

Produção e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio e Boro

Claudio André Chagas Martins Dias, Herval Ramos Paes Júnior

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

e-mail: claudioandredias@yahoo.com.br, herval@uenf.br

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 (TS) 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 3,00 e 3,30 eV.

Palavras chaves: Óxido de zinco, spray pirólise, propriedades elétricas e óticas, óxido condutor transparente.

Production and Characterization of Zinc Oxide thin Films Intrinsic and Doped with Aluminum and Boron

ABSTRACT

Intrinsic (ZnO), Al-doped (ZnO:Al) and B-doped (ZnO:B) thin films were deposited by spray-pyrolysis on glass substrates. The influence of parameters such as doping concentration, substrate temperature (T_s) and thermal processing under vacuum on the structural, optical and electrical properties of the films, was studied with the purpose to consider their application as transparent conductive oxides. Electrical resistivity values of 1.21×10^{-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 3,00 to 3,30 eV.

Keywords: Zinc oxide, spray-pyrolysis, electrical and optical properties, transparent conductive oxide.

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 refletivos 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, onde foram utilizadas as seguintes radiações: $\text{Cu } \alpha\text{-}1,54 \text{ \AA}$, para os filmes de ZnO como depositados e $\text{Co } \alpha\text{-}1,79 \text{ \AA}$, para os filmes tratados termicamente. Esta análise tem como objetivo a 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 óptica 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 Elétricas

Os gráficos da Figura 1 apresentam os valores encontrados de resistência de folha para todos os filmes produzidos nesse trabalho na condição de como depositados. Percebe-se que os filmes dopados com Al em 1 e 2%at. depositados a 550°C, e os dopados com B em 0,5 e 2%at. depositados a 500°C foram os que apresentaram valores mais baixos de resistência de folha, sendo portanto os escolhidos para a realização do tratamento térmico.

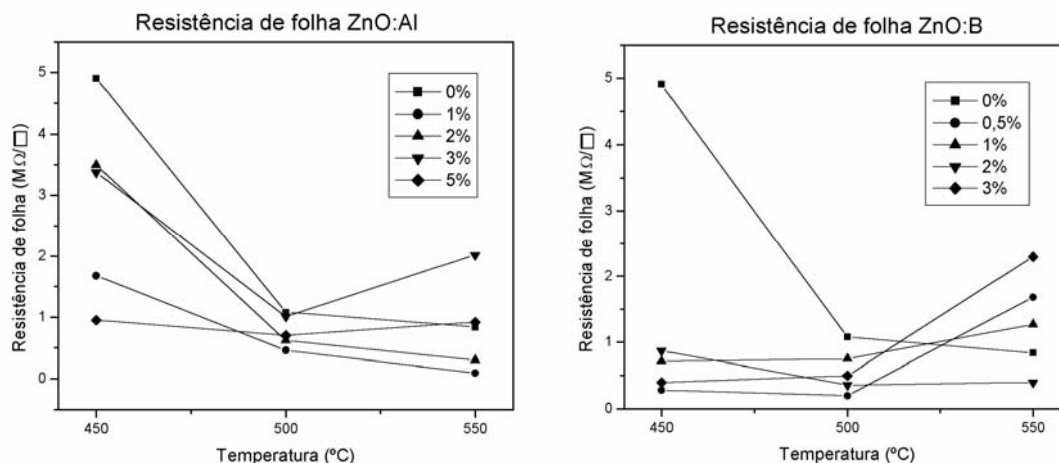


Figura 1: Resistência de folha de filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro depositados nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.

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 na 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 ($M\Omega / l$)	tratados termicamente ($k\Omega / l$)
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 $0,30\mu m$ 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 [12].

