

PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DOS FILMES  
FINOS CONDUTORES E TRANSPARENTES  
DE  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$

Ramesh G.Dhere,  
Instituto Militar de Engenharia, Seção de  
Engenharia e Ciência dos Materiais, Pça Gen  
Tiburcio, Rio de Janeiro, RJ, 22290, Brasil

Filmes finos condutores e transparentes são usados em células solares como contatos, semicondutores tipo-n e dispositivos óticos eletrônicos. Este artigo faz uma revisão nos diferentes processos de fabricação destes filmes, particularmente por pulverização catódica com RF, deposição química a vapor e pirólise com "spray" de haletos de metal, com ênfase especial para o último processo que oferece as vantagens de equipamento simples, baixo custo e propriedades adequadas para várias aplicações. Neste artigo estão incluídos também os resultados dos filmes finos de  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$  preparados por hidrólise com "spray". Os efeitos da variação da composição, temperatura do substrato, espessura do filme e a adição de agentes redutores como PYROGALLOL sobre as propriedades elétricas e óticas dos filmes foram estudados. Estas experiências indicam que os filmes com transparência na faixa de 75% a 90% e a resistência da superfície dos filmes ( $R$ ) na faixa de  $100 \Omega/\square$  a  $500 \Omega/\square$  podem ser obtidos por este método.

## 1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxidos de estanho e índio, dopados ou não, possuem a singular propriedade de serem transparentes nas regiões visível e próxima da infravermelha e também a de serem condutores elétricos. O dopante usado para filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  é usualmente o estanho e para filmes de  $\text{SnO}_2$  são o antimônio e o fluor. Estes filmes encontraram uma larga aplicação em dispositivos ótico-eletrônicos como os eletrodos transparentes frontais, isto é, nos cristais líquidos e mostradores eletro-luminescentes. Outras aplicações desses filmes incluem os aquecedores transparentes para janelas de avião, as válvulas ferroelétricas de luz, etc. O último e o maior campo de aplicação para estes filmes é o de células solares. Aqui eles podem ser usados como os eletrodos de contato transparentes no lado de iluminação ou como o semicondutor tipo-n em combinação com um tipo-p, como InP ou  $\alpha$ -Si. Estes filmes também servem como as camadas anti-refletoras desde que seu índice de refração esteja entre 1,8 e 1,9.

Existem muitos métodos de preparação destes filmes dos quais os três seguintes são os mais usados:

- a) Pulverização catódica.
- b) Deposição química a vapor.
- c) Pirólise com spray.

Uma escolha do método particular de preparação é governada principalmente pela aplicação envolvida. Nas aplicações envolvendo os dispositivos ótico-eletrônicos as exigências de alta transparência no espectro visível e a baixa resistência são bastante severas. O conteúdo de impurezas nos filmes podem também afetar severamente a confiabilidade e a vida útil do dispositivo. Isto torna necessário o uso de métodos de pulverização catódica para estas aplicações, pois eles são capazes de produzir filmes finos de alta qualidade e relativamente livres de impurezas indesejáveis. No caso de células solares, as áreas envolvidas são muito grandes e o fator de custo é uma importante consideração para a fabricação de células sola-

res economicamente viáveis. As exigências sobre a qualidade dos filmes finos também são menos severas. Estas considerações tornam o método de pirólise com spray o mais adequado. Ele pode produzir largas áreas depositadas e filmes finos com propriedades satisfatórias. Altas taxas de deposição e tempos total do processo pequenos ajudam o alcance de altas taxas de produção. A aparelhagem para a preparação dos filmes, simples e barata, e os baixos custos de operação do processo são outras vantagens adicionais. O método de deposição química a vapor poderia ser adotado para uso em aplicações de células solares, mas o relativamente alto custo envolvido para deposições em grandes áreas e baixas taxas de produção não o tornam atrativo.

No presente trabalho os diferentes métodos de preparação são revistos e são descritos os resultados na preparação de filmes finos de  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$  e o efeito da variação dos parâmetros de deposição na sua transparência e resistência da superfície.

