

## Preparação de Filmes de AZO por ALD para serem aplicados em TFT

Ana Paula de Melo Monteiro Modesto (CTI), Rafael B. Merlo (Unicamp), Diego G. Guzman (Unicamp),  
Francisco C. Marques (Unicamp) e Thebano Emílio Almeida dos Santos (CTI)

Divisão de Nano, Microssistemas e Materiais – DINAM-CTI/MCTI Renato Archer - Campinas/SP  
Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas - Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp - Campinas/SP

apmodesto@cti.gov.br, tesantos@cti.gov.br

### Resumo

*Nos últimos anos, o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) tem atraído muita atenção devido à alta transmitância e baixa resistividade, o que o torna um excelente candidato para várias aplicações em optoeletrônica, dispositivos eletrônicos fotoelétricos e transparentes. No entanto, produzir um filme AZO com uma propriedade eletrônica desejável ainda é um desafio. Dessa forma, demonstramos que o AZO pode ser depositado com sucesso pela técnica de deposição de camada atômica (ALD). Os resultados mostraram transmitância acima de 80 %, gap óptico entre 3,3 a 3,8 eV, espessura de 153 a 196 nm e todos os filmes de AZO depositados por ALD, com exceção do filme de concentração de 20% Al, apresentaram propriedades elétricas promissoras para serem empregados em TFT.*

*Palavras-chave: AZO, ALD, TFT.*

### 1. Introdução

Transistores de filme fino de óxido (TFTs) têm uma necessidade crescente para o desenvolvimento de displays transparentes e diodos emissores de luz orgânicos devido à suas excelentes propriedades elétricas e ópticas. Várias técnicas de deposição foram relatadas, sendo os principais métodos de deposição para camadas ativas de óxido em TFT, deposição física de vapor (PVD), sputtering de magnetron, deposição de laser pulsado e evaporação. No entanto, esses métodos apresentam problemas como não reprodutibilidade e não uniformidade na composição dos filmes durante o crescimento de filmes de óxidos multicomponentes, o que dificultam a sua produção em massa para os TFTs [1].

Por outro lado, a deposição de camada atômica (ALD) vem atraindo uma considerável atenção por ser uma tecnologia de deposição caracterizada pela exposição alternada de espécies químicas na superfície de um substrato, em que ocorrem reações autolimitadas, proporcionando uma uniformidade extremamente alta, bem como excelente controle de espessura e composição [2]. A deposição por ALD pode produzir filmes de alta qualidade em baixas temperaturas ( $\leq 300$  °C), tornando-o compatível tanto com vidro e substratos plásticos transparentes. Os filmes finos de óxido processados por ALD não são compatíveis apenas com a arquitetura de dispositivo planar, mas também com arquiteturas de dispositivos 3D, porque o ALD é capaz de depositar filmes finos conformados e uniformes em uma ampla gama de substratos e geometrias [3].

Dessa forma, vários materiais óxidos, nitretos e sulfetos têm sido preparados por ALD. O óxido de zinco (ZnO) tem apresentado resultados promissores devido ao seu amplo bandgap (3,3 eV a 300 K), alto módulo de Young (150–240 GPa para filmes finos), alta estabilidade térmica e

química e compatibilidade em escala micro e nano. Além disso, a condutância elétrica do ZnO pode ser significativamente melhorada pela dopagem de alumínio. O raio iônico do  $\text{Al}^{3+}$  é 0,54 Å, que é menor que o do  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74 Å). Assim, o  $\text{Al}^{3+}$  pode ocupar o lugar do  $\text{Zn}^{2+}$  na rede facilmente, levando a uma redução do parâmetro da rede. A propriedade condutora de filmes finos de ZnO é dominada principalmente por elétrons gerados por vacâncias de oxigênio e doadores de carga, uma vez que, a dopagem do ZnO ocorre pela substituição de átomos de Zn por um átomo de Al em sua rede hexagonal ou pelo desmembramento para uma região não cristalina no contorno de grão formando ligações entre Al-O. A maioria destes átomos são capazes de substituir  $\text{Zn}^{2+}$  ao se ionizar em  $\text{Al}^{3+}$ . Com isso, origina-se um elétron livre na banda de condução de cada átomo de Al, obtendo um filme fino de óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) [4].

