétrons obtido pelos autores foi semelhante ao deste trabalho,  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

A concentração de elétrons exibiu uma clara dependência da potência/taxa de deposição, atingindo um valor máximo quando a potência foi 95 W. Este valor de potência foi,

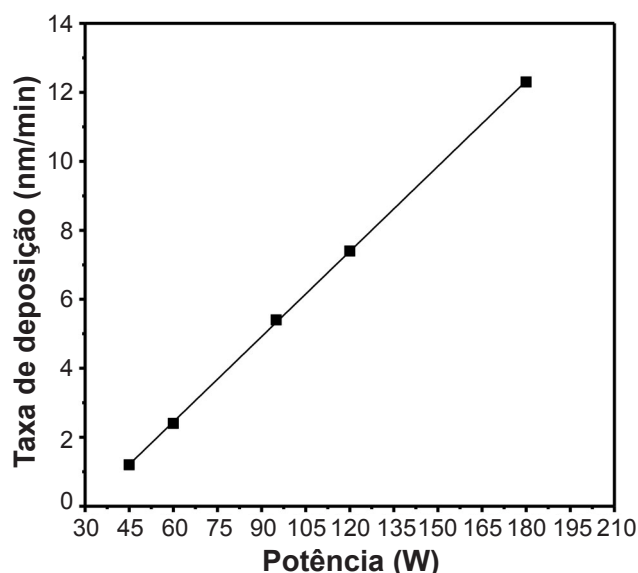


Figura 4: Taxa de deposição de filmes de AZO crescidos sobre vidro à temperatura ambiente em função da potência de trabalho.

[Figure 4: Deposition rate of AZO films grown on glass at room temperature as a function of working pressure.]

Tabela I - Propriedades de filmes de AZO crescidos sobre vidro à temperatura ambiente.

[Table I - Properties of AZO thin films deposited on glass at room temperature.]

P (W)	$\Gamma$ (nm/min) $\pm 0,1$	$E_g$ (eV) $\pm 0,02$	$R_{rms}$ (nm) $\pm 0,5$	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) $\pm 0,1$	N ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) $\pm 0,1$	$R_s$ ( $\Omega/\text{quad}$ ) $\pm 1$	$T_{\text{AZO/vidro}}$ (%) $\pm 1$
45	1,2	3,64	33,5	7,5	2,5	218	85
60	2,4	3,73	7,6	8,4	3,2	164	85
95	5,4	3,75	5,5	12,9	3,7	70	85
120	7,4	3,80	4,8	11,7	3,0	96	84
180	12,3	3,77	18,3	8,7	2,4	156	84

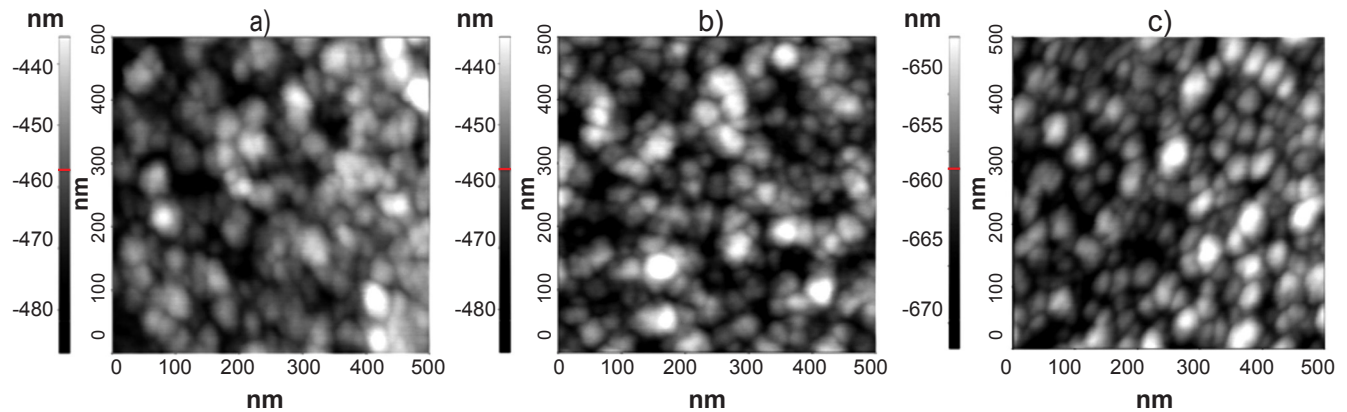


Figura 5: Imagens de MFA de filmes de AZO crescidos sobre vidro à temperatura ambiente com potências de: (a) 60 W; (b) 95 W; (c) 120 W. [Figure 5: AFM images of AZO films grown on glass at room temperature at: (a) 60 W; (b) 95 W; (c) 120 W.]