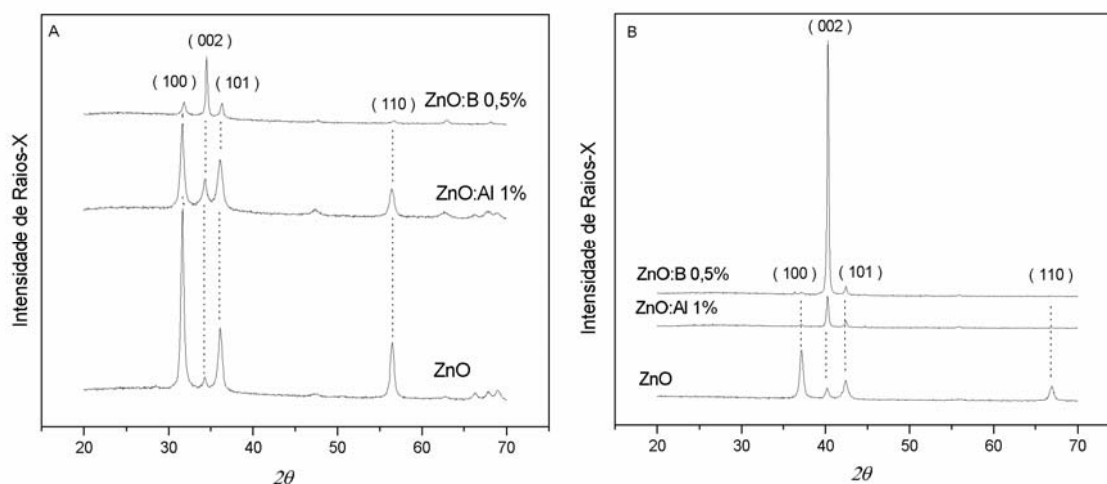
Os melhores valores da resistividade encontrados foram de $1,21 \times 10^{-2}$ e $6,97 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ para os filmes de ZnO:Al (1% at. – $T_s = 550^\circ C$) e ZnO:B (0,5% at. – $T_s = 500^\circ C$) e tratados termicamente.

A relativa melhora nos valores da condutividade dos filmes promovida 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.

3.2 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 2(a) pode-se observar que no filme de ZnO intrínseco apresenta maior intensidade a orientação do conjunto de planos (100). Na medida em que se dopa o filme em 1% de Alumínio verifica-se a redução do pico (100) em prol da elevação da intensidade (002), enquanto que o conjunto de planos (101) praticamente não apresenta variação. Porém, quando o dopante do ZnO é o Boro, é verificado que com uma pequena concentração do mesmo (0,5% at.) a ocorrência de alteração na orientação preferencial (100) para a (002), demonstrando uma tendência do Boro a distorcer mais a rede do ZnO do que o Alumínio.

**Figura 2:** Difratogramas de raios X dos filmes finos de ZnO intrínsecos e dopados com alumínio e Boro como depositados (A) e tratados termicamente (B).

O tratamento térmico modifica a estrutura de ambos os filmes dopados. No filme dopado com Alumínio há uma substituição das intensidades preferenciais da orientação do conjunto de planos, passando de (100) para (002), enquanto que para o filme dopado com Boro percebe-se uma elevação da intensidade do

pico (002), em prol da redução dos demais, indicando que para esta concentração o material encontra-se sob a influência de crescimento de forma perpendicular ao plano do substrato.

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).

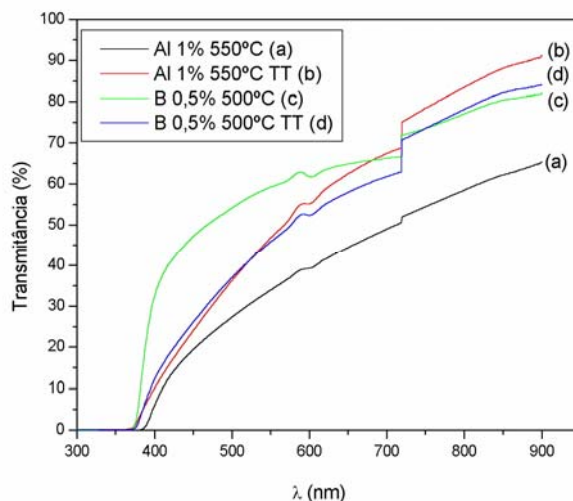


Figura 3: Comparação entre as curvas ($T(\lambda)$) dos filmes de ZnO:Al e ZnO:B como depositados e tratados termicamente (TT).