Com isso, deseja-se que os filmes de AZO apresentem alta transmitância e baixa resistividade. Geng e colaboradores [5] investigaram o efeito da concentração de Al nas propriedades elétricas dos filmes finos de ZnO:Al depositados em substrato de Si (100) por ALD. A cristalinidade do filme degenerou enquanto a resistividade diminuiu com o aumento da concentração de dopagem de Al ( $9,36 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  na concentração máxima de dopagem 2,7 at.%). Dessa forma, neste estudo, investigamos as propriedades ópticas e elétricas de filmes de AZO variando a concentração de alumínio por ALD.

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1 Preparação e Limpeza dos substratos

Os substratos de Si:P tipo n (100), Si (111), vidro, quartzo foram cortados com dimensões 2 cm X 2 cm. Os substratos foram limpos em três etapas, a primeira com acetona, seguida de isopropanol e água ultrapura. Nos substratos de vidro e quartzo, antes dessas três etapas, foi realizada uma limpeza com Extran 5%. As lavagens ocorreram separadamente em cada etapa, com banho de ultrassom durante 15 minutos. Nos intervalos de cada etapa, os substratos foram lavados com água deionizada. Posteriormente a etapa de lavagem, todas as amostras foram secas com argônio industrial. Além disso, antes de cada deposição, os substratos eram tratados com ozônio a uma temperatura de 60 °C durante 30 min.

### 2.2 Processo de deposição

Foi utilizado o reator ALD, com sistema automatizado, modelo TFS-200 da Beneq Oy (Helsinki – Finlândia) em modo térmico de operação. Para as deposições foram utilizados como precursor de zinco, Dietilzinco, DEZn ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ), Aldrich Zn 52 wt %, como precursor de alumínio, o Trimetilalumínio, TMA ( $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ ) da Aldrich com pureza de 97% e como precursor de oxigênio e agente oxidante, foi utilizado água ultrapura ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 2.2.1 Deposição de AZO

A deposição dos filmes de óxido de zinco e alumínio (AZO) ocorreram da seguinte forma. Os precursores foram mantidos a temperatura ambiente e não foi utilizado gás de arraste, a deposição foi composta por 100 ciclos, em que cada ciclo foi realizado um pulso do reagente TMA; uma purga; um pulso de  $\text{H}_2\text{O}$ ; uma purga; um número X de pulsos de DEZn, que variou de 5 a 60, uma purga, um pulso de  $\text{H}_2\text{O}$ , que seguiu as mesmas condições do reagente DEZn; e novamente uma purga; para controle de atmosfera e gás de purga foi utilizado o gás argônio (Ar), com pureza de 99,998%, com fluxo constante na câmara de 250 sccm e no reator de 600 sccm. A temperatura utilizada para todas as deposições dos filmes foi de 150 °C. Na Tabela 2.1 foram mostradas as condições do processo de deposição dos filmes de AZO como temperatura

do substrato, a razão do ciclo Zn:Al e concentração de alumínio (Al), o tempo de pulso dos reagentes, o tempo de purga e número de ciclos.

Tabela 2.1 Condições do processo de deposição dos filmes de AZO.

Temperatura do substrato	Razão do ciclo (Al:Zn)	Conc. Al (%)	Pulso de TMA	Purga	Pulso de DEZn	Purga	Número de ciclos
150 °C	1:5	20	TMA-150 ms H2O-150 ms	TMA-500 ms H2O- 750 ms	DEZn-150 ms H2O-150 ms	DEZn-500 ms H2O- 750 ms	100
	1:10	10					
	1:20	5					
	1:40	2,5					
	1:60	1,6					

### 2. 3 Caracterização

Os filmes foram caracterizados por Espectrofotômetro UV-VIS Lambda 1050 Perkin Elmer para verificar as propriedades ópticas dos filmes, Perfilômetro Dektak 150 Veeco para obter a espessura dos filmes, MEV Microscópio FEG Mira 3 XMU Tescan para observar a morfologia. A partir dos dados ópticos e espessura dos filmes foram calculados o índice de refração (n) e o band gap, como mostrado por Li et al [1] e Xue et al [6]. As medidas elétricas foram realizadas no sistema de medida de Efeito Hall ECOPIA HMS-3000, onde foi obtida a resistividade, a mobilidade e portadores de cargas.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Propriedades Ópticas e Elétricas