então, associado a uma taxa de deposição ótima (5,4 nm/min), provavelmente aquela que forneceu o melhor compromisso entre a quantidade/energia das moléculas que chegaram ao substrato e a microestrutura formada. É importante lembrar que a microestrutura ideal está relacionada com a incorporação do dopante (Al) no sítio do Zn e a formação de vacâncias de oxigênio. Assim, os resultados sugeriram que, em baixas potências, a quantidade e a energia das moléculas que chegaram ao substrato foram insuficientes para formar esta microestrutura. À medida que a potência aumentou, a incorporação correta do dopante na rede do ZnO, assim como a concentração de vacâncias de oxigênio, foi otimizada, aumentando a concentração de elétrons. Potências muito elevadas, por outro lado, contribuiriam para uma adsorção desordenada dos átomos no substrato. Verificou-se também que, à medida que a taxa de deposição aumentou, a mobilidade dos portadores também atingiu um valor máximo nesta mesma taxa de deposição (5,4 nm/min). Os máximos valores alcançados de concentração e mobilidade de portadores explicam, então, o valor mínimo obtido para a resistência dos filmes de AZO (70  $\Omega$ /quad, equivalente a uma resistividade de  $1,2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ), nesta taxa de deposição otimizada.

A influência da taxa de deposição na mobilidade dos portadores pode ser entendida analisando-se a morfologia dos filmes de AZO, apresentada nas imagens de MFA da Fig. 5. Importante também observar os valores de rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ), obtidos das análises de MFA em diferentes regiões de cada filme, mostrados na Tabela I. Pôde-se notar que os filmes foram nanométricos, com grãos da ordem de 20 nm, independentemente da taxa (ou potência) de deposição. Já a rugosidade dos filmes variou com a taxa de deposição. Observou-se que, para a potência de 45 W (onde a taxa de deposição foi de apenas 1,2 nm/s), os filmes possuíram a maior rugosidade, provavelmente devido à baixa energia das moléculas que chegaram ao substrato. À medida que a taxa de deposição aumentou, a rugosidade diminuiu, passou por um mínimo e voltou a aumentar para taxas acima de 7 nm/s. Este aumento da rugosidade em taxas de deposição mais elevadas deveu-se, provavelmente, à adsorção desordenada da grande quantidade de moléculas

chegando simultaneamente ao substrato. Observou-se que o valor mínimo de rugosidade, em média 5 nm, foi alcançado nos filmes depositados com potências de 95 e 120 W, exatamente os que apresentaram as maiores mobilidades. Como o tamanho de grão não variou com a taxa de deposição, concluiu-se, então, que a rugosidade foi a característica microestrutural que controlou a mobilidade dos filmes. A dependência da concentração de elétrons/mobilidade com a taxa de deposição, observada neste trabalho, foi também relatada por outros autores em filmes crescidos à temperatura ambiente, onde a taxa de deposição foi variada a partir da pressão de deposição [11, 12]. Estes autores associaram o aumento da mobilidade à microestrutura mais compacta obtida com pressões mais elevadas [11].

#### *Propriedades dos eletrodos flexíveis de AZO*

A resistência de filmes AZO/Kapton com espessuras da ordem de 200-300 nm foi aproximadamente 25% maior do que a dos filmes depositados sobre vidro, o que pode ser atribuído à característica da superfície do Kapton (poliimida), que foi mais rugosa do que a do vidro. Esta diferença entre as resistências também pode ter sido devido ao fato de substratos poliméricos, diferentemente do vidro, absorverem umidade. Esta foi a explicação dada por outros autores ao observarem uma diferença entre as resistências de filmes depositados sobre vidro e sobre politereftalato de etileno (PET) [14]. Eles mostraram que após a inserção de uma barreira de difusão entre o PET e o substrato a resistência dos filmes decresceu. Para obter filmes menos resistivos, a espessura foi aumentada na faixa de 300 a 800 nm. A Tabela II mostra as propriedades de filmes de AZO de diferentes espessuras (d) crescidos sobre Kapton à temperatura ambiente. Os resultados obtidos para os filmes depositados sobre vidro também são apresentados para comparação. Todos os filmes foram depositados sobre ambos os substratos na mesma fornada, e com 95 W, por ter sido esta a potência que forneceu filmes com menor resistência. Notou-se que a diferença entre a resistência de folha de filmes AZO/Kapton e AZO/vidro diminuiu bastante

Tabela II - Propriedades de filmes de AZO de diferentes espessuras crescidos sobre Kapton (poliimida) à temperatura ambiente, com potência de 95 W.