## 2. REVISÃO DOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Preparação de filmes finos por pulverização catódica com fontes de corrente contínua ou de rádio frequência.

Os filmes finos de  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  ou  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$  podem ser preparados por este método. Alvos são preparados por mistura seca de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e Sn ou  $\text{SnO}_2$  e Sb (todos materiais de grau de reagente) e pressionando os pós dentro de um recipiente raso de níquel (1). Os pós tem que ser pré-sinterizados a  $900^\circ\text{C}$ , no ar, por um curto espaço de tempo. Este método de preparação de alvos permite a variação de composição dos materiais. Devido à alta porosidade, uma cuidadosa desgaseificação dos alvos, antes de cada deposição, é necessária. Os detalhes da aparelhagem de pulverização são descritos em várias referências (1,2,3). Filmes finos com altas transparências ( $\approx 90\%$ ) e baixas resistências de superfície ( $\approx 50 \Omega/\square$ ) podem ser obtidos usando-se este método. O método de pulverização catódica com fontes de corrente contínua pode ser usado com alvos metálicos de In-Sn ou Sn-Sb e os filmes de óxidos po-

dem ser preparados por pulverização catódica reativa na presença de uma mistura de  $\text{Cr-O}_2$  no sistema (4). As principais vantagens do processo de pulverização catódica são: 1) a composição dos constituintes pode ser mantida com alto grau de precisão desde que ela seja controlada principalmente pela composição do alvo; 2) como os diferentes parâmetros que controlam a formação dos filmes finos, isto é, a pressão total dos gases e a pressão parcial dos diferentes gases no sistema, a temperatura e a taxa de deposição podem ser controladas efetivamente, os filmes finos obtidos por este método são altamente reproduzíveis; 3) alta uniformidade da espessura é possível com um desenho apropriado do sistema; 4) alto grau de limpeza de todo o sistema e a possibilidade de deposição a temperaturas dos substratos menores ( $\approx 250$  a  $300^\circ\text{C}$ ) tornam este processo ideal para o uso em aplicações de microeletrônica.

As principais desvantagens do processo são: 1) o custo de instalação e operação é alto; 2) para cada composição a ser experimentada, um alvo separado com a composição desejada tem que ser preparado. Isto limita bastante a flexibilidade para estudar o efeito da composição nas propriedades; 3) ele não é adequado para deposições em grandes áreas; 4) o tempo do processo é grande e conseqüentemente a produção é pequena.

#### Deposição química a vapor (CVD).

Filmes finos de  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$  ou  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$  podem ser preparados por esta técnica usando-se componentes voláteis metal-orgânicos ou organo-metálicos de estanho, índio e antimônio (5) ou  $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{SbCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  e  $\text{InCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  (6). Numa aparelhagem de CVD, uma fonte de vapor é "borbulhado" na câmara de reação usando-se nitrogênio ou oxigênio como gás carregador. Vapor d'água é introduzido através de uma entrada a parte. A deposição nos substratos é assegurada por um desenho próprio do sistema de modo que a reação entre a fonte de vapor e o vapor d'água ocorra na superfície do substrato aquecido. Filmes finos com resistividades superficiais de aproximadamente 50 a 150  $\Omega/\square$  e

transparência até 85% tem sido obtidos por este método (7).

#### Pirólise com spray

De todos os métodos de preparação de filmes finos condutores e transparentes, este método é o mais antigo e também o mais usado atualmente. Isto é devido à aparelhagem experimental simples e ao fato de que os filmes obtidos tem propriedades adequadas para uso em muitas aplicações. Este método tem sido empregado com sucesso para preparar filmes finos de  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ ,  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ ,  $\text{SnO}_2\text{-F}$  assim como filmes finos não dopados de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$ . Estes filmes são obtidos por reações de pirólise química, sendo estas reações reversíveis. Devido a isso, a estrutura e a composição e consequentemente, as propriedades ótico-eletrônicas dependem criticamente dos diferentes parâmetros de preparação, isto é, temperatura dos substratos, taxa de deposição, tamanho das partículas atomizadas, pressão do gás carregador, composição da solução do spray, tipo de substratos usados, assim como do desenho do sistema (8).