A Figura 3.1 apresenta os resultados de transmitância (a) e Tauc Plot (b) dos filmes de AZO variando-se os pulsos de Zn, ou seja, a concentração de alumínio nos filmes; à medida que aumentou o número de pulsos diminuiu a concentração de alumínio nos filmes de óxidos de zinco. Todos os filmes apresentaram transmitância igual ou superior a 80% na região do visível, como reportado na literatura [4]. O gap óptico apresentou valores entre 3,30 a 3,85 eV, como mostrado na Tabela 3.1. A medida que aumentou os pulsos de zinco diminuiu o gap dos filmes de AZO mostrando que átomos de alumínio estão substituindo efetivamente sítios de zinco.

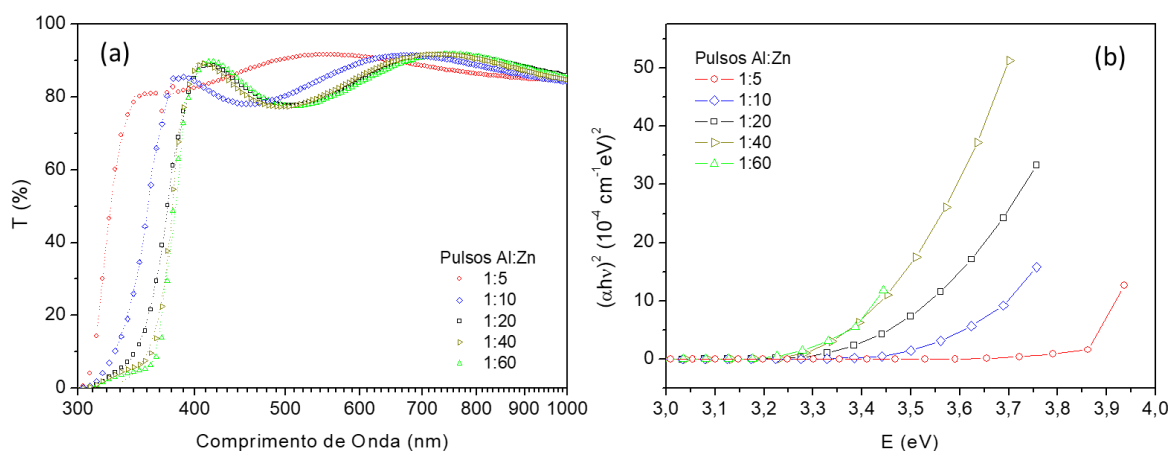


Figura 3.1 – (a) Espectro de transmitância dos filmes e (b) Tauc Plot em função da energia do fóton para filmes finos de AZO variando-se os pulsos de Zn obtidos por ALD a 150 °C.

Tabela 3.1 - Apresenta valores de concentração de Al, espessura, índice de refração, gap óptico dos filmes de AZO variando-se os pulsos de zinco obtidos por ALD a 150 °C.

Pulsos Al:Zn	Conc. Al (%)	Espessura (nm)	n	Eg eV
1:5	20	153	1,79	3,85
1:10	10	177	1,90	3,53
1:20	5	194	1,94	3,46
1:40	2,5	189	1,93	3,36
1:60	1,6	196	1,93	3,30

Como pode ser observado na tabela 3.1, a espessura dos filmes variou de 153 a 196 nm e mostrou que no geral, os valores de espessura aumentaram com o aumento do número de pulsos de zinco, ou seja, uma menor concentração de Al. Esse comportamento pode indicar que quando é alcançada concentrações adequadas de dopagem, alguns dos átomos de Al substituem os átomos de Zn, mas quando os átomos de Al estão em excesso, atuam como dopagem intersticial ou existe na forma de óxido de alumínio. Uma vez que, o raio iônico do  $Zn^{2+}$  é maior que o de  $Al^{3+}$  esse comportamento era esperado. O índice de refração variou de 1,79 a 1,94. Além disso, observou-se que aumentando os pulsos de zinco, diminuindo a concentração de Al, o índice de refração aumenta enquanto o gap óptico diminui.