[Table II - Properties of AZO films with different thicknesses grown on Kapton (polyimide) at room temperature, with a power of 95 W.]

d (nm)	Rs (AZO/vidro) ( $\Omega/\text{quad}$ ) $\pm 1$	Rs (AZO/Kapton) ( $\Omega/\text{quad}$ ) $\pm 1$	$\rho$ (AZO/Kapton) ( $\Omega.\text{cm}$ )	$T_{\text{AZO/Kapton}}$ (%) $\pm 1$	$\Phi_{\text{TC}}$ ( $10^{-3} \Omega^{-1}$ )
290 $\pm$ 20	40	53	1,5 $\pm$ 0,1 $\times 10^{-3}$	77	1,4 $\pm$ 0,2
425 $\pm$ 15	26	35	1,5 $\pm$ 0,1 $\times 10^{-3}$	75	1,6 $\pm$ 0,2
610 $\pm$ 10	12	22	1,3 $\pm$ 0,1 $\times 10^{-3}$	74	2,2 $\pm$ 0,3
810 $\pm$ 10	7	8	6,4 $\pm$ 0,9 $\times 10^{-4}$	74	6,2 $\pm$ 1,1

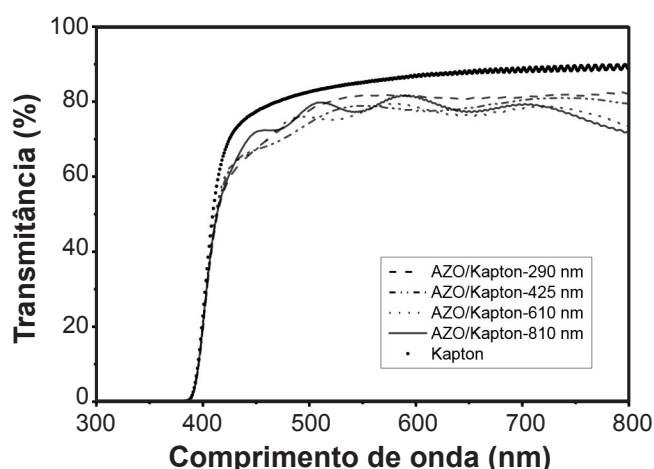


Figura 6: Transmittância dos conjuntos AZO/Kapton obtidos com 95 W, com diferentes espessuras de filmes de AZO.

[Figure 6: Transmittance of the AZO/Kapton stacks obtained with 95 W, with different AZO film thicknesses.]

à medida que a espessura aumentou, o que vem a confirmar que a topografia do substrato foi menos determinante em filmes mais espessos. Conforme esperado, a resistência dos filmes diminuiu com o aumento da espessura, uma vez que todos foram depositados com os mesmos parâmetros de deposição. Filmes com resistividade ( $\rho$ ) de  $6,4 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$  foram obtidos quando a espessura foi aumentada para 810 nm. A opção de se utilizar espessuras ainda maiores não foi considerada para evitar a redução da transmittância (o que não foi observada na faixa de espessuras estudada, conforme mostram os dados da Tabela II) e a introdução de tensões internas elevadas, o que levaria à curvatura demasiada do Kapton, cuja espessura foi de apenas 25  $\mu\text{m}$ .

A transmittância dos conjuntos AZO/Kapton, com diferentes espessuras de AZO, pode ser observada na Fig. 6. A transmittância do Kapton é apresentada para referência. De fato, verificou-se que transmittância média do conjunto AZO/Kapton na região do visível ficou na faixa de 75%, não variando significativamente com a espessura do filme. Vale destacar que a aresta de absorção fundamental nos filmes de AZO, que ocorre em torno de 350 nm (Fig. 1), não foi observada nestes espectros porque a absorção no substrato Kapton ocorreu em comprimentos de onda superiores, precisamente em torno de 400 nm. As oscilações observadas nos espectros foram devido às

interferências construtivas e destrutivas no interior do filme e do substrato.