### 3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

O método de pirólise com spray foi usado para a preparação do filme. A Fig.1 mostra a aparelhagem experimental usada. Os substratos de vidro de "borossilicato" foram colocados sobre o bloco de grafite que foi aquecido usando-se um aquecedor elétrico.

A solução foi borrifada nos substratos usando-se nitrogênio como gás carregador. As soluções de  $\text{SnCl}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SbCl}_3$  foram obtidos misturando-se com água desionizada e álcool etílico. É conhecido que filmes finos com boa qualidade são obtidos usando-se soluções saturadas com a seguinte composição (9):

$\text{SnCl}_4$  (5 g) +  $\text{H}_2\text{O}$  (10 cc) + álcool etílico (10 cc)

$\text{SbCl}_3$  (1 g) +  $\text{H}_2\text{O}$  (10 cc) + álcool etílico (10 cc)

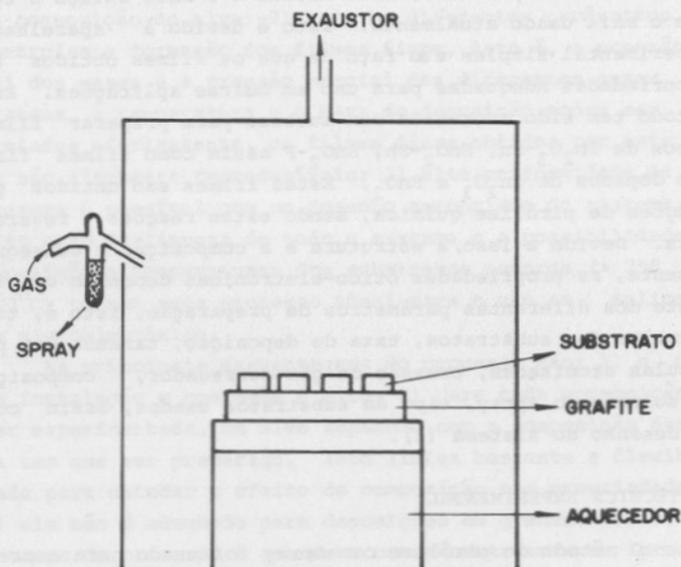


Fig.1 - Aparelhagem experimental.

Estas soluções saturadas foram misturadas para preparar a solução horrifadora, sendo as proporções determinadas pela composição desejada da solução. Este procedimento simplifica o estudo de diferentes composições nas propriedades dos filmes finos.

A solução horrifadora assim obtida foi horrificada nos substratos aquecidos usando-se um spray atomizador especialmente projetada para isso com os tamanhos da saída de gás de 2,5 mm de diâmetro e da saída da mistura de 1 mm de diâmetro. A principal característica do desenho do spray atomizador é que ela produz o spray de vapor atomizado da solução. Isto assegura a reação química completa.

Os substratos foram colocados sobre um grafite de 2 cm de espessura que foi aquecido por um aquecedor elétrico com um controlador de temperatura. O uso de um bloco de grafite espesso garante a uniformidade e constância da temperatura dos substratos. Os substratos usados eram lâminas de vidro borossilicato. A temperatura foi variada entre 350 a 480°C.

Os gases Ar, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram experimentadas como gases carregadores. Não foi observado nenhum efeito particular nas propriedades dos filmes finos devido aos diferentes gases.