Para entender esse comportamento, é importante observar as características elétricas dos filmes apresentados na Figura 3.2, como concentração de portadores, mobilidade e resistividade dos filmes de AZO variando-se os pulsos de zinco depositados por ALD a 150 °C. No filme com pulsos de Al:Zn 1:5 não foi possível medir a concentração de portadores, a mobilidade e a resistividade devido à alta concentração de alumínio. Pode-se observar que conforme aumentou o número de pulsos de zinco diminui a concentração de portadores. Esse comportamento era esperado, uma vez que variações na banda proibida (gap) normalmente estão associadas a variações na composição dos filmes, as quais, no caso do AZO, podem ser correlacionadas às variações na concentração de elétrons livres. Quando a concentração de elétrons é muito elevada, como ocorre nos óxidos transparentes condutores ou em outros semicondutores degenerados, a banda proibida aumenta com a concentração de elétrons, fenômeno conhecido na literatura como efeito Burstein-Moss. 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 3.1 e na Figura 3.2, ou seja, a banda proibida dos filmes de AZO seguiu o mesmo comportamento da concentração de portadores: aumentou com o aumento da concentração de alumínio no filme. Essa concentração tende a ser saturada à medida que diminui os pulsos de zinco, 1:5, ou seja, uma maior concentração de alumínio. Além disso, o alargamento da banda com o aumento da concentração de elétrons também foi observado por outros autores em filmes de ZnO:Al mais espessos. O máximo valor de concentração de portadores foi de  $1,88 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para o filme de AZO obtido com razão de pulsos Al:Zn de 1:20. A mobilidade variou entre 1,4 a 5,3  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  e foi possível observar que conforme aumentou os pulsos de zinco, ou seja, diminuiu a concentração de Al, aumentou os valores de mobilidade. Todos os valores de resistividade obtidos estão dentro dos valores descritos na literatura ( $10^{-2}$  a  $10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ). Os valores de resistividade apresentaram uma queda, a medida que aumentou os pulsos de zinco de 10 para 20, assim alcançando o menor valor de resistividade de  $1,26 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . Para os filmes preparados com razão de pulsos de Al:Zn 1:40 e 1:60, os valores de resistividade voltaram a aumentar para  $1,73 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  e  $2,48 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente.

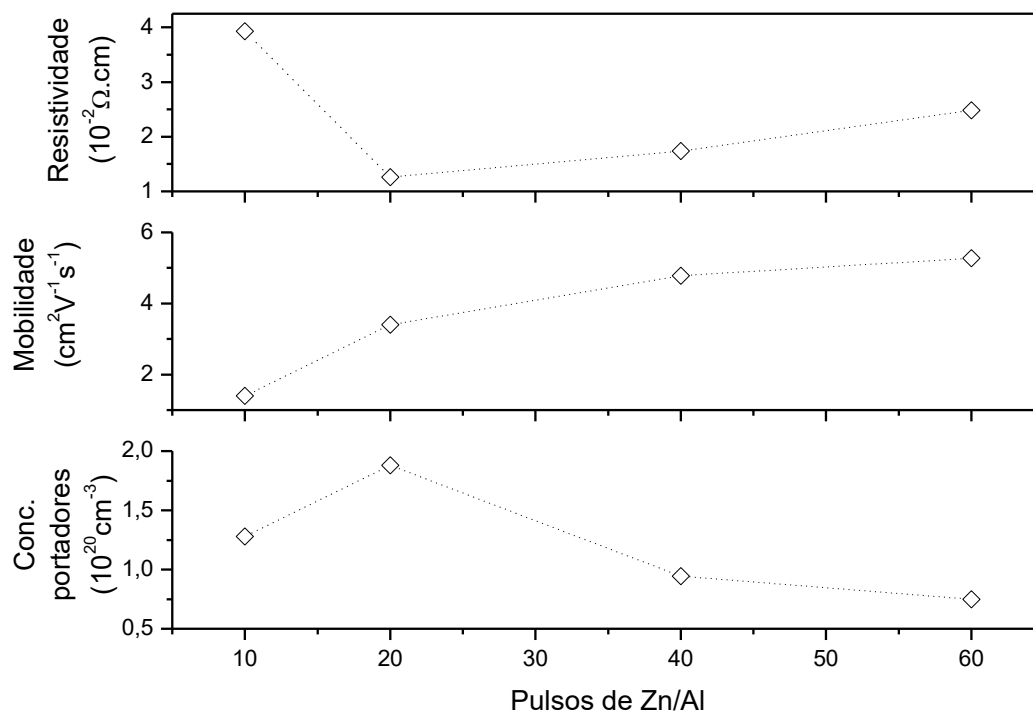


Figura 3.2 Resultados das medidas de Efeito Hall dos filmes de AZO variando-se os pulsos de zinco obtidos por ALD a 150 °C.