A Tabela II também apresenta uma figura de mérito,  $\Phi_{\text{TC}}$ , definida especificamente para OTCs [19], que otimiza a relação transmittância/resistência de acordo com a Equação C. Os dados mostraram que os filmes com 810 nm apresentaram o maior valor de  $\Phi_{\text{TC}}$  sendo, portanto, os mais indicados para serem utilizados como eletrodos transparentes. Os valores de resistividade e transmittância obtidos nestas condições,  $6,4 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$  e 74%, são comparáveis aos reportados por outros autores [14, 16]. Por exemplo, filmes de ZnO:Al, com espessura em torno de 300 nm, depositados à temperatura ambiente sobre PET, apresentaram valores de resistividade e transmittância de  $8,4 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$  e 80%, respectivamente, quando os substratos foram polarizados e previamente recobertos com uma barreira de difusão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14]. Já filmes de ZnO:Al, com espessura de 800 nm, crescidos à temperatura ambiente sobre poliimida, em condições semelhantes às adotadas neste trabalho, apresentaram resistividade de  $8,6 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$  (a transmittância não foi reportada) [16].

## CONCLUSÕES

As propriedades elétricas e ópticas de filmes de AZO depositados sobre vidro soda-lime à temperatura ambiente mostraram forte dependência da taxa de deposição, apresentando valores ótimos quando a taxa foi de 5,4 nm/min. Nesta condição, filmes com espessura média de 180 nm apresentaram a maior concentração e mobilidade de portadores e, conseqüentemente, a menor resistividade, da ordem de  $1 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$ . Nesta faixa de espessura, a mobilidade dos portadores foi basicamente afetada pela rugosidade dos filmes. A resistividade de filmes de AZO depositados sobre folhas de poliimida (Kapton® 100CS) foi, em geral, maior do que a de filmes similares depositados sobre vidro, devido à superfície mais rugosa do substrato polimérico. No entanto, em filmes mais espessos, a influência da topografia do substrato sobre a microestrutura formada diminuiu e as propriedades elétricas independeram do substrato. Filmes de AZO com 810 nm, crescidos sobre Kapton® 100CS, foram obtidos à temperatura ambiente, com propriedades adequadas para aplicação em eletrodos transparentes flexíveis, tais como resistividade na faixa de  $6 \times 10^{-4} \Omega.\text{cm}$  e transmittância média de 75%, na faixa visível do espectro.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo CNPq, projeto 555710/2010-6, e pelo Programa Demanda Social, da CAPES. Os autores agradecem à Dupont do Brasil pelo fornecimento dos substratos de poliimida.

## REFERÊNCIAS

- [1] B.G. Lewis, D.C. Paine, *MRS Bulletin* **25** (2000) 22-27.
- [2] L.L. Kazmerski, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **150** (2006) 105-135.
- [3] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, M. Terheggen, L.V. Roca, *Thin Solid Films* **431-432** (2003) 364-368.
- [4] K. Jeyadheepan, M. Thamilselvan, K. Kim, J. Yi, C. Sanjeeviraja, *J. Alloy. Compd.* **620** (2015) 185-191.
- [5] G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, *Prog. Natural Sci.: Mater. Int.* **25** (2015) 12-21.
- [6] J.N. Ding, C.B. Tan, N.Y. Yuan, X.W. Feng, X.Y. Chang, F. Ye, *Phys. Procedia* **32** (2012) 789-794.
- [7] V. Bhosle, J. Narayan, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 093519-1-7.
- [8] W.J. Jeong, S.K. Kim, G.C. Park, *Thin Solid Films* **506** (2006) 180-183.
- [9] A. Spadoni, M.L. Addonizio, *Thin Solid Films* **589** (2015) 514-520.
- [10] C. Guillén, J. Herrero, *Vacuum* **84**, 7 (2010) 924-929.
- [11] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Águas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, R. Martins, *Thin Solid Films* **427** (2003) 401-405.
- [12] H. Wang, J. Xu, M. Ren, L. Yang, *J. Mater. Sci: Mater. Electronics* **19** (2008) 1135-1139.
- [13] Z. Ghorannevissa, E. Akbarnejad, A. SalarElahi, M. Ghoranneviss, *J. Cryst. Growth* **447** (2016) 62-66.
- [14] Z.L. Pei, X.B. Zhang, G.P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, *Thin Solid Films* **497**, 1-2 (2006) 20-23.
- [15] J.H. Kim, D.S. Kim, S.K. Kim, Y.Z. Yoo, J.H. Lee, S.W. Kim, T.Y. Seong, *Ceram. Int.* **42** (2016) 3473-3478.
- [16] J.H. Lee, *J. Electroceram.* **23** (2009) 512-518.
- [17] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *Fundamentals of solar cells*, 1<sup>st</sup> Ed., Academic Press, New York (1983) 49.
- [18] E. Burstein, *Phys. Rev.* **93** (1954) 632-633.
- [19] G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086-4089. (*Rec. 13/04/2016, Rev. 13/07/2016, Ac. 27/09/2016*)