Por conveniência o N<sub>2</sub> foi o gás carregador escolhido. A taxa de fluxo do gás foi variada de 2 a 14 l.min<sup>-1</sup>. Para taxas de fluxo menores, a reação química ocorre na região quente imediatamente acima da superfície dos substratos e os filmes resultantes são opacos e com a cor esbranquiçada. Para taxas de fluxo muito altas, o rápido resfriamento dos substratos deteriora as propriedades dos filmes. Para o presente sistema foi observado que as taxas de fluxo na faixa de 6 l.min<sup>-1</sup> a 8 l.min<sup>-1</sup> são ideais para fabricação de filmes finos de boa qualidade.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme a temperatura dos substratos era aumentada, a resistividade dos filmes finos diminuía inicialmente. Isto podia ser atribuído ao crescimento do tamanho de grão dos filmes finos com o aumento da temperatura dos substratos. Para temperaturas maiores que 450°C, a condutividade começava a diminuir o que é provavelmente devido à difusão de impurezas alcalinas dos substratos de vidro para os filmes finos. Estas impurezas reduzem a concentração de portadores nos filmes finos reduzindo, desse modo, sua condutividade. Foi observado que para os substratos de vidro borossilicato que os filmes finos de melhor qualidade foram obtidos com temperaturas entre 430 e 450°C.

O efeito da variação da composição na resistência da superfície dos filmes finos é mostrado na Fig.2. As mais

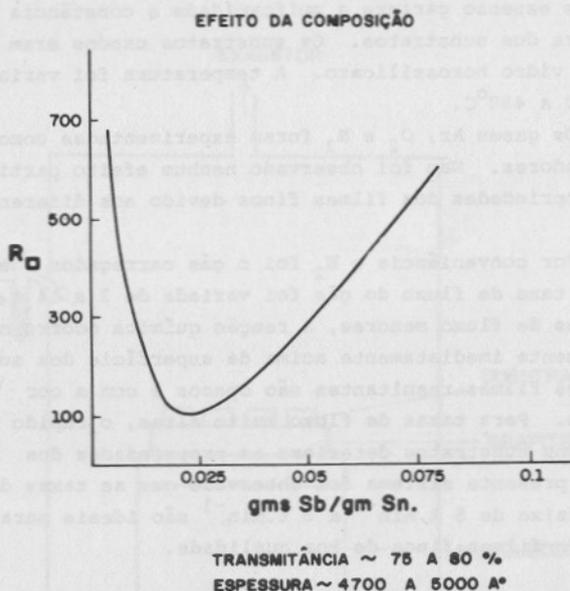


Fig.2 - Efeito da variação da composição na resistência da superfície.

baixas resistividades superficiais foram obtidas na faixa de composição de 0,015 a 0,030 gramas de Sb por grama de estanho.

A Fig.3 mostra o gráfico da transparência ótica na faixa de 0,3 a 0,8  $\mu$ m de um filme fino de  $\text{SnO}_2$ -Sb com a resistência da superfície de 220  $\Omega/\square$ . Aqui a transparência média é de aproximadamente 85%. A Fig.4 mostra o gráfico da transparência ótica do filme fino com resistência da superfície de aproximadamente 115  $\Omega/\square$ , sendo a transparência média de aproximadamente 80%.

Os filmes finos de  $\text{SnO}_2$ -Sb obtidos tinham uniformidade de espessura entre 10% da espessura média do filme. O

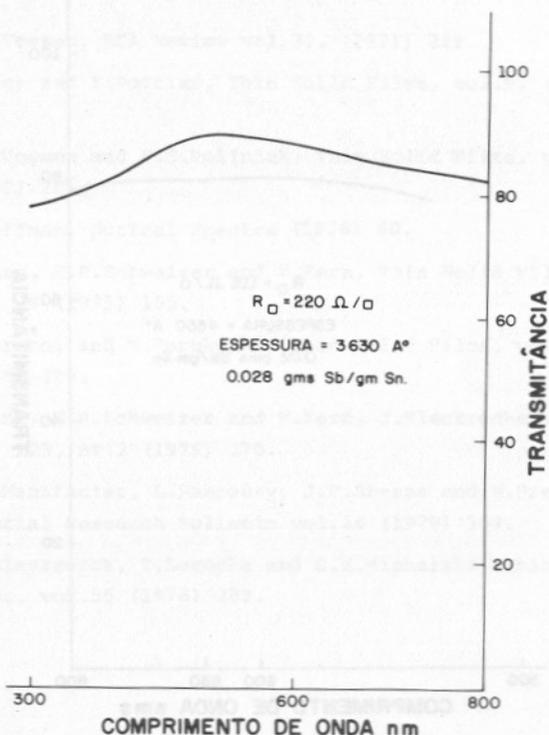


Fig.3 - Transparência ótica x comprimento de onda.