### 3.2 Morfologia

O resultado do MEV é apresentado na Figura 3.3, que mostrou um corte transversal do filme de AZO com razão de pulsos Al:Zn 1:10, em que é possível observar um filme denso.

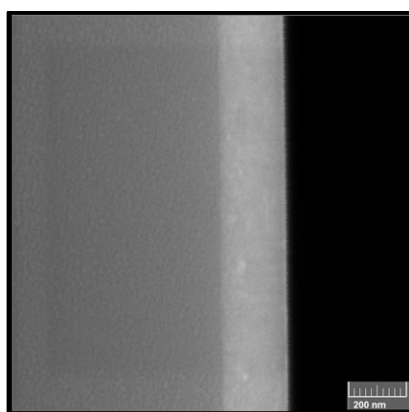


Figura 3.3 Imagem SEM em corte transversal do filme Al:Zn 1:10 depositado a 150 °C com magnificação de 150.000X.

## 4. Conclusão

Foram preparados filmes de AZO pela técnica ALD. A variação da razão dos pulsos de Al:Zn, que altera a concentração de alumínio em óxido de zinco, afetou as propriedades ópticas e

elétricas medidas. Os resultados de transmitância mostraram valores superiores a 80 %; espessura entre 153-196 nm; gap óptico entre 3,3 a 3,8 eV; índice de refração entre 1,79 a 1,94; concentração de portadores variou de  $1,88 \times 10^{20}$  a  $7,50 \times 10^{19}$ , mobilidade variou de 1,4 a 5,3 e a resistividade variou de  $1,26 \times 10^{-2}$  a  $3,93 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . De forma geral, é necessário o aprimoramento das condições de processo, como tempo do pulso de reagente, purga e temperatura de deposição dos filmes de AZO no sistema ALD para se obter filmes com valores menores de resistividade. Com isso, o filme de AZO mais promissor, apresentado neste trabalho, foi obtido com razão de pulsos de Al:Zn 1:20, concentração de Al de 5 %, com espessura de 194 nm, índice de refração de 1,94, gap óptico de 3,46 eV, com concentração de portadores de  $1,88 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mobilidade  $3,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e resistividade de  $1,26 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  para ser empregado como camada ativa de dispositivo TFT.

## 5. Agradecimentos

A bolsista agradece ao CNPq, o apoio dos Laboratórios Abertos do CTI Renato Archer, Unidade de Pesquisa do MCTI e o apoio financeiro dos projetos PRJ 02.78 e BYD/FEEC/Células e Módulos Fotovoltaicos.

## Referências

- [1] Li, H., Han, D., Liu, L., Dong, J., Cui, G., Zhang, S., Zhang, X., Wang, Y. *Bi-layer Channel AZO/ZnO Thin Film Transistors Fabricated by Atomic Layer Deposition Technique*. *Nanoscale Research Letters*, 12:223, 2017.
- [2] George, S. M. *Atomic Layer Deposition: An Overview*. *Chem. Rev.* 110, 111–131, 2010.
- [3] Kunene, T. J., Tartibu, L. K., Ukoba, K., Jen, T.-C. *Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools*. *Materials Today: Proceedings*. 62, S95–S109, 2022.
- [4] Zhao, K., Xie, J., Zhao, Y., Han, D., Wang, Y., Liu, B., Dong, J. *Investigation on Transparent, Conductive ZnO:Al Films Deposited by Atomic Layer Deposition Process*. *Nanomaterials*. 12, 172, 2022.
- [5] Geng, Y., Guo, L., Xu, S.-S., Sun, Q.-Q., Ding, S.-J., Lu, H.-L., Zhang, D. W. *Influence of Al doping on the properties of ZnO thin films grown by atomic layer deposition*. *Journal of Physical Chemistry C*. 115:25, 12317-12321, 2011.
- [6] Xue, S.W., Zu, X.T., Zheng, W.G., Deng, H.X., Xiang, X. *Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO:Al thin films by sol-gel technique*. *Physica B: Condensed Matter*. 381(1-2), 209-213, 2006.