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%.

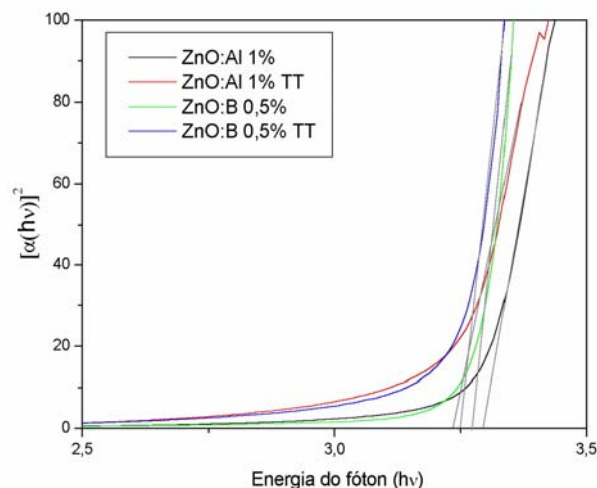


Figura 4: Extrapolação da reta para determinação do GAP ótico para os filmes finos de ZnO:Al 1%at. e ZnO:B 0,5% at. como depositados (CD) e tratados termicamente (TT).

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 Equação 1, até a

intersecção com o eixo x ($E_g = hv$), referente a energia do fóton (hv). 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.

$$[\alpha(h\nu)]^2 = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

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:

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

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 3,00 e 3,30 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 que com a inserção de uma pequena concentração de dopantes, assim como o tratamento térmico, modifica a rede do ZnO.

5 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.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHOPRA, K.L., MAJOR, S., PANDYA, D.K., “Transparent Conductors: A Status Review”, *Thin Solid Films*, v. 102, pp. 1-46, 1983.
- [2] BENDER, M., GAGAOUDAKIS, E., DOULOFAKIS, E., NATSAKU, E., CIMALLA, V., KIRIAKIDIS, G., FORTUNATO, E., NUNES, P., MARQUES, A., MARTINS, R., “Production and Characterization of Zinc Oxide Thin Films for Room Temperature Ozone Sensing”, *Thin Solid Films*, v. 418, pp. 45-50, 2002.
- [3] LEE, J.H., KO, K.H., PARK, B.O., “Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the sol-gel Method”, *Journal of Crystal Growth*, v. 247, pp. 119-125, 2003.
- [4] KÖSTLIN, H., FRANK, G., “Optimization of Transparent Heat Mirrors Based on a Thin Silver Film between Antireflection Films”, *Thin Solid Films*, v. 89, pp. 287-293, 1982.
- [5] NUNES, P., FORTUNATO, E., TONELLO, P., VILARINHO, P., MARTINS, R., “Influence of Annealing Conditions on Properties of ZnO Thin Films”, *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, pp. 1125-1128, 2001.
- [6] TOKUMOTO, M.S., SMITH, A., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H., CRAIEVICH, A.F., 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, pp. 284-293, 2002.
- [7] CHOI, B.G., KIM, I.H., LEE, K.S., LEE, T.S., 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, pp. 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, pp. 1869-1872, 2004.
- [9] MAJUMDER, S.B., JAIN, M., DOBAL, P.S., KATYVAR, R.S., “Investigation on Solution Derived Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films”, *Materials Science and Engineering B*, v. 103, pp. 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, pp. 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] 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, pp. 490-495, 1985.
- [13] 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, pp. 393-402, 1989.
- [14] RISCADO, Marcos S., *Caracterização Elétrica de Contatos ZnO/p-Si Produzidos pela Técnica de Spray Pirólise*, Monografia, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 2002.