ângulo do bocal do dispositivo de spray foi variado para obter-se filmes finos uniformes. Foi achado que o melhor ângulo entre o bocal do dispositivo do spray e a normal ao substrato era de  $30^\circ$ . Para garantir melhor uniformidade de espessura, diferentes formas de disposição foram usados. A rotação do porta substrato, o movimento no plano x-y do dispositivo de spray ou um número maior de dispositivos de spray, distribuído uniformemente, são alguns dos métodos mais usados.

Quando 1 ml de 2% da solução de pyrogallol foi adicionado a 10 cc da solução de spray, foi observado que a

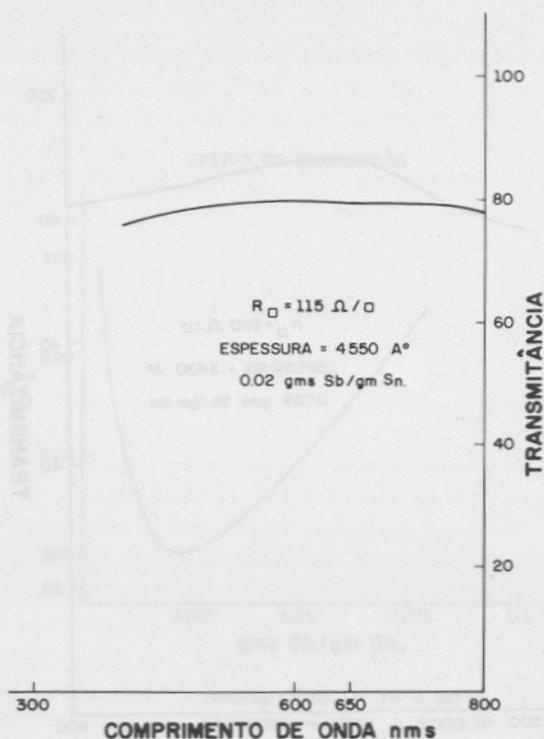


Fig.4 - Transparência ótica x comprimento de onda.

resistência de superfície diminuiu 15 à 20% sem diminuir em tretanto a transparência ótica. Isto pode ser explicado com a base no efeito da redução do pyrogallol.

##### 5. CONCLUSÕES

Estas experiências mostram que filmes finos condutores transparentes de qualidade desejada, isto é, com resistência superficial de aproximadamente  $100 \Omega/\square$  e transparência de aproximadamente 80%, adequados para aplicação em células solares, podem ser obtidos pelo método de hidrólise com spray.

## 6. REFERÊNCIAS

1. J.L.Vossen, RCA Review vol.32, (1971) 289.
2. M.Hegk and E.Portier, Thin Solid Films, vol.9, (1972) 341.
3. J.L.Vossen and F.S.Poliniak, Thin Solid Films, vol.13 (1972) 281.
4. V.Hoffman, Optical Spectra (1978) 60.
5. J.Kane, H.P.Schweizer and W.Kern, Thin Solid Films, vol. 29 (1975) 155.
6. T.Muranoi and M.Furukoshi, Thin Solid Films, vol. 48, (1978) 309.
7. J.Kane, H.P.Schweizer and W.Kern, J.Electrochem. Soc., vol. 123, nº 2 (1976) 270.
8. J.C.Manificier, L.Szepessy, J.F.Bresse and M.Preotin, Material Research Bulletin vol.14 (1979) 109.
9. S.Kulaszewick, I.Lasocka and C.Z.Michalski, Thin Solid Films, vol.55 (1978) 283.